

基于唐南渗析原理阳离子交换膜对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 去除能力的研究

谢德华^{1,2}, 施周¹, 陈世洋¹, 谢鹏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: 基于唐南渗析原理, 采用阳离子交换膜去除原水中 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子, 研究影响阳离子交换膜去除各重金属离子能力大小的机制以及2种重金属离子共存时互相干扰的机制. 结果表明, 阳离子交换膜可有效去除原水中 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子, 去除率为75%~85%; 在浓度相同下且重金属离子带相同电荷数时, 其水化离子半径越小, 离子扩散速度就越快, 阳离子交换膜对其去除能力就越强; 当重金属水化离子半径基本相同时, 膜对原子序数小的重金属离子的去除能力更强; 相同浓度且相同电荷数的重金属离子共存时, 各离子同步被去除, 但各离子之间存在干扰, 越易于被离子交换的离子与其它离子共存时, 其竞争能力越强, 使其他离子的去除率降低越多; 当待去除离子的总浓度远低于膜的交换容量时, 离子共存时各离子的去除率相比离子单独存在时各离子的去除率下降幅度不大.

关键词: 阳离子交换膜; 唐南渗析; Cu^{2+} ; Mn^{2+} ; Zn^{2+}

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)09-2100-05

Research on Removal of Copper, Manganese and Zinc Ions Using Cation Exchange Membrane Based on Donnan Dialysis

XIE De-hua^{1,2}, SHI Zhou¹, CHEN Shi-yang¹, XIE Peng¹, 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 technique, the mechanism that influences the exchange capacity of the membrane and the interaction mechanism between two co-existing ions are investigated in this paper, where the cation exchange membrane is applied to remove the heavy metal ions such as copper, manganese, zinc. The following results were obtained: It is applicable to use the cation exchange membrane to remove copper, manganese and zinc ions and 75%-85% of removal efficiency can be obtained; when the concentration and charge number are the same, the smaller the radius of hydrated heavy metal, the quicker the ion diffuse and consequently the higher removal efficiency the membrane can achieve, which is the main factor; when the radius of the hydrated heavy metals are approximately same, the membrane will have higher removal efficiency to the ion with lower atomic number; when the ions with same charge number and concentration co-exist, both of them are removed but with different removal speeds for existing of disturbance between them and there exist diffusion competition, i. e. those who are more prone to be exchanged will be more competitive and more likely to low the removal rate of the other ion seriously; if the total concentration of the ions is far lower than the exchange capacity of the membrane, the removal efficiency when the ions coexist is not lower too much than that of the case when they exist lonely.

Key words: cation exchange membrane; Donnan dialysis; Cu^{2+} ; Mn^{2+} ; Zn^{2+}

离子交换膜在外加电压下主要应用于电渗析除盐^[1-4]. 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^[5], 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 等^[6] 和 Velizarov 等^[7] 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^[8], 并在此基础上扩展到无机带负电荷污染物^[9-13] 和金属离子(汞和砷)^[14]. 其

他研究者^[15-22] 基于 Donnan dialysis 原理对氟的分离去除进行了研究. 此外, Kalis 等^[23,24] 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. 因此, 本研究选择工业废水中常见的 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 为对象, 研究阳离子交换膜

收稿日期: 2009-12-25; 修订日期: 2010-04-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(50778065)

作者简介: 谢德华(1974~), 男, 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

对这些离子的去除效果,重金属离子本身性质对阳离子交换膜去除重金属离子能力大小的影响机制以及上述离子共存时相互干扰的作用。

1 材料与方法

1.1 实验装置及原理

实验装置由 2 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.

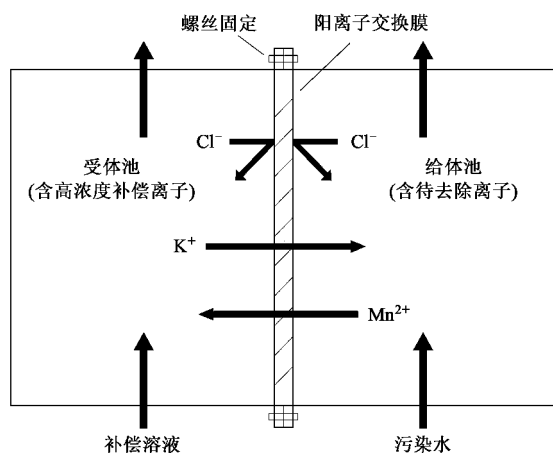


图 1 阳离子交换膜工作原理

Fig. 1 Working principle drawing of cation exchange membrane

本实验装置运行时,由给体池一端连续输入含待分离重金属离子的原水,另一端连续排出处理水,给体池中含待分离重金属离子的溶液称为给体液. 受体池连续输入浓度远高于待分离重金属离子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.

根据 Donnan dialysis 原理,由于离子交换膜两侧受体液中补偿离子 K^+ 与给体液中待去除重金属离子的活度比始终不平衡,给体液中的重金属离子在膜两侧受体液补偿离子 K^+ 与给体液重金属离子的活度比差的驱动下连续透过阳离子交换膜进入受体液,从而达到去除重金属离子的效果, 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+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 离子溶液分别由 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (相对分子质量 170.48)、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (相对分子质量 197.91)、 ZnCl_2 (相对分子质量 136.30) 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (相对分子质量 270.29) 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 ($\text{pH} = 6.0$),只含微量重金属离子(均低于 0.01 mg/L). 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

重金属离子浓度采用原子吸收分光光度计 (AA320) 测定.

1.4 实验方案

本次实验共进行了 7 组实验(表 1),每组实验中各重金属离子的浓度均为 0.078 7 mmol/L . 实验过程中,水温均为 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$,搅拌速度为 600 $\text{r/min} \pm 25 \text{ r/min}$,水力停留时间为 12 h,补偿离子 K^+ 的浓度为原水总重金属离子浓度的 20 倍,实验运行时间为 48 h.

表 1 实验方案

Table 1 Experimental program

实验序号	原水离子种类及浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$			
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}
1	0.078 7	—	—	—
2	—	0.078 7	—	—
3	—	—	0.078 7	—
4	0.078 7	0.078 7	—	—
5	0.078 7	—	0.078 7	—
6	—	0.078 7	0.078 7	—
7	—	—	0.078 7	0.078 7

2 结果与讨论

2.1 重金属离子单独存在及共存时的去除率

每组实验运行 8 h 后,给体液中各重金属离子浓度在实验过程中保持稳定状态,受体液中各重金属离子浓度随时间逐渐增加.

原水中 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 单独存在时,其去除率分别为 85%、79%、75% (去除率计算方法为给体液最后 5 个水样重金属离子浓度平均值除以原水该重金属离子浓度值再乘 100,下同). 给体液和受体液重金属离子的浓度随时间的变化曲线如图 2 所示.

原水中 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 共存时, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的去除率分别为 81%、70%; Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 共存时, Cu^{2+} 、

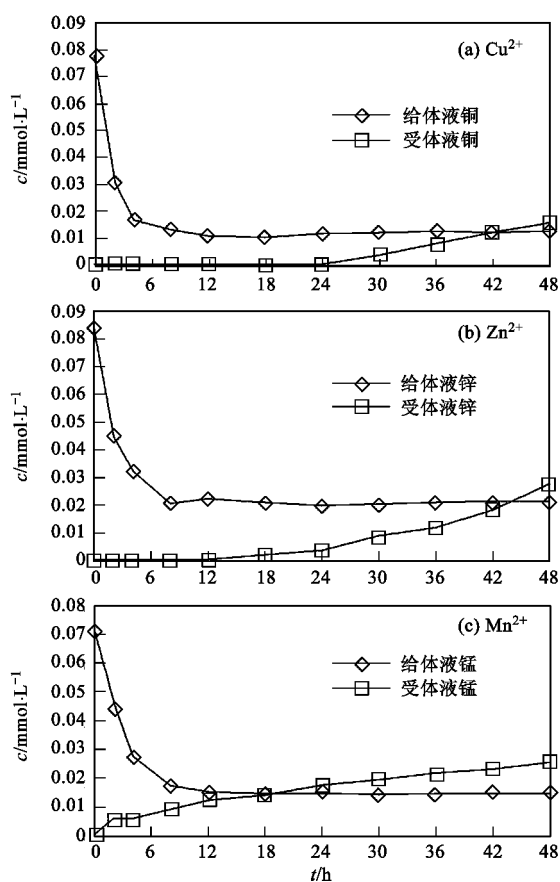


图2 各重金属离子单独存在时,重金属离子浓度随时间的变化曲线

Fig.2 Variation of ion concentrations with time when each type heavy metal ion exists alone

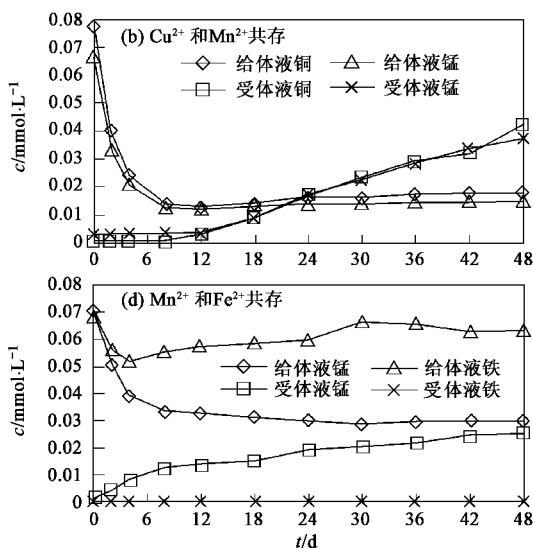
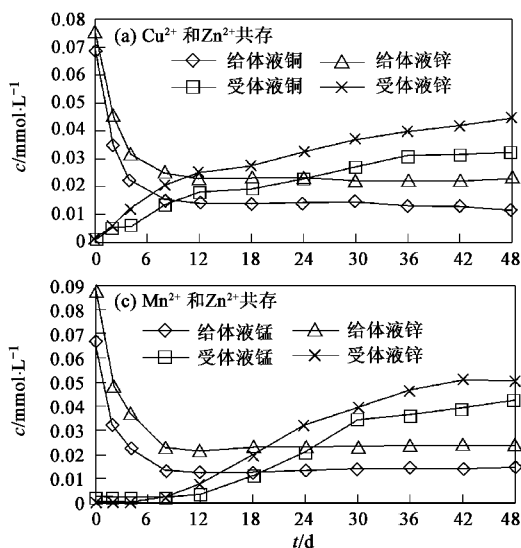


图3 各重金属离子共存时,重金属离子浓度随时间的变化曲线

Fig.3 Variation of ion concentrations with time when different heavy metal ions co-exist

Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 在水溶液中是以水化离子形态存在,各自带水分子数为4、6、6,而水分子半径为0.2 nm,

Mn^{2+} 的去除率分别为78%、78%; Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 共存时, Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除率分别为73%、79%; Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 共存时, Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 的去除率分别为57%、6%。给体液和受体液重金属离子的浓度随时间的变化曲线如图3所示。

运行48 h后,每组实验中各重金属离子的去除率见表2。

表2 各实验中重金属离子的去除率

序号	共存状态	去除离子	去除率/%
1	Cu^{2+} 单独存在	Cu^{2+}	85
2	Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 共存	Cu^{2+}	81
3	Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 共存	Cu^{2+}	78
4	Zn^{2+} 单独存在	Zn^{2+}	75
5	Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 共存	Zn^{2+}	70
6	Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 共存	Zn^{2+}	73
7	Mn^{2+} 单独存在	Mn^{2+}	79
8	Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 共存	Mn^{2+}	78
9	Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 共存	Mn^{2+}	79
10	Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 共存	Mn^{2+}	57
11	Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 共存	Fe^{3+}	6

2.2 重金属水化离子半径及原子序数对去除率的影响

由图2可知, Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 3种相同浓度离子单独存在时,去除率依次降低,分别为85%、79%、75%。分析认为,Cu、Mn、Zn的原子半径差别不大,分别为0.133、0.137、0.133 nm,但 Cu^{2+} 、

故水化铜离子的离子半径最小,水化锰离子与水化锌离子的离子半径基本相同。对于扩散的离子,水化

离子半径愈小,扩散速度愈快^[25,26].由此得到结论:阳离子交换膜对重金属离子的去除能力随其在溶液中的水化离子半径的减小而增加,因而离子交换膜对 Cu^{2+} 的去除能力最强.

选择性是离子交换树脂对不同反离子亲和力的反映,与树脂亲和力强的离子选择性高,可取代树脂上亲和力弱的离子.室温下,在低浓度离子的水溶液中,多价离子比单价离子优先交换到树脂上,而离子交换树脂对等价离子的选择性随原子序数的增加而增加^[27].离子交换膜与离子交换树脂性质类似,对离子具有相同的选择性顺序. Zn 、 Mn 的原子序数分别为 30、25,阳离子交换膜对 Zn^{2+} 的选择性要大.当重金属离子进入膜内,置换了膜内本身的活性基团后,因为 Zn^{2+} 与阳离子交换膜固定基团结合能力要强于 Mn^{2+} ,补偿离子 K^+ 再与 Zn^{2+} 置换的能力弱于与 Mn^{2+} 置换的能力,因而阳离子交换膜对 Mn^{2+} 的去除能力强于 Zn^{2+} .

总之,在相同浓度下,带相同电荷数时,重金属离子的水化离子半径越小,离子扩散速度就越快,阳离子交换膜对其去除能力就越强,这是主要因素,重金属离子的水化离子半径基本相同时,阳离子交换膜对原子序数小的重金属离子的去除能力就越强.

2.3 重金属离子共存时互相干扰的分析

由图 3 及表 2 可知, Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 3 种离子分别两两共存时,各离子同步被去除,例如不存在 Cu^{2+} 离子交换完毕后才进行 Mn^{2+} 或 Zn^{2+} 离子交换的实验现象.离子共存时, Cu^{2+} 的去除受 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 的影响, Cu^{2+} 单独存在时,去除率为 85%,与相同浓度的 Mn^{2+} 共存时,去除率为 78%,下降 7%,与相同浓度的 Zn^{2+} 共存时,去除率为 81%,下降 4%.同样, Zn^{2+} 的去除受 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响, Zn^{2+} 单独存在时,去除率为 75%,与相同浓度的 Mn^{2+} 共存时,去除率为 73%,下降 2%,与相同浓度的 Cu^{2+} 共存时,去除率为 70%,下降 5%. Mn^{2+} 的去除过程基本不受 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的影响, Mn^{2+} 单独存在时,以及与相同浓度的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 分别共存时,去除率基本不变.离子共存时每种离子的去除率与离子单独存在时的去除率相比有所降低,但降低幅度不大.

分析认为,当原水中重金属离子两两共存时,例如 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 共存时,补偿离子溶液中 K^+ 与原水中 Cu^{2+} 的活度比差产生的驱动力以及补偿离子溶液中 K^+ 与原水中 Mn^{2+} 的活度比差产生的驱动力各自起作用,相互有干扰但不起决定作用(类似于并联电路).由于水化锰离子比水化锌离子更易于离

子交换,竞争能力更强,所以相同浓度的 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 共存时 Cu^{2+} 的去除率(78%)小于相同浓度的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 共存时 Cu^{2+} 的去除率(81%),而无 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 竞争时, Cu^{2+} 的去除率最高(85%).同理,由于水化铜离子比水化锰离子易于离子交换,水化铜离子的竞争能力强于水化锰离子,所以相同浓度的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 共存时 Zn^{2+} 的去除率(70%)小于相同浓度的 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 共存时 Zn^{2+} 的去除率(73%),而无 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 竞争时, Zn^{2+} 的去除率最高(75%).实验中所采用的离子浓度远低于膜的交换容量,因而相对于膜的实际去除能力而言,重金属离子单独存在时的浓度与 2 种重金属离子共存时的总浓度,两者无明显差别.由此得到结论:相同浓度相同电荷数离子共存时,各离子同步被去除;各离子之间存在干扰,越易于被离子交换的离子与其他离子共存时,其竞争能力越强,使其他离子的去除率降低越多;当待去除离子的总浓度远低于膜的交换容量时,离子共存时各离子的去除率相比离子单独存在时各离子的去除率有所下降,但下降幅度不大.

值得一提的是, Mn^{2+} 的去除受共存的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的影响较小.对此,可能由于 Mn 在元素周期表的位置与 Cu 和 Zn 不在一个系列,因而表现出与 Cu 和 Zn 不一样的规律,具体机制还需进一步研究.

2.4 Fe^{3+} 的影响

Mn^{2+} 与 Fe^{3+} 共存时, Mn^{2+} 的去除率下降较多,只有 57%,同时 Fe^{3+} 基本没有被去除(去除率为 6%).观察使用过的膜,发现膜处于给体池一侧表面附着有黄色絮凝物质.分析认为, Fe^{3+} 在弱酸性及中性的水中会发生水解,生成氢氧化铁胶体,故可以推断黄色絮凝状物为氢氧化铁胶体.胶体物质堵塞了离子交换膜的部分膜孔通道,降低了膜对离子的去除能力.

3 结论

(1)在本实验条件下,阳离子交换膜能有效去除原水中 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子,去除率为 75%~85%.

(2)在相同浓度下,当重金属离子带相同电荷数时,其水化离子半径越小,离子扩散速度就越快,阳离子交换膜对其去除能力就越强,这是主要因素;重金属离子的水化离子半径基本相同时,阳离子交换膜对原子序数小的重金属离子的去除能力就越强.

(3)相同浓度相同电荷数重金属离子共存时,各离子同步被去除;各离子之间存在干扰,越易于被

离子交换的离子与其他离子共存时,其竞争能力越强,使其他离子的去除率降低越多。

(4)原水中总重金属离子浓度远低于膜的交换容量时,离子共存时各离子的去除率相比离子单独存在时各离子的去除率有所下降,但是下降幅度不大。

(5)本技术在工业废水重金属离子的去除以及饮用水源突发性重金属离子污染的应急处理中具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Mohammadi T, Razmi A, Sadrzadeh M. Effect of operating parameters on Pb^{2+} separation from wastewater using electrodialysis[J]. Desalination, 2004, **167**(1-3): 379-385.
- [2] Banasiak L J, Kruttschnitt T W, Schafer A I. Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration[J]. Desalination, 2007, **205**(1-3): 38-46.
- [3] Bolger P T, Szlag D C. Investigation into the rejuvenation of spent electroless nickel baths by electrodialysis[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(10): 2273-2278.
- [4] Cifuentes L, Crisostomo G, Ibanez J P, *et al.* On the electrodialysis of aqueous $H_2SO_4 - CuSO_4$ electrolytes with metallic impurities[J]. J Membr Sci, 2002, **207**(1): 1-16.
- [5] Kessler S B, Klein E. Membrane Handbook[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 210.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Velizarov S, Reis M A, Crespo J G, *et al.* Removal of trace mono-valent inorganic pollutants in an ion exchange membrane bioreactor: analysis of transport rate in a denitrification process[J]. J Membr Sci, 2003, **217**(1-2): 269-284.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Hichour M, Persin F, Sandeaux J, *et al.* Fluoride removal from waters by donnan dialysis[J]. Sep Purif Technol, 2000, **18**(1): 1-11.
- [16] Tor A. Removal of fluoride from water using anion-exchange membrane under donnan dialysis condition[J]. J Hazard Mater, 2007, **141**(3): 814-818.
- [17] 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.
- [18] Garmes H, Persin 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.
- [19] Durmaz F, Kara H, Cengelloglu Y, *et al.* Fluoride removal by donnan dialysis with anion exchange membranes[J]. Desalination, 2005, **177**(1-3): 51-57.
- [20] Kir E, Alkan E. Fluoride removal by donnan dialysis with plasma-modified and unmodified anion exchange membranes[J]. Desalination, 2006, **197**(1-3): 1217-1224.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Kalis E J J, Weng L, Erwin J M, *et al.* Measuring free metal ion concentrations in multicomponent solutions using the donnan membrane technique[J]. Anal Chem, 2007, **79**(4): 1555-1563.
- [25] 王振堃. 离子交换膜制备、性能及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 1986, 191.
- [26] 李琳. 膜技术基本原理[M]. (第二版). 北京:清华大学出版社, 1999. 171.
- [27] 尹芳华, 钟璟. 现代分离技术[M]. (第二版). 北京:化学工业出版社, 2009. 126.