

文章编号: 1007 - 8924(2005)01 - 0012 - 05

醋酸纤维素/ 聚乙烯基亚胺共混微孔滤膜 对 Cu^{2+} 的吸附

陈兆安^{1,2} 邓麦村^{1,2} 陈 勇^{1,2} 贺高红^{1,3} 吴 鸣^{1,2} 葛 洁^{1,2} 李京华²

(1. 天邦膜技术国家工程研究中心, 大连 116023; 2. 中国科学院 大连化学物理研究所, 大连 116023;
3. 大连理工大学 化工学院, 大连 116012)

摘 要: 以二醋酸纤维素酯(CA)/ 聚乙烯基亚胺(PEI) 共混制备微孔滤膜, 利用 PEI 对重金属离子的螯合作用吸附水溶液中的 Cu^{2+} . 实验考察了吸附时间、pH 对 Cu^{2+} 静态吸附性能的影响. 膜对 Cu^{2+} 的等温吸附符合 Langmuir 型吸附, 其饱和吸附量取决于膜中 PEI 的含量.

关键词: 醋酸纤维素; 聚乙烯基亚胺; 微滤膜; 铜离子

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A

废水中的重金属离子即使浓度很低, 也会对人体生理及生态环境造成严重破坏, 水处理中需要严格监控这些有毒污染物.

低浓度的重金属离子(特别是在被处理对象为大量排放物并且所含重金属离子为痕量时) 较难去除, 吸附法是解决这一问题的有效方法之一. 文献报道以 PEI 作为重金属离子的螯合配基, 固定化于改性微滤膜或颗粒吸附剂上, 用于废水中重金属离子的螯合吸附的研究. 微滤膜吸附剂与颗粒吸附剂相比, 其优点是在质量传递过程中含螯合基团的微滤膜通过对流方式螯合吸附离子, 可以达到重金属离子在微孔膜上的快速富集, 而不必象颗粒填充床受限于扩散步骤^[1,2].

文献中的 PEI^[3-6] 或其他金属螯合配基^[7-10], 基本是通过表面改性或涂层的方法固定于微滤膜或吸附剂颗粒表面. 本文在前期制备 CA 微孔滤膜的基础上^[11], 在国际上首次制备了 CA/PEI 共混微孔滤膜, 在制膜液中共混 PEI 后加以交联, 交联可以促进致孔, 并使 PEI 固定于膜中, 通过 PEI 的多重功能(螯合金属、离子交换、吸附内毒素、利用氨基键和配基制备亲和膜) 而使膜具有多种分离功能, 有较广的应用前景. 本文通过膜对 Cu^{2+} 吸附的研究, 考

察了 CA/PEI 共混微滤膜的重金属处理能力.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CA, 美国进口; PEI, Sigma 公司, $M_n = 60\ 000$, 伯、仲、叔胺比为 1 2 1; 其余试剂均为分析纯.

JASCO - V550 紫外可见分光光度计; HS30A 恒温水浴摇床(中科院武汉科学仪器厂); 电子天平(日本岛津); Bio-RAD Econo 系统做动态吸附实验.

1.2 膜的制备

把 CA 溶于 DMF/ 丙酮混合溶剂中, 加入一定量的 50% PEI 水溶液搅拌均匀, 再加入一定量的多异氰酸酯并快速搅拌, 对混入的 PEI 进行交联, 最后加入甘油作为非溶剂添加剂和塑化剂, 制成铸膜液. 静置脱泡后, 用玻璃棒在平板玻璃上刮涂形成厚度 500 μm 的薄层, 置于 55 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度大于 95% 的环境中, 吸收水蒸气、挥发丙酮一定时间, 使其分相凝胶, 再浸入水中使膜固化, 并浸泡 24 h 以便彻底交换出溶剂.

1.3 膜性能评价

1) 最大孔径测定

采用泡压法测定膜的最大孔径, 向被水润湿的

收稿日期: 2003 - 06 - 25; 修改稿收到日期: 2003 - 11 - 25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29776043)

作者简介: 陈兆安(1974 -), 男, 大连市人, 博士生, 研究方向为亲和膜过程.

微滤膜的一侧缓慢施加空气压力, 根据第一个气泡逸出时的压力 p 计算出对应的最大孔径 d :

$$d = \frac{2\gamma}{p} \quad (1)$$

2) 水通量的测定

采用蒸馏水, 在真空度 69 kPa (520 mmHg 汞柱) 下测定单位时间、单位面积下纯水的透过速度 (参照 Millipore 公司所采用的测试条件)。

3) 孔隙率测定

微滤膜孔隙率:

$$= \frac{(W_1 - W_2) / d_{\text{H}_2\text{O}}}{V} \times 100\%$$

式中, 为微滤膜孔隙率; W_1 为湿膜质量; W_2 为干膜质量; $d_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水密度; V 为膜体积。

4) 扫描电镜观察膜结构

膜试样脱水后, 用液氮冷冻断裂制样, 用双面胶黏在扫描电镜样品台上, 置于 E-1010 Ion Sputter 中镀金, 最后以 Toshiba 扫描电镜进行观察。

5) 末端氨基 (C_{NH_2}) 的测定

采用茚三酮法检测。

6) 含氮量分析

采用凯氏定氮方法。

1.4 溶液配制与分析方法

Cu^{2+} 溶液的配制: 准确称取一定量的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水, 配成 0.01 ~ 5 g/L 浓度的 Cu^{2+} 溶液。

Cu^{2+} 浓度的测定^[12]: 以 2 - (5 - 溴 - 吡啶偶氮) - 5 - 二氨基苯酚 (5 - Br - PADAP) 为显色剂,

用分光光度计测定 (检测波长为 560 nm)。

静态吸附量: 称取干重约 15 mg 膜, 置于 5 mL Cu^{2+} 溶液中, 在摇床上以 200 r/min 放置 2 h, 测定溶液中 Cu^{2+} 浓度, 通过吸附前后 Cu^{2+} 浓度变化计算吸附量 Q :

$$Q = \frac{(c_0 - c) V_{\text{aq}}}{W} \quad (2)$$

式中, c_0 、 c 分别为吸附前后的 Cu^{2+} 浓度; V_{aq} 为溶液体积; W 为干膜的质量。

动态吸附测定: 用 5 片直径 13 mm 的膜装器, 于 Bio - RAD Econo 系统上样, 流量为 1 mL/min, 每隔 0.5 min 取滤液检测, 绘制突破曲线。

2 结果与讨论

2.1 膜的性能与结构

2.1.1 共混比对膜性能的影响

采用前期制备 CA/PEI 微孔滤膜配方及工艺条件^[13], 制备出的 CA/PEI 共混膜的厚度在 100 ~ 180 μm , 其性能测试结果如表 1 所示。实际的 PEI 含量在由氨基含量与含氮量估算出来的数值之间, 提高共混比, 膜表面开孔受到抑制, 水通量降低, 膜中的 PEI 含量增加, 其所带的氨基含量随之增加; 提高交联剂的用量, PEI 交联更完全, 促进膜的表面开孔, PEI 在成膜过程中的流失减少, 膜的稳定性增加, 膜中的 PEI 含量也会有一定增加。膜的性能由共混比和交联剂用量两个因素决定, 不与共混比呈简单比例关系。

表 1 不同共混比例的膜的性能

Tab. 1 Membrane performance made of different blend ratios

共混比 $m(50\% \text{PEI}) / m(\text{CA})$	交联比 $m(\text{交联剂}) / m(\text{PEI})$	96 kPa 纯水通量 $/ (\text{mL cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$	孔隙率 $/ \%$	最大孔径 $/ \mu\text{m}$	单位膜氨基含量 $/ (\mu\text{mol g}^{-1})$	含氮质量 分数/ $\%$
0.075	0	21.61	63.38	1.13	57.5	—
0.15	0.50	18.28	72.79	1.01	179.6	—
0.23	0.33	9.22	76.05	1.54	248.1	1.61
0.30	0.25	4.78	74.71	1.13	286.4	1.81
0.38	0.40	9.82	74.87	1.39	345.4	2.68

2.1.2 膜的结构

SEM 分析对共混比 0.15 的膜结构的表征如图 1 所示。膜的上下表面开孔均匀, 膜孔具有高度的连通性, 整体为对称的海绵状结构。

2.2 静态吸附

2.2.1 吸附时间的影响

采用共混比 0.15 的膜, 溶液 pH 为 5.0、15, 初始溶液中 Cu^{2+} 浓度 25 mg/L, 摇床速度为 200

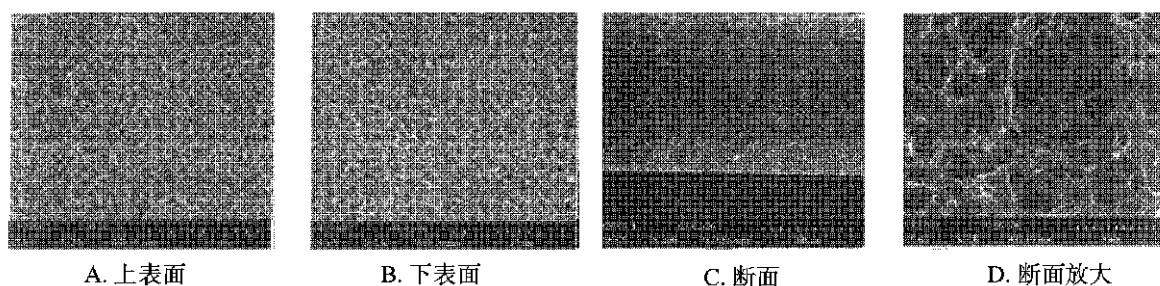


图1 共混膜的电镜照片

Fig.1 SEM of blend membrane

r/min,于不同时间测定 Cu^{2+} 浓度并计算吸附量,吸附量随时间的变化如图2所示.吸附量随时间不断增加,在2 h左右基本达到平衡,因此静态吸附时间均定为2 h.

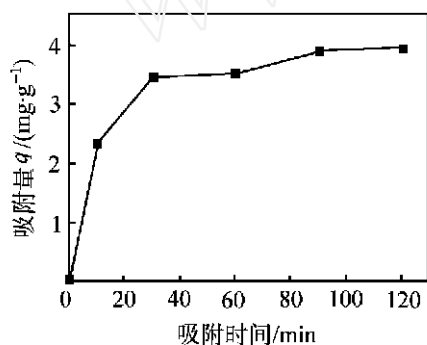


图2 Cu^{2+} 吸附时间的影响(15 °C, pH 5.0)

Fig.2 Effect of Cu^{2+} adsorption time at 15 °C, pH 5.0

2.2.2 溶液 pH 的影响

共混比为 0.15 的膜在不同的 pH 下的饱和吸附量,如图3所示,当 $\text{pH} < 4.0$ 时,吸附量随 pH 升高而迅速增加; $\text{pH} > 4.0$,吸附量随 pH 变化不大,在 $\text{pH} 5.0$ 左右达到平台值.在实际中,在 $\text{pH} 1.0$ 时,吸附了 Cu^{2+} 的膜因脱附而迅速褪色.表明在 pH 较

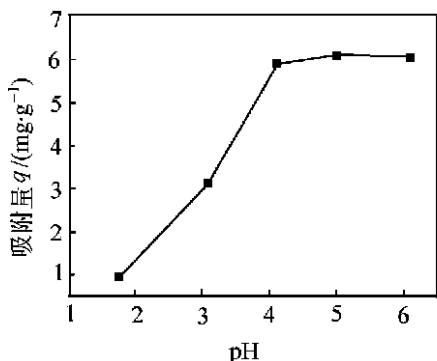


图3 pH对 Cu^{2+} 吸附的影响(15 °C)

Fig.3 Effect of pH value on adsorption of Cu^{2+} at 15 °C

低时,随 H^+ 浓度的升高,吸附量降低,这可能是由于此时 H^+ 与 Cu^{2+} 相互竞争与螯合位点的结合所致.因此选择 0.1 M 盐酸作为洗脱再生条件^[8],吸附实验选在 $\text{pH} 5 \sim 6$.

2.2.3 等温吸附线

测定共混比为 0.15 的膜在不同 Cu^{2+} 浓度的溶液中的平衡吸附量,绘制膜对 Cu^{2+} 的等温吸附线,如图4所示,并按 Langmuir 模型进行拟合,相关因子 $R^2 = 0.99$,由斜率的倒数计算最大吸附量 $Q_m = 7.42 \text{ mg/g}$ ($117 \mu\text{mol/g}$),这与膜上的氨基含量 ($179.6 \mu\text{mol/g}$) 相比较,PEI 分子中伯、中、叔胺比例为 1 2 1,忽略交联消耗的氨基,PEI 分子在共混膜中形成的螯合位点以下式估算

$$C_N = 4 \times C_{\text{NH}_2}$$

式中, C_{NH_2} 为单位膜的氨基含量, mol/g; C_N 为螯合位点密度.

此时以氮原子与 Cu^{2+} 配位数为 6 计算时,二者较为吻合.考虑到空间位阻的影响,并非所有的伯、仲、叔胺均参与螯合作用,因此其配位数应为一般文献^[14]值的 4~5.

2.2.4 共混比对吸附的影响

不同 PEI/CA 共混比的膜在初始 Cu^{2+} 浓度 150 mg/L 的溶液中的饱和吸附量,如图5所示,其中氨基含量可近似反映出 PEI 的含量(按式 $\text{PEI} = 4 \times 43 \times C_{\text{NH}_2} \times 100\%$ 估算).随共混比升高氨基含量增加,膜对 Cu^{2+} 吸附量随 PEI 含量增加而增加.共混比高于 0.23 后吸附量增加幅度与氨基含量的增幅相比要小,可能是 PEI 的含量高时氨基之间作用较强使得孔径减小,孔连通性降低,导致空间位阻增大,由于空间位阻的影响使得吸附量的增加无法保持与氨基含量相同的增幅.总体来说,PEI 的含量决定了饱和吸附量的大小.

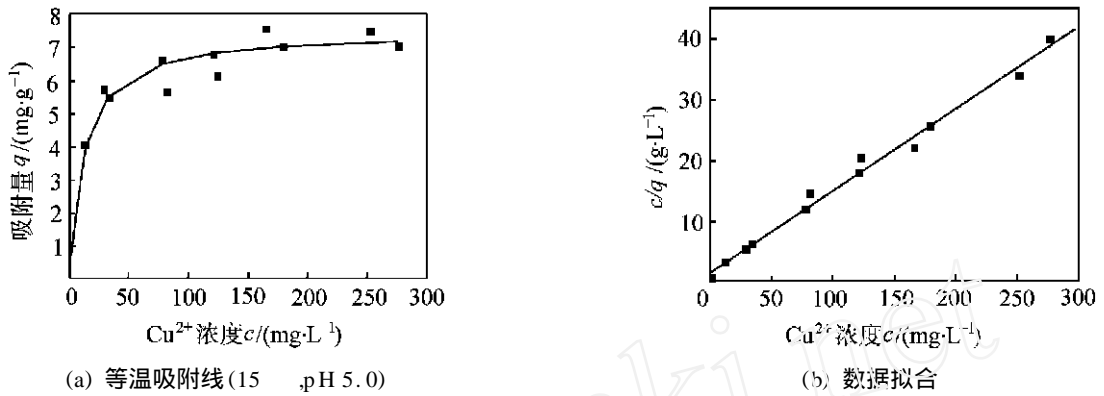


图 4 Cu^{2+} 在膜上的吸附

Fig. 4 Adsorption of Cu^{2+} ion on membrane

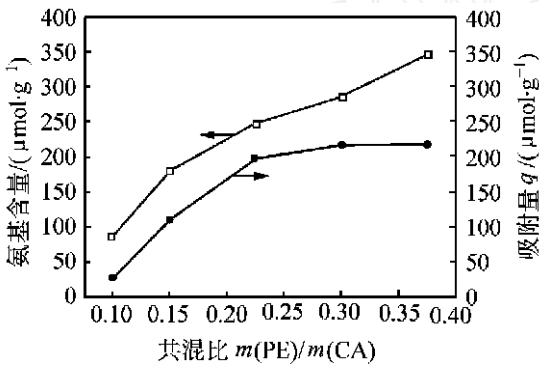


图 5 共混比对 Cu^{2+} 吸附的影响(15 °C, pH 5.5)

Fig. 5 Effect of blend ratio on adsorption of Cu^{2+} at 15 °C, pH 5.5

2.3 动态吸附

以直径 13 mm 的共混比为 0.15 的膜装器, 试样溶液 Cu^{2+} 浓度 10 mg/L, 流量为 1 mL/min, 每隔 0.5 min 取滤液测定 Cu^{2+} 浓度, 如图 6 所示为所得突破曲线, 对曲线积分求得其饱和吸附量为 3.39 mg/g, 与等温线求得值 3.68 mg/g 基本一致。共

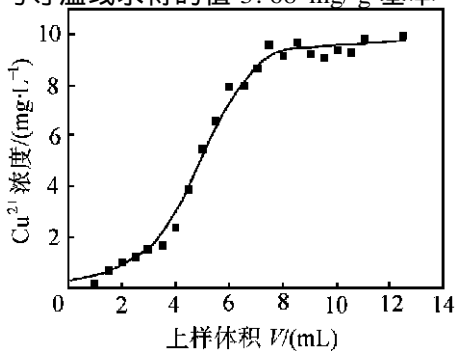


图 6 Cu^{2+} 吸附的突破曲线

(流量 1 mL/min, 15 °C, pH 5.0)

Fig. 6 Breakthrough curve for Cu^{2+} ion

at 1 mL/min (15 °C, pH 5.0)

混膜可以在比较低的浓度下有效清除重金属离子, 将金属离子快速浓集于膜上。

2.4 膜的再生

膜在初始 Cu^{2+} 浓度 150 mg/L 的溶液中吸附至平衡, 在 0.1 M 盐酸中洗脱并定容, 测定洗脱液浓度, 计算 Cu^{2+} 的吸附量, 再于相同条件下重复操作, 在 50 天内进行 3 次吸附, 其测定结果表如 2 所示。由表 2 可知, 膜再生后的吸附量均有所降低, 吸附量降低可能由于 PEI 脱落或再生不完全所致。其中 2, 3 号膜的稳定性与 1, 4 号相比要差一些。这是因为 1, 4 号的交联剂/PEI 比值基本相近, 2, 3 号的交联剂/PEI 比值则相对要低, 由于交联程度较低使配基容易脱落, 稳定性较差, 因此共混膜交联程度直接影响膜性能的稳定性。

表 2 膜的再生情况

Tab. 2 Regeneration of membranes

共混比	交联比 $m(\text{交联剂})/m(\text{PEI})$	吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)		
		第一次	第二次	第三次
0.15	0.50	7.62	5.52	5.25
0.23	0.33	9.55	8.60	6.23
0.30	0.25	13.97	8.45	6.81
0.38	0.40	14.48	9.56	9.36

3 结论

以 CA 与 PEI 共混或共混交联制备了高度孔连通性、孔径分布均匀的微孔滤膜, 膜上的 PEI 可以有效地螯合吸附水溶液中的 Cu^{2+} 。 Cu^{2+} 的吸附在 pH 4.0~7.0 保持稳定值, 在 pH 为 1.0 时基本被洗脱。膜对 Cu^{2+} 的等温吸附符合 Langmuir 型吸附, 其饱和吸附量决定于膜中 PEI 的含量并受空间位阻

的影响,共混膜交联程度直接影响膜吸附性能的稳定性。

参 考 文 献

- [1] Li G Q, Konishi S, Saito K, *et al.* High collection rate of Pd in hydrochloric acid medium using chelating microporous membrane[J]. *J Membr Sci*, 1994, 95:63 - 69.
- [2] Tsuneda S, Satio K, Furusaki S, *et al.* Metal collection using chelating hollow fiber membrane [J]. *J Membr Sci*, 1991, 58:221 - 234.
- [3] Steenkamp G C, Keizer K, Neomagus H W J P, *et al.* Copper() removal from polluted water with alumina/ chitosan composite membrane [J]. *J Membr Sci*, 2002, 197: 147 - 156.
- [4] Bhattacharyya D, Hestekin J A, Brushaber P, *et al.* Novel poly-glutamic acid functionalized microfiltration membranes for sorption of heavy metals at high capacity[J]. *J Membr Sci*, 1998, 141:121 - 135.
- [5] El-Rehim H A A, Hegazy E A, Ali A E H. Selective removal of some heavy metal ions from aqueous solution using treated polyethylene-g-styrene/ maleic anhydride membranes[J]. *React Funct Polym*, 2000, 43:105 - 116.
- [6] Denizli A, Say R, Patlr S, *et al.* Adsorption of heavy metal ions onto ethylene diamine-derived and Cibacron Blue F3 GA-incorporated microporous poly (2-hydroxyethyl methacrylate) membranes[J]. *React Funct Polym*, 2000, 43:17 - 24.
- [7] Navarro R R, Sumi K, Matsumura M. Heavy metal sequestration properties of a new amine-type chelating adsorbent [J]. *Wat Sci Tech*, 1998, 38:195 - 201.
- [8] Say R, Tuncel A, Denizli A. Adsorption of Ni²⁺ from aqueous solutions by novel polyethyleneimine-attached poly(*p*-chloromethylstyrene) beads[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83:2467 - 2473.
- [9] Duru P E, Bektas S, Genc O, *et al.* Adsorption of heavy metal ions on poly(ethyleneimine)-immobilized poly(methyl methacrylate) microspheres [J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81:197 - 205.
- [10] Chanda M, Rempel G L. Chromium() removal by poly(ethyleneimine) granular sorbents made by a new process of templated gel filling[J]. *React Funct Polym*, 1997, 35: 197 - 207.
- [11] 陈兆安, 叶震, 陈勇, 等. 两步法制备醋酸纤维素微滤膜的研究[J]. *膜科学与技术*, 2003, 23(3): 11 - 15.
- [12] 李志良, 彭平, 李金和. 卡尔曼滤波分光光度法用于钴、镍、铜、锌、镉的同时测定——5-Br-PADAP-CPB法[J]. *分析化学*, 1989, 17(12): 1134 - 1136.
- [13] 陈兆安, 邓麦村, 陈勇, 等. 一种 CA/PEI 共混荷电微孔滤膜及亲和基膜的制备方法 [P]. CN 专利申请号 03133628.0.
- [14] Ciardelli F, Tsuchida E, Wöhrle D. 高分子金属络合物 [M]. 第一版, 北京: 北京大学出版社, 1999. 57 - 58.

Adsorption of Cu²⁺ from an aqueous solution on cellulose diacetate/ polyethyleneimine blend microporous membrane

CHEN Zhaoan^{1,2}, DENG Maicun^{1,2}, CHEN Yong^{1,2}, HE Gaohong^{1,3},
WU Ming^{1,2}, GE Jie^{1,2}, LI Jinghua²

- (1. Tianbang National Engineering Research Center of Membrane Technology Co.Ltd, Dalian 116023, China;
2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;
3. Dalian University of Technology, College of Chemical Engineering, Dalian 116012, China)

Abstract : The cellulose diacetate (CA) was blended with polyethyleneimine (PEI) to prepare a novel adsorptive microfiltration membrane, which can be used to remove Cu²⁺ from aqueous solution with PEI as a metal-chelating ligand. The effects of adsorption time and pH value on the Cu²⁺ adsorption capacity were investigated. The isotherm showed that the adsorption of Cu²⁺ on the membranes was consistent with Langmuir adsorption model. The maximum adsorption capacity mainly depended on the content of PEI in the membrane.

Key words : cellulose diacetate; polyethyleneimine; microfiltration membrane; copper ion