

水中污染物对阳离子交换膜分离去除 Cu^{2+} 的影响

谢德华^{1,2*}, 施周², 陈世洋² (1. 湖南科技大学土木工程学院, 湖南湘潭 411201; 2. 湖南大学土木工程学院, 湖南长沙 410082)

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+} , 研究原水中可能出现的无机颗粒物、有机物质、EDTA 酸、氨水、 Fe^{3+} 、表面活性剂等对阳离子交换膜分离去除 Cu^{2+} 效果的影响。研究表明: 原水中添加二氧化硅、腐殖酸、EDTA 酸、氨水、 Fe^{3+} 、表面活性剂等物质, 在长时间运行后均会对离子交换膜去除 Cu^{2+} 有不同程度的影响; 二氧化硅和非离子表面活性剂等污染物不会和膜及 Cu^{2+} 发生物理化学反应, 对膜去除 Cu^{2+} 效果影响较小, 相比空白样, Cu^{2+} 去除率下降约 4%; 氨水、阴离子表面活性剂等会导致 Cu^{2+} 发生沉淀反应, 腐殖酸会吸附 Cu^{2+} , 使原水中游离态 Cu^{2+} 浓度显著降低约 50%; EDTA 酸、氨水、阴离子表面活性剂等会与 Cu^{2+} 形成络合物, 对去除 Cu^{2+} 有严重影响, 相比空白样, Cu^{2+} 去除率分别下降约 100% (EDTA 酸)、78% (氨水)、56% (阴离子表面活性剂); 阳离子表面活性剂存在时, 其会大量占据膜内空间, Cu^{2+} 基本无去除; Fe^{3+} 在弱酸性或中性水中会水解生成氢氧化铁胶体, 对去除 Cu^{2+} 有一定影响, 相比空白样, Cu^{2+} 去除率下降约 12%。

关键词: 阳离子交换膜; 唐南渗析; 铜离子; 污染物

中图分类号: X505, TQ028

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2012)03-0440-07

Effect of water pollutants to copper ion removal by using cation exchange membrane. XIE De-hua^{1,2*}, SHI Zhou², CHEN Shi-yang² (1. School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 2. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China). *China Environmental Science*, 2012, 32(3): 440~446

Abstract: Based on Donnan dialysis mechanism, copper ion separation and removing experiments in raw water using exchange membrane was conducted under voltage free condition. The copper ion removing effects of cation exchange membrane caused by various potential pollutants in raw water such as inorganic particles, organic matters, EDTA acid, ammonia, ferric ion and surfactant etc, were studied. The results showed that upon addition any one of the above pollutants to raw water, would influence on the copper ions removing effects more or less after a long time operation procedure. To pollutants with no physical and chemical interaction with copper ion and membrane, such as silica and non-ionic surfactant, there were little influences on the copper ion separation of the cation exchange membrane and the Cu^{2+} removal decreased only by about 4% compared to that of blank control experiments; Cu^{2+} could be precipitated by ammonia and anionic surfaceactive agent, or adsorbed by humic acid which made the concentration of free Cu^{2+} in the solution reduce by about 50%; While to pollutants which could form complex compounds with Cu^{2+} , serious effects on Cu^{2+} removal efficiency were observed. For EDTA acid, ammonia and anionic surfaceactive agent, the Cu^{2+} removal effects decreased by approximately 100%, 78% and 56% respectively; Cationic surfactants may occupy a lot of space of film render Cu^{2+} remove difficulty; ferric ion easily hydrolyzed into iron hydroxide colloids in weak acid or neutral solution induced Cu^{2+} removal effect decreased to certain extend, by about 12% compared to the blank.

Key words: cation exchange membrane; donnan dialysis; copper ions; pollutants

常见的扩散渗析膜属于半透膜, 离子由高浓度一侧通过膜向低浓度一侧迁移, 一般不考虑离子带电荷的正负性。而离子交换膜是功能高分子膜, 具有活性的可解离的功能基团, 分为阳膜和阴膜 2 类, 阳离子和阴离子交换膜分别选择地透过阳离子和阴离子, 这种现象是基于

Donnan 平衡理论^[1], 可应用于电渗析、Donnan dialysis (唐南渗析)^[1]、扩散渗析等, 其应用范围更广。根据离子交换膜对离子具有选择透过性以

收稿日期: 2011-05-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50778065, 51174090)

* 责任作者, 博士, 420150636@qq.com

及 Donnan dialysis 原理,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,从而实现去除.基于 Donnan dialysis 原理,Fonseca 等^[2]和 Velizarov 等^[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,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^[5-7]和金属离子(汞和砷)^[8].还有研究者^[9-11]基于 Donnan dialysis 原理对氟的分离去除进行了研究,及将水样中重金属离子分离后进行浓度检测^[12-13].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.作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%),结果表明重金属水化离子半径和原子序数对分离去除效果有影响^[14-15],并讨论了 pH 值变化对阳离子交换膜分离去除重金属离子效果的影响^[16].实际应用中原水中还可能存在一定的污染物,例如二氧化硅、EDTA 酸、氨水、腐殖酸、三价铁离子、表面活性剂等,故本研究就原水中污染物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 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 11.5cm,有效高度为 10.6cm,有效容积为 1.4L.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 67.5cm^2 .装置的工作原理见图 1.

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 5cm,宽度 1cm,距容器底部 1cm.

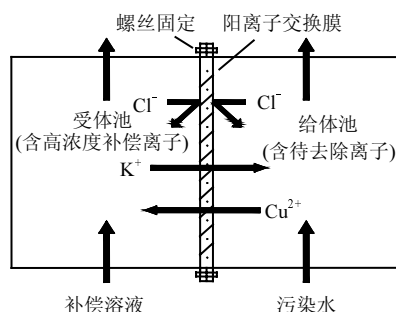


图 1 阳离子交换膜工作原理示意

Fig.1 Working principle signal 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 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配制,补偿离子溶液由 KCl 配制,人为添加的污染物为二氧化硅、腐殖酸、氨水、乙二胺四乙酸(EDTA 酸)、三氯化铁、阳离子表面活性剂(十六烷基三甲基氯化铵)、阴离子表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠)、非离子表面活性剂(聚氧乙烯月桂醚)等,实验药品均为分析纯.溶剂为纯净水(pH6.00),不含 Cu^{2+} .均相阳离子交换膜购自山东天维膜技术有限公司,型号为阳膜 I 型.膜的主要性能参数如下:干膜的交换容量为 2.0mg/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 AA320 原子吸收分光光度计(上海分析仪器厂).污染膜表面分析采用 JSM-5600LV 电子扫描电镜(日本 JEOL 公司).

1.4 实验方法

实验中原水 Cu^{2+} 的浓度均为 0.0787mmol/L

(5mg/L)左右,水温为 $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$,搅拌速度为 $(600\pm 25)\text{r/min}$,水力停留时间为12h,补偿离子 K^{+} 的摩尔浓度为原水 Cu^{2+} 摩尔浓度的20倍,每组实验运行时间为96h或以上。

2 结果与讨论

2.1 无添加物时阳离子交换膜去除 Cu^{2+} 的效果

原水中无添加物质时阳离子交换膜分离去除 Cu^{2+} 的实验结果见图2,此实验作为有污染杂质的空白对比实验。

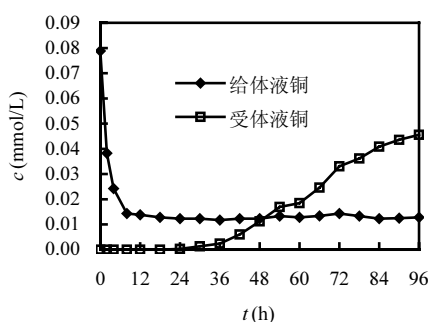


图2 无添加物时 Cu^{2+} 浓度变化

Fig.2 Variation of the concentration of Cu^{2+} without additional substance

由图2可知,运行12h后,给体池 Cu^{2+} 浓度从初始浓度为0.0789mmol/L降至0.013mmol/L, Cu^{2+} 的去除率为84.5%,且其后的运行出水浓度基本保持稳定,到96h, Cu^{2+} 的去除率为84.8%,基本无变化。受体池 Cu^{2+} 浓度从30h开始出现,并逐步增加,到96h,受体池 Cu^{2+} 浓度达到实验运行时段内的最高值(0.0456mmol/L)。

2.2 添加污染物的影响

在原水中分别加入50mg/L的二氧化硅、EDTA酸、腐殖酸,5ml/L的氨水,0.0787 mmol/L的 Fe^{3+} ,阳离子交换膜分离去除 Cu^{2+} 的实验结果见图3。

由图3可知:添加物为二氧化硅时,运行12h后, Cu^{2+} 的去除率为84.2%,到96h, Cu^{2+} 的去除率为80.5%,相对空白对比样, Cu^{2+} 的去除率下降4.3个百分点;添加物为EDTA酸时,运行96h后, Cu^{2+} 浓度基本不变,没有被去除;添加物为氨水

时,原水 Cu^{2+} 浓度显著下降至0.0383mmol/L,运行8h后,剩余 Cu^{2+} 浓度降至0.0280mmol/L(最低点),剩余 Cu^{2+} 去除率为16.9%,到96h,剩余 Cu^{2+} 的去除率为13.5%,相对空白对比样,原水 Cu^{2+} 的去除率下降77.9个百分点, Cu^{2+} 被去除较少;添加物为腐殖酸时,原水 Cu^{2+} 浓度显著下降至0.0388mmol/L,运行12h后,剩余 Cu^{2+} 去除率为87.1%,到96h,剩余 Cu^{2+} 的去除率为81.8%,相对空白对比样,原水 Cu^{2+} 的去除率下降42.6个百分点。在原水中加入0.0789mmol/L的 Fe^{3+} ,运行12h后, Cu^{2+} 的去除率为74.6%,到96h, Cu^{2+} 的去除率为73.2%,相对空白对比样,原水 Cu^{2+} 的去除率下降11.6个百分点。此外, Fe^{3+} 去除率96h后为5.7%,基本无去除。

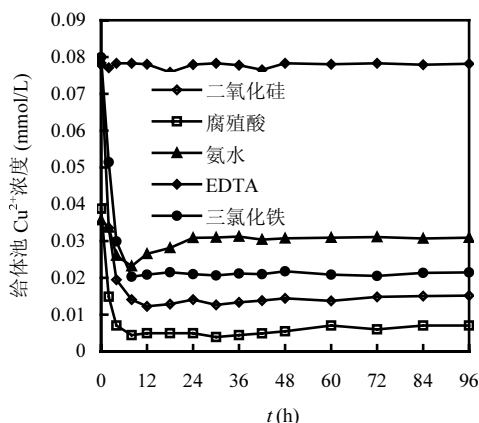


图3 有添加物时给体池 Cu^{2+} 浓度变化

Fig.3 Variation curve of the concentration of Cu^{2+} with additional substance

分析认为,二氧化硅等无机颗粒物质为低溶解度化合物,不带电荷,不会与 Cu^{2+} 发生物理化学反应,同时由于其不带电荷,阳离子交换膜对其也无交换能力,故原水中添加该物质后,在96h运行周期内,阳离子交换膜去除 Cu^{2+} 效果随实验运行只有极轻微降低。

腐殖酸是胶体状的高分子有机化合物,平均分子量为680~2500,腐殖酸在溶液中所带的电荷可正可负,取决于基团的离解,离解情况随pH值的改变而改变,在pH6~8时,腐殖酸带负电荷,其对金属离子具有较强的吸附络合等作用,腐

腐殖酸铜离子半径较大,不易被离子交换^[17].腐殖酸还易沉淀.所以在本实验条件下,原水加入过量腐殖酸后,给体池进水流态 Cu^{2+} 浓度显著下降.此外,实验运行过程中及结束时,还可观察到给体池一侧的膜表面附着了大量黑色物质(腐殖酸).Konggold 等^[18]认为,腐殖酸是大分子有机胶体物质,分子量大,其污染膜不是沉积在膜内而是堆积在膜表面,沉积在膜表面的腐殖酸会影响离子交换过程.故本实验条件下腐殖酸的存在对膜去除 Cu^{2+} 有不利影响.

EDTA 会与 Cu^{2+} 结合形成络合物^[19],在 EDTA 过量存在时,溶液中 Cu^{2+} 的基本都以络合态铜离子的形式存在,其络合离子半径远远大于游离态的 Cu^{2+} ,难于进行离子交换.故当 EDTA(乙二胺四乙酸)大量存在于溶液中时,阳离子交换膜无法对 Cu^{2+} 进行有效去除.

原水中加入一定浓度的氨水后,原水呈碱性,导致部分 Cu^{2+} 沉淀,故给体池进水 Cu^{2+} 浓度显著降低.进一步考察剩余的 Cu^{2+} ,可发现阳离子交换膜仍然无法对 Cu^{2+} 进行有效去除,这是因为剩余的游离态 Cu^{2+} 与氨水结合成铜氨络合离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (四氨合铜),其离子半径远大于游离态的 Cu^{2+} ,极大的影响了膜对 Cu^{2+} 的有效去除.此外,运行到 8h 时 Cu^{2+} 去除率最高,随后下降并维持稳定,重复实验均有此现象,分析认为,这可能是初期膜对 Cu^{2+} 有一定吸纳作用,由此导致去除率一度上升,吸纳作用下降后, Cu^{2+} 去除率就随之下降.

据报道^[20], Fe^{3+} 电荷数高于 Cu^{2+} ,膜对 Fe^{3+} 的选择性大于 Cu^{2+} , Fe^{3+} 更易于进入阳离子交换树脂内,但由于阳离子交换树脂对 Fe^{3+} 的选择性较大,其进入树脂内后不易被重新置换出来,降低了树脂的交换容量,从而造成树脂铁中毒.阳离子交换膜由阳离子交换树脂演化而来,其性质类似,故 Fe^{3+} 也会使阳离子交换膜出现“铁中毒”现象,使阳离子交换膜有效交换容量下降,从而对去除 Cu^{2+} 有不利影响.此外,三氯化铁属于强酸弱碱盐,常作为水处理混凝剂,在较宽的 pH 值范围都能水解,并使溶液显酸性,同时生成氢氧化铁胶体.文献^[21]表明,当水温 25℃,

pH>2.35 时,三氯化铁均会发生水解,氢氧化铁胶体为带正电荷胶体^[22],易被电离后带负电的离子交换膜所吸引.在本实验运行 96h 后,肉眼可观察到有黄色絮凝状物质(氢氧化铁胶体)附着在膜表面.

在原水中分别加入 50mg/L 的阴、阳及非离子 3 类表面活性剂的实验结果见图 4.

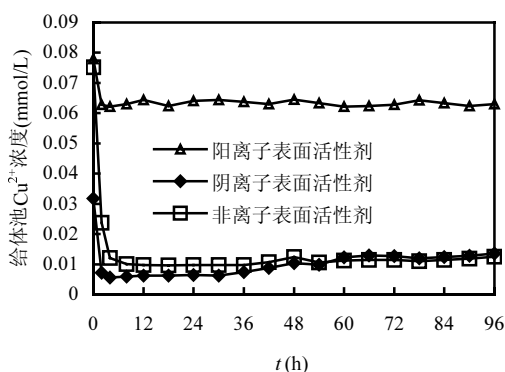


图4 添加表面活性剂时给体池 Cu^{2+} 浓度变化

Fig.4 Variation of the concentration of Cu^{2+} with additional surface active agent

由图 4 可知,添加物为阳离子表面活性剂时,运行 96h 后,给体池 Cu^{2+} 浓度下降极少,且维持稳定;添加物为阴离子表面活性剂时,给体池进水 Cu^{2+} 浓度显著下降至 0.0317mmol/L,运行 12h 后,剩余 Cu^{2+} 去除率为 81.1%,到 96h,剩余 Cu^{2+} 的去除率为 57.5%,相对空白对比样,原水 Cu^{2+} 的去除率下降 55.9 个百分点;添加物为非离子表面活性剂时,运行 12h 后, Cu^{2+} 的去除率为 87.1%,到 96h, Cu^{2+} 的去除率为 83.4%,相对空白对比样, Cu^{2+} 的去除率下降 1.4%.

分析认为,阳离子表面活性剂在水中电离,并形成胶束,带很高的正电荷^[23-24],相比 Cu^{2+} 更易被阳离子交换膜所吸引,因此对 Cu^{2+} 有竞争和排斥作用.阳离子表面活性剂还会进入阳离子交换膜膜内,有报道指出^[25],高分子表面活性剂等带高电荷的物质易进入膜内,与膜内固定基团结合,占据膜内空间,阻碍离子交换的顺利进行,污染物分子链长越长,污染越严重,分子越大污染越严重,且不易被置换出来,极大的降低了膜的有效交换

容量,故此时阳离子交换膜无法对 Cu^{2+} 进行有效去除.

阴离子表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠)是强碱弱酸盐,在溶液中水解使溶液呈弱碱性^[24],导致原水中部分 Cu^{2+} 沉淀,从而使给体池进水游离态 Cu^{2+} 浓度下降.此外,阴离子表面活性剂电离后形成胶束,带很高的负电荷,由于静电引力的作用,会吸引水中的 Cu^{2+} ,形成双电层,成为络合物^[24].当阴离子表面活性剂存在于溶液时,一方面使溶液呈弱碱性,使部分 Cu^{2+} 转换成沉淀,一方面吸引游离态 Cu^{2+} 成为络合物,其很难被离子交换.故阴离子表面活性剂的存在对阳离子交换膜分离去除 Cu^{2+} 有显著影响.

非离子表面活性剂不电离,不会影响水中游离态 Cu^{2+} 的浓度,且不会与膜及 Cu^{2+} 发生由于带电荷引起的物理化学反应^[24],故原水中添加非离子表面活性剂后,在 96h 运行周期内,阳离子交换膜去除 Cu^{2+} 效果随实验运行略微降低,但降低幅度不大.

2.3 污染膜表面电镜扫描结果及元素分析

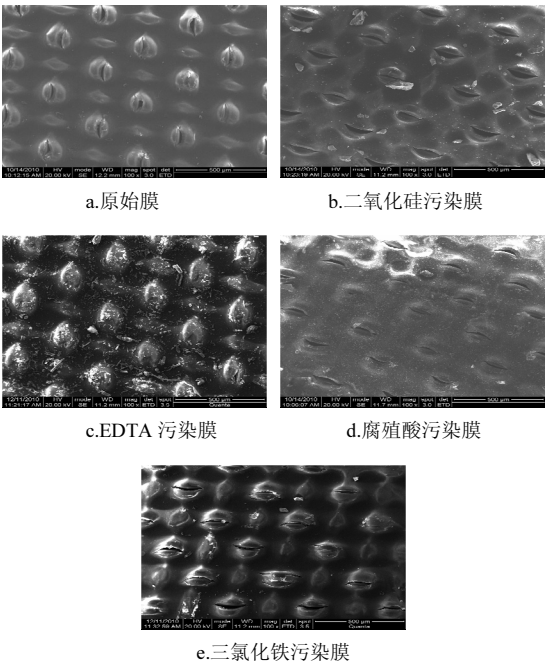


图 5 污染膜后电镜扫描图谱

Fig.5 Scanning electron microscopy map of polluted membrane

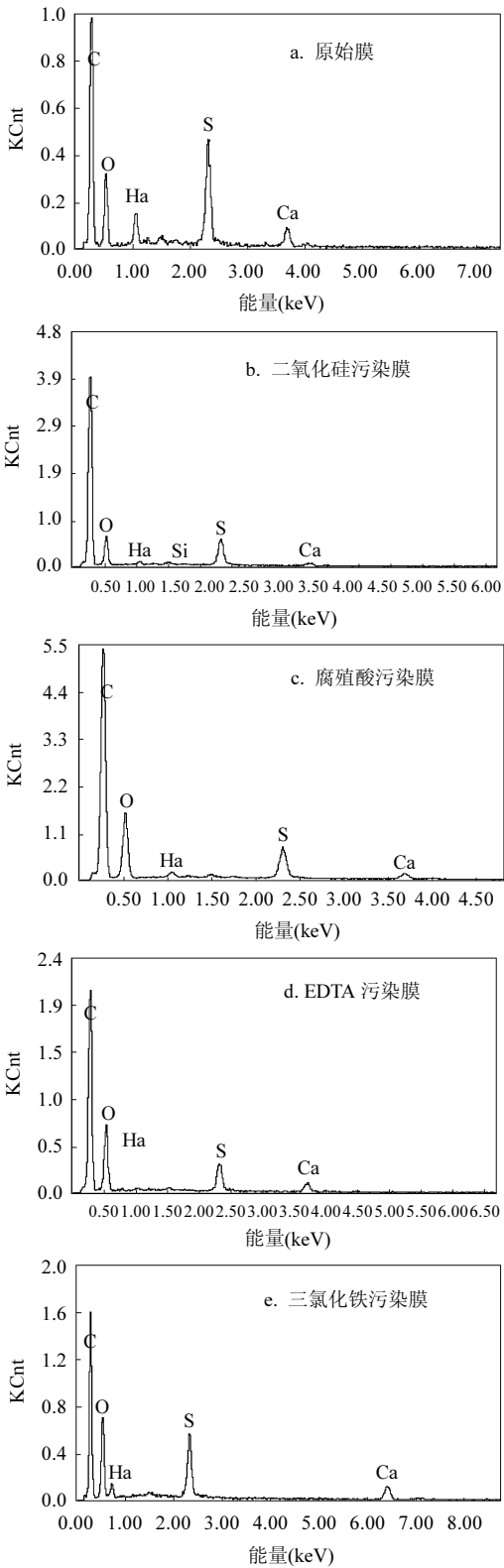


图 6 污染膜表面元素分析

Fig.6 Surface elemental analysis of polluted membrane

由图 5 可见,存在部分二氧化硅晶体附着在膜表面,但二氧化硅晶体较大,虽可能堵塞少部分膜孔,但不易进入膜孔内,对去除率影响不大.部分 EDTA 物质沉积在膜表面,对膜面有一定污染,但膜无法对 Cu^{2+} 进行有效去除的根本原因是 EDTA 络合铜离子半径较大,难于进行离子交换.腐殖酸颗粒较细小,大量附着在膜表面,并可能进入膜孔,对去除率有较大影响.部分氢氧化铁胶体附着在膜表面,同时,可肉眼观察到膜表面有大量黄色絮凝体(氢氧化铁胶体),故对 Cu^{2+} 去除率有一定影响.其他实验用膜未见明显变化.

根据已有电镜扫描结果可知,二氧化硅、腐殖酸、EDTA 和氢氧化铁胶体等均可能会附着在膜表面,对膜造成污染,故对以上污染膜表面元素进行检测及分析,检测结果见图 6.

由图 6 可知,原始膜表面主要包含 C、O、S、Na、Ca5 种主要元素,其中,C、O、S 为制作膜的高分子材料的主要成分,Na 为可解离离子,Ca 的来源无法准确判断,可能是膜制作过程中掺入的作为支撑的骨架成分.

原水中含过量二氧化硅时,膜表面附着的 Si 元素含量较低,不足 0.1%,故二氧化硅在膜表面附着较少,对膜面污染较小.当水中含三氯化铁水解形成的氢氧化铁胶体时,可看到明显的新的 Fe 的峰值,其含量达到 4.91%,故氢氧化铁胶体会附着堆积在膜表面,对膜有污染.腐殖酸和 EDTA 主要成分是 C、O 化合物(H、N 含量相对较低),与原始膜表面原有元素性质类似,故很难由膜表面元素分析判断是否有新的污染物质附着堆积在膜表面,但结合膜表面电镜扫描结果,可判断腐殖酸和 EDTA 可附着在膜表面,对膜造成污染.

2.4 膜清洗实验

膜清洗采用酸、碱清洗,将被污染膜放入 0.1mol/L 的 HCl 浸泡 24h;再用纯净水浸泡 12h;然后将膜放入 0.1mol/L 的 KOH 溶液浸泡 24h;接着用纯净水浸泡 12h;最后在一定浓度的 KCl 溶液中平衡 24h 以上,备用.EDTA 酸、氨水、阴离子表面活性剂等物质存在时,膜对 Cu^{2+} 基本无去除效果,故对上述实验用膜没有进行膜清洗后

再次实验,其他实验用膜均进行了膜清洗后再运行实验(再运行时,未添加杂质),运行时间均为 48h.各类污染物污染的膜清洗后再使用时,其给体池和受体池 Cu^{2+} 的变化规律以及 Cu^{2+} 的去除率差别不大,污染膜经过酸碱清洗后,膜性能得到完全的恢复, Cu^{2+} 去除率均可达到 88%~89%左右,实验结果见图 7(仅列出二氧化硅和阴离子表面活性剂污染膜清洗后再运行的实验结果图,其他类似).

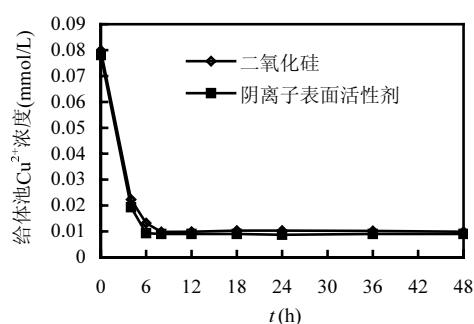


图 7 清洗膜的给体池 Cu^{2+} 浓度变化

Fig.7 Variation of the concentration of Cu^{2+} with membrane washed by acid and alkali

据报道^[25],酸主要用于清洗无机物质,碱主要用于清洗有机物质.本实验也表明,酸碱具有较强的使离子交换膜再生的能力.

3 结论

3.1 原水中添加二氧化硅、腐殖酸、氨水、EDTA 酸、三氯化铁、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂等污染物质后,在长时间运行后均会对膜去除 Cu^{2+} 效果有不同程度的影响.

3.2 处于颗粒悬浮状态或胶体状态的添加物之中,腐殖酸呈现黑色,氢氧化铁胶体呈现黄色,运行后,肉眼均可发现膜上附着有大量该色泽物质.其他呈颗粒状或胶体状的添加物无色(如二氧化硅),肉眼无法观察到膜上是否有附着,但从电镜扫描结果可判断,这些物质均可附着在膜上,导致膜的离子交换能力下降.

3.3 二氧化硅等无机物以及非离子表面活性剂等不会和 Cu^{2+} 及膜发生物理化学反应,对膜去除

Cu^{2+} 效果影响就较小. 乙二胺四乙酸、氨水、阴离子表面活性剂等会与 Cu^{2+} 形成络合物, 其络合物离子半径较大, 对膜去除 Cu^{2+} 有严重影响.

3.4 阳离子表面活性剂会占据阳膜膜内空间, 显著降低阳膜的有效交换容量.

参考文献:

- [1] Kessler S B, Klein E. Membrane Handbook [M]. Van Nostrand Reinhold: New York, 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 membrane bioreactor: analysis of transport rate in a denitrification process [J]. J. Membr. Sci., 2003,217(1/2):269-284.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Hichour M, Persin F, Sandeaux J, et al. Fluoride removal from waters by donnan dialysis [J]. Sep. Purif. Technol., 2000,18(1): 1-11.
- [10] Tor A. Removal of fluoride from water using anion-exchange membrane under donnan dialysis condition [J]. J. Hazard Mater., 2007,141(3):814-818.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Kalis E J J, Weng L, Erwin J M. Temminghoff. Measuring free metal ion concentrations in multicomponent solutions using the donnan membrane technique [J]. Anal. Chem., 2007,79(4):1555-1563.
- [14] 谢德华,施 周,陈世洋,等.基于 Donnan dialysis 原理阳离子交换膜对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 去除能力的研究 [J]. 环境科学, 2010, 31(9):2100-2104.
- [15] 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.
- [16] 谢德华,施 周,冯华洋,等. pH 值对离子交换膜分离去除铜离子效果的影响 [J]. 膜科学与技术, 2011,31(4):31-35.
- [17] 马明广,周敏,蒋耀峰.不溶性腐殖酸对重金属离子的吸附研究 [J]. 安全与环境学报,2006,6(3): 68-71.
- [18] Korngold E, Korosy F, Rahav R, et al. Fouling of anion selective membranes in electrodialysis [J]. Desalination, 1970, 8(2):195-220.
- [19] 孙长顺,金奇庭,秦莉红. EDTA 络合铜在无机柱撑膨润土上的吸附研究 [J]. 环境工程学报, 2007,1(9):131-135.
- [20] 孙亚丽,郭文彬,薄选举.阳树脂铁中毒处理的新方法 [J]. 工业用水与废水, 2007,38(6):84-86.
- [21] 周锦云,唐满生.混凝剂三氯化铁稀溶液的水解及防治 [J]. 湖南科技学院学报, 2007,28(4):103-104.
- [22] 钟泪江.盐水中铁含量对膜的影响及控制 [J]. 中国氯碱, 2001, 10(10):9-10.
- [23] 王笑琳.膜的污染和劣化及其防治 [J]. 工业水处理, 2001, 21(9):1-5.
- [24] 沈 钟,王果庭.胶体与表面化学 [M]. 第二版.北京:化学工业出版社, 2001:347-351.
- [25] 荆国林,王晓玉,赵 海.电渗析膜污染进展 [J]. 盐业与化工, 2006,35(6):42-46.

作者简介: 谢德华(1974-),男,湖北武汉人,博士,主要从事水处理理论及应用研究.发表论文 10 余篇.