

pH 和腐殖酸对水合二氧化锰去除水中铅的影响

杨 威^{1,2}, 刘 丹^{2,3}, 王晓燕⁴, 姜黎明⁵, 李圭白⁶, 任南琪⁶

(1 哈尔滨商业大学 环境工程系, 哈尔滨 150076; 2 哈尔滨商业大学 生命科学与环境科学研究中心, 哈尔滨 150076; 3 国家教育部抗肿瘤天然药物工程研究中心, 哈尔滨 150076; 4 哈尔滨市环境监测中心站 中心分析室, 哈尔滨 150076; 5 哈尔滨商业大学 食品工程学院, 哈尔滨 150076; 6 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要:以实验室配制模拟水为本底,考察了高锰酸钾还原法制备的水合二氧化锰对水中微量铅的混凝及强化混凝去除效能。探讨了水体 pH 值、腐殖酸对铅去除效果的影响以及水合二氧化锰去除水中重金属铅的机理。结果表明:水合二氧化锰对水中的微量铅具有显著的去除作用,1.5 mg·L⁻¹的水合二氧化锰对实验室配水中铅的去除率达 92%,作为助凝剂时,1 mg·L⁻¹的水合二氧化锰可使铅的去除率达 95% 以上。中性和弱碱性条件下铅的去除率高于酸性条件,水中腐殖酸浓度升高使铅的去除率降低。水合二氧化锰能够消除或减弱腐殖酸对铅的络合作用。

关键词:水合二氧化锰; 混凝; 铅; pH 值; 腐殖酸
中图分类号: TU 991.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001- 7011(2010)06- 0735- 04

0 引 言

目前,我国饮用水源污染逐渐加重,其中包括重金属对水源水的污染^[1]。水源水中重金属的存在对居民的身体健康构成潜在威胁,大量的资料表明饮用水中的重金属成分与某些疾病有相关性。铅在饮用水中是微量的,铅可在人体内沉积,不易排出,给健康带来严重的危害。铅中毒可对多种脏器造成伤害。如早期症状是腹泻、食欲不振,之后会出现不明原因的贫血,更为严重的是铅中毒可使儿童的大脑细胞受损。

去除水中的重金属离子的方法很多。传统方法有:活性炭吸附、离子沉淀、离子交换树脂吸附等。但上述工艺方法多用于废水,对于饮用水源中重金属含量低的特点不具有针对性。给水处理中常规的混凝、沉淀、过滤工艺,能很好的去除浊度、细菌及少量有机污染物,但对氨氮和重金属离子去除率较低。为了保障供水质量,对于一些受重金属污染的水源水,研发有效地去除其中的重金属污染物的方法尤为重要。关于饮用水源水中微量重金属污染的去除研究相对较少,少量的研究多采用强化混凝和强化混凝助剂的方法。用于强化混凝的药剂主要有聚合氯化铝、聚合硫酸铁、高锰酸钾及其复合药剂、高铁酸盐及其复合药剂等^[2-3]。

笔者在前期的研究中就水合二氧化锰的特性作了全面的研究,研究表明水合二氧化锰具有良好的吸附性能和优异的混凝除污染特性。水合二氧化锰不仅在混凝去除原水中的浊度物质方面表现了优异的除浊效能,还对水中天然有机物腐殖酸乃至对水中微量有机物均表现了良好的去除效能。此外还进一步发现水合二氧化锰对水中微量金属镉具有很好的混凝去除效能^[4-6]。在此基础上,作者进一步考察了水合二氧化锰对水中微量铅的混凝及强化混凝效果。详细研究了 pH、腐殖酸、水合二氧化锰投加量等因素对配水中铅去除效果的影响,通过实验试图揭示水合二氧化锰去除水中铅的机制。

收稿日期: 2010- 07- 08
基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目 (E200818); 黑龙江省政府博士后基金资助项目; 黑龙江省教育厅科学技术面上项目 (11531071)
作者简介: 杨 威(1964-),女,教授,博士,主要研究方向: 给水与废水处理技术, E-mail: yangweiyuyang@163.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 实验材料与方法

1.1 配制含铅水样

用浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 储备液 (以分析纯 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 配制), 配制 Pb^{2+} 浓度为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 含铅水样。加入 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 及 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$ 来提供一定碱度及离子强度以模拟天然水体。根据需要, 配制 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb}^{2+}$ 模拟水样放置过夜后进行试验。或按实验需要事先加入设定浓度的化学纯腐殖酸, 充分溶解并放置 24 h。或者根据需要事先用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值至实验拟定值。

1.2 实验方法

混凝实验在六联程控混凝实验搅拌机 (TA6-4) 上进行。将配制的含铅水样注入 6 个 1 升烧杯中, 开动搅拌机, 将事先以分析纯试剂配好的一定浓度的的高锰酸钾、硫酸锰溶液 (需保证二者等当量反应生成水合二氧化锰) 由上部投药管加入^[7], 以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速搅拌 2 min 之后, 再以 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速搅拌 15 min, 水样经静沉 30 min 后用真空法抽取上清液 (液面下 2 cm 处) 两份, 1 份用于测定沉后水的浊度、温度及 pH 值, 另 1 份经孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜抽滤后, 准确吸取一定体积的滤液于锥形瓶中加热蒸干, 再加入准确体积的 2% 的稀硝酸, 使之充分溶解后取样。采用火焰石墨炉原子吸收分光光度计 (美国 PE 公司 AA800) 测定滤后水中铅的含量。

2 结果与讨论

2.1 水合二氧化锰混凝去除微量铅的效果

2.1.1 水合二氧化锰投加量对混凝除铅效果的影响

图 1 为不同投加量的水合二氧化锰对铅去除率的影响曲线, 它反映了不同投加量的水合二氧化锰对配水中铅的去除效果。由图可知, 水合二氧化锰对铅具有非常显著的去除作用, 并且铅的去除率随水合二氧化锰投加量的增加而增加。 Pb^{2+} 的浓度在水合二氧化锰投加量为 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时降至 $0.0058\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 同饮用水铅的标准限值 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 相比低很多, 同时铅的去除率达到 92%。

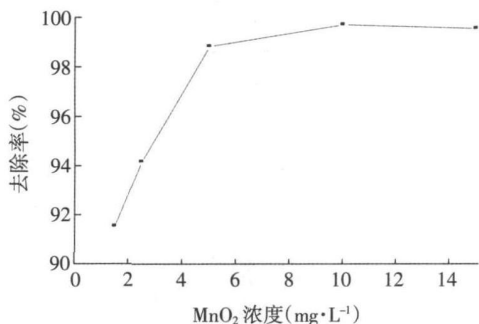


图 1 水合二氧化锰对配制水样中铅的去除效能
Fig.1 Pb(II) removal from synthetic water by hydrous manganese oxide

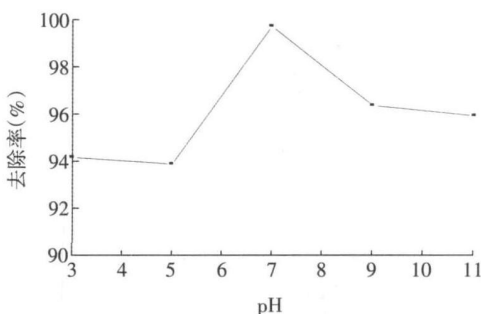


图 2 pH 值对水合二氧化锰除铅效果的影响 (MnO_2 浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Fig.2 Influence of pH on Pb(II) removal by hydrous manganese dioxide (MnO_2 is $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

2.1.2 pH 值对水合二氧化锰混凝除铅效果的影响

对于指定的混凝剂和搅拌条件, 水体 pH 是重要的影响因素。铅在天然水中以多种形态存在, 水体 pH 值直接影响水中铅的形态和铅在水中吸附物质上的吸附行为^[8]。实验考察了 pH 值分别为 3 5 7 9 11 时水合二氧化锰对铅的混凝去除效果, 如图 2 所示。

由图可知: 水合二氧化锰对铅的去除效果随 pH 值的升高呈上升趋势, 酸性条件下, 水合二氧化锰对铅的去除率相对较低。在 $\text{pH} = 3\sim 7$ 范围内, 去除率提高。继续提高水样 pH 值, 去除率有所下降。 pH 值在中性左右时, 铅去除率高达 99%。因此得出, 中性条件下, 水合二氧化锰对铅的去除效果明显优于酸性或碱性条件, 酸性条件下除铅效果最差。或者说以水合二氧化锰混凝获得较高铅去除率的 pH 值范围在 7 左右。

2.1.3 腐殖酸对水合二氧化锰混凝除铅效果的影响

水源水中天然有机物的存在会严重影响饮用水的质量并且可与水中大多数成分进行离子交换和络合, 实验中使用腐殖酸作为代表物质。腐殖酸能与重金属生成一系列稳定的可溶性或不溶性的络合物, 而且腐殖酸本身又会影

腐殖酸对水合二氧化锰混凝除铅的影响情况。

从图 3 中可以看出,加入一定量的腐殖酸后水合二氧化锰混凝除铅的效果总体上出现明显下降趋势。出现上述现象是由于腐殖酸中丰富的羧基、酚羟基和羰基能与 Pb(II)等重金属离子发生反应形成络合物,提高了 Pb(II)离子在水中的溶解度^[9],从而使铅去除率降低。

2.2 水合二氧化锰强化混凝去除微量铅的效果

为了进一步研究水合二氧化锰的除铅效果,拓宽其在给水处理中的适用范围,以 FeCl₃ 为混凝剂,进一步考察了水合二氧化锰助凝去除水中微量铅的效果。

2.2.1 水合二氧化锰投加量对强化混凝去除水中微量铅的影响

图 4 为水合二氧化锰强化三氯化铁混凝除铅的情况。由图 4 可知,作为助凝剂时水合二氧化锰对铅(II)的去除也非常有效,铅的去除效果随水合二氧化锰投加量的增加而提高。因此在常规混凝工艺中,投加少量水合二氧化锰可强化去除水中的微量金属铅。

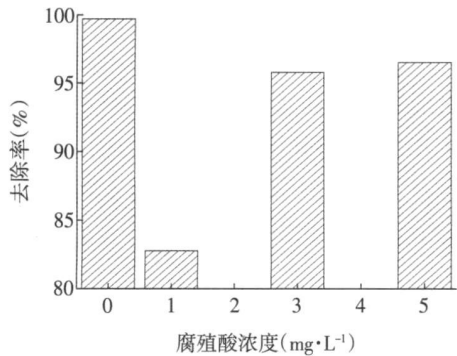


图 3 腐殖酸对水合二氧化锰除铅效果的影响
(MnO₂ 浓度为 10 mg·L⁻¹)

Fig.3 Influence of humic acid on Pb(II)removal by hydrous manganese dioxide (MnO₂ is 10 mg·L⁻¹)

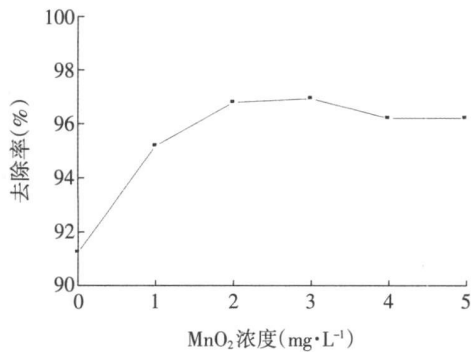


图 4 水合二氧化锰强化混凝去除微量铅的效果
(FeCl₃ 浓度为 10 mg·L⁻¹)

Fig.4 Trace Pb(II) removal with hydrous manganese dioxide by enhanced coagulation (FeCl₃ is 10 mg·L⁻¹)

氢氧化铁的等电点为 8.5 三氯化铁的水解产物氢氧化铁带正电荷,其对重金属 Pb²⁺、Pb(OH)⁺ 的吸附作用以专属吸附为主。水合二氧化锰胶体粒子有丰富的表面羟基,对于水中 Pb²⁺、Pb(OH)⁺ 有很强的络合吸附能力,同时与 Pb²⁺、Pb(OH)⁺ 还存在静电力引起的电性吸附,因此水合二氧化锰对铅的吸附去除率高于三氯化铁。

2.2.2 pH 值对强化混凝去除微量铅的影响

图 5 为不同 pH 条件下水合二氧化锰强化 FeCl₃ 混凝除铅的情况。由图 5 可知,水合二氧化锰对铅的去除效果随 pH 值的升高呈明显上升趋势。可见,以 FeCl₃ (10 mg·L⁻¹) 为混凝剂,用水合二氧化锰强化 FeCl₃ 混凝,弱碱性条件下铅去除率较高。或者当 pH 值控制在弱碱性和中性条件时,铅的去除效果明显优于酸性条件。

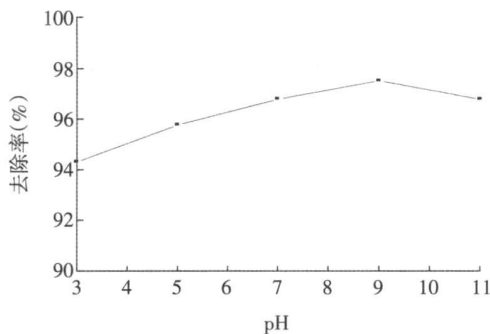


图 5 pH 对水合二氧化锰强化混凝除铅效果的影响
(MnO₂ 浓度 5 mg·L⁻¹)

Fig.5 Influence of pH on trace Pb(II) removal with hydrous manganese dioxide by enhanced coagulation (MnO₂ is 5 mg·L⁻¹)

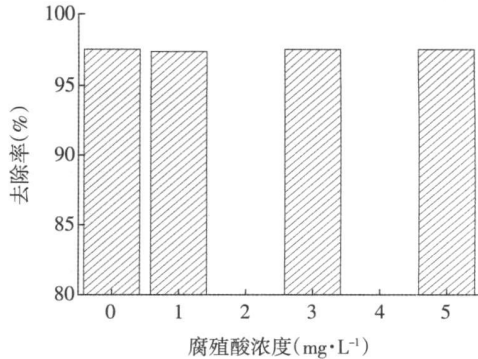


图 6 腐殖酸对水合二氧化锰强化混凝除铅效果的影响
(MnO₂ 浓度 5 mg·L⁻¹)

Fig.6 Influence of humic acid on trace Pb(II) removal with hydrous manganese dioxide by enhanced coagulation (MnO₂ is 5 mg·L⁻¹)

2.2.3 腐殖酸对强化混凝除铅效果的影响

图 6 为腐殖酸对水合二氧化锰强化 FeCl_3 混凝除铅的情况。由图 6 可知, 水中含有一定量的腐殖酸时, 以三氯化铁为混凝剂 (FeCl_3 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 水合二氧化锰投加量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 水中腐殖酸浓度的变化对除铅效果影响不大。这可能是水合二氧化锰能够吸附与铅发生络合的腐殖酸而使铅去除率变化不大。因此, 在常规混凝工艺中, 投加少量水合二氧化锰可消除或减弱腐殖酸对铅去除的影响。

2.3 水合二氧化锰去除水中铅的机理探讨

有关强化混凝去除重金属的机理主要包括形成金属不溶物, 混凝成大絮体, 以及共沉淀作用。具体通过投加有机或无机絮凝剂, 采用具有絮凝作用的新型混凝药剂, 增加吸附、架桥作用, 使重金属易被絮体粘附而下沉^[10]。

上述实验表明: 通过水合二氧化锰的混凝以及强化混凝作用, 能有效地去除配水中微量金属铅。参考李圭白院士^[11]等提出的高锰酸钾及其复合剂强化混凝除浊机理, 并结合作者^[5]前期曾采用红外光谱、比表面测定以及 Zeta 电位测定、透射电镜等技术对于水合二氧化锰结构的全面表征可以断定, 水合二氧化锰混凝去除重金属铅的机理应归类于强化混凝去除重金属的范畴。根据红外光谱、比表面测定结果, 上述水合二氧化锰粒子具有丰富的表面羟基, BET 比表面积为 $151.422 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 根据在去离子水和原水中的 Zeta 电位测定结果, 水合二氧化锰粒子表面荷负电, 与前人^[12-13]的测定相吻合。因此推测上述水合二氧化锰颗粒对水中微污染颗粒有很强的吸附作用或表面配位作用, 同时由于颗粒表面电荷的作用, 水合二氧化锰颗粒还会对水中 Pb^{2+} 、 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 阳离子产生强烈的静电吸引作用, 由静电吸引作用引起的吸附很容易发生, 最终使水合二氧化锰能够吸附更多的 Pb^{2+} 、 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 离子并通过混凝沉淀、过滤工艺达到去除微量铅的目的。此外, 通过透射电镜观察到: 水合二氧化锰粒子呈网状结构^[5], 水中的污染物可以借助这种网状结构进行架桥而粘结成更大的絮体, 即水合二氧化锰对于水中溶解态的金属同时具有吸附、裹夹、网捕作用, 与 Pb^{2+} 、 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 会发生共沉淀作用。

3 结 论

较低投量的水合二氧化锰对水中的铅具有优异的去除效果。水合二氧化锰在较宽的 pH 范围内都有良好的除铅效果。当 pH 值控制在弱碱性和中性条件时, 铅的去除效果明显优于酸性条件。腐殖酸浓度增加阻碍铅的去除。水合二氧化锰可强化 FeCl_3 混凝去除水中的铅, 使铅的去除率明显高于单纯 FeCl_3 混凝。水合二氧化锰能够消除或减弱腐殖酸对铅的络合作用。

水合二氧化锰去除水中铅的机制基于其对溶解态金属铅的吸附、裹夹、网捕及共沉淀作用。

参考文献

- [1] 郝立波, 孙立吉, 陆继龙, 等. 第二松花江中上游悬浮物重金属元素分布特征 [J]. 吉林大学学报 (地球科学版), 2010, 40 (2): 327–336.
- [2] 王雪松, 黄继国, 李绪谦, 等. 高效混凝处理浑江微污染水的中试试验 [J]. 吉林大学学报 (工学版), 2008, 38 (3): 663–665.
- [3] 陈伟玲. 强化混凝去除微污染源水中重金属镉 (II)、铅 (II) 和铬 (VI) 的研究 [D]. 广州: 暨南大学硕士学位论文, 2009: 21–31.
- [4] 杨 威. 水合二氧化锰混凝去除水中微量重金属镉 [J]. 化学与粘合, 2007, 29 (4): 229–231.
- [5] 杨 威, 杨艳玲, 李 星, 等. 胶态水合二氧化锰混凝粒子的结构形貌及其混凝机理 [J]. 环境科学, 2007, 28 (5): 1050–1055.
- [6] 杨 威. 水合二氧化锰混凝去除腐殖酸的效能研究 [J]. 化学与粘合, 2008, 30 (2): 9–11.
- [7] 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): 37–43.
- [8] 马 军, 余 敏, 刘 伟. 高锰酸钾预处理去除饮用水中微量铅效能研究 [J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2000, 33 (3): 35–38.
- [9] TIPPING E. Cation binding by humic substances [M]. Cambridge Cambridge University Press 2002 1–10.
- [10] 王晓荣, 徐 俊, 沈吉敏, 等. KMnO_4 与 PAC 联用强化混凝去除水中微量重金属的效能及其影响因素 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2009, 26 (3): 363–370.
- [11] 李 星, 赵 亮, 芦 澍, 等. 高锰酸盐预氧化技术在我国水处理中的应用 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2009, 26 (4): 490–493.
- [12] YAO W S MILLER F J. Adsorption of phosphate on manganese dioxide in seawater [J]. Environ Sci Tech, 1996, 30 (2): 556–541.
- [13] BERNARD S. Removal of organic compounds by adsorption on pyrolusite ($\beta\text{-MnO}_2$) [J]. Water Research 1997, 31 (5): 1216–1222.

(下转第 743 页)

- [9] NG W J, ONG S L, HU J Y. Denitrifying phosphorus removal by anaerobic/anoxic sequencing batch reactor [J]. Wat SciTech 2001, 3(43): 139–146.
- [10] 张自杰. 废水处理理论与设计 [D]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003.
- [11] 令云芳, 王淑莹. A^2N 反硝化除磷脱氮工艺的影响因素分析 [J]. 工业用水与废水, 2006, 37 (2): 23–26.
- [12] BEUN J D, RICKS K, LOOSDRECHT M C M, et al. Poly- β -hydroxybutyrate metabolism in dynamically mixed microbial cultures [J]. Water Research, 2002, 36(5): 1167–1180.
- [13] 张晓丹, 宋乾武. 高效脱氮除磷工艺 (NPR) 中试实验研究 [D]. 北京: 中国环境科院, 2007.
- [14] TCHOBANOGLOUS G, BURTON F, STENSEL H D. Wastewater engineering treatment and reuse [D]. 4th ed. New York: Metcalf and Eddy Inc, 2001.

Development of A^2/O processes for phosphorus and nitrogen removal

ZHANG Guangming DU Fengwei ZHU Yichun ZHAO Zhiwei

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract The conventional anaerobic–anoxic–aerobic wastewater treatment method (A^2/O) is a prevailing process due to its capability of degrading COD, N, and P in one process. The characteristics, advantages and disadvantages of A^2/O method is analysed. And the detailed analysis of the problems associated with the conventional A^2/O process, especially in the aspect of nitrogen and phosphorus removal is also presented. The typical problems include the inherent shortcomings in organic loading, the complicating demands for carbon source and sludge retention time for nitrifying bacteria, denitrifying bacteria and poly-phosphate accumulating bacteria. Accordingly, various countermeasures can be taken and are analyzed briefly to solve the nitrate interfering with phosphorus release and the lack of carbon sources for denitrification. The latest progresses in nitrogen and phosphorus removal processes based on the conventional ones are also summarized briefly, especially the two-sludge system and those utilizing denitrifying phosphorus removal bacteria.

Key words A^2/O process; nitrogen and phosphorus removal; carbon source; denitrifying phosphorus removal bacteria; two-sludge system

(上接第 738 页)

Effect of pH and humic acid on removal of lead by hydrous manganese dioxide coagulation

YANG Wei^{1,2}, LIU Dan^{2,3}, WANG Xiao-yan⁴, JANG Liming⁵, LI Guibai⁶, REN Nanqi⁶

(1 Department of Environmental Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China; 2 Research Center on Life Sciences And Environmental Sciences, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China; 3 Engineering Research Center of Natural Anticancer Drugs, Ministry of Education, Harbin 150076, China; 4 Center Laboratory, Harbin Environmental Monitoring Center Station, Harbin 150076, China; 5 School of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China; 6 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract The removal efficiency of $Pb(II)$ from raw water with hydrous manganese dioxide produced by reduction of $KMnO_4$ were studied by coagulation experiments. The effects of pH value and humic acid of raw water on removal of $Pb(II)$ were investigated and the possible mechanism were discussed. The results showed that the hydrous manganese dioxide had excellent effect of removing $Pb(II)$ from raw water. The removal efficiency of $Pb(II)$ reached 92% with $1.5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ hydrous manganese dioxide. The removal efficiency of $Pb(II)$ reached 95% with $1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ hydrated manganese dioxide as a coagulant aid. A better removal was achieved in neutral and basic condition than in acid condition. The removal efficiency of lead decreased while the humic acid concentration increased, and the negative effect of humic acid on lead removal could be reduced by hydrous manganese dioxide.

Key words hydrous manganese dioxide; coagulation; lead; pH; humic acid