

络合-超滤技术处理含镉废水

邱运仁, 郜国英, 刘 敏

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 用丙烯酸-马来酸共聚物(PMA-100)作络合剂采用络合-超滤技术处理模拟含镉(Cd^{2+})废水, 研究聚合物/金属离子质量比(P/M)、溶液 pH、盐浓度、操作压力(TMP)和运行时间等对镉离子截留率和膜通量的影响。结果表明: 在一定 P/M 下, pH 在 3~7 范围内, 适当提高溶液 pH 值有利于镉离子的截留; 在一定 pH 条件下, 镉离子截留率 R 随 P/M 的增加而增加; 当 pH=5.8、P/M=6 时, 镉离子的截留率可达 99%以上; 溶液 pH 值在 3~7 范围内时, NaCl 和 Na_2SO_4 的存在使镉离子的截留率有所降低。当溶液 pH<5.8 时, 酒石酸钾钠的存在使 Cd^{2+} 的截留率有所下降。

关键词: 络合; 超滤; 丙烯酸-马来酸共聚物; 废水处理

中图分类号: TQ 028.8; X703.1

文献标志码: A

Removal of cadmium from wastewater by complexation-ultrafiltration process

QIU Yun-ren, GAO Guo-ying, LIU Min

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The treatment of wastewater containing cadmium ions by complexation-ultrafiltration was studied using copolymer of acrylic acid-maleic acid as the complexing agent. The effects of mass ratio of polymer to metal (P/M), pH, concentration of the added salt, transmembrane pressure (TMP) and processing time on retention(R) of cadmium ions and permeate fluxes were investigated. The results indicate that the retention of cadmium ions depends strongly on pH and increases with the increase of pH at a certain P/M, and increases with the increase of P/M value under a certain pH value. The retention can reach over 99% at pH of 5.8 and P/M of 6. The retention of cadmium ion decreases slightly with the increase of sodium chloride and sodium sulfate concentration at pH of 3~7, and decreases with the addition of seignette salt at pH less than 5.8.

Key words: complexation; ultrafiltration; acrylic acid-maleic acid copolymer; wastewater treatment

镉对人体危害大, 它可通过食物链在人体蓄积, 或者直接作用于人体引发急、慢性镉中毒。镉工业飞速发展使含镉废水的量剧增^[1]。对含镉废水传统的处理方法有化学沉淀法、离子交换法、结晶、液-液萃取法和吸附法等^[2], 但均具有处理成本高、易造成二次污染等缺点。络合-超滤技术处理重金属废水是一种很有前途的方法, 它可以实现重金属的回收和废水

的回用。它是利用基于含氮、硫、磷和羰基功能团的水溶性聚合物及它们的衍生物能与大多数的重金属离子络合, 选用切割相对分子质量小于聚合物的相对分子质量的膜, 通过截留聚合物与金属离子形成的络合物以实现重金属离子的截留, 而未络合的离子可以透过膜, 从而实现重金属分离^[3-4]。CORNELIU 等^[4]用聚乙烯亚胺络合剂用络合-超滤处理含 65 mg/L 的

钴废水,在 $\text{pH}=6.84$, $\text{P/M}=5.88$ 下,钴去除率达96.65%。TRIVUNAC 和 STEVANOVIC^[5]考察二乙基氨基纤维素对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的络合,优化条件下 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的截留率达到95%和99%以上;SEZIN 和 LEVENT^[6]以聚乙烯亚胺(PEI)作络合剂处理含 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 废水,优化条件下截留率都接近100%;曾坚贤^[7]则考察聚丙烯酸钠(PAAS)对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 的络合效果,在较高 P/M 下可实现重金属离子的完全截留。络合-超滤过程聚合物的选取很重要,聚丙烯酸及其钠盐因其含有对金属离子具有较强的络合能力的亲水性的羧基官能团而应用较多,PAAS的结构简式为 $[-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{COONa})]_n-$,丙烯酸-马来酸共聚物(PMA-100)含有羧基官能团且PMA-100重复单元中的羧基官能团量多于PAAS重复单元中的羧基官能团量,相对分子质量较大、容易被超滤膜截留,同时具有较好的水溶性,且价格较便宜,因此,它是较为理想的可用于络合-超滤过程的聚合物,但目前尚缺乏对用丙烯酸-马来酸共聚物用于络合-超滤工艺的报道。

本文作者研究用丙烯酸-马来酸共聚物PMA-100作络合剂采用络合-超滤处理含镉废水,研究聚合物/金属离子质量比(P/M)、溶液 pH 、盐浓度、操作压力(TMP)和运行时间等对镉离子截留率和膜通量的影响,为实现工业上络合-超滤技术处理重金属废水的提供指导。

1 实验

1.1 实验装置与材料

中空纤维超滤膜为天津膜天膜工程技术有限公司生产,主要参数如表1所列;PHS-3C型精密 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;AA-670型原子吸收分光光度计,日本岛津株式会社;PAM-100,结构简式为 $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})]_n-[\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}(\text{COOH})]_m-$,平均相对分子质量为 5×10^4 ,沈阳新奇日化有限公司;氯化镉,AR,中国医药上海化学试剂站生产。实验装置流程示意图如图1所示。

表1 中空纤维超滤膜的主要参数

Table 1 Main parameters of hollow fiber ultrafiltration membrane

Model	Material	Relative molecular mass cut-off	Membrane area/ m^2	Inside diameter/ mm	Outside diameter/ mm	Effective length/ mm
UEIP-503	Poly (ether sulfone)	20×10^3	0.3	0.8	1.2	260

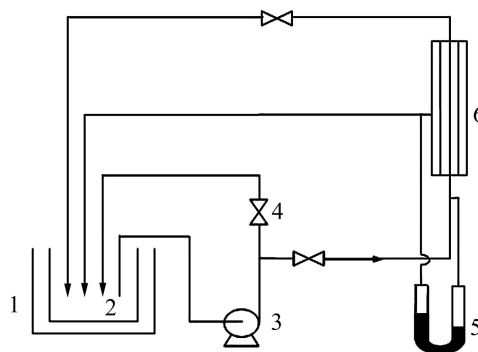


图1 实验装置示意图

Fig.1 Scheme of experimental apparatus: 1—Thermostatic water bath; 2—Reservoir; 3—Pump; 4—Valve; 5—Mercurial nanometer; 6—Membrane module

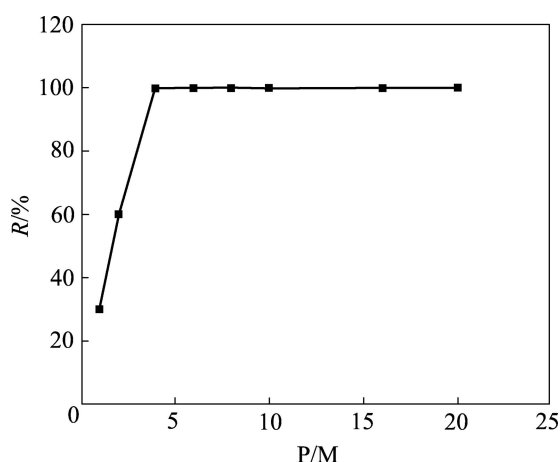
1.2 实验方法

模拟含 Cd^{2+} 废水用 CdCl_2 配制。将适量的PMA-100添加到配制好的含镉废水中,充分混合后,静置30 min,然后进行超滤实验,料液全循环30 min,系统运行稳定后取样,试验过程中渗透液和浓缩液都返回料液槽,以保持原料液组成不变。外加盐浓度的影响:在一定 pH 条件下,将含 Cd^{2+} 10 mg/L和PMA-100 60 mg/L的络合体系于超滤装置中运行至稳定,再将低价盐(如 NaCl)加入料液罐,运行1 h后测定渗透液 Cd^{2+} 浓度。研究低分子量竞争络合剂酒石酸钾钠的影响时,采用酒石酸钾钠的浓度为5 g/L。溶液 pH 值以PHS-3C型精密 pH 计测定, Cd^{2+} 以直接吸入火焰原子吸收分光光度法检测^[8]。

2 结果与讨论

2.1 聚合物/重金属离子质量比(P/M)对重金属截留率的影响

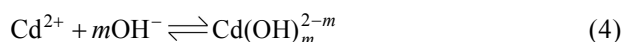
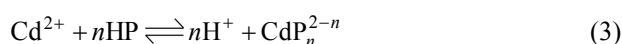
P/M 是络合-超滤技术的运行成本的决定性因素之一。在操作压力(TMP)为40 kPa、溶液 $\text{pH}=5.8$ 、 Cd^{2+} 质量浓度为10 mg/L的条件下,考察了 P/M 值对截留率(R)的影响,其结果如图2所示。由图2可知,随着

图2 P/M对Cd²⁺截留率的影响Fig.2 Effect of P/M on rejection rate of Cd²⁺

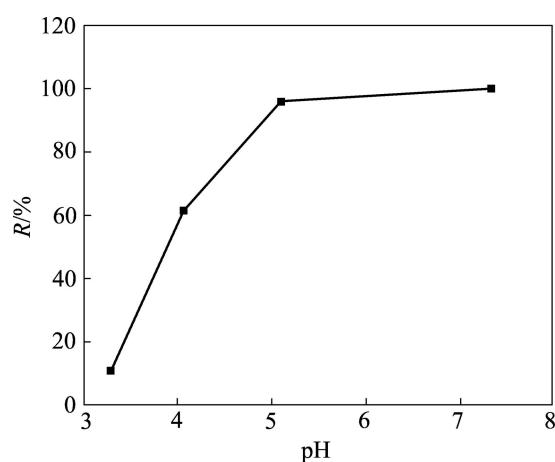
P/M 的不断增大, 镉金属离子的截留率 R 不断增加。但当 PMA-100 的添加量达到 $P/M=6$, 镉离子截留率接近 100%。这是因为 P/M 值较低, 聚合物络合位 COO^- 被全部占据, 过量镉离子不能被捕获而透过超滤膜, 截留率较低; 随着 P/M 值的增大, 聚合物络合位 COO^- 增多, 截留率迅速增加, 当 P/M 增大到某一临界值后, 聚电解质络合位 COO^- 相对过剩, R 接近 100%, 再增大 P/M 值, R 不变^[9]。因此, PMA-100 对 Cd^{2+} 最佳质量比为 6。

2.2 溶液 pH 值对金属离子截留率的影响

溶液 pH 值对金属离子的截留率影响显著, 在 TMP 为 40 kPa、 Cd^{2+} 浓度为 10 mg/L、 $P/M=6$ 的条件下, 研究 pH 值对 PMA-100 络合 Ni^{2+} 的影响, 其结果如图 3 所示。随着溶液 pH 从 3 增加到 7, 体系的截留率 R 升高。溶液中可能存在的反应有: 络合位 $-\text{COO}^-$ (以 P^- 表示) 质子化反应、金属离子与游离络合位反应、金属离子与质子络合位置换反应及生成金属氢氧化物反应等, 可用下列平衡表示:



由式(1)和(2)可知, Cd^{2+} 与络合位的络合过程是 Cd^{2+} 与 H^+ 的竞争过程^[10], 虽然 Cd^{2+} 能置换质子化络合位而形成金属络合物(见式(3)), 但只有在较高 pH 值条件下, 这一反应才能发生, 当 pH 值降低, H^+ 浓度不断增大, 有利于式(1)向右进行, 使得络合位质子化程度升高, 故式(2)反应困难, 导致游离 Cd^{2+} 浓度增大,

图3 pH对Cd²⁺截留率的影响Fig.3 Effect of pH on rejection rate of Cd²⁺

截留率 R 下降。当 pH 值增大时, H^+ 浓度减小, 式(1)反应易向左进行, 游离络合位浓度升高, 使得 Cd^{2+} 络合程度增大, Cd^{2+} 截留率(R)升高^[11]。由图 3 可知, 当 $\text{pH}=5.8$ 、 $P/M=6$ 时, Cd^{2+} 截留率为 99.8%。考虑聚合物用量及截留效果, 选择最佳操作条件为 $\text{pH}=5.8$ 、 $P/M=6$ 。

2.3 盐浓度对金属离子截留率的影响

实际废水中常含有其它盐, 在一定程度上影响金属离子的截留率。在 TMP 为 40 kPa、 Cd^{2+} 浓度为 10 mg/L、 $P/M=6$ 时, 考察了不同 pH 值下 NaCl 和 Na_2SO_4 浓度对 Cd^{2+} 截留率 R 的影响, 其结果如图 4 和 5 所示。溶液 pH 在 3~7 范围内, NaCl 和 Na_2SO_4 的存在使金属离子的截留率均有不同程度的下降。这是因为在水溶液中, Na^+ 和 Cd^{2+} 竞争置换聚合物 PMA-100 羧基 ($-\text{COOH}$) 中的 H^+ , 当 Na^+ 浓度较高时, 不利于 Cd^{2+} 与络合位的络合, 导致游离 Cd^{2+} 浓度增大, Cd^{2+} 截留率下降; 水溶液中的聚合物 PMA-100 高度离子化, 羧基 $-\text{COO}^-$ 间相互排斥, 分子链舒展^[12], 利于 Cd^{2+} 和聚合物的接触, Cd^{2+} 的截留率较高。如果水溶液中存在其它低价盐(如 NaCl 和 Na_2SO_4 等), Na^+ 部分渗入聚合物中而遮蔽了有效电荷, 抑制了 $-\text{COO}^-$ 的互相排斥作用, 强化 PMA-100 分子链的蜷曲作用, 导致 PMA-100 分子尺寸缩小, 缩减了 PMA-100 的有效半径^[13], 不利于 PMA-100 络合 Cd^{2+} , 导致游离 Cd^{2+} 浓度增大, Cd^{2+} 截留率下降。

2.4 酒石酸钾钠对金属离子截留率的影响

由于酒石酸钾钠能与许多重金属离子络合, 在印刷电路板工业用作还原剂和电镀工业用作络合剂等, 以上实际废水中常含有酒石酸钠钾。因此, 在模拟废水

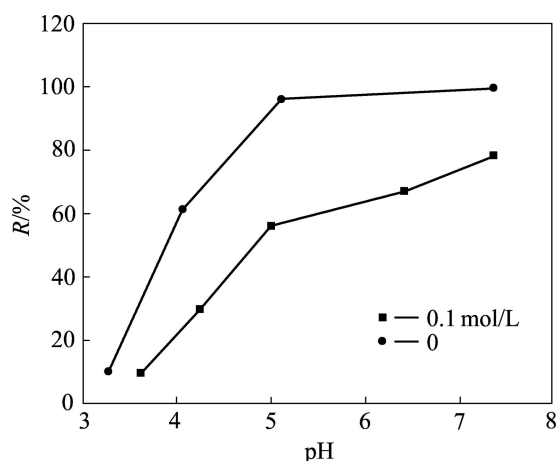
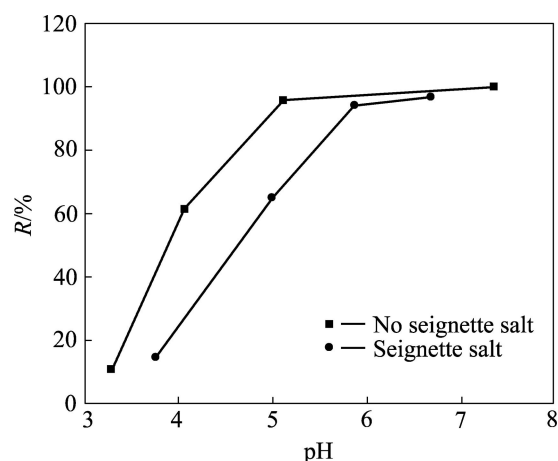
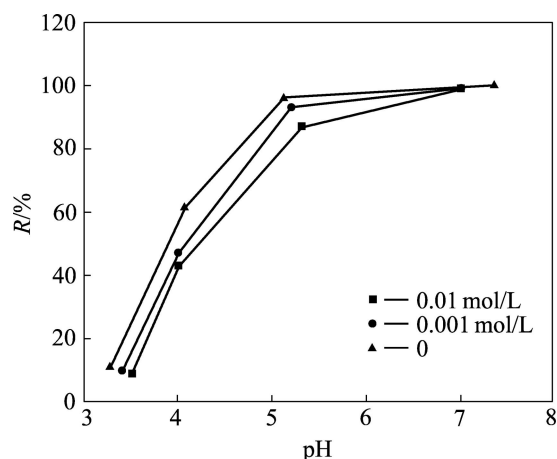
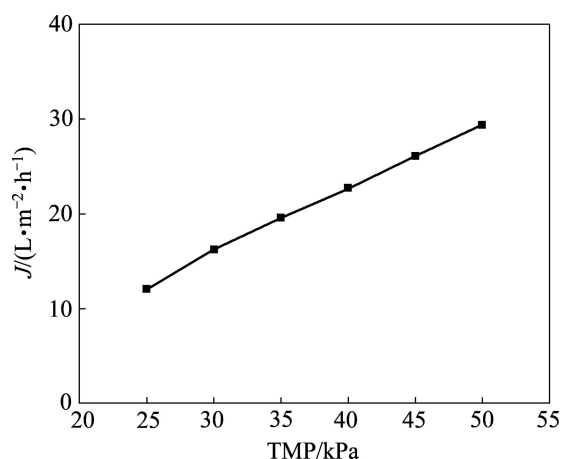
图4 NaCl浓度对 Cd^{2+} 截留率的影响Fig.4 Effect of NaCl concentration on rejection rate of Cd^{2+} 图6 竞争络合剂对 Cd^{2+} 截留率的影响Fig.6 Effect of competitive complexing reagent on rejection rate of Cd^{2+} 图5 Na_2SO_4 浓度对 Cd^{2+} 截留率的影响Fig.5 Effect of Na_2SO_4 concentration on rejection rate of Cd^{2+} 

图7 操作压力对膜通量的影响

Fig.7 Effect of TMP on permeate flux

中选用酒石酸钾钠作竞争络合剂。选用酒石酸钾钠为竞争络合剂,质量浓度是5 g/L,当TMP为40 kPa、 Cd^{2+} 浓度为10 mg/L、P/M=6时,考察酒石酸钾钠的存在对 Cd^{2+} 的 R 的影响,其结果如图6所示。含羧基官能团的酒石酸钾钠能有效络合金属离子,但相对分子质量较低,能透过超滤膜,导致镉金属离子 R 下降。在 $\text{pH}>5.8$ 时,酒石酸钾钠几乎不与PMA-100争夺 Cd^{2+} ,截留率 R 基本不变;在 $\text{pH}<5.8$ 时,酒石酸钾钠的存在对 Cd^{2+} 的截留率影响较大,可见,在酒石酸钾钠存在的情况下,可通过增大 pH 值来获得高截留率,当P/M=6和酒石酸钾钠存在的情况下,选取 $\text{pH}=6.5$ 为宜。

2.5 操作压力对膜通量的影响

在溶液 Cd^{2+} 浓度为10 mg/L、P/M=6和 $\text{pH}=5.8$ 时,考察操作压力(TMP)对渗透通量 J 的影响如图7所示。由图7可看出, J 随压力的增加而增加,且近似呈线

性关系,说明在该条件下没有形成凝胶层,膜过程污染阻力没有明显增加,所以,渗透通量随着操作压力的增加而增加。考虑能耗和所用中空纤维膜的情况,选取40 kPa作为操作压力。

2.6 运行时间对膜通量的影响

当 Cd^{2+} 浓度为10 mg/L、P/M=6、 $\text{pH}=5.8$ 时,在TMP为40 kPa时,考察不同料液温度下运行时间 t 对膜通量 J 的影响,其实验结果如图8所示。图8中,在一定温度下,开始20 min内,膜通量下降较快, J 值最大下降率约为8%,可见络合体系对超滤膜污染程度较低,经过20 min稳定,然后 J 趋于平衡,这主要是膜污染积累至不变的结果^[14];随着体系温度的升高, J 出现微增,产生这种现象是由于体系温度升高,水的粘度降低,膜渗透性能增加,因而 J 有所升高^[15]。

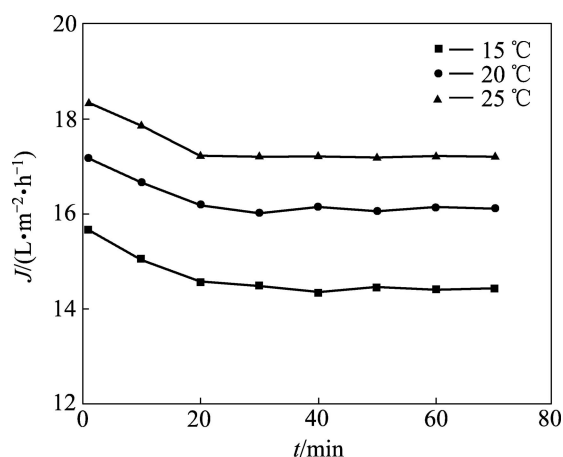


图 8 不同料液温度下操作时间对膜通量的影响

Fig.8 Effect of processing time on permeate flux at different solution temperatures

3 结论

1) 在一定 P/M 下, pH 值显著影响 Cd^{2+} 的截留效果, 溶液 pH 值从 3 增大到 7 时, Cd^{2+} 的截留率 R 随着 pH 值的增加而增加。当 $\text{P/M}=6$, $\text{pH}>5.8$ 时, Cd^{2+} 可实现完全截留。

2) 在一定 P/M 范围内, 截留率 R 随 P/M 值的增大而增大; 当 P/M 值大于临界值时, 截留率 R 达到最大并趋于稳定。

3) 当溶液中存在 NaCl 和 Na_2SO_4 时, Cd^{2+} 的截留率 R 有所减小; 当溶液 $\text{pH}<5.8$ 时, 酒石酸钾钠的存在使 Cd^{2+} 的截留率有所下降。

4) 用 PMA-100 作络合剂, 络合重金属离子所需 P/M 小, 且膜过程污染较低, 是一种较理想的络合剂。

REFERENCES

[1] 郭朝晖, 宋杰, 肖细元, 黄虹, 苗旭峰. 有色矿冶区污染蔬菜土壤中重金属活性[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2009, 40(1): 12-18.
GUO Zhao-hui, SONG Jie, XIAO Xi-yuan, HUANG Hong, MIAO Xu-feng. Availability of heavy metals in contaminated vegetable soils from the vicinity of non-ferrous metals mining and smelting areas[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2009, 40(1): 12-18.

[2] OSCAR P, TOHJI O, KAZUYUKI T, YOSHIKI U. Theory and practice of the removal of heavy-metal ions by their precipitation as ferrite-type compounds from aqueous solution at ambient temperature[J]. Metallurgical Review of MMIJ, 2001, 17(2): 137-179.

[3] AROUA M K, ZUKI F M, SULAIMAN N M. Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced

ultrafiltration[J]. J Hazard Mater, 2007, 147(3): 752-758.

- [4] CORNELIU C, GRAZYNA Z T, AGNIESZKA J. Removal of cobalt ions from aqueous solutions by polymer assisted ultrafiltration using experimental design approach. Part 1: Optimization of complexation conditions[J]. J Hazard Mater, 2009, 169(1/3): 599-609.
- [5] TRIVUNAC K, STEVANOVIC S. Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted ultrafiltration[J]. Chemosphere, 2006, 64: 486-491.
- [6] SEZIN I, LEVENT Y. Effect of ionic strength on the complexation of polyethyleneimine (PEI) with Cd^{2+} and Ni^{2+} in polymer enhanced ultrafiltration (PEUF)[J]. Desalination, 2006, 200(1/3): 288-289.
- [7] 曾坚贤. 络合-超滤耦合新技术及过程模拟研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006.
ZENG Jian-xian. A novel coupling technology of complexation-ultrafiltration and its models[D]. Changsha: Central South University, 2006.
- [8] GB/T 20975.6—2008, 镉含量的测定火焰原子吸收光谱法[S]. GB/T 20975.6—2008, Determination of cadmium content-Flame atomic absorption spectrometric method[S].
- [9] SIYANYTSYA V, KOCHKODAN V, GONCHARUK V. Natural organic matter removal from water by complexation-ultrafiltration[J]. Desalination, 2008, 223(1/3): 91-96.
- [10] 陈桂娥, 张海滨, 许振良. 络合-超滤耦合过程处理含锡工业废水[J]. 膜科学与技术, 2009, 29(1): 69-72.
CHEN Gui-e, ZHANG Hai-bin, XU Zhen-liang. Treatment of industrial wastewater containing tin using complexation-ultrafiltration coupling process[J]. Membrane Science and Technology, 2009, 29(1): 69-72.
- [11] 曾坚贤, 叶红齐. 络合-超滤耦合技术处理 Cd^{2+} 模拟废水的研究[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(5): 883-888.
ZENG Jian-xian, YE Hong-qi. Removal of cadmium ions from simulated wastewaters by the coupling technology of complexation-ultrafiltration[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2008, 22(5): 883-888.
- [12] ALPATOVA A, VERBYCH S, BRYK M, NIGMATULLIN R, HILAL N. Ultrafiltration of water containing natural organic matter: Heavy metal removing in the hybrid complexation-ultrafiltration process[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 40(2): 155-162.
- [13] ALIANE A, BOUNATIRO N, CHERIF A T, AKRETICHE D E. Removal of chromium from aqueous solution by complexation-ultrafiltration using a water-soluble macroligand[J]. Water Research, 2001, 35(9): 2320-2326.
- [14] 张永锋, 许振良. 络合-超滤过程处理重金属工业废水[J]. 化学工程, 2004, 32(3): 54-58.
ZHANG Yong-feng, XU Zhen-liang. Treatment of wastewater containing heavy metals by using complexation-ultrafiltration coupling process[J]. Chemical Engineering, 2004, 32(3): 54-58.
- [15] JAVIER L, PEREZ A, CANIZARES P, LLANOS J. Copper recovery by polymer enhanced ultrafiltration (PEUF) and electrochemical regeneration[J]. Membrane Science, 2008, 323(1): 28-36.

(编辑 李艳红)