

两种锰盐混凝剂除镉效能及其影响因素

杨磊三^{1,2}, 徐勇鹏^{1,2}, 杨艳玲³, 赵福旺³

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨, courage863@163.com;
2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 3. 北京工业大学 建筑工程学院, 100022 北京)

摘 要: 针对水中微量镉的去除, 利用静态实验对水合二氧化锰(HMO)和铁锰混凝剂(HFMO)的除镉效能展开研究, 探讨浊度、镉初始质量浓度、pH值、时间、不同水体等因素对二者除镉效果的影响. 结果表明: HMO和HFMO均能快速去除水中的微量镉, HMO的除镉效果优于HFMO, 在镉初始质量浓度为1 mg/L、混凝剂投量为20 mg/L、pH为6.72时, HMO的除镉率可达85.04%, 而HFMO在pH为8.03时除镉率仅为53.23%. 在去除京密引水渠水中的镉时, HMO在除镉率和沉后浊度上的表现都优于HFMO. HMO是一种简便、有效去除水中微量镉的混凝剂.

关键词: 镉(II); 水合二氧化锰; 铁锰混凝剂; 混凝; 结合位点

中图分类号: TU991.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2011)08-0039-05

Removal and influence factors of cadmium(II) by two kinds of manganese coagulants

YANG Lei-san^{1,2}, XU Yong-peng^{1,2}, YANG Yan-ling³, ZHAO Fu-wang³

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, courage863@163.com; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China; 3. School of Architecture Engineering, Beijing University of Technology, 100022 Beijing, China)

Abstract: A static experiment was carried out to evaluate trace cadmium (II) removal from water by two kinds of manganese coagulants, hydrous manganese dioxide (HMO) and ferric manganese coagulant (HFMO). The effects of turbidity, initial concentration of cadmium, coagulation time and different waters on the cadmium removal were investigated. The results showed that both HMO and HFMO could eliminate cadmium quickly from water, and the effectiveness of cadmium removed by HMO was better than that by HFMO. When pH = 6.72, the Cd (II) initial concentration was 1 mg/L and the dosage of HMO was 20 mg/L, the removal rate of cadmium reached 85.04%. As for HFMO, when pH = 8.03, the removal rate of cadmium was only 53.23%. HMO performed better than HFMO on removal of cadmium and turbidity, when two manganese coagulants were used to treat the raw water of Jingmi canal of Beijing.

Key words: cadmium (II); HMO; HFMO; coagulation; binding site

常规给水处理工艺无法有效去除水中溶解性镉(II). 强化混凝法^[1]和沉淀法^[2]需反复调节水的pH值, 药剂投量加大, 吸附法^[3]选择性差或产泥量大, 离子交换法^[4]吸附量有限、再生频繁, 这些缺点限制了其在水厂中的应用. 混凝沉淀法具

备上述优点, 但传统混凝剂无法有效去除水中的微量镉. 由高锰酸钾制备的混凝剂在水处理中的应用成为最近研究的热点^[5-6], 这类锰盐混凝剂有两类, 一类以水合二氧化锰为主要成分, 另一类以氢氧化铁和水合二氧化锰为主要成分. 有研究表明, 水合二氧化锰具有巨大的比表面积和较低零电点pH(pH_{PZC})^[7], 在去除水中重金属离子方面具有显著优势, Sushree Swarupa Tripathy^[8]对水合二氧化锰去除海水中镉(II)进行了初步研究,

收稿日期: 2009-12-28.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51108118);

黑龙江省科技攻关资助项目(GB07C20202).

作者简介: 杨磊三(1985—), 男, 硕士.

除镉率约为 60%。有研究表明,高锰酸钾氧化硫酸亚铁制备的锰盐混凝剂在除砷^[9]、除浊、除磷^[6]方面表现出显著的优势,且具有使用方便、投药量小、产生腐蚀性和污泥量小等优点,但其在除镉方面的研究还未见报道。

本文用 KMnO_4 分别氧化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 制备两种不同的锰盐混凝剂,然后以实验室配水为原水,对二者去除水中微量镉(Ⅱ)的效能展开研究,探讨了浊度、pH、镉初始质量浓度、混凝时间对除镉效果的影响,同时考察了二者去除京密引水渠中镉的效果。

1 实 验

1.1 原水水质

原水采用去离子水和镉(Ⅱ)储备溶液(用分析纯 $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ 配制,质量浓度为 1 000 mg/L)配制, Cd^{2+} 质量浓度为 1 mg/L。为模拟天然水,使原水具有一定的碱度和离子强度^[10],预先投加一定量的 NaHCO_3 和 NaCl ,使其浓度分别为 0.5 mmol/L 和 0.05 mol/L。实验采用硅藻土配制浊度,并按需要投加到 1 mg/L Cd^{2+} 原水中,静置一夜后进行实验。

高锰酸钾与硫酸亚铁反应产生 H^+ ,使溶液 pH 值下降,预备实验中发现这种工艺制备的锰盐混凝剂除镉效果很差。为了改善溶液 pH 条件,在该工艺各实验快速混合阶段向原水中投加 5 mL、0.1 mol/L 的 NaOH 溶液。实验原水水质见表 1。

天然原水取自京密引水渠(夏季),水质很好,浊度为 0.6 NTU,色度为 1~2 度, COD_{Mn} 为 1.85 mg/L, pH 为 7.38,为偏碱性水。因京密引水渠原水中镉(Ⅱ)质量浓度较低,取 1 mL Cd^{2+} 储备溶液加入 1 L 京密引水渠水中,静置一夜后进行实验。溶液的 pH 值由 HCl 和 NaOH 溶液调节,实验所用药剂均为分析纯。

表 1 实验原水水质

序号	原水 pH	$\frac{\text{Cd}^{2+}}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\text{NaCl}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\text{NaHCO}_3}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	锰盐
原水(1)	6.72	1	0.05	0.000 5	$\text{KMnO}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
原水(2)	8.04	1	0.05	0.000 5	$\text{KMnO}_4 - \text{FeSO}_4$

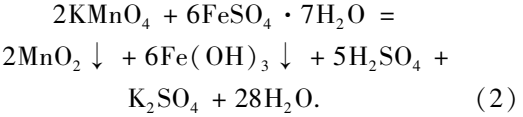
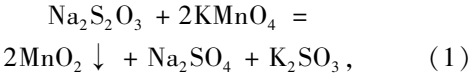
1.2 主要仪器设备

TURB 350IR 便携式浊度仪(德国耶拿分析仪器股份公司),AAS 400 原子吸收光谱仪(德国耶拿分析仪器股份公司),pH/Ion 510 型 pH 仪(EUTECH 仪器公司),ZR4-6 混凝试验搅拌机

(深圳中润水工业公司)。

1.3 锰盐混凝剂的制备

锰盐混凝剂由高锰酸钾分别与硫代硫酸钠、硫酸亚铁在烧杯中预先制备,反应方程式如下:



由方法(1)制备的混凝剂用“HMO”表示,主要成分是水合二氧化锰,其中水合二氧化锰约占 HMO 总量的 61.13%^[11];方法(2)制备的混凝剂用“HFMO”表示,主要成分是氢氧化铁和水合二氧化锰。从反应式(2)可以得出 HFMO 中水合二氧化锰与氢氧化铁的质量比约为 1:3.69。实验中 HMO 和 HFMO 的投量均以反应式(1)和(2)计算出的沉淀物的总量计量。

1.4 实验方法

采用标准烧杯搅拌实验,模拟常规水处理的混凝过程。将原水投加到标准搅拌杯中,然后加入锰盐混凝剂,同时开始搅拌,混凝搅拌程序设定为:以 300 r/min、60 r/min 转速先后搅拌 2 min 和 15 min,然后静置沉淀 20 min。用注射器在液面下 5 cm 处取样,经 0.45 μm 滤膜过滤后,收集于试管中由原子吸收光谱仪测定镉的质量浓度。

2 结果与分析

2.1 两种锰盐混凝剂在实验配水中的除镉效果

图 1 为不同投量下两种锰盐混凝剂的除镉效果。可以看出,HMO 投量小于 20 mg/L 时,随投量增加,除镉率快速增加,并与投量有良好正相关性,投量为 20 mg/L 时,除镉率达 85.04%,随后除镉率略增大;HFMO 投量在 4.69~18.76 mg/L 时,除镉率增加缓慢,投量为 28.14 mg/L 时,除镉率迅速增至 77.41%,然后随投量的增加去除率逐渐下降。由 origin8.0 软件求得 HFMO 投量为 20 mg/L 时的除镉率为 53.23%。

在 pH=6~8 时,溶液中的镉主要以 Cd^{2+} 的形式存在^[12],据文献可知 HMO 的 pH_{pzc} 约为 1.8^[8],pH=6.72 时,HMO 絮体带负电,主要通过静电作用吸附 Cd^{2+} ,HMO 上结合位点的数量与 HMO 投量成正比,故除镉率随投量增加而快速增大。当 HMO 投量大于 20 mg/L 后,溶液中剩余 Cd^{2+} 质量浓度很低,抑制了 HMO 对 Cd^{2+} 的继续吸附,因此,去除率增加的幅度减小。

HFMO 的主要成分是氢氧化铁和水合二氧化锰,其 pH_{pzc} 约为 4^[5],推测水合二氧化锰对镉的去除

起主要作用. HFMO 对镉的去除主要受两个方面的影响,一方面除镉率随 HFMO 投量的增加而增大;另一方面受溶液的 pH 值影响,由反应式(2)可知 HFMO 制备过程中产生 H^+ ,随投量增加,溶液的 pH 值降低, HFMO 表面所带负电荷量减小,除镉率也随之降低. HFMO 投量小于 28.14 mg/L 时,投量起主导作用,除镉率表现为增加;除镉率达到峰值后,镉去除主要受溶液的 pH 影响,随着溶液 pH 的持续下降,除镉率开始降低.

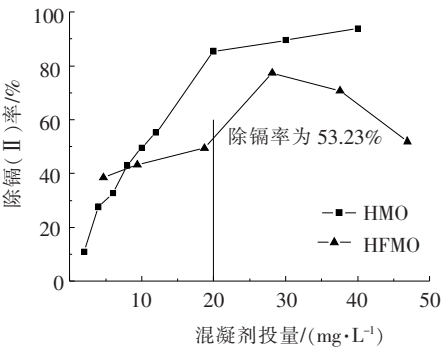


图 1 HMO 和 HFMO 在实验配水中的除镉效果

2.2 浊度对两种锰盐混凝剂除镉效果的影响

由图 2 可知,浊度对 HMO 的除镉效果无明显影响,而对 HFMO 的除镉效果有显著促进作用;在整个浊度变化范围内, HMO 和 HFMO 的除镉率均无明显变化. 与没投加浊度时相比, HMO 的除镉率只有略微的升高,这与浊度对聚硫酸铁除镉效果的影响相似^[1];在浊度为 2.69 NTU 时, HFMO 除镉效果有很大促进,除镉率高达 97.57%,随着浊度的增加,除镉率仅在小范围内波动.

造成上述现象的原因推测如下: 硅藻土对 Cd^{2+} 有一定的吸附作用,当其吸附于 HMO 表面上时占据了相同数量的结合位点,没有增加 HMO 的吸附量,故对除镉效果无明显影响. 对于 HFMO,首先吸附一定量 Cd^{2+} 的硅藻土可被混凝剂中 $Fe(OH)_3$ 絮体吸附,使 $Fe(OH)_3$ 絮体上的结合位点得到利用,提高 HFMO 对 Cd^{2+} 的吸附量,是除镉率提高的主因;其次硅藻土吸附了一定量的 H^+ ,使溶液的 pH 值升高, HFMO 表面负电荷量增大,增大了对镉的吸附量.

浊度变化对除镉率的影响较小说明硅藻土不能有效去除水中的 Cd^{2+} ,故 HMO 的除镉率受浊度变化影响较小;硅藻土投量较低时便对 HFMO 有很好的协同除镉效果,高投量时,原水中过低的剩余 Cd^{2+} 质量浓度限制了其协同作用,故 HFMO 受浊度变化的影响也较小.

2.3 pH 对两种锰盐混凝剂除镉效果的影响

为考察混凝过程中水体 pH 对 HMO 和 HFMO

除镉效果的影响,在快速搅拌阶段(转速为 300 r/min)采用不同质量浓度的 HCl 和 NaOH 溶液调节水体的 pH. 图 3 为不同 pH 值条件下 HMO 和 HFMO 的除镉效果,可以看出,水体 pH 对二者的除镉效果影响很大,碱性环境有利于 Cd^{2+} 的去除.

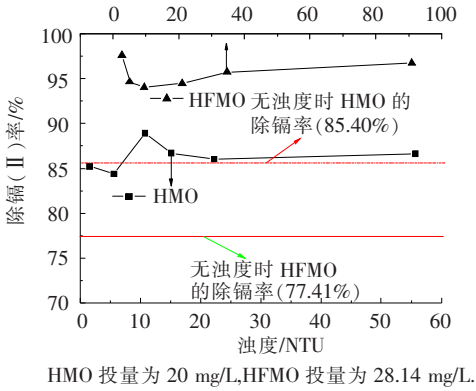


图 2 浊度对 HMO 和 HFMO 除镉效果的影响

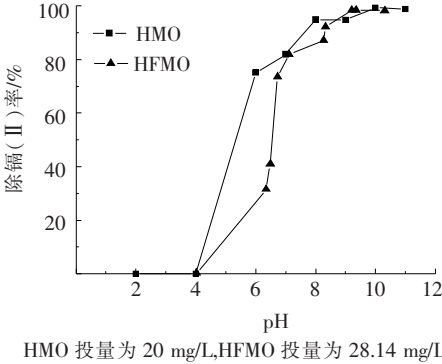


图 3 pH 对 HMO 和 HFMO 除镉效果的影响

pH < 4 时两者对镉的去除率都很低. 由 2.1 可知 HMO 的 pH_{pzc} 约为 1.8,在 pH = 4 时其表面带负电荷,但对 Cd^{2+} 基本没有去除,可能与水中 Na^+ 和 H^+ 的竞争吸附和 HMO 絮体表面负电荷量较小有关. HFMO 的 pH_{pzc} 约为 4,在 pH < 4 时絮体表面带正电荷,故对 Cd^{2+} 没有吸附作用.

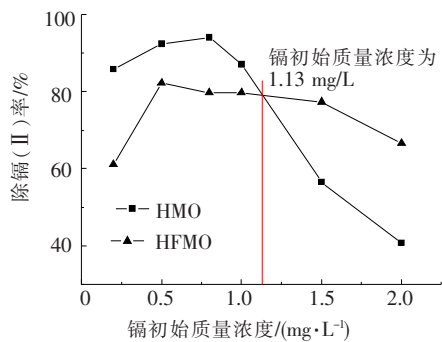
pH 在 4 ~ 8 内,二者的除镉率迅速增加, pH 为 8 时均达 92% 以上, HMO 除镉效果优于 HFMO. pH > pH_{pzc} 时, HMO 和 HFMO 絮体表面负电荷量随着 pH 值的增大而增加,吸附量也随之增大,除镉率升高;相同的 pH 条件下 HMO 所带的负电荷量大于 HFMO 的,故其除镉率高于 HFMO.

pH 为 9、10 时,二者的除镉率接近 100%,并且差别不大. 碱性条件使 HMO 和 HFMO 絮体表面负电荷量增加,增大了吸附量,提高了除镉率;同时随着 pH 的升高,水中镉不再仅以 Cd^{2+} 的形态存在, $Cd(OH)^+$ 、 $Cd(OH)_2$ 质量浓度逐渐增加,这也促进了 HMO 和 HFMO 对镉的去除. HFMO 除镉率提高更为明显,因为 HFMO 中

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体对 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的吸附可显著提高对镉的吸附量。

2.4 镉初始质量浓度对两种锰盐混凝剂除镉效果的影响

图 4 为镉初始质量浓度和除镉率之间的关系曲线,可以看出,镉初始质量浓度对 HMO 和 HFMO 的除镉效果有显著不同的影响。镉初始质量浓度小于 1.0 mg/L 时, HMO 的除镉率随其增加稍微上升。大于 1.0 mg/L 后,除镉率急剧下降,初始质量浓度为 2.0 mg/L 时,除镉率仅为 40.72% ,约为 1.0 mg/L 时的一半;镉初始质量浓度为 $0.2 \sim 0.5 \text{ mg/L}$ 时, HFMO 的除镉率快速增加,随后除镉率无显著变化,在初始质量浓度大于 1.5 mg/L 时有缓慢的下降。初始质量浓度小于 1.13 mg/L 时, HMO 的除镉效果优于 HFMO,大于 1.13 mg/L 时,后者的除镉效果优于前者。



HMO 投量为 20 mg/L , HFMO 投量为 28.14 mg/L 。

图 4 镉初始质量浓度对 HMO 和 HFMO 除镉效果的影响

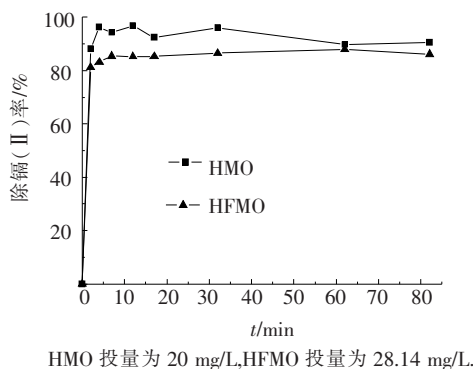
上述结果再次证明吸附在混凝除镉中起主导作用, HMO 的结合位点未饱和时,除镉率随初始质量浓度的增加而增大,结合位点饱和后,随初始质量浓度增加除镉率迅速下降,并呈现出很好的相关性。HFMO 絮体表面有能量不同的结合位点^[8], 水合二氧化锰结合位点的能量较高, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体结合位点的能量较低, 溶液中 Cd^{2+} 质量浓度较低时, Cd^{2+} 吸附于高能量结合位点上,随着镉初始质量浓度增加, Cd^{2+} 开始吸附低能量结合位点上,故 HFMO 能够保持较稳定的除镉率。

HMO 表面高能量结合位点的数量要多于 HFMO,但总的结合位点的数量比 HFMO 少,镉初始质量浓度较低时前者的除镉效果好于后者,反之除镉效果好于前者。

2.5 混凝时间对两种锰盐混凝剂除镉效果影响

为考察慢搅时间对除镉效果的影响,在 $0 \sim 60 \text{ min}$ 慢搅阶段按不同时间间隔设置 6 个取样点,并在快搅和沉淀阶段也各设 1 个取样点。时间对除镉效果的影响如图 5 所示,可以看出, HMO 和 HFMO 对镉的去除十分迅速,快搅阶段结束时

(2 min), 二者的除镉率分别达 88.16% 、 81.14% 。进入慢搅阶段后, HMO 的除镉率继续上升,慢搅 2 min 时,除镉率达 96.26% ,随后除镉率仅有微小的波动,这是镉在 HMO 表面吸附和脱附平衡的结果;慢搅和沉淀阶段 HFMO 除镉率无太大变化,稳定在 85% 左右。整个混凝过程中前者除镉率略高于后者。由此可知, HMO 和 HFMO 短时间内便可得到稳定、优异的除镉效果。实验还发现,慢搅时间小于 10 min 时,被打碎的絮体刚开始重新凝聚,颗粒粒径较小,为了获得较好的泥水分离效果,建议在生产实践中将慢搅时间设置为 15 min (本文其他实验慢搅时间均为 15 min)。



HMO 投量为 20 mg/L , HFMO 投量为 28.14 mg/L 。

图 5 混凝时间对两种锰盐混凝剂除镉效果的影响

2.6 京密引水渠水中的除镉效果

以京密引水渠水为原水,考察了两种锰盐混凝剂处理天然水中镉污染的效果,结果如图 6 所示。可以看出, HMO 的除镉率随投量的变化规律与其在实验原水中规律很相似。HMO 投量小于 8 mg/L 时,天然水中除镉率高于实验配水,大于 8 mg/L 后天然水体中的除镉率与实验配水的差别不大。HMO 投量较小时,镉质量浓度相对较高,天然水体偏碱性环境对除镉的促进作用较大,除镉率高于实验配水;投量较大时,由于京密引水渠的水质较好,促进作用不再明显,除镉率和实验配水的差别不大。

HFMO 投量小于 18.76 mg/L 时,与实验配水相比,天然水体的除镉率大幅提高,投量为 4.69 mg/L 时便达 66.51% 。除镉率的提高幅度随投量增加逐渐减小,投量为 28.14 mg/L 时,天然水体的除镉率为 75.26% ,与实验配水的除镉率差别不大。HFMO 投量较低时,天然水体的偏碱性环境和其中的负电性悬浮物均能提高 HFMO 的吸附量,同时天然水体较强的缓冲能力减弱了 HFMO 制备时产生 H^+ 的影响,使天然水体中除镉率大幅提高。投量较高时, HFMO 制备时产生的酸使溶液的 pH 值较低,成为影响 HFMO 除镉的主要因素,除镉率的提高幅度减小。

混凝剂投量大于 16.81 mg/L 时,天然水体中

HFMO 的除镉效果比 HMO 好,大于 16.81 mg/L 时则反之. 由图 7 可知经 HFMO 处理后,沉后水浊度很高,最小浊度为 8.81 NTU,不能满足饮用水标准的要求. HMO 沉后水浊度较低,整个投量范围内都小于 1 NTU. 因此,在天然水中,为达到良好的除镉效果和较低的出水浊度,可优先选择 HMO 作为混凝剂.

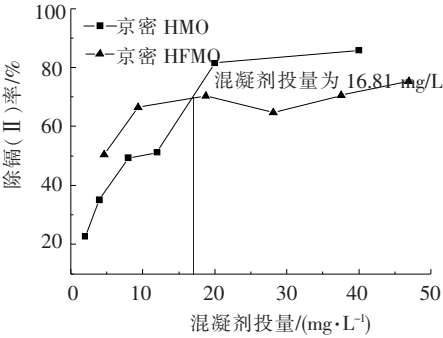


图 6 两种锰盐混凝剂在京密引水渠水中的除镉效果

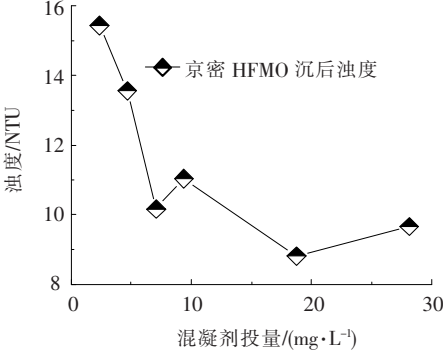


图 7 HFMO 沉后水的浊度

3 结 论

1) HMO 和 HFMO 主要依靠水合二氧化锰吸附除镉. HMO 吸附位的数量随投量的增加而增加,其最高除镉率达 93.89%;投量增加不仅增加了 HFMO 吸附位的数量,也降低了溶液的 pH,其最高除镉率仅为 77.41%.

2) 硅藻土不能有效去除水中的镉,HMO 的除镉率受其影响较小,但其对 HFMO 除镉有显著的促进作用,除镉率提高达 20%,主要是由硅藻土增大 Fe(OH)₃ 絮体对镉的吸附量.

3) HMO 和 HFMO 除镉效果对 pH 的依赖很大,碱性环境有利于锰盐混凝剂除镉. 水体的 pH 主要通过改变絮体表面的电荷量影响镉的去除.

4) HMO 受镉初始质量浓度的影响较大,其表面仅有高能量的结合位点,低质量浓度时镉去除率较高,结合位点饱和后除镉率迅速下降;HFMO 表面具有高能量和低能量两种结合位点,故其能缓冲镉初始质量浓度的影响,除镉率变化较小.

5) HMO 和 HFMO 对镉的去除十分迅速,快

搅阶段结束时(2 min),除镉率分别达 88.16%、81.14%,这也说明吸附作用是在短时间完成的.

6) 天然水中 HMO 除镉效果和实验配水中相似;天然水体 HFMO 的除镉效果大幅提高,主要是偏碱性环境和负电性的悬浮物提高了其吸附量. HFMO 沉后水浊度较大,不能满足饮用水标准的要求,限制了其在实际饮用水处理中的应用.

7) 与 HFMO 相比,HMO 表现出较好的除镉效能,因此,有必要对其工艺参数、去除机理进行深入研究,为 HMO 应用于饮用水中微量镉(Ⅱ)的高效去除提供新的思路和坚实的理论基础.

参考文献:

[1] 张玉政,黄廷林. 饮用水水源突发性 Cd(Ⅱ) 污染应急处理实验研究[J]. 安全与环境学报,2008,8(5): 19-22.

[2] 张晓建. 松花江和北江水污染事件中的城市供水应急处理技术[J]. 给水排水,2006,32(6): 6-13.

[3] NAIYA T K, BHATTCHARYA A K. Adsorption of Cd(Ⅱ) and Pb(Ⅱ) from aqueous solutions on activated alumina[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009,333: 14-26.

[4] ZHAO Xuan, HOLL W H. Elimination of cadmium trace contaminations from drinking water[J]. Water Research, 2002,36:851-858.

[5] 姜力. 高锰酸钾预氧化-新生态铁协同去除 As(Ⅲ) 的效能及机理[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学市政环境工程学院,2008.

[6] 贾峰. 锰化合物混凝处理微污染水效能研究[D]. 北京:北京工业大学,2008.

[7] 张立珠. 新生态二氧化锰对水中有机物污染物的强化去除作用[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学市政环境工程学院,2008.

[8] TRIPATHY S S. Adsorption of Cd²⁺ on hydrous manganese dioxide from aqueous solutions[J]. Desalination, 2006,194:11-21.

[9] GUAN Xiaohong. Removal of arsenic from water: effects of competing anions on As(Ⅲ) removal in KMnO₄-Fe(Ⅱ) process[J]. Water Research, 2009,43: 3891-3899.

[10] GUAN Xiaohong. Adsorption behavior of condensed phosphite on aluminum hydroxide[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007,19:312-318.

[11] 杨威. 水合氧化锰的净水机理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2008.

[12] STREAT M. Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment part3: batch and mini-column adsorption of arsenic, phosphorus, fluorine and cadmium ions[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2008, 86: 21-30. (编辑 刘 彤)