

壳聚糖及其季铵盐强化超滤去除 Cr(VI) 离子的研究

苗晶^{1,2*}, 杜启通², 蔡畅^{1,3}, 董声雄²

(1. 广东膜材料和膜分离省重点实验室, 广州中国科学院先进技术研究所, 广东 广州 511458; 2. 福州大学, 化学工程系, 福建 福州 350002; 3. 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 分别以壳聚糖和壳聚糖季铵盐强化超滤去除 Cr(VI), 研究了料液 pH、操作压力、转载比以及壳聚糖季铵盐接枝率等对截留率和通量的影响。结果表明, 料液 pH 和转载比是影响 Cr(VI) 截留率的主要因素。相同的操作条件下, 采用壳聚糖季铵盐强化超滤效果更优。超滤膜表面形成的亲水性凝胶层影响其通量和截留性能, 由于较好的亲水性, 壳聚糖季铵盐强化超滤可获得较高通量。对 Cr(VI) 的截留率随季铵基团在壳聚糖上接枝率的增大而升高: 当接枝率由 109% 提高至 530%, 对 Cr(VI) 的截留率由 65.2% 提高至 75.5%。

关键词: 壳聚糖; 壳聚糖季铵盐; 凝胶强化超滤; Cr(VI) 去除

中图分类号: X131.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0068-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.017

Removal of Cr(VI) via enhanced ultrafiltration technique with chitosan and quaternized chitosan

MIAO Jing^{1,2*}, DU Qi-tong², CAI Chang^{1,3}, DONG Sheng-xiong²

(1. Guangdong Key Laboratory of Membrane Materials and Membrane Separation, Guangzhou Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 511458, China; 2. Department of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China; 3. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Chitosan and quaternized chitosan are employed to enhance the rejection of Cr(VI) by ultrafiltration membrane. The influences of pH, the operating pressure, the loading ratio and the grafting rate of quaternary ammonium groups on the rejection performances are studied. It suggests that both pH and loading ratio are major factors to influence the rejection to Cr(VI). At the same operating condition, the removal efficiency of ultrafiltration membrane enhanced by quaternized chitosan is better than that enhanced by chitosan. The characteristics of the hydrophilic gel layer on ultrafiltration membrane affects the permeate flux and rejection performances in a certain degree. Due to better hydrophilicity, quaternized chitosan significantly increases the rejection of Cr(VI) and permeate flux of ultrafiltration membrane in comparison with chitosan. The rejection of Cr(VI) is increased significantly with the increase of the grafting rate of quaternized chitosan. The rejection is increased from 65.2% to 75.5% as the grafting rate rises from 109% to 530%, respectively.

Key words: chitosan; quaternary ammonium salt of chitosan; enhanced ultrafiltration with coagulation; removal of Cr(VI)

重金属(如含铬、镍、汞、锌等)废水是对环境污染最严重和对人类危害最大的工业废水之一。中国在实施的《污水综合排放标准》(GB 8978—96)中规定六价铬排放质量浓度 $\leq 0.5 \text{ mg/L}$ ^[1]。因此,含 Cr(VI)废水的治理及再利用成为现代工业的重要课题。

膜分离技术在废水净化及重新利用等领域中起着重要的作用^[2-3]。超滤膜技术具有适宜的截留能力,过程操作压力较低,通量大等特点,但超滤膜本身不能有效截留重金属,故将重金属“绑定”在大尺寸溶质上再以超滤膜截留的方法去除重金属^[4-6]。

强化超滤工艺中,聚合物大分子的选择最为关键,所选聚合物应具有较高分子量,以便与重金属离子结合后分子量较大,便于分离。

壳聚糖(CS)分子中的羟基、胺基可参与多种反应,成为壳聚糖改性的基础^[7]。以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和壳聚糖为原料,通过亚硫酸氢钠-过硫酸铵氧化还原体系引发剂引发接枝共聚反应,生成一种壳聚糖季铵盐(q-CS)。壳聚糖及其季铵盐均满足上述对聚合物选择的要求^[8]。

笔者针对壳聚糖及其季铵盐强化超滤去除废水中 Cr(VI) 离子进行研究,并讨论不同因素对其去除

收稿日期: 2016-05-09

基金项目: 福州大学科研启动基金(826207); 国家自然科学基金(51502045); 深圳基础研究项目(SY494231001, SY494701001, JCYJ20150630114942296); 广东省产学研合作项目(2016B090918048); 广东南沙自贸区国际合作项目(2015GJ002)

作者简介: 苗晶(1973-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向为先进分离膜材料和吸附材料, 通讯联系人, jing.miao@giat.ac.cn。

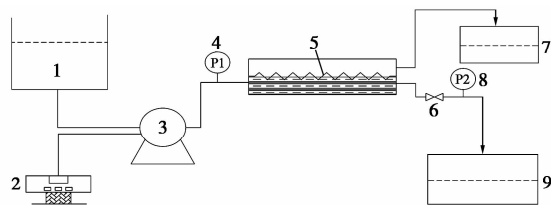
效果的影响。通过对 CS、q-CS 与金属离子在此过程的相互作用以及超滤特性的研究,探索 CS 及 q-CS 强化-超滤过程的机理。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC, 质量分数 $\geq 72\%$), Alfa Aesar 试剂有限公司生产;壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 90\%$), 国药集团化学试剂有限公司生产;亚硫酸氢钠、过硫酸铵等均为分析纯。

红外吸收光谱仪, Nicolet-360 型, 美国 Nicolet 公司生产; X 射线衍射仪(XRD), X'Pert Pro MPD 型, 荷兰 Philips 公司生产;环境扫描电镜(ESEM), XL-30 型, 荷兰 Philips 公司生产, 用于观察所制备的聚砜(PSF)超滤膜的表面形貌;采用错流的超滤膜评价仪(见图1, 厦门溢盛环保科技有限公司生产)评价该工艺对 Cr(VI) 的去除效果。



1—料液槽;2—高压泵的变频器;3—高压泵;4—压力表1;
5—平板膜;6—调节阀;7—渗透液槽;8—压力表2;9—截留液槽

图1 超滤装置流程示意图

1.2 材料的制备

1.2.1 壳聚糖季铵盐

以亚硫酸铵-过硫酸铵为引发剂,在氮气保护下,引发 DMC 接枝壳聚糖。反应过程中,首先是壳聚糖链上葡萄糖胺环上 2,3 位置上的 2 个碳原子中的 1 个被氧化,碳键断裂,在未被氧化的胺基碳上产生初级自由基,再引发 DMC 单体进行聚合^[9],反应方程式如图 2 所示。在恒温水浴(30℃)中,用质量分数为 1.0% 的乙酸溶液溶解壳聚糖,待溶解后加入 DMC,并添加引发剂(时间控制在 20~30 min)。将反应后溶液移至 500 mL 烧杯中,加入丙酮至沉淀完全,而后静置、过滤,得到 q-CS 的粗制产品。用丙酮对粗产品进行抽提后,置于真空干燥箱中干燥得精制壳聚糖季铵盐产品。

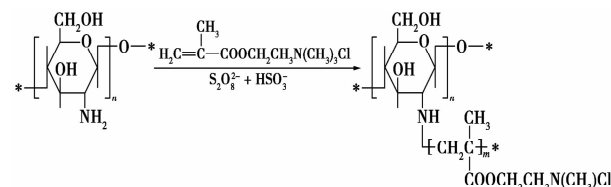


图2 壳聚糖季胺化反应

1.2.2 模拟废水

料液为自配的模拟含 Cr(VI) 废水,即用去离子水和重铬酸钾配成 Cr(VI) 质量浓度为 20 mg/L 的溶液。

(上接第 67 页)

参考文献

- [1] 刘大凡,李晓磊,郭西凤,等.全钒氧化还原液流电池的发展现状[J].无机盐工业,2010,42(8):4-6.
- [2] Joerissen Ludwig, Garche J, FabjanCh, et al. Possible use of vanadium redox-flow battery for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems[J]. Journal of Power Sources, 2004, 127(1):98-104.
- [3] Fabjan C H, Garche J, Harrer B, et al. The vanadium redox-battery: An efficient storage unit for photovoltaic systems[J]. Journal of Electrochimica Acta, 2001, 47(5):825-831.
- [4] 常芳,孟凡明,陆瑞生.钒电池用电解液研究现状及展望[J].电源技术,2006,30(10):860-862.
- [5] 赵平,张华民,周汉涛,等.我国液流储能电池研究概况[J].电池工业,2005,10(2):97-98.
- [6] Mohammadi T, Skyllas Kazacos M. Evaluation of the chemical stability of some membranes in vanadium solution[J]. Applied Chemistry, 1996, 28(1):153-160.
- [7] Tian B, Yan C W, Wang F H. Modification and evaluation of membranes for vanadium redox battery applications[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34(12):1205-1210.
- [8] 杨静翎,金鑫.酸浸法提钒新工艺的研究[J].北京化工大学学报,2007,34(3):255-257.
- [9] 国家能源局.全钒液流电池用电解液测试方法:NB/T 42006—2013[S].北京:中国电力出版社,2013:17-20.
- [10] 段冉.高纯五氧化二钒的制备及偏钒酸铵结晶机理研究[D].长沙:中南大学,2011.
- [11] 廖世明,柏谈论.国外钒冶金[M].北京:冶金工业出版社,1985,61-62.
- [12] 高峰,颜文斌,李佑稷.偏钒酸铵的制备及沉钒动力学[J].硅酸盐学报,2011,39(9):1423-1427.
- [13] 邓樟栩,叶宇玲,杨虎.利用制钒废水中回收的含钒渣渣制备多钒酸铵的工艺研究[J].化工技术与开发,2012,41(4):15-17.
- [14] 陈亮.pH值和温度对酸性铵盐沉钒沉钒影响研究[J].稀有金属,2010,34(6):924-929.
- [15] 王金超,陈厚生.多聚钒酸铵沉淀条件的研究[J].钢铁钒钛,1993,14(2):28-32. ■

1.2.3 聚砜超滤膜

采用浸没沉淀相转化法制备聚砜超滤膜。一定量的聚砜、PEG600、DMAC 在 60℃ 下强力搅拌,直至聚合物铸膜液变得均匀透明。铸膜液静置至完全脱泡后,倒在玻璃板上,在 20℃ 的条件下用刮刀均匀刮制成膜状后移至去离子水中凝胶沉淀,使其成膜。该实验自制的平板聚砜膜可分为系列 a、b 两类:系列 a 类配方各成分质量分数为:聚砜:14%, PEG600:4%, DMAC:82%;系列 b 类配方各成分质量分数为:聚砜:15%, PEG600:4%, DMAC:81%。

1.3 材料表征

将精制的壳聚糖季铵盐样品与 KBr 粉末混合涂于 NaCl 盐片,置于红外吸收光谱仪光路中,在 4 000 ~ 400 cm^{-1} 范围内扫描得到红外光谱。利用 XRD 对 CS、q-CS 进行连续扫描, 2θ 扫描范围为 4.9° ~ 90.0°,扫描步长为 0.012 9°,可以获得二者衍射峰的峰位,总结 CS 与 q-CS 在微晶结构上的差异,确定 CS 在接枝反应前后无序性、结晶度的变化情况。采用 ESEM 对自制超滤膜进行形貌表征。

1.4 超滤效果的评价

接枝率:

$$G = [(W_2 - W_1)/W_1] \times 100\% \quad (1)$$

其中: W_1 、 W_2 分别为壳聚糖、精制壳聚糖-甲基丙烯酸酰氧乙基三甲基氯化铵接枝共聚物的质量。

渗透通量:

$$J_i = Q_i/A \quad (2)$$

式中: J_i 为渗透通量, $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; Q_i 为流量, m^3/h ; A 为膜面积。

截留率:

$$R = 1 - C_p/C_0 \quad (3)$$

式中: R 为截留率,即超滤膜对溶液中物质的截留百分比; C_0 为进料液中物质的浓度; C_p 为渗透液中物质的浓度。

以充分络合的 Cr(VI)-CS、Cr(VI)-q-CS 体系为原料液进行超滤。渗透液、截留液均返回料液槽中并定量取样分析渗透液中重金属 Cr(VI) 浓度。采用控制变量法,人为控制自制聚砜超滤膜 a、b 在不同 pH、操作压力、装载比(聚合物质量与金属离子质量比)等条件下分别进行实验,考察这些因素对超滤膜渗透通量和截留率的影响,进而获得 CS、q-CS 对 Cr(VI) 的选择性去除效果的差异及各个因素的影响情况,优化实验过程的工艺参数。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

q-CS 的红外光谱如图 3 所示,与已知的 CS 红外图相比较发现:3 445 cm^{-1} 附近峰较强,峰位也发生偏移,这说明氢键强度发生变化,键位发生迁移;1 730 cm^{-1} 为明显的羰基吸收峰,是接枝单体中的 —CO—;谱图中伯胺的 N—H 弯曲振动引起的中强吸收峰减弱,而在 1 482 cm^{-1} 处出现甲基的 C—H 弯曲振动强吸收峰,氢键作用减弱,1 157 cm^{-1} 处氧桥的反对称振动变强,出现较强的吸收峰,在 952 cm^{-1} 处出现较强的峰为 C—CH₃ 的摇摆吸收峰。q-CS 中氢键减弱且引入的季铵盐也含有 —CH₃,从此角度也可得知,壳聚糖与 DMC 发生接枝共聚反应。

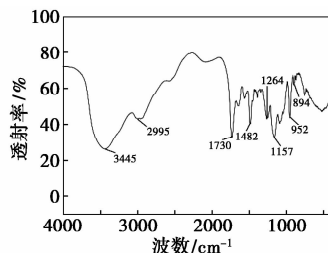


图 3 q-CS 的红外光谱

2.2 XRD 表征

CS 在发生化学或物理反应后,由于氢键的断裂使得其微晶结构发生较明显的变化,如图 4 所示。从图 4 可知,CS 在 $2\theta = 20^\circ$ 有 1 个较强的衍射峰,在 $2\theta = 11^\circ$ 有 1 个较弱的衍射峰。这是由于 CS 分子中的氢键使得其分子中存在一定的晶形结构。q-CS 在 $2\theta = 11^\circ$ 的峰消失,在 $2\theta = 20^\circ$ 的峰有不同程度的变小,说明 CS 中的氨基、羟基发生了反应,使 CS 分子链节间形成的氢键强度减弱,无序性增强,结晶度降低。

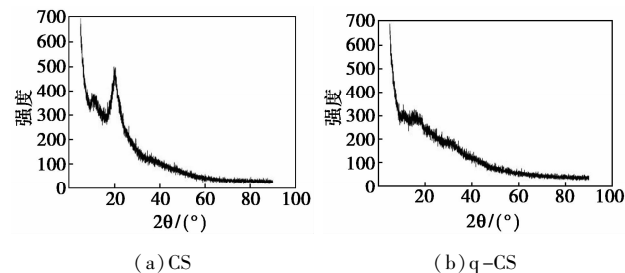


图 4 XRD 谱图

2.3 超滤膜的形貌表征

聚砜超滤膜断面的形貌表征如图 5 所示。由图 5 可知,最上部的皮层相对致密,具有分离功能的

区域。其下为指状孔结构,从表面至底层指状孔贯穿整个截面,且连通度较好。从图中可估算出致密层厚度在 2~5 μm 之间,初生态膜在空气中的滞留时间将影响致密层的厚度。

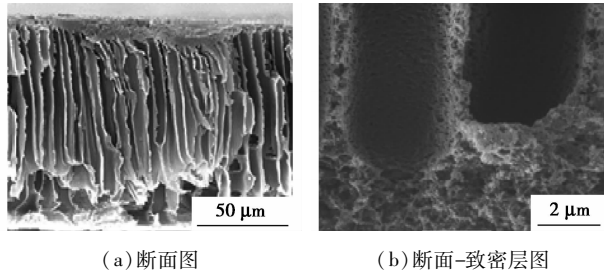


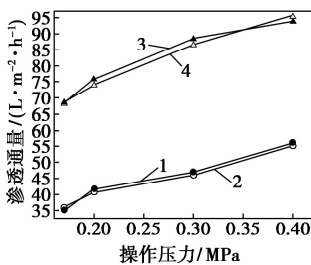
图5 聚酰胺超滤膜断面致密层图

2.4 混凝强化超滤的影响因素

以 CS 和 q-CS 强化超滤去除废水中 Cr(VI) 离子,探讨各工艺参数(pH、操作压力、装载比)对 Cr(VI) 离子截留率的影响,找出最佳的工艺参数。该部分实验数据图中的量包括:CS—系列 a 类膜、CS—系列 b 类膜、q-CS—系列 a 类膜、q-CS—系列 b 类膜,随某个影响因素的变化趋势分别用曲线 B、C、D、E 表示。

2.4.1 操作压力对强化超滤的影响

渗透通量与操作压力(0.1~0.4 MPa)的关系如图6所示。在实验过程中,任何一个压力所对应的 q-CS 渗透通量均高于 CS,差值为 30%~40%,即 q-CS 的渗透优势是不可忽略的,这与 q-CS 的低黏度、高亲水性等有关。



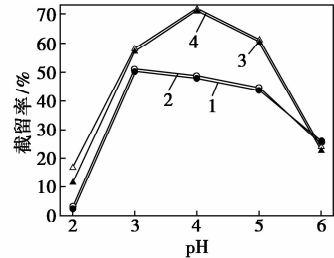
1—B;2—C;3—D;4—E

图6 操作压力对渗透通量的影响

2.4.2 pH 对强化超滤的影响

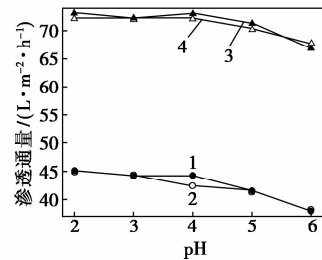
配置 CS 溶液质量浓度为 400 mg/L,装载比 L 为 20,操作压力为 0.3 MPa。截留率、渗透通量与 pH 的关系分别如图7、图8所示。料液 pH 在 3~4 范围内,Cr(VI) 去除率较高,与文献中报道一致^[10]。在 pH 小于 3 或大于 4 时,截留率变小。酸浓度越大,溶剂与吸附质之间相互作用增大,使吸附剂固体表面与液相吸附质的相互作用减小,即吸附剂-吸附质相互作用能减小,导致 Cr(VI) 截留率变小。保

持其他条件不变,换用接枝率为 350% 的 q-CS 溶液。料液 pH 在 3~5 时,Cr(VI) 去除率较高,由于 2 种络合吸附材料所涉及强化超滤的原理相同,在 pH 取其他值的情况下去除率低的原因与 CS 一致。二者相比较得出,实验操作中使用 q-CS 强化超滤去除离子可获得较好的截留效果。相同条件下,截留率可提高 10%,最高相差 20%。



1—B;2—C;3—D;4—E

图7 截留率与 pH 的关系图



1—B;2—C;3—D;4—E

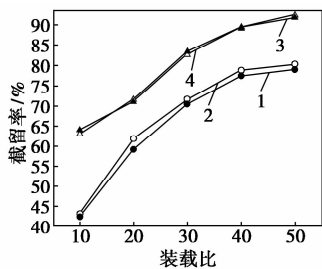
图8 渗透通量与 pH 值的关系图

渗透通量在实验选用的 pH 范围内变化不大。随实验进行时间延长,渗透通量减少,主要原因是:超滤过程中,CS 在膜表面聚集,形成凝胶层,有的 CS 絮体进入膜孔,造成阻塞,渗透通量迅速下降。与 CS 强化超滤过程相比,q-CS 渗透通量有很大提高,这是因为改性后所得的 q-CS 亲水性较好,其水溶液黏度较低。

2.4.3 装载比对强化超滤的影响

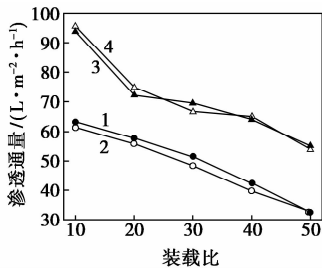
将溶液 pH 调整到 4,装载比对强化超滤的影响如图9、图10所示。由图9可知,随装载比的增加,截留率增大,渗透通量下降。CS 浓度增加,其吸附位点增加,形成的 Cr(VI)-CS 大尺寸络合物增加。同样地,q-CS 浓度增加,其吸附位点增加,形成的 Cr(VI)-q-CS 大尺寸络合物也增加。络合物的增加都会使得 Cr(VI) 离子的截留率提高,但当装载比增加到一定值后,截留率提高并不明显。

从图10可知,装载比增加会提高溶液黏度,导致渗透通量迅速下降,且渗透通量随装载比的增长下降的较快。CS 或 q-CS 都不可用量过高,通常装



1—B;2—C;3—D;4—E

图9 截留率与装载比的关系图



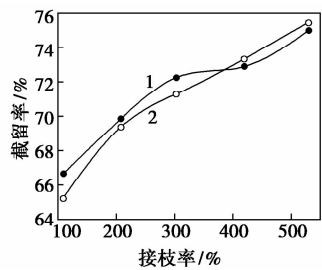
1—B;2—C;3—D;4—E

图10 渗透通量与装载比的关系图

载比应在20~40之间,这样在保证较高截留率的同时,可获得较好通量。

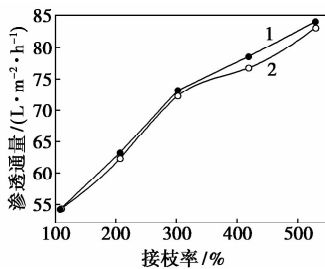
2.4.4 接枝率对强化超滤的影响

控制pH等参量不变(同2.4.3),对接枝率的大小所造成的影响进行探究。实验结果如图11、图12所示。由图11可知,CS接枝率增加,截留率增大。



1—B;2—C

图11 截留率与接枝率的关系图



1—B;2—C

图12 渗透通量与接枝率的关系图

q-CS相对CS的强化超滤,效果提升明显,使得其对应的截留率增加明显。与CS相比,q-CS溶液黏度较小,且接枝率增加,聚合物上的支链增长,其所带电荷增加,在膜表层形成不同的溶胶层,使得渗透通量随接枝率增大而正向增加。

3 结论

利用CS和q-CS混凝强化超滤去除Cr(VI)时,平板聚酰胺a、b对截留率、渗透通量的改变不明显,因参量改变所对应的变化趋势相同。运用控制变量法探究pH、操作压力、装载比、q-CS接枝率等对超滤参数截留率和渗透流量的影响。结果得出:操作压力主要影响渗透通量;q-CS和CS均可强化超滤去除 CrO_4^{2-} ,q-CS的作用明显优于CS;装载比高会严重减小料液的渗透通量,但对截留率的提升效果显著;黏度低、亲水性强和特殊的溶胶层使得q-CS的渗透通量明显优于CS。通过该方法制备的q-CS,操作简单,接枝率高,在选择适当的工艺参数、实验条件后可以达到较为理想的去除Cr(VI)离子的效果。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家技术监督局,GB 8978—1996. 中华人民共和国国家标准污水综合排放标准[S]. 北京:中国标准出版社,1998.
- [2] Singh R. Hybrid membrane systems for water purification elsevier [M]. UK: Oxford,2006.
- [3] Yoon J, Amy G, Chung J, et al. Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes[J]. Chemosphere,2009,77:228-235.
- [4] Perry E S. Progress in separation and purification[M]. New York: Interscience Publishers-John Wiley and Sons,1968.
- [5] 曲云欢,曾光明,黄瑾辉,等. 胶团强化超滤在处理重金属离子废水中的应用[J]. 水处理技术,2006,31(8):9-13.
- [6] Llanos J, Perez A, Canizares P. Copper recovery by polymer enhanced ultrafiltration (PEUF) and electrochemical regeneration [J]. J Membrane Sci,2008,323:28-36.
- [7] Cai Z S, Song Z Q, Shang S B, et al. Study on the flocculating properties of quaternized carboxymethyl chitosan[J]. Polym Bull,2007,59:655-665.
- [8] Rivas B L, Aguirre M D C, Pereira E. Cationic water-soluble polymers with the ability to remove arsenate through an ultrafiltration technique[J]. J Appl Polym Sci,2007,106:89-94.
- [9] 李涛. 季铵盐改性壳聚糖及其在水处理中的应用研究[D]. 济南:山东大学,2006.
- [10] Rojas G, Silva J, Flores J A, et al. Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan[J]. Sep Purif Technol,2005,44:31-36. ■