

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第4期

Vol.33 No.4

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

碳同位素比技术定量估算城市大气 CO₂ 的来源 刘卫, 位楠楠, 王广华, 姚剑, 曾友石, 范雪波, 耿彦红, 李燕 (1041)

广州大气降水中稳定同位素对 2008 年初华南地区冰雪灾害期间水汽来源的反映 廖聪云, 钟巍, 马巧红, 薛积彬, 尹焕玲, 龙昆 (1050)

北京雾霾天气期间气溶胶光学特性 于兴娜, 李新妹, 登增然登, 德庆央宗, 袁帅 (1057)

白马泉风景区夏季大气 PM_{2.5} 中二次有机物的初步研究 代东决, 李黎, 刘子芳, 赵敏, 冯加良, 赖玮, 曾燕梅, 周宇, 刘露云, 邓仕槐 (1063)

机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性 乔月珍, 王红丽, 黄成, 陈长虹, 苏雷燕, 周敏, 徐骅, 张钢锋, 陈宜然, 李莉, 陈明华, 黄海英 (1071)

法国梧桐叶片氮含量及氮同位素对城市大气湿沉降氮的响应研究 王燕丽, 肖化云, 肖红伟 (1080)

胶州湾及邻近海域表层海水中一氧化氮浓度分布及其影响因素探讨 薛超, 刘春颖, 杨桂朋, 祝陈坚, 张洪海 (1086)

基于不确定性分析的太湖水体多环芳烃的生态风险评价 郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 冯承莲, 张瑞卿, 李会仙 (1091)

流域水质时空分布特征及其影响因素初析 黄金良, 黄亚玲, 李青生, 周增荣, 冯媛, 张祯宇 (1098)

潮白河周丛生物群落元素组成与水质变化的生态计量学关系研究 崔经国, 单保庆, 王帅 (1108)

春季盘溪河水质日变化规律及水质评价 张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强 (1114)

西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究 肖琼, 沈立成, 杨雷, 伍坤宇, 陈展图 (1122)

三峡水库开县消落区水域冬季蓄水期间藻类群落结构与水质评价 郭劲松, 谢丹, 李哲, 陈园, 孙志禹, 陈永柏, 龙曼 (1129)

淀山湖水华高发期浮游植物群落变化特征研究 徐春燕, 杨洁, 马明睿, 胡雪芹, 由文辉 (1136)

三峡库区典型消落带草本植物氮磷养分浸泡释放实验 王建超, 朱波, 汪涛, 易礼军 (1144)

沂蒙山区典型小流域特殊降雨的磷素输出特征 李振炜, 于兴修, 刘前进, 井光花 (1152)

合肥城区地表灰尘氮磷形态分布及生物有效性 李如忠, 周爱佳, 童芳, 李峰, 钱家忠 (1159)

鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析 张华俊, 陈修康, 韩博平, 罗勇, 杨浩文, 曾艳, 陈敬安 (1167)

三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价 敖亮, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (1176)

黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价 刘志杰, 李培英, 张晓龙, 李萍, 朱龙海 (1182)

竺山湾重金属污染底泥环保疏浚深度的推算 姜霞, 王雯雯, 王书航, 金相灿 (1189)

雷州近海、流沙湾和深圳湾沉积物 PAHs 污染特征分析 赵利容, 孙省利, 柯盛 (1198)

中国与印度典型城市道路街尘中多环芳烃与黑碳的对比研究 潘苏红, 张千, 孙亚莉, 解启来 (1204)

三江平原典型灌区井灌地下水中铁的随水迁移特征 邹元春, 于晓菲, 霍莉莉, 吕宪国, 姜明 (1209)

海水淡化水在既有管网输配的铁释放控制研究 田一梅, 刘扬, 赵鹏, 单金林, 杨所印, 刘伟 (1216)

新生态铁的混凝作用探索 杨雪, 张景成, 关小红 (1221)

饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究 岳婵媛, 缪恒锋, 任洪艳, 阮文权 (1227)

核壳式磁性碳纳米吸附剂的制备及其对水环境中金霉素的吸附研究 王懿萱, 张娣, 牛红云, 孟昭福, 蔡亚岐 (1234)

络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究 秦妹, 邵嘉慧, 何义亮, 李雯奎 (1241)

赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物 张钰, 顾彦, 杨慧, 何燕, 李瑞萍, 黄应平, 张爱清 (1247)

掺氮 Ta₂O₅ 诱发可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津研究 赵璐, 邓一荣, 杜瑛珣, 傅翔 (1252)

O₃/H₂O₂ 降解水中扑灭通效能研究 李绍峰, 孙楚 (1260)

Pr-N 共掺杂 TiO₂ 光电催化降解孔雀石绿动力学 沙爽, 周少奇, 张小娜, 周晓 (1267)

铜陵相思谷尾矿用于处理酸性矿山排水的实验研究 张楠, 陈天虎, 周跃飞, 黎少杰, 金杰, 王延明 (1272)

聚合铝铁对 A²/O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响 温沁雪, 刘爱翠, 陈志强, 施汉昌, 吕炳南 (1278)

温度对污水脱氮系统污染物去除效果及氧化亚氮释放的影响 张婷婷, 张建, 杨芳, 谢慧君, 胡振, 李一冉 (1283)

温度对厌氧氨氧化反应器脱氮效能稳定性的影响 李祥, 黄勇, 郑宇慧, 袁怡, 李大鹏, 潘杨, 张春蕾 (1288)

好氧颗粒污泥处理制糖工业废水厌氧出水的除磷特性研究 王硕, 于水利, 时文歆, 暴瑞玲, 衣雪松, 李建政 (1293)

除磷颗粒污泥系统中不同粒径颗粒的理化特性分析 李志华, 张玉蓉, 杨帆, 李胜, 姬晓琴 (1299)

利用氧化亚氮还原酶基因 (nosZ) 评价人工湿地系统中的反硝化菌 王晓君, 陈少华, 张兆基, 肖俊超 (1306)

紫外诱变法提高好氧反硝化菌降解性能的研究 于佳佳, 陈浚, 杨宣, 陈建孟 (1313)

1 株异养硝化菌胞外聚合物的研究 陈哲, 张斌, 湛志强, 邱志刚, 郭迎庆, 李君文, 王景峰 (1318)

氨氮对稀有鮎鲫胚胎及卵黄囊期仔鱼的毒性效应研究 王志坚, 鲁增辉, 石萍 (1323)

多年蔬菜连作对土壤氨氧化微生物群落组成的影响 孟德龙, 杨扬, 伍延正, 吴敏娜, 秦红灵, 朱亦君, 魏文学 (1331)

生物炭炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响 王廷廷, 余向阳, 沈燕, 张超兰, 刘贤进 (1339)

水稻光合同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究:¹⁴C连续标记法 聂三安, 周萍, 葛体达, 童成立, 肖和艾, 吴金水, 张杨珠 (1346)

油田污染土壤残留油组成与特征参数分析 王坚, 张旭, 李广贺 (1352)

挥发性氯代烃在湿润土壤中的平衡吸附研究 孟凡勇, 刘锐, 小林刚, 万梅, 余素林, 陈吕军 (1361)

田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究 黄锦孙, 韦东普, 郭雪雁, 马义兵 (1369)

中国磷消费结构的变化特征及其对环境磷负荷的影响 马敦超, 胡山鹰, 陈定江, 李有润 (1376)

基于 3MRA 模型的填埋场安全填埋废物污染物阈值评估方法与应用研究 袁英, 席北斗, 何小松, 魏自民, 李鸣晓, 姜永海, 苏婧, 安达 (1383)

填埋垃圾初始含水率对渗滤液产量的影响及修正渗滤液产量计算公式 兰吉武, 詹良通, 李育超, 陈云敏 (1389)

生物反应器填埋场中邻苯二甲酸二丁酯的迁移转化 方程冉, 龙於洋, 沈东升 (1397)

岩溶区峰丛洼地植被指数的克里格分析 杨奇勇, 蒋忠诚, 马祖陆, 曹建华, 罗为群, 李文军, 段晓芳 (1404)

《环境科学》征订启事(1062) 《环境科学》征稿简则(1107) 信息(1135, 1215, 1396)

络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究

秦姝, 邵嘉慧*, 何义亮, 李雯玺

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 以聚丙烯酸钠(PAANa)和聚乙烯亚胺(PEI)作为络合剂, 将其与镍离子络合后的溶液转移至超滤杯中, 在0.1 MPa压力下通过聚醚砜超滤膜进行分离, 研究pH值和络合剂/ Ni^{2+} 装载质量比(L)对 Ni^{2+} 去除率的影响, 并根据朗缪尔等温模型拟合络合反应平衡常数. 同时研究超滤时间对膜通量和 Ni^{2+} 去除率的影响. 结果表明, 选用PAANa为络合剂, 在pH值为8、 $L=5$ 时, Ni^{2+} 的去除率达到最大值99.5%. PEI为络合剂时, Ni^{2+} 去除率在pH值为7、 L 为5时达到最大值93.0%. 不同pH值条件下拟合得到的络合平衡常数表明, pH为7时最有利于络合反应. 另外, 单个络合剂单体所能结合的 Ni^{2+} 个数随着pH值的升高而增大. 研究结果还表明, 在长达12 h的超滤时间内, PAANa为络合剂时, 膜通量的衰减 $<10\%$; PEI为络合剂时, 膜通量基本保持不变; Ni^{2+} 的去除率都基本保持恒定. 因此, 在合适条件下, 络合-超滤耦合工艺能有效去除水中的镍离子.

关键词: 络合-超滤耦合工艺; 镍; 聚丙烯酸钠; 聚乙烯亚胺; 去除率; 络合平衡常数

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)04-1241-06

Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Complexation-Ultrafiltration Process

QIN Shu, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang, LI Wen-xi

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Polyacrylate (PAANa) and polyethylenimine (PEI) were used as complexing agents to combine with nickel ions. This complexation solution was transferred to the ultrafiltration cell and the separation by polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes was carried out under the pressure of 0.1 MPa. Effects of solution pH and polymer/ Ni^{2+} mass ratio on nickel removal were investigated. The complex reaction equilibrium constants were calculated according to Langmuir isotherm model. Effects of concentration time on nickel removal and membrane flux were also studied. With PAANa as a polymer, the removal rate of nickel went the highest to 99.5% at pH 8 with PAANa/ Ni^{2+} ratio of 5. When PEI was used, the removal rate of nickel ions went highest to 93.0% at pH 7 with PEI/ Ni^{2+} ratio of 5. Best-fit complexation equilibrium constants at different pH values showed that pH 7 was most beneficial to the complex reaction. In addition, the number of nickel ions bound to a single monomer complexing agent increased with increase of pH value. During 12 h ultrafiltration process, the decline of membrane flux was less than 10% with PAANa as the complexing agent, while the membrane flux remains the same when PEI was used. The removal rates of Ni^{2+} kept constant with both complexing agents. Results showed that complexation-ultrafiltration can effectively remove nickel from aqueous solution at appropriate conditions.

Key words: complexation-ultrafiltration; nickel; polyacrylate; polyethylenimine; removal rate; complex reaction equilibrium constant

镍如今广泛应用于合金制造(如镍钢和镍银)及用作催化剂和制造货币等. 化学、仪表、石油化工、汽车和飞机制造工业、纺织等工业也会产生含镍废水^[1]. 直接排放含镍废水将会严重污染环境, 一旦迁移进入人体, 也会严重威胁人类健康^[2]. 传统的处理重金属废水的方法有化学沉淀法、离子交换法、高分子捕集剂法、天然沸石吸附法和活性炭吸附工艺等^[3]. 新型的络合-超滤耦合工艺采用膜技术达到去除水中重金属的目的. 水溶性聚合物作为络合剂, 与金属离子络合生成聚合物-金属络合物, 通过超滤膜将其截留, 从而达到去除水中金属离子的目的. 被超滤膜截留的聚合物-金属络合物经过酸化后发生解络反应. 对解络后的重金属离子和大分子聚合物再次进行超滤分离, 超滤膜将大分子聚合物截留, 透

过液中的金属离子则被大量地富集浓缩, 实现废水的回用和重金属的回收^[4].

近年来, 许多学者对这一技术进行了研究, 采用络合-超滤耦合技术去除水中的钴、锌、铬、汞、铅等离子, 应用范围涉及核工业、电镀、金属加工、采矿和汽车行业等领域^[1,5-13]. 然而, 到目前为止, 对于络合反应平衡常数及该技术相关机制的研究少有报道.

聚丙烯酸钠(PAANa)和聚乙烯亚胺(PEI)是

收稿日期: 2011-06-10; 修订日期: 2011-10-17

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07211-002)

作者简介: 秦姝(1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: qinshu87@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: jhshao@sjtu.edu.cn

2 种常用的络合剂,它们可以和包括 Ni^{2+} 在内的多种重金属离子络合^[14~22]. 图 1 和图 2 分别给出了两者的分子结构式.

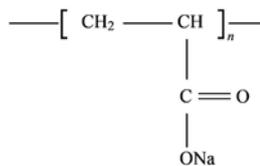


图 1 PAANa 结构式

Fig. 1 Structure of PAANa

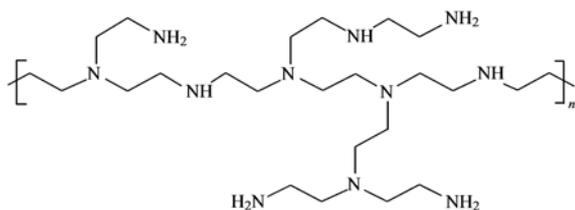


图 2 PEI 结构式

Fig. 2 Structure of PEI

本研究选用 PAANa 和 PEI 作为大分子聚合物络合剂,采用络合-超滤耦合技术处理实验室模拟含镍离子废水,分析了 pH 值、装载比 L 和超滤时间对 Ni^{2+} 去除率的影响,并根据朗缪尔等温模型拟合络合反应平衡常数,对络合反应的内在机制进行了探讨. 从而确立并验证了络合-超滤过程处理含镍溶液的最佳工艺参数.

1 材料与方法

1.1 实验材料

聚醚砜膜(截留相对分子质量 30 000),购于中国科学院上海应用物理研究所. PAANa、PEI 和 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)均购于国药集团化学试剂有限公司.

1.2 实验方法

(1) 实验流程

采用 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与去离子水配置 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含镍溶液. 将适量该含镍溶液加入到 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 络合剂溶液中,调节到设定的 pH 值后,置于六联搅拌器上,以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速搅拌 2 h,使络合反应充分进行. 然后,将溶液转移至超滤杯及储液罐中,在 0.1 MPa 压力下通过超滤膜进行分离. 图 3 为超滤实验装置. 超滤杯购于中国科学院上海应用物理研究所.

(2) 去除率的计算方法

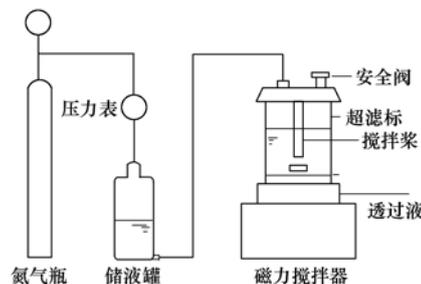


图 3 超滤实验流程示意

Fig. 3 Schematic diagram of ultrafiltration experiment

$$R = 1 - \frac{c_i}{c_0} \quad (1)$$

式中, R 为 Ni^{2+} 的去除率; c_i 为透过液中 Ni^{2+} 浓度; c_0 为超滤杯中的 Ni^{2+} 浓度. 超滤实验时,最初排出的 10 mL 溶液弃去,之后收集的 3 个 1 mL 平行样分别测其浓度,得到的平均值即为透过液中 Ni^{2+} 浓度实验值. c_0 为超滤杯中的初始浓度和收集 3 个平行样之后超滤杯中镍离子浓度的平均值, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 本实验中,依据国家 GB 11910-89 标准中的丁二酮肟(二甲基乙二醛肟)分光光度法测定镍离子浓度.

(3) 络合平衡常数的计算

Rao 等^[23] 提出络合反应可能与简单的 Langmuir 吸附等温线相类似,满足公式:

$$c_{\text{bound}} = \frac{nK_{\text{eq}}c_p c_{\text{free}}}{1 + K_{\text{eq}}c_p c_{\text{free}}} \quad (2)$$

将式(2)两边同除以 c_{bound} 后,再经转换得:

$$\frac{c_{\text{free}}}{c_{\text{bound}}} = \frac{1}{nc_p} \cdot c_{\text{free}} + \frac{1}{nK_{\text{eq}}c_p} \quad (3)$$

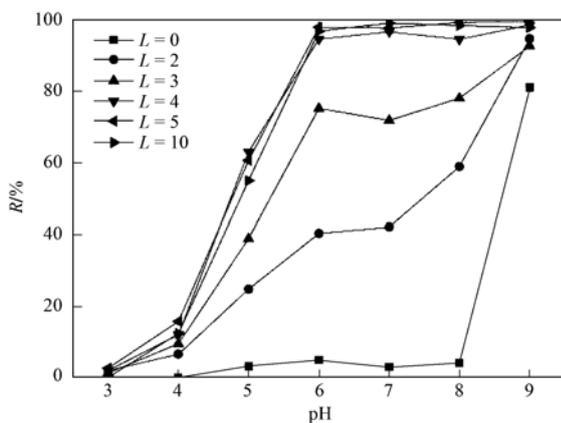
式中, $c_{\text{free}} = c'_0/S_0$, c'_0 为透过液中 Ni^{2+} 浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; S_0 为当原始溶液中不含络合剂时,超滤后滤液与本体溶液中 Ni^{2+} 的浓度比, 0.968; c_{free} 为未参与络合的自由 Ni^{2+} 浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; c_{bound} 为与络合剂发生络合的 Ni^{2+} 浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; c_p 为络合剂浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; K_{eq} 为络合反应平衡常数; n 为与 1 个络合剂单体络合的 Ni^{2+} 个数. 以 c_{free} 为横坐标, $c_{\text{free}}/c_{\text{bound}}$ 为纵坐标,根据式(3)可以得到一拟合直线. 根据直线的斜率 $1/(nc_p)$ 和截距 $1/(nK_{\text{eq}}c_p)$ 可进一步推算出 n 和 K_{eq} .

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 Ni^{2+} 去除率的影响

图 4 给出了选用 PAANa 为络合剂时,不同络合剂添加量下, pH 值对 Ni^{2+} 去除率的影响. 可以看出,在 $L=0$,即没有络合剂存在的情况下, pH 值 < 8

时, Ni^{2+} 去除率几乎为 0. 这是因为超滤膜孔径相对于 Ni^{2+} 较大, 因而不能有效截留 Ni^{2+} . 当 pH 值为 9 时, 有 81.0% 的 Ni^{2+} 被截留, 这是因为此时 Ni^{2+} 可形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀而被超滤膜截留. 溶液中添加 PAANa 作为络合剂后, 超滤膜对于 Ni^{2+} 的去除率有明显升高, 并且随着 pH 值越高, Ni^{2+} 的去除率越大. pH < 6 时, Ni^{2+} 去除率随 pH 值升高而明显的增长; pH > 6 后, Ni^{2+} 去除率增长趋势变慢, 趋于平稳. 由图 4 可以看出, 以 PAANa 作为络合剂时, pH = 8、 $L = 5$ 为络合去除 Ni^{2+} 的最适条件, 去除率达到 95% 以上.

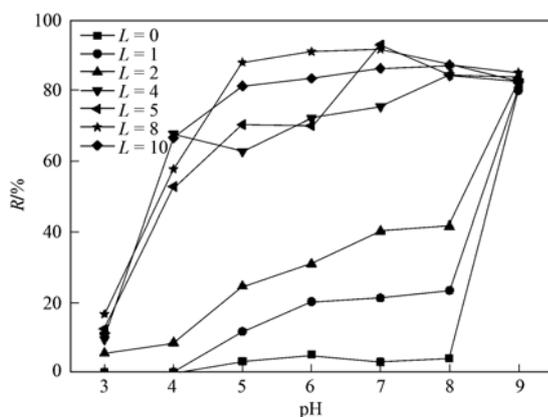


PAANa 质量浓度 = $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图 4 pH 值对 Ni^{2+} 去除率的影响 (PAANa/ Ni^{2+})

Fig. 4 Effect of pH on nickel removal at different PAANa/ Ni^{2+} ratios

图 5 给出了选用 PEI 为络合剂时, 不同络合剂添加量下, pH 值对 Ni^{2+} 去除率的影响. 可以看出, 对比没有 PEI 存在情况下, 溶液中添加 PEI 做络合剂时, Ni^{2+} 的去除率有明显的升高, 而且 Ni^{2+} 去除率



PEI 质量浓度 = $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

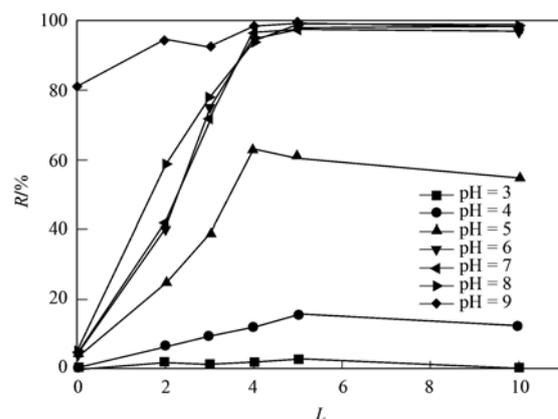
图 5 pH 值对 Ni^{2+} 去除率的影响 (PEI/ Ni^{2+})

Fig. 5 Effect of pH on nickel removal at different PEI/ Ni^{2+} ratios

随着 pH 值的升高而增大. pH < 4 时, Ni^{2+} 去除率随 pH 值升高而明显的增长; pH > 4 后, 增长幅度平缓, 趋于稳定. 由图 5 可知, PEI 作为络合剂时, pH = 7、 $L = 5$ 为络合去除 Ni^{2+} 的最适条件, 此时的最佳去除率为 93.0%.

2.2 络合剂/ Ni^{2+} 装载比 L 对 Ni^{2+} 去除率的影响

图 6 给出了 PAANa 作为络合剂时, 在不同的 pH 值条件下, 装载比 L 对 Ni^{2+} 去除率的影响. 由图 6 可知, 随着络合剂投加量的不断增大, Ni^{2+} 的去除率不断增加. 在 pH > 7 条件下, 装载比 $L = 4$ 时, Ni^{2+} 的去除率达到稳定且在 90% 以上, 之后继续增大络合剂投加量, 去除率的升高不明显.

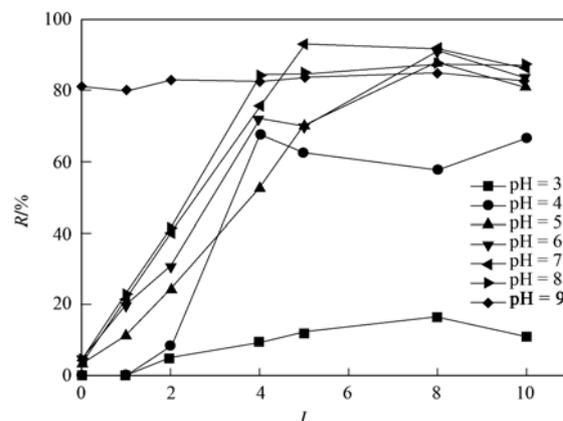


PAANa 质量浓度 = $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图 6 装载比 L 对 Ni^{2+} 去除率的影响 (PAANa/ Ni^{2+})

Fig. 6 Effect of PAANa/ Ni^{2+} ratio on nickel removal at different pH values

图 7 给出了 PEI 作为络合剂时, 在不同的 pH 值条件下, 装载比 L 对 Ni^{2+} 去除率的影响. 由图 7 可知, Ni^{2+} 的去除率随络合剂投加量的增大而升高. 在 pH > 6 条件下, 装载比 $L = 4$ 时, Ni^{2+} 的去除率达到



PEI 质量浓度 = $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图 7 装载比 L 对 Ni^{2+} 去除率的影响 (PEI/ Ni^{2+})

Fig. 7 Effect of PEI/ Ni^{2+} ratio on nickel removal at different pH values

稳定且在 80% 以上. 之后继续增大络合剂投加量, 去除率的升高不明显.

2.3 络合平衡常数的分析

根据公式(3), 以 c_{free} 为横坐标, $c_{\text{free}}/c_{\text{bound}}$ 为纵坐标

表 1 不同 pH 条件下 PAANa 和 Ni^{2+} 络合的 K_{eq} 与 n 拟合值

Table 1 Best-fit values of K_{eq} and n for Ni^{2+} binding to PAANa at different pH values

pH	3	4	5	6	7	8	9
K_{eq}	—	—	—	1945.28	7916.50	622.50	511.51
n	0.35	1.59	12.90	23.19	23.75	30.20	51.28

表 2 不同 pH 条件下 PEI 和 Ni^{2+} 络合的 K_{eq} 与 n 拟合值

Table 2 Best-fit values of K_{eq} and n for Ni^{2+} binding to PEI at different pH values

pH	3	4	5	6	7	8	9
K_{eq}	—	—	—	124.91	152.78	65.54	47.99
n	0.09	0.03	0.77	1.19	1.57	1.81	2.22

由表 1 和表 2 拟合数据可知, n 随着 pH 的增大而增大, 这表明在碱性条件下, Ni^{2+} 更容易与络合剂络合生成大分子络合物. 这与 Aroua 等^[24] 提出的 H^+ 与金属离子存在络合竞争机制相吻合. Rivasa 等^[14] 也提出, H^+ 会与金属离子竞争停留在络合物分子的表面. 当 pH 值较低时, 较多的氢离子停留在络合物分子表面, 遏制了金属离子与络合物发生反应, 平均与每个络合物单体能够络合的金属离子数也随之减少. 大多数金属离子仍旧以自由离子的形式游离于水溶液中, 从而透过超滤膜, 导致去除率不高. 反之, 当 pH 值增大时, 来自 H^+ 的络合竞争越来越弱, 金属离子则和络合物络合形成大分子而被超滤膜截留, 从而导致去除率升高.

由表 1 和表 2 还可看出, 使用 2 种络合剂时, K_{eq} 均在 pH 值为 7 时达到最高, 说明此时的 pH 条件最有利于络合反应的发生. 当 pH 变得更高时 (>7), K_{eq} 开始下降, 这说明碱性条件不利于络合反应的发生. 因而络合反应控制在中性条件下为佳. 相同 pH 条件下, PAANa- Ni^{2+} 的 K_{eq} 值比 PEI- Ni^{2+} 的 K_{eq} 要大很多, 这说明 PAANa 更容易与 Ni^{2+} 发生络合反应. 另外, 每个 PAANa 单体所能络合的 Ni^{2+} 的个数也比 PEI 单体多. Rivasa 等^[14] 提出络合剂有如图 8 的 2 种络合机制.

根据图 8, 并结合 PAANa 和 PEI 的分子结构式可判断出, PAANa 和 Ni^{2+} 的络合形式为图 8(a), PEI 和 Ni^{2+} 的络合形式为图 8(b). 可以明显看出, 图 8(a) 中每个络合剂单体所能络合的金属离子数大于图 8(b), 即 PAANa 单体所能络合的金属离子数大于 PEI 单体. 这与本研究拟合得到的 n 值是相吻合的.

作图, 再根据直线的斜率 $1/(nc_p)$ 和截距 $1/(nK_{\text{eq}}c_p)$, 可拟合得到不同络合剂、不同 pH 条件下, Ni^{2+} 与高分子聚合物的络合反应平衡常数 K_{eq} 和络合剂单体所能络合的 Ni^{2+} 个数 n . 拟合结果见表 1 和表 2.

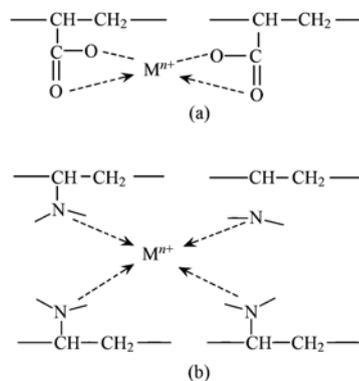


图 8 络合剂与金属离子络合机制

Fig. 8 Complexation mechanism of complexing agent and metal ions

2.4 超滤过程对膜通量和去除率的影响

在 $\text{pH} \geq 6$ 、 $L \geq 4$ 条件下, 选用 2 种络合剂均可得到稳定且较好的对 Ni^{2+} 的去除. 为了考察超滤过程对膜通量和 Ni^{2+} 去除率的影响, 设定 $\text{pH} = 7$ 、 $L = 5$, 分别选用 PAANa 和 PEI 作为络合剂进行 12 h 的超滤实验, 每隔 30 min 测量膜通量 J_v 和透过液 Ni^{2+} 浓度. 假设超滤实验过程中, 透过液与超滤杯中镍离子的总量是不变的 (膜的吸附阻力忽略). 从每个时间段内透过液的体积和镍离子浓度, 通过物料衡算, 便可推算此时超滤杯内的镍离子浓度, 也就得到了对应于每个取样时间点的 R 值. 此时, J_0 为初始 0~5 min 的平均膜通量.

图 9 表明, 在 12 h (720 min) 超滤过程中, 分别采用 PAANa 和 PEI 这 2 种络合剂, Ni^{2+} 的去除率随着超滤时间的增加, 均保持稳定不变, 而且都维持比较高的去除效率. 这说明络合-超滤耦合工艺去除 Ni^{2+} 是一个稳定性比较高的去除方法. PAANa 为络合剂时, 膜通量随着时间略有下降, 但是下降幅度不

超过 10%, 这说明聚醚砜膜上有较轻微的污染. PEI 为络合剂时, J_v/J_0 始终维持在 0.98 ~ 1 之间, 没有明显的下降或上升趋势, 这说明整个超滤过程中, 膜污染可以忽略. 通常, PES 亲水性能和耐污染性能较差, 而本实验络合-超滤过程中, 膜污染非常轻微, 推测实验采用的 PES 膜已经过改性, 其抗污染性能得到很大提高^[25].

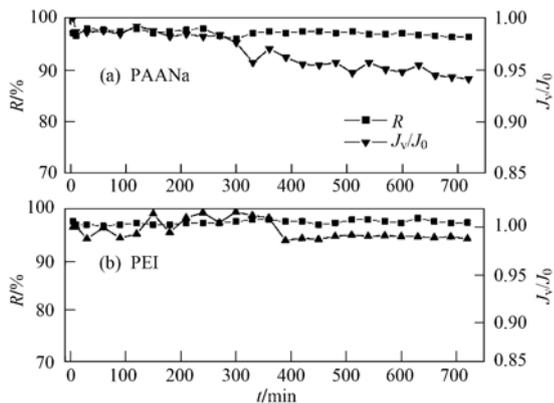


图9 络合剂为 PAANa, 膜通量及 Ni^{2+} 去除率随超滤时间的变化情况

Fig. 9 Permeate flux and nickel removal during UF process

3 结论

(1) PAANa 和 PEI 这 2 种络合剂在适合条件下, 均能与 Ni^{2+} 有较好的络合. 采用超滤-耦合工艺, 可使 Ni^{2+} 的去除率达到 90% 以上.

(2) pH 值和装裁比 L 是影响络合-超滤耦合工艺的关键因素. 采用 PAANa 作为络合剂, 当 $\text{pH} \geq 6$ 、 $L \geq 4$ 时, Ni^{2+} 的去除率接近 100%; 采用 PEI 作为络合剂, 当 $\text{pH} \geq 6$ 、 $L \geq 4$ 时, Ni^{2+} 的去除率达到 80% 以上.

(3) 不同 pH 值条件下拟合得到的络合平衡常数表明, pH 为 7 时最有利于络合反应. 另外, 单个络合剂单体所能结合的 Ni^{2+} 个数随着 pH 值的升高而增大.

(4) 在长达 12 h 的超滤实验过程中, 采用 PAANa 为络合剂时, 膜通量的衰减 < 10%; 采用 PEI 为络合剂时, 膜通量基本保持不变; Ni^{2+} 的去除率都基本保持恒定. 这表明选用聚醚砜超滤膜, 以 PAANa 和 PEI 为络合剂的络合-超滤耦合工艺能有效去除模拟废水中的 Ni^{2+} , 且膜污染也非常小.

参考文献:

[1] 闫海红, 张国俊, 纪树兰, 等. 大分子络合超滤技术去除溶液中镍离子的研究 [J]. 环境工程学报, 2007, 1(6): 30-35.
[2] 韦友欢, 黄秋婵, 苏秀芳. 镍对人体健康的危害效应及其机

理研究 [J]. 环境科学与管理, 2008, 33(9): 45-48.

- [3] 赵璇, 吴天宝, 叶裕才. 我国饮用水源的重金属污染及治理技术深化问题 [J]. 给水排水, 1998, 24(10): 22-25.
[4] 谢章旺, 邵嘉慧, 何义亮. 壳聚糖络合-超滤耦合过程去除溶液中铅离子的研究 [J]. 环境科学, 2010, 31(6): 1532-1536.
[5] 曾坚贤, 叶红齐, 谢辉玲. 聚合物强化超滤耦合工艺在重金属废水处理中的应用 [J]. 膜科学与技术, 2007, 27(4): 102-106.
[6] Molinari R, Poerio T, Argurio P. Selective separation of copper (II) and nickel (II) from aqueous media using the complexation-ultrafiltration process [J]. Chemosphere, 2008, 70(3): 341-348.
[7] Marty J, Persin M, Sarrazin J. Dialysis of $\text{Ni}(\text{II})$ through an ultrafiltration membrane enhanced by polymer complexation [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 167(2): 291-297.
[8] Llorens J, Pujolà M, Sabaté J. Separation of cadmium from aqueous streams by polymer enhanced ultrafiltration: a two-phase model for complexation binding [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 239(2): 173-181.
[9] Sabaté J, Pujolà M, Llorens J. Simulation of a continuous metal separation process by polymer enhanced ultrafiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 268(1): 37-47.
[10] Palencia M, Rivasa B L, Pereirab E. Metal ion recovery by polymer-enhanced ultrafiltration using poly(vinyl sulfonic acid): fouling description and membrane-metal ion interaction [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 345(1-2): 191-200.
[11] Kadioglu K S, Yilmaz L, Aydogan N. Removal of heavy metals from multicomponent metal mixtures by polymer enhanced ultrafiltration: effects of pH, ionic strength and conformational changes in polymer structure [J]. Separation Science and Technology, 2010, 45(10): 1363-1373.
[12] Kumbasar R A, Şahin I. Separation and concentration of cobalt from ammoniacal solutions containing cobalt and nickel by emulsion liquid membranes using 5, 7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ) [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 325(2): 712-718.
[13] 张永锋, 许振良. 络合-超滤过程处理重金属工业废水 [J]. 化学工程, 2004, 32(3): 54-58.
[14] Rivasa B L, Pereira E D, Moreno-Villoslada I. Water-soluble polymer-metal ion interactions [J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(2): 173-208.
[15] 曾坚贤, 叶红齐. 络合-超滤耦合技术处理 Cd^{2+} 模拟废水的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(5): 883-887.
[16] Juang R S, Shiau R C. Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 165(2): 159-167.
[17] Molinari R, Gallo S, Argurio P. Metal ions removal from wastewater or washing water from contaminated soil by ultrafiltration-complexation [J]. Water Research, 2004, 38(3): 593-600.
[18] Cañizares P, Pérez Á, Camarillo R. Recovery of heavy metals by

- means of ultrafiltration with water-soluble polymers; calculation of design parameters [J]. *Desalination*, 2002, **144**(1-3): 279-285.
- [19] Petrov S, Nenov S. Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation-ultrafiltration process [J]. *Desalination*, 2004, **162**: 201-209.
- [20] Scheherazade Mimoune, Farouk Amrani. Experimental study of metal ions removal from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **298**: 92-98.
- [21] Baticle P, Kiefer C, Lakhchaf N, *et al.* Treatment of nickel containing industrial effluents with a hybrid process comprising of polymer complexation-ultrafiltration-electrolysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2000, **18**(3): 195-207.
- [22] Deng S B, Ting Y P. Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II) [J]. *Water Research*, 2005, **39**(10): 2167-2177.
- [23] Rao S M, Zydney A L. Controlling protein transport in ultrafiltration using small charged ligands [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2005, **91**(6): 733-742.
- [24] Aroua M K, Zuki F M, Sulaiman N M. Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **147**(3): 752-758.
- [25] 薛罡, 邱恒, 刘亚男, 等. 改性 PES 膜在 MBR 中膜阻力分析及膜污染机理研究 [J]. *环境工程学报*, 2010, **4**(5): 1089-1097.

CONTENTS

Quantitative Estimation Source of Urban Atmospheric CO ₂ by Carbon Isotope Composition	LIU Wei, WEI Nan-nan, WANG Guang-hua, <i>et al.</i> (1041)
Moisture Sources of Guangzhou During the Freezing Disaster Period in 2008 Indicated by the Stable Isotopes of Precipitation	LIAO Cong-yun, ZHONG Wei, MA Qiao-hong, <i>et al.</i> (1050)
Optical Properties of Aerosol During Haze-Fog Episodes in Beijing	YU Xing-na, LI Xin-mei, DENG Zen-grandeng, <i>et al.</i> (1057)
Secondary Organic Tracers in Summer PM _{2.5} Aerosols from Baima Spring Scenic Area, Yaan, Sichuan Province	DAI Dong-jue, LI Li, LIU Zi-fang, <i>et al.</i> (1063)
Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust	QIAO Yue-zhen, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1071)
<i>Platanus orientalis</i> Foliar N% and δ ¹⁵ N Responses to Nitrogen of Atmospheric Wet Deposition in Urban Area	WANG Yan-li, XIAO Hua-yun, XIAO Hong-wei (1080)
Distribution and Controlling Factors of Nitric Oxide Concentrations in Surface Seawater of Jiaozhou Bay and Adjacent Waters	XUE Chao, LIU Chun-ying, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (1086)
Uncertainty Characterization Approaches for Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Taihu Lake	GUO Guang-hui, WU Feng-chang, HE Hong-ping, <i>et al.</i> (1091)
Preliminary Analysis of Spatiotemporal Variation of Water Quality and Its Influencing Factors in the Jiulong River Watershed	HUANG Jin-liang, HUANG Ya-ling, LI Qing-sheng, <i>et al.</i> (1098)
Ecological Stoichiometric Relationships of Periphyton Community Elemental Composition and Variations of Water Quality in the Chaobai River CUI Jing-guo, SHAN Bao-qing, WANG Shuai (1108)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality of Panxi River in Spring	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (1114)
Weathering Seasonal Variations in Karst Valley in Southwest China	XIAO Qiong, SHEN Li-cheng, YANG Lei, <i>et al.</i> (1122)
Algal Community Structure and Water Quality Assessment on Drawdown Area of Kaixian Waters in Three Gorges Reservoir During Winter Storage Period GUO Jing-song, XIE Dan, LI Zhe, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics of Phytoplankton Community Changes in Dianshan Lake During Peak Period of Algal Blooms	XU Chun-yan, YANG Jie, MA Ming-rui, <i>et al.</i> (1136)
Nitrogen and Phosphorus Release from Herbaceous Vegetation Under Simulated Inundation Experiment of Water-Level Fluctuation Zone in the Three Gorges Reservoir Area WANG Jian-chao, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (1144)
Output Characteristics of Non-point Phosphorus from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area Under the Special Rainfall	LI Zhen-wei, YU Xing-xiu, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (1152)
Distribution and Bioavailability of Nitrogen and Phosphorus Species in the Urban Dusts from Hefei City	LI Ru-zhong, ZHOU Ai-jia, TONG Fang, <i>et al.</i> (1159)
Distribution and Pollution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Hedi Reservoir	ZHANG Hua-jun, CHEN Xiu-kang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (1167)
Heavy Metals Distribution and Risk Assessment of Sediments in the Riverine Wetland of Sanmenxia Reservoir	AO Liang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1176)
Regional Distribution and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in Surface Sediments from Coastal Wetlands of the Yellow River Delta LIU Zhi-jie, LI Pei-ying, ZHANG Xiao-long, <i>et al.</i> (1182)
Calculation of Environmental Dredging Depth of Heavy Metal Polluted Sediments in Zhushan Bay of Taihu Lake	JIANG Xia, WANG Wen-wen, WANG Shu-hang, <i>et al.</i> (1189)
Characteristics of PAHs Pollution in Sediments from Leizhou Coastal Marine Area, Liusha Bay and Shenzhen Bay	ZHAO Li-rong, SUN Sheng-li, KE Sheng (1198)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Road Dusts from Typical Cities of China and India	PAN Su-hong, ZHANG Gan, SUN Ya-li, <i>et al.</i> (1204)
Waterborne Iron Migration by Groundwater Irrigation Pumping in a Typical Irrigation District of Sanjiang Plain	ZOU Yuan-chun, YU Xiao-fei, HUO Li-li, <i>et al.</i> (1209)
Research on Controlling Iron Release of Desalted Water Transmitted in Existing Water Distribution System	TIAN Yi-mei, LIU Yang, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (1216)
Exploration of Newly-Formed Ferric as the Coagulant	YANG Xue, ZHANG Jing-cheng, GUAN Xiao-hong (1221)
Degradation of Medroxyprogesterone in Drinking Water by Ozone Oxidation	YUE Chan-yuan, MIAO Heng-feng, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (1227)
Synthesis of Core/Shell Structured Magnetic Carbon Nanoparticles and Its Adsorption Ability to Chlortetracycline in Aquatic Environment WANG Yi-xuan, ZHANG Di, NIU Hong-yun, <i>et al.</i> (1234)
Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Complexation-Ultrafiltration Process	QIN Shu, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang, <i>et al.</i> (1241)
Degradation of Organic Pollutants by Photo-Fenton-Like System with Hematite	ZHANG Yu, GU Yan, YANG Hui, <i>et al.</i> (1247)
Study on the Degradation of Atrazine in Photo-Fenton-Like System Under Visible Light Irradiation Promoted by N-doped Ta ₂ O ₅	ZHAO Lu, DENG Yi-rong, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1252)
Degradation of Prometon by O ₃ /H ₂ O ₂	LI Shao-feng, SUN Chu (1260)
Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Malachite Green by Pr-N Co-doped TiO ₂ Photocatalyst	SHA Shuang, ZHOU Shao-qi, ZHANG Xiao-na, <i>et al.</i> (1267)
Experimental Study on Acid Mine Drainage Treatment Using Mine Tailings of Xiangsi Valley, Tongling, China	ZHANG Nan, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (1272)
Effect of Polymeric Aluminum-iron on EPS and Bio-flocculation in A ² /O System	WEN Qin-xue, LIU Ai-cui, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Temperature on Pollutant Removal and Nitrous Oxide Emission of Wastewater Nitrogen Removal System	ZHANG Ting-ting, ZHANG Jian, YANG Fang, <i>et al.</i> (1283)
Effect of Temperature on Stability of Nitrogen Removal in the ANAMMOX Reactor	LI Xiang, HUANG Yong, ZHENG Yu-hui, <i>et al.</i> (1288)
Phosphorus Removal Characteristics by Aerobic Granules in Normal Molasses Wastewater After Anaerobic Treatment	WANG Shuo, YU Shui-li, SHI Wen-xin, <i>et al.</i> (1293)
Physicochemical Characteristics of Granules with Different Size in a Granular Sludge System for Phosphorus Removal	LI Zhi-hua, ZHANG Yu-rong, YANG Fan, <i>et al.</i> (1299)
Denitrifying Bacteria of Constructed Wetland System Based on Nitrous Oxide Reductase Gene (<i>nosZ</i>)	WANG Xiao-jun, CHEN Shao-hua, ZHANG Zhao-ji, <i>et al.</i> (1306)
Improving Degradation Ability of an Aerobic Denitrifier by Ultraviolet Mutagenesis	YU Jia-jia, CHEN Jun, YANG Xuan, <i>et al.</i> (1313)
Characteristics of the Extracellular Polymeric Substances of a Heterotrophic Nitrifying Bacterium Strain	CHEN Zhe, ZHANG Bin, SEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1318)
Study on Toxic Effects of Ammonia on Embryonic and Yolk-sac Stage Larvae of Rare minnow WANG Zhi-jian, LU Zeng-hui, SHI Ping (1323)
Effects of Continuous Cropping of Vegetables on Ammonia Oxidizers Community Structure	MENG De-long, YANG Yang, WU Yan-zheng, <i>et al.</i> (1331)
Impact of Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Chlorantraniliprole in Soils	WANG Ting-ting, YU Xiang-yang, SHEN Yan, <i>et al.</i> (1339)
Quantifying Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Photo-assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	NIE San-an, ZHOU Ping, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1346)
Compositions and Diagnostic Ratios of Heavily Degraded Crude Oil Residues in Contaminated Soil in Oilfields	WANG Jian, ZHANG Xu, LI Guang-he (1352)
Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Humid Soils	MENG Fan-yong, LIU Rui, Kobayashi Takeshi, <i>et al.</i> (1361)
Toxicity and Accumulation of Copper and Nickel in Wheat Plants Cropped on Alkaline and Acidic Field Soils	HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, <i>et al.</i> (1369)
Change Traits of Phosphorous Consumption Structure in China and Their Effects on Environmental Phosphorous Loads	MA Dun-chao, HU Shan-ying, CHEN Ding-jiang, <i>et al.</i> (1376)
Research Based on 3MRA Model About the Risk Assessment Methods and Applications of the Landfill Waste	YUAN Ying, XI Bei-dou, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (1383)
Impacts of Initial Moisture Content of MSW Waste on Leachate Generation and Modified Formula for Predicting Leachate Generation	LAN Ji-wu, ZHAN Liang-tong, LI Yu-chao, <i>et al.</i> (1389)
Transformation of Dibutyl Phthalate in Bioreactor Landfill	FANG Cheng-ran, LONG Yu-yang, SHEN Dong-sheng (1397)
Kriging Analysis of Vegetation Index Depression in Peak Cluster Karst Area	YANG Qi-yong, JIANG Zhong-cheng, MA Zu-lu, <i>et al.</i> (1404)

《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 汤鸿霄 陈吉宁 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)

2012年4月15日 33卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 4 Apr. 15, 2012

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@cees.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@cees.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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人