

多巴胺复合超滤膜的制备及其在海水养殖 废水处理中的应用*

王 栋 徐 佳 单宝田^① 宋 迪 刘瑞聪

(中国海洋大学化学化工学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100)

摘要 将聚砜基膜浸泡在 2 g/L 的多巴胺溶液中, 在震荡培养箱中涂覆 12 h, 之后用去离子水震荡清洗 24 h 得到多巴胺复合超滤聚砜膜。红外光谱分析结果显示, 复合膜为多巴胺聚合在聚砜膜表面形成的复合膜, 接触角为 63°, 较基膜减小 21°, 亲水性显著加强; 在 0.10 MPa 压力下, 对海水养殖废水进行分离实验, 对海水养殖废水总悬浮物(TSS)、化学需氧量(COD)的去除率分别达到 100%、83.3%, 具有良好的去除效果。

关键词 多巴胺复合膜; 超滤; 海水养殖; 废水处理

中图分类号 S967 **文献标识码** A **文章编号** 1000-7075(2015)01-0119-05

近年来, 随着养殖业的迅猛发展, 海水工厂化养殖在规模和数量上急剧增加。海水工厂化养殖废水若得不到有效处理后排放, 必然会对邻近海域水体产生污染。目前, 处理海水养殖废水的方法主要有物理法、化学法和生物法等, 主要去除废水中的悬浮物(SS)、氨氮、化学需氧量(COD)、生物需氧量(BOD)等(单宝田等, 2002; 周华等, 2000), 以达到循环利用或排放的要求。针对海水养殖废水的特点, 这些方法均存在一些不足: 物理法可以去除悬浮物, 但对一些溶解性的污染物无法很好的去除; 化学法对溶解性污染物的去除效果要比物理法好, 但其处理成本相对较高; 生物法因海水盐度过高而效率降低明显。与传统的海水养殖废水处理方法相比, 膜技术具有操作管理方便, 效率高等优点, 可弥补传统工艺处理海水养殖废水的不足(朱建新, 2014), 但膜技术应用中的膜污染问题影响了其推广应用。为减缓膜的污染, Mohammad 等(2012)从膜材料改性、流体力学优化、膜清洗 3 个方面总结了超滤膜处理水产养殖废水膜污染的措施。Chen 等

(2011)利用相转化法制得聚丙烯腈(PAN)-B-聚乙二醇(PEG)共聚物超滤膜, 比 PAN 超滤膜有更好的抗污染能力。

研究发现, 海洋动物贻贝分泌物中粘着蛋白的功能元左旋-3,4-二羟基苯丙氨酸(L-DOPA, 多巴)及其儿茶酚衍生物 3,4-二羟基苯丙氨(Dopamine, 多巴胺), 可在特定条件下自发聚合, 强力附着于材料表面(陈丽娟等, 2012; 徐又一等, 2011)。这种海洋动物提取物不仅具有大量亲水性基团, 还具有在海水中抗生物附着的特性(车芳琳等, 2011; 李小林等, 2010¹⁾)。目前, 国内外对此领域的研究非常重视, 多巴(胺)自聚-复合技术成为了固体材料表面改性的研究热点, 主要应用于多功能仿生药物、生物分子表面涂覆和表面抗生物处理等领域。此外, 聚多巴(多巴胺)层还能够赋予超滤基膜以疏松纳滤膜孔结构特点, 从而改善对水体中 COD 等指标的去除效率。

本研究以聚砜超滤膜为基膜, 涂覆多巴胺制得了多巴胺复合聚砜膜, 对其进行了表征和性能评价。并

* 山东省科技发展计划项目(2012GHY11529、2014GHY115033)和山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(BS2012HZ016)共同资助。王 栋, E-mail: wd_charrel@163.com

^① 通讯作者: 单宝田, 教授, E-mail: btshan@ouc.edu.cn

收稿日期: 2014-04-16, 收修修改稿日期: 2014-05-26

1) 李小林, 朱利平, 易砖, 等. 以聚多巴胺为分离层的复合纳滤膜制备与表征. 第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集(第 6 分册), 2010, 45-47

利用制得的复合膜,对海水养殖废水进行了分离实验,取得了较好的处理效果。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

盐酸多巴胺(DA),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。聚砜超滤膜,上海蓝景科技有限公司提供。HZQ-X100 振荡培养箱,哈尔滨市东明医疗仪器厂。实验室自制超滤膜评价仪。DSA100 接触角测量仪,德国克吕士公司。UV-2540 紫外可见分光光度计,岛津(苏州)仪器有限公司。TENSOR27 红外光谱仪,德国布鲁克光谱仪器公司。S4800 扫描电子显微镜,日本日立公司。

1.2 多巴胺复合膜的制备

多巴胺复合膜制备过程分为:浸泡、清洗、涂覆、再清洗。将聚砜基膜用去离子水充分冲洗,放入洁净的去离子水中浸泡 24 h。将浸泡后的聚砜基膜用去离子水冲洗,洗去膜上残留的浸泡液。放入异丙醇中浸泡 2 h,之后在异丙醇中振荡清洗 1 h,异丙醇处理可以去除膜上滋生的细菌和残留在膜表面或膜孔隙中的制膜原料。再用去离子水将异丙醇完全洗去,放入去离子水中浸泡待用。

将去离子水浸泡后的聚砜基膜裁剪成反应池大小,放入膜反应池中,加入 2 g/L 多巴胺溶液 50 ml,迅速封闭反应池放入振荡培养箱中,37℃下振荡浸泡 12 h(高从塔等,2004)。将涂覆好的复合膜从反应池中取出,用去离子水洗去膜表面残留的涂覆液,用脱脂棉轻拭复合层,将没有聚合在膜表面的多巴胺分子洗掉。充分清洗后将膜放入去离子水中,振荡清洗 24 h,振荡清洗期间每 6 h 换水。振荡清洗完毕后,将膜超声清洗 4 s 后再使用。

1.3 多巴胺复合超滤膜表征

采用傅立叶表面衰减全反射变换红外分析(ATR-FTIR)对膜涂覆前后表面化学物质的结构进行测定。用 DSA100 型视频光学接触角测量仪测定超滤膜表面的纯水静态表观接触角,分析涂覆前后膜亲水性的变化。用扫描电子显微镜(SEM)对膜表面结构形貌进行分析。

1.4 多巴胺复合超滤膜超滤性能实验

实验用超滤评价仪由实验室自制。以蠕动泵供给 0.1 MPa 稳定的压力,来测试膜的分离及透过性能。

将膜按照超滤仪要求裁剪,用去离子水冲洗,脱脂棉擦净,放入评价仪内。以去离子水为进料液,预压半小时后,通过超滤测试可得到膜的透水速率和截留率(时均等,2001;郑京平,2011)。

1.4.1 纯水通量 指在一定的压力和温度下,单位面积膜在单位时间内纯水的初始透过量,可由下式表示:

$$J = Q / At$$

式中, Q 为在 t 时间内的纯水通过量(ml), A 为有效膜面积(cm^2), t 为时间(h)。

1.4.2 截留率 指膜对溶液中某种溶质的截留程度。溶液中某种溶质的浓度为 C_f ,透过液中该溶质的浓度 C_p ,则截留率 R 由下式定义:

$$R = (1 - C_p / C_f) \times 100\%$$

1.5 多巴胺复合聚砜超滤膜处理海水养殖废水

水样预处理:将养殖废水静置放置 24 h,使泥沙和鱼的粪便等较大的颗粒充分沉淀。取出上层清液装入贮藏瓶中,封口后放入冰箱中 4℃下保存。

取保存的水样,用滤纸过滤。烘干后,根据前后质量差计算出水中悬浮物(SS)的含量。之后取过滤液,用碱性高锰酸钾法测化学需氧量(COD),用纳氏试剂比色法测海水中氨氮的含量(胡海燕,2007)¹⁾。用制得的多巴胺聚砜复合膜进行膜分离处理,分离液测定 COD 和氨氮。

2 结果与分析

2.1 傅立叶表面衰减全反射变换红外分析(ATR-FTIR)

分别对 PS 基膜和多巴胺复合聚砜膜进行了红外光谱分析,其红外光谱图如图 1 所示。

由图 1 中基膜的红外光谱可见,在 1250 cm^{-1} 出现 S=O 伸缩震动峰,在 1600 cm^{-1} 和 1510 cm^{-1} 出现了芳环的 C=C 共振峰和弯曲振动的重叠峰,这些都是聚砜膜的特征峰。

由图 1 中多巴胺复合聚砜膜的红外光谱可见,在 $3500\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ 出现了 N-H/O-H 的伸缩震动峰, 1519 cm^{-1} 处出现了氨基的 N-H 剪力震动峰, 1394 cm^{-1} 处出现了 C-O-H 的震动峰,都是多巴胺的特征峰,出现这些峰值说明多巴胺已经聚合在聚砜膜的表面。

2.2 扫描电子显微镜(SEM)形貌图

聚砜基膜表面形貌与多巴胺复合聚砜膜表面形貌见图 2。

1) 胡海燕. 水产养殖废水氨氮处理研究. 中国海洋大学博士学位论文,2007,100-101

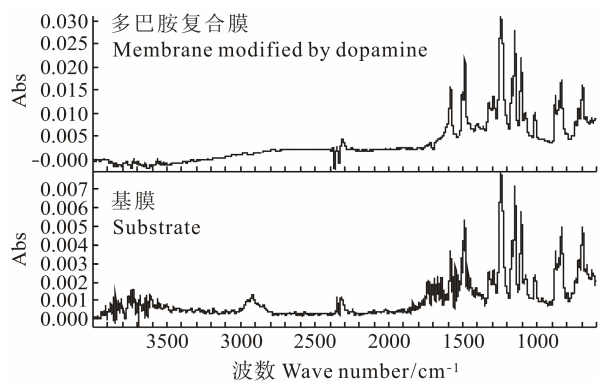


图 1 基膜与多巴胺复合膜的红外光谱

Fig.1 Infrared spectrum of the substrate and the membrane modified by dopamine

在扫描电子显微镜下可以清晰观察到膜的表面形貌, 由图 2-a 可以清晰看到聚砜基膜表面的空隙。图 2-b 是多巴胺复合聚砜膜表面的扫描电镜图, 膜表面出现一些粒子, 是因为多巴胺分子自聚成为粒子然后再聚合在聚砜膜的表面。由于多巴胺分子聚合在膜表面导致了聚砜膜表面微孔被覆盖, 孔隙的数量和孔隙的大小都有所减小。这样经过涂覆后膜的厚度明显增加, PS 基膜厚度为 213 μm , 涂覆后得到的复合膜的厚度增加到 239 μm 。而且会改善膜的分离性能, 增加自身的截留率。

2.3 接触角的测量

接触角大小是表征膜表面亲/疏水性的重要指标。在进行多巴胺涂覆后, 膜表面会增加大量亲水性基团, 这会使复合膜的接触角减小, 亲水性增强。

用 DSA100 型视频光学接触角测量仪测定超滤膜表面的纯水静态表观接触角, 测得的 PS 基膜的接触角是 84° , 多巴胺涂覆后的复合膜接触角为 63° 。经过多巴胺涂覆的复合膜接触角较比基膜明显减小, 亲水性得到了显著改善。这是由于多巴胺分子

聚合在膜表面, 越多分子聚合, 膜表面就会有越多的亲水基团, 膜的亲水性就越好。

2.4 多巴胺复合聚砜超滤膜分离性能实验

将不同条件下制得的分离膜放入超滤评价仪中, 以去离子水为料液, 在操作压力 0.15 MPa 下预压运行 0.5 h, 然后在 0.05–0.15 MPa 范围内取 5 个压力段, 分别测定纯水通量, 并计算出各压力对应的纯水透过系数(L_p)。

以 5 mg/L 的腐殖酸(HA)溶液为进料液, 在 0.10 MPa 下进行膜过滤 2 h, 其中每 15 min 接水样进行测量。考察分离膜的分离性能, 包括膜通量和截留率, 每个条件下做平行试验。利用紫外分光光度计在 254 nm 波长下分别测定进料液和透过液的吸光度, 以 U_{254} 表征溶液中 HA 浓度。

基膜与复合膜截留率、基膜与复合膜水通量见图 3 和图 4。聚砜膜基膜的纯水通量在 0.10 MPa 下是 276.16 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 在 90 min 内对 HA 的截留率平均为 60%。当涂覆多巴胺后, 制得的多巴胺聚砜复合膜的纯水通量变为 147.62 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 在 90 min 内对 HA 的平均截留率变为 78%。经过多巴胺复合后, 膜的分离性能得到提高, 原因是多巴胺分子在聚砜膜表面复合后, 使膜的空隙变得更加致密, 从而提高了膜的截留率, 水桶量相应有所下降。从图 3–图 4 可看出, 当进料液为 HA 时, 在 90 min 的接样时间内, 水通量随时间而降低, 原因是在过滤过程中膜遭到一定程度的污染, 空隙被腐植酸的分子堵塞, 致使通量减少。多巴胺复合膜的水通量从 110 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 下降到 80 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 而 PS 基膜的水通量从 190 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 下降到 100 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 多巴胺复合膜的水通量下降的比例较小。图中显示出的曲线斜率也较小, 说明涂覆之后膜抗污染的性能有所增加。

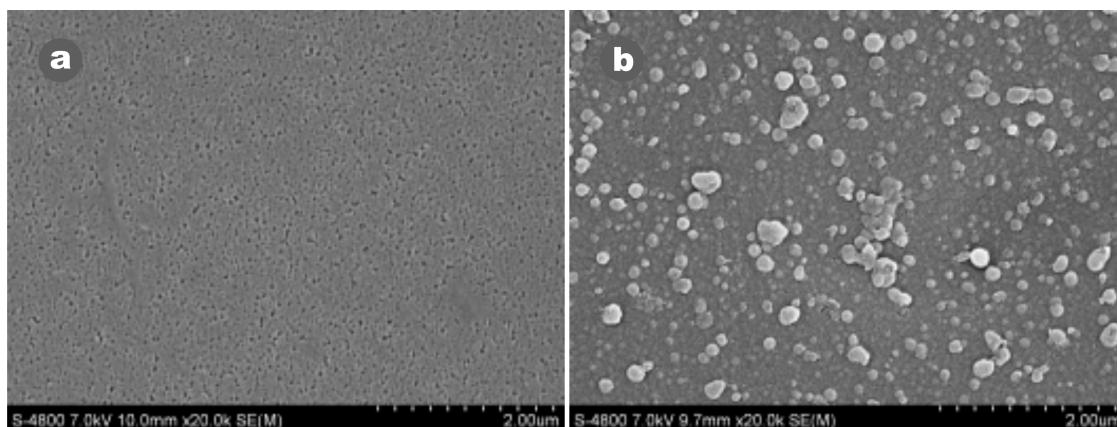


图 2 基膜与多巴胺复合聚砜膜表面形貌

Fig.2 SEM of the substrate and the membrane modified by dopamine

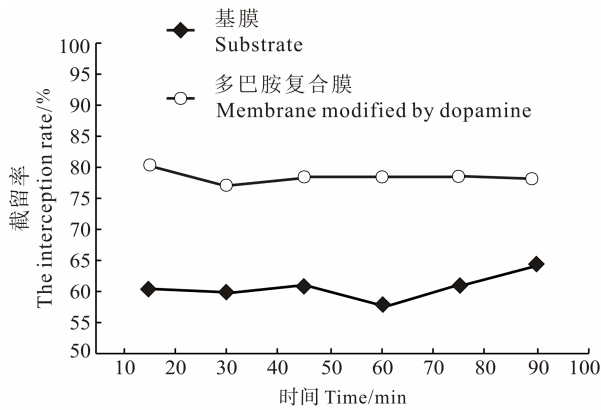


图3 基膜与复合膜截留率

Fig.3 HA rejection of the substrate and the membrane modified by dopamine

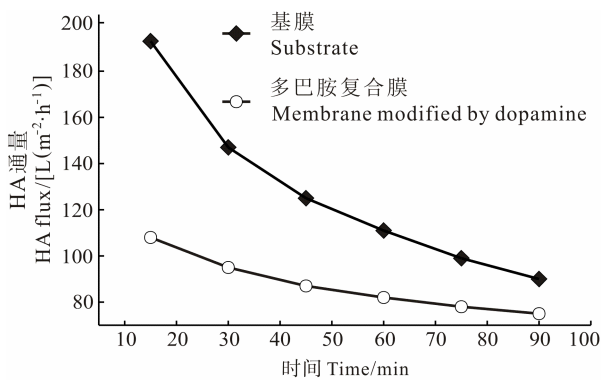


图4 基膜与复合膜 HA 通量

Fig.4 Flux of the substrate and the membrane modified by dopamine

2.5 多巴胺复合膜处理海水养殖废水

实验水样来自于中国水产科学研究院黄海水产研究所水产遗传育种中心的对虾养殖水。水样取回后在4℃下冷藏。实验主要测定了水样中TSS、COD、氨氮3个指标。分别用PS基膜、多巴胺复合聚砜膜对水样进行处理,比较两种膜处理养殖废水的处理效果。

2.5.1 对TSS的去除效果 PS基膜和多巴胺复合聚砜膜对养殖废水TSS的处理结果见表1。经PS基膜后和多巴胺复合聚砜膜处理后,废水中悬浮物得到完全去除。

2.5.2 对COD的去除效果 PS基膜和多巴胺复合聚砜膜对养殖废水COD的处理结果见表2。

由表2可见,PS基膜对COD的去除率为72.22%,水通量为107.22 L/(m²·h);多巴胺复合聚砜膜对COD的去除率为83.26%,水通量为96.08 L/(m²·h)。随着膜空隙变得致密,对COD的处理效果越来越好。处理后的海水养殖废水COD达到了第二类海水水质标准。

表1 基膜与复合膜对SS的去除率

Tab.1 SS removal of the substrate and the membrane modified by dopamine

膜名称 Membrane type	过滤前水中悬浮物含量 SS in feed (mg/L)	过滤后水中悬浮物含量 SS in permeate (mg/L)
基膜 Substrate	35	0
多巴胺复合膜 Membrane modified by dopamine	35	0

表2 基膜与复合膜对COD的去除率

Tab.2 COD rejection of the substrate and the membrane modified by dopamine

膜名称 Membrane type	水样中COD含量 COD in feed (mg/L)	过滤后水中COD含量, COD in permeate (mg/L)	去除率 Removal (%)
基膜 Substrate	13.50	3.75	72.22
多巴胺复合膜 Membrane modified by dopamine	13.50	2.26	83.26

2.5.3 对氨氮去除效果 PS基膜和多巴胺复合聚砜膜对养殖废水氨氮的处理结果显示,PS基膜处理后的水样氨氮浓度为4.12 mg/L,去除率为12.15%;经过多巴胺复合聚砜膜处理的水样氨氮浓度为3.95 mg/L,去除率为15.78%。尽管经过多巴胺复合聚砜膜对氨氮的去除率较基膜有所提高,但去除效果依然较差,达不到第二类海水水质标准。因此,对于海水养殖废水中氨氮的去除还需要进一步采取臭氧等氧化处理。

3 结论

用2 g/L多巴胺溶液涂覆制成的多巴胺复合膜由基膜支撑层和多巴胺功能层构成,其接触角为63°,较基膜减小21°,亲水性显著增强,对海水养殖废水的处理效果良好,SS去除率达100%,COD去除率达83.26%。对海水养殖废水中的氨氮也有一定去除效果,去除率15.78%。经该膜分离后的养殖废水进一步进行臭氧氧化等处理去除氨氮后,其主要水质指标可以达到第二类海水水质标准,处理后的海水养殖水可达到工厂化养殖循环利用的要求。

参考文献

朱建新,刘慧,徐勇,等.循环水养殖系统生物滤器负荷挂膜

- 技术. 渔业科学进展, 2014, 35(4): 118-124
- 车芳琳, 代岩, 张玲玲, 等. 多巴胺复合膜研究进展. 化工进展, 2011, 30(增刊): 212-215
- 朱利平, 徐又一, 奚振宇, 等. DOPA 在聚乙烯微孔膜上的自聚合及肝素固定化. 高分子学报, 2009(4): 394-397
- 时均, 袁权, 高从塔. 膜技术手册. 北京: 化学工业出版社, 2001, 1
- 吴俊杰, 龙宇华, 徐坚, 等. 仿贻贝黏附高分子的研究进展. 高分子通报, 2011(10): 86-87
- 陈丽娟, 曾容菊, 王延梅. 多巴胺及其衍生物粘附性的研究与应用进展. 高分子通报, 2012(1): 15-17
- 单宝田, 王修林, 赵中华, 等. 海水工厂化养殖废水处理技术进展. 海洋科学, 2002, 26(10): 36-38
- 周华, 孙建岐. 水产养殖业的水处理技术综述. 渔业现代化, 2000(4): 27-29
- 郑京平. 纳氏试剂比色法快速测定海水养殖废水中的氨氮. 福建分析测试, 2011, 20(2): 10-14
- 徐又一, 蒋金泓, 朱利平, 等. 多巴胺的自聚-附着行为与膜的表面功能化. 膜科学与技术, 2011, 31(3): 32-37
- 高从塔, 陈国华. 海水淡化技术与工程手册. 北京: 化学工业出版社, 2004, 131-135
- Chen XR, Su Y, Shen F, *et al.* Antifouling ultrafiltration membranes made from PAN-b-PEG copolymers: Effect of copolymer composition and PEG chain length. *J Membr Sci*, 2011, 384: 44-51
- Lee BP, Dalsin J, Messersmith PB. Synthesis and gelation of dopa-modified poly (ethylene glycol) hydrogels. *Biomacromolecules*, 2002, 3: 1038-1047
- Mohammad AW, Ng CY, Lim YP, *et al.* Ultrafiltration in food processing industry: review on application, membrane fouling, and fouling control. *Food and Bioprocess Technology*, 2012, 5(4): 1143-1156

(编辑 刘丛力)

Preparation of Composite Ultrafiltration Membrane With Dopamine and Its Application in the Wastewater Treatment in Aquaculture

WANG Dong, XU Jia, SHAN Baotian^①, SONG Di, LIU Ruicong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Ministry of Education Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Engineering and Technology, Qingdao, 266100)

Abstract In recent years, the marine aquaculture has been undergoing a rapid development in the quantity and the scale of this industry. The wastewater from marine aquaculture inevitably causes pollution to the adjacent sea water if discharged without proper treatment. In order to meet the criteria of recycling or discharge, currently people have mainly used physical, chemical, and biological methods to remove the suspended solids (SS) and ammonia nitrogen in the wastewater, and to reduce chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD). However these traditional methods have certain shortcomings in processing wastewater generated in marine aquaculture. Compared to the traditional treatment, membrane technology has the advantages such as the convenient operation and management and high efficiency, although it brings in membrane pollution during the application. In this study, we coated polysulfone ultrafiltration membrane with dopamine, and examined the properties and the functional performance of the dopamine composite ultrafiltration polysulfone membrane. The preparation of the composite membrane included coating and cleaning. The polysulfone membrane was first immersed in dopamine solution at the concentration of 2 g/L for 12 hours in a concussion incubator. The coated membrane then underwent vibration cleaning with deionized water for 24 hours. Infrared spectroscopy analysis showed that dopamine polymerization formed on the surface of the polysulfone membrane. The contact angle was 63° which was 21° smaller than the basal membrane. The hydrophilism of the composite membrane was significantly increased compared to the basal membrane. The results of separation experiments with aquaculture wastewater showed that under the pressure of 0.10 MPa the removal rates of TSS and COD were 100% and 83.3% respectively, indicating high-quality wastewater treatment.

Key words Dopamine composite membrane; Ultra filtration; Marine culture; Wastewater treatment

① Corresponding author: SHAN Baotian, E-mail: btshan@ouc.edu.cn