

DOI:10.19479/j.2095-719x.2402118

## 纳滤去除微污染水中 $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 的影响因素

王帅<sup>a,b</sup>, 员建<sup>a,b</sup>, 张抗抗<sup>a,b</sup>, 苑宏英<sup>a,b</sup>

(天津城建大学 a. 环境与市政工程学院; b. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384)

**摘要:**随着污水排放的增加, 饮用水水源水体中重金属离子超标的现象时有发生, 尤其是铅、镉等危害较大的重金属离子。此类重金属具有毒效长、不可降解等特点, 由于重金属离子的特有性质, 采用传统处理方法难以达到安全饮用水标准。本文采用自行设计的纳滤小试装置, 选用正交试验测试 VNF-4040K 与 ESNA1-4040 两支纳滤膜对微污染水中  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  的去除效果, 并采用幂函数多项式拟合试验数据表征试验指标与各因素的函数关系, 考察了进水浓度、电导率、pH 值、膜通量及回收率对纳滤去除重金属离子效果的影响。通过试验得出: VNF-4040 K 与 ESNA1-4040 2 支纳滤膜对  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  的去除均受到操作条件的影响, 进水浓度的变化对去除率影响较大, 在浓度倍数为 1 倍时达到最高, 分别为 94.76%, 84.49%, 97.64%, 95.69%; 膜通量与 2 支纳滤膜对重金属离子 ( $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ ) 截留呈正相关; 而电导率、回收率与去除率呈负相关, 碱性条件有利于纳滤膜对重金属离子 ( $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ ) 的去除; ESNA1-4040 膜对  $Pb^{2+}$  与  $Cd^{2+}$  的去除率均优于 VNF-4040K 膜。

**关键词:**微污染水; 纳滤膜工艺; 重金属; 正交实验

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 2095-719X(2024)02-0118-07

## Influencing Factors of Nanofiltration for Removing $Pb^{2+}$ and $Cd^{2+}$ from Slightly Polluted Water

WANG Shuai<sup>a,b</sup>, YUAN Jian<sup>a,b</sup>, ZHANG Kangkang<sup>a,b</sup>, YUAN Hongying<sup>a,b</sup>

(a. School of Environmental and Municipal Engineering; b. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, TCU, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** With the increase of sewage and wastewater discharge, heavy metal ions in drinking water source water exceed the standard from time to time. Due to the unique nature of heavy metal ions, it is difficult to meet the safe drinking water standard by traditional treatment methods. In this paper, a self-designed nanofiltration pilot plant was used to test the removal effects of two nanofiltration membranes VNF-4040K and ESNA1-4040 on  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  in micro polluted water by orthogonal test. The power function polynomial was used to fit the test data to characterize the functional relationship between the test indicators and various factors. The effects of influent concentration, conductivity, pH value, membrane flux and recovery on the removal effect of heavy metal ions by nanofiltration were investigated. The test shows that the removal of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  by VNF-4040K and ESNA1-4040 nanofiltration membranes are affected by the operating conditions, and the change of influent concentration has a great impact on the removal rate, reaching the highest when the concentration multiple is 1, which are 94.76%, 84.49%, 97.64% and 95.69% respectively; the membrane flux positively is correlated with the retention of heavy metal ions ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) by the two nanofiltration membranes; the conductivity and recovery rates are negatively correlated with the removal rate. Alkaline conditions are conducive to the removal of heavy metal ions ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) by nanofiltration membrane; ESNA1-4040 membrane has better removal efficiency of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  than VNF-4040 K membrane.

**Key words:** slightly polluted water; nanofiltration membrane process; heavy metals; orthogonal experiment

近年来, 由于生活污水和工业废水的排放, 使我国水源水体受到不同程度的污染。特别是一些工业化

工厂将生产过程中产生的重金属废水超标排放, 更加剧了这种污染。据《第二次全国污染源普查公报》<sup>[1]</sup>显

收稿日期: 2022-09-05; 修订日期: 2022-09-30

基金项目: 政府间国际科研创新合作项目 (SQ2019YFE012281)

作者简介: 王帅 (1997—), 男, 北京人, 天津城建大学硕士生。

示,2017年我国重金属污染物排放总量达到了182.54 t。有文献报道,黄河<sup>[2-5]</sup>及三角洲<sup>[6]</sup>、长江<sup>[5,7-8]</sup>、珠江<sup>[5,9]</sup>、淮河<sup>[5,10]</sup>、辽河<sup>[5,11-13]</sup>、巢湖<sup>[12,14]</sup>、太湖<sup>[12,15-17]</sup>、鄱阳湖<sup>[12,18]</sup>等国内主要水域的沉积物与水体中近几年均发现了不同程度的重金属污染物超标现象。重金属物质一旦污染饮用水源,就会通过饮用水进入人体,危害人体健康。2009年陕西凤翔615名儿童血铅超标污染事件<sup>[19]</sup>,20世纪环境污染八大公害事件中的痛痛病事件<sup>[20]</sup>,均是由于重金属 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>超标排放进入水体中所导致的严重污染事件。普遍认为<sup>[21-23]</sup>,当水源水中的部分指标超过饮用水源的卫生标准,但其浓度远低于一般污水时,便可被定义为微污染水,结合我国最新发布的《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2022)<sup>[24]</sup>中规定,Pb<sup>2+</sup>的质量浓度应不高于10 μg/L,Cd<sup>2+</sup>的质量浓度应不高于5 μg/L,超过限值时,过多的 Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>将会对人类身体造成伤害。根据美国 EPA 饮用水标准<sup>[25]</sup>中所述,Pb、Cd 具有显著的生物毒性。Pb 会直接伤害人脑细胞,造成不可逆的伤害;Cd 会破坏人的骨骼及肾脏,引起肾衰竭等危害。因此去除水体中重金属污染已迫在眉睫。

目前对重金属离子的去除,研究的方法主要有化学沉淀法、吸附法、膜分离法等。膜分离法中的纳滤处理是一种新兴的处理技术,其是介于超滤膜与反渗透膜间的一种以压力驱动膜分离技术,具有低能耗、高去除率、对药剂依赖少的特点。针对纳滤分离技术的特点,国内外学者尝试将纳滤技术应用于去除水体中的重金属离子方面。Murthy 等<sup>[26]</sup>考察纳滤膜技术截留水中 Cd<sup>2+</sup>与 Ni<sup>2+</sup>的能力,设置压力、进料浓度等因素探究对截留效果的影响;Urase 等<sup>[27]</sup>研究纳滤膜去除饮用水中 As 时发现,碱性条件有利于 As<sup>3+</sup>的去除,而对 As<sup>5+</sup>去除率影响较小;赵伟业等<sup>[28]</sup>利用超滤-纳滤组合工艺深度净化饮用水中的 Zn<sup>2+</sup>与 Cd<sup>2+</sup>,二者的去除效

率均达到了99%以上;陈丽珠等<sup>[29]</sup>比较了纳滤对饮用水中 Pb、Cr、Ni、Mn、V 等重金属元素的去除效率及在不同浓度、不同操作压力因素下对其截留率的影响;瞿芳术等<sup>[30]</sup>研究了将超滤-纳滤组合工艺作为给水厂应急处理技术的可行性,通过实验得出重金属的控制效能可在98%以上,证明了在突发污染情况下,该技术可保证应急性供水;钟健宇<sup>[31]</sup>基于超滤-纳滤技术,研究了苦咸水作为水源的可能性,在长时间供水、突发性污染等情况下均可达到供水要求。

由于纳滤膜的表面带负电,故对重金属离子有一定的去除效果。而目前利用纳滤膜去除重金属的研究大多集中于对高浓度废水重金属的去除效果上,对受重金属污染的微污染源中,微量重金属离子的去除研究报告仍较少。本文以研究纳滤膜分离技术在微污染水处理中的可行性为出发点,结合纳滤膜在实际工程中的应用,选取聚哌嗪酰胺膜和芳香族聚酰胺膜2种不同性能的膜,进行去除 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的试验,探究不同工况下的纳滤膜对重金属离子的去除效能,为确定最佳工作条件提供数据参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置

试验装置示意如图1所示,目前商业化纳滤膜产品所用材质多为聚哌嗪酰胺与芳香族聚酰胺,虽然2种材质对于二价盐的脱除率均高于85%,但在微污染浓度范围内仍有一定差异,本文选用2种材质的纳滤膜意在比较二者的去除率差异以探究纳滤膜去除微量重金属的普遍性规律。所用两支纳滤膜的基本参数见表1。试验原水经活性炭过滤器和精密过滤器预处理后,进入纳滤系统进行重金属离子的去除。膜通量及回收率通过产水、浓水管上流量计调节阀实现相应控制。

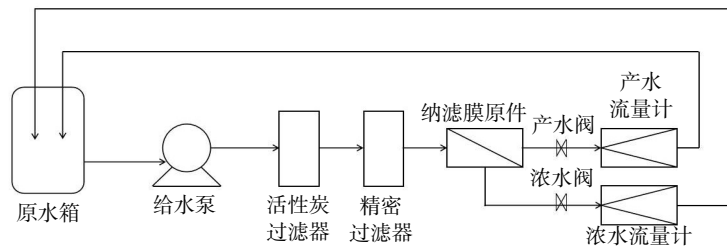


图1 试验装置示意图

表1 试验用膜性能参数

纳滤膜	膜材料	有效膜面积/m <sup>2</sup>	平均产水量/(m <sup>3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	稳定脱盐率/%	生产厂家
VNF-4040K	聚哌嗪酰胺	8.3	2 000(7.5)	≥98	时代沃顿科技有限公司
ESNA1-4040	芳香族聚酰胺	7.9	2 100(7.9)	平均 90	美国海德能公司

注:以下简称 VNF-4040K 为 V 膜,ESNA1-4040 为 E 膜。

### 1.2 药剂及仪器

试验过程中使用的指标检测仪器及药剂详细情况见表2、表3。

### 1.3 原水水质

试验原水取自天津城建大学实验室龙头自来水,其水质指标见表4。分别取一定量的  $Pb(NO_3)_2$ 、 $CdCl_2$  溶液,按照实际工程及试验要求配制一定浓度的含重金属离子原水进行试验。试验原水均为 100 L,原水的 pH 值用 NaOH 和  $H_2SO_4$  进行调节,电导率用 NaCl 进行调节。

### 1.4 正交试验设计

为了综合考虑进水重金属离子浓度、电导率、pH 值、膜通量、回收率等因素对纳滤去除微污染水中  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  的效果,本次试验将以正交试验方式进行,设计了五因素五水平正交试验,因素水平表见表5。表5中,重金属浓度倍数是根据《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2022)<sup>[24]</sup> 中对  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  离子标准上限值的倍数设定浓度范围,具体为: $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  浓度倍数 1~5 倍对应的溶液质量浓度分别为 10, 20, 30, 40, 50  $\mu g/L$  与 5, 10, 15, 20, 25  $\mu g/L$ 。

表2 所用试剂仪器表

序号	仪器名称	仪器型号	生产厂家	用途
1	pH 计	S210	梅特勒-托利多仪器有限公司	测量 pH 值
2	电子天平	ML204T	梅特勒-托利多仪器有限公司	药品称重
3	电导率仪	DDS-307	上海雷磁	测量电导率
4	电感耦合等离子体发射光谱仪	Agilent 7700e	安捷伦科技	测量重金属离子

表3 所用药剂表

序号	药品(化学式)	纯度	生产厂家
1	$Pb^{2+}$ $Pb(NO_3)_2$	(1 g/L) AR	天津江天统一科技有限公司
2	$Cd^{2+}$ $CdCl_2$	(1 g/L) AR	天津江天统一科技有限公司
3	NaOH	AR	天津科威有限公司
4	$H_2SO_4$	AR	天津科威有限公司
5	NaCl	AR	天津科威有限公司
6	$HNO_3$	AR	天津科威有限公司

表4 原水水质指标

离子种类	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$NO_2^-$	$NO_3^-$	$Na^+$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$
质量浓度/( $mg \cdot L^{-1}$ )	10.233 6	17.087 4	3.655 3	4.873 7	7.042 0	1.683 3	5.296 9	20.848 8

表5 正交试验因素水平表

水平	重金属浓度倍数	电导率/ ( $\mu S \cdot cm^{-1}$ )	pH 值	膜通量/ ( $L \cdot m^2 \cdot h^{-1}$ )	回收率/%
1	1	300	6.5	14	12
2	2	600	7.0	17	15
3	3	900	7.5	20	18
4	4	1 200	8.0	23	21
5	5	1 500	8.5	26	24

表6 正交试验结果表(VNF-4040K-Pb<sup>2+</sup>)

试验号	浓度倍数	电导率/ ( $\mu S \cdot cm^{-1}$ )	pH 值	膜通量/ ( $L \cdot m^2 \cdot h^{-1}$ )	回收率/%	去除率/%
1	1	300	6.5	14	12	96.35
2	1	600	7.0	17	15	95.56
3	1	900	7.5	20	18	94.76
4	1	1 200	8.0	23	21	93.97
5	1	1 500	8.5	26	24	93.17
6	2	300	7.0	20	21	93.69
7	2	600	7.5	23	24	92.90
8	2	900	8.0	26	12	95.63
9	2	1 200	8.5	14	15	93.45
10	2	1 500	6.5	17	18	92.43
11	3	300	7.5	26	15	94.56
12	3	600	8.0	14	18	92.39
13	3	900	8.5	17	21	91.59
14	3	1 200	6.5	20	24	90.56
15	3	1 500	7.0	23	12	93.29
16	4	300	8.0	17	24	90.52
17	4	600	8.5	20	12	93.25
18	4	900	6.5	23	15	92.23
19	4	1 200	7.0	26	18	91.43
20	4	1 500	7.5	14	21	89.25

### 1.5 正交试验结果

根据正交试验设计表进行试验,并对得出的数据进行幂函数的线性回归分析,得到相应多项式,进一步进行数据分析。因篇幅所限下面仅展示 V 膜对于  $Pb^{2+}$  的去除率,其结果见表6。

正交试验中每个试验号均进行 3 次试验并取平均值确定。将正交试验所得去除率表征为以下线性表达式,并对所得数据进行线性表征,即幂函数求解

$$F_{Pb} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_5 \quad (1)$$

$$F_{Cd} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 \quad (2)$$

式中: $x_1$  为进水重金属离子质量浓度,  $\mu g/L$ ;  $x_2$  为电导率,  $\mu S/cm$ ;  $x_3$  为 pH 值;  $x_4$  为膜通量,  $L/(m^2 \cdot h)$ ;  $x_5$  为回收率, %。将各因素水平带入上式,得出各系数解见表7。

表 6 续

试验号	浓度倍数	电导率/ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	pH 值	膜通量/ ( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	回收率/ %	去除率/ %
21	5	300	8.5	23	18	91.39
22	5	600	6.5	26	21	90.36
23	5	900	7.0	14	24	88.19
24	5	1 200	7.5	17	12	90.92
25	5	1 500	8.0	20	15	90.12

表 7 幂函数多项式中各系数解

纳滤膜	VNF-4040K	ESNA1-4040
$a_0$	98.832	94.941
$a_1$	-0.114	-0.076
$a_2$	-0.001	-0.002
$a_3$	0.094	0.458
$a_4$	0.092	0.228
$a_5$	-0.235	-0.176
$b_0$	84.329	95.357
$b_1$	-0.200	-0.174
$b_2$	-0.003	-0.003
$b_3$	0.585	0.534
$b_4$	0.205	0.229
$b_5$	-0.267	-0.252

## 2 结果与分析

### 2.1 进水浓度的影响

当原水电导率为 900  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、pH 值 = 7.5、膜通量为 20  $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ，回收率 18% 时，2 支纳滤膜对不同 Pb<sup>2+</sup> 初始质量浓度 (10  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、30  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、40  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50  $\mu\text{g}/\text{L}$ )、及不同 Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度 (5  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、15  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、25  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 的去除效果如图 2 所示。

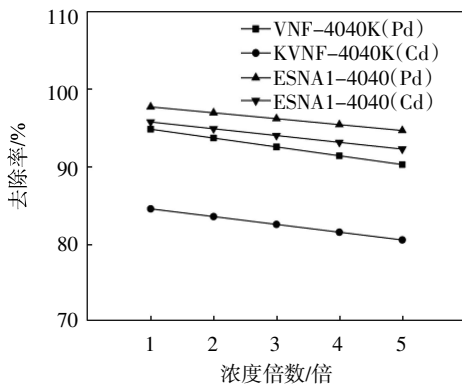


图 2 纳滤膜去除率随离子浓度变化趋势

从图 2 可知，随着进水中 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 离子浓度的增大，2 支纳滤膜对 2 种离子的去除率均逐渐减小，但下

降幅度较小，其中 V 膜对 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 的去除率为 94.76%~90.2%、84.5%~80.5%；E 膜为 97.64%~94.6%、95.7%~92.2%。究其原因主要为：随着离子浓度的提高，纳滤膜因截留离子与膜带电荷的静电相互作用具有的 Donnan 效应排斥力减弱，致使离子去除率下降。

从图 2 中可以发现，2 种膜对 Pb<sup>2+</sup> 的去除率大于 Cd<sup>2+</sup>，这在 V 膜中体现的尤为明显。造成这种现象的原因可能为：①离子水化能的影响：通过对比发现 Pb<sup>2+</sup> 的水化能 (1 875  $\text{kJ}/\text{mol}$ ) 大于 Cd<sup>2+</sup> 的水化能 (1 815  $\text{kJ}/\text{mol}$ )，当离子水化能越高，其水化作用就越强，通过纳滤膜时也就越发的受到限制，并且水化能越高，形成的配合物尺寸越大，纳滤膜通过筛分效应可以将其更好的去除。因此具有较高水化能的离子将会更加难以通过纳滤膜。②空间位阻效应：纳滤通过筛分可以将离子半径较大的离子更好的截留，本研究中 Pb (120  $\mu\text{m}$ ) > Cd (97  $\mu\text{m}$ )。③阴离子的影响：基于②中解释，本试验添加的重金属盐为 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CdCl<sub>2</sub>，在阴离子方面，NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为复合阴离子，在膜表面的吸附层较厚，相较 Cl<sup>-</sup> 阴离子更难以通过纳滤膜。通过以上 3 点共同作用导致 Pb<sup>2+</sup> 的去除效率优于 Cd<sup>2+</sup>。

比较 2 支膜的去除效能可以发现：E 膜去除二者的效率会略优于 V 膜。这主要是由于这 2 支膜的材料不同，其性能参数有所差异所致。E 膜为芳香聚酰胺膜，其脱盐效果较好，对于一二价盐的脱除率均可高于 85%；V 膜为聚哌嗪酰胺膜，可用于分盐，其对于二价盐的脱除率可高于 85%，但对于一价盐的脱除率低至 60% 甚至 30%。

### 2.2 电导率的影响

当 Pb<sup>2+</sup> 初始质量浓度为 30  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度为 15  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、pH 值 = 7.5、膜通量为 20  $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ，回收率 18% 时，纳滤膜对不同原水电导率 (300、600、900、1 200、1 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) 环境下对离子的去除效果见图 3。

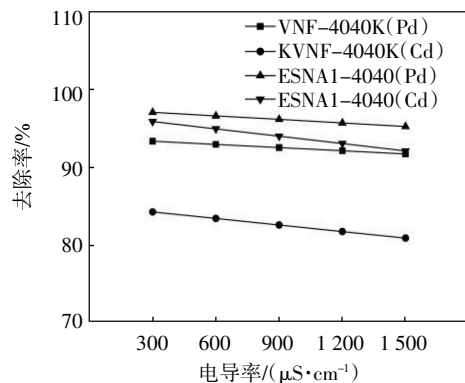


图 3 纳滤膜去除率随电导率变化趋势

由图3可以看出,当电导率从300 μS/cm逐渐增大到1500 μS/cm时,2支纳滤对Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的去除率均降低,其中V膜和E膜对Pb<sup>2+</sup>的去除率分别从93.3%和97.0%下降至91.7%和95.2%,对Cd<sup>2+</sup>的去除率分别从84.1%和95.8%减小至80.8%和92.1%,其变化幅度较小。造成这种现象的原因:首先,随着共存离子的引入,使纳滤膜表面的荷负电密度减小,削弱了Pb<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>与纳滤膜之间的Donnan效应,离子截留率随之变小;其次,同性离子大量聚集所产生的静电排斥力使纳滤膜孔增大,亦会增加透过率;最后,当进水盐浓度增加时,膜两侧的浓差极化以及膜污染现象将随之增加,导致膜分离性能显著下降,截留率下降。

### 2.3 pH值的影响

当Pb<sup>2+</sup>初始质量浓度为30 μg/L、Cd<sup>2+</sup>初始质量浓度为15 μg/L、原水电导率900 μS/cm、膜通量为20 L/(m<sup>2</sup>·h),回收率18%时,纳滤对不同的原水pH值(6.5、7.0、7.5、8.0、8.5)环境下对离子的脱除率如图4所示。

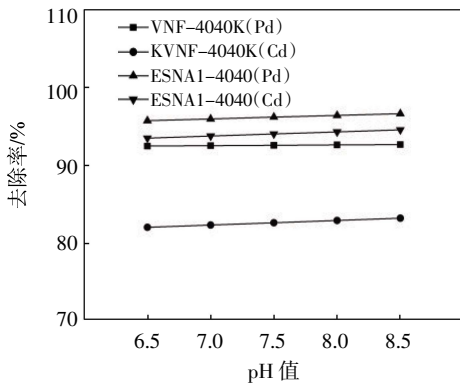


图4 纳滤膜去除率随pH值变化趋势

依据图4可得出,pH值在6.5~8.5的范围内,随着进水pH值的升高,2支纳滤膜对微污染水中的Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的截留率逐渐升高。这是因为:一方面由于进水pH值的增大,导致膜荷负电性增强,Donnan效应增强;另一方面,当pH值升高时,溶液中的OH<sup>-</sup>逐渐增加,Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>均会与OH<sup>-</sup>形成了络合物Pb(OH)<sub>2</sub>及Cd(OH)<sub>2</sub>,因此得以截留,使对重金属离子的去除率升高。E膜和V膜在pH值为8.5时对Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的去除率达到最高,分别为96.7%、94.5%、92.6%、83.1%。

虽然pH值的升高会提高Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的截留效果,但由于变化幅度较小,以及pH值过高会导致膜表面结垢现象严重,所以应考虑控制合适的进水pH值。

### 2.4 膜通量的影响

当Pb<sup>2+</sup>初始质量浓度为30 μg/L、Cd<sup>2+</sup>初始质量浓度为15 μg/L、原水电导率900 μS/cm、pH值=7.5、回

收率18%时,纳滤膜对不同膜通量(14、17、20、23、26 L/(m<sup>2</sup>·h))条件下对离子的脱除率如图5所示。

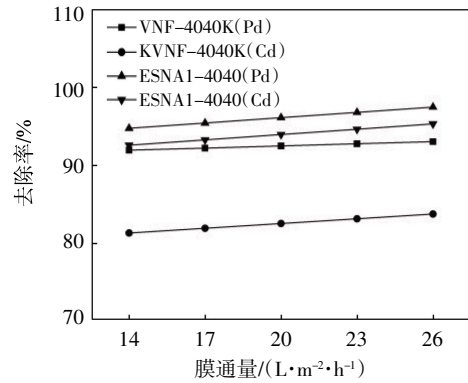


图5 纳滤膜去除率随膜通量变化趋势

从图5可以看出,膜通量与离子去除率成正相关,当膜通量为25 L/(m<sup>2</sup>·h)时去除率达到最大,其变化幅度为1.10%~2.74%。根据溶解-扩散模型<sup>[32]</sup>,纳滤膜的渗透水通量公式<sup>[33-34]</sup>表示为

$$J_v = L_p (\Delta p - \sigma \Delta \pi) \quad (3)$$

式中: $J_v$ 为渗透液的通量,m/s; $L_p$ 为纯水透过系数,m/(s·Pa); $\Delta p$ 为膜两侧压力差,Pa; $\sigma$ 为膜的反射系数,Pa·s/m; $\Delta \pi$ 为溶质的渗透压力差,Pa。

溶质渗透通量公式<sup>[35]</sup>为

$$J_s = L_s (C_m - C_p) \quad (4)$$

式中: $J_s$ 为溶质透过通量,mol/(m<sup>2</sup>·s); $L_s$ 为溶质渗透系数,L/(m<sup>2</sup>·s); $C_m$ 为料液的浓度,mol/m<sup>3</sup>;  $C_p$ 为渗透液的浓度,mol/m<sup>3</sup>。

纳滤膜的分离效应主要是通过压力驱使来完成的。结合式(3)、式(4),可推断出一旦增大膜通量,相应浓水量增加,压力增大,进水压力本身不会影响离子透过率,但进水压力的升高会造成膜驱动力加大,渗透通量也随之增大,透过膜的离子浓度被增加的产水量所稀释,因此透过率下降,去除率得以提升。本试验研究得出,膜通量与Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>离子去除率成正相关,与其他金属离子如Cu<sup>2+</sup>等研究<sup>[36-37]</sup>规律相同。并且其他污染物如COD、硬度、浊度、磺胺二甲基嘧啶、三唑磷等<sup>[38-40]</sup>也具有类似变化规律。

需要注意的是,随着膜通量的提高,浓差极化也越来越大,加快了膜污染的速率,膜清洗费用逐步增加且对膜装置的要求也越来越高,安全性也会降低。因此综合考虑,确定合适的膜通量非常重要。

### 2.5 回收率的影响

当Pb<sup>2+</sup>始质量浓度为30 μg/L、Cd<sup>2+</sup>初始质量浓度为15 μg/L、原水电导率900 μS/cm、pH值=7.5、回收

率 18% 时, 纳滤膜对不同回收率 (12%、15%、18%、21%、24%) 条件下离子的去除效率如图 6 所示。

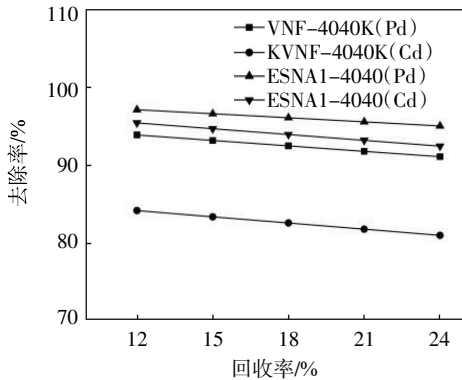


图 6 纳滤膜去除率随回收率变化趋势

从图 6 可以看出, 2 支膜的去除率均随回收率增加而降低, 当回收率为 12% 时, V 膜、E 膜对 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 的去除率分别为 93.9%、84.1%、97.2%、95.5%, 之后逐渐提高回收率到 24% 时, 相应的去除率分别下降为 91.07%、80.88%、95.06%、93.20%。通常, 希望膜具有较高的回收率, 即在相同的给水量下, 可以生产更多的水以提高水的利用率。水回收率公式<sup>[41-42]</sup>可表示为

$$Y_R = \frac{Q_P}{Q_f} \times 100\% \quad (5)$$

式中:  $Y_R$  为单支膜一次通过的水回收率, %;  $Q_P$  为产水量, L/h;  $Q_f$  为给水量, L/h。所以回收率通过改变膜两侧的污染物浓度影响其过膜压力, 随着回收率的增加, 浓水的相对流量减少, 更多的重金属离子将积聚在膜的表面, 导致离子浓度增加, 膜的驱动力增加, 并克服电荷作用穿透膜, 从而导致离子去除率降低。

### 3 结 论

(1) 2 支纳滤膜 VNF-4040K 与 ESNA1-4040 对微污染水中 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 的去除均受到原水离子的进水浓度、pH 值、膜通量、电导率和回收率的影响, 其中进水浓度的变化对去除率影响较大, 随着进水离子浓度的增加, V 膜与 E 膜对 Pb<sup>2+</sup> 与 Cd<sup>2+</sup> 的截留率均下降, 在浓度倍数为 1 倍时达到最高, 分别为 94.76%、84.49%、97.64%、95.69%。

(2) 膜通量与 VNF-4040K 及 ESNA1-4040 对重金属离子 (Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>) 截留呈正相关; 而电导率、回收率与重金属离子 (Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>) 的去除率呈负相关, 在试验取值范围内, 当膜通量为 26 L/(m<sup>2</sup>·h)、电导率为 300 μS/cm、回收率为 12% 时, 2 支纳滤膜对重金属离

子 (Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>) 去除率达到最大。2 支膜应用场景不同导致其产生以上差距, 其中芳香聚酰胺偏向脱盐, 而聚哌嗪酰胺针对分盐, 导致芳香聚酰胺膜 ESNA1-4040 的脱除率均高于 VNF-4040K 聚哌嗪酰胺。

(3) 碱性条件有利于重金属离子 (Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>) 的去除, 原水 pH 值通过影响重金属离子在水体中的存在形式以及纳滤膜表面荷电的正负和数量, 进而影响膜表面电荷与溶液离子之间的静电排斥力。当 pH 值为 8.5 时, VNF-4040K、ESNA1-4040 2 支纳滤膜对重金属离子 (Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>) 的去除效果最佳。

### 参考文献:

- [1] 第二次全国污染源普查领导小组. 第二次全国污染源普查公告 2017[J].
- [2] 王韬轶, 潘保柱, 韩 谓, 等. 黄河沉积物重金属时空分布与污染评价[J]. 环境科学, 2022, 43(5): 2467-2475.
- [3] 郝建秀. 黄河上游底泥重金属的空间分布与环境风险评估研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2021.
- [4] 张 倩, 刘湘伟, 税 勇, 等. 黄河上游重金属元素分布特征及生态风险评估[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2021, 57(2): 333-340.
- [5] 朱青青, 王中良. 中国主要水系沉积物中重金属分布特征及来源分析[J]. 地球与环境, 2012, 40(3): 305-313.
- [6] CHENG Q, LOU G, HUANG W, et al. Assessment and potential sources of metals in the surface sediments of the Yellow River Delta, Eastern China[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2017, 24(21): 1-9.
- [7] 徐金英, 邹 辉, 王经波, 等. 长江干流主要重金属污染状况及其来源解析[J]. 华东地质, 2021, 42(1): 21-28.
- [8] LI R, TANG X, GUO W, et al. Spatiotemporal distribution dynamics of heavy metals in water, sediment, and zoobenthos in mainstream sections of the middle and lower Changjiang River[J]. The Science of the Total Environment, 2020, 714(20): 136779. 1-136779. 14.
- [9] ZHEN G, LI Y, TONG Y, et al. Temporal variation and regional transfer of heavy metals in the Pearl (Zhujiang) River, China [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2016, 23(9): 8410-8420.
- [10] XIAO M, BAO F, WANG S, et al. Water quality assessment of the Huaihe River segment of Bengbu (China) using multivariate statistical techniques[J]. Water Resources, 2016, 43(1): 166-176.
- [11] WANG H, SUN L, LIU Z, et al. Spatial distribution and seasonal variations of heavy metal contamination in surface waters of Liaohe river, northeast China[J]. 中国地理科学: 英文版, 2017, 27(1): 52-62.
- [12] 刘大庆, 李小峰, 付卫强, 等. 我国淡水中锌的水生生物水

- 质基准和生态风险[J]. 环境工程, 2017, 35(9): 18-23.
- [13] 张娟, 闫振广, 高富, 等. 不同形态的砷水生生物基准探讨及在辽河流域的初步应用[J]. 环境科学学报, 2015, 35(4): 1164-1173.
- [14] YIN J, QI L, LI W, et al. The distribution and risk assessment of heavy metals in water, sediments, and fish of Chaohu Lake, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2018, 77(3): 97.
- [15] FU Z, GUO W, DANG Z, et al. Refocusing on nonpriority toxic metals in the aquatic environment in China. [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(6): 3117-3118.
- [16] FU Z, WU F, CHEN L, et al. Copper and zinc, but not other priority toxic metals, pose risks to native aquatic species in a large urban lake in Eastern China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 1069-1076.
- [17] 王漫漫, 陆昊, 李慧明, 等. 太湖流域典型河流重金属污染和生态风险评估[J]. 环境化学, 2016, 35(10): 2025-2035.
- [18] 李艳红, 王茂林, 周晓岚, 等. 鄱阳湖流域砷的理化特性及来源分析[J]. 南昌大学学报(理科新华版), 2015, 39(3): 280-285.
- [19] 新华. 陕西凤翔百余儿童血铅超标[J]. 安全与健康, 2009(17): 28-29.
- [20] 易宗妮, 何作顺. 镉污染与痛痛病[J]. 职业与健康, 2014, 30(17): 2511-2513.
- [21] 刘颖. 新型填料+MBR处理微污染水的试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- [22] 鲁岩. 铁锰微污染水的生物净化滤池工艺优化及其菌群结构研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2017.
- [23] 张峰. 复合菌剂对水中微量重金属的去除研究[D]. 广州: 暨南大学, 2012.
- [24] 中华人民共和国卫生部. GB5749—2022 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022: 1-9.
- [25] United States Environmental Protection Agency. EPA822-S-12-001 2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories[S]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency, 2012: 1-20.
- [26] MURTHY Z, CHAUDHARI L B. Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(1): 70-77.
- [27] URASE T, OH J I, YAMAMOTO K. Effect of pH on rejection of different species of arsenic by nanofiltration[J]. *Desalination*, 1998, 117(1/3): 11-18.
- [28] 赵伟业, 李星, 杨艳玲, 等. 超滤-纳滤双膜工艺深度净化饮用水效能试验研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2018, 49(4): 1018-1024.
- [29] 陈丽珠, 盛德洋, 申露威, 等. 纳滤膜去除饮用水中多种重金属的研究[J]. 给水排水, 2016, 52(11): 35-38.
- [30] 瞿芳术, 余华荣, 朱学武, 等. 基于超滤/纳滤双膜工艺的给水处理厂应急处理技术研究[J]. 给水排水, 2020, 56(增刊2): 189-194.
- [31] 钟健宇. 纳滤组合工艺处理喀什地区苦咸水效能调控[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [32] HASSAN A M, AL-SOFI M A K, AL-AMOUDI A S, et al. A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes (Part 1)[J]. *DESALINATION*, 1998, 118(1/3): 35-51.
- [33] 吴舜泽, 王宝贞. 荷电纳滤膜对无机物的分离[J]. 水处理技术, 2000(5): 253-257.
- [34] ZHONG C M, XU Z L, FANG X H, et al. Treatment of acid mine drainage (AMD) by ultra-low-pressure reverse osmosis and nanofiltration[J]. *Environmental Engineering Science*, 2007, 24(9): 1297-1306.
- [35] YAMAUCHI A, SHIN Y, SHINOZAKI M, et al. Membrane characteristics of composite collodion membrane IV. Transport properties across blended collodion/Nafion membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 170(1): 1-7.
- [36] 杨兴涛, 王志, 樊智锋, 等. 纳滤处理模拟电镀废水[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(4): 74-79.
- [37] 杨兴涛. 纳滤处理电镀废水实验研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [38] 吴礼光, 项雯. 纳滤膜去除饮用水中微量三唑磷的研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(6): 53-58.
- [39] 王美莲, 朱学武, 丁怀宇, 等. 操作条件对超滤-纳滤组合工艺去除抗生素磺胺二甲基嘧啶影响研究[J]. 给水排水, 2017, 53(增刊1): 23-27.
- [40] 杨兴涛, 王志, 樊智锋, 等. 纳滤处理模拟电镀废水[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(4): 74-79.
- [41] MURTHY Z, CHAUDHARI L B. Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(1): 70-77.
- [42] RIITTA K, PERTTI K. Combination of membrane technology and limestone filtration to control drinking water quality[J]. *Desalination*, 2000, 131(1/3): 271-283.