

# PVA 基杂化膜道南渗析 去除 $\text{Cu}^{2+}$ 影响因素探讨

郝建文<sup>1\*</sup>, 戴晨伟<sup>1</sup>, 刘永春<sup>1,2</sup>, 杨 情<sup>1,2</sup>

(1. 安徽职业技术学院环境与化工学院, 安徽 合肥 230011;  
2. 合肥学院化学与材料学院, 安徽 合肥 230022)

**摘要:**离子交换膜是发展道南渗析去除  $\text{Cu}^{2+}$  的关键部分。首先由单体聚合制备含有离子交换基团的共聚物, 然后以 PVA 为基体, 通过溶胶凝胶法制备了一系列不同共聚物质量分数的 PVA 基有机-无机杂化阳离子交换膜。在此基础上, 评价道南渗析去除  $\text{Cu}^{2+}$  性能。通过分析渗透通量, 系统讨论了共聚物质量分数、接受侧  $\text{H}^+$  浓度对道南渗析去除  $\text{Cu}^{2+}$  的效果的影响。结果表明, 随着共聚物和 PVA 的质量比从 0.25:4 增加到 1:4,  $\text{Cu}^{2+}$  的渗透通量从  $4.825 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$  增加到  $10.01 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ ; 而接受侧  $\text{H}^+$  浓度的增加对渗透通量的影响呈现先增加后保持基本不变的变化趋势。膜结构和接受侧  $\text{H}^+$  浓度两者协同影响杂化阳离子交换膜道南渗析去除  $\text{Cu}^{2+}$  性能。

**关键词:**聚乙烯醇; 杂化膜; 道南渗析; 铜

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)01-0111-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.01.025

## Discussion on influence factors for removing $\text{Cu}^{2+}$ by Donnan dialysis with PVA-based hybrid membrane

HAO Jian-wen<sup>1\*</sup>, DAI Chen-wei<sup>1</sup>, LIU Yong-chun<sup>1,2</sup>, YANG Qing<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Anhui Vocational and Technical College, Hefei 230011, China; 2. School of Chemical and Materials Engineering, Hefei University, Hefei 230022, China)

**Abstract:** The ion exchange membrane is a key factor for developing Donnan dialysis to remove  $\text{Cu}^{2+}$ . Firstly, the copolymer with ion exchange groups is synthesized by the polymerization of monomers. Then, using polyvinyl alcohol (PVA) as membrane substrate, a series of new-type PVA-based organic-inorganic hybrid membranes with different concentrations of copolymer are prepared with the sol-gel method. On this basis, the performance of this membranes in removing  $\text{Cu}^{2+}$  by Donnan dialysis is evaluated. Through analyzing membrane permeation flux, the effects of copolymer content and concentration of  $\text{H}^+$  in receiver phase on the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  by Donnan dialysis are discussed in detail. The results show that the permeation flux increases from  $4.825 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$  to  $10.01 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$  with the mass ratio of copolymer to PVA increasing from 6.25% to 25%. The permeation flux increases firstly, and then remains constant following the augment of concentration of  $\text{H}^+$  in receiver phase. Consequently, the removing  $\text{Cu}^{2+}$  performance of the prepared organic-inorganic hybrid membranes are influenced synergistically by the copolymer structure and the concentration of  $\text{H}^+$  in receiver phase during Donnan dialysis.

**Key words:** polyvinyl alcohol; hybrid membrane; Donnan dialysis; copper

铜作为重金属元素之一, 具有不可分解性。虽然是生命体必须的元素, 但是如在生命体内积累到一定数量后, 会导致生命体的生理受阻、发育停滞。如当铜超过人体需要量的 100~150 倍时, 可引起肝硬化和溶血性贫血<sup>[1-3]</sup>。另外, 生长环境中过量的铜对植物的生长同样具有破坏性, 如水中含铜量超过 0.01 mg/L 时, 会抑制水体的自我净化。土壤中含铜量超过 200 mg/kg 时, 水稻、小麦皆会枯死<sup>[1-3]</sup>。

随着人类社会的快速发展, 化工、印染、电镀、有色冶炼、有色金属矿山开采、电子材料漂洗等工业过

程中常产生大量含铜废水。含铜废水的直接排放将导致严重的环境污染问题。目前, 国内外有关含铜废水处理的报道可分为物理法和化学法 2 大类<sup>[4-5]</sup>。物理法在处理过程中铜的氧化值不发生改变, 主要有树脂离子交换法、沉淀剂沉淀法、配位试剂捕捉法、吸附材料吸附法等。而化学法则是在处理过程中通过各种技术改变了铜的氧化值, 主要有电解法、氧化还原法等。他们虽然具有净化效率高、周期较短等优点, 但也各有缺点, 大多流程长、操作麻烦、适用范围有限、处理费用较高等缺点<sup>[4-5]</sup>。如螯合树脂一般具有生物毒性, 不适用于食品工业和

收稿日期: 2017-07-08

基金项目: 2014 年度安徽省高校优秀青年人才支持计划(2014yxc181); 2014 年度安徽省教育厅自然科学研究项目重点项目(KJ2014A130); 2016 年度安徽省质量工程之省级重点教学研究项目(2016jyxm0568)

作者简介: 郝建文(1982-), 男, 博士, 副教授, 主要从事有机、无机杂化膜制备与应用, 通讯联系人, haojw@mail.ustc.edu.cn。

饮用水净化处理;电解法不适宜处理低浓度废水,效率较低,经济性差<sup>[4-5]</sup>。

道南渗析(Donnan dialysis)是一种在常压下基于浓度差为推动力的膜分离技术,具有耗能低、操作简单特点。可用于离子的富集、浓缩和饮用水净化,尤其是脱除水体中重金属离子<sup>[6-8]</sup>。其中,离子交换膜是其关键的组成部分,要求其价格低廉、通量高。聚乙烯醇(PVA)是一种价格低廉、柔韧性好、机械性能较佳的高分子,可用于离子交换膜的基体材料<sup>[9-11]</sup>。另外,由于有机-无机杂化膜协同了有机材料和无机材料的优异性能,近几十年来一直是膜制备与应用领域的研究热点之一<sup>[12-14]</sup>,但在道南渗析过程的应用的报道几乎没有。因此,笔者以前期制备的 PVA 基有机无机杂化阳离子交换膜为研究对象,开展道南渗析脱除铜离子实验,主要考察膜结构和接受侧 H<sup>+</sup> 浓度对 Cu<sup>2+</sup> 的去除效果的影响。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验药品

烯丙基磺酸钠(SAS)、乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)、偶氮二异丁腈(AIBN)、二甲亚砜(DMSO)、盐酸、五水硫酸铜和聚乙烯醇(PVA)皆为分析纯,购买于国药集团,其中,PVA的平均聚合度为(1 750±750),使用前需配置成质量分数为 5.0% 的溶液;实验所用水皆为去离子水。

紫外可见分光光度计,Alpha 1900 型,上海谱元仪器有限公司生产。

### 1.2 杂化膜的制备

采用流涎法制备杂化膜,具体可分 2 步进行:首先,合成具有离子交换基团的共聚物 poly(SAS-co-VTMS),制备过程参考文献[11];其次,量取 80 mL PVA 溶液(含 4 g PVA),分别加入 0.25、0.50、0.75、1.00 g 共聚物,60℃ 搅拌 24 h。将膜液倒于玻璃板上流涎,室温下干燥 48 h 成膜,于 60~130℃ 以 10℃/h 升温,并在 130℃ 下保温 4 h。制备 4 张共聚物质量分数不同的膜,分别命名为 A、B、C、D,4 个膜相关参数如表 1 所示。

表 1 4 个杂化膜相关参数

膜	m(共聚物):m(PVA)	离子交换容量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	含水量/%
A	0.25:4	0.14	84
B	0.5:4	0.24	104
C	0.75:4	0.35	106
D	1:4	0.45	106

### 1.3 道南渗析实验装置

实验所用道南渗析装置如图 1 所示。测试装置主体部分由 2 隔室组成,每个隔室体积约为 120 mL,杂化膜通过螺栓夹紧并固定在两开孔容器壁之间,孔面积约 7 cm<sup>2</sup>,两边设有电动搅拌器用于实验时连续搅拌减少膜两侧浓差极化。左侧隔室中含待分离的 Cu<sup>2+</sup> 溶液称为废液侧;右侧隔室 H<sup>+</sup> 溶液称为接受侧。

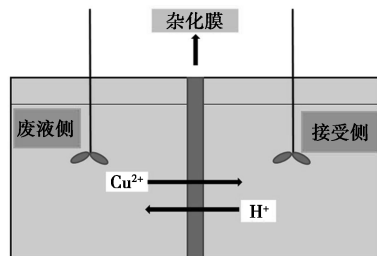


图 1 道南渗析装置图

### 1.4 实验方法

道南渗析法去除铜离子实验分为两部分:

(1) 接受侧装有浓度为 0.1 mol/L HCl 溶液 100 mL,废液侧装有浓度为 0.01 mol/L CuSO<sub>4</sub> 溶液 100 mL,分别测试 A-D 膜在渗析时间为 30、60、90、120、150 min 时两侧铜离子的浓度并计算铜离子渗透通量,即考察杂化膜中共聚物质量分数的影响。

(2) 以 D 膜为测试对象,固定废液侧装有浓度为 0.01 mol/L CuSO<sub>4</sub> 溶液 100 mL,测试当接受侧 HCl 溶液浓度分别为 0、0.05、0.10、0.20、0.40 mol/L 时两侧铜离子的含量,并计算铜离子渗透通量,即考察接受侧 H<sup>+</sup> 浓度的影响。

利用可见分光光度法测定 Cu<sup>2+</sup> 浓度(显色剂为 EDTA,波长为 740 nm)。A-D 膜的 Cu<sup>2+</sup> 渗透通量  $J_{Cu^{2+}}$  可以通过以下公式进行计算<sup>[15]</sup>:

$$J_{Cu^{2+}} = (-V_f/S) \cdot (dc_{Cu^{2+},t}/dt) \quad (1)$$

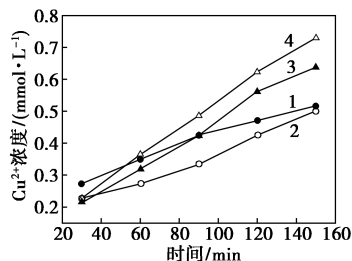
式中: $V_f$  为溶液的有效体积, m<sup>3</sup>;  $S$  为杂化膜的有效面积, cm<sup>2</sup>;  $dc_{Cu^{2+},t}/dt$  是 Cu<sup>2+</sup> 的浓度随时间变化梯度,可由线性拟合的斜率得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共聚物质量分数对 Cu<sup>2+</sup> 浓度的影响

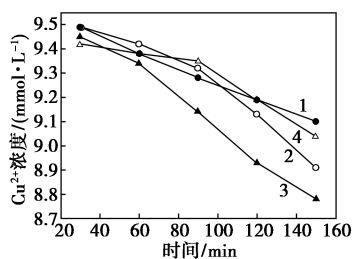
为了考察不同共聚物质量分数的杂化膜的道南渗析脱除 Cu<sup>2+</sup> 性能,分别测试 A-D 膜两侧 Cu<sup>2+</sup> 浓度随时间变化趋势,结果如图 2 和图 3 所示。从图 2、图 3 中可以看出,随着时间的增加,4 个杂化膜的道南渗析实验中废液侧的铜离子浓度逐渐下降,接收

侧的铜离子浓度逐渐升高。表明在道南渗析过程中由于两侧浓度差的推动,铜离子不断从废液侧扩散到接收侧。在渗析时间达到150 min时,从膜A到D膜,废液侧的铜离子浓度减少,接收侧的铜离子浓度增加。结果表明,随着杂化膜中共聚物质量分数的增加,杂化膜的铜离子渗析性能逐渐提高。主要原因是由于杂化膜中共聚物含有离子交换基团(—SO<sub>3</sub>Na),在溶液中具有交换阳离子能力。因此,杂化膜中阳离子交换能力随着共聚物质量分数的增加而增强,从而导致在膜两侧浓度差的推动下,铜离子更易被交换到膜中,造成更多铜离子从膜中扩散到接收侧。同样,离子交换基团的增加也有利于氢离子从膜中扩散到供给侧,在电荷平衡的“补偿作用”下,将进一步推动更多的铜离子从废液侧扩散到接收侧<sup>[16-18]</sup>。



1—膜A;2—膜B;3—膜C;4—膜D

图2 A-D膜接受侧铜离子浓度随时间变化



1—膜A;2—膜B;3—膜C;4—膜D

图3 A-D膜废液侧铜离子浓度随时间变化

## 2.2 共聚物质量分数对Cu<sup>2+</sup>渗透通量的影响

在图2所示的数据基础上,根据式(1)计算膜A-D的铜离子的渗透通量,结果如表2所示。

表2 A-D膜铜离子渗透通量

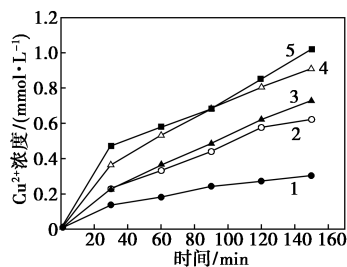
膜	A	B	C	D
渗透通量/ (mol/cm <sup>2</sup> ·s)	4.83× 10 <sup>-10</sup>	5.26× 10 <sup>-10</sup>	8.65× 10 <sup>-10</sup>	10.01× 10 <sup>-10</sup>

从表2中可以看出,从膜A到膜D,随着共聚物质量分数的提高,道南渗析实验中铜离子的渗透通

量从4.83×10<sup>-10</sup> mol/cm<sup>2</sup>·s逐渐增加到10.01×10<sup>-10</sup> mol/cm<sup>2</sup>·s,提高近2倍。表明膜中共聚物质量分数对铜离子的渗透通量的影响很大,进一步证实前面讨论的结果。

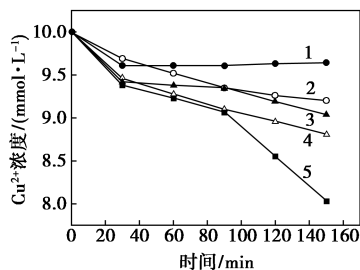
## 2.3 接受侧H<sup>+</sup>浓度对两侧Cu<sup>2+</sup>浓度的影响

为了考察接受侧氢离子浓度对铜离子渗析的影响,固定废液侧铜离子浓度为0.01 mmol/L,接收侧的HCl溶液按照两侧H<sup>+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的摩尔浓度比率分别为0:1、5:1、10:1、20:1、40:1配制浓度,其他参数保持不变,测定两侧Cu<sup>2+</sup>浓度随时间变化情况,结果如图4、图5所示。由图4、图5可以看出,随着两侧H<sup>+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的摩尔浓度比率的增加,接受侧H<sup>+</sup>浓度显然增加,在渗析时间达到150 min时,接收侧Cu<sup>2+</sup>浓度从0.304 mmol/L增加到1.02 mmol/L。供给相Cu<sup>2+</sup>浓度从9.64 mmol/L下降到8.03 mmol/L。显然,接收侧中H<sup>+</sup>浓度的增加能够显著增强Cu<sup>2+</sup>的渗析。这与道南渗析的原理相符合,道南渗析是根据电化学势差驱动的选择性膜过程,两侧的氢离子浓度差增加,氢离子渗析增强,在道南平衡下,Cu<sup>2+</sup>穿过离子交换膜的量愈高,导致接受侧铜离子浓度的增加。



1—0:1;2—5:1;3—10:1;4—20:1;5—40:1

图4 H<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>浓度比对接受侧铜离子浓度的影响



1—0:1;2—5:1;3—10:1;4—20:1;5—40:1

图5 H<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>浓度比对废液侧铜离子浓度的影响

## 2.4 接受侧H<sup>+</sup>浓度对铜离子渗透通量的影响

基于式(1)计算出铜离子的渗透通量如表3所示。从表3可以看出,随着两侧H<sup>+</sup>和Cu<sup>2+</sup>摩尔浓度的比率从0:1变化到10:1,Cu<sup>2+</sup>的渗透通量逐渐增

加且提高约 3.23 倍。尤其在接受侧没有氢离子时,即  $H^+$  和  $Cu^{2+}$  的摩尔浓度比率为 0:1 时,铜离子依靠自身的浓度差从废液侧扩散到接受侧,通量达到  $3.35 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ 。 $H^+$  和  $Cu^{2+}$  的摩尔浓度的比率为 5:1,铜离子的渗透通量快速增加到  $7.68 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ ,进一步证明两侧氢离子浓度差的提高对铜离子的迁移起到促进作用。但是,随着两侧  $H^+$  和  $Cu^{2+}$  的摩尔浓度的比率进一步从 10:1 提高 40:1,铜离子的渗透通量上升幅度却较小。这主要是和膜结构有关,道南渗析实验采用的 PVA 基的阳离子交换膜中大量存在羟基,而羟基和氢离子可以形成氢键<sup>[11-12]</sup>,在接受侧氢离子浓度过高时,过多的氢离子通过离子交换或者氢键的作用存在膜中来不及迁移,在电荷排斥作用下,会抑制铜离子的迁移。因而,随着接受侧氢离子浓度的进一步增加,对铜离子通量的增加幅度有限。即在接受侧氢离子浓度较低时,氢离子浓度对铜离子渗透影响较大,在接受侧氢离子浓度较高时,膜结构对铜离子渗透通量起决定性的影响。也即膜结构和氢离子浓度协同影响铜离子的渗透通量。

表 3 不同  $H^+/Cu^{2+}$  浓度比下铜离子渗透通量

$H^+/Cu^{2+}$ 浓度比	0:1	5:1	10:1	20:1	40:1
渗透通量/ [ $\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ ]	$3.35 \times 10^{-10}$	$7.68 \times 10^{-10}$	$10.01 \times 10^{-10}$	$10.08 \times 10^{-10}$	$10.09 \times 10^{-10}$

### 3 结论

利用乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)与烯丙基磺酸钠(SAS)的共聚反应合成含有离子交换基团的共聚物[poly(SAS-co-VTMS)],然后以聚乙烯醇(PVA)为有机基体,通过溶胶-凝胶反应制备不同共聚物质量分数的 PVA 基有机无机杂化阳离子交换膜。在此基础上,以  $H^+$  为接受侧离子,开展道南渗析法去除  $Cu^{2+}$  的研究。实验结果表明,随着共聚物和 PVA 质量比从 0.25:4 增加到 1:4,  $Cu^{2+}$  的渗透通量从  $4.825 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$  增加到  $10.01 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ ;表明新型杂化膜中共聚物的质量分数对道南渗析去除水溶液中的重金属  $Cu^{2+}$  的效果具有促进作用。另外,接受侧  $H^+$  的浓度的增加对  $Cu^{2+}$  的渗透通量的影响则呈现先显著增加后保持基本不变的变化趋势。因而,制备的膜结构和道南渗析过程中接受侧的氢离子浓度两者协同影响铜离子的渗透通量。

### 参考文献

- [1] 王夏芳.铜离子对环境危害现状及对策研究[J].国土与自然资源研究,2015,(1):1003-7853.
- [2] 荣宏伟,李健中,张可方.环境因素对铜离子毒性的影响[J].广州大学学报(自然科学版),2011,10(2):74-78.
- [3] 田生科,李延轩,杨肖娥,等.植物对铜的吸收运输及毒害机理研究进展[J].土壤通报,2006,37(2):387-394.
- [4] 邱阳.含铜废水处理法的研究进展[J].污染防治技术,2015,28(3):22-24.
- [5] 李博,刘述平.含铜废水的处理技术及研究进展[J].矿产综合利用,2008,(5):33-38.
- [6] 赵斌,刘安琪,刁发林,等.道南渗析除砷过程影响因素分析[J].化工学报,2016,67(6):2456-2461.
- [7] Ali T. Removal of fluoride from water using anion-exchange membrane under Donnan dialysis condition [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(3): 814-818.
- [8] Chhavi A, Chaudhury S, Pandey A K, et al. Kinetic aspects of Donnan dialysis through Nafion-117 membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 415-416(10): 681-685.
- [9] Hao J W, Gong M, Xu T W, et al. Alkali recovery using PVA/SiO<sub>2</sub> cation exchange membranes with different -COOH contents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 244: 348-356.
- [10] 郝建文,戴晨伟,吴亮.聚乙烯醇膜的交联改性与应用研究进展[J].化工新型材料,2017,45(1):41-43.
- [11] Hao J W, Wu Y H, Xu T W. Cation exchange hybrid membranes prepared from PVA and multisilicon copolymer for application in alkali recovery [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 425: 156-162.
- [12] Hao J W, Wu Y H, Ran J, et al. A simple and green preparation of PVA-based cation exchange hybrid membranes for alkali recovery [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 433: 10-16.
- [13] 宋东升,杜启云,王薇.有机-无机杂化膜的研究进展[J].高分子通报,2010,(3):12-15.
- [14] 艾晓莉,胡小玲.有机-无机杂化膜的研究进展[J].化学进展,2004,16(4):654-659.
- [15] Koseoglu T S, Kir E, Ozkorucuklu S P, et al. Preparation and characterization of P2FAn/PVDF composite cation-exchange membranes for the removal of Cr(III) and Cu(II) by Donnan dialysis [J]. Reactive & Functional Polymers, 2010, 70(11): 900-907.
- [16] Wan D, Xiao S, Cui X, et al. Removal of  $Cu^{2+}$  from aqueous solution using proton exchange membrane by Donnan dialysis process [J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 73(9): 4923-4929.
- [17] 谢德华,施周,冯华洋,等.pH对阳离子交换膜分离去除  $Cu^{2+}$  效果的影响[J].膜科学与技术,2011,31(4):31-35.
- [18] 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. ■