

周赛赛, 赵金金, 张彬彬, 等. 新生成的 TiO_2 沉淀絮体对水体中 Mn^{2+} 的吸附[J]. 净水技术, 2022, 41(4):93-99.

ZHOU S S, ZHAO J J, ZHANG B B, et al. Adsorption of Mn^{2+} in water body by newly formed TiO_2 sedimentation flocs[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(4):93-99.



扫我试试?

新生成的 TiO_2 沉淀絮体对水体中 Mn^{2+} 的吸附

周赛赛¹, 赵金金¹, 张彬彬², 刘俊², 宋永莲²

(1. 安徽建筑大学环境与能源工程学院, 环境污染控制与废弃物资源化利用安徽省重点实验室, 安徽合肥 230601; 2. 安徽中环环保科技股份有限公司, 安徽合肥 230000)

摘要 合肥市大房郢水库每年夏季都出现锰超标现象, 对周边水厂除锰工艺造成一定的冲击, 针对这一问题, 以 TiCl_3 溶液为原材料, 在碱性条件下通过氧化生成水合 TiO_2 沉淀絮体物, 研究新生成水合 TiO_2 絮体在曝气条件下对水体 Mn^{2+} 的吸附, 分析了吸附热力学、动力学并考察了不同吸附条件对 Mn^{2+} 的影响。结果显示: 在曝气条件下新生成水合 TiO_2 絮体对 Mn^{2+} 的吸附效果提高了 10%, TiO_2 絮体对 Mn^{2+} 的吸附可以很好地符合准二级动力学模型; 热力学参数 $\Delta G^\theta < 0$ 、 $\Delta H^\theta > 0$ 、 $\Delta S^\theta > 0$ 表明水合 TiO_2 絮体对 Mn^{2+} 吸附是自发的吸热过程, 反应过程的自发性随温度的升高而增大; 吸附过程与 Langmuir 和 Temkin 等温吸附方程比较吻合, 为单分子化学吸附。pH 对吸附 Mn^{2+} 有较大的影响, 去除率随初始水溶液 pH 增加而提高, 在酸性环境下对水合 TiO_2 絮体有较强的抑制作用, 随着 pH 升高吸附性能逐渐升高, pH 值为 7 和 8 时, 计算的 Q_{\max} 分别为 74.48、99.81 mg/g, 去除率可达 88.2%、93.5%。水合 TiO_2 沉淀絮体通过吸附使水体 Mn^{2+} 质量浓度低于 0.1 mg/L, 可为水厂提供一种新的除锰工艺。

关键词 Mn^{2+} 吸附 水合 TiO_2 沉淀絮体物 水处理 曝气

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)04-0093-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.04.015

Adsorption of Mn^{2+} in Water Body by Newly Formed TiO_2 Sedimentation Flocs

ZHOU Saisai¹, ZHAO Jinjin¹, ZHANG Binbin², LIU Jun², SONG Yonglian²

(1. Anhui Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China;

2. Anhui Zhonghuan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hefei 230000, China)

Abstract Manganese in Dafangying Reservoir in Hefei exceeds the standard every summer, which has a certain impact on manganese removal process of surrounding water treatment plants (WTPs). To solve this problem, TiCl_3 solution was used as raw material to form hydrated TiO_2 precipitated flocs by oxidation under the alkaline condition to study its adsorption of Mn^{2+} in water under aeration conditions. The adsorption thermodynamics, kinetics, and effects of different adsorption conditions on Mn^{2+} were analyzed. Results showed that the adsorption of Mn^{2+} by newly formed TiO_2 flocs increased by 10% under aeration conditions. The adsorption of TiO_2 flocs to Mn^{2+} could be in good agreement with the quasi-second-order kinetic model. The thermodynamic parameters $\Delta G^\theta < 0$ 、 $\Delta H^\theta > 0$ 、 $\Delta S^\theta > 0$ indicated that the adsorption of Mn^{2+} by hydrated TiO_2 flocs was a spontaneous endothermic process, and the spontaneity of reaction process increased with the increase of temperature. The adsorption process was in good agreement with Langmuir and Temkin isothermal adsorption equations and was single-molecule chemisorption. pH has a great influence on the adsorption of Mn^{2+} . The removal rate increased with the increase of initial aqueous solution pH value, which has a strong inhibitory effect on hydrated TiO_2 flocs in an acidic

[收稿日期] 2021-07-29

[基金项目] 安徽省教育厅自然科学基金重大项目(KJ2019ZD54)

[作者简介] 周赛赛(1996—),男,硕士,主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: 1653421157@qq.com。

environment. With the increase of pH value, the adsorption performance gradually increased. The calculated Q_{\max} were 74.48 mg/g and 99.81 mg/g while pH value were 7 and 8, respectively, and the removal rates reached 88.2% and 93.5%. The concentration of Mn²⁺ in water was lower than 0.1 mg/L by adsorption of hydrated TiO₂ flocs precipitation, which can provide a new manganese removal process for water treatment plant.

Keywords Mn²⁺ adsorption hydrated TiO₂ precipitated floc water treatment aeration

随着我国经济的快速发展,各行业对水资源的需求量和水质要求逐年升高,与此同时,工业生产快速发展导致水资源污染也越发严重。但地表水不同于地下水那样稳定,地表水源常常受到外界冲击性污染负荷的影响和内源性锰污染,导致地表水锰含量出现季节性、突发性增加,在一定程度上影响了除锰工艺运行的稳定性,增加了除锰的难度和运行成本。目前,国内外含锰水的处理方法主要采用接触氧化、混凝沉淀、化学沉淀、生物法等^[1-2]。水厂对地表水源除锰通常采用KMnO₄预氧化的方式,锰被氧化为非溶解性的MnO₂胶体^[3-4],随后通过混凝沉淀过程被去除。实际生产实践中,净水工艺中产生的回流废水占总生产水量的3%~7%,且这些水中锰含量相对较高,大量反冲洗水的回流加剧了水厂除锰的负荷。对回流水进行预处理是很多学者研究的重点方向,可以显著提高水厂工艺对锰的去除效果。

在KMnO₄氧化除Mn²⁺时,学者发现氧化剂需求明显低于化学计量的理论需求量^[5-6],实际上有一部分Mn²⁺会通过新生成MnO₂的化学吸附去除,说明金属羟基氧化物对Mn²⁺有一定的吸附效果。孙成超^[7]研究KMnO₄快速启动接触氧化除锰工艺时,发现KMnO₄氧化生成的活性滤膜表面存在Mn-O、Mn-OH等特征结构,增加活性滤膜对Mn²⁺的吸附效果。Wang等^[8]发现絮体形成的Al(OH)₃絮体可以吸附去除Mn²⁺。王婷等^[9]发现沸石负载羟基氧化铁复合物对废水中Mn²⁺有较好的吸附效果。宋祥等^[10]采用钠基蒙脱石和钛酸四丁酯为基质材料,生成的钛柱撑蒙脱石对Mn²⁺有较强的吸附。王莹等^[11]采用聚合氯化钛铁混凝剂吸附去除As(III)时,发现钛盐的去除效果明显高于铁盐、铝盐。

综上,通过碱修形成的金属羟基氧化物对Mn²⁺有较强的吸附性能,能够与Mn²⁺发生离子交换和化学沉淀,从而显著增强对Mn²⁺的吸附。水合TiO₂絮体亦是Ti的氢氧化物^[12],具有比较大的比表面积、较强的吸附能力、丰富的活性羟基,对水中金属

阳离子(Mn²⁺)的吸附性能亦值得研究。

本文采用TiCl₃溶液为原材料,在碱性条件下通过氧化生成水合TiO₂沉淀絮体物,用以去除水中的Mn²⁺。并探究pH、温度、沉淀物用量等因素对吸附性能的影响,同时对其吸附过程的等温线、动力学和热力学进行分析,探究水合TiO₂絮体对含Mn²⁺废水的处理提供一定的理论基础。

1 试验部分

1.1 试验试剂

一水合硫酸锰(MnSO₄·H₂O,分析纯);三氯化钛稀盐酸溶液(TiCl₃,分析纯);蒸馏水。

1.2 水合TiO₂沉淀絮体的制备

准确称取15%浓度的TiCl₃稀盐酸溶液加入蒸馏水中,缓慢地滴加2.5 mol/L的NaOH溶液,NaOH的滴加速度为0.5 mL/s,并用磁力搅拌机进行均匀搅拌,使溶液的pH值达到7左右时停止加入。此时生成黑色絮体沉淀物[Ti(OH)₃],试验时使用稀NaOH溶液或稀H₂SO₄溶液微调体系pH到试验所需的酸度值,每次试验新制备沉淀物。

1.3 吸附试验

Ti(OH)₃属于新生成的沉淀物,由于其不稳定,需要快速地加入溶液中然后进行曝气,其质量通过计算确定,并非将该物质烘干称重。预先配置好Mn²⁺溶液,向Mn²⁺溶液加入提前计算好的絮体悬浊液,并且加入蒸馏水使反应体积为1 L。用空气泵向溶液进行曝气,直至溶液中的黑色絮体沉淀变白,然后用六联搅拌机以40 r/min的速度搅拌溶液120 min,静置沉淀60 min后取液面以下2 cm的液体,并用0.45 μm的滤头过滤后用于测定Mn²⁺的浓度,用pH计测量溶液的pH。

1.4 Mn²⁺测定方法。

采用国标法对Mn²⁺进行测定(高碘酸钾分光光度法)。取水样25 mL,0.45 μm滤膜过滤后放入容量瓶中,加入预先配置好的焦磷酸钾-乙酸钠标准

缓冲溶液 10 mL,再加入 20.0 mg/L 的高碘酸钾溶液 3 mL,用蒸馏水定容至 50 mL,静置 10 min 后用北京普析通用 T6-1650E 紫外可见分光光度计测量吸光度,用 100 mm 比色皿,波长设为 525 nm^[13]。

1.5 数据分析

1.5.1 吸附数据分析

吸附量计算如式(1)。

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (1)$$

其中:Q——吸附量,mg/g;

C_0 ——吸附初始溶液的质量浓度,mg/L;

C_e ——吸附平衡溶液的质量浓度,mg/L;

V——吸附初始溶液的体积,L;

M——所计算样品质量,g。

水合 TiO₂ 絮体对 Mn²⁺ 的吸附过程用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程进行拟合,如式(2)~式(4)。

$$\text{Langmuir: } Q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich: } Q = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$\text{Temkin: } Q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (4)$$

其中:b——Langmuir 吸附模型平衡常数;

Q_e ——吸附容量,mg/g;

Q_{\max} ——最大吸附量,mg/g;

K_F ——Freundlich 吸附模型经验系数;

1/n——与吸附强度有关的无量纲系数;

A、B——Temkin 吸附模型吸附平衡常数。

1.5.2 吸附热力学数据分析

吸附热力学计算如式(5)~式(6)。

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \quad (5)$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_D \quad (6)$$

其中: ΔG^θ ——吉布斯自由能,kJ/mol;

ΔS^θ ——吸附熵变,kJ/(mol·K);

ΔH^θ ——等量吸附焓变,kJ/mol;

T——绝对温度,K;

R——理想气体常数,8.314 J/(mol·K);

K_D ——平衡吸附常数,L/g,计算如式(7)。

$$K_D = \frac{Q_e}{C_e} \quad (7)$$

每组做 3 组平行试验,取平均值进行计算,计算得到的数据利用 Microsoft Excel 2019 处理,图表用 Origin 8.0 进行绘制。

2 结果与讨论

2.1 曝气对水合 TiO₂ 絮体吸附 Mn²⁺ 性能的影响

Mn²⁺ 初始质量浓度为 2.0 mg/L,试验分成两组,一组把新生成的黑色絮体悬浊液加入含 Mn²⁺ 的溶液中进行曝气处理,此过程中未氧化的 Ti(OH)₃ 被氧化成水合 TiO₂ 絮体的同时对溶液中的 Mn²⁺ 进行吸附(吸附-氧化过程)。另一组把新生成的黑色絮体悬浊液加入溶液中进行曝气处理,使其被氧化成白色的水合 TiO₂ 絮体后再加入 Mn²⁺,此过程是已经生成的水合 TiO₂ 絮体对水体中的 Mn²⁺ 进行吸附(吸附过程)。曝气顺序对水合 TiO₂ 絮体吸附 Mn²⁺ 性能的影响结果如图 1 所示,仅通过曝气而不投加水合 TiO₂ 絮体的对照组对 Mn²⁺ 几乎没有去除效果。改变曝气的时间顺序,与已经氧化后再进行吸附(吸附过程)相比,未提前对吸附剂进行曝气处理(吸附-氧化过程)的去除效果提高了 10% 左右。这是由于空气中氧的氧化能力限制,一般反应条件下较短的时间无法将 Mn²⁺ 氧化成 Mn⁴⁺,采用曝气氧化法去除 Mn²⁺ 需要 pH 值达到 9,并且需要曝气 2~3 h 才有明显的去除效果^[14]。投加未被氧化的吸附剂的同时进行曝气增加了 Mn²⁺ 的去除效果,是由于 Ti³⁺ 具有强还原性,此时通入水体的空气快速氧化 Ti³⁺,过程中可能产生中间产物将 Mn²⁺ 氧化成 Mn⁴⁺,从而提高了去除效果^[11]。另外,Ti³⁺ 被快速氧化生成水合 TiO₂ 絮体,吸附材料在水体分布更加广泛,增加了与 Mn²⁺ 的接触从而提高去除效果。张耀强等^[15]采用曝气-砂滤去除地下水中 Fe、As,发现通过曝气在增加活性滤膜砂石的氧化性和催化效果的同时可以有效地去除地下水中 Fe、As 离子。试验中发现对未被氧化的 Ti(OH)₃ 进行曝气去除效果较好,因此,后续均对吸附-氧化过程进行试验研究。

2.2 pH 对水合 TiO₂ 絮体吸附 Mn²⁺ 性能的影响

Mn²⁺ 的初始质量浓度为 2.0 mg/L 时,水合 TiO₂

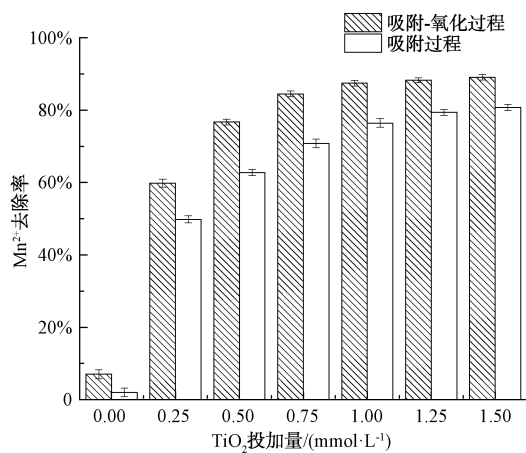


图1 曝气对 TiO₂ 吸附去除 Mn²⁺ 的影响

Fig. 1 Effect of Aeration on Mn²⁺ Removal by TiO₂ Adsorption

絮体吸附 Mn²⁺ 性能受 pH 的影响结果如图 2、图 3 所示。TiO₂ 表面具有丰富的羟基,随着溶液 pH 的升高,表面羟基数量增加且活性变得更强,水合 TiO₂ 絮体对 Mn²⁺ 的吸附容量有所升高。在酸性条件下水合 TiO₂ 絮体对 Mn²⁺ 的吸附能力受到抑制,在 pH 值为 5 时,水合 TiO₂ 絮体几乎不会对 Mn²⁺ 有吸附作用,这可能是因为酸性条件下水合 TiO₂ 絮体表面的羟基被大量的 H⁺ 占用,导致表面丰富的活性羟基不能与 Mn²⁺ 发生较强的离子交换和生成化学沉淀^[16-17]。随着 pH 的增加,水合 TiO₂ 絮体的吸附能力逐渐增强,在 pH 值为 7 的条件下,1.00 mmol 的新生成水合 TiO₂ 絮体去除水中 Mn²⁺ 的质量为 1.76 mg [相当于每 g 水合 TiO₂ 絮体吸附 15.19 g 的 Mn²⁺]。同时在 pH 值为 8 的条件下,1.00 mmol 新

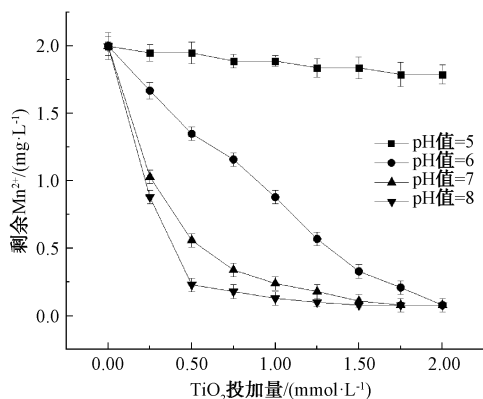


图2 不同 pH 值对 TiO₂ 吸附去除 Mn²⁺ 的影响

Fig. 2 Effect of Different pH Values on Mn²⁺ Removal by TiO₂ Adsorption

生成的 TiO₂ 可以使水中的 Mn²⁺ 的质量浓度低于 0.1 mg/L (饮用水的水质标准值)^[18],去除率高达 93.5%。

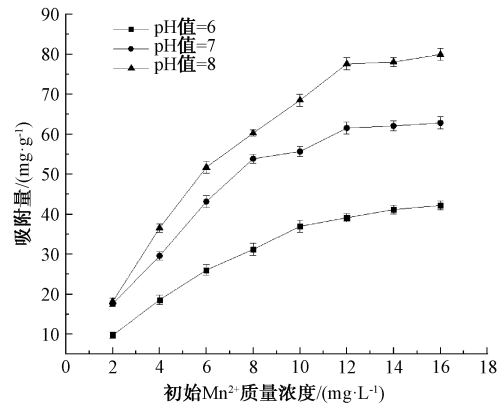


图3 TiO₂ 投加量为 1.00 mmol/L 时不同 pH 值对 TiO₂ 吸附去除 Mn²⁺ 的影响

Fig. 3 Effect of Different pH Values on Mn²⁺ Removal by TiO₂ Adsorption under Initial Dosage of TiO₂ (1.00 mmol/L)

图 3 表明水合 TiO₂ 絮体吸附容量会随 pH 的增加呈现出增大的趋势。经 Langmuir 拟合计算,水合 TiO₂ 絮体投加量仅为 1.00 mmol/L 的条件下,pH 值为 7 时, Q_{max} 可达 74.48 mg/g。且随着初始 Mn²⁺ 浓度的增加,吸附容量呈线性增加,当初始质量浓度超过 10.0 mg/L 时,吸附容量趋于平稳,这说明在 Mn²⁺ 浓度很低的条件下,水合 TiO₂ 絮体的吸附未能饱和。

2.3 吸附动力学

为了更好地说明水合 TiO₂ 絮体对 Mn²⁺ 的吸附动力学机制,本研究分别采用准一级、准二级动力学方程对吸附结果进行拟合分析^[19],拟合结果和相关参数如图 4、图 5、表 1 所示。水合 TiO₂ 絮体在吸附试验前 10 min 内对 Mn²⁺ 的吸附量有明显的增加,吸附量在 15 min 左右达到平衡,之后基本无变化。吸附过程拟合效果可以更好地符合准二级动力学方程,理论跟实际吸附效果对比的偏差仅为 0.02%,相关拟合系数 R² 达到 0.998 9。当吸附剂 TiO₂ 质量浓度为 1.00 mmol/L、初始 Mn²⁺ 质量浓度分别为 2.0、3.0 mg/L 时,两者吸附量呈现出 2:3 的关系^[20]。可以说明在该条件下 TiO₂ 的吸附量没到达峰值。该方程模型从外部扩散、表面吸附等角度模拟了吸附过程,离子之间的作用以化学反应为主,因此,TiO₂ 对 Mn²⁺ 的吸附主要是化学吸附。

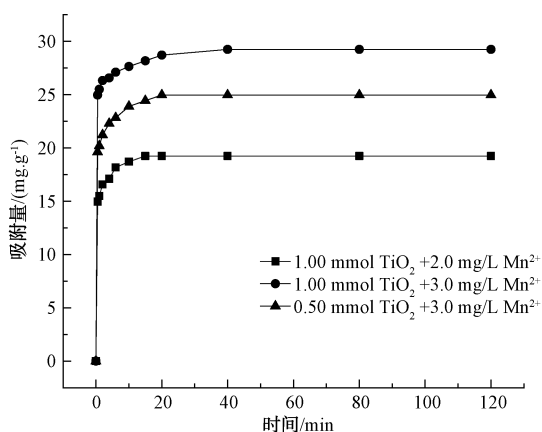


图4 TiO₂絮体吸附Mn²⁺的时间-吸附量曲线

Fig. 4 Time-Capacity Curve of Adsorption of Mn²⁺ by TiO₂ Flocs

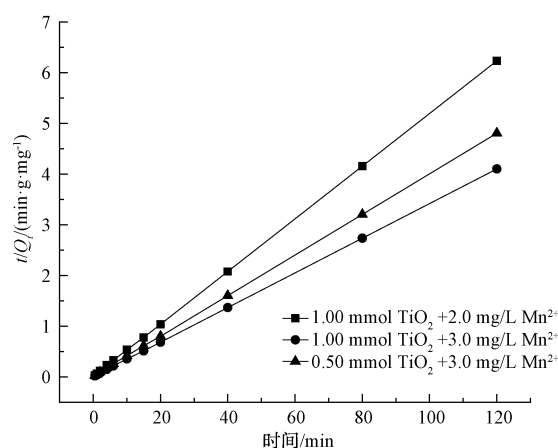


图5 TiO₂絮体吸附Mn²⁺准二级动力学曲线

Fig. 5 Pseudo Secondary Dynamic Curve of Adsorption of Mn²⁺ by TiO₂ Flocs

2.4 吸附等温式

为探究吸附溶液初始浓度对Mn²⁺的吸附性能影响,在相同条件下对不同温度进行试验,分别采用

Langmuir、Freundlich、Temkin 等温吸附模型对吸附结果进行拟合,其结果如图6和表2所示。

表1 TiO₂絮体吸附Mn²⁺的准二级动力学参数

Tab. 1 Parameters of Pseudo Secondary Dynamic Model for Adsorption of Mn²⁺ by TiO₂ Flocs

初始 Mn ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	TiO ₂ 投加量/(mmol·L ⁻¹)	准二级动力学吸附常数/(mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	Q _{max} /(mg·g ⁻¹)	R ²
3.0	0.50	3.41×10 ⁻²	24.963	0.998 9
3.0	1.00	3.99×10 ⁻²	29.241	0.998 9
2.0	1.00	5.18×10 ⁻²	19.241	0.998 9

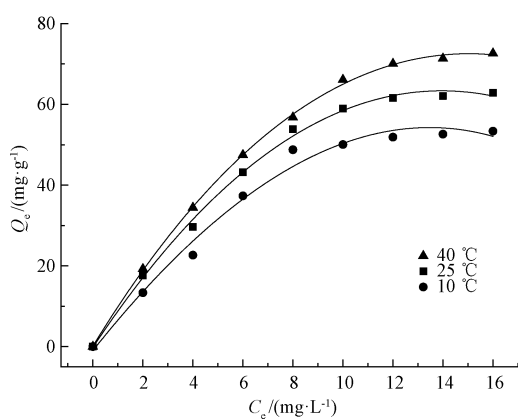


图6 TiO₂在不同温度下对Mn²⁺的Langmuir等温吸附曲线

Fig. 6 Langmuir Isothermal Curve for Mn²⁺ Adsorption by TiO₂ under Different Temperatures

Langmuir 方程一般指单层的表面吸附过程, Freundlich 吸附模型通常用来表示单分子层和多分子层之间的化学吸附行为,其中经验常数 *n* 是表示

表2 等温吸附曲线相关拟合参数

Tab. 2 Related Fitting Parameters of Isotherm Adsorption Curve

模型参数	温度/°C			
	10	25	40	
Langmuir 吸附模型	<i>b</i>	0.963 6	0.980 6	0.991 1
	<i>Q_{max}</i> /(mg·g ⁻¹)	59.185 0	73.651 3	90.636 2
	<i>R</i> ²	0.963 6	0.980 6	0.991 1
	<i>R</i> ²	0.963 6	0.980 6	0.991 1
Freundlich 吸附模型	<i>k_F</i>	19.460 7	32.066 1	42.347 1
	1/ <i>n</i>	0.509 2	0.360 8	0.294 2
	<i>R</i> ²	0.866 8	0.937 5	0.982 6
	<i>R</i> ²	0.866 8	0.937 5	0.982 6
Temkin 吸附模型	<i>B_T</i>	15.462	13.495	12.273
	<i>A_T</i>	0.334 8	0.979 4	1.350 1
	<i>R</i> ²	0.878 2	0.946 9	0.971 0
	<i>R</i> ²	0.878 2	0.946 9	0.971 0

材料吸附性能强弱的指标, 1/*n* 小于 1 表明吸附过程越容易进行, 对吸附性能有利^[21-22]。吸附质之间的相互作用以及他们之间的线性吸附效果可以采用

Temkin 等温模型来说明,吸附热随着覆盖率的下降而线性下降,结合能有规律均匀分布^[23]。A_T、B_T 值用来反映吸附质与吸附剂之间的作用关系,A_T、B_T 值越大,吸附反应越强烈。由表 2 可知,Langmuir 等温线方程的 R² 在 0.963 2~0.991 1,可以很好地说明水合 TiO₂ 絮体吸附 Mn²⁺ 呈单分子层表面吸附^[24]。Freundlich 等温线方程的 R² 在 0.866 8~0.982 6,表明该吸附在对分子层之间也进行了吸附,这是由于试验时进行了曝气,吸附过程中不断有水合 TiO₂ 絮体的生成导致的结果。Temkin 等温线模型的 R² 在 0.878 2~0.971 0,说明吸附剂表面的化学吸附是主导作用,并且这 3 种等温线都表明随着温度的升高吸附效果越来越明显,此结论与热力学结果一致,可以说明水合 TiO₂ 絮体吸附 Mn²⁺ 主要是单分子的表面化学吸附^[25]。

2.5 吸附热力学

吸附热力学是由标准自由能变 ΔG^θ (kJ/mol)、焓变值 ΔH^θ (kJ/mol) 和熵变值 ΔS^θ [kJ/(mol·K)] 描述吸附过程热力学变化的过程,如式(5)~式(6)。

对式中 lnK_D 与 1/T 作图,如图 7 所示,斜率和截距即为式中 ΔS^θ 和 ΔH^θ 的值,结果如表 3 所示。在 10、25、40 °C 这 3 种温度条件下,ΔH^θ>0 说明水合

TiO₂ 絮体对 Mn²⁺ 的吸附过程是吸热反应;ΔG^θ<0 说明此时水合 TiO₂ 絮体对 Mn²⁺ 的吸附过程是自发反应,ΔG^θ 的绝对值随温度的升高而变大,证明其对 Mn²⁺ 的吸附驱动力更强,自发进行的程度更大,说明升温有利于吸附反应的发生;ΔS^θ>0,说明吸附过程中水合 TiO₂ 絮体与溶液混合的固液混乱度有增加的趋势^[26]。温度升高能够降低反应的活化能,有利于化学键的生成与稳定,在试验中水合 TiO₂ 絮体对 Mn²⁺ 的吸附焓变 ΔH^θ 计算值为 21.10 kJ/mol,过程是以化学吸附为主导的反应^[27-28]。

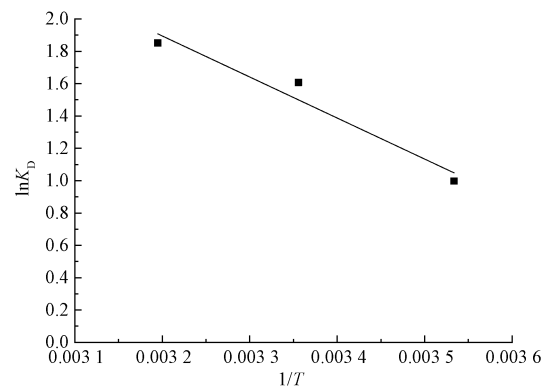


图 7 TiO₂ 吸附 Mn²⁺ 的 Van't Hoff 拟合图

Fig. 7 Van't Hoff Fitting Diagram of TiO₂ Adsorption of Mn²⁺

表 3 TiO₂ 絮体吸附 Mn²⁺ 的热力学参数

Tab. 3 Thermodynamic Parameters for Mn²⁺ Adsorption of TiO₂ Flocs

参数	ΔS ^θ /(kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔH ^θ /(kJ·mol ⁻¹)	ΔG ^θ /(kJ·mol ⁻¹)		
			10 °C	25 °C	40 °C
数值	83.27	21.10	-2.347	-3.981	-4.818

3 结论

(1) 水合 TiO₂ 沉淀絮体可以有效地吸附水中 Mn²⁺, 现行水厂处理 Mn²⁺ 多数采用 KMnO₄ 氧化法, 此方法具有快速有效的优点, 但是采用 KMnO₄ 法处理后会增加污泥中 Mn²⁺ 含量, 增大后续回流水中 Mn 浓度, 造成二次污染。本试验采用混凝吸附法解决水体中 Mn²⁺ 的污染, 可以使水体中 Mn²⁺ 质量浓度被吸附至低于 0.1 mg/L (国家标准), 通过曝气可以增强对 Mn²⁺ 的吸附效果, 约提高 10%。“Ti”本身是一种生物亲和性的金属, 广泛应用于各个领域, 且钛盐絮凝剂具有优良的混凝性能和污泥回用的特点, 作为混凝剂在去除水中颗粒物和有机物的能力与铁盐、铝盐能力相当, 更能克服铝盐出水残留铝对

环境的影响。

(2) 吸附过程受溶液初始浓度、pH、TiO₂ 沉淀用量、吸附温度等因素的影响, 其中 pH 在酸性条件下影响较大, 表现出抑制的现象, 提高 pH 为中性时抑制效果变小。在 pH 值 = 7、TiO₂ 投加量为 1.00 mmol/L、Mn²⁺ 初始质量浓度为 2.0 mg/L、温度为 25 °C 时, Q_{max} 为 74.48 mg/g, 去除率可达 88.2%, 与试验的平衡吸附量接近。

(3) 水合 TiO₂ 沉淀絮体对 Mn²⁺ 的吸附符合 Langmuir、Temkin 等温吸附模型, 动力学更符合准二级动力学方程, 吸附以化学吸附为主。此外, 水合 TiO₂ 絮体吸附 Mn²⁺ 属于自发吸热过程。

(4) 钛盐作为一种新型的混凝剂, 可与铁盐、铝

盐混合作为前混凝措施,在弱碱性环境(锰超标季节湖水 pH 偏高)可应用于吸附 Mn^{2+} ,避免了传统 $KMnO_4$ 直接投加导致出水锰浓度容易偏高的问题,从而达到深度除锰的效果。

参考文献

- [1] 王玉罡,刘茂涵. 地下水中锰离子修复方法研究进展[J]. 江西化工, 2021, 37(1): 37-42.
- [2] SHAFIQUZZAMAN M D. Removal of manganese from groundwater using a biological arsenic removal ceramic filter[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(2): 1618-1627.
- [3] GUO Y M, HUANG T L, WEN G, et al. The simultaneous removal of ammonium and manganese from groundwater by iron-manganese co-oxide filter film: The role of chemical catalytic oxidation for ammonium removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308(1/3): 322-329. DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.073.
- [4] 李圭白,杨海洋,仲琳,等. 锰质滤膜活性对接触氧化除锰及除氨氮效能的影响[J]. 中国给水排水, 2020, 36(21): 1-6.
- [5] 徐满天,唐玉朝,胡伟,等. $KMnO_4$ 预氧化与混凝联合作用去除湖泊源水中 Mn^{2+} 的研究[J]. 水处理技术, 2018, 44(6): 46-51.
- [6] GHENG H J, MA J, JIANG J, et al. Aggregation kinetics of manganese oxides formed from permanganate activated by (Bi) sulfite: Dual role of Ca^{2+} and $Mn^{II/III}$ [J]. Water Research, 2019, 159: 454-463. DOI: 10.1016/j.watres.2019.05.033.
- [7] 孙成超. 高锰酸钾快速启动接触氧化除锰滤池及其处理效能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [8] WANG W, ZHANG X, WANG H, et al. Laboratory study on the adsorption of Mn^{2+} on suspended and deposited amorphous $Al(OH)_3$ in drinking water distribution systems [J]. Water Research, 2012, 46(13): 4063-4070.
- [9] 王婷,董海山,闫鹏,等. 羟基氧化铁复合物去除饮用水中锰的实验研究[J]. 四川环境, 2020, 39(3): 6-9.
- [10] 宋祥,度必阳,赵徐霞,等. 钛柱撑蒙脱石对镍离子和锰离子的吸附机理[J]. 精细化工, 2019, 36(12): 2482-2490.
- [11] 王莹,唐玉朝,伍昌年,等. 聚合氯化钛铁盐混凝除砷性能研究[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(12): 216-221.
- [12] CHENG H J, YANG T, JIANG J, et al. Mn^{2+} effect on manganese oxides (MnO_2) nanoparticles aggregation in solution: Chemical adsorption and cation bridging [J]. Environmental Pollution, 2020, 267: 115561. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115561.
- [13] 孔庆山,成芳芳,郭春香,等. 海藻酸纤维对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. 功能材料, 2009, 40(7): 1130-1132, 1136.
- [14] LIU H, YANG Y, KANG J, et al. Removal of tetracycline from water by Fe-Mn binary oxide [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 24(2): 242-247.
- [15] 张耀强,胡冰冰,谢世伟,等. 地下水曝气-砂滤处理产生的废弃石英砂中铁砷含量与形态分布[J]. 地学前缘, 2021, 28(5): 208-214.
- [16] 郭雅丽. 金属氧化物负载生物质基载体复合材料的制备及其除氟性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- [17] 郭会超,李文军,常志东,等. 水合金属氧化物对氟的吸附机理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(8): 2210-2214.
- [18] 胡伟. 氧化-吸附法去除地表水中的锰及其机理研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2017.
- [19] SENGIL I A, OZACAR M. Competitive biosorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2-3): 1488-1494. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.071.
- [20] 汪露奇,唐玉朝,黄显怀,等. 磁性 Fe-Ti 复合氧化物的制备及其对水中 As(V) 的吸附研究 [J]. 安全与环境学报, 2014, 14(5): 160-165.
- [21] 华露露. 改性生物质炭对磷酸盐的吸附机理研究[J]. 安徽建筑, 2021, 28(5): 165-167.
- [22] 庄海波,杨林,邓强,等. 离子交换法脱除磷酸中锰离子的动态吸附研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(1): 18-23.
- [23] 陈尚龙. ATRP 法制备羧基化生物吸附剂及其对重金属离子的吸附[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- [24] LIN C Y, YANG D H. Removal of pollutants from wastewater by coal bottom ash[J]. Journal of Environmental Science & Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2002, 37(8): 1509-1522.
- [25] 车丽诗,袁鑫,雷鸣,等. 改性活性炭和改性沸石去除电解锰渣淋洗液中锰离子的研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(7): 76-80, 88.
- [26] SUN X F, WANG S G, LIU X W, et al. Biosorption of Malachite Green from aqueous solutions onto aerobic granules: Kinetic and equilibrium studies [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(9): 3475-3483.
- [27] DING L, WU C, DENG G P, et al. Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEX resin [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012(1): 224-232.
- [28] 马俊平,赵秋宇,王晨,等. 二氧化锰基纳米材料对重金属离子的去除及机理研究进展[J]. 环境化学, 2020, 39(3): 687-703.