

重金属 Pb(II) 污染原水的应急处理工艺研究

楚文海¹, 高乃云^{1*}, 姚娟娟¹, 尚亚波², 秦祖群²

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 镇江市自来水公司, 镇江 212001)

摘要:采用 2 种常用混凝剂——聚合硫酸铁(PFS)和聚合氯化铝(PACl), 以水中 Pb(II) 浓度突增为背景, 研究了混凝剂投加量、目标物初始浓度以及调节 pH 值和高锰酸钾(KMnO₄)预氧化等措施对混凝除 Pb(II) 效果的影响, 同时比较了粉末活性炭(PAC)吸附 + 混凝和硅藻土吸附 + 混凝等工艺对 Pb(II) 的去除效果. 结果表明, 单独投加混凝剂时, 投加 PFS 对 Pb(II) 的去除效果优于投加 PACl. 2 种混凝剂的投加量为 10 mg/L 时, 对 Pb(II) 的去除效果基本达到最好水平, 并且 Pb(II) 初始浓度对混凝效果影响最小. 在此投加量下调节 pH 值到 9, 2 种混凝剂对应 Pb(II) 的去除率都在 95% 以上. KMnO₄ 预氧化只在以 PACl 为混凝剂时对除 Pb(II) 起到一定促进作用. 以 PFS 为混凝剂时, 投加 10 mg/L 的 PAC 或投加 25 mg/L 的硅藻土会取得相同的除 Pb(II) 效果, 即水中 Pb(II) 浓度从 402 μg/L 降至 10 μg/L 以下; 而混凝剂为 PACl 时, 活性炭投加量为 20 mg/L 或硅藻土投加量为 50 mg/L 时, 水中剩余 Pb(II) 的浓度也可以达标; 通过硅藻土与 KMnO₄ 联用试验发现, 高锰酸钾氧化会削弱硅藻土对 Pb(II) 的吸附作用. 综合考虑得出, 硅藻土吸附 + 混凝才是原水应急除 Pb(II) 简单、经济和有效的方法.

关键词: 重金属 Pb(II); 聚合硫酸铁; 聚合氯化铝; 应急处理; 混凝

中图分类号: X52; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)10-2841-05

Emergent Treatment Process for Raw Water Polluted by Heavy Metal Pb(II)

CHU Wen-hai¹, GAO Nai-yun¹, YAO Juan-juan¹, SHANG Ya-bo², QIN Zhu-qun²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Zhenjiang Water Supply Company, Zhenjiang 212001, China)

Abstract: Based on two common coagulants—polyferric sulfate (PFS) and polyaluminum chloride (PACl), some measurements and processes in the background of Pb(II) concentration sudden increase in water were studied. The removal efficiency of Pb(II) was compared between PAC and diatomite adsorption with coagulation. The effect of coagulant dosage, initial concentration of Pb(II), pH value and KMnO₄ preoxidation on coagulation were investigated. The results showed that using PFS was better than PACl for the removal of Pb(II). The regulating pH value up to 9 could improve the removal efficiency of Pb(II) up to 95% by coagulation under the optimum dosage of coagulant PFS of 10 mg/L. KMnO₄ preoxidation could improve the removal efficacy of Pb(II) by coagulation of PACl only. The Pb(II) removal efficiency of PAC and diatomite adsorption with coagulation were almost equal. Pb(II) concentration could be lowered from 402 μg/L to below 10 μg/L under the condition that dosages of PAC or diatomite were 10 mg/L or 25 mg/L by using PFS. The same effect could be got under the condition that dosages of PAC or diatomite were 20 mg/L or 50 mg/L by using PACl. KMnO₄ and diatomite are dosed at the same time would weaken their function each other. Therefore, diatomite adsorption coupled with coagulation is the simplest and most effective method for removing Pb(II).

Key words: heavy metal Pb(II); poly ferric sulfate (PFS); poly aluminum chloride (PACl); emergent treatment; coagulation

随着社会经济的不断发展, 水污染问题越来越严重, 除了因日常污染物排放引起的水污染外, 因事故引发的突发性水污染也越来越多, 如松花江的硝基苯污染、北江的镉污染等都属于突发性水污染, 对当地的社会经济造成了不小的影响, 威胁着城市的供水安全.

铅作为 3 种重金属 (Pb、Cd、Hg) 环境激素 (environmental hormone) 类物质之一, 长期应用于蓄电池、染料、建筑材料、汽油等众多工业产品中^[1], 广泛存在于水体、大气、土壤等环境中, 威胁着人体健康和生态环境安全^[2,3]. 笔者针对长江镇江段水源地可能发生的重金属污染事故, 选取在工业领域被广泛使用的重金属 Pb(II) 为对象, 基于 2 种常用混凝

剂——聚合硫酸铁(PFS)和聚合氯化铝(PACl), 进行了受典型环境激素类重金属污染原水的应急处理工艺研究.

1 材料与方法

1.1 主要药品与设备

聚合硫酸铁, 聚合氯化铝, 硝酸铅, 煤质粉末活性

收稿日期: 2007-10-27; 修订日期: 2008-01-19

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目 (2006BAJ08B06); 国家高新技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601130, 2004AA649410); 江苏省科技厅社会发展计划项目 (BS006039)

作者简介: 楚文海 (1983 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: feedwater_2007@163.com

* 通讯联系人, E-mail: tjgaonaiyun@126.com

炭(PAC),硅藻土.

Pb(Ⅱ)采用英国 Unicam 公司 SOLAR M 石墨炉原子吸收光谱仪测定,仪器工作条件见表 1.

1.2 原水水质

试验用水为长江原水,试验期间水质见表 2.

1.3 试验方法

表 1 仪器工作条件

Table 1 Working conditions of instrument										
波长 /nm	通带宽度 /nm	氦气流量 /L·min ⁻¹	干燥		灰化		原子化		清除	
			温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s
283.3	0.5	0.2	100	30	800	20	1 200	3	2 500	3

表 2 试验水物化性质

Table 2 Physicochemical characteristics of experimental water				
水温 /℃	浑浊度 /NTU	pH 值	高锰酸盐 指数/mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹
18~35	32.7~81.2	7.17~7.51	1.92~3.20	0.035~0.068

1.3.1 混凝试验

将一定量的混凝剂投加到1 000 mL 水样中,置于六联搅拌机上,首先在 400 r/min 的转速下快速混合 1 min,接着以 90 r/min 搅拌 5 min,然后以 45 r/min 搅拌 10 min,最后静置 30 min,并测定上清液中目标物质的浓度^[4].

1.3.2 PAC/硅藻土吸附试验

将配好的 Pb(Ⅱ)溶液置于六联搅拌机上,在 400 r/min 的转速下快速搅拌 2 h,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤后测定 Pb(Ⅱ)的含量.

1.3.3 预氧化/PAC/硅藻土+混凝试验

先在水样中投加高锰酸钾/PAC/硅藻土,并以 400 r/min 的转速搅拌 20 min,然后投加混凝剂,余下步骤同 1.3.1 节进行搅拌和测定.

为便于比较,试验中混凝剂的量统一按金属离子的质量计算.

2 结果与讨论

2.1 混凝对Pb(Ⅱ)的去除效果

2.1.1 混凝剂投加量的影响

在不同混凝剂投加量下,混凝工艺对原水中 Pb(Ⅱ)的去除效果如图 1 所示.

由图 1 可知,在 Pb(Ⅱ)初始浓度为 402 μg/L 的情况下,混凝剂投加量为 10 mg/L 时,对 Pb(Ⅱ)的去除效果较好.同样的混凝剂剂量条件下,PFS 对 Pb(Ⅱ)的去除效果优于 PACl,主要原因是:Fe(Ⅲ)比 Al(Ⅲ)具有更强的水解、聚合及沉淀能力,充分体现在铁盐和铝盐的水解、聚合和沉淀等一系列平衡常数上,如 Fe(OH)₃ 的溶度积 $K_{sp}=3.2\times10^{-38}$,远小于 Al(OH)₃ 的 $K_{sp}=1.9\times10^{-33}$;此外,从原子结

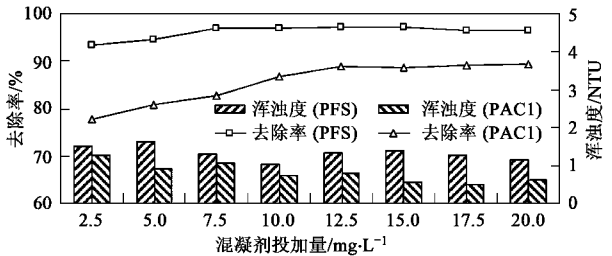


图 1 不同混凝剂投加量对Pb(Ⅱ)和浑浊度的去除效果
Fig.1 Removal effect of Pb(Ⅱ) and turbidity at different dosage of coagulant

构上来说, Al(Ⅲ)离子的电子构型为惰气型,电荷高而体积小,因而变形小,按照软硬酸碱理论它属于硬酸,可与硬配体 OH⁻ 生成电价型配合物. Fe(Ⅲ)离子也属于硬酸,且与 Al(Ⅲ)离子有相同的电荷,但它是过渡金属离子,属非惰气型,具有 3d⁵ 的电子构型,因而变形性强,极化能力显著,与配体发生较强的相互极化,产生牢固的结合^[5,6]. 从而 Fe(OH)₃ 胶体及各种聚合形态对 Pb(Ⅱ)的吸附、包裹和共沉淀能力明显优于 Al(OH)₃ 胶体.

然而从对浑浊度的去除效果来看, PACl 优于 PFS. 原因可能与原水的水质状况有关,具体是哪项水质参数导致了这一差别尚需进一步确定;另外,混凝剂的计量是以金属离子计算,而铝的摩尔质量还不到铁的一半,这样在投加相同质量的 2 种金属离子时,铝盐混凝剂就可以提供较铁盐混凝剂多一倍的金属离子,从而更容易使胶体颗粒脱稳,优化混凝效果,降低静沉后水的浑浊度.

2.1.2 目标物初始浓度的影响

以聚合硫酸铁为混凝剂,分别对初始质量浓度为 ρ₁(101.2 μg/L)、ρ₂(132.5 μg/L)、ρ₃(402.3 μg/L)和 ρ₄(603.8 μg/L)的 Pb(Ⅱ)进行混凝试验,结果见图 2.

当 PFS 投加量在 5~12.5 mg/L 时,对 Pb(Ⅱ)的去除率稳定在 85%~95% 之间,沉淀水中剩余 Pb(Ⅱ)的浓度在 30 μg/L 以下(图 2 中柱形部分). 当

PFS 投加量为 10 mg/L 时, 沉淀水中剩余 Pb(Ⅱ) 的浓度在 10 ~ 16 μg/L 之间. 因此, 当混凝剂投加量为 10 mg/L 左右时, 初始浓度对 Pb(Ⅱ) 去除效果影响可以忽略不计.

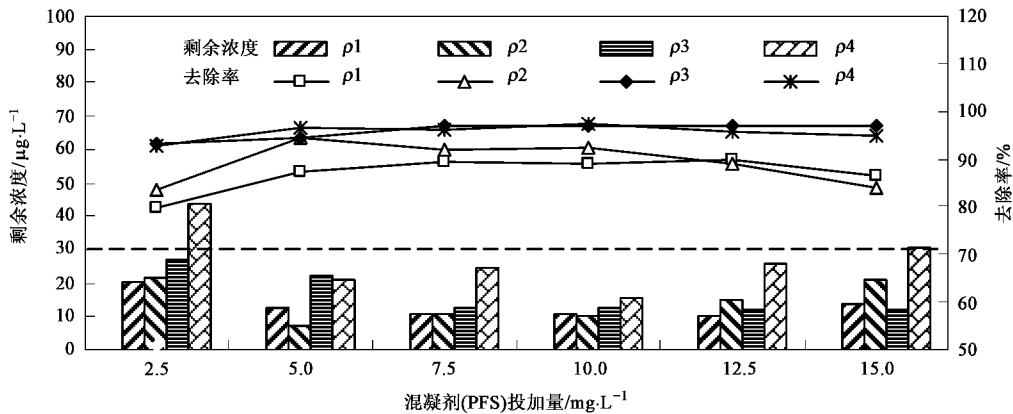


图 2 初始浓度对混凝除 Pb(Ⅱ) 效果的影响

Fig. 2 Influence of original concentration on removing Pb(Ⅱ) by coagulation

2.1.3 pH 值的影响

pH 值是影响混凝效果的重要因素之一, 并且 pH 值的变化会导致水中 Pb(Ⅱ) 的形态变化, 因此考察了 pH 为 6 ~ 11 时, 对初始浓度为 367 μg/L 的 Pb(Ⅱ) 的去除效果, 如图 3 所示.

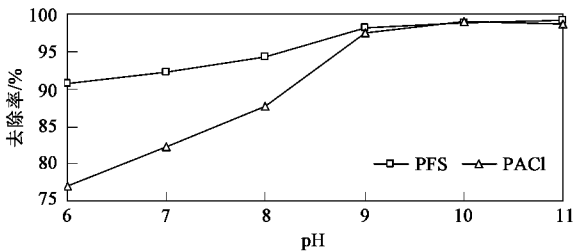


图 3 pH 值对混凝除 Pb(Ⅱ) 效果的影响

Fig. 3 Influence of pH value on removing Pb(Ⅱ) by coagulation

由图 3 可知, pH 为 6 ~ 8 时, 2 种混凝剂对 Pb(Ⅱ) 的去除率逐渐上升, 主要原因是: pH > 6 时, Pb(Ⅱ) 的水解产物中 PbOH⁺ 的含量 > 50%, 且比例逐渐升高, 对 Pb(Ⅱ) 的去除率也随之升高^[5].

当 pH 为 8 ~ 9 时, 2 种混凝剂对 Pb(Ⅱ) 的去除率上升加快, 以 PACl 最为明显, 主要原因是: 当 pH = 8 时, Al(Ⅲ) 的 [Al(OH)₄]⁻ 形态开始出现; pH > 8.5 时, 这些阴离子成为 Al(Ⅲ) 的主要形态^[7], 因此更容易捕捉、桥联和包裹带正电的 Pb(Ⅱ) 共同沉淀.

当 pH ≥ 9 时, 投加聚合硫酸铁对 Pb(Ⅱ) 的去除率在 98% 以上, 水中剩余 Pb(Ⅱ) 的浓度在 7 μg/L 以下; pH ≥ 10 时, 投加聚合氯化铝对 Pb(Ⅱ) 的去除率也达到 98% 以上, 水中剩余 Pb(Ⅱ) 的浓度在 5 μg/L 以下, 达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 规

定的 < 10 μg/L. Pb(OH)₂ 为两性物质, pH 值进一步升高, 会导致 Pb(OH)₂ 产生反溶现象, 因而 Pb(Ⅱ) 的去除率不再随着 pH 值的升高而明显上升.

2.2 高锰酸钾预氧化 + 混凝的除 Pb(Ⅱ) 效果

高锰酸钾预氧化具有强化脱稳, 增大絮体尺寸和加快沉速等作用. 因此, 考察了高锰酸钾预氧化对初始浓度为 387 μg/L 的 Pb(Ⅱ) 的去除效果, 结果如图 4.

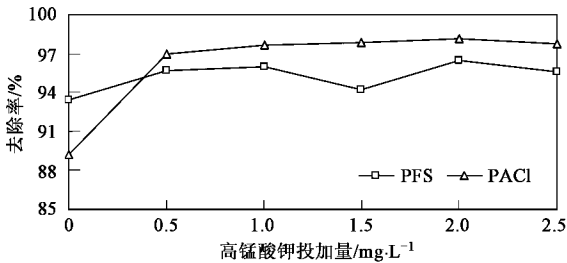


图 4 高锰酸钾预氧化 + 混凝对 Pb(Ⅱ) 的去除效果

Fig. 4 Removal effect of Pb(Ⅱ) by coagulation with KMnO₄ preoxidation

由图 4 可知, 混凝剂为 PFS 时, 增加高锰酸钾的投加量, 对 Pb(Ⅱ) 的去除效果不明显; 混凝剂为 PACl 时, 增加高锰酸钾的投加量, 对 Pb(Ⅱ) 有较好的去除效果, 当投加量为 1 mg/L 时, 水中剩余 Pb(Ⅱ) 的浓度在 10 μg/L 以下. 高锰酸钾预氧化除 Pb(Ⅱ) 作用主要是高锰酸钾与水中还原性物质 (如腐殖酸等) 发生反应分解形成的二氧化锰对 Pb(Ⅱ) 的吸附作用^[8,9], 相对于 Al(Ⅲ) 来说, 过渡金属离子 Fe(Ⅲ) 由于其特殊的原子结构, 极化能力强, 更容易与二氧化锰结合, 抑制二氧化锰对 Pb(Ⅱ) 的吸附, 导致对

Pb(Ⅱ)) 的去除效果不理想.

2.3 投加粉末活性炭/硅藻土的除Pb(Ⅱ)效果

有关研究表明,通过吸附作用来去除水中微量重金属是一种行之有效的方法^[10-12].因此,本研究考察了活性炭和硅藻土吸附对Pb(Ⅱ)的去除效果,结果如图5所示.

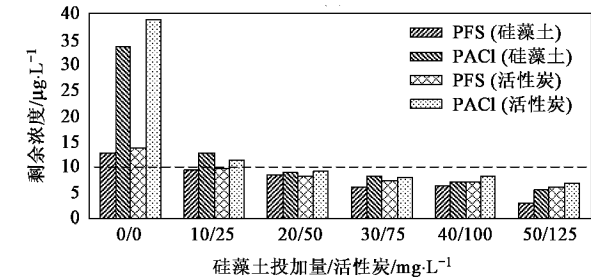


图5 投加活性炭/硅藻土 + 混凝对Pb(Ⅱ)) 的去除效果
Fig.5 Removal effect of Pb(Ⅱ)) by coagulation with PAC or diatomite

由图5可知,在Pb(Ⅱ)) 初始浓度为402 μg/L时,投加活性炭和硅藻土预搅拌20 min,均能获得对Pb(Ⅱ)) 较好的去除效果.混凝剂为PFS,活性炭投加量为10 mg/L或硅藻土投加量为25 mg/L时,水中剩余Pb(Ⅱ)) 的浓度在10 μg/L以下,而混凝剂为PACI时,活性炭投加量为20 mg/L或硅藻土投加量为50 mg/L时,水中剩余Pb(Ⅱ)) 的浓度同样达标.

活性炭与硅藻土的投加量为1:2.5时,两者对Pb(Ⅱ)) 的去除效果相当.通过静态吸附实验发现,活性炭吸附Pb(Ⅱ)) 的性能优于硅藻土,然而,活性炭的制造以及使用后的循环利用都需要较高的成本^[13].经济上讲,硅藻土优于PAC,虽然硅藻土的投加量是PAC投加量的2.5倍,但PAC的生产成本是硅藻土的3~5倍.工艺上讲,如能保证与原水预接触时间大于20 min,那么PAC将比硅藻土取得更好的除Pb(Ⅱ)) 效果.总之,水厂可根据具体情况,从经济条件、工艺条件和去除效果等方面综合考虑,选择其中一种工艺方案.

2.4 高锰酸钾预氧化对硅藻土除Pb(Ⅱ)效果的影响

综合考虑,笔者选取硅藻土做进一步研究,即考察高锰酸钾与硅藻土同时投加对Pb(Ⅱ)) 的去除效果,结果见图6.

由图6可知,当高锰酸钾相对投量较少时,预氧化对硅藻土吸附 + 混凝除Pb(Ⅱ)) 的效果影响较小.而高锰酸钾相对投量较大时,硅藻土吸附 + 混凝对Pb(Ⅱ)) 的去除率明显降低,即高锰酸钾预氧化对硅藻土除Pb(Ⅱ)) 产生负面作用.究其原因,硅藻土吸附

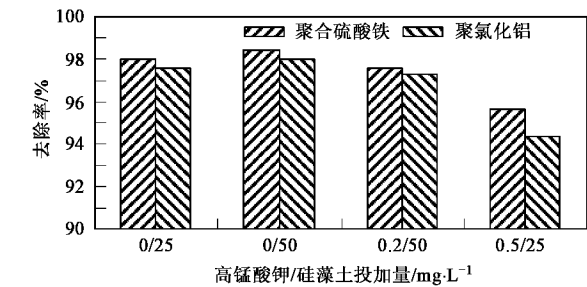


图6 高锰酸钾预氧化对硅藻土除Pb(Ⅱ)) 效果的影响
Fig.6 Influence of KMnO₄ preoxidation on removing Pb(Ⅱ)) by diatomite

Pb(Ⅱ)) 的机制主要是:硅藻土表面含有大量的硅羟基(Si—OH)基团,该基团上的氢可以游离出来,使硅藻土的表面在水中能带有一定的负电荷,增强了硅藻土表面对带正电荷的Pb(Ⅱ)) 的吸引能力,并且硅羟基(Si—OH)还能使重金属离子在硅藻土表面发生表面络合吸附^[14,15].那么当硅羟基(Si—OH)基团被高锰酸钾氧化后,硅藻土吸附Pb(Ⅱ)) 的能力大大减弱,从而硅藻土对Pb(Ⅱ)) 的去除率降低.

3 结论

(1) 单独投加混凝剂时,投加PFS对Pb(Ⅱ)) 的去除效果优于投加PACI.2种混凝剂的投加量为10 mg/L时,对Pb(Ⅱ)) 的去除效果基本达到最好水平,并且Pb(Ⅱ)) 初始浓度对混凝效果影响最小.

(2) pH值对Pb(Ⅱ)) 的去除效果影响较大.调节含Pb(Ⅱ)) 原水pH值到9,投加10 mg/L PFS,或调节含Pb(Ⅱ)) 原水pH值到10,投加10 mg/L PACI,可有效去除原水中的Pb(Ⅱ)) ,并保证沉淀水浑浊度在3 NTU以下.

(3) 基于2种不同混凝剂,高锰酸钾预氧化对混凝除Pb(Ⅱ)) 的效果也不相同.以PFS为混凝剂时,高锰酸钾预氧化对混凝除Pb(Ⅱ)) 的效果影响较小;而以PACI为混凝剂时,高锰酸钾预氧化可以提高对Pb(Ⅱ)) 的去除效果,高锰酸钾投加量为1 mg/L时,沉淀水中剩余Pb(Ⅱ)) 的浓度在10 μg/L以下.

(4) 投加活性炭或硅藻土都能对Pb(Ⅱ)) 获得较好的去除效果.以PFS为混凝剂,活性炭投加量为10 mg/L或硅藻土投加量为25 mg/L时,水中剩余Pb(Ⅱ)) 的浓度在10 μg/L以下,而混凝剂为PACI时,活性炭投加量为20 mg/L或硅藻土投加量为50 mg/L时,水中剩余Pb(Ⅱ)) 的浓度同样达标.高锰酸钾预氧化抑制硅藻土对Pb(Ⅱ)) 的吸附作用,影响对Pb(Ⅱ)) 的去除效果,硅藻土吸附 + 混凝才是应急除Pb(Ⅱ)) 简单、经济和有效的方法.

参考文献:

[1] Isabelle L, Mollyk M, Bryand P. Highly effective adsorption of heavy metal ions by a thiol-functionalized magnesium phyllosilicate clay [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(5):984-990.

[2] Tang Z J, Hong S K, Xiao W Z, *et al.* Taylor Impacts of blending ground, surface, and saline waters on lead release in drinking water distribution systems[J]. Water Research, 2006, **40**(5):943-950.

[3] 朱伟,边博,阮爱东.镇江城市道路沉积物中重金属污染的来源分析[J].环境科学,2007,**28**(7):1584-1589.

[4] 刘成,高乃云,马晓雁.高藻及微囊藻毒素污染原水的应急处理工艺研究[J].中国给水排水,2006,**22**(21):9-13.

[5] 刘成,高乃云,严敏,等.2种混凝剂对原水中细菌去除机理异同的研究[J].同济大学学报(自然科学版),2007,**35**(3):361-365.

[6] Kevin M C, Kenneth C, Dean G. Floc morphology and cyclic shearing recovery: comparison of alum and polyaluminum chloride coagulants [J]. Water Research, 2004, **38**(2):486-494.

[7] Inglezakis V J, Loizidou M D, Grigoropoulou H P. Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: Selectivity determination and influence of acidity on metal uptake [J]. Colloid Interface Science, 2003, **261**(1):49-54.

[8] Yan W L, Bai R B. Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads [J]. Water Research, 2005, **39**(4):688-698.

[9] Crimi M L, Siegrist R L. Association of cadmium with MnO_2 particles generated during permanganate oxidation [J]. Water Research, 2004, **38**(4):887-894.

[10] Samrani A G, Lartiges B S, Villières F. Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization [J]. Water Research, 2008, **42**(4-5):951-960.

[11] Young G K, Choi U S. Observation of metal ions adsorption on novel polymeric chelating fiber and activated carbon fiber [J]. Separation and Purification Technology, 2007, **57**(2):338-347.

[12] 董德明,李鱼,花修艺,等.湿地水环境中采集的生物膜吸附铅和镉的特性[J].环境科学,2003,**24**(1):131-134.

[13] Al-Ghouti M A, Khraisheh M A M, Tutunji M. Flow injection potentiometric stripping analysis for study of adsorption of heavy metal ions onto modified diatomite [J]. Chemical Engineering Journal, 2004, **104**(3):83-91.

[14] Khraisheh M A M, Al-Degs Y S, Mcminn W A M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite [J]. Chemical Engineering Journal, 2004, **99**(2):177-184.

[15] Al-Degs Y S, Khraisheh M A M, Tutunji M F. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite [J]. Water Research, 2001, **35**(15):3724-3728.