

聚偏氟乙烯共混改性膜对 Cu^{2+} 吸附性能的研究

宋来洲, 张尊举, 郑秋艳

(燕山大学环境与化学工程学院, 秦皇岛 066004)

摘要:应用热诱导聚合和相转移技术, 制备了具有离子交换性能的聚偏氟乙烯(PVDF)共混改性膜, 采用 XPS、XRD、SEM 和 FTIR 表征了 PVDF 改性膜的结构和组成, 分析了 PVDF 共混改性膜对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能, 研究了 PVDF 共混改性膜对 Cu^{2+} 的吸附热力学和吸附动力学。结果表明, 动力学吸附过程符合准二级动力学方程, 等温吸附过程符合 Langmuir 模型, 吸附过程的平均吸附能为 $8 \sim 16 \text{ kJ/mol}$, 表明该吸附过程为离子交换反应。热力学参数 $\Delta G^0 < 0$ 、 $\Delta H^0 > 0$ 、 $\Delta S^0 > 0$, 证实了吸附过程为自发的吸热过程。PVDF 共混改性膜经吸附/脱附 4 次循环后, 对模拟废水中 Cu^{2+} 和城市污水中 Cu^{2+} 的吸附量分别大于 0.025 mg/cm^2 和 0.015 mg/cm^2 , 脱附率超过 95%。PVDF 共混改性膜具有优良的吸附/脱附性能、良好的稳定性和潜在的应用前景。

关键词: PVDF 分离膜; 共混改性; 等温吸附; 动力学方程; 吸附/脱附

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2500-07

Adsorption Characteristics of Cu^{2+} onto the Polyvinylidene Fluoride Blending Modified Membrane

SONG Lai-zhou, ZHANG Zun-ju, ZHENG Qiu-yan

(College of Environmental & Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Using the combination method of thermally induced polymerization technique and phase inversion blending process, a novel polyvinylidene fluoride (PVDF) blending modified membrane with ion-exchanging property, was prepared. The PVDF modified membrane was characterized by XPS, XRD, SEM and FTIR. The adsorption property, adsorption isotherm and batch sorption kinetics of Cu^{2+} by the PVDF modified membrane were studied. The results indicate that the adsorption processes for Cu^{2+} are found to follow the pseudo-second-order kinetics equation. And the isotherm of adsorption of Cu^{2+} by the modified membrane is good agreement with that of Langmuir isotherm model. The values of the mean free energies of the adsorption process are found to be between 8 and 16 kJ/mol, which shows that the adsorption mechanism of the PVDF modified membrane is an ion-exchange process. The value of ΔH^0 is > 0 , ΔG^0 is < 0 , and ΔS^0 is > 0 , which shows that the adsorption of the PVDF modified membrane is a spontaneous and endothermic process. The experimental data also show that the PVDF modified membrane possesses an excellent adsorption/desorption property. The adsorption capacity of Cu^{2+} onto the modified membrane in the synthesized Cu^{2+} solution and the sewage water is more than 0.025 mg/cm^2 and 0.015 mg/cm^2 , respectively, and its desorption efficiency is still beyond to 95%, after four adsorption/desorption processes. It can be found that the PVDF modified membrane can be reused almost without any significant loss in the adsorption performance. PVDF modified membrane can be used for the recovery of metal traces and polishing of treated effluents containing heavy metals.

Key words: PVDF membrane; blending modification; isothermal adsorption; kinetic equation; adsorption/desorption

水体中重金属离子去除和回收利用是水污染治理的重要内容, 许多技术如化学沉淀、膜分离、吸附等已被用于重金属离子的去除^[1~9], 其中膜分离技术具有分离效率高、无相变、节能、操作简便等特点^[10~12], 但膜分离技术用于重金属废水的处理还仅局限于电渗析、反渗透和纳滤膜等技术, 而应用范围最广的常规微滤膜, 不能实现对水体中重金属的去除^[13, 14]。本研究应用聚偏氟乙烯(PVDF)、丙烯酸(AA)为主要材料, 采用热诱导聚合和相转移技术, 研制了新型的、具有离子交换性能的聚偏氟乙烯共混改性微滤膜, 探讨了 PVDF 共混改性膜吸附 Cu^{2+} 的性能, 分析了 PVDF 改性膜吸附 Cu^{2+} 的热力学和动力学特性, 以期水环境中重金属污染物的治理提供较好的借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料与装置

PVDF (分子量为 40 ~ 60 万, 氟含量为 59%)、聚乙二醇(PEG, 分子量 4 000)、丙烯酸(AA)、对苯二甲酰(BPO)、N, N-二甲基乙酰胺(DMAc)等均为分析纯试剂。1 mg/mL 的 Cu^{2+} 储备液由分析纯 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制。

Cu^{2+} 吸附过程中温度由数控超级低温恒温槽(SDC-6 型)控制, 溶液用 HJ-5 型多功能搅拌器搅拌, Cu^{2+} 浓度采用 WFX-110 原子吸收分光光度计测定。

收稿日期: 2006-12-17; 修订日期: 2007-02-10

作者简介: 宋来洲(1972 ~), 男, 副教授, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: songlz@ysu.edu.cn

1.2 实验方法

1.2.1 PVDF 共混改性膜的制备

将 12 g PVDF 粉末、10 mL AA、2.5 g 制孔剂 PEG、1.0 g 引发剂 BPO, 先后溶于 100 mL DMAc 中, 在 40 ~ 50℃ 水浴中完全溶解后, 升温, 在 70 ~ 80℃ 搅拌反应 2 h, 室温静置脱泡 12 h. 在洁净的玻璃板上流延成膜, 之后立即放入凝胶浴去离子水中. 膜自动剥离玻璃板后, 先在去离子水中浸泡 24 h, 再用 0.5 mol/L 的 HCl 浸泡 6 h, 最后用去离子水洗净、干燥备用.

1.2.2 PVDF 共混改性膜的表征

PVDF 共混改性膜的组成由 VG ESCA 250 X 衍射光电子能谱仪表征; 采用 D/max-2500/PC X 衍射分析仪表征改性膜的组织形态, 功率为 40 kV × 200 mA, 辐射源为 $\text{CuK}\alpha$; 采用 XL30 环境扫描电镜表征改性膜的表面形貌; 应用 E55 + FRA106 FTIR 红外光谱仪测定改性膜的红外光谱, 分辨率为 4 cm^{-1} .

1.2.3 PVDF 共混改性膜对 Cu^{2+} 的吸附

配制 200 mL 初始浓度为 50 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液 6 份, 用 HAc-NaAc 缓冲液控制溶液的 pH 值为 2 ~ 7, 控制温度为 298 K, 分别加入直径为 100 mm 的 PVDF 共混改性膜, 搅拌, 每隔一定时间取适量溶液测定 Cu^{2+} 的浓度, 直至 Cu^{2+} 浓度基本不变, 计算共混改性膜对 Cu^{2+} 的吸附量, 研究 pH 值对 PVDF 改性膜吸附性能的影响. 共混改性膜的吸附量由公式(1)计算.

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{A} \quad (1)$$

式中, q_t 为 t 时刻 PVDF 共混改性膜的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), c_0 、 c_t 分别为溶液中 Cu^{2+} 的初始浓度和 t 时刻的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为溶液的体积 (L), A 为共混改性膜与 Cu^{2+} 溶液的接触面积 (cm^2).

配制初始浓度为 50 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液 200 mL, 加入直径为 100 mm 的 PVDF 共混改性膜, 控制溶液 pH 值为 5.6, 恒温搅拌, 温度分别控制为 288、298 和 308 K, 每隔一定时间测定溶液中 Cu^{2+} 的浓度, 计算改性膜的吸附量, 研究接触时间和温度对 PVDF 改性膜吸附性能的影响.

配制 200 mL 初始浓度为 20 ~ 140 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液, 加入直径为 100 mm 的 PVDF 共混改性膜, 控制溶液 pH 值为 5.6, 恒温搅拌, 进行等温吸附实验. 温度分别控制为 288、298 和 308 K, 3 h 后测定溶液中 Cu^{2+} 的浓度, 计算共混改性膜的吸附量, 研究铜离子初始浓度对 PVDF 改性膜吸附性能的影响.

1.2.4 PVDF 共混改性膜的脱附

控制溶液的温度为 298 K, 当 PVDF 改性膜达吸附平衡后, 将改性膜用去离子水洗净, 置于 0.5 mol/L 的 HCl 溶液中脱附, 每隔一定时间测定脱附液中 Cu^{2+} 的浓度, 直至其浓度基本不变, 计算 PVDF 改性膜单位面积上 Cu^{2+} 的量 q ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$). 将脱附后的 PVDF 改性膜取出洗净, 再在 298 K 下进行吸附实验 (pH 为 5.6), 重复该过程 4 次.

取秦皇岛第三污水处理厂的出水, 调整污水 pH 与 Cu^{2+} 浓度分别为 5.6 和 50 mg/L. 脱附时, PVDF 改性膜先浸泡在质量分数 1.0% 的 H_2O_2 溶液中 60 min, 取出洗净后再置于 0.5 mol/L 的 HCl 溶液中, 其余操作过程同上. 污水中 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 COD 的测定依据水质监测标准进行^[15].

2 结果与讨论

2.1 表征结果与分析

2.1.1 X 衍射光电子能谱分析(XPS)

图 1 是 PVDF 共混改性膜 C_{1s} 的 XPS 图谱, 该图谱可解析得到 5 个吸收峰. 其中结合能在 285.8 eV、290.5 eV 的吸收峰是 PVDF 的 CH_2 和 CF_2 基团的吸收峰^[16]; 结合能为 288.5 eV 的吸收峰为丙烯酸聚合物的 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 基团的吸收峰; 结合能为 286.2 eV 的吸收峰为丙烯酸聚合物中 CO 基团的吸收峰; 而结合能为 284.6 eV 的吸收峰则是丙烯酸聚合物中碳氢链的吸收峰^[17,18]. XPS 测试结果表明, 具有离子交换性能的羧酸基团被成功共混到 PVDF 分离膜中.

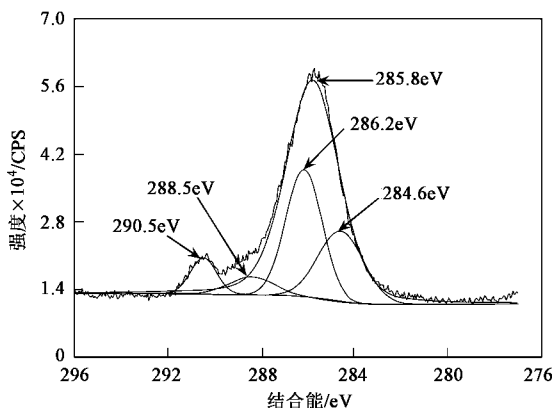


图 1 PVDF 共混改性膜的 X 衍射光电子能谱

Fig. 1 XPS spectra of PVDF blending modified membrane

2.1.2 PVDF 共混改性膜 X 射线衍射分析(XRD)

图 2 为 PVDF 分离膜和 PVDF 共混改性膜的 X 衍射图谱.从图 2(a)中看出,PVDF 分离膜的晶体结构属正交晶系,有 3 个峰值^[16,18],分别在 2θ 为 18.41° 、 19.96° 、 26.4° .共混改性后,由图 2(b)看出,PVDF 共混改性膜仍具有 PVDF 聚合物的晶体结构,但衍射强度有所下降^[19].XRD 实验结果表明,丙烯酸聚合物没有破坏 PVDF 分离膜的晶体结构,PVDF 共混分离膜的晶体结构仍然由 PVDF 聚合物决定.

2.1.3 PVDF 共混改性膜的表现形貌(SEM)

图 3 为 PVDF 分离膜和 PVDF 共混改性膜的表现形貌图.由图 3 可以看出,PVDF 分离膜的平均孔径为 $0.25\ \mu\text{m}$,PVDF 共混改性膜的平均孔径为 $0.24\ \mu\text{m}$,共混改性没有改变 PVDF 分离膜的微孔结构.实

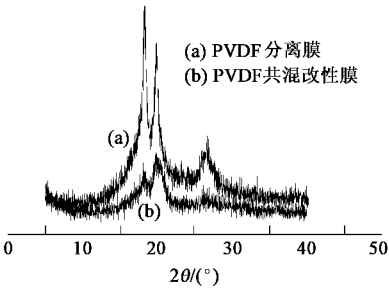
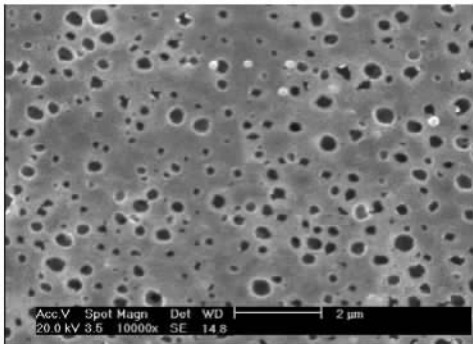
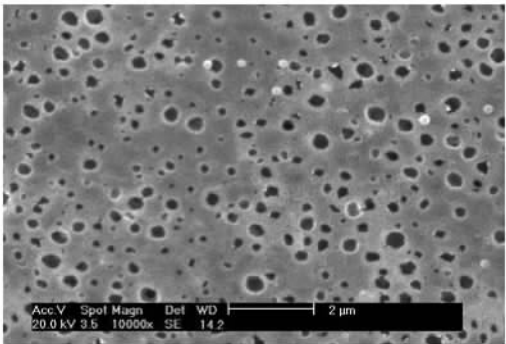


图 2 分离膜的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of the membranes

验结果表明,共混改性并不会降低 PVDF 分离膜的过滤通量.



(a) PVDF分离膜



(b) PVDF共混改性膜

图 3 表现形貌

Fig.3 Surface morphology of the flat-sheet membrane

2.1.4 PVDF 共混改性膜红外光谱分析(FTIR)

PVDF 分离膜和 PVDF 共混改性膜的红外光谱见图 4 所示.PVDF 分离膜中,PVDF 聚合物 CF 基团的拉伸、摇摆、弯曲振动吸收峰分别出现在 $3\ 025$ 、 471 和 $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 处,这与文献报道一致^[14,18].在 PVDF 改性膜中,CF 的拉伸吸收峰移至 $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 处,CF 的弯曲振动吸收峰则基本消失.在 PVDF 共混改性膜中,丙烯酸的一COOH 弯曲振动吸收峰由 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 移至 $1\ 670\ \text{cm}^{-1}$,丙烯酸聚合物中的一OH 拉伸振动吸收峰由 $2\ 650 \sim 3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 移至 $2\ 930 \sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处.FTIR 测试结果表明,丙烯酸聚合物被共混到 PVDF 分离膜中.

2.2 PVDF 共混改性膜吸附 Cu^{2+} 的结果分析

2.2.1 pH 值对 PVDF 共混改性膜吸附性能的影响

由图 5 可见,随 pH 值的增大,PVDF 改性膜对 Cu^{2+} 的吸附量增加.当溶液 pH 值超过 6.0 时,部分 Cu^{2+} 将转化成沉淀而不利于 Cu^{2+} 的吸附,PVDF 改性膜的吸附量下降.当溶液 pH 值低于 2 时,PVDF

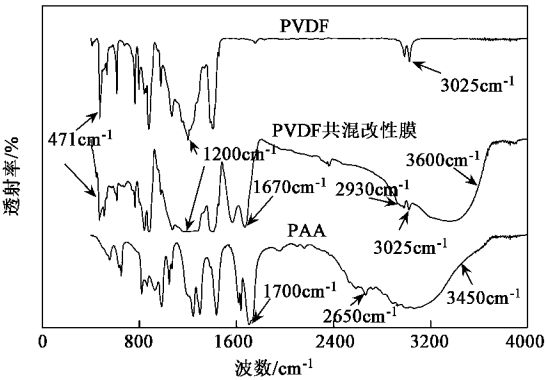


图 4 PVDF 共混改性膜的红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of PVDF blending modified membranes

共混改性膜的吸附量较低,这是由于 H^{+} 的交换势大于 Cu^{2+} ,影响了一COOH 基团与 Cu^{2+} 的交换吸附.由图 5 可知,最适宜的 pH 值为 5~6.

2.2.2 接触时间和温度对 PVDF 共混改性膜吸附性能的影响及吸附动力学分析

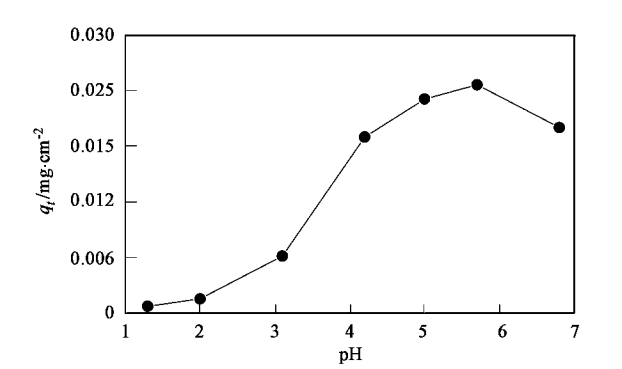


图 5 pH 值对 PVDF 改性膜吸附量的影响
Fig.5 Effect of pH on adsorption capacities of Cu²⁺ onto PVDF modified membrane

如图 6 所示,不同温度下 PVDF 共混改性膜对 Cu²⁺ 吸附量的变化趋势基本一致.当改性膜与溶液接触时间超过 60 min 后,各温度下改性膜吸附量的变化皆趋于平缓,缓慢增加直至达吸附平衡.288、298 和 308 K 的 PVDF 共混改性膜的平衡吸附量(q_e)分别为 0.024 15、0.026 97 和 0.029 29 mg/cm², q_e 随温度的升高而增大,说明升高温度有利于 Cu²⁺ 的吸附.

PVDF 共混改性膜对 Cu²⁺ 的吸附速率不仅与改性膜上的功能基团有关,而且又受膜结构的影响,

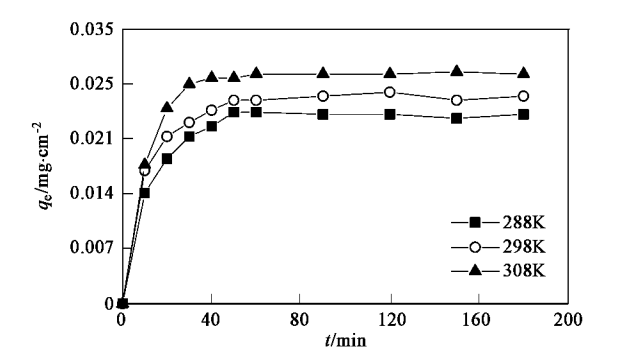


图 6 PVDF 共混改性膜对 Cu²⁺ 吸附曲线

Fig.6 Cu²⁺ adsorption curve of PVDF blending modified membrane

PVDF 共混改性膜内有微孔,膜表面和孔内有亲水性羧酸基团存在,Cu²⁺ 可扩散到膜内部,保证了 PVDF 改性膜具有较快的吸附动力学特性^[20].本研究采用准一级动力学模型、准二级动力学模型和粒子扩散模型分析 PVDF 改性膜吸附 Cu²⁺ 的动力学过程,其数学表达式分别列于公式(2)~(4)中^[21~23].

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \tag{2}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{3}$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} \tag{4}$$

式中, q_e 、 q_t 分别为吸附平衡和 t 时刻的 PVDF 改性膜吸附量 (mg•cm⁻²), k_1 为准一级动力学吸附速率常数(min⁻¹), k_2 为准二级动力学吸附速率常数[cm²•(mg•min)⁻¹], k_{id} 为粒子扩散速率常数[mg•(cm²•min^{1/2})⁻¹],各动力学方程的拟合结果列于表 1.由表 1 可知,PVDF 共混改性膜吸附 Cu²⁺ 较好地符合准二级动力学方程,且平衡吸附量的实验值与理论值吻合性好,说明化学吸附是吸附过程的速度控制步骤^[24].粒子扩散方程拟合结果表明,在 288、298 和 308 K 温度下,共混改性膜对 Cu²⁺ 吸附过程可分为液膜扩散(k_{id1})和粒子内部扩散(k_{id2})2 个阶段^[23].实验分析结果表明,温度升高有利于反应进行.

2.2.3 Cu²⁺ 初始浓度对 PVDF 共混改性膜吸附性能的影响及等温吸附分析

Cu²⁺ 初始浓度对 PVDF 共混改性膜平衡吸附量的影响如图 7 所示.由图 7 可见,在 288、298 和 308 K 温度下,Cu²⁺ 初始浓度对 PVDF 共混改性膜吸附量影响的变化趋势一致,平衡吸附量随浓度增加而增大.本研究采用 Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温吸附模型分析 PVDF 共混改性膜对 Cu²⁺ 的等温吸附过程,Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温模型的数学表达式分别列于公式(5)~(7)中^[23,25].

表 1 准一级动力学模型、准二级动力学模型和粒子扩散速率常数											
Table 1 Pseudo-first-order, pseudo-second-order and particle diffusion rate constants											
温度 /K	实验值 q_e /mg•cm ⁻²	准一级动力学模型			准二级动力学模型				粒子扩散模型		
		k_1 /min ⁻¹	理论值 q_e /mg•cm ⁻²	R^2	k_2 /cm ² •(mg•min) ⁻¹	理论值 q_e /mg•cm ⁻²	R^2		k_{id1} /mg•(cm ² •min ^{1/2}) ⁻¹	R^2	k_{id2} /mg•(cm ² •min ^{1/2}) ⁻¹
288	0.024 41	0.061 6	0.021 5	0.998 1	10.23	0.024 6	0.999 0		0.003 96	0.995 7	0.002 21
298	0.026 98	0.065 6	0.024 7	0.992 4	11.22	0.027 0	0.999 3		0.004 37	0.985 7	0.001 78
308	0.030 83	0.067 2	0.027 3	0.964 6	13.09	0.029 9	0.999 5		0.005 05	0.991 3	0.001 49

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \tag{5}$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e \tag{6}$$

$$\ln q = \ln q_m - \frac{1}{2E^2} \epsilon^2 \tag{7}$$

式中, c_e 为吸附平衡时溶液中 Cu^{2+} 的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_e 为吸附平衡时 PVDF 改性膜的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), q_m 为最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), b 为 Langmuir 吸附常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), K_F 为 Freundlich 吸附系数 ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), n 为 Freundlich 常数, ϵ 为 Polanyi 吸附能 [$\epsilon = RT \ln(1 + 1/c_e)$], R 为理想气体常数 [$\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$], T 为绝对温度 (K), E 为平均自由吸附能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

由表 2 可见, 在 288、298 和 308 K 下, Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型皆能较好地描述 PVDF 共混改性膜对 Cu^{2+} 的等温吸附过程, 其中 Langmuir 等温吸附模型更为精确, 说明 PVDF 共混改性膜对 Cu^{2+} 的吸附是单分子层吸附. 从实验结果看出, q_m 、 b 、 K_F 随温度升高而增大, 说明升高温度有利于吸附反应进行, Freundlich 的吸附常数 n 值大于 1, 说明该吸附过程容易进行.

表 2 Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温吸附常数

Table 2 Langmuir, Freundlich and D-R isotherm constants

温度/K	Langmuir 等温吸附			Freundlich 等温吸附			D-R 等温吸附		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	$1/n$	R^2	$q_m/\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
288	0.035 4	0.099 0	0.999 4	0.010 9	0.239 6	0.965 0	0.068 6	12.83	0.989 2
298	0.038 4	0.101 9	0.999 6	0.011 1	0.254 6	0.952 3	0.081 1	12.78	0.981 8
308	0.042 6	0.104 3	0.999 9	0.012 1	0.258 8	0.971 7	0.098 5	12.67	0.997 9

$$K_D = \frac{c_0 - c_t}{c_t} \times \frac{V}{A} \tag{8}$$

式中, c_0 为溶液 Cu^{2+} 初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), c_t 为 t 时刻溶液中 Cu^{2+} 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为溶液体积 (mL), A 为 PVDF 共混改性膜的有效吸附面积 (cm^2), 吸附过程的 ΔG^0 、 ΔH^0 、 ΔS^0 与 K_D ($\text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}$) 之间的关系为^[27]:

$$\lg K_D = -\frac{\Delta H^0}{2.303RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{9}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{10}$$

式中, ΔG^0 为标准吉布斯自由能变 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ΔH^0 为标准反应焓变 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ΔS^0 为标准反应熵变 [$\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$], R 为理想气体常数 [$\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$], T 为绝对温度 (K). 以 $\lg K_D$ 对 $1/T$

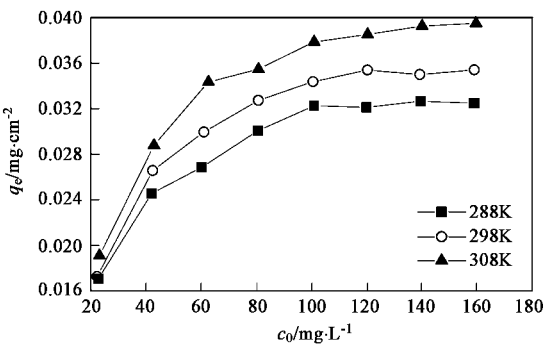


图 7 初始浓度对 PVDF 共混改性膜吸附 Cu^{2+} 效果的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration on Cu^{2+} adsorption onto PVDF blending modified membrane

D-R 等温吸附表明, 在 288、298 和 308 K 下, PVDF 共混性膜对 Cu^{2+} 吸附的平均吸附能分别为 12.83、12.78 和 12.67 kJ/mol, 均在 8~16 kJ/mol 的范围内, 表明 PVDF 共混改性膜对 Cu^{2+} 的吸附过程为离子交换反应^[26], 且温度对平均吸附能的影响较小.

2.2.4 吸附热力学参数

吸附过程中, Cu^{2+} 的固液分配系数 (K_D) 由公式 (8) 计算确定.

作图, 由直线的斜率和截距, 求得 ΔH^0 、 ΔS^0 , 再由公式 (10) 求得 ΔG^0 , 热力学参数值列于表 3. ΔH^0 为正值, 说明共混改性膜吸附 Cu^{2+} 的反应为吸热反应, 这与动力学实验结果一致. ΔG^0 为负值说明该反应是自发进行的, 随着温度升高, ΔG^0 减小, 说明该反应在高温下更易于进行. 实验中 $\Delta S^0 > 0$, 原因可能是在溶液中, Cu^{2+} 会与水结合生成水合 Cu^{2+} , 当 Cu^{2+} 水合离子被吸附在共混改性膜的表面或微孔上时, 其结合水会解离出来, 重新回到溶液中, 这个过程会增加系统的熵值, 导致 $\Delta S^0 > 0$ ^[25].

3 PVDF 共混改性膜的再生利用性能

PVDF 共混改性膜对 Cu^{2+} 的吸附/脱附曲线见图 8 所示. 从图 8 可以看出, PVDF 共混改性膜的吸

附/脱附性能优良,每次脱附后,仍保持了对 Cu^{2+} 的优良吸附.当 PVDF 共混改性膜浸泡在 0.5 mol/L 的 HCl 溶液时,由于溶液中 H^+ 的交换势大于 Cu^{2+} , Cu^{2+} 从 PVDF 改性膜的一 $(\text{COO})_2\text{Cu}$ 基团上解析下来,恢复了 PVDF 改性膜的吸附性能.经过 4 次吸附/脱附后,PVDF 共混改性膜对 Cu^{2+} 的平衡吸附量仍保持在 0.025 mg/cm^2 以上,脱附率保持在 95% 以上.

表 3 PVDF 共混改性膜吸附 Cu^{2+} 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for the adsorption of Cu^{2+} onto PVDF blending modified membrane				
温度/K	ΔH^0 /kJ·mol ⁻¹	ΔS^0 /kJ·(mol·K) ⁻¹	R^2	ΔG^0 /kJ·mol ⁻¹
288	11.45	0.0761	0.9960	-10.47
298				-11.23
308				-11.99

PVDF 改性膜对城市污水处理厂出水中 Cu^{2+} 和其它物质的平衡吸附量列于表 4.由表 4 可见,PVDF 改性膜对污水中的有机物(以 COD 衡量)、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 都有一定的吸附容量,改性膜对 Fe^{3+} 的吸附量较低是由于污水中 Fe^{3+} 浓度较小所致.与单纯吸附 Cu^{2+} 相比,PVDF 共混改性膜对污水中 Cu^{2+} 的平衡吸附量降低了,这是由于污水中其它物质在改性膜上吸附所致.PVDF 共混改性膜在污水中吸附达平衡后,先浸泡在质量分数 1.0% 的 H_2O_2 溶液中去除改性膜吸附的有机物,洗净后再置于 0.5 mol/L 的 HCl 溶液中脱附改性膜吸附的 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等离子.经 4 次吸附/脱附后,PVDF 改性膜对污水中各组分保持了稳定的平衡吸附量和良好的脱附率(>95%),PVDF 改性膜对 Cu^{2+} 的平衡吸附量仍保持在 0.015 mg/cm^2 以上.

从图 8 和表 4 看出,经过多次连续吸附和脱附,PVDF 共混改性膜对 Cu^{2+} 仍具有优良的吸附性能和理想的脱附率,说明了 PVDF 共混改性膜有良好的稳定性和潜在的应用前景.

表 4 PVDF 改性膜对污水中 Cu^{2+} 、有机物、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的平衡吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$

Table 4 Equilibrium adsorption capacities of PVDF modified membrane in sewage water/ $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$				
指标	吸附/脱附次数			
	1	2	3	4
Cu^{2+}	0.016 3	0.016 1	0.015 9	0.016 0
COD	0.001 1	0.001 3	0.001 5	0.001 4
Fe^{3+}	0.001 3	0.001 2	0.001 1	0.001 1
Mg^{2+}	0.009 3	0.009 1	0.008 7	0.008 9
Ca^{2+}	0.019 1	0.018 7	0.018 9	0.018 7

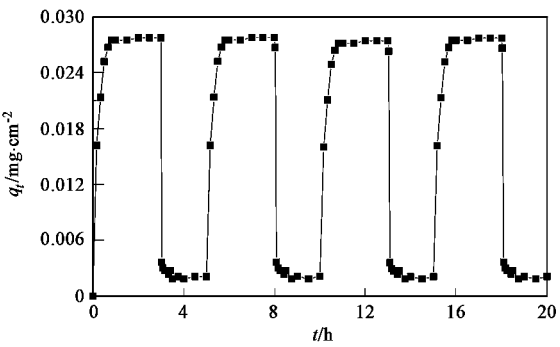


图 8 PVDF 共混改性膜的吸附/脱附曲线

Fig.8 Adsorption/desorption curve of PVDF blending modified membrane

4 结论

(1)采用热诱导聚合和相转移技术制备的 PVDF 共混改性膜,仍具有 PVDF 聚合物晶体结构,对 Cu^{2+} 具有优良的吸附性能.

(2)PVDF 共混改性膜对 Cu^{2+} 的吸附动力学符合准二级动力学反应方程,化学吸附是该过程的速度控制步骤,共混改性膜对 Cu^{2+} 的等温吸附较好地符合了 Freundlich 等温吸附模型,吸附过程是离子交换过程.

(3)吸附热力学参数 $\Delta G^0 < 0$ 、 $\Delta H^0 > 0$ 、 $\Delta S^0 > 0$,表明该吸附过程为自发的吸热反应.

(4)PVDF 共混改性膜具有优良的脱附性能,经 4 次吸附/脱附过程后,其脱附率仍超过 95%,具有较好的再生利用性能.

参考文献:

[1] Rengaraj S, Joo C K, Kim Y, *et al.* Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **102**(2~3): 257~275.

[2] Rengaraj S, Yeon K H, Kang S Y, *et al.* Studies on adsorptive removal of Co(Ⅱ), Cr(Ⅲ) and Ni(Ⅱ) by IRN77 cation-exchange resin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, **92**(2): 185~198.

[3] Rengaraj S, Yeon K H, Moon S H. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, **87**(1~3): 273~287.

[4] Pehlivan E, Altun T. Ion-exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} ions from aqueous solution by Lewatit CNP80 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **140**(1~2): 299~307.

[5] Fu F L, Chen R M, Xiong Y. Application of a novel strategy-Coordination polymerization precipitation to the treatment of Cu^{2+} -containing wastewaters [J]. Separation and Purification Technology, 2006, **52**(2): 388~393.

- [6] Landaburu-Aguirre J, García V, Pongrácz E, *et al.* Applicability of membrane technologies for the removal of heavy metals [J]. Desalination, 2006, **200**(1~3): 351~353.
- [7] González-Muñoz M J, Rodríguez M A, Luque S, *et al.* Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration [J]. Desalination, 2006, **200**(1~3): 742~744.
- [8] 宋来洲, 张尊举, 李洪喜, 等. 改性聚偏氟乙烯微滤膜用于城市污水深度处理的试验研究[J]. 中国给水排水, 2006, **22**(13): 38~41.
- [9] Alinnor I J. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash[J]. Fuel, 2007, **86**(5~6): 853~857.
- [10] Gómez M, Plaza F, Garralón G, *et al.* A comparative study of tertiary wastewater treatment by physico-chemical-UV process and macrofiltration-ultrafiltration technologies [J]. Desalination, 2007, **202**(1~3): 369~376.
- [11] Zhen X H, Yu S L, Wang B F, *et al.* Flux enhancement during ultrafiltration of produced water using turbulence promoter [J]. Journal of Environmental Sciences, 2006, **18**(6): 1077~1081.
- [12] Tan X Y, Tan S P, Teo W K, *et al.* Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water [J]. Journal of Membrane Science, 2006, **271**(1~2): 59~68.
- [13] Mathias Ulbricht. Advanced functional polymer membranes [J]. Polymer, 2006, **47**(7): 2217~2262.
- [14] Ying L, Kang E T. Characterization of membranes prepared from blends of poly (acrylic -acid)-graft-poly (vinylidene fluoride) with poly(N-isopropylacrylamide) and their temperature and pH-sensitive microfiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2003, **224**(1~2): 93~106.
- [15] GB 7475-87, GB 11905-89, GB 11911-89, GB 11914-89, 水质分析标准[S].
- [16] Pan Y V, Wesley R A. Plasma polymerized N-isopropylacrylamide: synthesis and characterization of a smart thermally responsive coating [J]. Biomacromolecules, 2001, **2**(1): 32~36.
- [17] Clochard M C, Bègue J, Lafon A, *et al.* Tailoring bulk and surface grafting of poly (acrylic acid) in electron-irradiated PVDF [J]. Polymer, 2004, **45**(26): 8683~8694.
- [18] Song L Z, Zhang Z J, Song S Z, *et al.* Preparation and characterization of the modified polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre microfiltration membrane [J]. Journal of Material Science and Technology, 2007, **23**(1): 55~60.
- [19] McNeill I C, Sadeghi S M T. Thermal stability and degradation mechanisms of poly (acrylic acid) and its salts: Part 3-Magnesium and calcium salts [J]. Polymer Degradation and Stability, 1990, **30**(3): 267~282.
- [20] Ünlü N, Ersoz M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **136**(2): 272~280.
- [21] Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review [J]. Process Biochemistry, 2005, **40**(3~4): 831~847.
- [22] Wan W S, Kamari N A, Koay Y J. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper(II) on chitosan and chitosan/PVA beads [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2004, **34**(1): 155~161.
- [23] Rengaraj S, Kim Y, Joo C K, *et al.* Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: kinetics and equilibrium [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **273**(1): 14~21.
- [24] King P, Srinivas P, Prasanna-Kumar Y, *et al.* Sorption of copper (II) ion from aqueous solution by *Tectona grandis* l.f. (teak leaves powder) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **136**(3): 560~566.
- [25] Kilislioglu A, Bilgin B. Thermodynamic and kinetic investigation of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2003, **58**(2): 155~160.
- [26] Memon S Q, Memon N, Shah S W, *et al.* Sawdust-A green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **139**(1~2): 116~121.
- [27] El-Shahawi M S, Nassif H A. Retention and thermodynamic characteristics of mercury (II) complexes onto polyurethane foams [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, **481**(1): 29~39.