

新生态铁锰氧化物的混凝及强化混凝效能分析

张立珠^{1,2}, 马 军¹, 陈忠林¹, 余 敏¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2 哈尔滨工业大学
应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用 FeSO_4 与 KMnO_4 反应制备成新生态铁锰氧化物, 并对松花江水进行处理。试验结果表明: 新生态铁锰氧化物较新生态二氧化锰的除污效果好, 但新生态铁锰氧化物的除污能力会随着放置时间的延长而逐渐下降; 在不同温度和浊度的松花江水的混凝试验中, 浊度低时新生态铁锰氧化物对水中有机物的去除效果较好, 温度对其混凝效果影响较小; 利用新生态铁锰氧化物强化硫酸铝的混凝过程, 能够明显提高对低温、低浊水中有机物的去除效果, 对 UV_{254} 的去除率较单独投加硫酸铝时几乎提高了 1 倍, 对 TOC 的强化去除作用在混凝剂投量低时更为明显。

关键词: 新生态铁锰氧化物; 二氧化锰; 混凝; 强化混凝; UV_{254} ; 有机物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000 - 4602 (2008) 05 - 0094 - 04

Analysis on Coagulation and Enhanced Coagulation Efficiency of Freshly Formed Fe/Mn Oxide

ZHANG Li-zhu^{1,2}, MA Jun¹, CHEN Zhong-lin¹, YU Min¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2 Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Freshly formed Fe/Mn oxide was prepared by oxidation of ferrous sulfate with potassium permanganate and was applied to treat Songhua River water. The results show that the freshly formed Fe/Mn oxide has higher organic removal efficiency than the freshly formed manganese dioxide. But the organic removal efficiency decreases when freshly formed Fe/Mn oxide is placed for a period of time. The lower turbidity is beneficial for organic removal, while the temperature has little effect on organic removal. Enhancing the aluminum sulfate coagulation by freshly formed Fe/Mn oxide can significantly improve the organic removal efficiency from water with low temperature and low turbidity. The removal rate of UV_{254} is doubled compared with single addition of aluminum sulfate, and the enhanced removal efficiency of TOC is more significant at low coagulant dosage.

Key words: freshly formed Fe/Mn oxide; MnO_2 ; coagulation; enhanced coagulation; UV_{254} ; organics

冬季水温低、浊度低, 混凝剂在水中水解困难, 难以形成易于沉淀分离的絮体。因此, 低温、低浊水的处理一直是非常棘手的问题。此外, 北方低温季

节河水径流量低, 对于排放的污水稀释作用小, 因而水中有机物浓度也往往偏高。

强化混凝是一种提高混凝效果的主要技术措

基金项目: 哈尔滨市青年科学基金资助项目 (2005ARQXJ053)

施,一般是指向源水中投加过量的混凝剂,从而提高常规给水处理工艺对天然有机物(NOM)的去除效果,最大限度地去除消毒副产物前质,从而保证水中有机物含量符合饮用水卫生标准^[1,2]。然而,单纯靠提高混凝剂投量来强化混凝效果也存在着一系列问题,如由于投药量加大和 pH 调节而导致污泥产量加大,使后续处理的压力增大,出水余铝^[3]、余铁等含量增多等。为解决此类问题并提高处理效果,对原水进行优化混凝及加入助凝剂进行强化混凝处理成为近年来广泛研究的方向。

笔者以松花江水为研究对象,考察了新生态铁锰氧化物的混凝处理效果及其强化混凝效能。

1 试验材料与方法

1.1 原水水质和新生态铁锰氧化物的制备

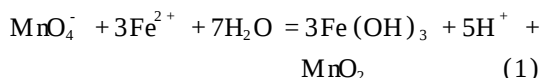
原水取自松花江,其水质如表 1 所示。

表 1 原水水质

Tab 1 Quality of raw water

项目	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	TOC / (mg · L ⁻¹)	总硬度 / (mmol · L ⁻¹)	pH	沉后浊度 / NTU
数值	0.11 ~ 0.13	1.524	0.83	7.58	1.68

新生态铁锰氧化物由 FeSO₄ · 7H₂O 与 KMnO₄ 反应生成,反应方程式如下:



其中 KMnO₄ 的浓度为 1 g/L,反应中 KMnO₄ 的投量为 5 mg/L, FeSO₄ · 7H₂O 按相应比例加入,所用试剂均为分析纯。

1.2 试验方法

混凝试验采用 TS6 - 4 型六联搅拌机,取原水 1 L 注入烧杯中,加入一定量的 FeSO₄ · 7H₂O,以 300 r/min 的速度快速搅拌,然后快速加入一定量的 KMnO₄,在此过程中新生态铁锰氧化物生成,之后继续快速搅拌 1 min,然后以 70 r/min 的速度慢速搅拌。如不做特殊说明,慢搅时间均为 30 min,沉淀为 30 min,以 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜过滤,取滤液进行水质测定。

强化混凝试验与上述过程相同,只是在生成新生态铁锰氧化物后快速搅拌 1 min,再投加硫酸铝继续快搅 1 min,其他步骤相同。反应过程中温度均控制在 (18.50 ± 0.50) 。

1.3 分析仪器

水中有机物主要通过 UV₂₅₄ 和 TOC 两项指标来

衡量。

UV₂₅₄ 采用 UV2550 型可见/紫外分光光度计测定;TOC 采用岛津 TOC - 5000 型测定仪测定;新生态铁锰氧化物的表面形貌采用原子力显微镜观察。

2 结果与讨论

2.1 新生态铁锰氧化物的表面形貌

将新生态铁锰氧化物吸附到云母片上,采用原子力显微镜观察其微观形貌。

结果显示,新生态二氧化锰颗粒非常小,为准球形颗粒,与梁慧峰等人采用透射电镜观测到的新生态二氧化锰颗粒形态相近^[4,5]。这些二氧化锰颗粒被有规则地包裹在絮体内部,推测这些絮体是由新生态氢氧化铁形成的,每个铁锰氧化物颗粒中包含无数个新生态二氧化锰颗粒。在铁锰氧化物间还可见独自存在的二氧化锰颗粒,这些二氧化锰颗粒较包裹在氢氧化铁胶体内的二氧化锰颗粒大,说明这些二氧化锰颗粒间发生了凝聚。由此可见,新生态铁锰氧化物不是氢氧化铁和二氧化锰的简单混合,而是形成了一种新的结构形态。

2.2 新生态铁锰氧化物去除有机物的效能

FeSO₄ 和 MnSO₄ 分别与 KMnO₄ 反应后制得的新生态氧化物对水中有机物的去除效果比较如图 1 所示。

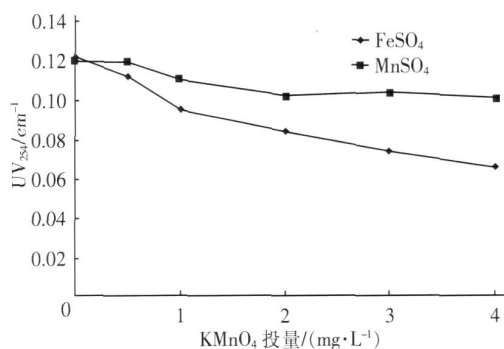


图 1 还原剂种类对 UV₂₅₄ 去除的影响

Fig 1 Effect of reducing agent types on removal of UV₂₅₄

由图 1 可知,新生态铁锰氧化物较新生态二氧化锰对 UV₂₅₄ 的去除能力强,而且随着氧化物投量的增加,这种优势更加明显,对有机物的去除率最高可超过 40%。

推测原因为新生态铁锰氧化物的强大除污能力与其结构形态有关系。包裹在二氧化锰颗粒外面的氢氧化铁呈现出蓬松、疏散的状态,具有更大的表面积;包裹在絮体内部的二氧化锰颗粒细小,保持其原

始的状态,未发生凝聚,这些都有利于其对有机物的吸附。新生态铁锰氧化物去除有机物的作用机理,还需要进一步深入研究。

2.3 放置时间的影响

将制备出的新生态铁锰氧化物放置不同时间后,再投加到原水中进行混凝试验(KMnO_4 投量为 5 mg/L),结果如图 2 所示。

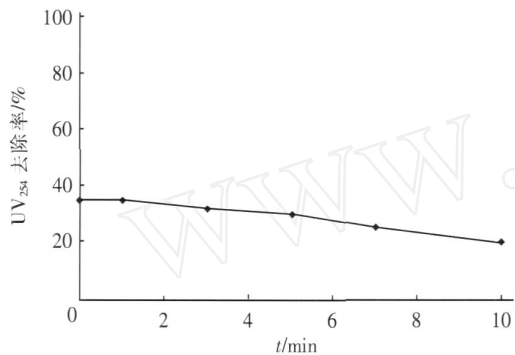


图 2 新生态铁锰氧化物制备后放置时间对有机物去除效果的影响

Fig 2 Effect of placing time of freshly formed Fe/Mn oxide on UV₂₅₄ removal

由图 2 可见,随着新生态铁锰氧化物放置时间的延长,其对 UV_{254} 的去除能力逐渐下降,放置 10 min 后去除率下降了 10% 以上。这主要是因为新生态铁锰氧化物颗粒的形成会经历生成、凝聚和沉淀等过程。最初生成的新生态铁锰氧化物颗粒细小、比表面积大、吸附能力强,对有机物的去除效果好,随着放置时间的延长,新生态铁锰氧化物颗粒间会发生碰撞而凝聚,此时其比表面积减小,吸附能力下降。由此可以看出,新生态铁锰氧化物的形态对其除污能力有重要影响。

2.4 温度和浊度的影响

将新生态铁锰氧化物作为混凝剂,对原水进行混凝试验,考察了水温及浊度对混凝效果的影响,结果如表 2 所示。

表 2 水温及浊度对混凝效果的影响

Tab 2 Effects of water temperature and turbidity on coagulation efficiency

项目	水温 / ℃	浊度 / NTU	UV ₂₅₄ 去除率 / %	TOC去除率 / %	沉后浊度 / NTU
数 值	18	4.0	35.23	8.97	0.75
	18	0.4	38.93	9.31	1.96
	4	4.0	34.72	9.20	1.10
	4	0.4	39.18	10.30	2.50

由表 2 可以看出,在水温一定的条件下,处理低浊原水时新生态铁锰氧化物对有机物的去除效果较好。推测是因为浊度低时,新生态铁锰氧化物不易形成絮体,小颗粒存在的时间较长,更利于其吸附性能的发挥。在浊度一定的情况下,温度由 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 变为 $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,混凝后 UV_{254} 去除率的变化不大,而低温下对 TOC 的去除率稍大,但总体来说温度对混凝效果的影响不大。由此可见,新生态铁锰氧化物适合对低温、低浊水进行混凝。虽然低浊水经混凝沉淀后浊度有所升高,但采用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的醋酸纤维滤膜过滤后,浊度均可降低到 0.5 NTU 左右。

2.5 新生态铁锰氧化物的强化混凝效果

将新生态铁锰氧化物作为助凝剂,以强化硫酸铝的混凝作用(硫酸铝浓度为 10 g/L),对 UV_{254} 和 TOC 的去除效果如图 3、4 所示。

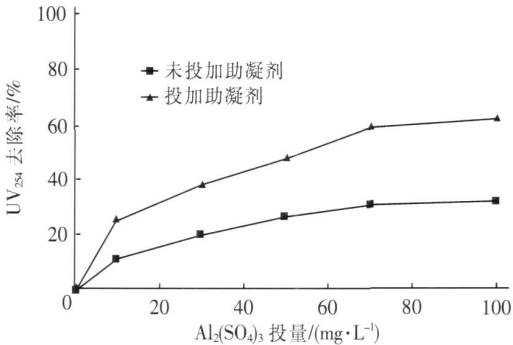


图 3 新生态铁锰氧化物强化混凝对 UV_{254} 的去除效果

Fig 3 Effect of enhanced coagulation of freshly formed Fe/Mn oxide on removal of UV_{254}

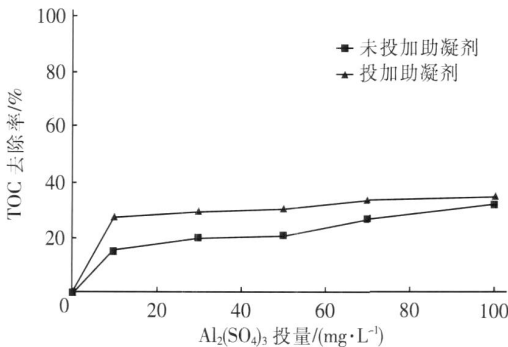


图 4 新生态铁锰氧化物强化混凝对 TOC 的去除效果

Fig 4 Effect of enhanced coagulation of freshly formed Fe/Mn oxide on removal of TOC

由图 3 可知,新生态铁锰氧化物强化硫酸铝混凝过程能够明显提高对有机物的去除效果。强化混凝过程中 UV_{254} 的降低幅度较单独投加硫酸铝时几乎提高了 1 倍,且混凝剂投量越大,新生态铁锰氧化物强化硫酸铝混凝作用对 UV_{254} 的去除效果越明显。

由图 4 可知,新生态铁锰氧化物强化硫酸铝混凝过程能够提高对 TOC 的去除率,混凝剂投量低时,强化混凝较单独投加硫酸铝时对 TOC 的去除效果更为明显,但当混凝剂投量 $> 50 \text{ mg/L}$ 时,强化混凝对 TOC 的去除率与单独投加硫酸铝时的差异越来越小。

强化混凝过程中,沉后水浊度随硫酸铝投量的变化见图 5。

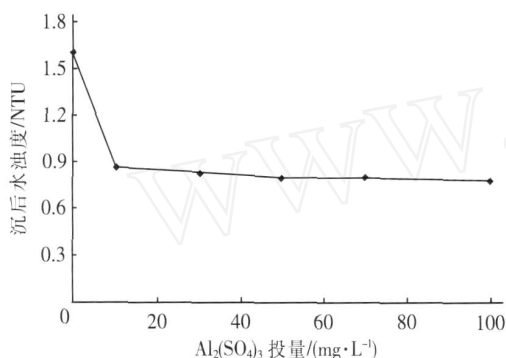


图 5 新生态铁锰氧化物强化混凝对浊度的去除效果

Fig 5 Effect of enhanced coagulation of freshly formed Fe/Mn oxide on removal of turbidity

由图 5 可知,强化混凝作用后,沉后水浊度由 1.6 NTU 降低到 0.8 NTU 左右,当混凝剂投量 $> 10 \text{ mg/L}$ 时,随着混凝剂投量的增加,浊度将不再有大的变化。从絮体的形态看,新生态铁锰氧化物强化硫酸铝的混凝过程产生的絮体较大,沉降速度快,而在单独投加硫酸铝的混凝过程中,产生的絮体小且不易沉降。

3 结论

新生态铁锰氧化物较新生态二氧化锰、久置的铁锰氧化物对有机物的去除效果更为明显。

新生态铁锰氧化物适合于对低温、低浊水的混凝处理。

利用新生态铁锰氧化物强化硫酸铝混凝过程,可明显提高对有机物的去除效果,对 UV_{254} 的去除率较单独投加硫酸铝时约提高 1 倍,对 TOC 的强化去除作用在混凝剂投量低时较明显,对浊度也有一定的强化去除作用,产生的絮体更易于沉降。

参考文献:

- [1] Edwards Marc. Prediction DOC removal during enhanced coagulation[J]. J AWWA, 1997, 89 (5): 78 - 89.
- [2] Kirsten N, Exall Gary, Vanbon W. Using coagulants to remove organic matter[J]. J AWWA, 2000, 92 (11): 93 - 102.
- [3] 崔福义,胡明成,张燕,等. 我国部分城市饮用水中铝含量调查[J]. 中国给水排水, 2002, 18 (1): 5 - 8.
- [4] 郭瑾,马军,施雪华. 原子力显微镜观测新生态水合二氧化锰与天然有机物的微观吸附形貌[J]. 环境科学, 2006, 27 (5): 945 - 949.
- [5] 梁慧峰,马子川,刘占牛. 新生态二氧化锰的性质及 pH 值影响除砷效果的研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22 (4): 743 - 747.

E - mail: zlz4513@sina. com

收稿日期: 2007 - 11 - 30

(上接第 93 页)

- [2] El-Keib A, Ma X, Ma H. Advancement of statistical based modeling techniques for short-term load forecasting[J]. Electric Power Systems Research, 1995, 35 (1): 51 - 58.
- [3] Al-Kandari A M, Soliman S A, El-Hawary M E. Fuzzy short-term electric load forecasting[J]. Electrical Power and Energy Systems, 2004, 26 (2): 111 - 122.
- [4] Kim Tae-Woong, Juan B Valde's. Nonlinear model for drought forecasting based on a conjunction of wavelet transforms and neural networks[J]. Journal of Hydrologic Engineering, 2003, 8 (6): 319 - 328.
- [5] Emery Coppola Jr, Ferenc Szidarovszky, Mary Poulton, et al. Artificial neural network approach for predicting transient water levels in a multilayered groundwater system under variable state, pumping, and climate conditions[J]. Journal of Hydrologic Engineering, 2003, 8 (6): 340

- 348

- [6] 柳春春. 用水量时间观测序列中的分形和混沌特性[J]. 浙江大学学报, 2004, 31 (2): 236 - 240.
- [7] Rosenstein M T, Collins J J, De luca C J. A practical method for calculating largest Lyapunov exponents from small data sets[J]. Physica D, 1993, (65): 117 - 134.
- [8] Kim H S, Eykholt R, Salas J D. Nonlinear dynamics, delay times, and embedding windows[J]. Physica D, 1999, (127): 48 - 60.
- [9] 陈士华,陆君安. 混沌动力学初步[M]. 武汉: 武汉水利电力大学出版社, 1998.

E - mail: zhp_tj@126. com

收稿日期: 2007 - 11 - 30