

聚合物辅助超滤技术处理含铈废水

潘 玲, 陆晓峰*, 陈利芳, 申利国, 秦 强, 刘忠英, 王 帅

(中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要: 使用聚乙烯亚胺(PEI)辅助超滤法处理放射性废水中的铈(Ce). 着重研究了 pH, 聚合物/金属离子质量比(P/M), 离子浓度以及操作压力、运行时间对铈离子(Ce^{3+})截留率和膜渗透通量的影响. 研究结果显示: 使用聚合物 PEI 辅助超滤时, 最佳实验条件为 $pH=5$, $P/M=15$; 在最适 pH 和 P/M 比值下, 3 种截留分子量超滤膜对 Ce^{3+} 截留率分别为 88.23%(5 kDa)、87.01%(10 kDa)和 89.78%(30 kDa); 当溶液中存在 Na^+ 和 Ca^{2+} 时, 膜对 Ce^{3+} 的截留率将会降低. 膜通量随着操作压力的增加呈线性增加; 3 种膜通量均随着运行时间的增加有减小的趋势, 且下降率顺序为 $30\text{ kDa} > 10\text{ kDa} > 5\text{ kDa}$.

关键词: 聚乙烯亚胺(PEI); 络合; 超滤; 放射性废水; 铈

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2014)06-0067-05

近年来, 自然资源的逐渐枯竭推动着核能研究不断向前发展. 在核能研究与应用过程中, 将产生大量含多种放射性核素的废液, 其中裂片产物 ^{141}Ce 和 ^{144}Ce 是公认的对人类有效剂量当量贡献较大的放射性核素^[1], 因此含 ^{141}Ce 和 ^{144}Ce 的废液必须经过处理才能排放. 现有放射性废液处理方法主要有絮凝沉淀^[2-4]、化学沉淀^[5,6]、离子交换^[7,8]和膜技术等. 膜技术具有能耗低、反应条件常温无相变、无二次产物等优点^[9]而被广泛应用于放射性废水处理中. 其中超滤技术在铀、钷、铯^[10-12]等放射性核素去除方面已有较多的研究.

废水中溶解态金属离子尺寸较小无法被超滤膜有效截留, 因而采用聚合物强化超滤技术来分离目标金属离子. 含氮、磷、硫和羰基官能团的聚合物以及他们的衍生物能与多数金属离子络合^[13], 络合后的金属-螯合物由于尺寸较大, 通过膜的筛分效应而被超滤膜截留, 从而达到去除金属离子的效果.

聚乙烯亚胺(PEI)是含有氨基氮的水溶性高分子聚合物, 它在去除 Hg^{2+} , Cd^{2+} ^[14]、 Cu^{2+} ^[15]、

Zn^{2+} ^[16]等金属离子方面应用非常广; 在去除钴、铈等核素上也有较多的研究^[17-19], 但是对放射性废液中的铈等重金属研究相对较少. 本文使用聚乙烯亚胺辅助超滤技术研究其对模拟放射性废水中 Ce^{3+} 的去除效果及影响因素.

1 实验

1.1 实验材料

实验药品: 六水合硝酸铈(分析纯), Sigma-Aldrich 试剂公司; 聚乙烯亚胺(PEI, 50%水溶液, 分子量为 7×10^4 Da, 分析纯), 阿拉丁试剂有限公司; 氢氧化钠(NaOH)、硝酸(HNO_3)、硝酸钠($NaNO_3$)、四水合硝酸钙($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 聚醚砜(PES)超滤膜(截留分子量分别为 5 kDa, 10 kDa, 30 kDa), 美国星达膜技术过滤有限公司.

实验仪器: METTLER TOLEDO FE20 实验室 pH 计; METTLER TOLEDO AL204 电子天平; 驰久 HO1-1A 电动搅拌器; 自制切向流动四串联超滤

收稿日期: 2013-12-20; 修改稿收到日期: 2014-02-28

基金项目: 上海市科技攻关项目(08231200300)

第一作者简介: 潘 玲(1988-), 女, 安徽滁州市人, 硕士生, 从事超滤技术在放射性废水中的应用, E-mail: panling@sinap.ac.cn. * 通讯作者, E-mail: luxiaofeng@sinap.ac.cn

膜评价仪装置;PerkinElmer Optima 8000 电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES);岛津 TOC-L CSH 总有机碳分析仪(TOC).

1.2 实验方法

实验将一定比例的聚乙烯亚胺水溶液加入 Ce^{3+} 浓度为 5 mg/L 的溶液中,并用 1 mol/L 的 HNO_3 和 $NaOH$ 溶液调节 pH;溶液在转速 200 r/min 下络合 2 h,以达到 Ce^{3+} 和聚乙烯亚胺充分络合.有实验研究表明,络合时间在 2 h 时已经完全达到络合平衡^[20].

超滤实验在自制切向流动四串联超滤膜评价仪装置上进行.膜片正确安装后,在压力为 0.2 MPa 下开始实验.在运行 30 min 之后取 5 mL 渗透液以待测量. Ce^{3+} 截留率 R_j 由式(1)得到:

$$R_j = (1 - \frac{c_p}{c_b}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_p 为渗透液中 Ce^{3+} 浓度,mg/L; c_b 为原液中 Ce^{3+} 的浓度,mg/L.

Ce^{3+} 浓度采用电感耦合等离子发射光谱仪 ICP-AES 来测量.

实验使用聚乙二醇(PEG)对 3 种膜的截留分子量进行了表征.实验方法与 Ce^{3+} 截留实验相似. PEG 截留率 R_{PEG} 公式与式(1)相同,其中 c_p, c_b 分别为渗透液和原液中 PEG 浓度. PEG 浓度采用总有机碳分析仪 TOC 测量.

2 结果与讨论

2.1 聚合物/金属离子质量比(P/M)对 Ce^{3+} 去除率的影响

在 Ce^{3+} 浓度为 5 mg/L、溶液 pH=5、操作压力 $TMP=0.2$ MPa、膜截留分子量(MWCO)分别为 5、10、30 kDa 条件下,考察聚合物/ Ce^{3+} 质量比为 0~30 时,3 种不同截留分子量超滤膜对 Ce^{3+} 截留率和通量的影响,实验结果如图 1 和图 2 所示.

由图 1 可知,3 种超滤膜对 Ce^{3+} 截留率均随着 P/M 比值的增加而提高.在 $P/M < 15$ 时,溶液中的 PEI 浓度低,能提供的 $-NH_2$ 络合位较少,较多游离的 Ce^{3+} 通过超滤膜使得铈截留率较低;在 $P/M=15$ 时,溶液中络合位充足, Ce^{3+} 大部分被络合截留,3 种截留分子量超滤膜对 Ce^{3+} 的截留率明显提高,分别为 88.23%(5 kDa)、87.01%(10 kDa)和 89.78%(30 kDa).当 $P/M > 15$ 时,截留率随 PEI 浓度的增加变化不大.图 2 可知,在 $P/M < 15$ 时,3 种膜对

Ce^{3+} 通量均有一定幅度的降低;在 $P/M \geq 15$ 时,3 种膜的通量变化不大.3 种膜对 Ce^{3+} 溶液通量大小顺序为: $J(30 \text{ kDa}) > J(10 \text{ kDa}) > J(5 \text{ kDa})$.

从图 1 还可以看出,在固定 P/M 比值下,截留分子量为 5 kDa、10 kDa 的膜对 Ce^{3+} 截留率随膜 MWCO 增大而降低,但 30 kDa 超滤膜对 Ce^{3+} 截留率却反常变为最大.为验证膜截留分子量的正确排序,使用 4 种分子量的聚乙二醇(PEG, M_w 为 6 kDa、10 kDa、20 kDa、35 kDa)对 3 种膜的 MWCO 进行表征.由图 3 可知,3 种截留分子量的膜在与其相近分子量的 PEG 处 R_{PEG} 均大于 90%,证明 3 种膜截留分子量排序是正确的.因此推测可能是由于 PEI 与 Ce^{3+} 络合后的螯合物的尺寸与 30 kDa 膜孔径相当,造成部分膜孔堵塞,从而致使其截留率高于其他两种膜.

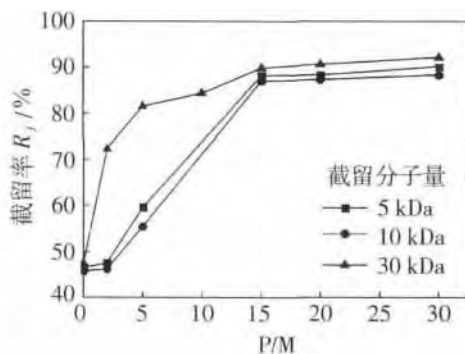


图 1 P/M 比值对 Ce^{3+} 截留率的影响

Fig. 1 Effect of mass ratio of P/M on cerium rejection

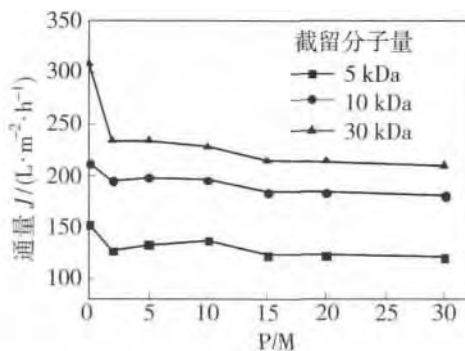


图 2 P/M 比值对 3 种膜的通量影响

Fig. 2 Effect of mass ratio of P/M on membrane permeate flux

2.2 溶液 pH 值对 Ce^{3+} 去除率的影响

在 Ce^{3+} 浓度为 5 mg/L、 $P/M=15$ 、 $TMP=0.2$ MPa、膜截留分子量分别为 5 kDa、10 kDa、30 kDa 条件下,考察溶液 pH 为 2.5~7 时,3 种膜对 Ce^{3+} 截留率影响,实验结果如图 4 所示.

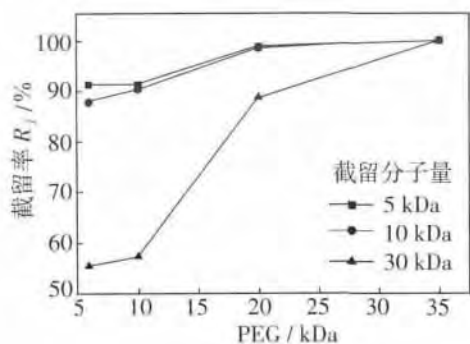


图 3 3 种膜对 PEG 截留率的影响

Fig. 3 Effect of three membranes on PEG rejection

由图 4 可知,3 种膜在 pH<3 时,对 Ce³⁺ 截留率较低,因为此时溶液中存在大量游离的 H⁺,将与 Ce³⁺ 竞争 PEI 上氨基的络合位,使 Ce³⁺ 较难和络合位发生反应;当 pH 值增大时,PEI 氨基质子化程度降低,与 Ce³⁺ 发生较强的络合反应生成 Ce-PEI 大分子络合物,从而对 Ce³⁺ 截留率增加.因此,Ce³⁺ 与 PEI 生成络合物最佳 pH 值为 5.显然,pH 值是影响金属离子和聚合物络合的重要因素之一^[16,21,22].

由图 4 还可以看出,30 kDa 的膜的截留率高于其他两种膜,与 P/M 比值对截留率影响是一致的,这可能是由于 PEI 络合 Ce³⁺ 后有一定形态变化使得络合物尺寸与膜孔直径相当导致的.

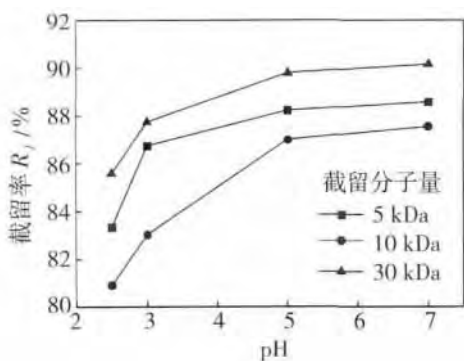


图 4 pH 对 Ce³⁺ 截留率的影响

Fig. 4 Effect of pH on cerium rejection

2.3 金属离子及其浓度对 Ce³⁺ 截留率的影响

在离子络合过程中,其他金属离子的存在将影响 Ce³⁺ 的截留率.在 Ce³⁺ 浓度为 5 mg/L、P/M=15、溶液 pH=5、TMP=0.2 MPa 条件下,考察金属离子 Na⁺ 和 Ca²⁺ 的存在对 Ce³⁺ 截留率的影响,实验结果如图 5、图 6 所示.

由两图可知,加入 Na⁺ 和 Ca²⁺ 后,3 种膜对 Ce³⁺ 截留率都有不同程度的降低,R_f 随溶液中其他

离子价态增加而降低.加入低价态离子后,增加了溶液中总的金属离子的浓度,其中价态较低的离子会和 Ce³⁺ 竞争 PEI 上的一NH₂ 络合位;另外,部分 Na⁺ 和 Ca²⁺ 会渗透到 PEI 内部,遮蔽了部分有效电荷,使得 PEI 趋向蜷缩更不利于 Ce³⁺ 的络合,且形成的络合物尺寸减小,更易透过超滤膜^[23];以上两方面原因导致了 Ce³⁺ 截留率的降低.此外由于 Ca²⁺ 所带电荷高于 Na⁺,在竞争络合位以及遮蔽有效电荷方面 Ca²⁺ 均强于 Na⁺,使 3 种膜对 Ce³⁺ 截留率进一步降低.

从图中还可以看出,在 3 种膜的比较中,30kDa 的膜对 Ce³⁺ 截留率依然保持最大,和上述 P/M 比值和 pH 值对金属离子截留率的影响结果一致.

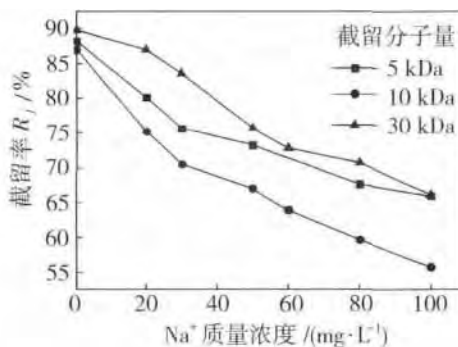


图 5 Na⁺ 浓度对 Ce³⁺ 截留率的影响

Fig. 5 Effect of sodium ion mass concentration on cerium rejection

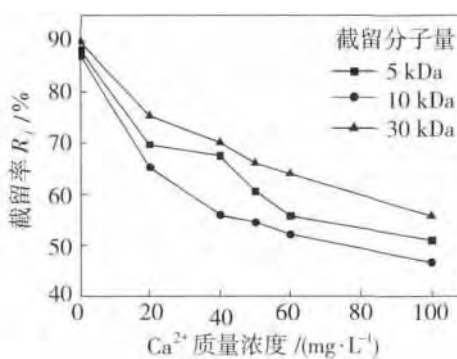


图 6 Ca²⁺ 浓度对铈离子 Ce³⁺ 的影响

Fig. 6 Effect of calcium ion mass concentration on cerium rejection

2.4 操作压力对膜通量的影响

在 Ce³⁺ 浓度为 5 mg/L、P/M=15 和 pH=5 条件下,考察操作压力为 0.05~0.4 MPa 时 3 种膜对 Ce³⁺ 溶液通量的影响,实验结果如图 7 所示.由图 7 可知,3 种膜的通量均随着操作压力的增加而线性增加.

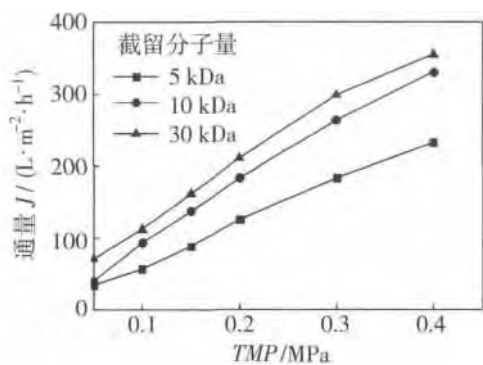


图 7 操作压力对渗透通量的影响

Fig. 7 Effect of TMP on membrane permeate flux

2.5 运行时间对膜通量的影响

通过 5 h 连续运行,考察了运行时间对膜通量的影响,实验条件为 Ce^{3+} 浓度为 5 mg/L、 $P/M=15$ 、 $pH=5$ 和 $TMP=0.2$ MPa,结果如图 8 所示。

由图 8 可知,在 5 h 运行时间内,3 种膜通量大小和通量下降率顺序均为:30 kDa > 10 kDa > 5 kDa,即通量和通量下降率均随膜截留分子量增大而增加。

分析图 8 可知,3 种膜通量下降拐点存在差异。30 kDa 膜在运行 50 min 时出现通量下降,运行 5 h 通量下降率达 26.62%;10 kDa 膜在 180 min 出现通量下降拐点,膜通量下降率达 15%;而 5 kDa 膜在整个运行过程中通量变化不大,通量下降率为 9%。上述情况表明:运行过程中 3 种膜的污染凝胶层形成时间不同,膜截留分子量越大形成膜污染时间越早,从而导致 3 种膜通量下降拐点存在差异。

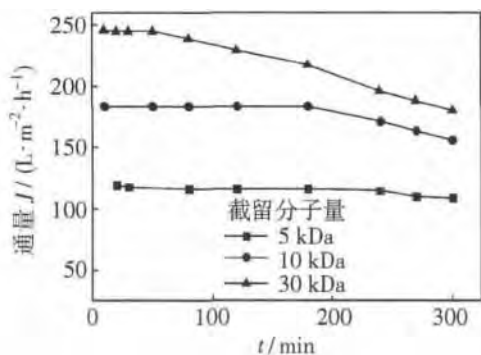


图 8 运行时间对膜介质通量的影响

Fig. 8 Effect of time on permeate flux

3 结论

1) 在 Ce^{3+} 为 5 mg/L、 $pH=5$ 和 $TMP=0.2$ MPa 条件下, Ce^{3+} 截留率随着 P/M 比值的增加而

提高,在 $P/M \geq 15$ 时达到较好截留效果.此时,3 种截留分子量超滤膜的截留率分别为 88.23% (5 kDa)、87.01% (10 kDa) 和 89.78% (30 kDa)。

2) pH 值对 Ce^{3+} 截留率影响较大。 pH 值小,截留率较低;在 $pH \geq 5$ 时截留率达到 80% 以上。

3) 其他金属离子 Na^+ 和 Ca^{2+} 的存在会影响 Ce^{3+} 和 PEI 的络合,并且随溶液中其他金属离子浓度的增加 Ce^{3+} 截留率下降。

4) 膜通量随着操作压力的增加呈线性增加;而 3 种膜通量均随着运行时间的增加有减小的趋势;3 种膜通量大小的顺序和通量下降率的顺序都为 30 kDa > 10 kDa > 5 kDa,且膜截留分子量越大形成膜污染时间越早。

参考文献:

- [1] 朱永懿,袁同才. 裂变产物⁹⁰Sr、¹³⁷Cs 和¹⁴⁴Ce 在土壤-植物系统中行为[J]. 中国核科技报告,1988,(00):879-889.
- [2] Charentanyarak L. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation[J]. Water Sci Technol, 1999,39(10/11):135-138.
- [3] Li Y J,Zeng X P,Liu Y F, et al. Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation [J]. Sep Purif Technol, 2003, 31: 91-95.
- [4] Semerjian L, Ayoub G M. High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment [J]. Adv Environ Res, 2003, 7: 389-403.
- [5] Abreu R D, Morais C A. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide [J]. Miner Eng, 2010, 23: 536-540.
- [6] Preston J S, Cole P M, du Preez A C, et al. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 2: The preparation of high-purity cerium dioxide and recovery of a heavy rare earth oxide concentrate [J]. Hydrometallurg, 1996, 41: 21-44.
- [7] Smara A, Delimi R, Chainet E, et al. Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process [J]. Sep Purif Technol, 2007, 57: 103-110.
- [8] Dabrowski A, Hubicki Z, Podkoscielny P, et al. Selective removal of the heavy metals from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method [J]. Chemosphere, 2004, 56(2): 91-106.

- [9] 杨座国. 膜科学技术过程与原理[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2009. 1—312.
- [10] Kryvoruchko A P, Yurlova L Y, Atamanenko I D, *et al.* Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water[J]. *Desalination*, 2004, 162: 229—236.
- [11] Fabiani C, Francesco M D, Galata P, *et al.* Strontium separation with ultrafiltration membranes from dilute aqueous solutions[J]. *Sep Sci Technol*, 1986, 21(4): 353—366.
- [12] Trznadel G Z. Radioactive solutions treatment by hybrid complexation-UF/NF process[J]. *J Membr Sci*, 2003, 225: 25—39.
- [13] Zeng J X, Ye H Q, Hu Z Y. Application of the hybrid complexation-ultrafiltration process for metal ion removal from aqueous solutions [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 161: 1491—1498.
- [14] Muslehiddinoglu J, Uludag Y, Ozbelge H O, *et al.* Determination of heavy metal concentration in feed and permeate streams of polymer enhanced ultrafiltration process[J]. *Talanta*, 1998, 46: 1557—1565.
- [15] Maketon W, Ogden K L. Synergistic effects of citric acid and polyethyleneimine to remove copper from aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(2): 206—211.
- [16] Juang R S, Chiou C H. Ultrafiltration rejection of dissolved ions using various weakly basic water-soluble polymers [J]. *J Membr Sci*, 2000, 177: 207—214.
- [17] Zakrzewska-Trznadel G, Harasimowicz M. Removal of radionuclides by membrane permeation combined with complexation [J]. *Desalination*, 2002, 144(1—3): 207—212.
- [18] Cojocar C, Zakrzewska-Trznadel G, Jaworska A. 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: 599—609.
- [19] 李雯玺, 邵嘉慧, 蒯琳萍, 等. 聚乙烯亚胺辅助超滤法处理含铈含钴废水[J]. *净水技术*, 2011, 30(4): 31—34.
- [20] Uludag Y, Ozbelge H O, Yilmaz L. Removal of mercury from aqueous solutions via polymer-enhanced ultrafiltration [J]. *J Membr Sci*, 1997, 129: 93—99.
- [21] Trivunac K, Stevanovic S. Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted ultrafiltration [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(3): 486—491.
- [22] Muslehiddinoglu J, Uludag Y, Ozbelge H O, *et al.* Effect of operating parameters on selective separation of heavy metals from binary mixture via polymer enhanced ultrafiltration [J]. *J Membr Sci*, 1998, 140: 251—266.
- [23] Aliane A, Bounatiro N, Cherif A T, *et al.* Removal of chromium from aqueous solution by complexation-ultrafiltration using a water-soluble macroligand [J]. *Water Res*, 2000, 35(9): 2320—2326.

Removal of cerium from aqueous solution via polymer-enhanced ultrafiltration

PAN Ling, LU Xiaofeng, CHEN Lifang, SHEN Liguó,
QIN Qiang, LIU Zhongying, WANG Shuai

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: Polyethyleneimine (PEI) was used to assist ultrafiltration to remove cerium from radioactive wastewater. The effects of pH, mass ratio of polymer to metal (P/M), ionic concentration, transmembrane pressure and processing time on retention of cerium and membrane permeate fluxes were investigated. The results show that when using PEI assist ultrafiltration, the optimum pH value and P/M value are 5 and 15, respectively; at the optimum conditions, the retentions of three different molecular weight cut-off (MWCO) membranes are 88.23% (5 kDa), 87.01% (10 kDa) and 89.78% (30 kDa), respectively; In addition, the retention of cerium will decrease when Na^+ and Ca^{2+} are exist in solution. The membrane permeate flux linearly increase with the increase of transmembrane pressure; Three kinds of membrane permeate flux have a tendency to decrease with the increase of operation time, and the rank of three membranes permeate flux decrease rate is: 30 kDa > 10 kDa > 5 kDa.

Key words: polyethyleneimine (PEI); complexation; ultrafiltration; radioactive wastewater; cerium