

# 水合氧化锰混凝效能与机理

杨艳玲<sup>1</sup>, 李星<sup>1</sup>, 杨威<sup>2</sup>, 贾锋<sup>1</sup>, 赵富旺<sup>1</sup>

(1 北京工业大学 北京市水质科学与水恢复工程重点实验室, 北京 100124;

2 哈尔滨商业大学 环境工程系, 黑龙江, 哈尔滨 150076)

**摘要:** 以高锰酸盐和硫代硫酸钠制备水合氧化锰(MnO), 研究其电荷特性、界面特征及结构形貌, 考察其混凝效能, 并探讨其混凝机理. 结果表明, MnO 粒子在纯水体系统中的  $pH_{PZC}$  值为 1.8, 具有丰富的表面羟基, 比表面积为  $131.59 \text{ m}^2/\text{g}$ , 具有极强的吸附作用和化学吸附活性及易于发挥吸附架桥作用的结构形貌. MnO 混凝效能良好, 对沉淀后水浊度及 TOC 的去除率分别为 77.94% 和 49.15%. MnO 助滤效果显著, 较低投量 ( $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 下, 可使过滤后水浊度降至 0.01 NTU 以下. 其混凝除浊和除有机物的主要机制为吸附架桥及进而形成的网捕卷扫作用.

**关键词:** 水合氧化锰; 结构形貌; 界面特征; 电荷特性; 混凝效能; 给水处理

中图分类号: TU 991.2 文献标志码: A 文章编号: 1001-0645(2010)01-0114-04

## Coagulation Efficiency and Mechanism of Hydrated Manganese Dioxide

YANG Yan-ling<sup>1</sup>, LI Xing<sup>1</sup>, YANG Wei<sup>2</sup>, JIA Feng<sup>1</sup>, ZHAO Fu-wang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering,

Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Department of Environment Engineering,

Harbin University of Commerce, Harbin, Heilongjiang 150076, China)

**Abstract:** Hydrated manganese oxide (MnO) is prepared with potassium permanganate and sodium subsulfite. Interface performance, charge property and structure topography of MnO are investigated. Turbidity and organic matters removal efficiency by coagulation, and coagulation mechanism of MnO are approached. Results show that the zero charge point of the MnO particles is about 1.8 of pH value ( $pH_{PZC}$ ) in pure water. MnO contains with rich hydroxyl with specific surface area of  $131.59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . MnO shows extremely strong adsorption action and chemical adsorption activity, and structure topography for easy adsorption bridging action. MnO is provided with better turbidity and organic matters removal efficiency by coagulation. Turbidity and TOC removal rate of the settled water are 77.94% and 49.15% respectively. MnO is provided with remarkable filtration aid action. The filtered water turbidity can be decreased below 0.01 NTU under lower MnO dosage of  $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . The main mechanism of coagulation for turbidity and organic matters removal is the actions of adsorption bridging and enmeshment rolling sweeping.

**Key words:** hydrated manganese oxide; structure topography; interface performance; charge property; coagulation efficiency; drinking water treatment

混凝作为一种物化处理方法, 被广泛应用于城市水处理已有百余年历史, 混凝效果的好坏对水处

收稿日期: 2008-12-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50678007); 北京市教委科技发展计划项目(KM200610005025); 北京市属市管高校人才强教计划资助项目(05004014200607)

作者简介: 杨艳玲(1964—), 女, 博士, 研究员, E-mail: yangyanling@bjut.edu.cn.

理的全过程都有重要影响,也直接影响着制水成本。由于目前城市地表水普遍存在严重有机污染,不但给人类健康带来极大危害,也使常规混凝剂的混凝效果下降,为此科技界不断研发性能更高、功能更全的新型混凝剂,并从除浊和除有机物两个方面对其混凝效果进行评价。根据已有研究,高锰酸钾在给水处理中的还原产物  $\delta\text{-MnO}_2$  具有很高的活性,能通过吸附作用促进絮体的生长<sup>[1-2]</sup>,对水中的苯酚、亚砷酸盐[As(III)]及腐殖酸等表现出优良的吸附去除作用<sup>[3-5]</sup>,并具有一定的混凝除浊效能<sup>[6]</sup>。

作者采用高锰酸钾与常见还原剂硫代硫酸钠制备水合氧化锰,考察其混凝除浊及除有机物的效能,并采用多种表征方法对其界面性质、电荷特性及结构形貌进行研究,探讨其混凝除污染的机理,为多功能水处理混凝剂研发奠定基础。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验水样

水样取自某市护城河水,主要水质指标如下:水温为 19℃,pH 值为 6.8,原水浊度 4.85 NTU,总有机碳(TOC)为 13 mg·L<sup>-1</sup>。

### 1.2 MnO 的制备

将高锰酸钾与硫代硫酸钠按摩尔比 3:8 进行反应,所获得的生成物含有少量的 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和其化合物,称为水合氧化锰,记为 MnO。所生成的 MnO 颗粒体积微小,沉降性能良好,溶液显示微碱性。

### 1.3 混凝实验

采用混凝实验搅拌机进行混凝实验,将 1 L 水样注入一系列经过清洗的烧杯中,加入一定量的 MnO,以 300 r/min 转速快速搅拌 1 min,再以 60 r/min 转速搅拌 20 min,静沉 30 min 后,从液面下 2.5 cm 处取上清液测定沉后水浊度,上清液经中速定性滤纸过滤后测定滤后水浊度,上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后测定 TOC。

### 1.4 分析与表征

ζ 电位采用 Zetasizer 2000 型 ζ 电位分析仪(Malvern Co, UK)测定;比表面积由 ASAP 2000 型比表面测定仪(Micromeritics Co.),利用高纯氮气吸附解析特性测得;FTIR 光谱采用溴化钾压片法,由 Spectrum GX 型 FT-NIR 傅里叶红外-拉曼光谱分析仪(Perkin-Elmer Co.)测定;样品的结构形貌采用 Kyky-2800 型扫描电子显微镜(SEM)。

观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MnO 的电荷特征

图 1 为考察了 MnO 在纯水体系中 ζ 电位随 pH 值的变化。实验中,在去离子水中加入 1.0 mmol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 以保证水中具有一定碱度及离子强度,用 NaOH 及 HCl 将 pH 值调节至设定值。可以看出,随着 pH 值由 1.14 升至 8.29, MnO 的 ζ 电位由 +9.9 mV 下降到 -38.4 mV,其等电点 pH(pH<sub>pzc</sub>) 值为 1.8,中性条件下其 ζ 电位在 -30 mV 左右,表现出电负性。刘锐平等<sup>[7]</sup>曾考察由高锰酸钾与二价锰盐制备的新生态水合 MnO<sub>2</sub> 的表面 ζ 电位,其 pH<sub>pzc</sub> 值在 3 左右,可见 MnO 在常规水处理条件下通常带负电荷,可抑制电负性的污染物在其表面的吸附。

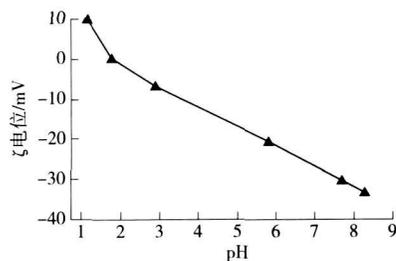


图 1 MnO 表面 ζ 电位随 pH 值的变化规律  
Fig. 1 Potential variation as a function of pH value of MnO surface

### 2.2 MnO 的界面特性

#### 2.2.1 比表面积

作为最主要的界面特性之一,颗粒物的比表面积对其吸附、络合污染物的性质有重要影响。利用氮气吸附-脱附特性测定 MnO 的比表面积为 131.59 m<sup>2</sup>/g,说明其表面自由能较高,水处理中能提供较多的活性吸附点位,具有较强的吸附去除水中污染物的潜力。

#### 2.2.2 表面官能团

由图 2 可以看出, MnO 在 510 cm<sup>-1</sup> 附近出现 O—Mn—O 特征伸缩振动峰,说明存在二氧化锰晶胞;在 1 034 cm<sup>-1</sup> 附近出现了明显的吸收,这对应着  $\delta\text{-MnO}_2$  的表面羟基 Mn—OH 官能团<sup>[8]</sup>;在 1 627 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰属于 H—O—H 的弯曲振动引起的,在 3 600~3 000 cm<sup>-1</sup> 范围内出现的典型吸收谱带为水分子 H—O—H 键的伸缩振动及羟基吸收带<sup>[7]</sup>,表明 MnO 粒子具有丰富的表面羟基,水处

理中,金属氧化物通过表面羟基官能团与水中离子发生形成配位络合物的反应,这种专属吸附作用强度远大于静电吸引力,吸附容量与吸附剂表面官能团的种类和数量有关,  $MnO$  粒子具有丰富的表面羟基是其具有极强的化学吸附活性的结构基础。

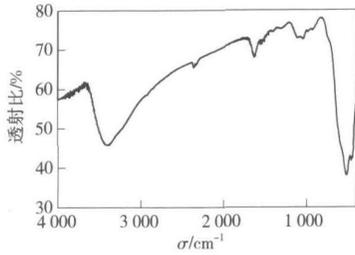


图 2  $MnO$  的傅里叶红外光谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of  $MnO$

### 2.3 $MnO$ 的结构形貌

图 3 为扫描电镜下拍摄到的  $MnO$  颗粒形状。由图 3 可以看出,颗粒呈大小不均的准球形,相互粘附形成网状结构,这种自然团聚的现象体现了其固有的吸附性质,水中的污染物可通过吸附作用附着在颗粒表面,借助网状结构架桥连接形成大的絮体而从水中分离去除。

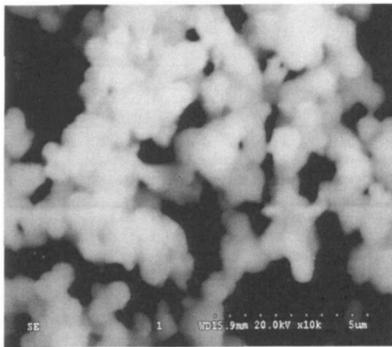


图 3  $MnO$  颗粒的结构形貌  
Fig. 3 Image and structure of  $MnO$

### 2.4 $MnO$ 的混凝效能

#### 2.4.1 除浊效能

图 4 和图 5 分别为  $MnO$  混凝对沉淀后水浊度及过滤后水浊度的去除效果曲线图。由图 4 可以看出,硫代硫酸钠与高锰酸钾反应制备的  $MnO$  混凝对浊度有良好的去除效果,随着  $\rho(MnO)$  的增加,沉淀后水浊度呈下降趋势,当  $\rho(MnO)$  为  $12\text{ mg/L}$  时,沉淀后水浊度降为  $1.07\text{ NTU}$ ,去除率达到  $77.94\%$ ,继续增加投量,沉淀后水浊度下降不再明显。由图 5 可以看出,  $MnO$  混凝的助滤作用十分显著,较低投量( $4\text{ mg/L}$ )下,可使滤后水浊度均降至

$0.01\text{ NTU}$  以下,已经低于常规浊度仪的有效检测线,去除率达  $99.99\%$ 。

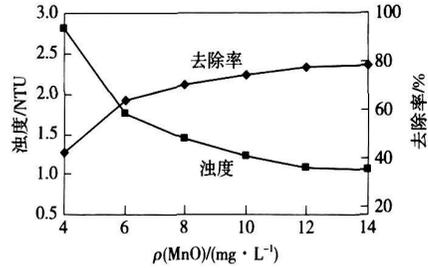


图 4  $MnO$  混凝对沉后水浊度的去除效果  
Fig. 4 Turbidity removal efficiency of settled water by  $MnO$  coagulation

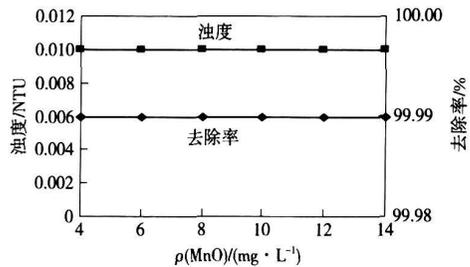


图 5  $MnO$  混凝对滤后水浊度的去除效果  
Fig. 5 Turbidity removal efficiency of filtered water by  $MnO$  coagulation

#### 2.4.2 除有机物效能

图 6 为  $MnO$  混凝对 TOC 的去除效果。由图 6 可以看出,随着  $\rho(MnO)$  的增加,去除率明显提高,投量  $24\text{ mg/L}$ ,可使 TOC 的去除率达到  $49.15\%$ ,继续加大投量,去除率仍有上升趋势。

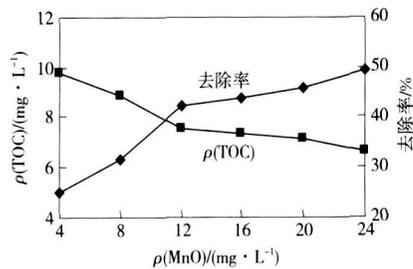


图 6  $MnO$  混凝对 TOC 的去除效果  
Fig. 6 TOC removal efficiency by  $MnO$  coagulation

总之,采用  $MnO$  作为混凝剂,对浊度及有机污染物均有良好的去除效果,尤其是其极佳的助滤性能,完全可以满足常规水处理工艺对浊度的去除要求。

### 2.5 $MnO$ 混凝机理分析

根据表面电荷性质研究结果,  $MnO$  在纯水体系中的  $pH_{PZC}$  为  $1.8$ ,城市水厂待处理原水  $pH$  都大于  $MnO$  的  $pH_{PZC}$ ,导致  $MnO$  粒子发生脱质子化作用,

使其表面带有负电荷,这意味着存在于原水中的电负性胶体浊质及有机污染物与带同样电荷的  $MnO$  粒子之间不会发生电性吸附作用。

结合  $MnO$  的界面特性表征结果,  $MnO$  具有较大的比表面积,丰富的表面羟基,表现出优越的吸附去除污染物的界面特征,水处理中可以对原水中的污染物产生强烈的界面吸附及专属吸附作用。进一步结合扫描电镜的观测结果,所制备的  $MnO$  粒子具有非常有利于发挥吸附架桥作用的结构形貌,水中带负电的污染物借助于网状结构进行吸附架桥,从而集结为大的絮体,提高沉降性能,从水中分离出来。提高混凝剂投量,还可同时发生网捕卷扫作用,使沉淀效果得到进一步提高。

综上所述,水合氧化锰混凝除浊及除有机污染物的机制主要是基于吸附架桥和网捕卷扫作用。

### 3 结 论

①  $MnO$  具有良好的混凝除浊及除有机物效能,投药  $24\text{ mg/L}$ ,可使沉淀后水浊度及  $TOC$  的去除率分别达到  $77.94\%$  和  $49.15\%$ ,其助滤效果显著,较低投量 ( $4\text{ mg/L}$ ) 下,可使过滤后水浊度降至  $0.01\text{ NTU}$  以下。

②  $MnO$  粒子比表面积为  $131.59\text{ m}^2/\text{g}$ ,具有丰富的表面羟基,表现出优越的吸附去除污染物的界面特征,并具有易于发挥吸附架桥作用的结构形貌,其在纯水体系中的  $pH_{PZC}$  值为  $1.8$ ,通常水处理条件下表面带有负电荷,其混凝除浊及除有机污染物的机制主要是基于吸附架桥及进而形成的网捕卷扫作用。

参考文献:

- [1] Ma J, Li G B. Laboratory and full-scale plant studies of permanganate oxidation as an aid in coagulation[J]. *Wat Sci Tech*, 1993, 27(11): 47- 54.
- [2] Ma J, Graham N, Li G B. Effectiveness of permanganate preoxidation in enhancing the coagulation of surface

water-laboratory case studies [J]. *J Water SRT-Aqua*, 1997, 46: 1- 11.

- [3] 刘锐平, 杨艳玲, 李圭白, 等. 腐殖酸在水合二氧化锰表面的吸附行为[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(3): 352- 355.
- Liu Ruiping, Yang Yanling, Li Guibai, et al. Adsorptive behavior of humic acid on hydrous manganese dioxide[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(3): 352- 355. (in Chinese)
- [4] 张锦, 李圭白, 余敏, 等. 新生态水合二氧化锰对水中酚类化合物的吸附和氧化[J]. *水处理技术*, 2002, 28(5): 263- 265.
- Zhang Jin, Li Guibai, Yu Min, et al. Adsorption and oxidation of phenol and chlorophenols by nascent hydrated manganese dioxide[J]. *Technology of Water Treatment*, 2002, 28(5): 263- 265. (in Chinese)
- [5] Liu Ruiping, Nan Jun, Li Xing, et al. Hydrous manganese dioxide adsorbing humic acid: controlling trihalomethane formation [J]. *High Technology Letters*, 2006, 12(1): 77- 81.
- [6] 杨威, 李星, 杨艳玲, 等. 水合二氧化锰的制备及其混凝特性[J]. *中国给水排水*, 2006, 22(15): 37- 39.
- Yang Wei, Li Xing, Yang Yanling, et al. Preparation and coagulation characteristic of hydrated manganese dioxide[J]. *China Water & Wastewater*, 2006, 22(15): 37- 39. (in Chinese)
- [7] 刘锐平, 杨艳玲, 夏圣骥, 等. 水合二氧化锰界面特性及其除污染效能[J]. *环境化学*, 2005, 24(3): 338- 341.
- Liu Ruiping, Yang Yanling, Xia Shengji, et al. Surface chemistry of hydrous manganese dioxide characterization and its effectiveness of removing pollutants[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(3): 338- 341. (in Chinese)
- [8] Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compound[M]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1978: 324- 330.

(责任编辑: 赵业玲)