

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第5期

Vol.36 No.5

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

深圳大气颗粒物中卤代多环芳烃污染研究 孙建林,常文静,陈正侠,曾辉(1513)

北京市典型餐饮企业 VOCs 排放特征研究 崔彤,程婧晨,何万清,任培芳,聂磊,徐东耀,潘涛(1523)

2006~2010年珠三角地区 SO₂ 特征分析 李菲,谭浩波,邓雪娇,邓涛,徐婉筠,冉靓,赵春生(1530)

环境空气 PM_{2.5} 连续监测系统手工采样比对测试 王强,钟琪,迟颖,张杨,杨凯(1538)

燃煤电厂可凝结颗粒物的测试与排放 裴冰(1544)

南海水域不同深度非光合微生物的固碳潜能及其对不同电子供体的响应 方峰,王磊,席雪飞,胡佳俊,付小花,陆兵,徐殿胜(1550)

基于 GOCI 影像和水体光学分类的内陆湖泊叶绿素 a 浓度遥感估算 冯驰,金琦,王艳楠,赵丽娜,吕恒,李云梅(1557)

贵州清水江流域丰水期水化学特征及离子来源分析 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,罗进,蒋浩(1565)

东莞石马河流域水化学特征时空差异及来源辨析 高磊,陈建耀,王江,柯志庭,朱爱萍,许凯(1573)

河南鸡冠洞洞穴水对极端气候的响应及其控制因素研究 刘肖,杨琰,彭涛,赵景耀,任小凤,张银环,聂旭东,李建仓,凌新有,张志钦(1582)

石漠化治理对岩溶地下水水化学和溶解无机碳稳定同位素的影响 肖时珍,熊康宁,蓝家程,张晖,杨龙(1590)

旱季不同土地利用类型下岩溶碳汇效应差异 赵瑞一,梁作兵,王尊波,于正良,江泽利(1598)

有机氯农药在岩溶区上覆土壤中的垂直迁移特征及对地下水的影响 孙玉川,王永启,梁作兵,袁道先(1605)

山东南四湖沉积物中汞的污染现状及迁移研究 曹霏霏,杨丽原,庞绪贵,王炳华,王云倩(1615)

摇蚊幼虫扰动下沉沉积物微环境和微界面对物理扰动强度的响应 史晓丹,李勇,李大鹏,王忍,邓猛,黄勇(1622)

南方红壤区氮湿沉降特征及其对流域氮输出的影响 郝卓,高扬,张进忠,徐亚娟,于贵瑞(1630)

不同紫色母岩对景观水体氮磷及有机物去除的影响 黄雪娇,刘晓晨,李振轮,石纹豪,杨珊(1639)

荔枝落叶对铜绿微囊藻生长和光合作用的影响 汪小雄,姜成春,李锦卫,汪晓军(1648)

黄连根茎浸提物对绿藻的毒理作用 陈亚楠,袁玲(1655)

饮用水中消毒副产物 1,1-二氯丙酮的形成机制 丁春生,孟壮,徐洋洋,缪佳(1662)

水中利谷隆氯化降解动力学和消毒副产物生成特性 凌晓,胡晨燕,程明,谷建(1668)

化学消毒的中和剂对水中内毒素活性检测的影响 张灿,刘文君,史文,安代志,白森,徐稳(1674)

牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性 马锋锋,赵保卫,刁静茹,钟金魁,李安邦(1678)

丁二酸改性茶油树木屑吸附附的研究 张晓峰,陈迪云,彭燕,刘永胜,熊雪莹(1686)

SPG 膜表面润湿性对膜污染和化学耐受性的影响 张静,肖太民,张晶,曹丽亚,杜亚威,刘春,张磊(1694)

TiO₂ 诱导下左旋氧氟沙星的可见光降解及其机制 郭宏生,刘亚楠,乔琪,魏红,董呈幸,薛洁,李克斌(1700)

新型高分子絮凝剂对废水中 Cr(VI) 的捕集性能 王刚,杜凤龄,常青,徐敏(1707)

基于 OUR-HPR 测量在线估计活性污泥合成 PHA 量 曾善文,王泽宇,高敬,刘东,张代钧,卢培利(1713)

分离高浓度污泥产酸发酵液的自生动态膜形成机制 黄帅,刘宏波,殷波,马惠君,符波,刘和,白洁(1720)

通风强度对市政污泥生物干化中试效果的影响 张喻,韩融,陆文静,王洪涛,明中远,王强,夏伟(1727)

生物可降解螯合剂谷氨酸 N,N-二乙酸四钠对污泥中重金属萃取效率的研究 吴青,崔延瑞,汤晓晓,杨慧娟,孙剑辉(1733)

百乐克(BIOLAK)活性污泥宏基因组的生物多样性及功能分析 田美,刘汉湖,申欣,赵方庆,陈帅,姚永佳(1739)

异养硝化-好氧反硝化菌 YL 的脱氮特性 梁贤,任勇翔,杨垒,赵思琪,夏志红(1749)

菌株 *Arthrobacter* sp. CN2 降解对硝基苯酚的特性与动力学 任磊,史延华,贾阳,姚雪松,Ruth Nahurira,弥春霞,闫艳春(1757)

短短芽胞杆菌及其芽胞对苾的降解 刘芷辰,叶锦韶,彭辉,刘则华,邓庭进,尹华,廖丽萍(1763)

垃圾填埋场抗生素抗性基因初探 李蕾,徐晶,赵由才,宋立岩(1769)

不同构型人工湿地基质中土著菌的耐药性及整合子丰度调查 麦晓蓓,陶然,杨扬,张敏,林剑华,满滢(1776)

硝酸盐和甲烷对覆土中苯系物厌氧氧化的影响 柳蓉,龙焰,王立立,何婷,叶锦韶(1785)

山西高原落叶松人工林土壤呼吸的空间异质性 严俊霞,李洪建,李君剑,武江星(1793)

施氮对黄土旱塬区春玉米土壤呼吸和温度敏感性的影响 姜继韶,郭胜利,王蕊,刘庆芳,王志齐,张彦军,李娜娜,李如剑,吴得峰,孙棋棋(1802)

宣威街道尘中重金属的分布特征及其健康风险评估 张文超,吕森林,刘丁或,刘品威,米持真一,王效举,王青耀(1810)

宝鸡市街道尘埃磁学特征空间分布及环境意义 张俊辉,王瑾,张健,房妮,夏敦胜(1818)

长期施肥下浙江稻田不同颗粒组分有机碳的稳定特征 毛霞丽,陆扣萍,孙涛,张小凯,何丽芝,王海龙(1827)

矿区植被恢复方式对土壤微生物和酶活性的影响 李君剑,刘峰,周小梅(1836)

三江平原典型湿地类型土壤微生物特征与土壤养分的研究 肖焯,黄志刚,武海涛,吕宪国(1842)

钠盐类型对表面活性剂清洗煤油污染土壤的强化效应 黄昭露,陈泉源,周娟,谢墨函(1849)

石油污染土壤的生物修复技术及微生物生态效应 杨茜,吴蔓莉,聂麦茜,王婷婷,张明辉(1856)

可生物降解螯合剂 GLDA 诱导东南景天修复重金属污染土壤的研究 卫泽斌,陈晓红,吴启堂,谭蒙(1864)

绿洲土 Pb-Zn 复合胁迫下重金属形态特征和生物有效性 金诚,赵转军,南忠仁,王胜利,武文飞,王厚成(1870)

硫酸对水稻根系铁锰胶膜形成及吸收的影响 王丹,李鑫,王代长,饶伟,杜光辉,杨军,化党领(1877)

臭氧对几种楠木气体交换参数的影响 李苗苗(1888)

某货车侧翻水污染事件的环境损害评估方法探索 蔡锋,赵士波,陈刚才,鲜思淑,杨清玲,周贤杰,余海(1902)

《环境科学》征订启事(1543) 《环境科学》征稿简则(1756) 信息(1667,1726,1809,1848)

新型高分子絮凝剂对废水中 Cr(VI) 的捕集性能

王刚, 杜凤龄, 常青, 徐敏

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070)

摘要: 研究了新型高分子絮凝剂聚乙烯亚胺基黄原酸钠 (PEX) 对废水中 Cr(VI) 的捕集性能, 考察了 Cr(VI) 初始浓度、pH 值、共存无机物以及共存浊度对 PEX 处理含 Cr(VI) 废水的影响. 结果表明, PEX 在强酸条件下对废水中不同浓度的铬均具有很好的去除效果, 体系 pH 值为 2.0 时, Cr(VI) 和总 Cr 的最高去除率可分别达到 99.1% 和 96.6%. 废水中共存的影响物质 NaCl、NaF、Na₂SO₄、CaCl₂ 和浊度均会抑制 Cr(VI) 的去除, 促进总 Cr 的去除. 红外光谱显示, PEX 高分子链上的二硫代羧基可将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 还原产物 Cr(III) 进一步与 PEX 分子链上的二硫代羧基、胺基发生螯合反应.

关键词: 高分子絮凝剂; 铬; 螯合沉淀; 氧化还原; 废水处理

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)05-1707-06 DOI: 10.13227/j.hjks.2015.05.027

Performance of Novel Macromolecule Flocculant in the Treatment of Wastewater Containing Cr(VI) Ions

WANG Gang, DU Feng-ling, CHANG Qing, XU Min

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: A novel macromolecule flocculant, polyethyleneimine-sodium xanthogenate (PEX), was applied in the treatment of wastewater containing Cr(VI) ions. The trapping performance of PEX for Cr(VI) ions was studied, and effects of selective important factors, such as initial Cr(VI) concentration, pH value, coexisting inorganic substance and turbidity etc., on the removal of chromium by PEX were investigated. The experimental results indicated that PEX could efficiently remove different concentrations of chromium in strong acidic media. The maximum removal rate of Cr(VI) and total Cr reached 99.1% and 96.6% at pH 2.0, respectively. The existence of influencing substance (e. g. NaCl, NaF, Na₂SO₄, CaCl₂ and turbidity) would inhibit the removal of Cr(VI) ions, and promote the removal of total Cr to some extent. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis showed that the behaviors in the removal of Cr(VI) ions included reduction and chelation. Cr(VI) ions were reduced to Cr(III) ions by dithiocarboxylic acid groups on the PEX molecule, and then chelating reactions existed between Cr(III) ions and dithiocarboxylic acid groups and amino groups of PEX.

Key words: macromolecule flocculant; chromium; chelation precipitation; oxidation and reduction; wastewater treatment

铬离子由于其毒性和生物难降解性而成为持久性污染物,其直接排放到水体中会造成水环境的严重污染. 含铬废水主要来源于电镀、制革以及金属加工等行业, 铬离子在废水中主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) 形式存在. 由于 Cr(VI) 的毒性比 Cr(III) 更大, 所以许多学者致力于含 Cr(VI) 废水治理的研究上. 含 Cr(VI) 废水的处理方法主要有化学还原沉淀法^[1-3]、吸附法^[4-7]、离子交换法^[8-10] 以及微生物法^[11-13] 等. 目前实际工程中应用较多的方法为化学还原法, 其主要通过向废水中投加还原剂 (如 FeSO₄、NaHSO₃、Na₂SO₃ 以及水合肼等), 将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 再加入一定量的碱, 使 Cr(III) 转化为氢氧化物沉淀将其除去. 但由于 Cr(OH)₃ 沉淀颗粒细小, 往往需投加一定的絮凝剂 (如 PAC、PAM 等) 助沉, 才能使固液有效分离. 这样就增加了药剂的种类和用量, 使含铬废水治理费用增加.

本研究采用化学合成方法将含硫基团 (二硫代

羧基) 引入到现有高分子絮凝剂聚乙烯亚胺的大分子结构中, 制备出了一种新型高分子絮凝剂聚乙烯亚胺基黄原酸钠 (PEX)^[14], 其同时具有氧化还原、螯合沉淀以及絮凝等多重功能, 可以在不增加处理设备和构筑物的基础上, 直接利用化学还原法的现有设备将废水中的铬得以有效去除. 采用该絮凝剂处理含铬废水, 主要通过其分子结构中的二硫代羧基将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 而 Cr(III) 又可以与二硫代羧基发生螯合作用生成不溶性沉淀物, 该沉淀物进一步通过 PEX 大分子结构的吸附架桥、网捕等絮凝作用, 加快絮体的凝聚和沉降速率, 絮体可在较短时间内与废水快速分离, 废水中的铬得以有效去除, 使含铬废水的治理变得简单易行.

收稿日期: 2014-10-06; 修订日期: 2014-12-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51368030); 兰州交通大学青年科学基金项目 (2012010)

作者简介: 王刚 (1981 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为污染控制化学, E-mail: gangw99@163.com

本文通过对废水中Cr(VI)初始浓度、pH值、废水中常见无机物质以及浊度等影响因素的考察,借助红外光谱(FIR)对絮体进行表征分析,通过研究高分子絮凝剂PEX处理含铬废水的性能及机制,以期对含铬废水的处理提供实验数据和理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

PEX由聚乙烯亚胺(相对分子质量10 000,含量99%)、氢氧化钠和二硫化碳为原料在实验室自制;含铬水样由 $K_2Cr_2O_7$ 溶于自来水中配制而成,水样中总Cr初始浓度与Cr(VI)初始浓度相等.实验所用试剂除高岭土为化学纯外,其余试剂均为分析纯。

TS6-1型程控混凝试验搅拌机(武汉恒岭科技有限公司),ORION828型pH测试仪(美国奥立龙中国公司),VIS-723型可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司),220FS型原子吸收分光光度计(美国瓦里安公司),2100P型浊度计(美国哈希公司),IR Prestige-21型红外分光光度计(日本岛津公司),Nano-ZS90型Zeta电位仪(英国马尔文公司)。

1.2 实验方法

取400 mL一定浓度的含铬水样于烧杯中,加入

相应的影响物质(NaCl、NaF、 Na_2SO_4 、 $CaCl_2$ 或含浊物质)后,用HCl或NaOH溶液调节体系的pH值,采用混凝搅拌机,投加不同量絮凝剂PEX,快搅($120 r \cdot min^{-1}$)2 min,慢搅($40 r \cdot min^{-1}$)10 min,再静置10 min,用取样管吸取液面下2 cm处的上清液进行分析测试。

1.3 分析方法

总铬的分析采用火焰原子吸收法进行测定;Cr(VI)的分析采用二苯碳酰二肼分光光度法进行测定^[15];浊度采用浊度计进行测定;Zeta电位采用Zeta电位仪进行测定。

实验合成的PEX为棕黄色液体,其用无水乙醇沉析后,在60℃真空干燥24 h后采用KBr压片法进行红外表征。

实验产生的螯合絮体经过滤、蒸馏水反复洗涤后,在60℃真空干燥24 h后采用KBr压片法进行红外光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 Cr(VI)初始浓度对除铬效果的影响

取Cr(VI)初始质量浓度分别为1、5、25、50 $mg \cdot L^{-1}$ 的含铬水样,调节其pH值为2.0后进行絮凝实验,实验结果如图1所示。

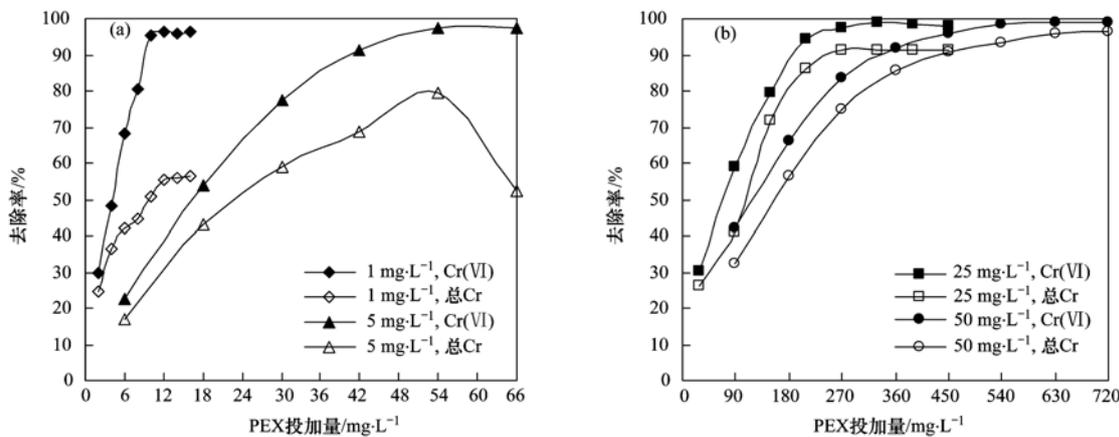


图1 Cr(VI)初始浓度对PEX去除铬的影响

Fig. 1 Effects of initial Cr(VI) concentration on the removal of chromium by PEX

由图1可知,PEX对初始浓度不同的含铬水样均有一定的去除效果,Cr(VI)和总Cr的去除率随着PEX投加量增加而升高.当体系中PEX投加量增加时,与Cr(VI)发生反应的二硫代羧基数量增多,且生成的絮体碰撞机会增加,絮体变大,沉降性增强,Cr(VI)和总Cr的去除率相应升高.在研究的PEX投加范围内,Cr(VI)初始质量浓度为1、5、25、

50 $mg \cdot L^{-1}$ 对应Cr(VI)的最高去除率分别为96.6%、97.6%、99.1%、99.1%,总Cr的最高去除率分别为56.3%、79.4%、91.5%、96.6%.Cr(VI)和总Cr达到最高去除率时PEX投加量随着Cr(VI)初始浓度的增加而增大,表明二者之间存在一定的化学计量关系,PEX最佳投药量为Cr(VI)初始浓度的13.2~14.4倍。

图1还表明,Cr(VI)的去除率始终大于总Cr的去除率,表明体系中含有一定量的Cr(III),且Cr(III)未被全部除去,由此说明PEX捕集水样中Cr(VI)时存在氧化还原作用.此外,在絮凝实验中观察到PEX投加到含Cr(VI)水样中后立即产生墨绿色絮体,且静置过程中絮体沉降性好,这些现象显示了PEX去除Cr(VI)时也包含了螯合沉淀以及絮凝沉降等作用.

2.2 pH值对除铬效果的影响

取Cr(VI)初始质量浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含铬水样,调节其pH值为不同值后(pH 2.0、3.8、5.0)进行絮凝实验.图2是不同pH值、不同PEX投加量下水样中Cr(VI)和总Cr去除率的实验结果.

由图2可知,pH值对PEX除铬性能的影响较

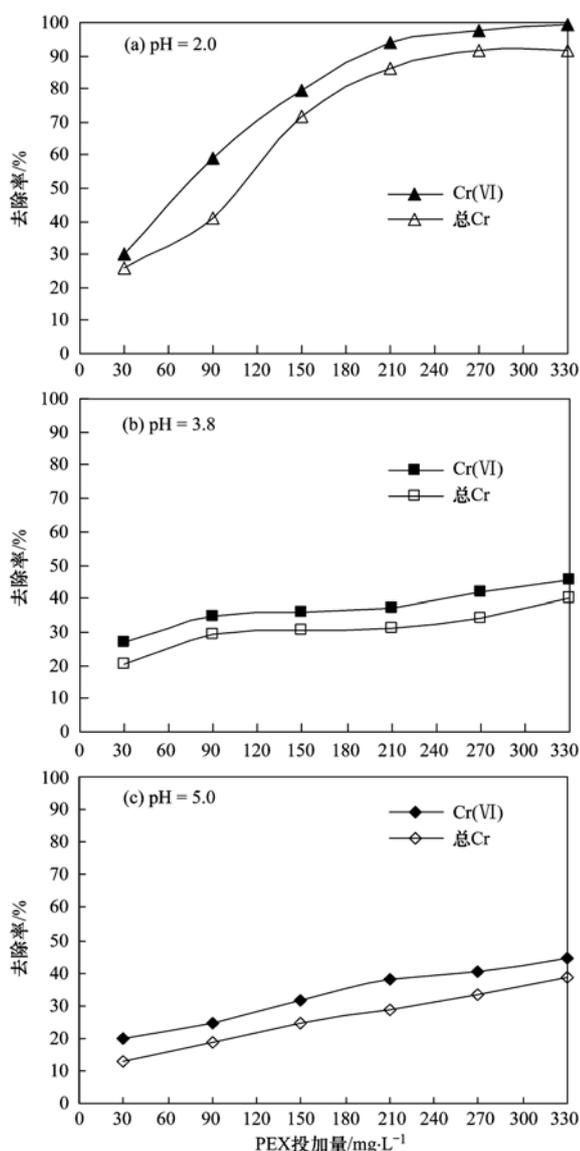


图2 pH值对PEX去除铬的影响

Fig. 2 Effects of pH on the removal of chromium by PEX

大.在相同PEX投加量下,Cr(VI)和总Cr的去除效果均随着pH值的升高而明显降低.pH值为2.0时,Cr(VI)和总Cr的最高去除率可分别达到99.1%和91.5%;但pH值为5.0时,Cr(VI)和总Cr的最高去除率分别降低到44.3%和38.6%.Cr(VI)在水溶液中有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 和 HCr_2O_7^- 等,其主要存在形式取决于溶液pH值和Cr(VI)浓度^[5,11];当pH值在2.0~5.0时,Cr(VI)主要以 HCrO_4^- 形式存在于体系中^[16,17].在酸性条件下, HCrO_4^- 可以发生如下反应:



该还原反应发生的条件是体系中有能提供电子的基团和存在一定量的 H^+ .PEX高分子链上的二硫代羧基 $[-\text{C}(=\text{S})-\text{SH}]$ 具有还原能力^[18,19],可提供电子,使体系中PEX和Cr(VI)发生氧化还原反应成为可能.通过测定氧化还原电位值可知,pH值为2.0时,浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 含铬水样的氧化还原电位为814 mV,投加PEX($330 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)后体系的氧化还原电位为339 mV;投加PEX前后体系中氧化还原电位发生了变化,说明PEX和Cr(VI)发生了氧化还原反应.当体系pH值较低时, $[\text{H}^+]$ 较高,可为氧化还原反应提供大量的 H^+ ,Cr(VI)易被还原为Cr(III)^[20];生成的Cr(III)可进一步与PEX分子链上的二硫代羧基发生螯合沉淀反应^[21],使总Cr得以除去.随着体系pH值升高, $[\text{H}^+]$ 减小,氧化还原反应能力降低,Cr(VI)和总Cr的去除率相应降低.此外,PEX为两性高分子絮凝剂,由Zeta电位法测得其等电点 $\text{pH}_{\text{iep}} = 3.8$.当体系pH值小于 pH_{iep} 时,PEX分子链上净电荷为正电荷,其通过静电引力作用吸引带有负电荷的Cr(VI),促进氧化还原的发生,有利于Cr(VI)的去除;pH值大于 pH_{iep} 时,PEX分子链上净电荷为负电荷,因静电斥力作用不利于Cr(VI)的去除.因此,pH=2.0时Cr(VI)和总Cr具有较好去除效果,而升高体系pH值后,铬的去除率明显降低.

2.3 共存无机物质对除铬效果的影响

向Cr(VI)初始质量浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 水样中分别加入无机物质NaCl、NaF、 Na_2SO_4 或 CaCl_2 (水样中浓度均为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),调节其pH值为2.0后进行絮凝实验,实验结果见图3.

图3表明,体系中存在无机物质的存在对PEX去除Cr(VI)具有抑制作用,抑制影响顺序为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{NaF} > \text{CaCl}_2$;对PEX去除总Cr表现出一定

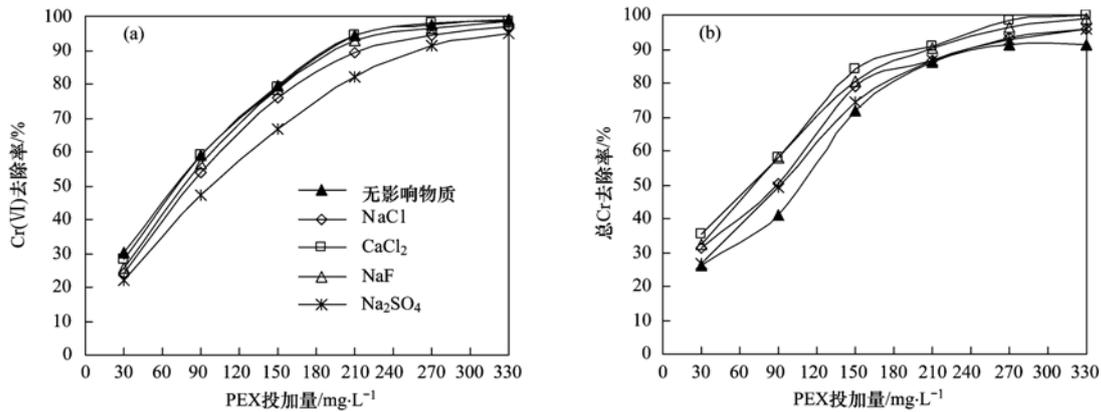


图3 无机物质对 PEX 去除铬的影响

Fig. 3 Effects of inorganic substance on the removal of chromium by PEX

的促进作用,促进影响顺序为: $\text{CaCl}_2 > \text{NaF} > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$. 当体系 pH 值为 2.0 时, Cr(VI) 主要以阴离子 (HCrO_4^-) 形式存在, PEX 高分子链上具有较多的正电荷, 由于静电作用其表面或周围存在无机物质中的部分阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-}), 致使 PEX 与 Cr(VI) 之间产生一定的静电斥力作用, 使其碰撞几率减小, 一定程度上阻碍了氧化还原反应的发生, 从而抑制了 Cr(VI) 的去除. 同时, Cr(VI) 周围共存的阳离子 (Na^+ 、 Ca^{2+}) 也会由于静电斥力作用阻碍 Cr(VI) 与 PEX 碰撞, 抑制 Cr(VI) 的去除. 通过测定 Zeta 电位值可知, pH 值为 2.0 时, 投加 PEX ($330 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 后, 无影响物质、NaCl、NaF、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 共存所对应的 Zeta 电位分别为 45.2、30.1、28.7、23.6、11.4 mV, 说明无机物质的存在均会降低体系中的 Zeta 电位. 这可能是由于一方面体系中阳离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 的存在会对 PEX 与还原产物 Cr(III) 形成的螯合絮体产生压缩双电层作用, 另一方面阴离子 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的存在会因吸附电中和作用使 PEX 与 Cr(III) 形成的螯合絮体表面正电荷

减少. 上述作用均会降低絮体的 Zeta 电位, 加快絮体的聚集沉降, 促进 Cr(III) 的去除. 通过比较体系中剩余的 Cr(III) 可知, 相对于无影响物质时, 无机物的存在均能明显促进 Cr(III) 的去除, 故共存无机物对总 Cr 去除表现出一定的促进作用.

2.4 共存浊度对除铬效果的影响

分别取同时含有 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 和不同浊度 (80 NTU 或 200 NTU) 的水样, 调节其 pH 值为 2.0 后进行絮凝实验, 结果见图 4.

从图 4 中可以看出, pH = 2.0 时, 浊度的存在对 PEX 去除 Cr(VI) 表现出一定的抑制作用, 且 Cr(VI) 的去除率随着体系中浊度的增大而降低; 而浊度的存在会促进总 Cr 的去除, 增大体系中的浊度, 总 Cr 的去除率会升高. 当体系中存在浊度, PEX 作为絮凝剂去除浊度时会消耗一定量的 PEX, 且致浊物质也可能会吸附部分 Cr(VI) [22], 而 PEX 不能把体系中的浊度完全除去; 上述作用均会抑制 Cr(VI) 的去除. 经实验验证, 在不投加 PEX 的情况下, 浊度为 80 NTU、200 NTU 时体系中致浊物质对 Cr(VI) 的吸附

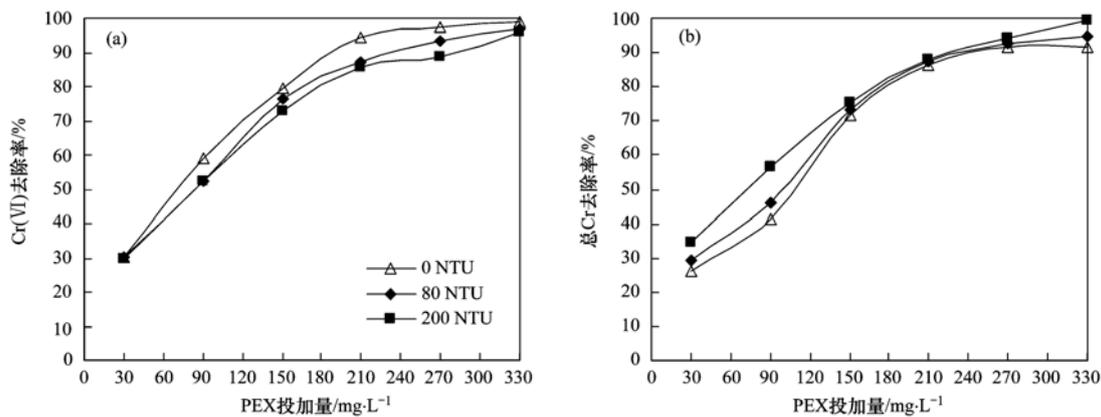


图4 浊度对 PEX 去除铬的影响

Fig. 4 Effects of turbidity on the removal of chromium by PEX

率分别为 7.04%、8.87%, 说明浊度对 Cr(VI) 具有一定的吸附能力. 通过测定 Zeta 电位值可知, pH 值为 2.0 时, 投加 PEX ($330 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 后, 浊度为 0、80、200 NTU 时所对应的 Zeta 电位分别为 45.2、41.6、29.4 mV, 说明浊度的存在会降低体系中的 Zeta 电位, 可加快絮体的沉降速率, 促进 Cr(III) 的去除. 此外, 由于 PEX 与浊度、还原产物 Cr(III) 均能形成大量的絮体, 而 PEX 与浊度形成的絮体在沉降过程中可能会与螯合絮体 PEX-Cr 发生网捕卷扫作用, 也可促进 Cr(III) 的去除. 通过比较体系中剩余的 Cr(III) 可知, 浊度的存在可明显促进 Cr(III) 的去除, 故共存浊度对总 Cr 去除也表现出一定的促进作用.

2.5 红外分析

将 PEX 与 Cr(VI) 生成的螯合絮体 PEX-Cr 干燥处理, 然后进行红外光谱分析, 并与 PEX 的红外光谱比较, 结果见图 5.

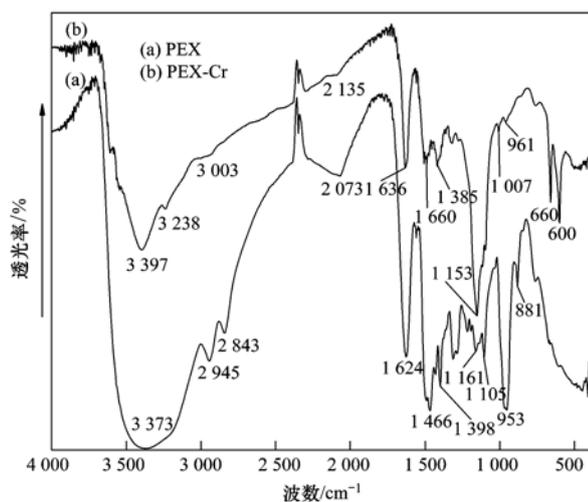


图 5 PEX 与 PEX-Cr 红外光谱

Fig. 5 FTIR spectra of PEX and PEX-Cr

图 5 表明, 相对于 PEX 的红外光谱, 螯合絮体 PEX-Cr 的红外光谱在 600 cm^{-1} 、 660 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 为 C—S 键特征吸收峰和 S—S 键的伸缩振动峰^[23-25], 881 cm^{-1} 处的吸收峰移动到 961 cm^{-1} 处, 且峰值变弱, 由此说明 PEX 高分子链上的二硫代羧基 [—C(=S)—SH] 被氧化为二硫键 [—CS—SC—], 且二硫键与还原产物 Cr(III) 发生了螯合反应. 在 953 、 1105 、 1398 cm^{-1} 处的吸收峰分别移动到 1007 、 1153 、 1385 cm^{-1} 处, 且在 1153 cm^{-1} 处峰值明显变尖变强, 这些吸收峰分别属于 C—S 键的伸缩振动峰、C=S 键的伸缩振动峰、N—C=S 键的特征峰^[23-25], 由此说明体系中被

PEX 还原的 Cr(III) 能与 PEX 分子链上的二硫代羧基发生螯合反应. 此外, 在 1624 cm^{-1} 、 3373 cm^{-1} 处的吸收峰分别移动到 1636 cm^{-1} 、 3397 cm^{-1} 处, 这些吸收峰分别属于伯胺—NH₂ 的变形振动峰和不对称伸缩振动峰^[25], 由此说明 PEX 分子链中的胺基也与 Cr(III) 发生了配位反应.

3 结论

(1) 新型高分子絮凝剂 PEX 对废水中铬具有较高的捕集效率, 可将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), Cr(III) 可进一步与 PEX 发生螯合沉淀反应, 使废水中的总 Cr 得以有效去除.

(2) pH 值对 PEX 处理含铬废水影响较大, Cr(VI) 和总 Cr 的去除率随着体系中 pH 值的升高而明显降低, 在强酸条件下 Cr(VI) 和总 Cr 具有较高的去除效率. Cr(VI) 和总 Cr 达到最高去除率时 PEX 投加量随着 Cr(VI) 初始浓度的增加而增大, 二者之间存在一定的化学计量关系.

(3) 体系中共存的无机物质 (NaCl、NaF、Na₂SO₄、CaCl₂) 和浊度均对 PEX 去除 Cr(VI) 产生一定的抑制作用, 对还原产物 Cr(III) 的去除起到明显的促进作用, 从而对总 Cr 的去除表现出一定的促进作用.

(4) PEX 高分子链上的二硫代羧基对 Cr(VI) 和 Cr(III) 分别具有还原性能和螯合性能, 在捕集废水中铬时发挥着主要作用; PEX 捕集铬时表现出还原、螯合、絮凝、沉淀等多重功能.

参考文献:

- [1] Gheju M, Balcu I. Removal of chromium from Cr(VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **196**: 131-138.
- [2] Prasad P V V V, Das C, Golder A K. Reduction of Cr(VI) to Cr(III) and removal of total chromium from wastewater using scrap iron in the form of zerovalent iron (ZVI): Batch and column studies [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2011, **89**(6): 1575-1582.
- [3] 汤洁, 王卓行, 徐新华. 铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(7): 2650-2657.
- [4] Cho D W, Chon C M, Kim Y, et al. Adsorption of nitrate and Cr(VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **175**: 298-305.
- [5] Hu J, Chen G H, Lo I M C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles [J]. Water Research, 2005, **39**(18): 4528-4536.
- [6] 李松, 黎国兰, 何登良. 菜粕对水溶液中 Cr(VI) 吸附性能研究[J]. 安全与环境学报, 2013, **13**(4): 10-13.

- [7] 李克斌, 王勤勤, 党艳, 等. 荞麦皮生物吸附去除水中 Cr(VI) 的吸附特性和机理[J]. 化学学报, 2012, **70**(7): 929-937.
- [8] Cavaco S A, Fernandes S, Quina M M, *et al.* Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **144**(3): 634-638.
- [9] 吴秋原, 刘福强, 侯鹏, 等. 不同类型阴离子交换树脂对 Cr(VI) 的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2012, **28**(6): 532-540.
- [10] 吴文炳, 林雅彬, 陈建华. 表面活性剂改性 4A 分子筛对 Cr(VI) 的吸附行为[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(9): 3620-3624.
- [11] Cui H J, Fu M L, Yu S, *et al.* Reduction and removal of Cr(VI) from aqueous solutions using modified byproducts of beer production [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **186**(2-3): 1625-1631.
- [12] 贺气志, 陈辉, 王丹, 等. 混合硫酸盐还原菌与 Cu/Fe 颗粒协同处理含铬废水的研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(7): 2000-2005.
- [13] 罗隽, 胡勇有, 仲海涛. 烟束曲霉菌丝球对 Cr(VI) 的去除——还原与吸附作用[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(10): 1585-1592.
- [14] 王刚, 常青. 新型高分子絮凝剂对水中有机配位汞的捕集性能[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(5): 837-842.
- [15] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 345-349.
- [16] Fiol N, Escudero C, Villaescusa I. Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark [J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(11): 5030-5036.
- [17] Sharma Y C, Srivastava V, Weng C H, *et al.* Removal of Cr(VI) from wastewater by adsorption on iron nanoparticles [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2009, **87**(6): 921-929.
- [18] 张志贤, 张瑞镐. 有机官能团定量分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990. 553-555.
- [19] Chang Q, Zhang M, Wang J X. Removal of Cu^{2+} and turbidity from wastewater by mercaptoacetyl chitosan [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **169**(1-3): 621-625.
- [20] 曹玉娟, 张扬, 夏军, 等. ϵ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(2): 499-504.
- [21] 王刚, 常青, 赵兰萍, 等. 高分子重金属絮凝剂 PEX 捕集 Cr^{3+} 性能研究[J]. 兰州交通大学学报, 2010, **29**(3): 127-131.
- [22] 张永利, 朱佳, 史册, 等. 高岭土的改性及其对 Cr(VI) 的吸附特性[J]. 环境科学研究, 2013, **26**(5): 561-568.
- [23] Chang Q, Hao X K, Duan L L. Synthesis of crosslinked starch-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate and its performances in wastewater treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **159**(2-3): 548-553.
- [24] 廖强强, 王中瑗, 李义久, 等. 三乙烯四胺基双(二硫代甲酸钠)及其重金属配合物的光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, **29**(3): 829-832.
- [25] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989. 176-178.

CONTENTS

Pollution of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matters of Shenzhen	SUN Jian-lin, CHANG Wen-jing, CHEN Zheng-xia, <i>et al.</i> (1513)
Emission Characteristics of VOCs from Typical Restaurants in Beijing	CUI Tong, CHENG Jing-chen, HE Wan-qing, <i>et al.</i> (1523)
Characteristics Analysis of Sulfur Dioxide in Pearl River Delta from 2006 to 2010	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (1530)
Comparison Test Between PM _{2.5} Continuous Monitoring System and Manual Sampling Analysis for PM _{2.5} in Ambient Air	WANG Qiang, ZHONG Qi, CHI Ying, <i>et al.</i> (1538)
Determination and Emission of Condensable Particulate Matter from Coal-fired Power Plants	PEI Bing (1544)
Potential Carbon Fixation Capability of Non-photosynthetic Microbial Community at Different Depth of the South China Sea and Its Response to Different Electron Donors	FANG Feng, WANG Lei, XI Xue-fei, <i>et al.</i> (1550)
Remote Sensing Estimation of Chlorophyll-a Concentration in Inland Lakes Based on GOCI Image and Optical Classification of Water Body	FENG Chi, JIN Qi, WANG Yan-nan, <i>et al.</i> (1557)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Qingshuijiang River Basin at Wet Season in Guizhou Province	LÜ Jie-mei, AN Yan-ling, WU Qi-xin, <i>et al.</i> (1565)
Temporal-spatial Variation and Source Identification of Hydro-chemical Characteristics in Shima River Catchment, Dongguan City	GAO Lei, CHEN Jian-yao, WANG Jiang, <i>et al.</i> (1573)
Response and Control Factors of Groundwater to Extreme Weather, Jiguan Cave, Henan Province, China	LIU Xiao, YANG Yan, PENG Tao, <i>et al.</i> (1582)
Impact of Rocky Desertification Treatment on Underground Water Chemistry and Dissolved Inorganic Carbon Isotope in Karst Areas	XIAO Shi-zhen, XIONG Kang-ning, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (1590)
Difference of Karst Carbon Sink Under Different Land Use and Land Cover Areas in Dry Season	ZHAO Rui-yi, LIANG Zuo-bing, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (1598)
Vertical Migration Characteristics of Organochlorine Pesticides in Overlying Soil in Karst Terranes and Its Impact on Groundwater	SUN Yu-chuan, WANG Yong-qi, LIANG Zuo-bing, <i>et al.</i> (1605)
Pollution Status and Migration of Mercury in the Sediments of Nansi Lake in Shandong Province	CAO Fei-fei, YANG Li-yuan, PANG Xu-gui, <i>et al.</i> (1615)
Response of Sediment Micro Environment and Micro Interface to Physical Disturbance Intensity Under the Disturbance of <i>Chironomus plumosus</i>	SHI Xiao-dan, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1622)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition and Associated Impact on N Transport in the Watershed of Red Soil Area in Southern China	HAO Zhuo, GAO Yang, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1630)
Effect of Different Purple Parent Rock on Removal Rates of Nitrogen, Phosphorus and Organics in Landscape Water	HUANG Xue-jiao, LIU Xiao-chen, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1639)
Effects of <i>Litchi chinensis</i> Defoliation on Growth and Photosynthesis of <i>Microcystis aeruginosa</i>	WANG Xiao-xiong, JIANG Chen-chun, LI Jin-wei, <i>et al.</i> (1648)
Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to Green Algae	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (1655)
Formation Mechanism of the Disinfection By-product 1,1-Dichloroacetone in Drinking Water	DING Chun-sheng, MENG Zhuang, XU Yang-yang, <i>et al.</i> (1662)
Degradation Kinetics and Formation of Disinfection By-products During Linuron Chlorination in Drinking Water	LING Xiao, HU Chen-yan, CHENG Ming, <i>et al.</i> (1668)
Interference for Various Quench Agents of Chemical Disinfectants on Detection of Endotoxin Activities in Water	ZHANG Can, LIU Wen-jun, SHI Yun, <i>et al.</i> (1674)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Dairy Manure Biochar	MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, DIAO Jing-ru, <i>et al.</i> (1678)
Absorption of Uranium with Tea Oil Tree Sawdust Modified by Succinic Acid	ZHANG Xiao-feng, CHEN Di-yun, PENG Yan, <i>et al.</i> (1686)
Effect of Membrane Wettability on Membrane Fouling and Chemical Durability of SPG Membranes	ZHANG Jing, XIAO Tai-min, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (1694)
TiO ₂ -Induced Photodegradation of Levofloxacin by Visible Light and Its Mechanism	GUO Hong-sheng, LIU Ya-nan, QIAO Qi, <i>et al.</i> (1700)
Performance of Novel Macromolecule Flocculant in the Treatment of Wastewater Containing Cr(VI) Ions	WANG Gang, DU Feng-ling, CHANG Qing, <i>et al.</i> (1707)
On-line Estimation for the Amount of Stored PHA in Activated Sludge Based on OUR-HPR Measurements	ZENG Shan-wen, WANG Ze-yu, GAO Jing, <i>et al.</i> (1713)
Formation Mechanism of Self-forming Dynamic Membrane During Separation of High-concentration Sewage Sludge Fermented for Acid Production	HUANG Shuai, LIU Hong-bo, YIN Bo, <i>et al.</i> (1720)
Influence of Air Flux on Municipal Sludge Biodrying in a Pilot Scale Test	ZHANG Yu, HAN Rong, LU Wen-jing, <i>et al.</i> (1727)
Extraction of Heavy Metals from Sludge Using Biodegradable Chelating Agent <i>N,N</i> -bis(carboxymethyl) Glutamic Acid Tetrasodium	WU Qing, CUI Yan-ru, TANG Xiao-xiao, <i>et al.</i> (1733)
Biodiversity and Function Analyses of BIOLAK Activated Sludge Metagenome	TIAN Mei, LIU Han-lu, SHEN Xin, <i>et al.</i> (1739)
Characteristics of Nitrogen Removal by a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterium YL	LIANG Xian, REN Yong-xiang, YANG Lei, <i>et al.</i> (1749)
Biodegradation Characteristics and Kinetics of <i>p</i> -nitrophenol by Strain <i>Arthrobacter</i> sp. CN2	REN Lei, SHI Yan-hua, JIA Yang, <i>et al.</i> (1757)
Biodegradation of Pyrene by Intact Cells and Spores of <i>Brevibacillus brevis</i>	LIU Zhi-chen, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i> (1763)
Investigation of Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in Landfill	LI Lei, XU Jing, ZHAO You-cai, <i>et al.</i> (1769)
Investigation of Antibiotic Resistance of Indigenous Bacteria and Abundance of Class I Integron in Matrix of Constructed Wetlands of Different Configurations	MAI Xiao-bei, TAO Ran, YANG Yang, <i>et al.</i> (1776)
Effects of Nitrate and CH ₄ on Anaerobic Oxidation of BETX in Landfill Cover Soils	LIU Rong, LONG Yan, WANG Li-li, <i>et al.</i> (1785)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Planted Larch Forest in Shanxi Plateau	YAN Jun-xia, LI Hong-jian, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (1793)
Effects of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration and Temperature Sensitivity in Spring Maize Field in Semi-Arid Regions on Loess Plateau	JIANG Ji-shao, GUO Sheng-li, WANG Rui, <i>et al.</i> (1802)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in the Street Dusts in Xuanwei and Their Health Risk Assessment	ZHANG Wen-chao, LÜ Sen-lin, LIU Ding-yu, <i>et al.</i> (1810)
Spatial Distribution of Magnetic Properties of Street Dust in Baoji City and Its Implications of Environment	ZHANG Jun-hui, WANG Jin, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (1818)
Effect of Long-term Fertilizer Application on the Stability of Organic Carbon in Particle Size Fractions of a Paddy Soil in Zhejiang Province, China	MAO Xia-li, LU Kou-ping, SUN Tao, <i>et al.</i> (1827)
Effects of Different Reclaimed Scenarios on Soil Microbe and Enzyme Activities in Mining Areas	LI Jun-jian, LIU Feng, ZHOU Xiao-mei (1836)
Soil Microorganism Characteristics and Soil Nutrients of Different Wetlands in Sanjinag Plain, Northeast China	XIAO Ye, HUANG Zhi-gang, WU Hai-tao, <i>et al.</i> (1842)
Strengthening Effects of Sodium Salts on Washing Kerosene Contaminated Soil with Surfactants	HUANG Zhao-lu, CHEN Quan-yuan, ZHOU Juan, <i>et al.</i> (1849)
Effects and Biological Response on Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil	YANG Qian, WU Man-li, NIE Mai-qian, <i>et al.</i> (1856)
Enhanced Phytoextraction of Heavy Metals from Contaminated Soils Using <i>Sedum alfredii</i> Hance with Biodegradable Chelate GLDA	WEI Ze-bin, CHEN Xiao-hong, WU Qi-tang, <i>et al.</i> (1864)
Speciation Characteristics and Bioavailability of Heavy Metals in Oasis Soil Under Pb, Zn Combined Stress	JIN Cheng, ZHAO Zhuan-jun, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (1870)
Influence of Sulfur on the Formation of Fe-Mn Plaque on Root and Uptake of Cd by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.)	WANG Dan, LI Xin, WANG Dai-chang, <i>et al.</i> (1877)
Effects of Ozone on Photosynthesis of Several Plants	LI Miao-miao (1888)
A Method Research on Environmental Damage Assessment of a Truck Rollover Pollution Incident	CAI Feng, ZHAO Shi-bo, CHEN Gang-cai, <i>et al.</i> (1902)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年5月15日 第36卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 5 May 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行