

混凝-超滤去除水中双酚A的影响因素研究

郭婷婷 尹云军 于森

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 超滤技术广泛应用于水处理中,而混凝预处理是控制超滤膜污染的有效技术之一。本文研究了混凝、超滤以及两者组合工艺去除双酚A(BPA)的特性和影响因素。结果表明,硫酸铝混凝对BPA的去除效果有限,当硫酸铝投加量为15 mg/L,pH值为7时,BPA去除率最大,为32.04%;此时Zeta电位接近等电点;提高腐殖酸浓度不利于BPA的去除。在超滤影响因素研究中,初始BPA浓度越小,超滤膜孔径越小,截留去除BPA量越大;当pH值接近BPA的酸式离解常数时,BPA去除效果变差。相较于单独的混凝或超滤工艺,混凝-超滤组合工艺的BPA去除率较高,说明混凝预处理效果好,并有利于降低膜污染。随着硫酸铝投加量增加,混凝-超滤组合工艺去除BPA效果增强;随着污染物初始浓度增加,BPA去除率降低。

[关键词] 硫酸铝; 混凝; 超滤; 双酚A; 膜污染; 水处理

[中图分类号] X703

[文献标志码] A

[文章编号] 1008-5122(2022)02-0023-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.02.006

0 前言

双酚A(BPA)是典型的环境内分泌干扰物,会对人体健康产生多方面的危害^[1-3]。近年来,BPA在饮用水水源中逐步被检测到,已成为水处理工作者关注和研究的热点之一^[4-5]。国内外BPA去除技术主要包括生物降解、高级氧化、活性炭吸附等^[6-7],这些技术虽然去除BPA效果较好,但存在降解周期长、成本较高、工程应用难等问题^[8]。而超滤技术因其快速高效、占地面积小等优势被广泛应用于水处理中,可有效去除农药类、人工合成类以及天然雌激素类等多种内分泌干扰物^[9]。膜污染是限制超滤技术推广应用的主要障碍^[10],因此采用合适的预处理技术,如混凝、吸附等,降低膜污染非常有必要。混凝预处理是控制膜污染的有效技术之一,通过混凝可以使水体中处于稳态的胶体颗粒失

稳而聚集,形成较大的颗粒,减少超滤膜膜孔堵塞的概率,且可以同时去除水体中的部分有机污染物,大大减轻膜污染。

本论文研究了混凝、超滤以及两者组合工艺去除BPA的特性和影响因素,以为水处理工艺有效去除BPA提供基础数据和技术支撑。

1 试验材料与方法

1.1 试验水样

试验材料为BPA(纯度 $\geq 99\%$,分析纯)、乙腈(HPLC级)、腐殖酸钠(分析纯)、高岭土(分析纯)、硫酸铝(分析纯)。

在去离子水中加入5 g高岭土,以200 r/min速度搅拌混合0.5 h后静置1 h,配制出1 L高岭土储备液。在1 L去离子水中溶入5 g腐殖酸钠,配制出腐殖酸储备液。用去离子水配制浓度20 mg/L的BPA溶液作为储备液。将腐殖酸储备液和高岭土储备液加入超纯水中模拟含BPA的天然水样,主要水质参数为BPA含量5.0 mg/L,pH值 7.3 ± 0.05 ,DOC含量7.47 mg/L,浊度20 NTU,水温15℃。

1.2 试验方法

混凝试验:将水样置于六联搅拌机(ZR4-6型,深圳中润),以350 r/min速度快速搅拌30 s后投加混凝剂硫酸铝,接着以250 r/min速度搅拌5 min,再以40 r/min速度搅拌20 min,静置30 min后取上清

[收稿日期] 2022-01-11

[基金项目] 应用于城市污水的分段进水厌氧氨氧化生物膜工艺开发及其调控机制研究(课题编号:YG2067)

[作者简介] 郭婷婷(1984—),女,甘肃庆阳人,博士后,工程师,主要从事污水处理以及尾水深度处理工艺技术研究。

[引用格式] 郭婷婷,尹云军,于森. 混凝-超滤去除水中双酚A的影响因素研究[J]. 有色冶金节能,2022,38(2): 23-27.

液。上清液经 $0.45\ \mu\text{m}$ 膜滤过滤后测定 DOC 及 UV_{254} , 经 $0.22\ \mu\text{m}$ 膜滤过滤后测定 BPA 浓度。按照上述步骤, 重点考察不同 pH 值、腐殖酸浓度对混凝工艺去除 BPA 效果的影响。

直接超滤试验: 采用由储水罐、超滤杯 (Millipore 8400, 美国)、电子天平 (Denver TP-2102, 美国)、计算机以及氮气瓶组成的平板超滤试验装置, 采用 100 kDa、30 kDa、10 kDa、3 kDa 和 1 kDa 的滤膜进行恒压死端过滤, 重点考察初始 BPA 浓度和滤过液 pH 值对直接超滤工艺去除 BPA 效能的影响。

混凝-超滤组合工艺: 进行混凝试验后, 将样品倒入超滤杯进行超滤试验, 采用 20 kDa 的滤膜进行恒压死端过滤, 重点考察硫酸铝投加量和初始 BPA 浓度对混凝-超滤组合工艺去除 BPA 效果的影响。

1.3 分析方法

pH 值用 Thermo pH 测定仪测定; 浊度用 (2100Q-Hach, 美国) 浊度仪测定; DOC 采用 TOC 仪 (Elementar Vario, 德国) 检测; UV_{254} 用分光光度计 (UV2600, 中国) 检测, 采用 1 cm 石英比色皿测定, 测定前将水样经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 然后以去离子水作参比。Zeta 电位采用 Zeta 电位仪 (Nano-Z 型, 英国) 测定, 在投加混凝剂并快速搅拌 30 s 后取样, 仪器自动检测 3 次, 结果取其平均值。BPA 浓度采用高效液相色谱仪 (Agilent-1200 型, 美国) 测定, 具体的检测方法为用水和乙腈分别作为 A 相和 B 相淋洗液, A:B = 50%:50% (体积比), 流速 $1.0\ \text{mL}/\text{min}$, 柱温 $30\ ^\circ\text{C}$, 进样量 $25\ \mu\text{L}$, 检测波长 $278\ \text{nm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 混凝工艺去除 BPA 影响因素优化

2.1.1 硫酸铝投加量

在 BPA 含量 $5.0\ \text{mg}/\text{L}$ 、pH 值 7.3 ± 0.05 、DOC 含量 $7.47\ \text{mg}/\text{L}$ 、浊度 $20\ \text{NTU}$ 、水温 $15\ ^\circ\text{C}$ 的条件下, BPA 去除率随硫酸铝投加量变化的曲线如图 1 所示。

由图 1 可知, 随着硫酸铝投加量增加, BPA 和浊度的去除率迅速增加, Zeta 电位也呈逐渐上升趋势。当硫酸铝投加量达到 $12 \sim 15\ \text{mg}/\text{L}$ 时, BPA 去除率达到最佳, 最高值达 25.35% , 此时 Zeta 电位接近零点; 当硫酸铝投加量为 $15 \sim 50\ \text{mg}/\text{L}$ 时, BPA 去除率趋于平稳。以上研究结果表明, 硫酸铝混凝对 BPA 的去除能力有限, 该结果与王红宇等^[11]采用聚合氯化铝去除 BPA 的效能 ($20\% \sim 30\%$) 相当。

从 Zeta 电位变化情况来看, 当混凝剂投加量较少 ($< 15\ \text{mg}/\text{L}$) 时, 电性中和作用占主导地位; 当混凝剂投加量较大 ($\geq 15\ \text{mg}/\text{L}$) 时, 网捕卷扫共沉淀发挥主导作用。

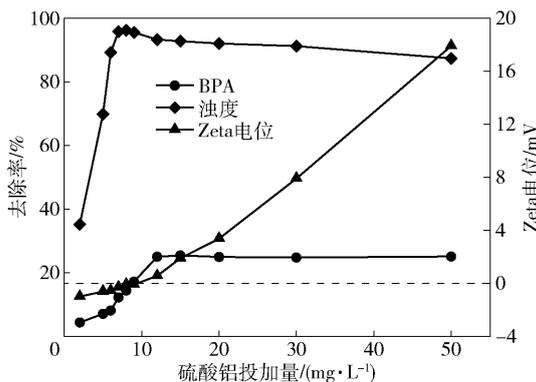


图 1 硫酸铝投加量对 BPA 和浊度的去除率以及 Zeta 电位的影响

2.1.2 pH 值

水样 pH 值对混凝工艺去除 BPA 的影响如图 2 所示。

由图 2(a) 可知, pH 值对混凝效能有很大影响, 存在最佳的 pH 值范围。当硫酸铝投加量分别为 $2\ \text{mg}/\text{L}$ 、 $8\ \text{mg}/\text{L}$ 和 $15\ \text{mg}/\text{L}$ 时, BPA 最佳去除率都出现在 pH 值为 7 左右, 分别为 15.27% 、 20.46% 和 32.04% , 即当硫酸铝投加量为 $15\ \text{mg}/\text{L}$ 、pH 值为 7 时, BPA 的去除率最大为 32.04% 。由图 1 可知, 当硫酸铝投加量为 $15\ \text{mg}/\text{L}$ 时, 网捕卷扫发挥主要作用。在酸性条件下 (pH 值 < 7), 硫酸铝的水解产物主要以 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为主; 在碱性条件下 (pH = $8 \sim 9$) 时, 硫酸铝的水解产物主要以 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 为主。从 Zeta 电位变化来看 (图 2(b)), 等电点 (Zeta = 0) 出现在 pH 值为 $7.0 \sim 8.0$ 时, 正是 BPA 的最佳去除率出现的 pH 值范围。

2.1.3 腐殖酸浓度

腐殖酸浓度对混凝工艺去除 BPA 的影响如图 3 所示。

从图 3 可知, 腐殖酸不利于 BPA 的去除。随着腐殖酸浓度的提高, BPA 去除率整体呈下降趋势, 尤其是当腐殖酸浓度为 $9.03\ \text{mg}/\text{L}$ 和 $15\ \text{mg}/\text{L}$ 时。在腐殖酸浓度为 $4.02\ \text{mg}/\text{L}$ 时, BPA 去除率达到最大值, 为 20.56% , 此时也是硫酸铝水解产物发挥的电中和占主导作用。从 Zeta 电位变化来看, 随着腐殖酸浓度的提高, Zeta 逐渐由正值变为负值。这说明带负电的腐殖酸类物质在铝盐混凝过程中易与带正

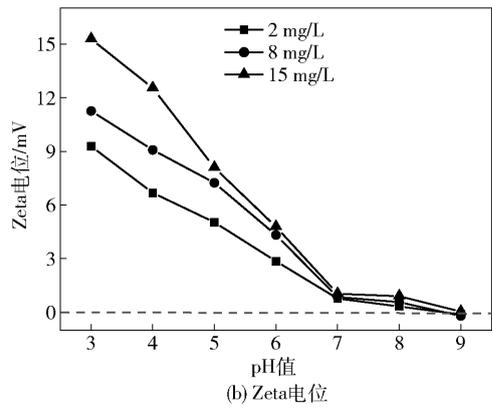
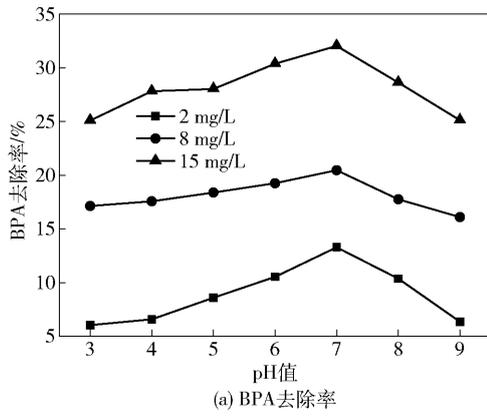


图2 pH值对混凝去除BPA效果和Zeta电位的影响

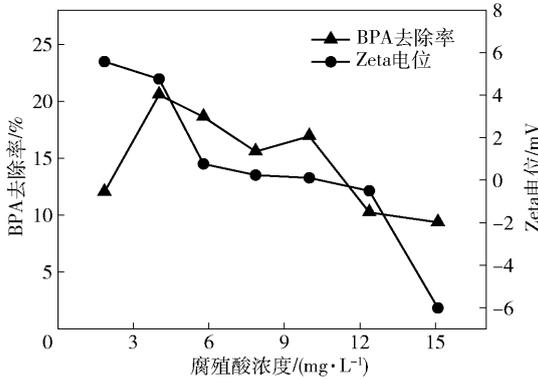


图3 腐殖酸浓度对BPA去除效果和Zeta电位的影响

电荷的水解产物发生电中和作用,导致弱电性的BPA无法与较强电性的腐殖酸进行竞争,因而出现腐殖酸浓度增加时BPA去除率下降的现象^[12];另外,腐殖酸浓度增加时,水中胶体物质含量也会增加,胶体颗粒的稳定性与负电性也随之增强,使颗粒之间的排斥力增加,从而降低了BPA的去除效果^[13]。

2.2 超滤工艺去除BPA的影响因素优化

2.2.1 超滤膜孔径、初始BPA浓度

超滤膜孔径、初始BPA浓度对直接超滤去除BPA效能的影响如图4所示。

由图4可知,30~100 kDa超滤膜滤后BPA去除率最小,1~3 kDa超滤膜滤后BPA去除率最大,初始浓度为5 mg/L和10 mg/L的BPA去除率分别为81.08%和61.52%。该结果说明初始BPA浓度越小,超滤膜孔径越小,截留去除BPA量越大。

2.2.2 pH值

不同滤过液pH值对直接超滤去除BPA效能的影响如图5所示。

由图5可知,随着超滤膜膜孔径增大,BPA的去除率逐渐减小。在pH值分别为4.08、7.25和

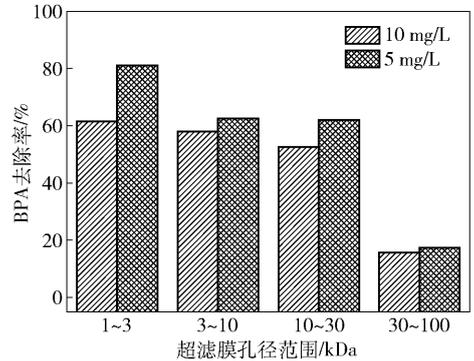


图4 超滤膜孔径、初始BPA浓度对超滤去除BPA效能的影响

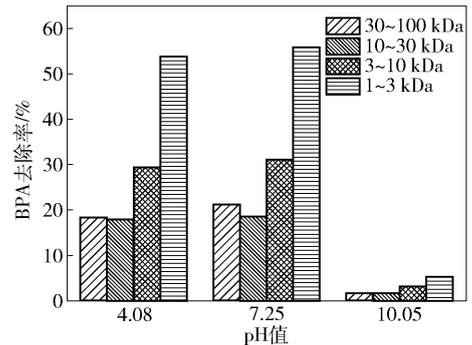


图5 pH值对超滤去除BPA效能的影响

10.05时,1~3 kDa超滤膜的BPA去除率最大,分别为53.83%、55.82%和5.25%。在碱性(pH=10.05)条件下,BPA去除率最小,这是因为当pH值接近BPA的酸式离解常数9.6~11.3 pKa时,BPA会成为带负电荷的离子,与同样带负电的膜表面产生相互排斥作用,但由于BPA的尺寸小于超滤膜膜孔径,BPA容易穿透膜孔,导致膜截留效果变差。

2.3 混凝-超滤组合工艺去除BPA的影响因素优化

2.3.1 硫酸铝投加量

硫酸铝投加量对混凝-超滤组合工艺去除BPA效果和膜比通量的影响如图6所示。

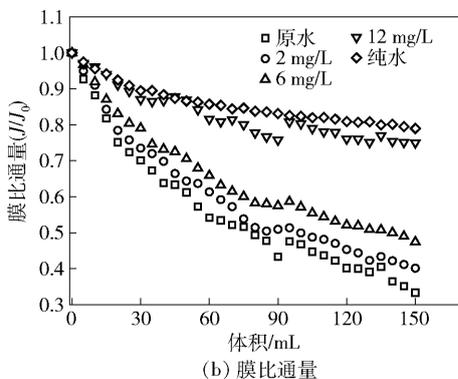
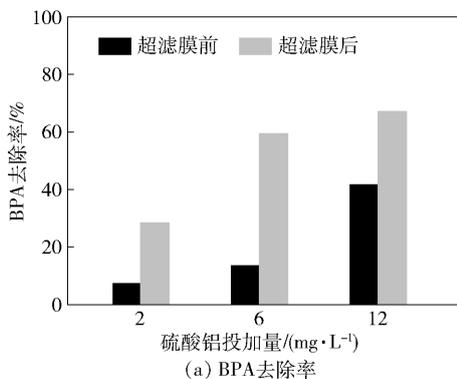


图6 硫酸铝投加量对混凝-超滤工艺 BPA 去除率和膜比通量的影响

从图 6(a)可知,随着硫酸铝投加量增加,混凝-超滤组合工艺对 BPA 的去除效果也逐渐增强;相较于单独的混凝工艺,混凝-超滤组合工艺的 BPA 去除率较高。当硫酸铝投加量为 12 mg/L 时,超滤膜前与超滤膜后的 BPA 去除率分别为 40.2% 和 63.4%,超滤膜后 BPA 去除率增加了 23.2%。

从图 6(b)可知,原水直接超滤时,膜比通量下降最快;在不同硫酸铝投加量下,膜比通量差异显著。在硫酸铝投加量为 2 mg/L 时,膜比通量变化趋势与原水

的情况基本相同,说明较小硫酸铝投加量对膜比通量没有太大影响;硫酸铝投加量为 12 mg/L 时,膜比通量为 0.76。以上结果表明,硫酸铝混凝作为超滤膜预处理措施可明显改善膜污染,这主要归因于随着硫酸铝投加量增加,生成的絮体较多,有利于在膜表面形成截留层,继而可以有效截留 BPA。

2.3.2 初始 BPA 浓度

初始 BPA 浓度对硫酸铝混凝-超滤组合工艺去除 BPA 的效果和膜比通量的影响如图 7 所示。

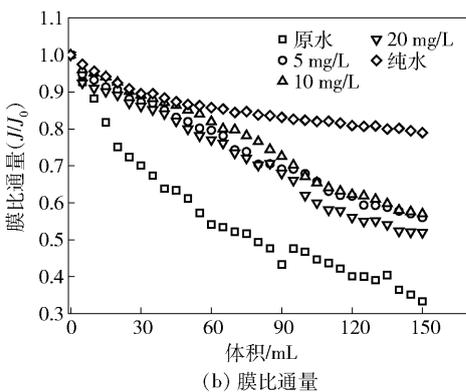
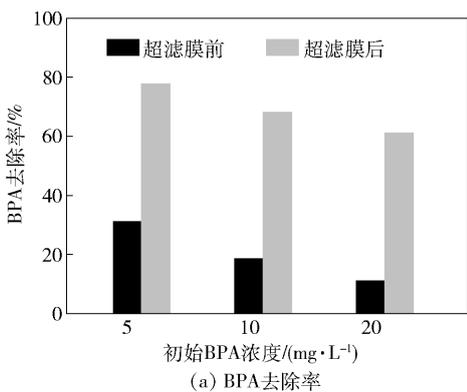


图7 BPA 初始浓度对混凝-超滤 BPA 去除率和膜比通量的影响

从图 7(a)可知,当初始 BPA 浓度为 5 mg/L、10 mg/L 和 20 mg/L 时,超滤膜前 BPA 去除率为 31.08%、18.67% 和 11.08%,超滤膜后的去除率分别为 77.79%、68.12% 和 61.15%。这表明随着污染物浓度的增加,超滤膜前和超滤膜后的 BPA 去除率均降低。

由图 7(b)可知,BPA 初始浓度对膜比通量影响显著。在初始 BPA 浓度为 5 mg/L 和 10 mg/L 时,膜比通量变化趋势基本相同,污染物浓度的增加对膜比通量没有太大影响;当初始 BPA 浓度为 20 mg/L 时,膜比通量下降趋势较明显。由此可知,混凝对于较低范围内的初始污染物浓度有较好的控制效果,混凝预

处理的膜污染控制效果明显,但是对于较高的初始 BPA 浓度,混凝对膜比通量的改善效果一般。

3 结论

1) 当硫酸铝投加量为 15 mg/L、pH 值为 7 时, BPA 去除率最大,达 32.04%,电性中和发挥着主导作用;提高腐殖酸钠浓度不利于 BPA 的去除。

2) 初始 BPA 浓度越小,超滤膜孔径越小,截留去除 BPA 量越大。初始 BPA 浓度为 5 mg/L 和 10 mg/L 时,1~3 kDa 的超滤膜后 BPA 去除率最大,分别是 81.08% 和 61.52%。当 pH 值接近 BPA 的酸式离解常数时,BPA 去除效果变差。在 pH 值分别为 4.08、

7.25和10.05的3种滤过液中,1~3 kDa超滤的BPA去除率分别为53.83%、55.82%和5.25%。

3) 混凝-超滤组合技术可有效去除BPA。随着硫酸铝投加量增加,组合工艺对BPA的去除效果也增强,且混凝预处理可有效减缓膜污染。随着BPA浓度的增加,超滤膜前和超滤膜后的BPA去除率降低。

[参考文献]

- [1] NEAMTU M, FRIMMEL F H. Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells [J]. *Water Research*, 2006, 40(20): 3745-3750.
- [2] LEE Y M, SEONG M J, LEE J W, et al. Estrogen receptor independent neurotoxic mechanism of bisphenol A, an environment estrogen [J]. *Veterinary Science*, 2007(8): 27-38.
- [3] ZSARNOVSZKY A, LE H H, WANG H S, et al. Ontogeny of rapid estrogen-mediated extracellular signal-regulated kinase signaling in the rat cerebellar cortex: potent nongenomic agonist and endocrine disrupting activity of the xenoestrogen bisphenol A [J]. *Endocrinology*, 2005, 146(12): 5388-5396.
- [4] RODRIGUEZ-MOZAZ S, ALAD M L, BARCELÓ D. Analysis of bisphenol A in natural water by means of an optical immuno-sensor [J]. *Water Research*, 2005, 39(20): 5071-5079.
- [5] 马晓雁,高乃云,李青松,等.黄浦江原水及水处理过程中内分泌干扰物状况调查[J].*中国给水排水*, 2006, 22(19): 1-4.
- [6] YEO M, KANG M. Photodecomposition of bisphenol A on nanometer-sized TiO₂ thin film and the associated biological toxicity to zebrafish (*Danio rerio*) during and after photocatalysis [J]. *Water Research*, 2006, 40(9): 1906-1914.
- [7] 芮旻,高乃云,徐斌,等.饮用水处理工艺去除两种典型内分泌干扰物的性能[J].*给水排水*, 2006(4): 1-7.
- [8] 胡锦英.纳滤膜去除水中内分泌干扰物双酚A的研究[D].沈阳师范大学,2011.
- [9] 韩璐.水中布洛芬和双酚A的纳滤去除及膜有机污染研究[D].沈阳师范大学,2012.
- [10] CHARLES A S, PHILIP B B, GARY M K, et al. A review of the environmental fate, effect and exposures of bisphenol A [J]. *Chemosphere*, 1998, 36(10): 2149-2173.
- [11] 王红宇,赵华章,栾兆坤,等.聚合氯化铁对浊度和腐植酸的絮凝特性研究[J].*环境科学*, 2004, 25(3): 65-68.
- [12] 金鹏康,王晓昌.天然有机物的混凝特性研究[J].*西安建筑科技大学学报(自然科学版)*, 2000, 32(2): 155-159.
- [13] 罗晓鸿,周荣,王占生,等.藻类及其分泌物对混凝过程的影响研究[J].*环境科学学报*, 1998(3): 96-102.

Study on Influencing Factors of Coagulation-Ultrafiltration on Bisphenol A Removal

GUO Ting-ting, YIN Yun-jun, YU Miao

Abstract: Ultrafiltration technology is widely used in water treatment, and coagulation pretreatment is one of the effective technologies to control ultrafiltration membrane fouling. In this paper, the characteristics and influencing factors of Bisphenol A (BPA) removal by coagulation, ultrafiltration and coagulation-ultrafiltration were studied. The results show that the removal of BPA by aluminum sulfate coagulation is limited. When the dosage of aluminum sulfate is 15 mg/L and pH value is 7, the removal rate of BPA is the highest, and the Zeta potential is close to the isoelectric point. Increasing humic acid concentration is not conducive to BPA removal. In the study of influencing factors of ultrafiltration, the smaller the initial BPA concentration and the smaller the pore size of ultrafiltration membrane, the higher the removal efficiency of BPA. When the pH value is close to the acid dissociation constant of BPA, the removal effect of BPA becomes worse. Compared with the single coagulation or ultrafiltration process, the removal rate of BPA of the combined coagulation-ultrafiltration process is higher, which indicates coagulation pretreatment has good effect and is beneficial for reducing membrane fouling. With the increase of aluminum sulfate dosage, the removal effect of BPA by coagulation-ultrafiltration combined process is enhanced. With the increase of initial concentration of pollutants, the removal rate of BPA decreased.

Key words: aluminum sulfate; coagulation; ultrafiltration; Bisphenol A; membrane fouling; water treatment