

大分子络合超滤技术去除溶液中镍离子的研究

闫海红¹ 张国俊^{1*} 纪树兰¹ 刘忠洲²

(1. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 采用聚丙烯酸(PAA)和羧甲基纤维素钠(CMC)去除 Ni^{2+} , 首先将 Ni^{2+} 离子络合在大分子上形成大分子络合物, 进而通过超滤膜, 将其截留在膜的一侧, 从而达到分离镍离子的目的。研究表明, 采用这两种聚合物进行络合超滤可以使镍离子去除率达到95%以上; 当 Ni^{2+} 与聚合物的反应时间为30 min时, 镍离子(170 mg/L)与PAA(0.5 wt%)、CMC(0.5 wt%)的适宜配比分别为1:2.5和1:1。在分离体系中加入 Na^+ 、 Mg^{2+} 后, 对镍离子的去除具有不利影响。此外, 考察了用大分子络合超滤法处理含有镍离子的实际废水, 结果在透过液中未检测出 Ni^{2+} 。

关键词 镍离子 大分子络合 超滤

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)06-0030-05

Removal of nickel ions by macromolecular complex enhanced ultrafiltration

Yan Haihong¹ Zhang Guojun¹ Ji Shulan¹ Liu Zhongzhou²

(1. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022;

2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract In this study, the nickel ions were firstly bounded by PAA and CMC to form metal-macromolecular complex. The complex could be efficiently retained by ultrafiltration membrane while the purified permeate which mainly contains free metal ions were obtained. It was noted that more than 95% nickel ions could be removed by using PAA and CMC enhanced ultrafiltration. Under the reaction time of 30 mins, the suitable mixture volume ratios between Ni^{2+} (170 mg/L) and the PAA (0.5 wt%) and CMC (0.5 wt%) was determined as 1:2.5 and 1:1, respectively. It was noted that the addition of Na^+ and Mg^{2+} would lead to the decrease of the rejection ratio. In addition, the real water containing Ni^{2+} ions was treated by this method. The experimental results suggested that almost no Ni^{2+} ions were determined in the UF permeate.

Key words nickel ions; macromolecular complex; enhanced ultrafiltration

含镍废水来源广泛, 其中主要是电镀业。据报道, 银的精炼废水中含有高浓度的镍^[1]。此外, 采矿、冶金、机械制造、化学、仪表、石油化工、纺织等工业, 以及钢铁厂、铸造厂、汽车和飞机制造业、印刷、墨水、陶瓷、玻璃等行业也是镍的潜在来源^[2]。这类废水的主要特点是: 毒性大、不易进行生化降解、处理难度大。目前的主要处理方法有: 化学沉淀、氧化还原、离子交换、吸附、反渗透、电解等。由于重金属不能分解破坏, 上述方法只能转移它们的存在位置和转变它们的物理和化学形态, 而不能彻底根除。此外, 上述净化方法中, 除反渗透, 其他方法的致命缺陷还在于抗冲击性差, 去除效率很难保证长期稳定。因此, 针对此类废水, 寻找一种高效、经济、稳定的处理技术就显得尤为紧迫。

Strathmann H.^[3] 于1980年首先提出了用大分

子络合超滤技术选择性去除水溶液中的重金属离子。采用此法去除镍离子的基本原理是: 在含镍离子溶液中, 加入可与离子发生络合反应的水溶性大分子聚合物, 先将目标镍离子络合在聚合物上, 被络合在大分子聚合物的镍离子经超滤膜得以去除。本文采用大分子耦合超滤技术处理含镍废水, 考察了操作参数对镍离子去除率的影响, 并且对超滤膜的污染与清洗进行初探。

基金项目: 北京市属市管高等学校人才强教计划资助项目(05005013200505); 2006年度教育部留学回国人员科研启动基金(63005013200601); 北京工业大学研究生科技基金(ykj-2005-027)

收稿日期: 2006-08-01; **修订日期:** 2006-10-27

作者简介: 闫海红(1981~), 女, 硕士研究生, 主要从事膜分离技术的研究。

* 通讯联系人, E-mail: zhanggj@bjut.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂及材料

聚醚砜超滤膜(PES,截留分子量 20 000;安得膜公司产品);聚丙烯酸(PAA,分子量 400 万;美国 ALDRICH 试剂公司);羧甲基纤维素钠(CMC;北京试剂公司);氢氧化钠,柠檬酸铵,氨水,碘,丁二酮肟,Na₂-EDTA,硝酸镍(北京试剂公司)。

1.2 仪器

85-2 型恒温磁力搅拌器(江苏省荣华仪器制造有限公司);DZF-6020 型真空干燥箱(上海新苗医疗器械制造有限公司);HF-6100D 低噪音微型空压机(北京豪福机电技术有限公司);AR-2140 型电子天平(奥豪斯国际贸易有限公司);V 型总碳仪(TOC 仪,日本岛津公司);PHC-2 型 pH 计(上海伟业仪器厂);752 型紫外分光光度计(北京光学仪器厂)。

1.3 大分子络合超滤工艺流程

将含镍废水中,加入可与离子发生络合反应的水溶性大分子,将离子络合在大分子聚合物上,而后将络合物进行超滤,从而达到净化废水的目的,其工艺流程如图 1 所示。

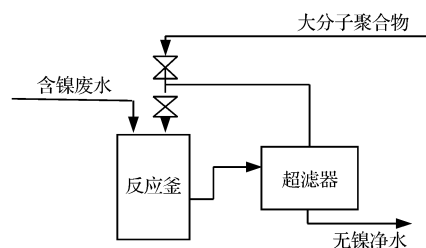


图 1 大分子络合超滤去除镍离子工艺流程图

Fig.1 Schematic diagram of a ultrafiltration process for removal of nickel ions with macromolecular complex

1.4 镍离子检测方法

本文依据国家 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含量。该法测定上限为 10 mg/L,最低检出浓度为 0.25 mg/L。适当多取样品或稀释,可测浓度范围能够得到扩展。

1.5 计算方法

1.5.1 超滤膜纯水通量的测定

膜的纯水通量指在一定压力(0.1 MPa)、一定温度(18 ℃)下,单位面积、单位时间透过膜的纯水

体积。用式(1)计算纯水通量:

$$J_w = \frac{V_w}{A \times t} \quad (1)$$

式中: J_w —纯水通量, L/m²·h;

V_w —透过纯水的体积, L;

A —有效膜面积, m²;

t —透过 V_w 的纯水所需要的时间, h。

1.5.2 镍离子浓度的计算

通过紫外分光光度计的测量,确定试样吸光度,然后可从校准曲线上读出试样中镍离子的含量,通过下式(2)计算出镍离子浓度 C (mg/L):

$$C = \frac{m}{V} \quad (2)$$

式中: m —由校准曲线算出的试料含镍量, μg;

V —试料的体积, mL。

1.5.3 镍离子去除率的测定

当测定出含镍废水与经过配位物耦合超滤处理后的透过液中镍离子浓度后,可通过式(3)计算镍离子的去除率:

$$R_{Ni} = 1 - \frac{C_1}{C_0} \quad (3)$$

式中: C_1 —络合物超滤后透过液中镍离子浓度, mg/L;

C_0 —含镍废水中镍离子浓度, mg/L。

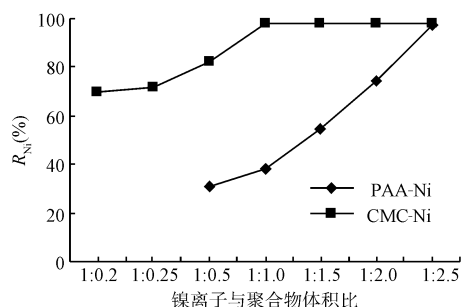
2 结果与讨论

2.1 镍离子与聚合物混合比对 Ni²⁺ 去除率的影响

大分子聚合物络合超滤过程是集络合反应与超滤膜的分离于一体的过程,因此分离体系中溶液的组成对重金属去除具有重要影响。很显然,在聚合物与 Ni²⁺ 发生络合反应的过程中,加入较大量的聚合物可以确保溶液中镍离子较为彻底地与聚合物发生络合反应,从而得到较高的镍离子去除率,然而,提高聚合物在分离体系中的浓度,会造成体系中黏度和渗透压的升高,分离过程能耗增加,并且导致渗透通量的快速衰减。因此,为了确定较为适宜的聚合物用量,本研究首先对聚合物配比进行了筛选,所得结果见图 2。

从图 2 中可以看出,随着聚合物与 Ni²⁺ 的体积比增加,溶液中聚合物可以提供的络合基团数量随之增多,有利于 Ni²⁺ 形成络合物,因而 PES 超滤膜对镍离子的截留效率呈上升趋势,最后达到稳定。图 2 中数据表明,当 PAA 和 CMC 与镍离子混合体

积分别为 1:2.5、1:1 时, PES 超滤膜对镍的去除率已超过 95%。



(C_{Ni}^{2+} 171.9 mg/L; PAA, CMC 0.5 wt%; 混合时间 30 min)

图2 镍离子与聚合物混合比对 Ni^{2+} 去除率的影响

Fig. 2 Effects of the ratio between Ni^{2+} and polymer on removal of Ni^{2+}

在相同的聚合物用量时, CMC 对镍离子的去除率要高于 PAA。这主要是由于 CMC 是一类枝状聚合物(如图 3 所示), 其本身易被超滤膜截留, 而且该聚合物单元结构中可提供镍离子发生络合反应的羧基含量较多, 致使大量镍离子形成络合物, 进而被截留去除。而 PAA 分子整体呈链状, PAA 结构单元中可供镍离子络合的基团较少, 从而造成镍离子去除率相对较低。

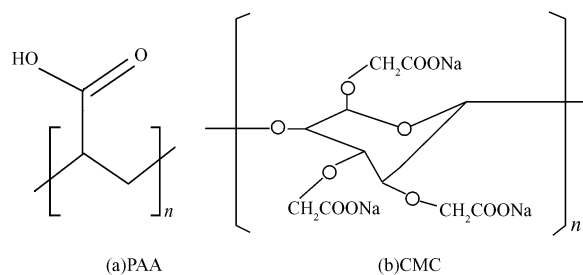


图3 聚合物分子结构式

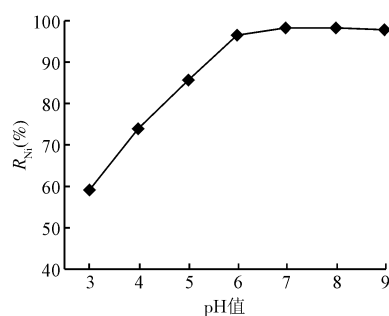
Fig. 3 Molecular structures of polymers

2.2 pH 值对镍离子去除率的影响

为了考察 pH 值对镍离子去除率的影响, 将模拟废水的 pH 值调控在 3~9 范围内, 其变化规律见图 4。

如图 4 所示, 随着 pH 值升高, 镍离子截留率呈上升趋势, 当溶液 pH 值达到中性时, 截留率变化曲线趋于平缓, 此时截留率可达 98%。这与 Volchek^[4] 的实验结果相一致。根据聚合物与镍离子络合反应原理可以解释这种现象。

聚合物(LH)及其质子(H)和镍离子(M)之间



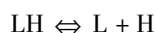
(C_{Ni}^{2+} 171.9 mg/L; PAA, PAA 0.5 wt%;

混合比: 1:2.5; 混合时间 30 min)

图4 pH 值对镍去除率的影响

Fig. 4 Effects of pH values on removal of Ni^{2+}

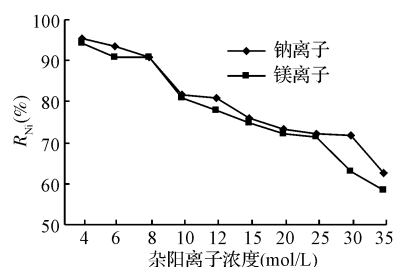
发生的化学反应可由下列反应式(4)表示:



从反应式(4)中可以看出, 聚合物络合是只有当聚合物(LH)处于一个失质子的状态(L)时, 才对镍离子具有络合活性, 有利于形成络合物, 从而达到去除镍离子的目的。因此, 当聚合物处于酸性环境下, 抑制聚合物平衡式向失质子方向移动, 相反地, 当聚合物处于碱性环境下, 促使了 L 物质的生成, 提高了聚合物与镍离子络合反应的活性, 因而有利于提高镍离子的去除率。

2.3 杂质阳离子对镍离子去除率的影响

在水溶液中通常存在着许多阳离子, 为考察不同杂质阳离子对镍离子去除的影响, 本研究分别将不同浓度的 NaCl 溶液和 $MgSO_4$ 溶液与含镍模拟废水混合, 在混合溶液中加入 PAA 进行络合反应和超滤截留, 结果见图 5。



(C_{Ni}^{2+} 171.9 mg/L; PAA 0.5 wt%;

混合比: 1:2.5; 混合时间 30 min)

图5 杂阳离子对镍离子去除率的影响

Fig. 5 Effects of hybrid cations on removal of Ni^{2+}

如图 5 所示,随着模拟溶液中钠离子与镁离子加入量的增加,镍离子的截留率均有所下降,此外,加入镁离子的溶液镍离子去除率下降幅度较大,说明溶液中离子电荷也是影响 Ni^{2+} 截留率的一个重要因素,这是由于离子强度增加以后,聚丙烯酸的构型由长链状向缠绕状转变,聚丙烯酸中可供络合的羧基数量降低^[5]而且镁离子的增加导致络合平衡向生成镁络合物方向转变。这使得镍离子的去除率大幅下降。

2.4 实际废水的络合物强化超滤

为考察对实际废水中镍离子的去除效果,从北京工业大学小区取得生活废水,加入镍离子配成含量为 171.9 mg/L 的实际废水,测定 COD、 NH_4^+ -N 等指标后,进行络合物强化超滤实验,截留情况见表 1。

表 1 实际废水超滤情况

Table 1 Filtration of real wastewater

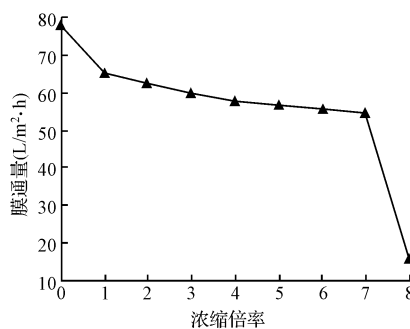
项 目	COD (mg/L)	NH_4^+ -N (mg/L)	镍的含量 (mg/L)
处理前	115.885	64.732	171.9
处理后	52.675	40.945	0
截留率 (%)	54.5	36.7	100

通过实际废水实验,发现镍离子的截留效果比模拟废水的镍离子截留效果还要好,出水中未检出镍离子,这是因为 PAA 除本身对镍离子有较强的络合作用外,也可作絮凝剂对废水中大分子有机物进行吸附架桥,所形成的大尺寸絮体对镍离子有一定的吸附作用,进而被超滤膜有效拦截。同时,用超滤膜超滤过的废水中 COD、 NH_4^+ -N 值均有所降低。

2.5 浓缩倍率对超滤膜性能的影响

浓缩倍率是超滤过程中的一项重要控制常数,它直接决定着超滤过程的回收率。为此,考察了浓缩倍率对超滤膜性能的影响。在超滤过程中,随着溶液浓缩倍率的增加,透过液流量会有所下降,甚至浓缩到一定程度后,透过液流量已很小。图 6 所示为络合物溶液浓缩倍率对膜透过液流量以及镍离子截留率的影响。

从图 6 中可以看出当聚合物溶液浓缩到 7 倍时,透过液流量大幅度下降。因此,在实际运行过程中,浓缩倍率的选择在 5~7 之间。并且在整个实验过程中,抽样检测透过液中镍离子含量,算得截留率均在 95% 以上,这说明 PES 超滤膜对络合物的截留能够长时间保持在一个良好的状态。



(C_{Ni}^{2+} 171.9 mg/L; PAA 0.5 wt% ;

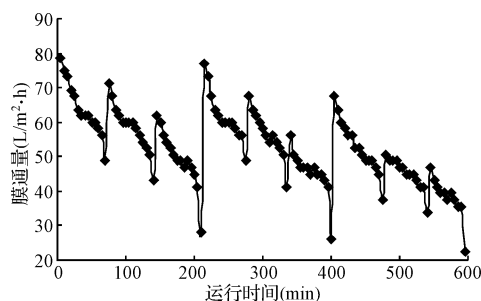
混合比:1:2.5;混合时间 30 min)

图 6 浓缩倍率对超滤膜性能的影响

Fig. 6 Effects of volume concentration ratio on UF membrane performance

2.6 超滤膜的污染与清洗

膜污染造成的渗透通量下降是膜技术广泛应用受到限制的最主要问题之一。膜长时间的运行会使膜孔堵塞,溶液的透过量会随着时间的延长而减小,影响整个工艺的进行。所以,膜在运行一段时间后需要进行清洗。本实验采用平板式超滤杯,初步考察了络合物超滤过程中的污染和清洗情况,受实验室所用超滤杯体积所限,每次超滤 250 mL 络合物溶液,然后再减压后,间歇加入络合物,其透过液流速随时间变化曲线如图 7 所示。



(C_{Ni}^{2+} 171.9 mg/L; PAA 0.5 wt% ;

混合比:1:2.5;混合时间 30 min; 0.1 MPa)

图 7 透过液通量随时间变化情况

Fig. 7 Variation of flux with operating time

从图 7 可看出,透过液通量随着时间的延长而逐渐降低,当运行到 70 min 时,由于超滤杯中浓缩液体体积仅剩 30 mL,造成膜通量下降较快,此时,再加入络合物溶液使体积为 250 mL,由于膜瞬间减压导致流速有所回升,往复 3 次后,当运行时间为 210 min 时,透过液流速急剧下降,说明膜污染较为

严重,需要对超滤膜进行清洗,将其浸泡在 1 mol/L NaOH 溶液中 0.5 h 后取出继续运行。结果发现,清洗后超滤膜通量可以恢复到初始通量的 97.6%,经过化学清洗可基本恢复膜的性能,实现膜的再生与循环使用。

值得指出的是,实现大分子聚合物的循环利用是本研究后续需要解决的关键问题,作者对镍离子-大分子络合物进行了电解分离的初步实验,结果表明络合物可以达到较高的分离率,有望实现大分子聚合物的循环利用。

3 结 论

本研究采用大分子络合超滤技术处理重金属镍废水,考察了不同操作参数对镍离子去除率的影响。结果表明,采用大分子 PAA 和 CMC 去除 Ni^{2+} ,并结合超滤可以使镍离子去除率达到 95% 以上。适宜的操作条件为: Ni^{2+} 与聚合物的反应时间为 30 min 时,镍离子 (170 mg/L) 与 PAA (0.5 wt%)、CMC (0.5 wt%) 的配比分别为 1:2.5 和 1:1。此外,pH 值对镍离子去除率有较重要影响,随 pH 值升高, Ni^{2+} 截留率呈上升趋势,当 pH 在 7~9 范围内,截留率基本保持稳定;在分离体系中加入 Na^+ 、 Mg^{2+} 杂

阳离子,对镍离子的去除具有不利影响。最后,考察了用大分子聚合物络合超滤法处理含有镍离子的实际废水,结果在透过液中未检测出 Ni^{2+} 。基于大分子络合超滤技术处理重金属废水是一项绿色技术,可实现对重金属离子的高效去除,大分子聚合物的循环利用,可有效降低生产成本,本项技术具有较为广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 严瑞璫. 水溶性高分子. 北京:化学工业出版社,1998. 196~209
- [2] 路建美,朱秀林,万悠纯. 反向聚合分散剂的合成及性能. 应用化学,1999,16(1):87~91
- [3] Strathmann H. Selective removal of heavy metal ions from aqueous solutions by ultrafiltration of macromolecular complexes. Separation Science and Technology,1980,15(4): 1135~1152
- [4] Volchek K. Polymer binding/ultrafiltration as a method for concentration and separation of metals. Journal of Membrane Science, 1993,(79):253~272
- [5] 陈红盛,叶裕才,白庆中,等. 无机陶瓷纳滤膜分离高钠盐废水中的镉. 环境污染治理技术与设备,2006,7(4): 69~73