

TiO₂ 纳滤膜对重金属离子的截留性能

董国祥^{1,2}, 朱瓌之^{1,2}, 李世大^{1,2}, 漆 虹^{1,2*}

(南京工业大学 1. 材料化学工程国家重点实验室; 2. 膜科学技术研究所, 南京 210009)

摘 要: 采用孔径为 1.5 nm 的 TiO₂ 纳滤膜, 在压力 0.4~0.8 MPa, pH 值 3~7 的条件下, 考察了膜对浓度范围为 50~500 mg/L 的 Cu(NO₃)₂、Ni(NO₃)₂、ZnCl₂ 和 CdCl₂ 四种单组份重金属溶液的截留性能。结果表明: 除 Cd²⁺ 外, 膜对重金属离子的截留率随溶液浓度的增大先增大, 当浓度达到 200 mg/L 后趋于稳定; 升高压力膜的离子截留率会略有增加; 当 pH=6 时, 膜对 Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 的截留率最低, 而对 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 的截留率在 pH=5~6 时达到最高。TiO₂ 膜对 Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的最高截留率分别可以达到 96.9%、95.9%、92.5% 和 83.2%。

关键词: 陶瓷纳滤膜; TiO₂; 重金属离子; 离子截留

中图分类号: TQ028.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-8924(2012)01-0058-05

电镀行业在生产过程中会产生大量的含铜、镍、锌、镉等重金属离子废水, 如何经济有效地处理这些废水并有效回用, 对于减轻环境污染和该行业的技术进步具有重要意义。纳滤过程是介于超滤和反渗透之间的一种压力驱动膜过程, 其核心原件—纳滤膜材料由于具有纳米尺寸的微孔且表面荷电, 使得纳滤膜不仅可以截留低分子量(200~1 000)的物质, 而且对离子具有一定的截留效应^[1]。这一特性使得它在处理电镀废水中具有应用前景。目前, 有机纳滤膜在处理电镀废水中具有很好的分离性能并得到了广泛的应用^[2-4], 然而有机纳滤膜存在的机械、化学和热稳定性低的劣势, 使其在包含有重金属离子、有机络合物、油分及酸、碱等的电镀废水体系中的应用受到限制^[5]。而无机陶瓷纳滤膜所具有的材料稳定特性使其在电镀废水处理中具有更广泛的应用前景。目前, 有机纳滤膜材料已工业化, 但是由于纳滤过程影响因素多, 过程机理比较复杂, 仍然是国内外膜领域的研究热点之一。陶瓷膜具有材料优势, 但是关于其制备及对离子分离过程的机理研究仍然有待进一步深入。本文采用本课题组前期制备的 TiO₂ 纳

滤膜^[6], 考察其对四种单组分重金属离子的截留性能; 重点研究重金属浓度、压力和 pH 值对膜截留性能的影响, 以 Donnan 效应和筛分效应为基础并结合水化能理论, 对 TiO₂ 纳滤膜截留重金属离子的机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 TiO₂ 纳滤膜的制备

采用课题组前期制备的片状 γ -Al₂O₃ 支撑体(直径 42 mm, 厚度 2.5 mm) 承载的平均孔径约为 3 nm 的 γ -Al₂O₃ 膜^[7] 作为制备 TiO₂ 纳滤膜的载体。以钛酸四异丙酯为前驱体, 在酸催化条件下通过聚合溶胶路线制备出 TiO₂ 溶胶; 以该溶胶配制成制膜液, 采用浸浆法(Dip-coating)在上述片状 γ -Al₂O₃ 膜表面涂膜一次。湿膜经干燥后, 在 350 °C 下烧成^[6]。

1.2 TiO₂ 纳滤膜对重金属离子截留性能的测定

采用片状陶瓷膜终端过滤装置^[8] 测定 TiO₂ 纳滤膜对单组分重金属溶液的截留性能。将 Cu(NO₃)₂ · H₂O(分析纯, 上海试四赫维化工有限

收稿日期: 2010-12-26; 修改稿收到日期: 2011-05-17

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(20906047); 化学工程联合国家重点实验室开放基金资助项目(SKL-ChE-09A01); 材料化学工程国家重点实验室自主课题(ZK 201002); 江苏省高校自然科学基金项目(11KJB530006); 江苏省“六大人才高峰”高层次人才资助项目(无编号)

作者简介: 董国祥(1985-), 男, 江苏盐城人, 硕士生, 主要从事多孔陶瓷膜支撑体的制备。* 联系人, <hqinjut@yahoo.com.cn>

公司)、Ni(NO₃)₂·6H₂O(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、ZnCl₂(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司)和 CdCl₂·2.5H₂O(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)分别配制成重金属离子浓度为 50~500 mg/L 的溶液, 利用 HNO₃ 和 NH₃·H₂O 调节溶液的 pH 值. 然后取一定量的原料液, 控制原料侧压力在 0.4~0.8 MPa, 温度(23±3) °C, 在 200 r/min 的搅拌转速下进行过滤. 待过滤稳定 1 h 后, 取一定量的渗透液, 采用电导率仪(DDS-307 型, 上海雷磁仪器厂)分别测定原料液和渗透液中的离子浓度, 根据式(1)计算出 TiO₂ 纳滤膜对上述四种溶液的离子截留率.

$$R_i = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, R_i 为膜的截留率; C_p 为渗透液中离子浓度; C_f 为原料液中离子浓度.

2 结果与讨论

2.1 溶液浓度对重金属离子截留率的影响

图 1 是 TiO₂ 膜对不同浓度单组分重金属离子的截留性能. 根据 Donnan 效应理论, 一般说来, 随着溶液浓度的增大, 纳滤膜对离子的截留率应该减小. 但是由图 1 可见, 只有膜对 Cd²⁺ 的截留率符合这一变化规律. 而对于 Cu²⁺、Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 而言, 在本文考察的 50~500 mg/L 的浓度范围内, 膜对离子的截留均表现出先增大后趋于稳定的变化趋势. 纳滤膜对离子的截留是一个非常复杂的过程. 除受膜材料本身性质的影响之外, 还受溶液的 pH 值, 离子的存在形式, 迁移速率等多种因素的影响. 对于重金属离子而言, 有文献^[9]报道, 离子水化能的大小影响纳滤膜对离子的截留性能, 纳滤膜对具有较高水化能的离子有较高的截留率^[10]. 这是因为, 首先, 离子的水化能越高, 其水化作用越强^[11], 而具有较高溶化作用或较低水化作用的离子可以增强纳滤膜分离的传质过程; 其次, 重金属离子在水溶液中会形成稳定的配合物, 而配合物尺寸大小与水化强度密切相关^[11]. 表 1 是不同离子的水化能数据. 由表 1 可见, Cu²⁺、Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 离子均具有较高的水化能, 其水化作用较强. 因此, 这些离子在纳滤膜的传质过程受到限制并且由于离子形成的配合物尺寸较大, 纳滤膜可以通过筛分效应更有效地截留离子. 另一方面, 随着离子浓度的升高, 更多的 Cu²⁺、Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 会形成稳定的配合物, 从而缓解由于 Donnan

效应(随着浓度的升高, 膜的荷电效应减弱, 会降低膜与离子间的 Donnan 排斥力)引起的膜对离子截留率下降的现象. 综上所述, 对于本文所研究的 Cu²⁺、Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 来说, 随着浓度的升高, 膜对这三种离子的截留率上升, 但是当浓度到达一定值时, 由于浓差极化的原因, 膜对离子的截留率趋于稳定. 而对于 Cd²⁺, CdCl₂ 溶液中会形成配合物(CdCl⁺、CdCl⁰)^[10], 而这两种配合物与 Cd²⁺ 相比, 不易水化. 因此, 水化能对 Cd²⁺ 截留率的影响不大, 仅 Donnan 效应起作用. 由于溶液浓度的增加, 会增大溶液中与膜带相反电荷的离子浓度, 使膜的荷电效应减弱, 从而降低了膜与离子间的 Donnan 排斥力, 使得膜对 Cd²⁺ 的截留率降低.

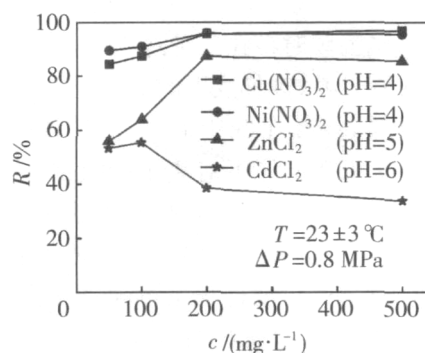


图 1 不同浓度下 TiO₂ 膜对重金属离子的截留率

Fig. 1 Heavy metal ions rejection of TiO₂ nanofiltration membrane as a function of concentration

表 1 离子水化能数据^[11,12]

Table 1 Hydration energy of ions

离子种类	水化能/(kJ·mol ⁻¹)
Cu ²⁺	2 100
Ni ²⁺	2 105
Zn ²⁺	2 046
Cd ²⁺	1 815
Cl ⁻	325
NO ₃ ⁻	310

从图 1 还可以看出, $R(\text{Ni}^{2+}) \approx R(\text{Cu}^{2+}) > R(\text{Zn}^{2+}) > R(\text{Cd}^{2+})$ (R 代表膜对相应离子的截留率). 由于上述 4 种溶液中阴离子的水化能相当, 因此, 阳离子的水化能对截留率具有重要影响. 由于四种阳离子的水化能存在如下关系: $\text{Ni}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, 从而导致 $R(\text{Ni}^{2+}) \approx R(\text{Cu}^{2+}) > R(\text{Zn}^{2+}) > R(\text{Cd}^{2+})$. 当浓度为 200 mg/L 时, TiO₂ 膜对 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 的截留率分别达到 96.9%, 95.9%.

2.2 压力对重金属离子截留率的影响

图 2 是在不同压力条件下, TiO₂ 膜对 4 种重金属离子的截留性能. 由图 2 可见, 在 0.4~0.8 MPa 的压力范围内, 膜对 Ni²⁺、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的截留率随着压力上升而略有增加, 但是变化幅度不大. 这是因为纳滤膜的分离性能是由将溶质截留在孔中的表面力(由摩擦力和静电力组成)和随压力变化的对流力决定的^[11]. 一方面, 在表面力作用条件下, 当压力上升时, 由于表面力不变而纳滤孔有通量, 从而导致曳力增大, 在低压下, 表面力大于曳力. 因此, 溶质的通量维持很低, 而溶剂的通量随压力的上升而增大, 这种现象会导致溶质截留率的上升. 在高压下, 由于曳力增大, 导致溶质的传质过程增强, 最终溶质的截留率趋于一定值^[11]. 另一方面, 在对流力作用条件下, 盐溶液透过纳滤膜时存在三种过程^[13]: 1) 压力梯度下的对流过程, 2) 浓度梯度下的扩散过程, 3) 电位梯度下的电迁移过程. 在低压下, 扩散过程的贡献最大, 因此 TiO₂ 膜在低压下对离子的截留性能较低; 但是, 由于扩散过程随着压力的升高而增大, 从而导致在低压下 TiO₂ 膜对离子的截留率随压力的升高而增大. 在高压下, 扩散过程不再起主要作用, 此时对流过程和电迁移过程对纳滤膜的分离起主导作用, 由于压力对这两种过程的影响不大, 因而导致在高压下, TiO₂ 膜对离子的截留率随压力变化不大^[14]. 但是, 值得注意的是, 膜对 Cu(NO₃)₂ 溶液的截留率随压力的上升而略有降低.

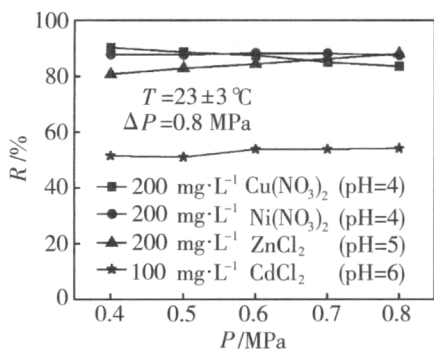


图 2 不同压力下 TiO₂ 膜对重金属离子的截留率
Fig. 2 Heavy metal ions rejection of TiO₂ nanofiltration membrane as a function of transmembrane pressure

2.3 溶液 pH 值对重金属离子截留率的影响

图 3 是在不同 pH 值条件下, TiO₂ 膜对 4 种重金属离子的截留性能. 从图 3 可以看出, 溶液 pH 值对膜的重金属离子截留率影响较大. 这是因为溶液

的 pH 环境不但影响膜表面电荷的大小, 而且还会影响重金属离子在溶液中存在的状态. TiO₂ 膜表面的一 Ti—OH 基团在不同 pH 溶液环境中存在如式 (2), (3) 所示的化学平衡.

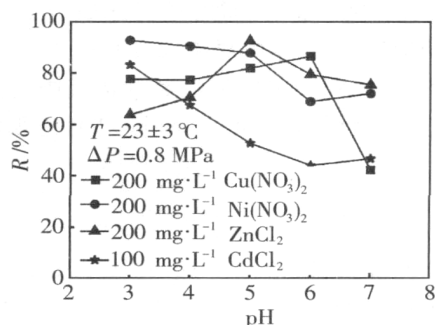
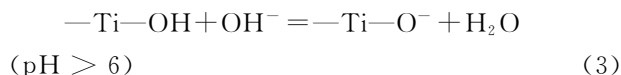
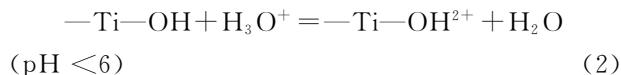


图 3 不同 pH 值下 TiO₂ 膜对重金属离子的截留率
Fig. 3 Heavy metal ions rejection of TiO₂ nanofiltration membrane as a function of pH of solution

因此膜的荷电性强弱受到溶液 pH 值的影响. 由图 3 可见, 当 pH=6 时, Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 的截留率最低. 这是由于在 Ni(NO₃)₂ 和 CdCl₂ 溶液中, TiO₂ 膜的 pI(等电点所对应 pH 值)值为 6^[1], 在等电点附近 TiO₂ 膜不带电荷, 因此截留率最低. 当 pH > pI 时, Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 的截留率随 pH 值的增大而逐渐增大. 这是因为随着 pH 值的增大, 膜荷负电性增强, Donnan 排斥效应增大, 膜面的一 Ti—O⁻ 基团能截留更多的 NO₃⁻ 和 Cl⁻ 离子, 为了维持电中性 Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 也被截留下来, Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 的截留率升高. 当 pH < pI 时, 随着 pH 值减小, 膜所带正电荷增多, 同理 Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 的截留率升高. 对于 Zn²⁺ 而言, 当 pH=5 时具有最高截留率, 这是由于在不同 pH 条件下 Zn²⁺ 的状态不同造成的. ZnCl₂ 水溶液中主要存在以下几种形态^[15,16]: Zn²⁺、ZnCl⁺、ZnCl₂⁰ 和 ZnCl₃⁻, 当 pH=5 时, ZnCl₂ 溶液中含有 99.99% 的 Zn²⁺. 当 pH 高于或者低于 5 时, Zn²⁺ 的含量降低, 溶液中的 ZnCl⁺、ZnCl₂⁰、ZnCl₃⁻ 等配合物含量增加. 与 Zn²⁺ 相比, ZnCl⁺、ZnCl₂⁰ 和 ZnCl₃⁻ 配合物单位离子所带的电荷小, 膜与离子间的 Donnan 排斥力弱, 导致截留率降低. 值得注意的是, 当 pH=6 时, 膜对 Cu²⁺ 的截留率最高; 而当溶液的 pH 值分别低于或高于 6 时, 膜对 Cu²⁺ 的截留率逐渐减小.

从图3还可以看出,当pH分别为3和5时,膜对Cd²⁺和Zn²⁺的截留率分别达到83.2%、92.5%。

3 结论

本文采用孔径为1.5 nm的TiO₂纳滤膜,在压力0.4~0.8 MPa,pH值3~7的条件下,考察了膜对浓度范围为50~500 mg/L的Cu(NO₃)₂、Ni(NO₃)₂、ZnCl₂和CdCl₂四种单组份重金属溶液的截留性能,得出以下结论:

1) 在压力0.4~0.8 MPa,pH值3~7,浓度范围为50~500 mg/L条件下,除Cd²⁺外,膜对重金属离子的截留率随着溶液浓度的增大先逐渐增大并趋于稳定;升高压力膜的离子截留率会略有增加;当pH=6时,膜对Ni(NO₃)₂、CdCl₂的截留率最低,而对Cu(NO₃)₂、ZnCl₂的截留率在pH=5~6时达到最高。

2) TiO₂膜对Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺和Cd²⁺的最高截留率分别可达96.9%、95.9%、92.5%和83.2%,有望用于电镀废水中重金属离子的回收。

参 考 文 献

- [1] Gestel T V, Vandecasteele C, Buekenhoudt A. Salt retention in nanofiltration with multilayer ceramic TiO₂ membranes[J]. J Membr Sci, 2002, 209: 379-389.
- [2] Ahn K H, Song K G, Cha H Y, *et al.* Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low-pressure nanofiltration [J]. Desalination, 1999, 122: 77-84.
- [3] Ballet G T, Gzara L, Hafiane A, *et al.* Transport coefficients and cadmium salt rejection in nanofiltration membrane[J]. Desalination, 2004, 167: 369-376.
- [4] Qdais H A, Moussa H. Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study[J]. Desalination, 2004, 164: 105-110.
- [5] 高以烜, 王黎霓. 膜分离技术用于电镀废水处理的发展与问题[J]. 北京工业大学学报, 1990, 16(3): 86-93.
- [6] 漆虹, 李世大, 江晓骆, 等. TiO₂纳滤膜的制备及其离子截留性能[J]. 无机材料学报, 2011, 26(3): 305-310.
- [7] 漆虹, 邢卫红, 范益群. γ-Al₂O₃中孔陶瓷膜的制备及表征[J]. 化工学报, 2009, 60(10): 2628-2632.
- [8] 漆虹, 江晓骆, 韩静, 等. ZrO₂中孔膜的制备及其耐酸碱腐蚀性能[J]. 过程工程学报, 2009, 9(6): 1216-1221.
- [9] Murthy Z V P, Chaudhari L B. Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler-Kedem model [J]. Chem Eng J, 2009, 150: 181-187.
- [10] Garba Y, Taha S, Cabon J, *et al.* Modeling of cadmium salts rejection through a nanofiltration membrane: relationships between solute concentration and transport parameters[J]. J Membr Sci, 2003, 211: 51-58.
- [11] Paugam L, Tahaet S, Dorange G, *et al.* Mechanism of nitrate ions transfer in nanofiltration depending on pressure, pH, concentration and medium composition [J]. J Membr Sci, 2004, 23: 137-146.
- [12] Mehiguene K, Garba Y, Taha S, *et al.* Influence of operating conditions on the retention of copper and cadmium in aqueous solutions by nanofiltration: experimental results and modeling[J]. Sep Purif Technol, 1999, 15: 181-187.
- [13] Peeters J M M, Mulder M H V, Strathmann H. Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes [J]. Colloids Surf, A Colloids and Surfaces A, 1999, 150: 247-259.
- [14] Schaep J, Vandecasteele C, Peeters B, *et al.* Characteristics and retention properties of a mesoporous γ-Al₂O₃ membrane for nanofiltration [J]. J Membr Sci, 1999, 163(2): 229-237.
- [15] Frar s N B, Taha S, Dorange G. Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration[J]. Desalination, 2005, 185: 245-253.
- [16] Belkhouche N E, Didi M A, Taha S, *et al.* Zinc rejection from leachate solutions of industrial solid waste—effects of pressure and concentration on nanofiltration membrane performance[J]. Desalination, 2009, 239: 58-65.

陶氏超滤技术助力深圳水务集团优质饮用水项目

陶氏化学公司旗下的陶氏水处理及过程解决方案事业部近期与深圳水务集团签订合同,采用超滤膜技术对沙头角水厂的水处理系统进行升级改造,为当地居民提供优质饮用水.升级后的系统可提供40 kt/d优质饮用水以充分满足该地区居民的生活用水需求.

范午迪 供稿

Research on rejection of heavy metal ions with TiO₂ nanofiltration membranes

DONG Guoxiang^{1,2}, *ZHU Guizhi*^{1,2}, *LI Shida*^{1,2}, *QI Hong*^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, 2. Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Rejection properties of TiO₂ nanofiltration membrane (with mean pore size of 1.5 nm) with respect to the heavy metal salt solutions, namely Cu(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, ZnCl₂ and CdCl₂ were investigated. The effects of processing parameters, such as pH, transmembrane pressure and concentration of heavy metal ions, on membrane rejection rate were studied in detail. The results show that heavy metal ions rejection of membrane increases at first with concentration while does not vary too much as the concentration reaches 200 mg/L. But this is not for Cd²⁺. Rejection properties of membrane increases slightly as the transmembrane pressure elevated. The membrane exhibits minimal rejection properties towards Ni²⁺ and Cd²⁺ at a pH value of 6, where the maximal rejection rate towards Cu²⁺ and Zn²⁺ can be found. Rejection properties of TiO₂ nanofiltration membrane towards Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ can reach maximum values of 96.9%, 95.9%, 92.5% and 83.2%, respectively.

Key words: ceramic nanofiltration membranes; titanium dioxide; heavy metal ions; ion rejection