

高锰酸盐复合剂强化混凝对水中天然有机物的去除机制研究

张永吉¹, 周玲玲², 李伟英¹, 李星³, 李德强⁴, 李圭白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. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 3. 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100124; 4. 中国市政工程华北设计研究院, 天津 300074)

摘要:利用流动电流、絮凝脉动颗粒检测技术、分子量分布及 XAD 树脂分类技术对高锰酸盐复合剂强化混凝去除水中天然有机物的机制进行了研究. 结果表明, 高锰酸盐复合剂提高了硫酸铝的混凝效果, 投加 0.75 mg/L 高锰酸盐复合剂后, 较单独投加硫酸铝对天然有机物的去除率可提高 13 个百分点. 流动电流(SC)检测结果表明, 高锰酸盐复合剂使有机物表面所带的负电性减弱, 稳定性降低. 如单独投加 60 mg/L 硫酸铝时 SC 值为 55.2, 而投加 0.50、0.75 和 1.0 mg/L 的高锰酸盐复合剂预氧化处理后, SC 值分别升高至 61.4、69.6 和 87.0. 投加高锰酸盐复合剂后, 絮凝指数增加, 表明高锰酸盐复合剂及反应过程中生成的新生态水合二氧化锰对混凝起到了强化作用. 分子质量分布及 XAD 树脂分类结果表明, 高锰酸盐复合剂提高了混凝过程对小分子质量和亲水性有机物的去除能力, 如硫酸铝混凝后亲水性有机物的含量为 1.90 mg/L, 而投加高锰酸盐复合剂后, 可使其含量降至 1.32 mg/L.

关键词: 高锰酸盐复合剂; 天然有机物; 流动电流; 絮凝指数; 分子质量分布

中图分类号: X52; TU991.25 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0764-04

Mechanism of Natural Organic Matter Removal by Potassium Permanganate Composite Enhanced Coagulation

ZHANG Yong-ji¹, ZHOU Ling-ling², LI Wei-ying¹, LI Xing³, LI De-qiang⁴, LI Gui-bai²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 4. North China Municipal Engineering Design and Research Institute, Tianjin 300074, China)

Abstract: Streaming current technique, fluctuation of transmitted light technique, molecular weight distribution and XAD resin adsorption technique were used to study the mechanism of natural organic matter removal by potassium permanganate composite (PPC) enhanced coagulation. Results showed that natural organic matter removal efficiency increased 13% by 0.75 mg/L potassium permanganate composite enhanced coagulation compared with that of alum coagulation alone. Streaming current indicated that potassium permanganate composite decreased the organic matter stability by reducing the surface negative charge, and the SC value increased from 55.2 to 61.4, 69.6 and 87.0 by addition of 0.50, 0.75 and 1.0 mg/L PPC. Coagulation index *R* indicated both nascent manganese dioxide and subsidiaries played an important role in potassium permanganate composite enhanced coagulation process. Potassium permanganate composite enhanced coagulation increased the removal efficiency of lower molecular weight and hydrophilic organic matter compared with alum coagulation, and hydrophilic organic matter can be reduced from 1.9 mg/L to 1.32 mg/L by the addition of 0.75 mg/L potassium permanganate composite.

Key words: potassium permanganate composite; natural organic matter; streaming current; coagulation index; molecular weight distribution

天然有机物(NOM)一般指有机腐殖质,其浓度范围从地下水的 20 $\mu\text{g/L}$ 到地表水的 30 mg/L,一般水源中的腐殖质的含量占水中溶解性有机物总量的 50%~90%^[1,2]. 水中天然有机物会使水产生色度和臭味等问题,还会降低水处理工艺的处理效果,有研究表明,水中的富里酸浓度每升高 3 mg/L 时,混凝剂的投量需提高 5.3 倍才能达到同样的脱稳效果,而富里酸浓度升高 7.0 mg/L 时,混凝剂投量需提高 10.2 倍^[3]. 另外,在饮用水消毒过程中,天然有机物还会与氯反应生成对人体健康有害的三卤甲烷、卤

乙酸等致癌性卤代消毒副产物,是主要的消毒副产物前体物,因而,对水中天然有机物的去除也是目前控制消毒副产物的一个重要手段^[4-7].

作者前期对高锰酸盐复合剂(PPC)去除水中腐殖酸的效果及对消毒副产物的控制进行了研究^[8],但对高锰酸盐复合剂去除天然有机物的机制研究较

收稿日期: 2008-04-07; 修订日期: 2008-09-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(50878164);“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B02, 2006BAJ08B06)

作者简介: 张永吉(1974~),男,博士,主要研究方向为给水深度处理和管网水质保障技术, E-mail: zhang_yongji@163.com

少. 本试验利用流动电流、絮凝脉动颗粒检测技术、分子质量分布及 XAD 树脂分类技术, 对高锰酸盐复合剂强化去除水中天然有机物的机制及特点进行了研究.

1 材料与方法

1.1 原水水质

实际天然地表水取自黑龙江省某林区河流, 上游未受有机污染和人为破坏, 河流流经林区时, 大量的天然有机物溶解在水中, 水体具有较高的色度, 有机物含量也较高, 其主要水质情况如表 1 所示.

表 1 原水典型水质情况

Table 1 Characteristics of the raw water

浊度 NTU	色度/度	TOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	pH	水温 $^{\circ}\text{C}$
0.4	35	13.5	0.274	6.8	10

1.2 天然有机物的富集分类

原水通过 XAD 树脂柱富集, 按其树脂的吸附特性可将其分为疏水酸(HPO-A)、亲水酸(HPI-A). 其富集流程如文献[9]所述.

1.3 天然有机物分子质量分布的测定

水中有机物分子质量的测定采用截留不同分子质量的超滤膜对水样进行过滤, 测定透过水样的 TOC, 得到水中有机物分子质量的区间分布. 所采用的分离膜系列为: 0.45 μm 微滤膜、截留分子质量 60 000、30 000 和 10 000 u 的超滤膜. 具体的测定方法如文献[10]所述.

1.4 试验方法

试验采用标准杯罐试验, 先投加一定量的混凝剂, 以 300 r/min 的转速快速搅拌 1 min, 然后投加一定量的高锰酸盐复合剂, 以相同的转速搅拌 1 min 后再以 60 r/min 的速度慢速搅拌 9 min, 静沉 15 min 后于水面下 3 cm 处取样, 经过 0.45 μm 的微孔滤膜过滤, 测定 TOC、 UV_{254} . TOC 和 UV_{254} 分别采用日本岛津公司生产的 TOG-CPN 型总有机碳分析仪和 UV-2550 型紫外可见光分光光度计测定. 絮凝指数的测定采用英国 PDA-2000 型絮凝脉动颗粒检测仪; 流动电流采用北京精密单因子公司的 SG-3000 型流动电流检测仪测定.

2 结果与讨论

2.1 高锰酸盐复合剂对 TOC 的去除效果

水中天然有机物会降低常规混凝工艺的处理效果, 往往需要投加大量的混凝剂才能达到较好的去

除效果. 投加高锰酸盐复合剂后对水中天然有机物的强化去除效果如图 1 所示. 可以看出, 高锰酸盐复合剂能在一定程度上提高天然有机物的去除效率, 随着高锰酸盐复合剂投量的提高, TOC 的去除效率增大. 如当单独使用硫酸铝混凝时, 硫酸铝投量为 20、40 和 60 mg/L 时, 对 TOC 去除率分别为 58%、76% 和 77%, 而投加 0.75 mg/L 高锰酸盐复合剂进行强化混凝后, TOC 去除率可分别达到 64%、80% 和 90%, TOC 去除率分别提高了 8、4 和 13 个百分点, 可见投加高锰酸盐复合剂后对水中天然有机物具有一定的强化去除的效果.

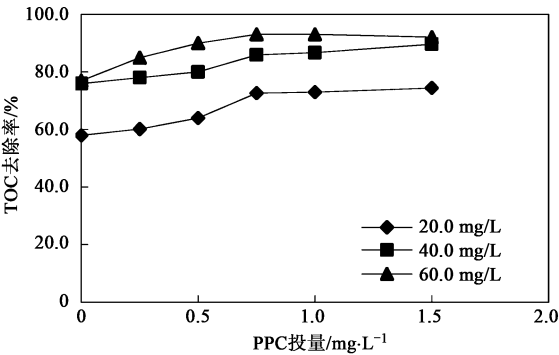


图 1 高锰酸盐复合剂对 TOC 去除效果

Fig. 1 Effect of PPC on TOC removal

2.2 高锰酸盐复合剂对流动电流的影响

流动电流(SC)是水中胶体双电层中扩散层的反电荷离子定向迁移而产生电场的现象, SC 与 ξ 电位存在线性相关关系, 它的大小可以相对代表胶体表面所带正电荷的多少, 流动电流值 SC 越大, 表明胶体脱稳程度越高^[11]. 图 2 是投加高锰酸盐复合剂后对流动电流的影响. 可以看出, 单独投加混凝剂时, 流动电流值较低, 随着混凝剂投量的加大, 流动电流值逐渐升高, 说明混凝剂增加了水中胶体表面正电荷的数量. 加入高锰酸盐复合剂以后, 流动电流值 SC 比单独投加混凝剂时的流动电流值 SC 变大, 并且随着高锰酸盐复合剂投量的增加 SC 值逐渐升高. 如单独投加 60 mg/L 硫酸铝时的 SC 值为 55.2, 而投加 0.50、0.75 和 1.0 mg/L 的高锰酸盐复合剂预氧化处理后, SC 值分别升高至 61.4、69.6 和 87.0. 可见, 高锰酸盐复合剂的作用结果是增加了胶体表面正电荷数. 由于高锰酸盐复合剂具有较强氧化性, 可能对水中有机物起到氧化破坏作用, 使有机物表面所带的负电性减弱, 稳定性降低, 从而有利于其在混凝剂表面上的吸附凝聚, 强化了混凝过程对有机物的去除效果.

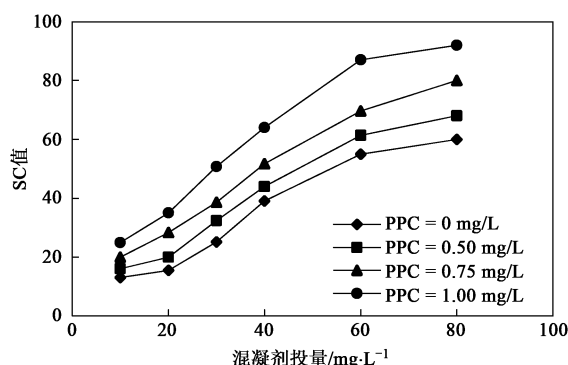


图2 高锰酸盐复合剂预氧化对 SC 值的影响

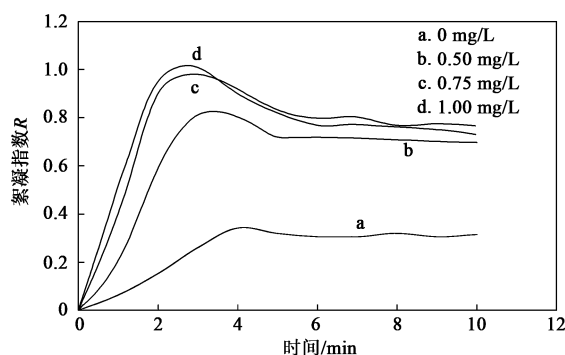
Fig. 2 Effect of PPC preoxidation on SC value

2.3 高锰酸盐复合剂对絮凝指数的影响

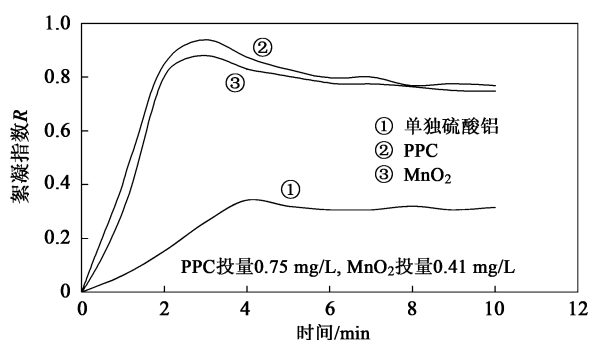
图3是用絮凝脉动颗粒检测仪对高锰酸盐复合剂强化混凝过程的连续监测的结果. 对比其中的曲线可以看出, 单独投加硫酸铝时, 絮凝指数 R 增长速度和增幅都比较缓慢, 而投加高锰酸盐复合剂以后, R 值在很短的时间内达到最大, 并且其数值也较高. 根据絮凝颗粒检测技术原理, R 值与水溶液中颗粒粒径有关, R 值较高, 说明絮体的粒径较大^[12]. 说明投加高锰酸盐复合剂以后, 形成了很大的絮体, 随着高锰酸盐复合剂投量的加大, 形成絮体速度更快, 絮体粒径也更大. 其原理是高锰酸盐复合剂与水中有机物作用生成新生态水合二氧化锰, 由于水合二氧化锰形成了絮凝的核心及发挥了吸附架桥作用, 因而增强了絮体生成速度, 形成的颗粒也较大. 另外, 高锰酸盐复合剂中的辅剂对水合二氧化锰在水中形态及性质具有一定的强化作用, 增强了二氧化锰的助凝作用, 表现出絮凝指数 R 值的增大.

水合二氧化锰是高锰酸盐的还原产物, 该物质具有巨大的比表面积, 使其具有很强的吸附能力. Lalezary 等^[13]对 KMnO_4 去除产生臭味的土味素等物质的研究得出结论, 起主要作用的是 KMnO_4 氧化产物二氧化锰的吸附能力. Petruszewski 等^[14]用高分辨扫描电镜观察了 KMnO_4 对藻类作用前后的变化, 发现高锰酸钾反应后产生的二氧化锰吸附于藻类表面, 明显改变了藻类表面特性, 增加了藻类比重, 从而有利于沉淀和过滤去除; 同时还观察到, 水合二氧化锰与水中细小纤维有机基质、藻类及其分泌的生化聚合物、细小浑浊物颗粒等通过吸附架桥作用聚集在一起, 强化了混凝作用.

图4是分别在高锰酸盐复合剂和等量新生态水合二氧化锰(相同高锰酸钾含量)作用下, 絮凝指数

图3 高锰酸盐复合剂预氧化对絮凝指数 R 的影响Fig. 3 Effect of PPC preoxidation on coagulation index R

R 的变化情况. 可以看出, 经高锰酸盐复合剂预氧化与水合二氧化锰强化处理后, 絮凝指数在形状上基本一致, 但高锰酸盐复合剂的 R 值略高, 说明在强化混凝过程中, 新生态水合二氧化锰发挥了一定的助凝的作用, 对混凝过程起到了一定的强化作用.

图4 新生态水合二氧化锰对絮凝指数 R 的影响Fig. 4 Effect of nascent MnO_2 on coagulation index R

2.4 高锰酸盐复合剂对有机物分子质量分布的影响

水中有机物分子质量分布会影响混凝过程对有机物的去除效果, 常规水处理工艺对大分子质量有机物的去除能力较高, 而对小分子质量有机物的去除能力较低. 图5是投加高锰酸盐复合剂以后对有机物分子质量分布的影响情况. 可以看出, 原水中的有机物以分子质量小于 $10\,000\text{ u}$ 为主, 单独混凝对小分子质量有机物的去除能力较低, 对分子质量较高的有机物去除能力较高. 高锰酸盐复合剂强化混凝对不同分子质量有机物的去除能力都高于单独硫酸铝, 并且对于小分子质量有机物的去除效果要高于单独硫酸铝混凝.

2.5 高锰酸盐复合剂对有机物特性的影响

混凝通常对疏水性有机物去除能力较强, 而对

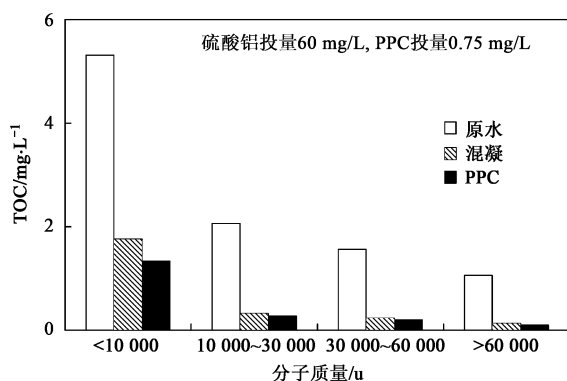


图 5 高锰酸盐复合剂对分子质量分布的影响

Fig.5 Effect of PPC on molecular weight distribution

亲水性较强的有机物去除能力较差. 投加高锰酸盐复合剂以后, 通过对各部分有机物的相对含量的测定, 得出高锰酸盐复合剂对水中有机物的去除特性. 从图 6 中可以看出, 原水中疏水性物质占总有机物含量的 65%, 亲水性物质占 35%, 混凝处理可以使疏水性物质得到较大幅度的去除, 但对亲水性物质的去除效率较低. 投加高锰酸盐复合剂后, 不仅使疏水性有机物的含量得到一定程度的降低, 而且使亲水性有机物的含量得到一定程度的降低. 如单纯混凝时, 亲水性物质的含量可以降低到 1.90 mg/L, 而投加高锰酸盐复合剂后可使亲水性有机物降至 1.32 mg/L. 高锰酸盐复合剂强化混凝提高了混凝对亲水性有机物的去除能力, 其主要原因在于一方面由于新生态水合二氧化锰对亲水性有机物具有一定的吸附能力, 另一方面, 高锰酸盐复合剂中的辅助药剂增加了混凝剂对亲水性有机物的吸附去除能力.

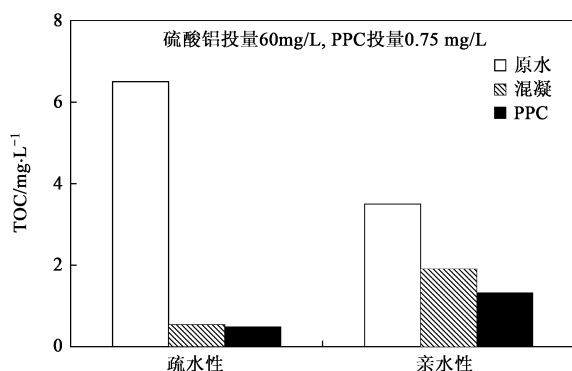


图 6 高锰酸盐复合剂对有机物特性的影响

Fig.6 Effect of PPC on characteristics of organic matter

3 结论

(1) 与常规混凝工艺相比, 高锰酸盐复合剂强化混凝对水中的天然有机物具有良好的去除效果.

(2) 高锰酸盐复合剂预氧化降低了水中天然有机物表面电性, 使其稳定性降低, 提高了混凝过程对有机物的去除能力. 新生态水合二氧化锰的吸附作用在有机物的去除中也起到了一定的作用.

(3) 高锰酸盐复合剂预氧化提高了混凝过程对小分子质量有机物的去除能力, 使水中疏水性有机物和亲水性有机物都得到一定程度的降低.

参考文献:

- [1] Clark R M, Goodrich J A, Deininger R A. Drinking water and cancer mortality[J]. *Sci Total Environ*, 1986, **53**: 153-172.
- [2] Aiken G R, McKnight D M, Thom K A, *et al.* Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, **18**(4): 567-573.
- [3] 姚重华, 严熙世. 硫酸铝除油除色研究[J]. *上海给排水*, 1989, **2**(1): 1-5.
- [4] MartinMousset B, Croue J P, Lefebvre E, *et al.* Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters[J]. *Wat Res*, 1997, **31**(3): 541-553.
- [5] Hanna J V, Johnson W D, Quezada R A, *et al.* Characterization of aqueous humic substances before and after chlorination[J]. *Environ Sci Tech*, 1991, **25**(6): 1160-1164.
- [6] Lawrence J, Tosine H, Onuska F I, *et al.* The Ozonation of natural organic waters: product identification[J]. *Ozone Sci Eng*, 1980, **2**(1): 55-62.
- [7] Singer P C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products[J]. *Wat Sci Tech*, 1999, **40**(9): 25-30.
- [8] 张永吉, 李圭白, 周玲玲. 高锰酸盐复合药剂预氧化去除腐殖酸色度研究[J]. *高技术通讯*, 2004, **6**: 103-106.
- [9] Goslan E H, Fearing D A, Banks J, *et al.* Seasonal variations in the disinfection by-product precursor profile of a reservoir water[J]. *J Wat Sst Aqua*, 2002, **51**(8): 475-482.
- [10] 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999. 45-46.
- [11] 崔福义, 李圭白. 流动电流法混凝控制技术[J]. *中国给排水*, 1991, **7**(6): 36-40.
- [12] 刘前军, 张永吉, 李圭白, 等. 透光脉动传感器的影响因素研究[J]. *传感器技术*, 2004, **23**(4): 19-24.
- [13] Lalezary S, Pirbazari M, McGuire M J. Oxidation of five earthy-musty taste and odor compounds[J]. *J AWWA*, 1986, **78**(3): 62-69.
- [14] Petrusevski B, Breemen A, Alaerts G. Effect of permanganate pretreatment and coagulation with dual coagulants on algae removal in direct filtration[J]. *J Wat Sst Aqua*, 1996, **45**(5): 316-322.