

壳聚糖络合-超滤耦合过程去除溶液中铅离子的研究

谢章旺, 邵嘉慧*, 何义亮

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要:采用聚醚砜超滤膜,以壳聚糖为络合剂络合-超滤去除溶液中 Pb^{2+} ,考察了溶液 pH 值、 Pb^{2+} /壳聚糖装载量比、离子强度和 Ca^{2+} 各因素对 Pb^{2+} 截留率的影响,同时研究了超滤浓缩时间对 Pb^{2+} 截留率及膜通量的影响.结果表明,溶液 pH 是决定络合-超滤耦合过程能否进行的关键因素;在 pH 为 6.0, Pb^{2+} /壳聚糖装载量比为 0.25 时,络合-超滤耦合过程对溶液中 Pb^{2+} 的截留率达 99% 以上.溶液离子强度和 Ca^{2+} 的增加均不利于络合-超滤耦合过程对 Pb^{2+} 的去除.对浓缩的壳聚糖-铅溶液酸化解络之后,进一步采用全过滤过程回收壳聚糖.回收后的壳聚糖重新用于络合-超滤耦合过程去除溶液中 Pb^{2+} ,此时对 Pb^{2+} 的去除率为 96.2%,与新鲜的壳聚糖没有明显差别.研究结果显示采用壳聚糖络合-超滤耦合过程能有效去除溶液中铅离子,同时实现壳聚糖的有效回收.

关键词:络合超滤耦合过程;铅;壳聚糖;截留率;通量;全过滤

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)06-1532-05

Removal of Lead from Aqueous Solutions by Complexation-Ultrafiltration with Chitosan

XIE Zhang-wang, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Polyethersulphone (PES) membrane was chosen and chitosan was used as complexing agent to remove lead ions by complexation-ultrafiltration. Effects of solution pH, Pb^{2+} /chitosan ratio, ionic strength and Ca^{2+} on the rejection coefficient of lead were investigated. The effect of concentration time on lead rejection coefficient and membrane flux was also studied. The value of pH was found to be the key parameter in the process of complexation-ultrafiltration. The rejection coefficient of lead goes high to over 99% at pH 6.0 with the Pb^{2+} /chitosan ratio 0.25. The increase of ionic strength and Ca^{2+} is not beneficial to the lead removal by complexation-ultrafiltration. The chitosan-metal complex was acidified and then the chitosan was regenerated by diafiltration. The regenerated chitosan was used to remove Pb^{2+} by complexation-ultrafiltration, and the rejection coefficient of lead was found to be 96.2%, which shows no significant difference with that obtained on the fresh chitosan. Results showed that complexation-ultrafiltration can effectively remove lead from aqueous solutions and chitosan can be effectively regenerated.

Key words: complexation-ultrafiltration; lead; chitosan; rejection coefficient; flux; diafiltration

重金属污染物具有来源广、残毒时间长、易蓄积、不能生物降解等特征^[1],对水生生物和人体健康有较大的负面影响.目前,我国水体重金属污染问题十分突出,江河湖库底质的污染率高达 80.1%^[2-6].黄河、淮河、松花江、辽河等十大流域,重金属超标断面的污染程度均为劣 V 类^[7];城市河流也有相当河段的重金属超过 III 类水体标准.由长江、珠江、黄河等携带入海的重金属污染物总量约为 3.4 万 t,对海洋水体的污染危害巨大.其中, Pb 含量超标现象十分明显.在全国近岸海域海水样品中, Pb 的最大值超二类海水标准限值 2.3 倍;在黄浦江干流表层沉积物中, Pb 超背景值 1 倍;在太湖底泥中, Pb 含量处于轻度污染水平;苏州河中, Pb 全部超标.因此,对大量排放的含铅溶液进行废水回用及金属回收具有重大的意义^[8-11].

络合-超滤耦合过程处理重金属水溶液,是通过

调节溶液的 pH 值,使重金属与大分子聚合物发生络合反应,形成大分子聚合物-金属络合物,从而被超滤膜所截留,而透过液因几乎完全脱除了重金属离子,成为可以回用的水资源.超滤膜截留的聚合物-重金属络合物然后通过酸化发生解络反应.对解络后的重金属离子和大分子聚合物再次进行超滤分离,大分子聚合物被超滤膜截留,可以被重新利用;而透过液中的重金属离子由于大量的浓缩,浓度增大,可通过电沉积等方法进行回收.这样,通过络合-超滤耦合技术和后续的解络-超滤技术可实现在消除重金属污染的同时实现废水的回用和重金属的回收.

壳聚糖是甲壳素脱乙酰基产物,在自然界中的

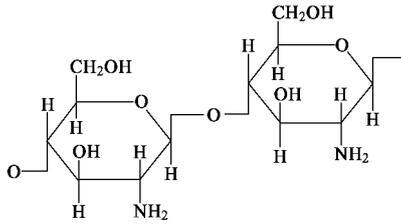
收稿日期:2009-07-31;修订日期:2009-12-03

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07211-002);上海交通大学晨星青年学者奖励计划项目

作者简介:谢章旺(1985~),男,硕士研究生,主要研究方向为水处理技术,E-mail:zhwxie@hotmail.com

* 通讯联系人,E-mail:jhshao@sjtu.edu.cn

含量十分丰富,是贮量仅次于纤维素的第二大天然聚合物^[12].壳聚糖的分子式为:



分子中含有大量游离 $-NH_2$,且 $-NH_2$ 邻位是 $-OH$,所以可以借氢键,也可借离子键形成具有类似网状结构的笼形分子,从而对金属离子具有稳定的配位作用^[13].而且壳聚糖具有无毒、无味、耐碱、耐腐蚀、能被生物降解、对环境友好等特点,在废水处理领域具有广阔的应用前景^[14].Rhazi等^[15]讨论了壳聚糖络合处理含 Cu^{2+} 的重金属废水,为应用壳聚糖作络合剂络合-超滤处理含 Pb^{2+} 溶液提供了可能.

本研究采用聚醚砜超滤膜,以壳聚糖为络合剂络合-超滤去除溶液中 Pb^{2+} ,讨论了溶液pH值、 Pb^{2+} /壳聚糖装载量比(Pb^{2+} 与壳聚糖的质量浓度比)、离子强度及 Ca^{2+} 对 Pb^{2+} 截留率的影响.对浓缩的壳聚糖-铅溶液酸化解络之后,采用全过滤过程回收壳聚糖,并用回收的壳聚糖处理含铅溶液,从而确立了络合-超滤过程处理含铅溶液的最佳工艺参数.

1 材料与方法

1.1 实验材料

壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 90.0\%$,相对分子质量 5×10^5)、硝酸铅、硝酸和氢氧化钠(分析纯)均购于国药集团化学试剂有限公司;聚醚砜超滤膜(截留相对分子质量 5×10^4),购于中国科学院上海应用物理研究所.

1.2 实验方法

超滤实验是在中国科学院上海应用物理研究所提供的杯式超滤系统(以下称超滤杯)中进行的,整个实验流程如图1所示.将适量的壳聚糖溶液添加到配制好的 10 mg/L 含铅溶液中,用 HNO_3 和 $NaOH$ 调节溶液的pH,搅拌2h,使壳聚糖和 Pb^{2+} 进行充分的络合反应之后进行超滤实验.

将配制的浓度为 10 mg/L 、特定pH条件下的 Pb^{2+} 水溶液装入贮液罐和超滤杯中,调节搅拌速度为 200 r/min ,在跨膜压差为 100 kPa ,室温环境(25°C)下进行超滤实验.待滤液流出 10 mL 后,开

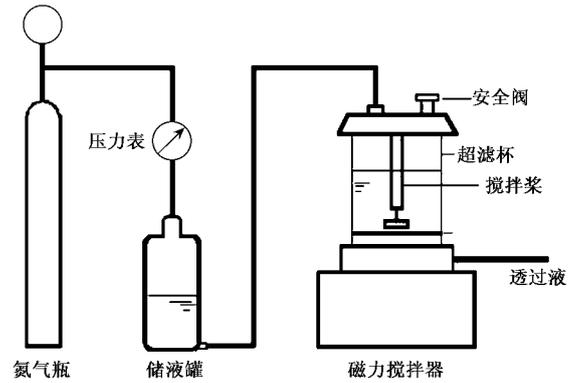


图1 超滤实验流程示意

Fig.1 Schematic diagram of ultrafiltration experiment

始收集滤出液,测定滤出液的体积,根据公式(1)计算得到膜通量 J_v .

$$J_v = \frac{V}{S \times \Delta t} \quad (1)$$

式中, Δt 为样品采集时间, V 为 Δt 时间内透过膜的溶液体积, S 为膜的有效面积.

Pb^{2+} 的截留率 R 由式(2)得出:

$$R = 1 - \frac{c_i}{c_{i0}} \quad (2)$$

式中, c_i 为滤出液中 Pb^{2+} 的浓度, c_{i0} 为超滤杯溶液中 Pb^{2+} 的起始浓度, Pb^{2+} 浓度用顶级火焰-石墨炉原子吸收光谱仪(ZEEnit700,德国耶拿分析仪器股份公司)测得.

通过对浓缩的壳聚糖-铅溶液酸化解络之后,采用全过滤过程回收壳聚糖.具体步骤如下:在室温条件下(25°C),将经过超滤浓缩的壳聚糖-铅络合物溶液用 HNO_3 调节pH值为2.0,搅拌2h使壳聚糖和铅充分解离.然后,在图1的装置中,将解络后的包含分离的壳聚糖和铅的浓缩液置于超滤杯中,贮液罐中装有pH=2.0的 HNO_3 溶液(既不含有壳聚糖也不含有 Pb^{2+}),调节搅拌速度为 200 r/min ,在跨膜压差为 100 kPa 条件下,贮液罐中的 HNO_3 溶液以恒定的速度流进超滤杯中,同时超滤杯中的溶液也以相同的流速渗透过超滤膜,整个全过滤过程超滤杯中溶液的体积保持不变.重金属 Pb^{2+} 不断被渗透液带出超滤杯,而壳聚糖被超滤膜截留,达到回收的目的.通过对超滤杯中的溶液进行 Pb^{2+} 的物料平衡,可计算出超滤杯中任意时刻 t 剩余的 Pb^{2+} 浓度(c_{iR})^[16]:

$$\frac{c_{iR}}{c_{i0}} = \exp[-N_D S_i] \quad (3)$$

式中, N_D 为全过滤倍数,即收集的渗透液的总体积

除以全过滤过程中超滤杯中溶液的体积; S_i 为 Pb^{2+} 的透过系数, 即滤液与超滤杯中 Pb^{2+} 浓度之比 $(1-R)$.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 Pb^{2+} 截留率的影响

图 2 给出了不同壳聚糖添加量下, pH 值对 Pb^{2+} 截留率的影响. 可以看出, 在没有壳聚糖存在的条件下, 当 pH 值较低时, 膜对 Pb^{2+} 的截留率较低, 这是因为超滤膜孔径相对于 Pb^{2+} 较大, 因而不能有效截留 Pb^{2+} ; 但随着 pH 值的增大, Pb^{2+} 可形成 $Pb(OH)_2$ 沉淀而被超滤膜截留, 表现出当 $pH > 7.0$ 时, 有 96.4% 的 Pb^{2+} 被截留. 当 Pb^{2+} 溶液中添加壳聚糖进行络合-超滤, 超滤膜对 Pb^{2+} 的截留率有明显的增加, 而且 pH 值越大, 对 Pb^{2+} 的截留效果越好.

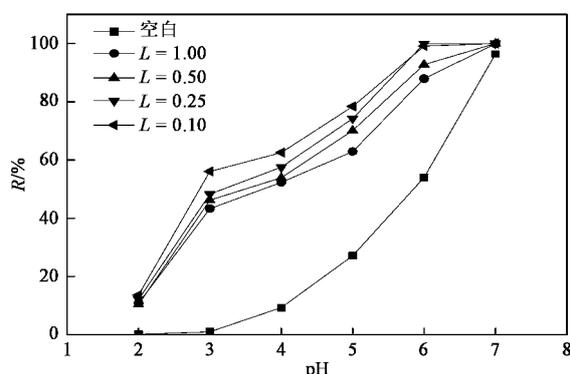
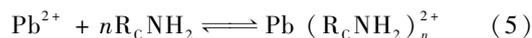


图 2 在不同的壳聚糖添加量下, pH 值对 Pb^{2+} 截留率的影响
Fig. 2 Effect of pH on lead removal at different Pb^{2+} /chitosan ratios

在酸性条件下, 壳聚糖容易与 H^+ 结合, 发生质子化.



同时, 壳聚糖的氨基能与溶液中的 Pb^{2+} 结合形成稳定的络合物, 即:



式中, n 为与一个 Pb^{2+} 结合的未质子化的平均氨基数量.

综合式(4)和(5), 可以得到如下总反应式:



可以看出, 较高的 pH 值有利于式(6)反应的正向进行, 即有利于壳聚糖-铅络合物的形成, 最终有利于超滤膜对 Pb^{2+} 的截留. 由图 2 中也可看出, $pH = 6.0$ 为络合去除 Pb^{2+} 的最适 pH 值, 此时 Pb^{2+} 的去除率都达到 85% 以上.

2.2 Pb^{2+} /壳聚糖装载量比 L 对 Pb^{2+} 截留率的影响

图 3 给出了当 $pH = 6.0$ 时, 壳聚糖投加量对 Pb^{2+} 截留率的影响. 可以看出, 随着壳聚糖投加量的不断增大, 即随着 Pb^{2+} /壳聚糖装载量比 L 不断减小, Pb^{2+} 的截留率不断增加. 当壳聚糖的投加量达到一定值, 即 $L = 0.25$ 时, Pb^{2+} 已几乎达到 100% 的截留. 因此, 选择去除 Pb^{2+} 的最适宜 Pb^{2+} /壳聚糖装载量比为 $L = 0.25$.

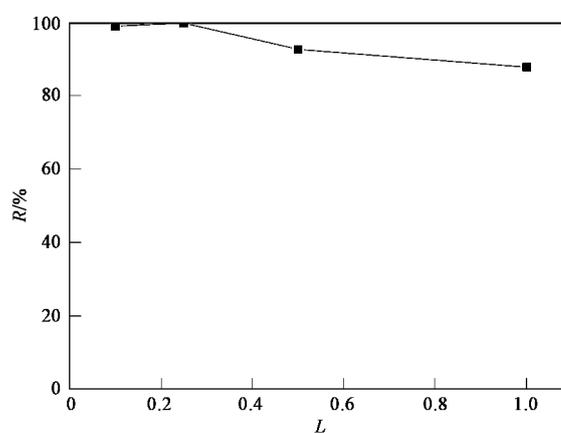


图 3 $pH = 6.0$ 时 Pb^{2+} /壳聚糖装载量比 L 对 Pb^{2+} 截留率的影响

Fig. 3 Effect of Pb^{2+} /chitosan ratio on lead removal at pH 6.0

2.3 离子强度对 Pb^{2+} 截留率的影响

图 4 给出了当 $pH = 6.0$ 、 $L = 0.25$ 时, 在壳聚糖超滤-络合过程中, 离子强度对 Pb^{2+} 截留率的影响. 可以看出, 在没有 $NaCl$ 和 Na_2SO_4 存在的条件下, Pb^{2+} 几乎全部被超滤膜截留. 在添加不同离子强度的 $NaCl$ 和 Na_2SO_4 之后, 膜对 Pb^{2+} 的截留率发生了较大变化, 且同样浓度的不同离子对 Pb^{2+} 截留率的影响不一样. 当溶液中只存在 $NaCl$ 时, 随着 $NaCl$ 浓

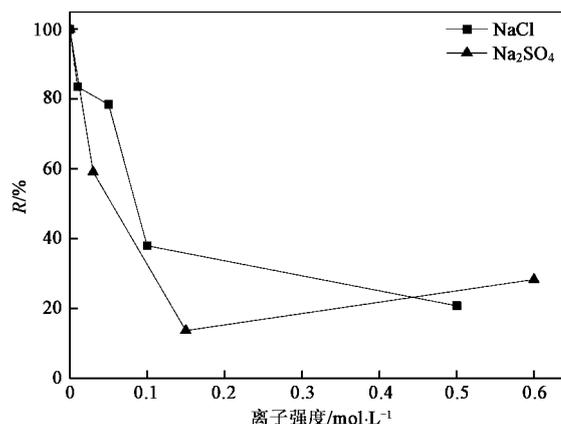


图 4 离子强度对 Pb^{2+} 截留率的影响

Fig. 4 Effect of inorganic salt concentration on the lead removal

度的增大, Pb^{2+} 截留率 R 迅速下降. 这是因为, 离子强度的增大, 导致了双电荷层的压缩, Pb^{2+} 与壳聚糖的结合力降低, 使更多的 Pb^{2+} 处于游离状态而容易透过超滤膜, 从而导致 Pb^{2+} 截留率的降低. 这个结果与 Aoudia 等^[17] 的研究结果基本一致. 当溶液中只添加 Na_2SO_4 时, 随着 Na_2SO_4 浓度的增大, Pb^{2+} 截留率先迅速下降至 14%, 后又缓慢上升. 在 Na_2SO_4 浓度低于 0.05 mol/L 时, Pb^{2+} 截留率的变化情况与溶液中只存在 NaCl 的情况一样, 即随着 Na_2SO_4 浓度的增大, Pb^{2+} 截留率 R 迅速下降; 但当 Na_2SO_4 浓度 > 0.05 mol/L 时, 随着 Na_2SO_4 浓度的继续增大, 溶液中大量的 SO_4^{2-} 与 Pb^{2+} 结合生成直径大的絮体或沉淀, 被超滤膜所截留, 从而导致 Pb^{2+} 截留率缓慢上升.

2.4 Ca^{2+} 对 Pb^{2+} 截留率的影响

图 5 给出了当 $pH = 6.0$ 、 $L = 0.25$ 时, 在壳聚糖超滤-络合过程中, Ca^{2+} 对 Pb^{2+} 截留率的影响. 可以看出, 随着 Ca^{2+} 浓度的增大, Pb^{2+} 截留率 R 迅速下降, 当添加的 Ca^{2+} 浓度超过 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, Pb^{2+} 截留率缓慢下降, 随后逐渐趋于平稳. Ca^{2+} 的加入, 一方面增大了溶液的离子强度, 使得双电荷层压缩, Pb^{2+} 与壳聚糖的结合力降低, 从而导致 Pb^{2+} 截留率的降低; 另一方面, 溶液中存在的大量 Ca^{2+} 还会和 Pb^{2+} 竞争壳聚糖上的氨基, 导致与 Pb^{2+} 络合的壳聚糖量降低, 使更多的 Pb^{2+} 处于游离状态而容易透过超滤膜, 从而导致 Pb^{2+} 截留率的降低.

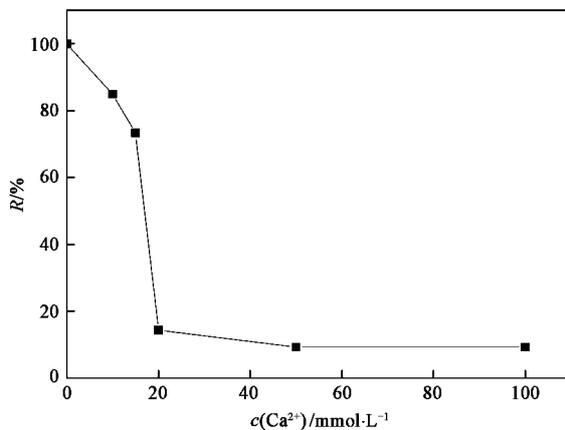


图 5 Ca^{2+} 浓度对 Pb^{2+} 截留率的影响

Fig. 5 Effect of Ca^{2+} concentration on the lead removal

2.5 超滤浓缩时间对膜通量及 Pb^{2+} 截留率的影响

为了使含 Pb^{2+} 溶液的体积尽可能小, 浓缩液中 Pb^{2+} 的质量浓度尽可能大, 即得到的可回用水的量尽可能多, 需要对含 Pb^{2+} 溶液进行尽可能多倍数的

超滤浓缩, 因而有必要讨论浓缩时间对膜通量及截留率的影响. 图 6 给出了在上述超滤实验条件下, 60min 内膜通量及截留率随超滤浓缩时间的变化情况. 可以看出, 在整个过程中, Pb^{2+} 的截留率一直处于较高的水平, 均达到 95% 以上; 随着超滤浓缩的进行, 膜污染逐渐增加, 导致膜通量逐渐下降, 尤其是超滤浓缩初期通量下降严重, 到 40min 之后膜通量仍继续减小, 但逐渐趋于平稳.

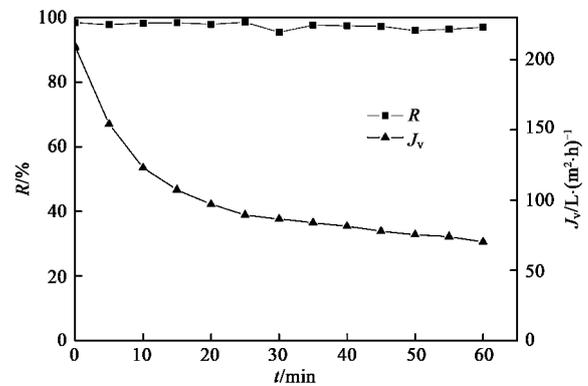


图 6 浓缩时间对膜通量及 Pb^{2+} 截留率的影响

Fig. 6 Effect of concentration time on the permeate flux and the lead removal

2.6 全过滤倍数对膜通量及壳聚糖回收率的影响

为了实现对壳聚糖的回用和重金属铅的回收, 需要对浓缩的壳聚糖-铅溶液酸化解络, 之后再采用全过滤过程对以游离态存在的壳聚糖和 Pb^{2+} 进行分离. 图 7 给出了超滤杯中 Pb^{2+} 浓度及膜通量随全过滤倍数的变化情况, 其中实心圆点符号代表的为实验值, 光滑曲线为根据公式 (3) 得到的超滤杯中任意时刻 Pb^{2+} 浓度的理论值. 可以看出, 在整个全

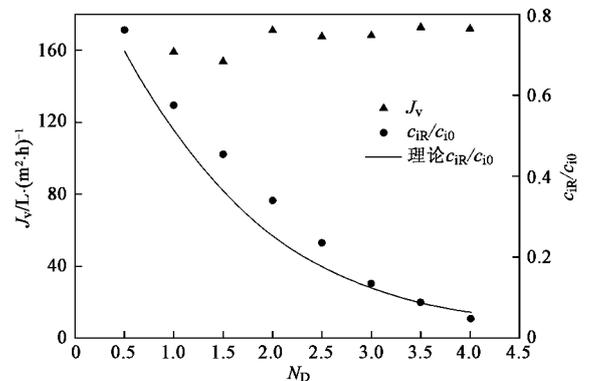


图 7 超滤杯中 Pb^{2+} 的相对浓度和膜通量随全过滤倍数的变化

Fig. 7 Normalized Pb^{2+} concentration and membrane flux as a function of diavolume

过滤过程中,膜通量基本维持不变,这说明膜污染在整个过程中可忽略不计.图7还表明超滤杯中任意时刻 Pb^{2+} 浓度的实验值和由公式(3)得到的理论计算值吻合得很好.可以看出,随着全过滤过程的进行,超滤杯中的 Pb^{2+} 浓度逐渐减少,在全过滤倍数为4时, Pb^{2+} 浓度已降低到超滤杯中初始 Pb^{2+} 浓度的4.69%.公式(3)中 Pb^{2+} 的透过系数采用0.69.在整个全过滤过程中, Pb^{2+} 的透过系数基本保持不变,这说明当 $pH = 2.0$ 时,超滤膜对 Pb^{2+} 的吸附或 Pb^{2+} 在膜孔中的堵塞作用可以忽略不计.

采用以上步骤回收的再生壳聚糖进行络合-超滤去除 Pb^{2+} .超滤的实验条件为:室温环境($25^{\circ}C$), $pH = 6.0$, $L = 0.25$,跨膜压差为100 kPa,搅拌速度为200 r/min,结果发现,再生的壳聚糖对 Pb^{2+} 的截留率为96.2%,与初次使用的壳聚糖的截留效果没有明显差别.这进一步说明对壳聚糖-铅的酸化解络和全过滤超滤过程,能有效地回用壳聚糖.

3 结论

(1) 在一定的壳聚糖投加量下, pH 是决定络合-超滤的关键因素.当 $pH = 6.0$ 、 Pb^{2+} /壳聚糖装量比 $L = 0.25$ 时, Pb^{2+} 几乎被100%去除.

(2) 溶液离子强度和 Ca^{2+} 的增加均对 Pb^{2+} 与壳聚糖的络合不利,从而导致对 Pb^{2+} 去除率的降低.

(3) 在超滤浓缩实验过程中, Pb^{2+} 的截留率基本保持不变,而膜通量不断降低,最后趋于平稳.

(4) 在全过滤回收壳聚糖过程中,膜通量基本不变,超滤杯中的 Pb^{2+} 浓度不断减小,当全过滤倍数为4时, Pb^{2+} 浓度降低到超滤杯中初始 Pb^{2+} 浓度的4.69%.回收的壳聚糖重新用于络合-超滤耦合过程处理溶液中 Pb^{2+} 可达96.2%的去除率,与初次使用的壳聚糖的截留效果没有明显差别.

参考文献:

- [1] Tang D G, Warnken K W, Santschi P H. Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay waters[J]. *Marine Chemistry*, 2002, **78**:29-45.
- [2] 孙铁珩,周启星,李培军.污染生态学[M].北京:科学出版社,2001.
- [3] 徐小清,邓冠强.长江三峡库区江段沉积物的重金属污染特征[J].*水生生物学报*, 1999, **23**(1):1-9.
- [4] 利峰,韦献革.佛山水道底泥重金属污染调查[J].*环境监测管理与技术*, 2006, **18**(4):12-18.
- [5] 陈清敏,张晓军.大宝山铜铁矿区水体重金属污染评价[J].*环境科学与技术*, 2006, **29**(6):64-65,71.
- [6] 周怀东,彭文启.水环境与水环境修复[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [7] 胡必彬.我国十大流域片水污染现状及主要特征[J].*重庆环境科学*, 2003, **25**(6):15-17.
- [8] 顾征帆,吴蔚.太湖底泥中重金属污染现状调查与评价[J].*甘肃科技*, 2005, **21**(12):21-22.
- [9] 成新.太湖流域重金属污染亟待重视[J].*水资源保护*, 2002, (4):39-41.
- [10] 赵璇,吴天宝,叶裕才.我国饮用水源的重金属污染及治理技术深化问题[J].*给水排水*, 1998, **24**(10):22-25.
- [11] 中华人民共和国环境保护部.2007年中国近岸海域环境质量公报[R].北京:2008-06.
- [12] 杨东坡,史志铭,董香萍.壳聚糖的应用现状及前景分析[J].*内蒙古水利*, 2007, (3):167-168.
- [13] 相波,刘亚菲,李义久,等.壳聚糖及其衍生物对重金属吸附性能的研究[J].*工业水处理*, 2004, **24**(5):10-12.
- [14] 郭敏杰,刘振,李梅.壳聚糖吸附重金属离子的研究进展[J].*化工环保*, 2004, **4**(4):262-265.
- [15] Rhazi M, Desbrieres J, Tolaimate A, et al. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers [J]. *Polymer*, 2002, **43**:1267-1276.
- [16] Reis R V, Brake J M, Charkoudian J, et al. High-performance tangential flow filtration using charged membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, **159**:133-142.
- [17] Aoudia M, Allal N, Djennet A, et al. Dynamic micellar enhanced ultrafiltration: use of anionic (SDS)-nonionic (NPE) system to remove Cr^{3+} at low surfactant concentration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, **217**:181-192.