

pH 对阳离子交换膜分离去除 Cu^{2+} 效果的影响

谢德华^{1,2}, 施 周¹, 冯华洋¹, 陈世洋¹, 宋 勇¹

(1. 湖南大学 土木工程学院, 长沙 410082; 2. 湖南科技大学 土木工程学院, 湘潭 411201)

摘 要: 基于 Donnan dialysis 原理, 在无外加电压作用下采用阳离子交换膜分离去除原水中的 Cu^{2+} , 研究 pH 对阳离子交换膜分离去除 Cu^{2+} 效果的影响. 研究表明: 原水及补偿离子溶液 $\text{pH} \geq 4$ 时, H^+ 浓度较低, 其对阳离子交换膜分离去除 Cu^{2+} 无明显影响, 去除率均在 85% 左右; 原水 $\text{pH} = 3$ 时, 阳离子交换膜分离去除 Cu^{2+} 的能力降低, 去除率为 60%~62% 左右; 原水 $\text{pH} = 6$, 补偿离子溶液 $\text{pH} = 3$ 时, H^+ 与补偿离子 K^+ 具有累加作用, 但累加作用不明显, Cu^{2+} 去除率只有少量增加.

关键词: 阳离子交换膜; 唐南渗析; 铜离子; pH

中图分类号: TQ028, X505 文献标识码: A 文章编号: 1007-8924(2011)04-0031-06

离子交换膜在外加电压作用下主要应用于电渗析除盐. 但根据离子交换膜对离子具有选择透过性以及 Donnan dialysis (唐南渗析) 原理^[1], 当无外加电压时, 原水中待去除离子可以在膜两侧补偿离子与待去除离子活度比差的驱动下透过膜进入补偿离子溶液, 从而实现被去除的目的. 基于 Donnan dialysis 原理, Fonseca, Crespo 和 Velizarov 等^[2,3] 利用离子交换膜分离饮用水中的 NO_3^- 并进一步进行生物处理, 其课题组还对同时去除饮用水中的硝酸盐和高氯酸盐进行了研究^[4], 并在此基础上扩展到无机带负电荷污染物^[5-9] 和金属离子 (汞和砷)^[10]. Hichour, Persin 和 Tor 等^[11-18] 基于 Donnan dialysis 原理对氟的分离去除进行了研究. 此外, Kalis 等^[19,20] 基于 Donnan dialysis 原理将水样中重金属离子分离后进行浓度检测. 但以上研究或将离子交换膜作为一种离子分离的预处理手段, 或仅着重于讨论离子交换膜对阴离子的分离效果, 而鲜见对水中常见的重金属离子的相关研究. 笔者选择工业废水中常见的 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 为对象, 研究了阳离子交换膜对这些离子的去除效果 (去除率 75%~85%), 通过实验得到重金属水化离子半径和原子序数对分离去除效果有影响的结论^[21], 并讨论了不同

颗粒物对阳离子交换膜分离去除重金属离子效果的影响^[22]. 以上研究未讨论溶液 pH 对分离去除效果的影响, 而实际应用中原水或补偿离子溶液中可能存在一定的酸碱性, 故本文就原水及补偿离子溶液 pH 变化对阳离子交换膜分离去除 Cu^{2+} 的影响展开研究.

1 材料与方法

1.1 实验装置及原理

实验装置由两个聚乙烯材料制成的矩形容器组成, 每个容器的有效边长为 11.5 cm, 有效高度为 10.6 cm, 有效容积为 1.4 L. 单层均相阳离子交换膜夹于两开孔容器壁中间, 两侧夹硅胶板并用螺丝固定以防止渗漏. 膜与溶液的有效接触面积为 67.5 cm^2 . 装置的工作原理见图 1.

本实验装置运行时, 由给体池一端连续输入含待分离 Cu^{2+} 的原水, 另一端连续排出处理水, 给体池中含待分离 Cu^{2+} 的溶液称为给体液; 受体池连续输入浓度远高于待分离 Cu^{2+} 浓度的补偿离子溶液 (本实验为 KCl 溶液), 同时也连续出水, 受体池中含 K^+ 的溶液称为受体液. 给体池和受体池采用蠕动泵连续输水, 池中溶液采用电动搅拌桨实施连续搅动, 搅拌桨直径 5 cm, 宽度 1 cm, 距容器底部 1 cm.

收稿日期: 2010-06-04; 修改稿收到日期: 2010-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50778065)

作者简介: 谢德华 (1974-), 男, 湖北武汉市人, 博士研究生, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: xiedehua19740928@sina.com

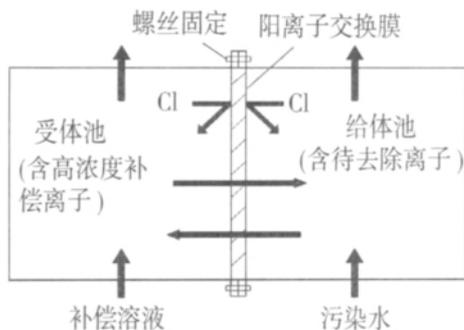


图 1 阳离子交换膜工作原理图

Fig. 1 Working principle drawing of cation exchange membrane

根据 Donnan dialysis 原理, 由于离子交换膜两侧受体液中补偿离子 K^+ 与给体液中待去除 Cu^{2+} 的活度比始终不平衡, 给体液中的 Cu^{2+} 在膜两侧受体液补偿离子 K^+ 与给体液 Cu^{2+} 的活度比差的驱动下连续透过阳离子交换膜进入受体液, 从而达到去除 Cu^{2+} 的效果, K^+ 则从受体液进入给体液以便电荷平衡(图 1)。

1.2 试剂及膜

Cu^{2+} 溶液由 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (相对分子质量 170.48) 配制, 补偿离子溶液由 KCl (相对分子质量 74.55) 配制, 实验药品均为分析纯。溶剂为纯净水 ($pH=6.00 \pm 0.05$), 其中不含 Cu^{2+} 。阳离子交换膜购自山东天维膜技术有限公司, 为均相膜。膜的主要性能参数如下: 干膜的交换容量为 2.0 mg/g , 含水率为 26.1% , 膜内离子迁移数为 0.982 。

1.3 分析仪器

Cu^{2+} 浓度测定采用原子吸收分光光度计。pH 测定采用奥立龙 pH 计(型号 818)。

1.4 实验方案

本次实验共进行了 3 组实验, 每组实验中原水 Cu^{2+} 的浓度均为 $(5.00 \pm 0.25) \text{ mg/L}$ 。其中, 第 1 组实验包含 4 个小实验, 其原水和补偿离子溶液的 pH 均相同, 且分别为 3.00 ± 0.05 , 4.00 ± 0.05 , 5.00 ± 0.05 , 6.00 ± 0.05 ; 第 2 组实验包含 3 个小实验, 其原水的 pH 分别为 3.00 ± 0.05 , 4.00 ± 0.05 , 5.00 ± 0.05 , 补偿离子溶液的 pH 均为 6.00 ± 0.05 ; 第 3 组实验包含 3 个小实验, 其原水的 pH 均为 6.00 ± 0.05 , 补偿离子溶液的 pH 值分别为 3.00 ± 0.05 , 4.00 ± 0.05 , 5.00 ± 0.05 。实验过程中, 水温为 $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌速度为 $(600 \pm 25) \text{ r/min}$, 水力停留时间为 12 h , 补偿离子 K^+ 的摩尔浓度为原水 Cu^{2+} 摩尔浓度的 20 倍, 实验运行时间为 48 h 。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

2.1.1 给体液 Cu^{2+} 去除率随时间变化规律

第 1 组实验包含 4 个小实验, 其原水和补偿离子溶液的 pH 均相同, 且分别为 3.00 ± 0.05 , 4.00 ± 0.05 , 5.00 ± 0.05 , 6.00 ± 0.05 。当原水和补偿离子溶液的 pH 均为 3.00 ± 0.05 时, 实验运行到 12 h , 其 Cu^{2+} 去除率最高, 为 76% (去除率计算方法为: 原水 Cu^{2+} 浓度占给体液某时刻 Cu^{2+} 浓度值之差除以原水 Cu^{2+} 浓度值再乘 100% , 下同), 随后其去除率随时间逐步下降, 到 48 h , 去除率降为 60% ; 当原水和补偿离子溶液的 pH 相同且分别为 4.00 ± 0.05 , 5.00 ± 0.05 , 6.00 ± 0.05 时, 实验运行到 12 h , 其 Cu^{2+} 去除率均为 85% , 随后其去除率随时间变化不明显, 维持在稳定状态, 到 48 h , 去除率仍为 85% 左右。实验结果见图 2。

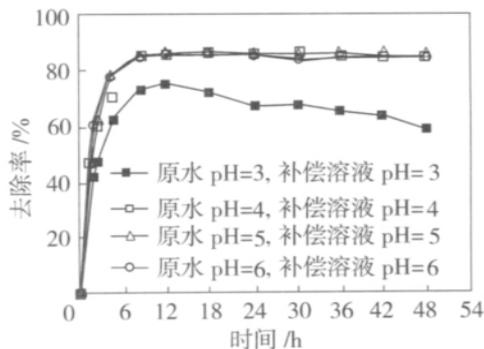


图 2 原水和补偿离子溶液 pH 相等且分别为 3、4、5、6 时, Cu^{2+} 去除率随时间变化曲线

Fig. 2 Variation of the removal rate of Cu^{2+} with time when pH of raw water and the compensation ion solution are the same and respectively 3, 4, 5, 6

第 2 组实验包含 3 个小实验, 其原水的 pH 分别为 3.00 ± 0.05 , 4.00 ± 0.05 , 5.00 ± 0.05 , 补偿离子溶液的 pH 均为 6.00 ± 0.05 。当原水的 pH 为 3.00 ± 0.05 时, 实验运行到 12 h , 其 Cu^{2+} 去除率最高, 为 78% , 随后其去除率随时间逐步下降, 到 48 h , 去除率降为 62% ; 当原水的 pH 分别为 4.00 ± 0.05 , 5.00 ± 0.05 时, 实验运行到 12 h , 其 Cu^{2+} 去除率均为 85% , 随后其去除率随时间变化不明显, 维持在稳定状态, 到 48 h , 去除率仍为 85% 左右。实验结果见图 3。

第 3 组实验包含了 3 个小的实验, 其原水的 pH 均为 6.00 ± 0.05 , 补偿离子溶液的 pH 分别为

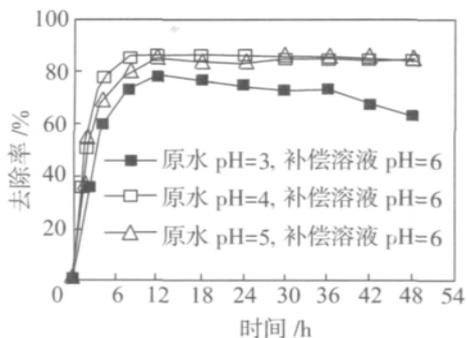


图 3 补偿离子溶液 pH 为 6, 原水 pH 分别为 3、4、5 时, Cu^{2+} 去除率随时间变化曲线

Fig. 3 Variation of the removal rate of Cu^{2+} with time when pH of the compensation ion solution is 6 and pH of raw water are respectively 3, 4, 5

3.00±0.05, 4.00±0.05, 5.00±0.05. 当补偿离子溶液的 pH 分别为 3.00±0.05, 4.00±0.05, 5.00±0.05 时, 实验运行到 12 h, 其 Cu^{2+} 去除率分别 88%, 86%, 85%, 随后其去除率随时间基本不变, 到 48 h, 去除率仍分别为 88%, 86%, 85%. 实验结果见图 4.

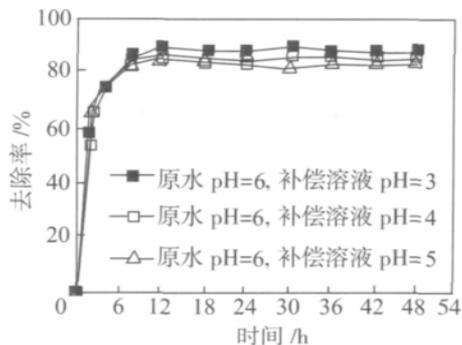


图 4 原水 pH 为 6, 补偿离子溶液 pH 分别为 3、4、5 时, Cu^{2+} 去除率随时间变化曲线

Fig. 4 Variation of the removal rate of Cu^{2+} with time when pH of the compensation ion solution are respectively 3, 4, 5 and pH of raw water is 6

2.1.2 给体液和受体液 pH 随时间变化规律

由前述各实验中 Cu^{2+} 去除率变化规律可知, 原水及补偿离子溶液 $\text{pH} \geq 4$ 时, H^+ 浓度的变化对 Cu^{2+} 去除率无明显影响, 故下面仅讨论原水或补偿离子溶液 pH 为 3.00±0.05 时给体液和受体液 pH 随时间的变化规律.

当原水及补偿离子溶液 pH 分别为 3.03 和 3.01 时, 4~6 h 后, 给体液 pH 由 3.03 上升为 3.30±0.03, 并保持稳定, 受体液 pH 由 3.01 下降为 2.80±0.03, 并保持稳定. 其 pH 随时间变化曲线见图 5.

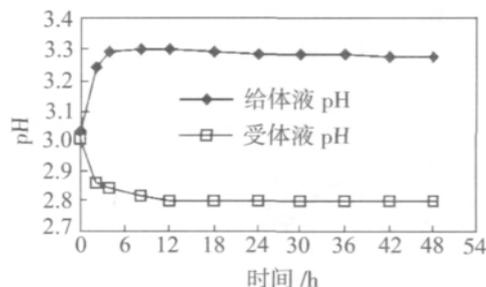


图 5 原水 pH 为 3, 补偿离子溶液 pH 为 3 时, pH 随时间变化曲线

Fig. 5 Variation of pH with time when pH of the compensation ion solution is 3 and pH of raw water is 3

当原水 pH 为 3.01, 补偿离子溶液 pH 为 6.05 时, 4~6 h 后, 给体液 pH 由 3.01 上升为 3.10±0.03, 并保持稳定, 受体液 pH 由 6.05 下降为 3.30±0.03, 并保持稳定. 其 pH 随时间变化曲线见图 6.

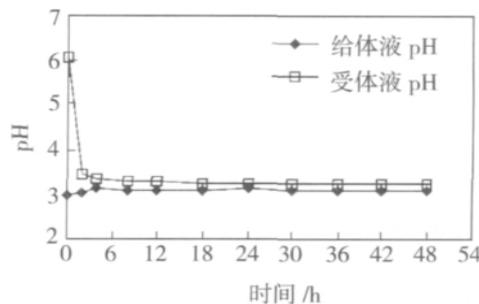


图 6 原水 pH 为 3, 补偿离子溶液 pH 为 6 时, pH 随时间变化曲线

Fig. 6 Variation of pH with time when pH of the compensation ion solution is 6 and pH of raw water is 3

当原水 pH 为 5.95, 补偿离子溶液 pH 为 2.95 时, 4~6 h 后, 给体液 pH 由 5.95 下降为 4.30±0.03, 并保持稳定, 受体液 pH 由 2.95 上升为 3.05±0.03, 并保持稳定. 其 pH 随时间变化曲线见图 7.

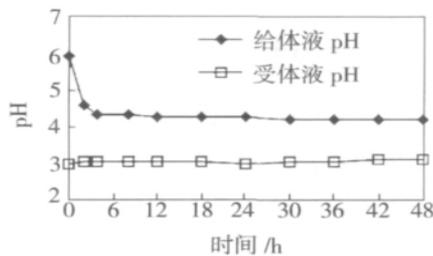


图 7 原水 pH 为 6, 补偿离子溶液 pH 为 3 时, pH 随时间变化曲线

Fig. 7 Variation of pH with time when pH of the compensation ion solution is 3 and pH of raw water is 6

2.2 讨论

从图 2 及图 3 可知,当原水 $\text{pH} \geq 4$ 时, H^+ 浓度较低,其浓度变化对阳离子交换膜分离去除 Cu^{2+} 无明显影响,去除率均在 85% 左右. 当原水 $\text{pH} = 3$ 左右时,阳离子交换膜分离去除 Cu^{2+} 的能力降低,去除率为 60%~62%. 分析认为,当原水 $\text{pH} = 3$ 左右时,由于给体液内的 H^+ 浓度显著升高(相对于 $\text{pH} = 4$ 时升高 10 倍),其作用机理类似于高浓度的补偿离子 K^+ ,但是由于其处于给体液,故作用方向与受体液补偿离子 K^+ 的作用方向相反,起部分抵消作用, H^+ 会置换出部分在受体液补偿离子 K^+ 驱动下已进入膜内的 Cu^{2+} ,使 Cu^{2+} 不是透过膜进入受体液,而是重新回到给体液,故给体液 H^+ 浓度较高时,阳离子交换膜对 Cu^{2+} 去除效果明显下降.

由图 4 可知,当原水 $\text{pH} = 6.00 \pm 0.05$,补偿离子溶液的 pH 分别为 3.00 ± 0.05 , 4.00 ± 0.05 , 5.00 ± 0.05 时, Cu^{2+} 去除率 12 h 后维持在稳定状态,分别为 88%, 86%, 85%. 分析认为,如前所述,当 H^+ 浓度较高时,其作用机理类似于高浓度的补偿离子 K^+ ,但此时由于其处于受体液,故作用方向与受体液补偿离子 K^+ 的作用方向相同,起部分累加作用,故随着受体液 pH 减小,即 H^+ 浓度显著升高后, Cu^{2+} 去除率有少量增加,但增加效果不明显. 笔者曾证明当采用一种补偿离子,当其浓度增加到一定数值后,再增加补偿离子浓度,对去除效果并无明显改善^[23]. 根据本实验数据,可以进一步得到结论:当两种离子同时作为补偿离子时,去除率有少量增加,但也无明显改善.

下面分析实验运行过程中, H^+ 在给体液和受体液之间随时间的动态迁移规律及其对 Cu^{2+} 去除率的影响.

由图 5 可知,当原水及补偿离子溶液 pH 均为 3.00 ± 0.05 时,4~6 h 后,给体液 pH 上升为 3.30 ± 0.03 ,受体液 pH 下降为 2.80 ± 0.03 ,并均保持稳定. 分析认为,这是因为给体液中 H^+ 在高浓度补偿离子 K^+ 的驱动下通过阳离子交换膜迁移进入受体液,从而导致给体液 H^+ 浓度下降,但给体液中 pH 维持 3.30 左右, H^+ 浓度仍较高,所以对 Cu^{2+} 的去除有不利影响. 而受体液 pH 虽然下降到 2.80 左右,但前面已经指出,当受体液 pH 在 3.00 左右时,两种补偿离子同时起作用,对 Cu^{2+} 的去除率增加不明显.

由图 6 可知,当原水 pH 为 3.01,补偿离子溶液 pH 为 6.05 时,4~6 h 后,给体液 pH 由 3.01 上升

为 3.10 ± 0.03 ,受体液 pH 由 6.05 下降为 3.30 ± 0.03 ,并均保持稳定. 分析认为,给体液中 H^+ 在高浓度补偿离子 K^+ 的驱动下通过阳离子交换膜迁移进入受体液,但是给体液中 pH 维持 3.10 左右, H^+ 浓度仍较高,所以对 Cu^{2+} 的去除有不利影响. 而受体液 pH 虽然下降到 3.30 左右,但两种补偿离子同时起作用时,对 Cu^{2+} 的去除率增加不明显.

由图 7 可知,当原水 pH 为 5.95,补偿离子溶液 pH 为 2.95 时,4~6 h 后,给体液 pH 由 5.95 下降为 4.30 ± 0.03 ,受体液 pH 由 2.95 上升为 3.05 ± 0.03 ,并均保持稳定. 分析认为,此时受体液中 H^+ 起补偿离子的作用,会迁移进入给体液,但给体液 pH 未下降到 3.00 左右,为 4.30 ± 0.03 ,此时给体液 H^+ 的浓度较低,不会对 Cu^{2+} 的去除有不利影响.

3 结论

1) 原水及补偿离子溶液 $\text{pH} \geq 4$ 时, H^+ 浓度较低,其对阳离子交换膜分离去除 Cu^{2+} 无明显影响,去除率均在 85% 左右.

2) 原水 $\text{pH} = 3$ 左右时,给体液中 H^+ 浓度较高,其与受体液中的补偿离子 K^+ 作用方向相反,起部分抵消作用,阳离子交换膜分离去除 Cu^{2+} 的能力降低,去除率为 60%~62%.

3) 原水 $\text{pH} = 6$,补偿离子溶液 $\text{pH} = 3$ 时,补偿离子溶液中的 H^+ 与 K^+ 具有累加作用,但累加作用不明显, Cu^{2+} 去除率只有少量增加. 原水 $\text{pH} = 6$,补偿离子溶液 $\text{pH} \geq 4$ 时,对 Cu^{2+} 去除无明显影响.

参 考 文 献

- [1] Kessler S B, Klein E. Membrane handbook[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992:210.
- [2] Fonseca A D, Crespo J G., Almeida J S, *et al.* Drinking water denitrification using a novel ion-exchange membrane bioreactor[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(8):1557-1562.
- [3] Velizarov S, Reis M A, Crespo J G, *et al.* Integrated transport and reaction in an ion exchange membrane bioreactor[J]. Desalination, 2002, 217(1-3):205-210.
- [4] Matos C T, Velizarov S, Crespo J G, *et al.* Simultaneous removal of perchlorate and nitrate from drinking water using the ion exchange membrane bioreactor concept[J]. Water Res, 2006, 40(2):231-240.
- [5] Velizarov S, Reis M A, Crespo J G, *et al.* Removal of trace mono-valent inorganic pollutants in an ion exchange mem-

- brane bioreactor: analysis of transport rate in a denitrification process[J]. *J Membr Sci*, 2003, 217(1-2): 269-284.
- [6] Crespo J G, Velizarov S, Reis M A, *et al.* Membrane bioreactors for the removal of anionic micropollutants from drinking water[J]. *Curr Opin Biotechnol*, 2004, 15(5): 463-468.
- [7] Velizarov S, Matos C T, Reis M, *et al.* Removal of inorganic charged micropollutants in an ion-exchange membrane bioreactor[J]. *Desalination*, 2005, 178(1-3): 203-210.
- [8] Matos C T, Fortunato R, Velizarov S, *et al.* Removal of mono-valent oxyanions from water in an ion exchange membrane bioreactor: Influence of membrane permselectivity[J]. *Water Res*, 2008, 42(6-7): 1785-1795.
- [9] Matos C T, Sequeira A M, Velizarov S, *et al.* Nitrate removal in a closed marine system through the ion exchange membrane bioreactor [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 166(1): 428-434.
- [10] Oehmen A, Viegas R, Velizarov S, *et al.* Removal of heavy metals from drinking water supplies through the ion exchange membrane bioreactor[J]. *Desalination*, 2006, 199(1-3): 405-407.
- [11] Hichour M, Persin F, Sandeaux J, *et al.* Fluoride removal from waters by donnan dialysis[J]. *Sep Purif Technol*, 2000, 18(1): 1-11.
- [12] Tor A. Removal of fluoride from water using anion-exchange membrane under donnan dialysis condition[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 141(3): 814-818.
- [13] Hichour M, Persin F, Molenat J, *et al.* Removal of fluoride from diluted solutions by donnan dialysis with anion-exchange membranes [J]. *Desalination*, 1999, 122(1): 53-62.
- [14] Garmes H, Persinb F, Sandeaux J, *et al.* Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and donnan dialysis[J]. *Desalination*, 2002, 145(1-3): 287-291.
- [15] Durmaz F, Kara H, Cengeloglu Y, *et al.* Fluoride removal by donnan dialysis with anion exchange membranes[J]. *Desalination*, 2005, 177(1-3): 51-57
- [16] Kir E, Alkan E. Fluoride removal by donnan dialysis with plasma-modified and unmodified anion exchange membranes[J]. *Desalination*, 2006, 197(1-3): 1217-224.
- [17] Ruiz T, Persin F, Hichour M, *et al.* Modelisation of fluoride removal in donnan dialysis[J]. *J Membr Sci*, 2003, 212(1-2): 113-121.
- [18] Alkan E, Kir E, Oksuz L. Plasma modification of the anion-exchange membrane and its influence on fluoride removal from water[J]. *Sep Purif Technol*, 2008, 61(3): 455-460.
- [19] Kalis E J J, Weng L, Dousma F, *et al.* Measuring free metal ion concentrations in situ in natural waters using the donnan membrane technique[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(3): 955-961.
- [20] Kalis E J J, Weng L, Erwin J M. Measuring free metal ion concentrations in multicomponent solutions using the donnan membrane technique [J]. *Anal Chem*, 2007, 79(4): 1555-1563.
- [21] 谢德华, 施周, 陈世洋, 等. 基于 Donnan dialysis 原理阳离子交换膜对 Cu²⁺、Mn²⁺、Zn²⁺ 去除能力的研究[J]. *环境科学*, 2010, 31(9): 114-118.
- [22] 谢德华, 施周, 谢鹏, 等. 颗粒物对无电压作用下离子交换膜分离去除铜离子的影响[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(6): 1247-1250.
- [23] 谢德华, 施周, 陈世洋, 等. 无电压作用离子交换膜分离去除水中锰离子的研究[J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2010, 37(4): 67-71.

Effect of pH to copper ion removal by using cation exchange membrane

XIE Dehua^{1,2}, SHI Zhou¹, FENG Huayang¹, CHEN Shiyang¹, SONG yong¹

(1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. College of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Based on Donnan dialysis theory, the effect of pH on copper ion removal is investigated when the cation exchange membrane is applied to remove copper ion without external power input. The following results are obtained: the concentration of hydrogen ion is low and has no obvious effect on the removal rate, which was about 85%, when pH of raw water and the compensation ion solution is pH ≥ 4; the capacity of the cation exchange membrane to remove Cu²⁺ decreases when pH of raw water is 3, and the removal rate is about 60% ~ 62%; hydrogen ions and the compensation potassium ions have cumulative effect but it is not obvious, when pH of raw water is 6 and pH of the compensation ion solution is 3, and the removal rate of Cu²⁺ has only a small increase.

Key words: cation exchange membrane; Donnan dialysis; copper ions; pH