

二氧化锰改性沸石去除水中铅的研究

方火明, 邓慧萍, 商冉, 赵纯 (同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海200092)

摘要 [目的] 研究 MnO_2 改性沸石去除水中 Pb^{2+} 的效果。[方法] 比较沸石改性前后对 Pb^{2+} 的静态平衡吸附量变化, 着重考察吸附时间、pH 值、干扰离子、竞争离子以及有机物对去除 Pb^{2+} 效果的影响。[结果] 结果表明, MnO_2 改性沸石对 Pb^{2+} 有很好的去除效果, 平衡吸附量由改性前的 29.88 ng/g 提高到 39.42 ng/g。 MnO_2 改性沸石对 Pb^{2+} 的吸附速度快, 吸附 60 min 后吸附量可达饱和吸附量的 80% 以上。pH 值对 MnO_2 改性沸石去除水中 Pb^{2+} 有很大影响, 在 pH=7 时, 去除效果最佳, 达 97.51%。水中干扰离子、竞争阳离子和有机物的存在, 在一定程度上会降低 Pb^{2+} 的去除效果; 随干扰物质浓度的升高, MnO_2 改性沸石对 Pb^{2+} 的去除率出现了明显的下降, 但当干扰物质和水样中 Pb^{2+} 浓度相当时, MnO_2 改性沸石可对 Pb^{2+} 保持很高的去除率, 在 95% 以上。[结论] 该研究结果为有效地去除饮用水中的铅提供科学依据。

关键词 沸石; 二氧化锰; 铅; 离子交换

中图分类号 TU991.2 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)15-07156-03

Study on the Removal of Pb^{2+} in Water by Manganese Oxide Coated Zeolite

FANG Huo ming et al (Tongji University Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, Shanghai 200092)

Abstract [Objective] The purpose of this experiment was to study the removal effect of Pb^{2+} in water by Manganese oxide coated zeolite (MOCZ). [Method] The results of MOCZ's removal performance were compared to that of zeolite. The experiments were applied to quantify adsorptive time, pH value, disturb ion, competitive ion and organics on removal effect of Pb^{2+} . [Result] The results indicated that MOCZ was effective in removal Pb^{2+} ; the equilibrium amount of adsorptive was enhanced to 39.42 ng/g from the unmodified 29.88 ng/g. The adsorption of Pb^{2+} by MOCZ was fast, and its capacity could reach more than 80% of saturated adsorption capacity after adsorb 60 minutes. The pH value had great influence on the removal of Pb^{2+} with MOCZ; the best removal efficiency was reached when pH was 7. The removal efficiency of Pb^{2+} could be reduced by extent at the presence of interfering ions, competitive cations and organic, which could be also largely decreased with the increasing concentration of the presence of interfering material. The removal efficiency of Pb^{2+} with MOCZ was above 95% when the concentrations of interfering material and Pb^{2+} in water were comparative. [Result] This study results will provide the theoretical reference for effectively removing Pb^{2+} in drinking water.

Key words Zeolite; Manganese oxide; Lead; Ion exchange

近年来, 由于工业的发展, 大量电镀、采矿、印染、电子等工业废水的排放, 使得水体中铅的含量急剧增加, 对人们的饮水健康造成了极大的隐患。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^[1-3]、沉淀过滤^[4-6]、膜分离技术^[7]和生物吸附^[8-9]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。

沸石比表面积大, 孔隙结构发达, 离子交换性强, 对特定物质有很强的催化协同去除效应; 再生容易, 且在我国矿藏丰富, 价格低, 是一种良好的水处理材料。笔者研究了二氧化锰改性沸石对水中低浓度铅的去除效果, 同时考察了 pH 值、竞争离子和有机物等对其吸附效果的影响, 为水处理技术的改进提供科学依据。

1 材料与方

1.1 材料 河南温县斜发沸石, 经破碎、筛分, 选取 10~20 目颗粒。其理化性能如表 1。

试验所用水为去离子水, 其他试剂均为分析纯, 用硝酸铅配制成 1.0 g/L 的储备液, 在试验中将其稀释为所需浓度。

1.2 检测方法与仪器 铅: 原子荧光光谱法, 北京海光仪器公司 AFS-230 型原子荧光光度计; pH 值: PHS-3C 型精密 pH 计, 上海第二分析仪器厂; 环境扫描电子显微镜: XL-30ESEM, Philips 公司; UV₂₅₄: T6 新世纪, UV/MS 分光光度计, 北京普析通用仪器公司; 全温摇瓶柜: HYG A, 中国太仓市实验设

备厂。

1.3 方法

1.3.1 二氧化锰改性沸石的制作。 试验选用 $KMnO_4$ 和 $MnSO_4$ 反应在沸石表面生成 MnO_2 的方法来实现沸石的 MnO_2 改性。其反应方程式为:



称取一定重量经过高温预处理的沸石加入装有 100 ml $KMnO_4$ 溶液的 250 ml 细口玻璃瓶中, 向其中加入 100 ml $MnSO_4$ 溶液, 放入 25、160 r/min 的摇床上凝胶化一定时间, 取出陈化 2 d 后, 用去离子水洗净沸石, 然后用无水乙醇清洗, 置换出沸石表面的水, 放入 300 的马弗炉中灼烧 3 h, 取出冷却后, 放入干燥皿中备用。

表 1 沸石的理化性能

Table 1 The physical and chemical properties of zeolite

性能	具体指标	性能	具体指标
Properties	Concrete indices	Properties	Concrete indices
Al_2O_3	5%	均匀系数	K_{60} 1.5
SiO_2	95%	不均匀系数	K_{80} 1.8
孔隙率	30%~50%	含灰量	<0.5%
比重	1.6 g/cm ³		
破碎率	0.35%		

1.3.2 吸附试验。

1.3.2.1 沸石对铅的吸附等温线的测定。 配制浓度分别为 1.2、3.5、7、10、20、30、50、70 和 100 ng/L 的铅溶液 100 ml 加入到 250 ml 塑料大口瓶中, 在瓶中加入 0.1 g 改性沸石, 然后放入 25、180 r/min 的恒温摇床 24 h, 取出水样用 0.45 μm 滤膜过滤, 取滤后水样测定残余铅浓度。

1.3.2.2 沸石对铅吸附速率的测定。 取一系列塑料大口瓶,

作者简介 方火明 (1983-), 男, 江西婺源人, 硕士研究生, 研究方向: 水处理理论与技术。

收稿日期 2009-03-02

分别准确称取0.1 g 改性沸石依次放入250 mL 塑料大口瓶中,加入100 mL 含有一定铅浓度的水样,在25 ℃ 的恒温摇床中以180 r/min 的频率振荡吸附。然后每隔一定时间取出1 个塑料大口瓶,水样用0.45 μm 滤膜过滤后,测定水样中残余铅的浓度。

1.3.2.3 沸石对铅去除效果的测定。选取改性沸石0.1 g,置于250 mL 塑料大口瓶中,加入100 mL 铅浓度为300 μg/L 的溶液,放置于25 ℃、180 r/min 的摇床上,24 h 取出,测试水样中残余铅的浓度。

2 结果与分析

2.1 吸附等温线 选取天然沸石和二氧化锰改性沸石,按“1.3.2.1”所述方法进行试验,试验结果如图1 所示。

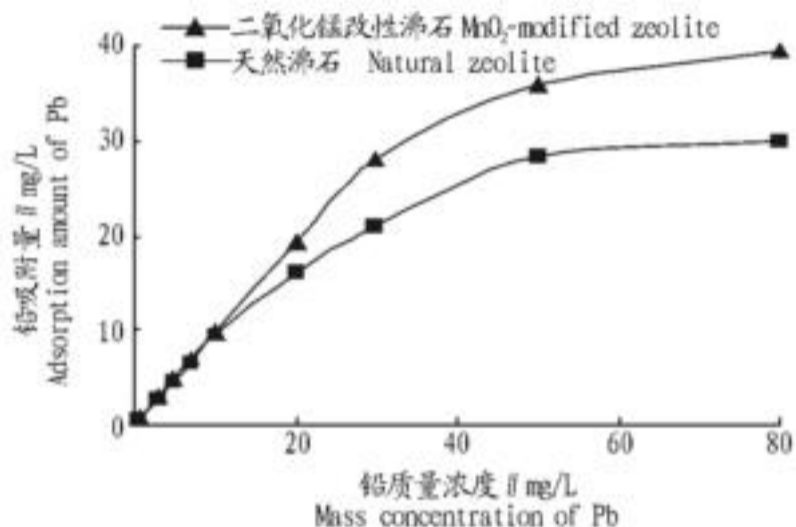


图1 沸石对铅的吸附等温线

Fig.1 The adsorption isotherm of zeolite to Pb

由图1 可见,天然沸石经过二氧化锰改性之后,静态平衡吸附容量有了很大提高,由原来的29.88 ng/g 提高到了39.42 ng/g,说明沸石经过二氧化锰改性后对去除水中铅有更好的效果。其原因是改性后,在沸石表面形成了一层纳米态的二氧化锰,而纳米态的二氧化锰对水中重金属有强烈的吸附性能^[10],被表层二氧化锰微孔吸附的 Pb^{2+} 传递到沸石微孔中进行离子交换,进一步去除水样中的 Pb^{2+} 。沸石经二氧化锰改性后可以极大地提高其与溶液中 Pb^{2+} 之间的亲和力,从而提高沸石对水样中 Pb^{2+} 的吸附能力。

2.2 改性沸石对铅的吸附速率的影响 配制水样铅浓度为200 μg/L,按“1.3.2.2”所述的方法进行试验,试验结果如图2。

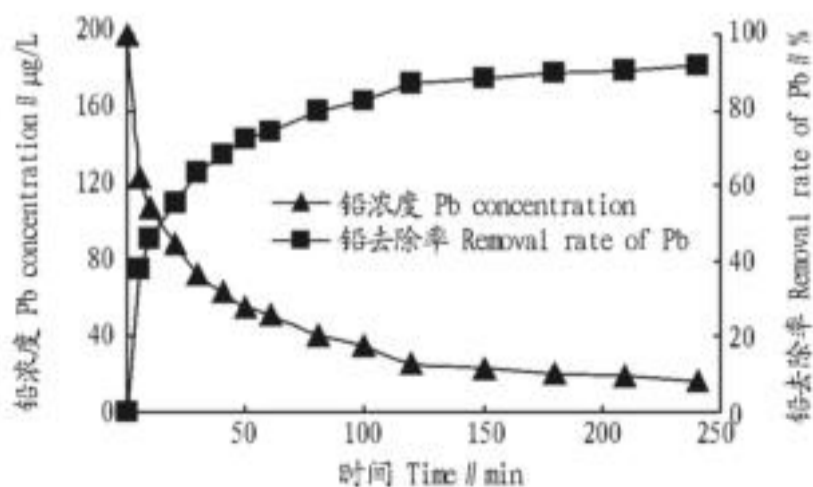


图2 吸附时间对 MnO_2 改性沸石去除铅效果的影响

Fig.2 Influence of adsorption time on Pb removal by MnO_2 modified zeolite

吸附速率曲线上,对应于每一时刻 t 的 dc/dt ,即为每一时刻的吸附速率。动力学曲线表明, dc/dt 值随着时间的推移而逐渐减少,最后达到平衡时 dc/dt 值趋近于零。由图

2 可见,二氧化锰改性沸石对 Pb^{2+} 的吸附速度很快,在沸石投加量为1 g/L 的条件下,吸附时间为60 min 时对 Pb^{2+} 的吸附量已达饱和吸附容量的80% 以上(吸附60 min 时铅的去除率为74.58%,而吸附240 min 时铅的去除率为91.94%)。故选用二氧化锰改性沸石去除水中铅在动力学上是可行的,综合考虑经济因素,可将接触反应时间控制在60 min 以内。

2.3 pH 值对改性沸石去除铅效果的影响 用5 mol/L 的HCl 和NaOH 调节模拟水样的pH 值,按“1.3.2.3”所述方法进行试验,试验所获得的 Pb^{2+} 去除效率曲线如图3 所示。

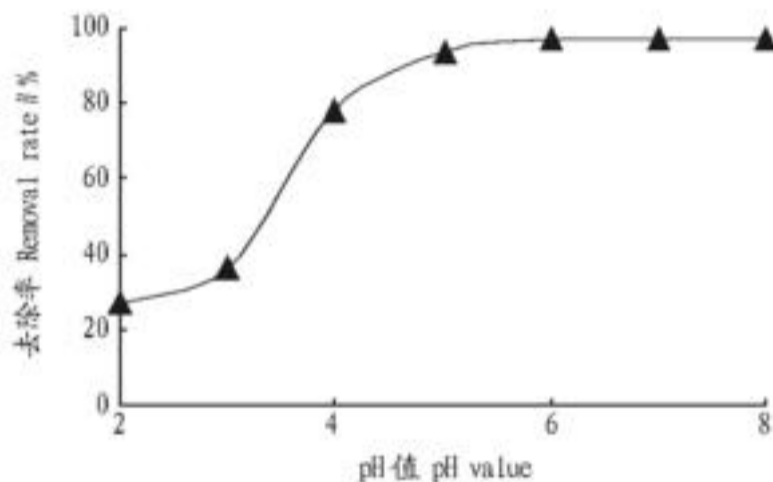


图3 pH 值对 MnO_2 改性沸石去除铅效果的影响

Fig.3 Influence of pH value on Pb removal effect by MnO_2 modified zeolite

由图3 可见,pH 值对 MnO_2 改性沸石去除铅的性能有很大影响,低pH 值不利于铅的去除,原因是在低pH 值的条件下,溶液中存在大量的 H^+ ,在离子交换过程中和 Pb^{2+} 有强烈的竞争关系,从而使水样中铅的平衡浓度大大升高,即平衡溶液中铅去除率急剧下降。随着pH 值的增大,铅的去除率有了显著的提高,在pH=7 时,去除率达到最高,为97.51%。当pH 值继续升高时,去除率有了轻微的下降,其原因是反应溶液中生成了少量的 $Pb(OH)_2$ 沉淀,不利于离子交换的进行。

2.4 干扰离子强度对改性沸石去除铅效果的影响 在模拟水样中加入一定浓度的KCl 或 $CaCl_2$,按“1.3.2.3”进行试验,试验结果如图4。

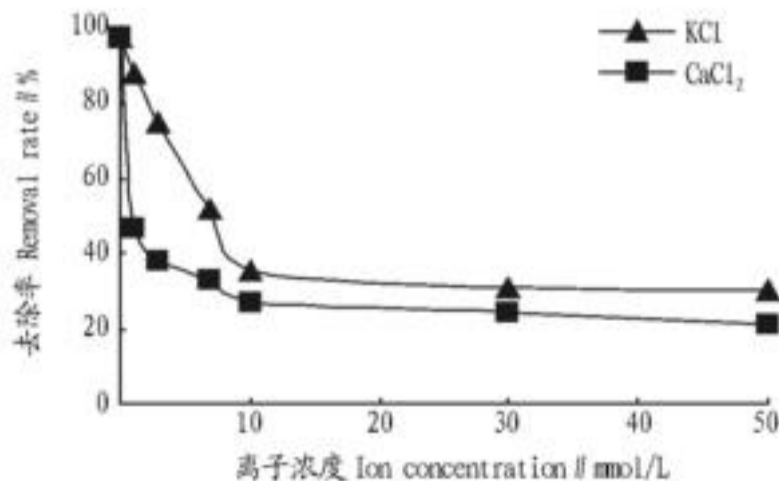


图4 干扰离子强度对 MnO_2 改性沸石去除铅效果的影响

Fig.4 Influence of interfering ionic concentration on Pb removal effect by MnO_2 modified zeolite

由图4 可见,干扰离子强度对 MnO_2 改性沸石去除铅的效果有很大影响,随着干扰离子浓度的升高,铅的去除效率出现了显著下降,去除率由最高时的98.08% 降至最低时的21.37%。其原因是高浓度的干扰离子浓度梯度大,其与

改性沸石之间的结合力就大,对铅离子的离子交换过程产生强烈影响。同时由 KCl 和 $CaCl_2$ 的曲线比较可知,在相同浓度的干扰离子条件下,二价 Ca^{2+} 的干扰作用明显比一价 K^+ 强,其原因是高价态的干扰离子与改性沸石的亲和力较低价态离子的更强。

2.5 竞争吸附离子对改性沸石去除铅效果的影响 在模拟水样中加入一定浓度的 NH_4^+ 或 Cu^{2+} ,按“1.3.2.3”进行试验,试验结果如图5。

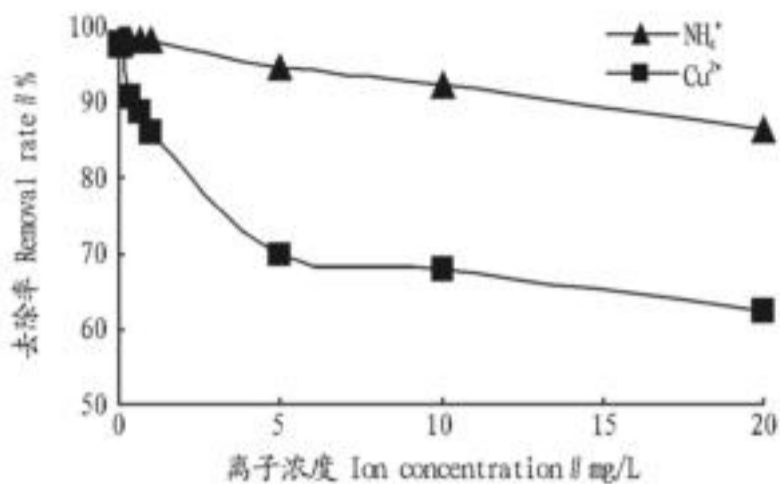
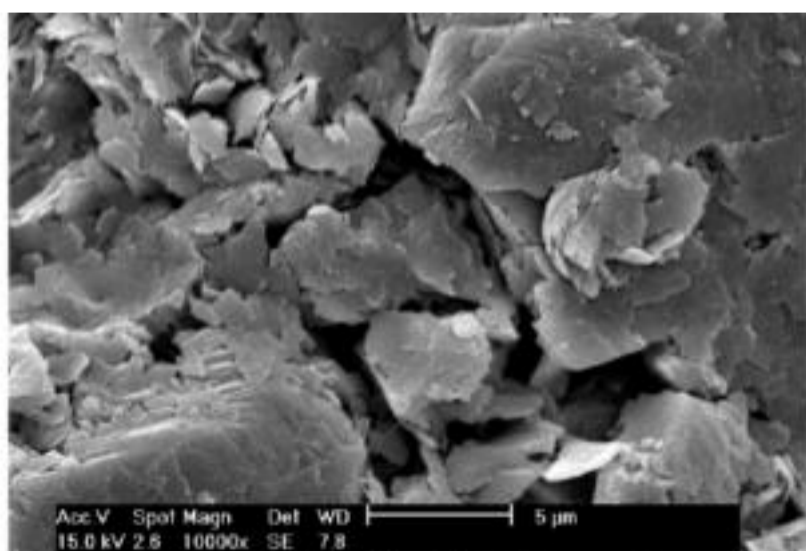


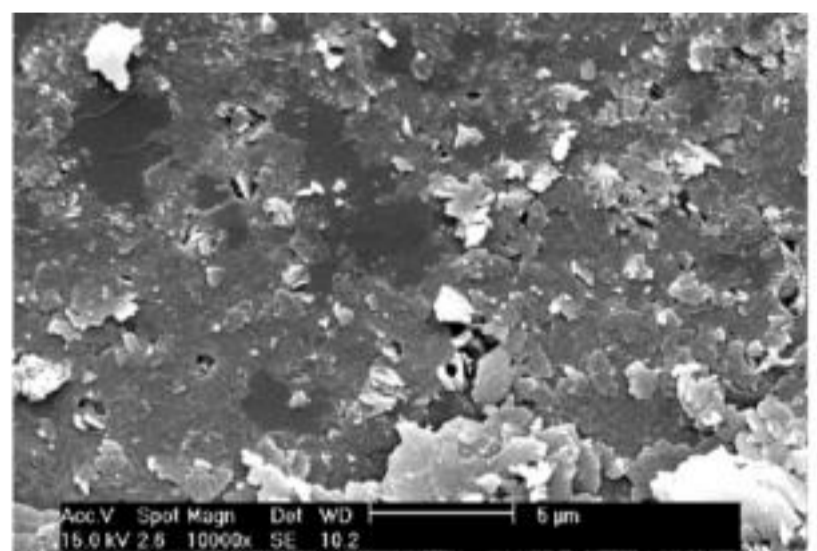
图5 竞争离子对 MnO_2 改性沸石去除铅效果的影响

Fig.5 Influence of competing ions on Pb removal effect by MnO_2 modified zeolite

由图5可见,金属竞争离子 Cu^{2+} 对改性沸石去除铅的性能有很大的影响,随着 Cu^{2+} 浓度的增大,铅的去除率出现了显著的下降,由原来的98.08%降至62.15%。与竞争离子 Cu^{2+} 相比, NH_4^+ 对二氧化锰改性沸石去除铅的影响相对较小,随着 NH_4^+ 浓度的升高,铅的去除率仍保持在86%以上,且当 NH_4^+ 浓度较低时,去除率出现了较小的提高,其原因是 NH_4^+ 能够改善沸石的微孔结构。同时,当竞争离子浓度和 Pb^{2+} 浓度相当时, Pb^{2+} 可保持很高的去除率,达95%以上,



a 天然沸石 Natural zeolite



b 二氧化锰改性沸石 MnO_2 -modified zeolite

图7 沸石改性前后的扫描电镜照片(放大10000倍)

Fig.7 The scanning electron microscope of zeolite before and after modification (×10 000)

3 结论

综合以上研究,对二氧化锰改性沸石去除铅可得出以下结论:

(1) 用 MnO_2 改性处理沸石能明显提高沸石的静态平衡吸附量,提高沸石对水中铅离子的去除效果。

(2) MnO_2 改性沸石吸附水中 Pb^{2+} 的速度较快,在吸附60 min 以后,可达饱和吸附量的80%以上。

这说明 MnO_2 改性沸石对 Pb^{2+} 的离子交换性能比 Cu^{2+} 和 NH_4^+ 强。

2.6 有机物对改性沸石去除铅效果的影响 该试验以腐殖酸(HA)代表有机物,在模拟水样中加入一定浓度的HA,按“1.3.2.3”进行试验,试验结果如图6。

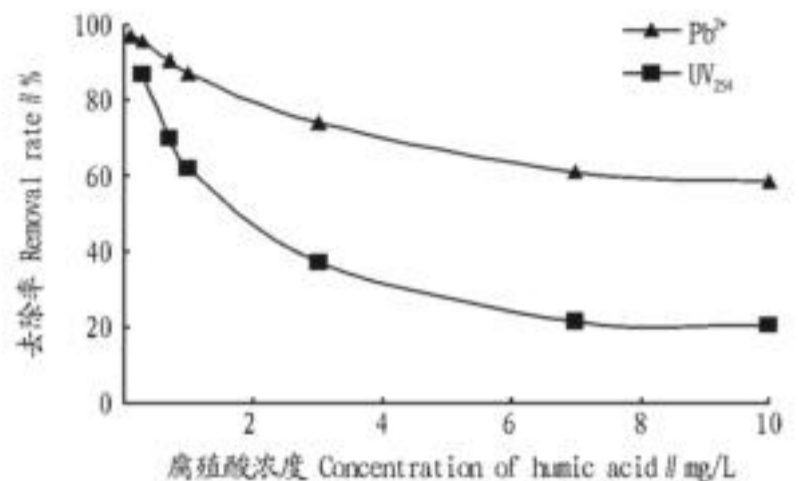


图6 有机物对 MnO_2 改性沸石去除铅效果的影响

Fig.6 Influence of organic matter on Pb removal effect by MnO_2 modified zeolite

由图6可见,有机物的加入对铅的去除有很大影响,随着HA浓度的升高,铅的去除率出现了明显的下降,由未加前的98.08%降至10 ng/L时的58.45%;但当HA和铅浓度同为300 $\mu g/L$ 时,铅仍可保持很高的去除率,维持在95.37%。同时改性沸石对水样中加入的有机物也有很强的吸附作用,在HA浓度为1 ng/L时,对 UV_{254} 的去除率可达60%以上;而当HA浓度升高至10 ng/L时,对 UV_{254} 去除率降至很低,只有20.41%,其原因是由于加入水样中的沸石已经达到吸附饱和的状态。

2.7 改性沸石表面电镜分析 由图7可见,经过改性的沸石表面明显附有一层二氧化锰涂层,说明该试验的改性方法能够成功地将二氧化锰附着在天然沸石上。

(3) 水的pH值对 MnO_2 改性沸石去除铅有很大影响,酸性环境不利于铅的去除,在pH值为2时去除率只有20%,在pH值为7时,去除率最高,达97.51%。

(4) 干扰离子、竞争离子、有机物会影响 MnO_2 改性沸石对铅的去除率,当干扰离子、竞争离子、有机物浓度和水中铅浓度相当时,影响很小;反之,当浓度很高时,影响很大,可以

(下转第7161页)

表5 居巢区畜禽粪便猪粪当量负荷量

Table 5 The equivalence load of swine dung in Juchao District

辖区 Regions	猪粪当量 t/年 Equivalence of swine dung	农田面积 hm ² Farmland area	负荷量 t/hm ² Load amount	警报值 R Alarmvalue
苏湾 Suvan	127 215.40	4 372.00	29.10	1.00
栏杆集镇 Langaji Town	62 818.27	4 528.47	13.87	0.50
柘皋镇 Zhengao Town	88 234.41	5 789.33	15.24	0.50
庙岗乡 Miaogang Countryside	58 792.96	3 803.27	15.46	0.50
夏阁镇 Xiage Town	42 665.80	5 116.47	8.34	0.30
中镇 Zhonghan Town	51 098.16	2 732.33	18.70	0.60
炆镇 Tongyang Town	83 583.61	5 122.13	16.32	0.50
黄麓镇 Huanglu Town	57 050.33	3 139.07	18.17	0.60
中庙办事处 Zhongmiao office	13 538.17	419.40	32.28	1.10
银屏镇 Yinping Town	28 210.20	1 827.20	15.44	0.50
散兵镇 Sanbing Town	16 240.84	1 932.53	8.40	0.30
槐林镇 Huailin Town	33 305.17	4 626.67	7.20	0.20
坝镇 Ba Town	63 328.58	2 125.80	29.79	1.00
半汤街道 Bantang street	12 736.23	793.33	16.05	0.50
亚父街道 Yafu street	8 957.00	780.80	11.47	0.40
天河街道 Tianhe street	16 874.09	276.20	61.09	2.00
卧牛山街道 Woniushan street	5 012.36	348.07	14.40	0.50
凤凰山街道 Fenghuangshan street	1 435.84	80.40	17.86	0.60
平均 Mean	-	-	19.40	0.60

注: 警报值 $R =$ 各地畜禽粪便当量负荷量/农田以猪粪当量计的有机肥最大适宜施用量。 $R < 0.40$ 时对环境不构成威胁; $0.40 < R < 0.70$ 时对环境稍有威胁; $0.70 < R < 1.00$ 时对环境构成威胁; $1.00 < R < 1.50$ 时对环境构成较严重影响; $R > 1.50$ 时对环境构成严重影响。

Note: The alarm value (R) = the equivalence load of livestock and poultry dung in different regions (q) / the maximum fertilizer amount of organic manure in the farmland calculated by swine dung; $R < 0.40$ stands for no threaten to the environment; $0.40 < R < 0.70$ stands for slight threaten to the environment; $0.70 < R < 1.00$ stands for threaten to the environment; $1.00 < R < 1.50$ stands for comparatively serious threaten to the environment; $R > 1.50$ stands for serious threaten to the environment.

(上接第7158页)

使去除率从原来的98.08%降至最低30%左右。

参考文献

- [1] INGLEZAKIS V J, LOZIDOU M D, GRIGORPOULOU H P. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Gd^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite[J]. *Water Research*, 2002, 36: 2784 - 2792.
- [2] DOMENICO CAPUTO, FRANCESCO PEPE. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 105: 222 - 231.
- [3] MARINOS A, STYLIANOU, MCHALIS P, et al. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143: 575 - 581.

最大理论适宜量^[8]。分析居巢区土地负荷畜禽粪便的情况, 可以得出该区畜禽粪便土地负荷平均警报值(R)为0.60(表5), 这一水平值远高于全国警报值(0.49)^[8,10]。其中苏湾镇、中庙街道、坝镇和天河街道的畜禽粪便土地负荷警报值均高于1.00, 即畜禽粪便已对当地环境造成了严重威胁。根据畜禽粪便土地负荷警报值分级, 可看出居巢区总体的畜禽粪便土地负荷警报值已体现出较严重的环境胁迫水平, 这也反应了目前该区的养殖规模已超过其农业用地的消纳能力。由于居巢区与巢湖的特殊地理位置, 其畜禽粪便对巢湖流域的污染状况尤显重要, 特别是随着畜禽养殖量的逐年增加和农用化肥的大量使用, 畜禽粪便对巢湖流域环境造成的污染更为严重。

3 结论

居巢区规模化畜禽养殖场主要在人口比较集中、水系比较发达的乡镇和街道。全区畜禽粪便负荷平均值为0.60, 超出全国的警戒水平, 表明该区的畜禽养殖规模已经超出该区的承载能力。而苏湾镇、中庙街道、坝镇和天河街道的畜禽粪便土地负荷警报值均高于1.00, 即畜禽粪便已经对巢湖流域的环境造成了严重威胁。为更好地保护巢湖流域不受更大污染, 应对该流域畜禽粪便污染加以管理控制, 以实现该流域畜牧业的健康发展。

参考文献

- [1] 周鑫, 王心源. 巢湖流域水污染防治研究[J]. *资源开发与市场*, 2007, 23(9): 841 - 842.
- [2] 孙景. 巢湖污染现状及其治理措施[J]. *资源开发与市场*, 2008, 24(3): 256 - 258.
- [3] 余秋梅, 印士勇, 周良伟. 巢湖水环境质量现状分级[J]. *人民长江*, 2001, 32(7): 29 - 30.
- [4] 徐宏军, 管卫东. 居巢区农业面源污染现状及对策建议[J]. *安徽农学通报*, 2006, 12(7): 58 - 59.
- [5] 张绪美, 董元华, 王辉, 等. 中国畜禽养殖结构及其粪便N污染负荷特征分析[J]. *环境科学*, 2007, 28(6): 1311 - 1318.
- [6] 张玉珍, 洪华生, 曾悦, 等. 九龙江流域畜禽养殖业的生态环境问题及防治对策探讨[J]. *重庆环境科学*, 2003, 25(7): 29 - 34.
- [7] 王凌, 岳平. 海南省畜禽养殖布局与土地承载负荷研究[J]. *安徽农业科学*, 2008, 36(21): 9248 - 9250, 9265.
- [8] 张景书, 梁伟鹏, 万云兵, 等. 南海区畜禽养殖污染现状及防治对策[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(1): 108 - 110.
- [9] 刘红艳. 河北省畜禽粪便负荷与警报分级[J]. *农业环境与发展*, 2007(1): 75 - 77.
- [10] 刘波, 张春雨, 赖宪明, 等. 利用生物菌剂处理畜禽粪便生产有机肥料技术的研究[J]. *黑龙江畜牧兽医*, 2007(10): 102 - 103.

[4] 马军, 梁咏梅, 刘伟. 预投加高铁酸盐强化混凝去除原水中的铅、镉[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(7): 48 - 50.

[5] 梁咏梅, 刘伟, 马军. pH和腐殖酸对高铁酸盐去除水中铅、镉的影响[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2003, 35(5): 545 - 548.

[6] 马军, 余敏, 刘伟. 高锰酸钾预处理去除饮用水中微量铅性能研究[J]. *哈尔滨建筑大学学报*, 2000, 33(3): 35 - 38.

[7] 李清雪, 梁晓, 李曼. 反渗透膜截留二级出水中重金属离子试验研究[J]. *山西建筑*, 2008, 34(7): 5 - 6.

[8] 李霞, 李凤亭, 张冰如. 生物吸附法去除水中重金属离子[J]. *工业水处理*, 2004, 24(3): 1 - 4.

[9] 沈杰, 张朝晖, 周晓云, 等. 生物法去除水中重金属离子的研究[J]. *水处理技术*, 2005, 31(3): 5 - 8.

[10] 王申. 锰钾矿物的合成表征及其对重金属废水的吸附研究[D]. 上海: 同济大学, 2005.