

复合正渗透膜对聚乙二醇废水浓缩性能的研究

刘 鹏¹, 郁蕉竹², 谷亚新¹, 于云武¹

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 沈阳浩博实业有限公司, 辽宁 沈阳 110122)

摘 要 目的 解决传统聚乙二醇废水处理存在高成本和高能耗的缺陷. 方法 采用新型复合正渗透中空纤维膜浓缩回用聚乙二醇废水, 分别考察了汲取液种类及浓度、原料液浓度、放置模式等条件下对聚乙二醇废液浓缩性能的影响. 结果 聚乙二醇浓缩性能随着汲取液种类不同而不同; 增加汲取液浓度或减少原料液浓度, 聚乙二醇浓缩性能均明显提高; PRO 模式时, 复合正渗透膜的浓缩性能较好. 结论 相比于商业化平板正渗透膜, 复合正渗透中空纤维膜对 PEG 溶液浓缩展现出更好的性能和应用前景.

关键词 聚乙二醇; 正渗透; 膜分离; 中空纤维

中图分类号 TQ028.8

文献标志码 A

Study on Concentration of Polyethylene Glycol Wastewater by Composite Forward Osmosis Membrane

LIU Peng¹, YU Jiaozhu², GU Yaxin¹, YU Yunwu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. Shenyang Haobo Industrial Co. Ltd., Shenyang, China, 110122)

Abstract: In order to overcome the shortcomings of high cost and high energy consumption in the traditional treatment of polyethylene glycol wastewater, a new type of composite forward osmosis (FO) hollow fiber membrane was used to concentrate and reuse polyethylene glycol (PEG) wastewater. The effects of the type and concentration of draw solution, feed solution concentration, place mode on the concentration performance of PEG wastewater were investigated. Concentration performance of PEG varies with the types of draw solution. The concentration performance of PEG increases significantly with the increase of the concentration of draw solution or the decrease of the concentration of feed solution. The concentration performance of composite FO membrane was better in PRO mode. Compared with commercially available flat sheet FO membrane, composite FO hollow fiber membrane show better performance and application prospects in the concentration of PEG solution.

Key words: polyethylene glycol; forward osmosis; membrane separation; hollow fiber

聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)是一种具有温和、低毒、良好的溶解性、相容性和吸湿性的高分子化合物,广泛应用于食品加工、医药、造纸工业、化妆品、纺织纤维、金属加工、光伏等^[1-4]。随着聚乙二醇在工业领域使用量连年增长的同时,废水排放也带来了严峻的环境污染问题。传统的聚乙二醇废水处理主要有化学处理、生物处理、芬顿氧化、光催化等^[5-6]。由于聚乙二醇具有水解性差、热稳定性好、难挥发性等特性,废水处理过程会大量消耗能源,成本非常高;另一方面,聚乙二醇是由环氧乙烷与乙二醇作为原料逐步加成生成的,每合成1吨的PEG,间接消耗8.6 t石油原料,PEG废水的直接排放又白白浪费了废水溶液中可回收的聚乙二醇^[7-8]。

作为一种新型水处理技术,正渗透技术只是依靠渗透压作为驱动力,无需外界压力,具有低能耗、高水回收率、膜污染低、绿色环保等优点^[9-10]。传统PEG废水处理方法存在高外加压力和高耗能的缺陷,如果采用正渗透技术,对聚乙二醇废水溶液的浓缩自发进行,省去了大量设备和成本投入。因此,正渗透技术对于解决聚乙二醇废水浓缩回用问题提供了新的方向和途径。

笔者通过在中空纤维基膜内腔表面采用优化后界面聚合工艺条件开发了一种性能优异的复合正渗透中空纤维膜(HF-TFC-FO),探索了新型复合正渗透中空纤维膜在聚乙二醇废水浓缩回用的可行性,并分别考察了汲取液种类、溶液浓度和放置模式等测试条件对HF-TFC-FO膜处理聚乙二醇废水性能的影响。研究发现:相比于商业化平板正渗透膜,复合正渗透中空纤维膜对PEG溶液浓缩展现出更好的性能和应用前景。

1 实验

1.1 实验原料及试剂

复合正渗透中空纤维膜,实验室自制;聚

乙二醇(PEG200),氯化钠(NaCl),氯化镁(MgCl₂),葡萄糖(C₆H₁₂O₆),蔗糖(C₁₂H₂₂O₁₁),均为分析纯,购买于天津市大茂化学试剂厂;硫酸钠(Na₂SO₄)和硫酸镁(MgSO₄),分析纯,购买于天津博迪化工股份有限公司。

1.2 复合正渗透中空纤维膜的制备过程

首先,制备中空纤维超滤膜,制备方法简述如下^[11]:以N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,分别加入聚合物和添加剂,形成均匀的铸膜液,然后在氮气作用下将铸膜液和芯液从双孔喷丝板中挤出,依次浸入凝胶浴和洗槽中,并在滚轴牵引下将中空纤维丝束收集于水盆中浸渍72 h。

然后,将中空纤维超滤膜作为正渗透基膜,以质量分数2%间苯二胺和2%三乙胺的水相溶液与0.1%均苯三甲酰氯油相溶液在基膜内腔表面进行界面聚合反应1 min,将膜组件置于55℃的烘箱中加热5 min,制备出内压式复合正渗透中空纤维膜^[12]。

1.3 复合正渗透膜对聚乙二醇废水溶液浓缩

采用高浓度无机盐(NaCl、Na₂SO₄、MgCl₂、MgSO₄等)作为汲取液溶质,低浓度聚乙二醇(PEG200)水溶液作为原料液。采用蠕动泵在分别在正渗透膜组件内外腔以错流方式进行循环。聚乙二醇水溶液的总容积为500 mL,通过电子天平测定原料液侧的质量变化。

聚乙二醇溶液浓缩的累积水通量是根据所需时间段原料液侧的净减少量测得:

$$\Delta Q = V_0 - V_t \quad (1)$$

式中: ΔQ 为累积水通量,mL; V_0 为初始时原料液体积,mL; V_t 为实验进行一段时间时原料液的体积,mL。

复合正渗透中空纤维膜的单位水通量是根据式(2)测试求得:

$$J_v = \frac{\Delta V}{A \Delta t} \quad (2)$$

式中: J_v 为单位水通量,L/(m²·h);A为膜有

效面积, m^2 ; ΔV 为测试过程中水渗透的体积变化, L ; Δt 为实验进行一定时间段, h .

2 实验结果和讨论

2.1 汲取液种类对聚乙二醇浓缩性能的影响

同一浓度、不同种类的汲取液溶质含有不同的离子和价态,在正渗透膜两侧会产生不同的渗透压差. 因此,汲取液种类会对聚乙二醇浓缩性能产生很大的影响. 当汲取液浓度相同时 (1 mol/L), 分别选择 4 种无机盐 (NaCl 、 Na_2SO_4 、 MgCl_2 、 MgSO_4), 考察汲取液种类对聚乙二醇浓缩累积水通量和单位水通量的影响, 如图 1 所示.

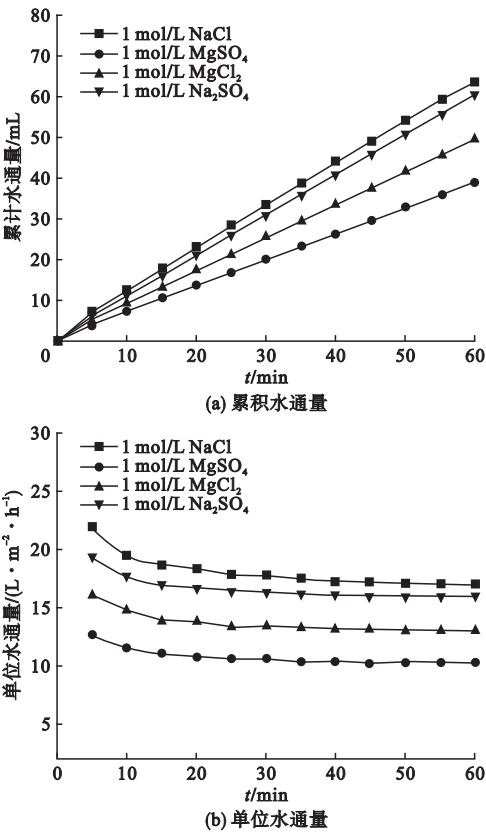


图1 汲取液种类对聚乙二醇浓缩性能的影响

Fig. 1 Effect of inorganic salt draw solute on the enrichment of PEG solution

由图 1 可知,无机盐汲取液种类不同,对聚乙二醇浓缩的性能差别也很大,累积水通量呈现出 $\Delta Q(\text{NaCl}) > \Delta Q(\text{Na}_2\text{SO}_4) >$

$\Delta Q(\text{MgCl}_2) > \Delta Q(\text{MgSO}_4)$ 趋势,单位水通量呈现相同的趋势. 这主要是不同种类的汲取液溶质在正渗透膜两侧会产生不同的渗透压差,导致水分子穿过正渗透膜的驱动力不同^[13],进而影响聚乙二醇浓缩累积水通量和单位水通量,NaCl 溶液可以溶出最多数目的离子,导致其性能最好. 考虑到水通量大小和成本因素,后续试验选择氯化钠作为汲取液溶质.

2.2 汲取液浓度对聚乙二醇浓缩性能的影响

正渗透过程是依靠汲取液和原料液之间的有效渗透压差作为驱动力,而汲取液浓度决定了汲取液一侧渗透压大小,因此汲取液浓度会直接影响正渗透驱动力的大小. 此外,考虑到正渗透中空纤维膜材料的机械强度和耐渗透压力,需要考察汲取液浓度对复合正渗透膜性能的影响.

选用不同质量浓度的 NaCl 为汲取液溶质,质量分数为 2% 的 PEG200 作为原料液,PRO 模式下,考察了汲取液浓度变化对聚乙二醇溶液浓缩性能的影响. 图 2(a)、(b) 为汲取液浓度对 PEG 溶液浓缩的累积水通量和单位水通量的影响.

由图 2(a) 可知,随着汲取液浓度从 0.5 mol/L 逐渐增加到 2.0 mol/L , 60 min 时,累积水通量从 46.6 mL 逐渐增加到 78.9 mL ; 由图 2(b) 可知,复合正渗透膜的单位水通量从 $12.3\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 逐渐升高到 $20.8\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 这主要是因为正渗透过程是依靠汲取液和原料液之间的有效渗透压差作为驱动力,汲取液浓度决定了汲取液一侧渗透压大小,汲取液浓度升高使得汲取液溶质分子增加,降低了汲取液一侧的水化学势,正渗透膜两侧水化学势差增大,增加了正渗透膜两侧的有效渗透压差,从而导致累积水通量和单位水通量的增加^[14]. 此外,从图 2 还可以发现,当原料液浓度一定时,随着汲取液浓度的升高,累积水通量和单位水通量的

增加并不成正比例增加,增加的幅度逐渐减小,这主要是因为汲取液溶质浓度增加,溶液黏度随之升高,增大了流动阻力,加重了正渗透过程的内浓差极化的影响,减弱了正渗透两侧的有效渗透压,最终导致聚乙二醇溶液浓缩性能的增加幅度减小^[15].

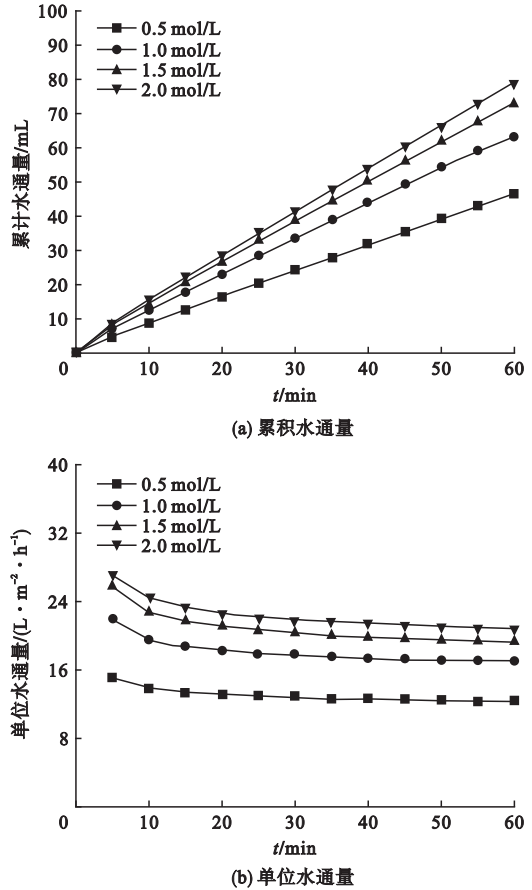


图 2 汲取液浓度对聚乙二醇溶液浓缩性能的影响
Fig. 2 Effect of DS concentrations on the enrichment of PEG solution

2.3 原料液浓度对聚乙二醇浓缩性能的影响

采用 PRO 模式,0.5 mol/L 氯化钠作为汲取液,分别将质量分数为 0%、2%、3%、4% 的聚乙二醇 200 溶液作为原料液,测试时间为 60 min.考察了不同原料液浓度对聚乙二醇浓缩的累计水通量和复合正渗透膜的单位水通量的影响.原料液浓度对聚乙二醇溶液浓缩性能的影响如图 3 所示.

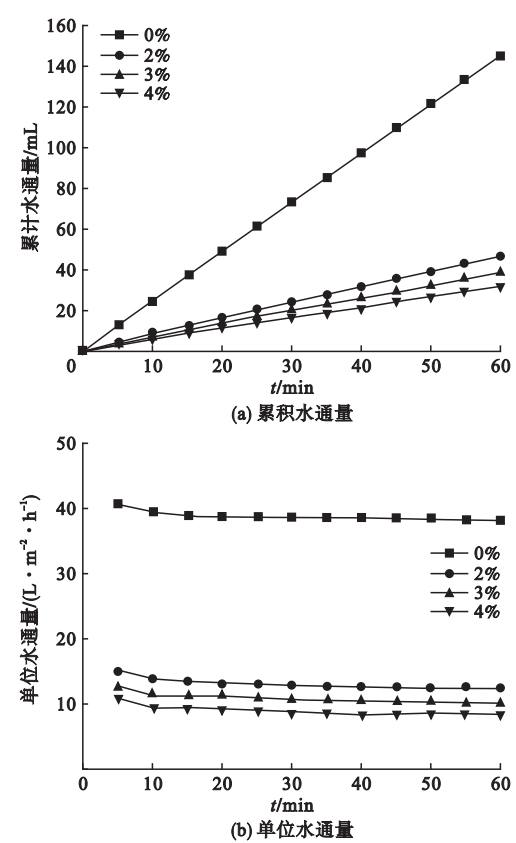


图 3 原料液浓度对聚乙二醇溶液浓缩性能的影响
Fig. 3 Effect of feed solution concentrations on the enrichment of PEG solution

由图 3 可知,原料液中 PEG200 的质量浓度从 0% 逐渐升高到 4% 时,复合正渗透膜对 PEG200 溶液浓缩的总水通量呈现明显的下降趋势.同时也可以发现,复合正渗透膜的单位水通量从 $40.5 L/(m^2 \cdot h)$ 逐渐下降到 $10.8 L/(m^2 \cdot h)$.这主要是因为汲取液浓度不变,原料液中 PEG200 加入量越大,原料液一侧的渗透压逐渐升高,水化学势减小,造成复合正渗透膜两侧的有效渗透压差变弱,减小了正渗透过程的有效推动力^[16].另一方面,随着 PEG200 加入量的升高,原料液的黏度逐渐增加,边界层的阻力增大,可能会加重正渗透过程中的内浓差极化现象.

2.4 放置模式对聚乙二醇浓缩性能的影响

采用 0.5 mol/L 氯化钠作为汲取液,2% PEG200 溶液作为原料液,分别考察了 PRO 模式(活性层朝向汲取液)和 FO 模式(活性

层朝向原料液)对复合正渗透膜浓缩聚乙二醇性能的影响. 放置模式对聚乙二醇溶液浓缩性能的影响如图4所示.

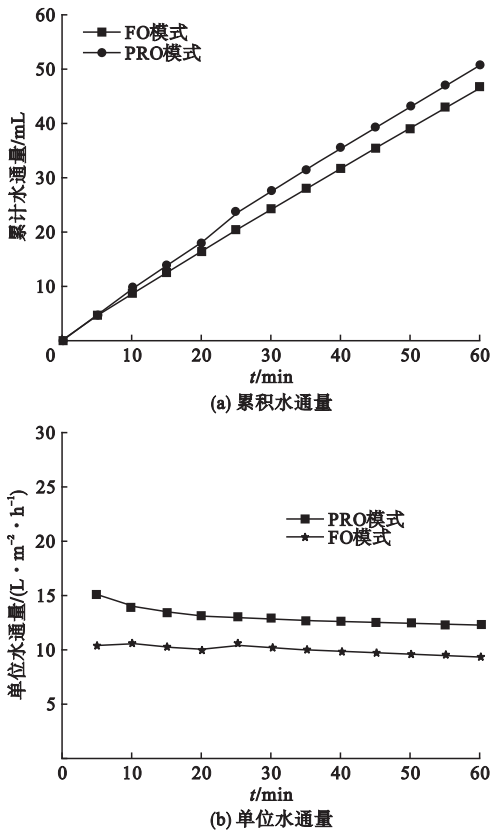


图4 放置模式对聚乙二醇溶液浓缩性能的影响

Fig. 4 Effect of membrane orientation on the enrichment of PEG solution

由图4可知,与FO模式相比,复合正渗透膜在PRO模式展现出更高的累积水通量和单位水通量. 这可能是因为不同放置模式会产生不同的内浓差极化现象,PRO模式时多孔基膜层内部存在较小的内浓差极化现象^[17],从而导致PRO模式时展现出更好的聚乙二醇浓缩性能.

2.5 浓缩聚乙二醇溶液性能的比较

图5为HF-TFC-FO膜与美国HTI平板正渗透膜在同等条件下浓缩聚乙二醇溶液性能的比较.

由图5可知,HF-TFC-FO膜对料液浓度分别为3%和4%的PEG200溶液的浓缩单位水通量是HTI-Flat-FO膜的5倍左

右,展现出非常高的浓缩聚乙二醇性能^[18]. 此外,相比于平板正渗透膜,中空纤维正渗透膜组件具有自我支撑、易于制作、装填密度高、膜表面积大、占地面积小、适用于大规模工业化应用等优点^[19-20]. 因此,HF-TFC-FO膜展现出更好的应用前景.

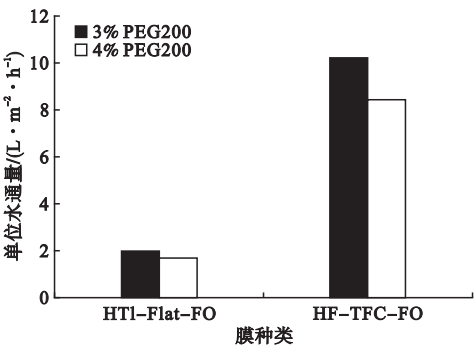


图5 浓缩PEG溶液性能比较

Fig. 5 Comparison of the enrichment performance of PEG solution

3 结 论

(1)无机盐汲取液种类不同,对聚乙二醇浓缩的性能差别很大,累积水通量呈现 $\Delta Q(\text{NaCl}) > \Delta Q(\text{Na}_2\text{SO}_4) > \Delta Q(\text{MgCl}_2) > \Delta Q(\text{MgSO}_4)$ 趋势,单位水通量呈现相同趋势.

(2)随着汲取液浓度从0.5 mol/L逐渐增加到2.0 mol/L,累积水通量从46.6 mL逐渐增加到78.9 mL,单位水通量从12.3 L/(m²·h)逐渐升高到20.8 L/(m²·h).

(3)原料液中PEG200加入量从0%升高到4%时,对PEG200溶液浓缩的累积水通量呈现明显下降趋势,单位水通量从40.5 L/(m²·h)下降到10.8 L/(m²·h).

(4)与FO模式相比,PRO模式展现出更高的累积水通量和单位水通量.

(5)与商业HTI平板正渗透膜相比,采用复合正渗透中空纤维膜浓缩聚乙二醇废水展现出更好的性能,这将为解决聚乙二醇废水浓缩回用问题提供了新的方向和途径.

致谢:感谢大连理工大学蹇锡高教授课题组帮助.

参考文献

- [1] 张秀玲, 马其坤, 贾晓明. 硼酸酯多功能添加剂合成及线切割工作液制备[J]. 模具工业, 2009, 35(3): 67-70.
(ZHANG Xiuling, MA Qikun, JIA Xiaoming. Synthesis of multifunctional borate additive and preparation of working liquid for WEDM[J]. Die and mould industry, 2009, 35(3): 67-70.)
- [2] 李涛. 多用途聚乙二醇产品的市场和应用[J]. 石油化工技术与经济, 2010, 26(2): 24-28.
(LI Tao. Market and application of multi-purpose polyethylene glycol products[J]. Technology and economics in petrochemicals, 2010, 26(2): 24-28.)
- [3] 邵平, 杨玥. 光伏行业聚乙二醇废水处理水解酸化工艺参数研究[J]. 现代盐化工, 2017, 44(1): 14-15.
(SHAO Ping, YANG Yue. Study on hydrolysis acidification process parameters of polyethylene glycol wastewater treatment in photovoltaic industry[J]. Modern salt and chemical industry, 2017, 44(1): 14-15.)
- [4] 王文昌, 王平, 顾浩. 提高 SiC 砂在 PEG 为基础的线切割液中分散稳定性的研究[J]. 太阳能学报, 2014, 35(8): 1400-1404.
(WANG Wenchang, WANG Ping, GU Hao. Improvement study of dispersion stability of SiC in wire cutting fluid based on PEG[J]. Acta energiae solaris sinica, 2014, 35(8): 1400-1404.)
- [5] 徐志贵, 唐智洋, 徐兴, 等. 混凝沉淀/水解酸化/好氧工艺处理聚乙二醇废水工程实例[J]. 污染防治技术, 2015(2): 82-84.
(XU Zhigui, TANG Zhiyang, XU Xing, et al. A project case of polyethylene glycol wastewater treatment by coagulation sedimentation/ hydrolysis acidification/aerobic process[J]. Pollution control technology, 2015(2): 82-84.)
- [6] 王立越. 湿式氧化耦合生化法处理含聚乙二醇制药废水的研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2017.
(WANG Liyue. Treatment of PEG pharmaceutical wastewater by wet air oxidation and biological method[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2017.)
- [7] 张睿, 梅凯, 孙国亮, 等. 微电解+UASB+生物接触氧化工艺处理聚乙二醇生产废水[J]. 西南给排水, 2011, 6: 33-35.
(ZHANG Rui, MEI Kai, SUN Guoliang, et al. Microelectrolysis-UASB-contact oxidation process for treatment of PEG production wastewater[J]. Southwest water and wastewater, 2011, 6: 33-35.)
- [8] 杨海亮. UASB 反应器处理乙二醇废水效能研究[D]. 苏州: 苏州科技学院, 2011.
(YANG Hailiang. Effectiveness study of treating ethylene glycol wastewater by upflow anaerobic sludge blanket reactor[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2011.)
- [9] ZHAO S, ZOU L, TANG C Y, et al. Recent developments in forward osmosis: opportunities and challenges[J]. Journal of membrane science, 2012, 396(1): 1-21.
- [10] MAZLAN N M, PESHEV D, LIVINGSTON A G. Energy consumption for desalination-a comparison of forward osmosis with reverse osmosis, and the potential for perfect membranes[J]. Desalination, 2016, 377: 138-151.
- [11] LIU P, ZHANG S, WANG Y, et al. Preparation and characterization of thermally stable copoly (phthalazinone biphenyl ether sulfone) hollow fiber ultrafiltration membranes[J]. Applied surface science, 2015, 335: 189-197.
- [12] 刘鹏, 张守海, 王涛, 等. 杂联苯共聚醚砜复合正渗透膜的制备和性能[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(4): 7-13.
(LIU Peng, ZHANG Shouhai, WANG Tao, et al. Preparation and performance of copoly (phthalazinone biphenyl ether sulfone) composite forward osmosis membranes[J]. Membrane science and technology, 2016, 36(4): 7-13.)
- [13] HEO J, CHU K H, HER N, et al. Organic fouling and reverse solute selectivity in forward osmosis: role of working temperature and inorganic draw solutions[J]. Desalination, 2016, 389: 162-170.
- [14] XU Y, PENG X, TANG C Y, et al. Effect of draw solution concentration and operating conditions on forward osmosis and pressure retarded osmosis performance in a spiral wound module[J]. Journal of membrane science, 2010, 348(1): 298-309.
- [15] SHIBUYA M, YASUKAWA M, GODA S, et al. Experimental and theoretical study of a forward osmosis hollow fiber membrane module with a cross-wound configuration[J]. Journal of membrane science, 2016, 504: 10-19.
- [16] CHANUKYA B S, RASTOGI N K. Ultrasound assisted forward osmosis concentration of fruit juice and natural colorant[J]. Ultrasonics sonochemistry, 2017, 34: 426-435.
- [17] ZHAO S, ZOU L, MULCAHY D. Effects of membrane orientation on process performance in forward osmosis applications[J]. Journal of membrane science, 2011, 382(1): 308-315.
- [18] 赵亚静. 正渗透法浓缩聚乙二醇溶液[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
(ZHAO Yajing. Performance evaluation of PEG concentration using forward osmosis[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.)
- [19] ZHANG S, LIU P, CHEN Y, et al. Preparation of thermally stable composite forward osmosis hollow fiber membranes based on copoly (phthalazinone biphenyl ether sulfone) substrates[J]. Chemical engineering science, 2017, 166: 91-100.
- [20] SHIBUYA M, YASUKAWA M, MISHIMA S, et al. A thin-film composite-hollow fiber forward osmosis membrane with a polyketone hollow fiber membrane as a support[J]. Desalination, 2017, 402: 33-41.

(责任编辑: 刘春光 英文审校: 范丽婷)