

# 水合二氧化锰混凝去除江水中微量金属铅

杨 威<sup>1,2</sup>, 刘 丹<sup>2,3</sup>, 姜黎明<sup>4</sup>, 李圭白<sup>5</sup>, 任南琪<sup>5</sup>

( 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 哈尔滨商业大学 食品工程学院, 哈尔滨 150076  
5 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

**摘 要:**以松花江水为本底,考察了高锰酸钾还原法制备的水合二氧化锰对水中的微量重金属铅的混凝及强化混凝去除效能.并且探讨了水体 pH 值、腐殖酸等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,5 mg/L 的水合二氧化锰对江水中铅的去除率达 95% 以上,作为助凝剂时,1 mg/L 的水合二氧化锰就可使铅的去除率从 70% 提高到 95% 以上,是一种非常有效的去除微量铅的水处理药剂.

**关键词:**水合二氧化锰;混凝;铅

**中图分类号:** TU 991. 2      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1672- 0946( 2010) 06- 0667- 04

## Removal of Pb( II ) from raw water by hydrated manganese dioxide

YANG Wei<sup>1,2</sup>, LIU Dan<sup>2,3</sup>, JIANG Lim ing<sup>4</sup>, LI Gu r bai<sup>5</sup>, REN Nan-qi<sup>5</sup>

( 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 School of Food Engineering Harbin University of Commerce Harbin 150076 China  
5 School of Municipal and Environmental Engineering Harbin Institute of Technology Harbin 150090, China)

**Abstract** The effects of removal of Pb(II) from raw water with hydrated manganese dioxide produced by reduction of KMnO<sub>4</sub> are studied by coagulation experiments. The effects of pH value and humic acid of raw water on removal of Pb(II) are investigated and the possible mechanism are discussed. The results show that the hydrated manganese dioxide has excellent effect of removing Pb(II) from raw water. The removal rate of Pb(II) reaches 95% with 5 mg/L hydrated manganese dioxide. The removal rate of Pb(II) reaches 95% from 70% with 1 mg/L hydrated manganese dioxide as a coagulant aid. So the hydrated manganese dioxide is a kind of effective water treatment reagent for removing Pb (II) .

**Key words** hydrated manganese dioxide; coagulation; lead

目前,我国饮用水源污染逐渐加重.重金属是对人体危害较大的一类重要污染物.水中微量重金属污染是一个由来已久的问题,国内外学者都作了大量的研究.调查研究结果显示<sup>[1-2]</sup>,我国水中主要存在的重金属污染物为汞、砷、铅、镉、铬、镍、铜等.人饮用含铅超标的水会导致慢性中毒,对骨髓造血系统、免疫系统和神经系统产生伤害,同时,铅还可与其他金属发生协同作用使金属毒性增大.目前,常见的铅的去除方法有:离子交

换、沉淀过滤、膜分离技术和生物吸附等. 如何经济有效地去除饮用水源中的铅是给水处理中需要研究的重点问题之一.

本文以松花江水为本底, 考察了水合二氧化锰对水中常见的重金属铅的去除效能, 初步探讨了水体 pH 值、腐殖酸等对铅去除效果的影响, 并初步探讨了水合二氧化锰去除水中重金属铅的机理.

## 1 实验材料与方法

### 1.1 含铅原水的配制

由于松花江天然水体中铅含量极少, 实验时向江水中添加一定量的  $Pb^{2+}$  离子. 按实验需要, 配制  $0.1\text{ mg/L } Pb^{2+}$  水样放置过夜后进行试验. 或在实验前加入至设定浓度的化学纯腐殖酸 (天津) 并充分搅拌使混合均匀, 放置 24 h 后进行试验. 或用  $NaOH$  及  $HCl$  将 pH 值调节至设定值. 实验所用松花江水的水质情况见表 1.

表 1 松花江水质参数

| 浊度 /ntu | $COD_{Mn} / (mg \cdot L^{-1})$ | $UV_{254}$ | pH 值 | $\theta / ^\circ C$ |
|---------|--------------------------------|------------|------|---------------------|
| 6       | 6.175                          | 0.13       | 6.65 | 7~8                 |

### 1.2 试剂和仪器

$MnSO_4$ 、 $KMnO_4$  和硝酸铅: 分析纯; TA6-4 程控混凝实验搅拌仪: 武汉恒岭科技有限公司; pHS-25 型酸度计: 上海伟业仪器厂; AA800 火焰石墨炉原子吸收分光光度计: 美国 PE 公司.

### 1.3 实验方法

模拟常规水处理的混凝过程, 在六联定时变速混凝搅拌仪上进行烧杯搅拌试验. 将上述含铅水样注入 6 个 1 L 烧杯中, 对水样进行充分搅拌后, 同时投加等当量高锰酸钾和硫酸锰用以生成水合二氧化锰, 以  $150\text{ r/min}$  的转速搅拌  $2\text{ min}$ , 然后以  $50\text{ r/min}$  的转速搅拌  $15\text{ min}$ , 静沉  $30\text{ min}$  后用真空法抽取液面下  $2\text{ cm}$  处的上清液, 用  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  醋酸纤维滤膜抽滤, 准确吸取  $10\text{ mL}$  滤液于  $250\text{ mL}$  锥形瓶中并加热蒸干, 然后准确加入  $2\%$  稀硝酸  $10\text{ mL}$ , 待其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配制水样中微量铅的效果

#### 2.1.1 水合二氧化锰混凝去除江水中微量铅的效果

图 1 反映了水合二氧化锰对配制水中铅的去

除效果. 由图 1 可知水合二氧化锰对铅具有非常显著的去除作用, 并且对铅的去除率随水合二氧化锰投加量的增加而增加. 远低于饮用水铅的标准限值  $0.01\text{ mg/L}$ .

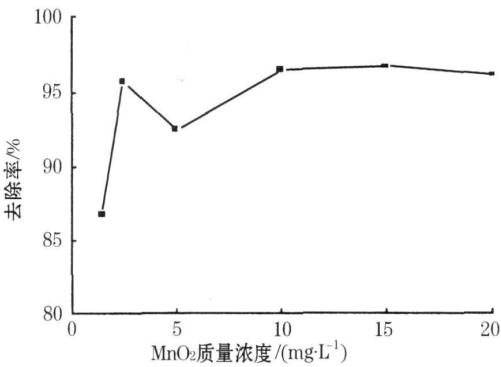


图 1 水合二氧化锰对江水水样中铅的去除效能

水合二氧化锰去除水中微量金属铅与其粒子的界面性质密切相关. 水合二氧化锰粒子具有较大的比表面积和丰富的表面羟基, 这就决定了水合二氧化锰胶体颗粒能够对水中粒子有很强的吸附能力, 能有效地吸附水中的金属镉离子, 因此, 对水中重金属有良好的去除作用<sup>[3]</sup>. 在给水处理常见的 pH 值条件下, 水合二氧化锰粒子荷负电, 由于颗粒表面电荷的作用, 可对水中  $Pb^{2+}$  阳离子产生强烈的静电吸引作用, 从而发生对  $Pb^{2+}$  阳离子的吸附. 这种由静电吸引引起的吸附较专属吸附更容易发生, 可使水合二氧化锰吸附更多的金属  $Pb^{2+}$  离子.

#### 2.1.2 pH 值对水合二氧化锰混凝去除江水中微量铅效果的影响

铅在天然水中以多种形态存在, 如  $PbO$ 、 $PbCO_3$ 、 $PbSO_4$  及各种水解产物. 水体 pH 值的变化对其在水中的形态有很大的影响, 同时还影响其在水中吸附物质上的吸附行为. 因此水体 pH 值是影响水合二氧化锰除铅效果的较为重要的因素<sup>[4]</sup>. 由图 2 可知, 在较大 pH 值范围内, 水合二氧化锰对江水中的铅都有较高的去除效果, 只在过酸或过碱条件下略有下降.

#### 2.1.3 腐殖酸对水合二氧化锰混凝去除江水中微量铅效果的影响

腐殖酸 (HA) 是一类广泛存在于水体、土壤中的结构复杂的有机化合物, 分子表面具有孔状结构, 提供了良好的吸附表面, 且 HA 带有负电荷, 阳离子交换量高, 因而是良好的吸附载体. HA 能与金属离子发生离子交换、络合、凝结和胶溶等作用. HA 是水体中最重要的天然螯合剂, 在水体有机质

中占有很高的比例,水体中大多数金属螯和物都是金属与腐殖酸结合的产物<sup>[5]</sup>.

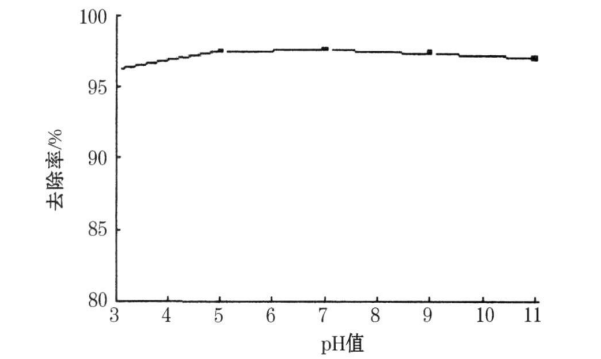


图 2 pH 值对水合二氧化锰除铅效果的影响 (MnO<sub>2</sub> 10 mg/L)

由图 3 可知低质量浓度的腐殖酸使水合二氧化锰去除铅的效果有所降低,但腐殖酸质量浓度达到 5 mg/L 时铅的去除效果提高到与不加 HA 时相近.这可能是因为少量的腐殖酸增加了混凝去除铅的难度,随着腐殖酸质量浓度的增加 Pb(II) 与腐殖酸生成较稳定的络合物从而使铅的去除效果降低.

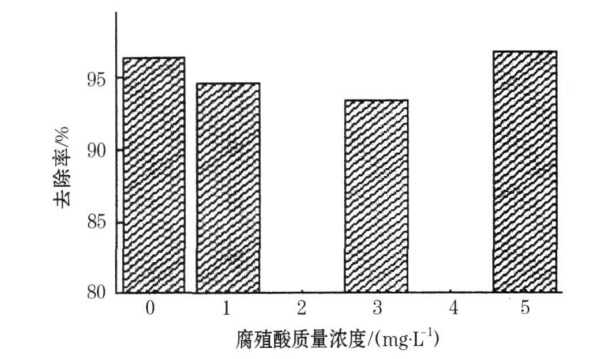


图 3 腐殖酸质量浓度对水合二氧化锰除铅效果的影响 (MnO<sub>2</sub> 10 mg/L)

2 2 水合二氧化锰强化混凝去除配制水样中微量铅的效果

为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,本文以 FeCl<sub>3</sub> 为混凝剂,考察了水合二氧化锰助凝去除水中微量铅的效果.

2 2 1 二氧化锰投加量对强化混凝去除江水中微量铅效果的影响

由图 4 可知,以水合二氧化锰为助凝剂对铅离子的去除非常有效, MnO<sub>2</sub> 1mg/L 时就可将铅的去除率从 70.69% 提高到 97.38%, 并且水合二氧化

锰对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.

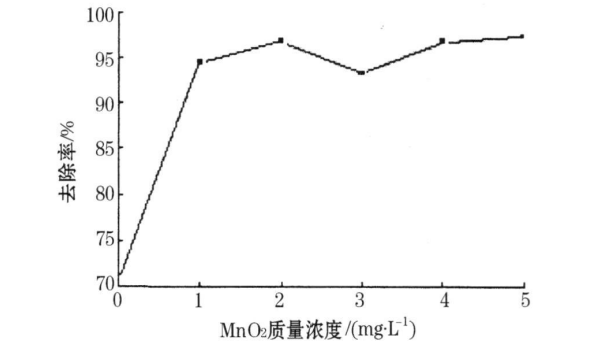


图 4 水合二氧化锰强化混凝去除微量铅的效果 (FeCl<sub>3</sub> 10 mg/L)

2 2 2 pH 值对强化混凝去除江水中微量铅效果的影响

由图 2 可知,在较大 pH 值范围内,水合二氧化锰强化 FeCl<sub>3</sub> 混凝去除江水中的铅的效果都较高.由图 2 可知 pH 值对水合二氧化锰混凝去除江水中铅的影响不大,但图 5 中低 pH 值时铅的去除率较低,这是因为过酸时 FeCl<sub>3</sub> 不易发生水解从而使混凝去除铅的效果降低.

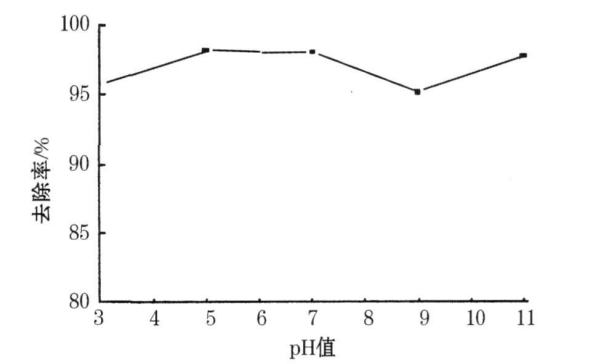


图 5 pH 值对水合二氧化锰强化混凝除铅效果的影响 (FeCl<sub>3</sub> 10 mg/L, MnO<sub>2</sub> 4 mg/L)

2 2 3 腐殖酸对强化混凝去除江水中微量铅效果的影响

由图 3、6 可知腐殖酸对水合二氧化锰混凝去除江水中铅的影响与其对水合二氧化锰强化 FeCl<sub>3</sub> 混凝去除铅的影响相似.都是当水中存在低质量浓度腐殖酸时铅的去除效果有所下降,出现这种现象是由于腐殖酸中丰富的羟基、酚羟基和羰基能与铅等重金属离子发生反应形成络合物,提高了铅离子在水中的溶解度,从而使铅去除率降低.

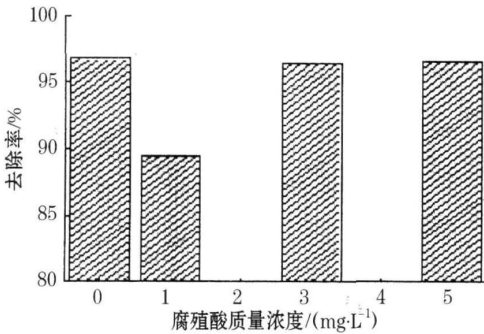


图 6 腐殖酸质量浓度对水合二氧化锰强化混凝除铅效果的影响 (FeCl<sub>3</sub> 10mg/L MnO<sub>2</sub> 4mg/L)

2 3 水合二氧化锰去除水中金属铅的机理探讨

水合二氧化锰混凝去除水中重金属铅离子主要靠静电吸附和专属吸附 2 种作用. 高锰酸钾还原生成的水合二氧化锰能在水中迅速形成较大分子聚合物, 通过表面配位或其他化学作用以及吸附作用与水中的带负电的胶体颗粒表面结合, 并在胶体颗粒之间起架桥作用, 使水中胶体颗粒相互结合, 从而显著强化了铁盐的混凝作用, 最终生成大的絮体或发生共沉淀, 达到强化混凝去除水中重金属离子的目的<sup>[6-7]</sup>.

3 结 论

1) 较低投量的水合二氧化锰对江水中的重金属铅具有优异的去除效果.

(上接 659 页)

已经成为藻类生长的限制性因素. 这也与图 1 中 0.17 g/L 的投量对叶绿素去除效果最好的结果相吻合.

3 结 语

沸石载高锰酸钾 (ZCM) 药剂对铜绿微囊藻及湖水中藻类及藻毒素均有明显的去除效果, 该药剂复合了高锰酸钾对藻类和藻毒素的氧化作用以及沸石对藻类和藻毒素的吸附效果, 有除藻率高、速度快的特点. 不但避免了直接投加大量高锰酸钾造成的二次污染, 同时可以收到持久的灭藻、控藻效果.

沸石载高锰酸钾 (ZCM) 药剂在高效除藻和藻毒素的同时、对湖水的 pH 值没有明显影响, 对浊度具有很好的去除效果, 并且对水中的磷有吸附作用, 有效控制藻类二次繁殖. 因此具有良好的开发前景, 但尚需大量实验对其机理以及对湖库生态影响进行深入研究和探索.

参考文献:

[1] 李效宇. 微囊藻毒素及其毒理学研究[M]. 北京: 科学出版

2) 水体 pH 值对铅去除效果影响不大, 在较宽的 pH 值范围内都有良好的除铅效果.

3) 水合二氧化锰可强化 FeCl<sub>3</sub> 混凝去除江水中的重金属铅, 少量的水合二氧化锰就可使使铅的去除率明显高于单纯 FeCl<sub>3</sub> 混凝.

4) 水合二氧化锰的吸附作用是去除水中金属铅的主要原因, 其对金属铅的去除机理包括静电引力引起的吸附以及共沉淀作用.

参考文献:

[1] 刁维萍, 倪吾钟, 倪天华, 等. 水环境重金属污染的现状及其评价[J]. 广东微量元素科学, 2004 11(3): 2-6.  
[2] 杨正亮, 冯贵颖, 呼世斌, 等. 水体重金属污染研究现状及治理技术[J]. 干旱地区农业研究, 2005 23(1): 219-222.  
[3] 杨威. 水合二氧化锰混凝去除水中微量重金属铅[J]. 化学与黏合, 2007, 29(4): 229-231.  
[4] 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.  
[5] STEVENSON F J, CHEN Y. Stability Constants of Copper(II) - Humate Complexes Determined by Modified Potentiometric Titration[J]. Soil Sci Am. J., 1991, 55: 1586-1591.  
[6] MA J, LI G. Laboratory and Full scale Plant Studies of Permanganate Oxidation as an Aid in Coagulation[J]. Wat Sci Tech., 1993, 27(11): 47-54.  
[7] 郭文娟, 张光明, 马军. 超声催化臭氧去除滤后水中微量有机物研究[J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2010, 26(2): 149-151, 160.

社, 2007.  
[2] 龚应安, 胡秀琳. 湖泊富营养化防治的研究现状与展望[J]. 北京水利, 2005(6): 4-5.  
[3] 王国祥, 成小英, 濮培民. 湖泊藻型富营养化控制——技术、理论及应用[J]. 湖泊科学, 2002 14(3): 273-282.  
[4] 乔素兰. 高效液相色谱法检测水中微囊藻毒素的实验条件优化[J]. 环境监测管理与技术, 2007 19(6): 44-46.  
[5] 黄斌, 余国忠, 栗印环. 沸石去除铜绿微囊藻的试验研究[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2004 17(4): 433-436.  
[6] 马宁, 雷庆铎, 陈志冉. 高锰酸钾氧化池塘藻毒素的研究[J]. 水生态学杂志, 2008 1(2): 28-30.  
[7] 苑宝玲, 李坤林, 钱强, 等. 高锰酸钾预氧化强化处理受污染的水库水[J]. 安全与环境工程, 2005 12(3): 42-45.  
[8] PETRUSEVSKI B, VANBREEMAN A N, ALAERTS G J. Effects of permanganate pretreatment and coagulation with dual coagulation on algae removal in direct filtration[J]. Research and Technology AQUA, 1996 45(5): 316-326.  
[9] 李圭白, 杨艳玲, 马军, 等. 高锰酸钾去除天然水中微量有机污染物机理探讨[J]. 大连铁道学院学报, 1998 19(2): 1-4.  
[10] 李星, 杨艳玲. 高锰酸钾复合药剂预氧化处理受污染水源水[J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2006 22(1): 20-23.