

高锰酸钾强化三氯化铁共沉降法去除亚砷酸盐的效能与机理

刘锐平¹, 李星², 夏圣骥¹, 武荣成³, 李圭白¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100022; 3. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要:研究了不同水质条件下 KMnO_4 强化 FeCl_3 共沉降去除亚砷酸盐[As(III)]的效能与机理. 考察了 pH 值、天然有机物(NOM)等因素对 As 去除效能的影响. 结果表明, 投加 KMnO_4 显著提高了 FeCl_3 共沉降除砷(FCP)工艺对 As(III) 的去除效能. 随着 Fe(III) 投量由 2.0 mg/L 增大到 8.0 mg/L, 对于 FCP 工艺, As 去除率由 41.3% 提高到 75.4%; 而对于 KMnO_4 - FeCl_3 共沉降除砷(POFCP)工艺, As 去除率则由 61.2% 提高至 99.3%. FCP 及 POFCP 工艺对 As 的去除率均随着 pH 值的升高而升高; 与 FCP 工艺比较, pH 值对 POFCP 工艺除 As 效果影响较小; NOM 降低了 FCP 工艺对 As 的去除率, 而对 POFCP 工艺无明显影响. KMnO_4 的氧化作用是强化 As(III) 去除效能的主要因素, 而 KMnO_4 的还原产物水合 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 对 As(III) 也具有一定的去除能力. POFCP 工艺是强化去除水中 As(III) , 以保障安全饮用水供给的有效方法.

关键词:高锰酸钾; 三氯化铁; 共沉降; 砷

中图分类号: TU991.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)01-0072-04

Effectiveness and Mechanism of Permanganate Enhancing Arsenite Co Precipitation with Ferric Chloride

LIU Ruiping¹, LI Xing², XIA Shengji¹, WU Rongcheng³, LI Guibai¹

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. College of Civil Engineering & Architecture, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The effectiveness and mechanism of permanganate enhancing arsenite (As(III)) co-precipitation with ferric chloride is investigated. Effects of parameters such as pH, natural organic matter (NOM) on As removal are studied. Permanganate significantly enhances As(III) removal for ferric co-precipitation (FCP) process. With Fe(III) dosage increasing from 2 mg/L to 8 mg/L, As removal increased from 41.3% to 75.4% for FCP process; for permanganate oxidation-ferric co-precipitation (POFCP) process, however, corresponsive As removal increased from 61.2% to 99.3%. As removal increased with higher pH for both processes; comparing to FCP process, pH had less effects on As removal for POFCP process; the presence of NOM reduced As removal for FCP process whereas no obvious reduction was observed for POFCP process. Permanganate oxidizing As(III) to As(V) is the main course for enhancing As(III) removal; furthermore, products of permanganate reduction, hydrous $\text{MnO}_2(\text{s})$, also contribute to removing As. POFCP process exhibits good potential of removing As(III) to assure chemical safety of drinking water.

Key words: permanganate; ferric chloride; co-precipitation; arsenic

天然水体中 As 主要以亚砷酸盐[As(III)]及砷酸盐[As(V)]形式存在. 与 As(V) 比较, As(III) 对土壤、沉积物及金属氧化物等亲和力较差^[1]. 因此, 目前较为成熟的去除水中 As 的方法, 如沉降及共沉降^[2,3]、吸附^[4]、超滤^[5]、离子交换^[6]等对 As(V) 去除效果较好, 对 As(III) 则较差. 因此, 将 As(III) 氧化为 As(V) 是强化 As 去除的有效途径^[7].

KMnO_4 以其能有效地除 Fe、除 Mn、除臭味等而被应用于饮用水处理中. 与 O_3 、 Cl_2 和 ClO_2 等相比, KMnO_4 具有不产生消毒副产物、使用经济方便等优点. 此外, KMnO_4 还原产物水合 MnO_2 具有优

良的去除水中污染物(如 NOM、重金属等)的能力^[8,9]. 利用 KMnO_4 的氧化能力和 MnO_2 的吸附性能强化现行的共沉降除 As 工艺, 可望获得较好效果, 但尚未见这方面报道.

本研究主要考察了 KMnO_4 对 FeCl_3 去除 As(III) 效能的影响, 同时对 KMnO_4 的作用机理也作了探讨.

收稿日期: 2003-12-15; 修订日期: 2004-03-26

基金项目: 国家 863 计划重大科技专项课题(2002AA601140)

作者简介: 刘锐平(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为安全饮用水保障技术和环境微界面过程.

1 实验材料与方法

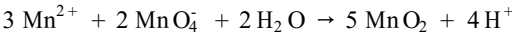
1.1 实验试剂

FeCl_3 溶液为实验前配制,并滴加少量 HCl (优级纯)以防止 Fe^{3+} 水解. NaAsO_2 储备液每 10 d 配制一次.腐殖酸采用市售腐殖酸(化学纯,天津).其它所用试剂均为分析纯.

1.2 实验过程

反应在空气浴恒温摇床中进行(转速 125 r/min, 温度 $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$),反应时间为 40 min.动力学实验结果表明反应已达到平衡(结果未给出).事实上, As(V) 与 FeCl_3 的共沉降反应在数 min 内即可完成^[10].体系中加入 $1.0\text{ mmol/L NaHCO}_3$ 以保证水中具有一定碱度及离子强度. HCO_3^- 在广谱 pH 值范围内对 As 去除无明显影响^[11].用 NaOH 及 HCl 进行 pH 调节,对平衡 pH 值也作了测定.

水合 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 由等当量 MnCl_2 和 KMnO_4 反应生成,反应条件同上.反应式为:



其中, As(III) 及体系背景电解质 NaHCO_3 均为预先投加.

1.3 分析方法

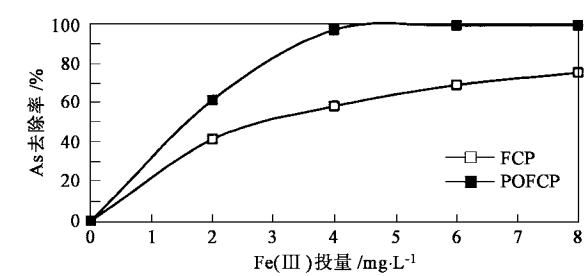
处理后水样经由 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤后, As 浓度采用硼氢化钾还原-原子荧光分光光度法测定,每测定 10 个样品后对原子荧光分光光度计(AF-610A)进行单点校正. Fe 浓度由原子吸收分光光度计(Z-6100)测得.总有机碳(TOC)采用紫外-过硫酸盐氧化法由总有机碳分析仪(Phoenix 8000)进行测定.

2 结果与讨论

2.1 投加 KMnO_4 强化除砷的效能

图 1 显示了 $1.0\text{ mmol/L NaHCO}_3$ 体系中(pH7.4)投加 KMnO_4 对 FeCl_3 共沉降除 As(III) 效果的影响.为保证 As(III) 完全氧化, KMnO_4 投量为 As(III) 当量的 1.15 倍.可以看出, 2 种工艺对 As 的去除率均随 Fe(III) 投量增大而增加,投加 KMnO_4 后 As 去除率显著提高.当 FeCl_3 投量由 2.0 mg/L (以 Fe(III) 计,下同)增大到 8.0 mg/L 时,对于 FCP 工艺, As 去除率由 41.3 % 提高到 75.4 %;而对于 POFCP 工艺, As 去除率则相应地由 61.2 % 提高至 99.3 %.总体上 POFCP 工艺的 As 去除率较 FCP 工艺高数 10 个百分点,这说明投加 KMnO_4 对 As 的

去除有明显促进作用.



(pH 7.4 ,初始 As 浓度为 $634\text{ }\mu\text{g/L}$)

图 1 FCP 工艺与 POFCP 工艺对 As 去除效果对比

Fig.1 Comparison of As removal between FCP and POFCP processes(pH7.4 ,Initial As = $634\text{ }\mu\text{g/L}$)

POFCP 工艺的强化 As 去除效能首先是由于 KMnO_4 能将 As(III) 氧化为 As(V) . KMnO_4 作为一种强氧化剂,能有效地将 As(III) 氧化为对 Fe(OH)_3 更具亲和力的 As(V) ,从而促进了 As 的去除.

其次, KMnO_4 的还原产物水合 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 也具有一定除砷能力.图 2 给出了未投加 FeCl_3 时,由等当量 Mn^{2+} 与 MnO_4^- 反应生成的水合 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 对 As(III) 的去除效能(pH7.0).可以看出,随着 MnO_2 投量由 1.0 mg/L 增大到 25.0 mg/L , As 去除率由 20 % 提高到 70 %.此结果表明水合 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 确实能去除 As.事实上, Fe、Al、Mn 等元素的金属氧化物对 As 具有优良的吸附去除性能^[2,3,7].另一方面,图 1 POFCP 工艺中 KMnO_4 投量为 1.15 mg/L ,还原生成的水合 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 则仅为 0.63 mg/L .由图 2 得出该水合 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 投量仅能去除将近 $75\text{ }\mu\text{g/L}$ As,远低于图 1 中 POFCP 工艺的除 As 效果.因此,水合 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 对 As 的去除在 POFCP 除 As 工艺中是次要的.

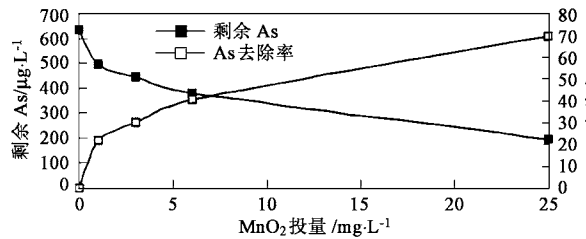
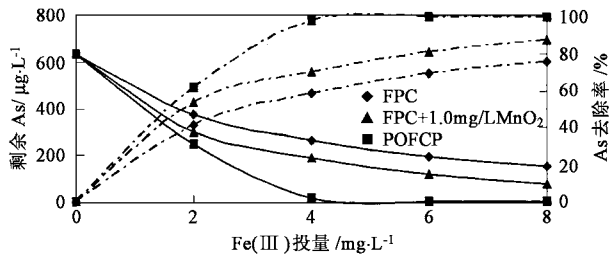


图 2 水合 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 对 As 去除效能(pH7.0)

Fig.2 Effectiveness of removing As for hydrous $\text{MnO}_2(\text{s})$ (pH7.0)

为了进一步探讨 KMnO_4 在 POFCP 工艺中的作用机理,将 POFCP 工艺除 As 效能与 FCP 及水合 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 吸附除 As 效能之和进行对比(图 3).结果

表明,POFCP 工艺除 As 效能远高于后两者除 As 效能之和.例如,当 Fe(III) 投量为 4.0 mg/L 时,两工艺除 As 效果相加,其剩余 As 仍高达 190.0 μ g/L;而对于 POFCP 工艺,剩余 As 仅为 19.5 μ g/L.可以看出,KMnO₄ 与 FeCl₃ 在 POFCP 工艺除 As 过程中具有协同作用,KMnO₄ 将 As(III) 氧化为 As(V) 是强化 FCP 工艺除砷效能的主要因素.



(pH6.1, 点划线表示相应 As 去除率)
图 3 POFCP 工艺除 As 效果与 FCP 工艺
及 MnO₂ 吸附除 As 效果之和对比

Fig.3 As removal comparison between POFCP and combined effectiveness of FCP and MnO₂(s) adsorption(pH6.1)

2.2 不同 pH 值条件下 As 的去除效果对比

pH 值对不同工艺除 As 效果的影响有过不少研究.Manning 和 Goldberg 在考察 As 在 Fe、Al 氧化物及粘土矿物表面的吸附行为时发现:体系 pH 值在 8.5 附近时 As(III) 出现最大吸附;对于 As(V), 其最大吸附则出现在较低 pH 范围^[12,13].Meng 等人在研究 As(V) 与 FeCl₃ 共沉降行为时发现,随着 pH 值由 6.0 升高至 10.0,As(V) 去除率由 95 %降至将近 0^[11].可以看出,pH 值对 As 去除效果有显著影响,对于不同存在形式的 As,其影响规律并不相同.

本研究结果如图 4 所示.随着 pH 值由 3.8 升高至 7.4,FCP 及 POFCP 工艺对 As 的去除率均升高;pH 值变化对 FCP 工艺除 As 效果的影响较大,而对 POFCP 工艺影响较小.例如,Fe(III) 投量为 6.0 mg/L 时,随着 pH 值由 3.8 升至 9.2,FCP 工艺的 As 去除率由 15.6 %升高至 70.8 %,As 去除率相差 3.5 倍;而 POFCP 工艺的 As 去除率则由 73.0 %提高至 98.6 %,As 去除率仅相差 0.36 倍.

上述结果解释如下.首先,pH 值影响了 Fe³⁺ 水解程度,pH 值越高,Fe³⁺ 水解越彻底.实验中对残留 Fe 进行了测定,结果表明,随着 pH 值升高,残留 Fe 浓度显著降低.例如,pH 值为 3.8 时,FCP 工艺(Fe(III) 投量为 6.0 mg/L) 的残留 Fe 高达 5.2

mg/L;而 pH 为 9.2 时,残留 Fe 未能检出.Fe³⁺ 水解程度增强,水解生成的 Fe(OH)₃ 将随之增加,进而提供更多吸附位,促进了 As 的去除.因此,pH 值升高,FCP 及 POFCP 工艺对 As 的去除率也升高.

其次,对于 POFCP 工艺,KMnO₄ 和 As(III) 反应可能生成与 As(III) 及 As(V) 性质不同的 As 与 MnO₂(s) 的配合体,pH 值对其去除的影响规律可能与 As(III) 及 As(V) 均不相同.事实上,Manning 等人深入研究了 As(III) 在合成 MnO₂(s) 表面的氧化及其产物 As(V) 在 MnO₂(s) 表面的吸附行为,并提出了可能的 As(V)-MnO₂ 配合体模型^[14].尽管本研究未就此作进一步探讨,但考虑到 KMnO₄ 与 As(III) 反应是分子水平上的均相反应,因此仍可认为反应产物 MnO₂(s) 和 As(V) 有可能形成 As(V)-MnO₂ 配合体.随着 pH 值升高,As(V)-MnO₂ 配合体^[14]电负性增强,而 Fe(OH)₃ 电负性则相应降低.因此,pH 值升高将使二者之间静电引力增强,促进 As(V)-MnO₂ 配合体与 Fe(OH)₃ 的共沉降,进而提高 As 去除率.

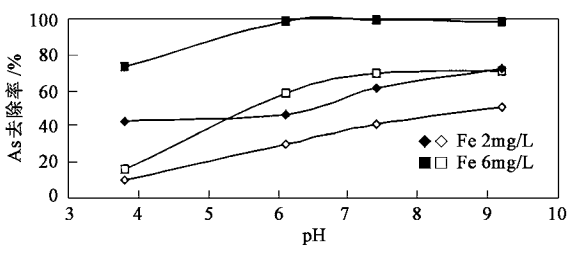


图 4 pH 值对 FCP(空心图标)及 POFCP
(实心图标)工艺除 As 效果对比

Fig.4 Effects of pH on As removal for both FCP and POFCP processes

2.3 天然有机物(NOM)存在下对 As 的去除效果对比

NOM 因含有诸如羧基、酚羟基等基团而影响 As 的吸附特性及其地球化学行为^[15,16].本研究采用市售腐殖酸模拟天然有机物考察其对 As 去除效果的影响.

图 5 表明,FCP 工艺中 NOM 的存在明显降低了 FCP 工艺对 As 的去除率;而对 POFCP 工艺除 As 效果影响并不显著.例如,当水中分别存在 4.5 mg/L 及 9.0 mg/L 腐殖酸(以 TOC 计,下同)时,对于 FCP 工艺,As 去除率由 67.7 %依次降低至 60.7 %及 50.8 %(Fe(III) 投量为 8.0 mg/L);而对于 POFCP 工艺,As 去除率始终保持为接近 100 %.

前人研究发现,腐殖酸能吸附于金属氧化物表面而减少表面吸附位,进而影响 As 的去除^[16].本研

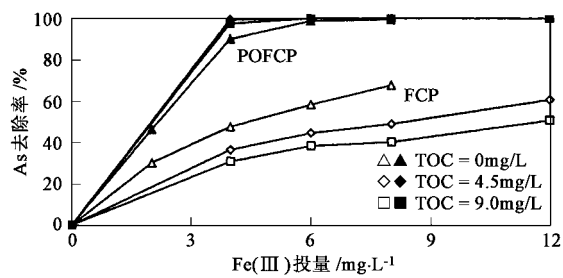


图 5 腐殖酸对 FCP 及 POFCP 工艺除 As 效果影响

Fig.5 Effects of humic acid on As removal for both FCP and POFCP process

究中腐殖酸对 FCP 及 POFCP 工艺除 As 效果的不同影响可由竞争吸附规律进行解释.当 As 以与 Fe(OH)₃ 亲和力较弱的 As(III) 形式存在时,腐殖酸与 As(III) 发生竞争吸附,减少了表面吸附位,进而降低了 As 的去除.因此,FCP 工艺中腐殖酸的存在显著降低了 As 去除率.对于 POFCP 工艺,As(III) 被氧化为与 Fe(OH)₃ 具有较强亲和力的 As(V) 或 As(V)-MnO₂ 配合体,腐殖酸在竞争吸附中并不占据优势,从而对 As 去除的影响较小.因此,POFCP 工艺中腐殖酸的存在对 As 去除无明显影响.

值得指出的是,不同腐殖酸所表现出的吸附特性并不相同,有必要采用其它腐殖酸进行实验以全面考察 NOM 对 As 去除效能的影响.

3 结论

(1) 投加 KMnO₄ 显著提高了 FCP 工艺对 As(III) 的去除效能;KMnO₄ 的氧化作用是强化 As(III) 去除的主要因素,而 KMnO₄ 的还原产物水合 MnO₂ 对 As(III) 也具有一定的去除能力;

(2) FCP 及 POFCP 工艺对 As 的去除率均随 pH 值升高而升高,pH 值变化对 FCP 工艺除 As 效果的影响较大,而对 POFCP 工艺影响较小;天然有机物降低了 FCP 工艺对 As 的去除,而对 POFCP 工艺无明显影响;POFCP 工艺在不同水质条件下均表现出良好的除 As 效能,是强化去除水中 As(III),保障安全饮用水供给的有效方法.

致谢:衷心感谢中国科学院生态环境研究中心曲久辉研究员对本研究工作的支持,感谢环境水质学国家重点实验室水质净化研究组和分析仪器组各位老师和同学在实验过程中给予的帮助.

参考文献:

[1] Masscheleyn PH, Delaune RD, William HPJ. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contam-

nated soil [J]. Environ. Sci. Technol., 1991, 25(8): 1414 ~ 1419.

[2] Meng XG, Korfiatis GP, Christodoulatos C, Bang S. Treatment of arsenic in Bangladesh well water using a household coprecipitation and filtration system [J]. Wat. Res., 2001, 35(12): 2805 ~ 2810.

[3] Gregor J. Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking water treatment [J]. Wat. Res., 2001, 35(7): 1659 ~ 1664.

[4] Munoz JA, Gonzalo A, Valiente M. Arsenic adsorption by Fe(III)-loaded open-celled cellulose sponge: Thermodynamic and selectivity aspects [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(15): 3405 ~ 3411.

[5] Philip B, Gary A. Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water [J]. Desalination, 1998, 117: 1 ~ 10.

[6] Vagliasindi FGA, Benjamin MM. Arsenic removal in fresh and non-preloaded ion exchange packed bed adsorption reactors [J]. Wat. Sci. Technol., 1998, 38(6): 337 ~ 343.

[7] Borho M, Wilderer P. Optimized removal of arsenic(III) by adaptation of oxidation and precipitation processes to the filtration step [J]. Wat. Sci. Technol., 1996, 34(9): 25 ~ 31.

[8] Colthurst JM, Singer PC. Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption [J]. J. AWWA, 1982, 74: 78 ~ 83.

[9] Posselt HS, Anderson FJ, Walter J. Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide [J]. Environ. Sci. Technol., 1968, 2(12): 1087 ~ 1093.

[10] Fuller CC, Davis JA, Waychunas GA. Surface chemistry of ferrihydrite: part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation [J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 1993, 57: 2271 ~ 2282.

[11] Meng XG, Bang S, Korfiatis GP. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride [J]. Wat. Res., 2000, 34(4): 1255 ~ 1261.

[12] Manning BA, Goldberg S. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite [J]. Clay Clay Mineral., 1996, 44: 609 ~ 623.

[13] Manning BA, Goldberg S. Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface [J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(7): 2005 ~ 2011.

[14] Manning BA, Fendorf SE, Benjamin B, Donald LS. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(5): 976 ~ 981.

[15] Saada A, Breeze D, Crouzet C, Cornu S, Baranger P. Adsorption of arsenic(V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes: Role of humic acid nitrogen groups [J]. Chemosphere, 2003, 51(8): 757 ~ 763.

[16] Redman AD, Macalady DL, Ahmann D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(13): 2889 ~ 2896.