

高锰酸盐复合药剂用于石油污染原水处理的研究

王旭¹, 罗彬², 林涛¹, 陈卫¹

(1. 河海大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 南京市自来水总公司
上元门水厂, 江苏 南京 210002)

摘要: 分析了高锰酸盐复合药剂 (PPC) 对石油的氧化性能, 研究了 PPC 用于混凝时对石油的强化去除效果和 PPC - 粉末活性炭联用除油技术。结果表明: PPC 对石油有较好的氧化性能, 去除率达 35% 以上, PPC 在原水中性条件下, 对石油的处理效果最佳; 原水石油低倍超标 (< 0.5 mg/L) 时, 原水中性条件下投加 1.5 mg/L PPC 和 20 mg/L 聚合氯化铝 (PAC) 可保证出水水质达标; PPC - 粉末活性炭吸附联合技术对石油的最大可处理污染浓度为 5.5 mg/L。

关键词: 石油污染; 饮用水; 高锰酸盐复合药剂; 混凝; 粉末活性炭

中图分类号: TU991.27 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673 - 9353(2008)05 - 0011 - 04

Potassium permanganate composite in the treatment of petroleum polluted source water

Wang Xu¹, Luo Bin², Lin Tao¹, Chen Wei¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098,
China; 2. Shangyuanmen Waterworks, Nanjing Tap Water General Company,
Nanjing 210002, China)

Abstract: Oxidizability of potassium permanganate composite (PPC) to petroleum in water was analyzed. The enhanced effects of PPC on coagulation and a combination of PPC-powdered activated carbon for the removal of petroleum were investigated. The results showed that PPC had a strong oxidizability to petroleum and the removal rate could be over 35%. Optimum removal effect for petroleum could be obtained with PPC under neutral source water. When the petroleum concentration was lower than 0.5 mg/L in neutral water, the quality of effluent could satisfy the standards, with PPC and PAC dosages of 1.5 mg/L and 20 mg/L, respectively. The combination of PPC-powdered activated carbon could enhance the effect of adsorption to petroleum with a maximum concentration about 5.5 mg/L.

Key words: petroleum pollution; drinking water; potassium permanganate composite; coagulation; powdered activated carbon

长江水源地上游江段石油泄漏事件时有发生^[1-2], 高锰酸盐复合药剂 (PPC) 是以高锰酸钾为主剂的一种复合型药剂, 在处理受污染原水时能发挥强氧化作用, 氧化破坏部分有机物。同时, 高锰酸

钾氧化作用会生成中间产物新生态水合二氧化锰^[3], 具有一定的催化氧化和吸附性能。粉末活性炭比表面积大, 吸附速度快, 可以有效吸附水中的有机物。笔者以《地表水环境质量标准》(GB 3838—

基金项目: 国家大学生创新训练计划 (NU RT, N2007002)

2002)中所规定的 类水石油类限值 (0.05 mg/L) 为标准,在原油石油低倍超标 ($<0.5\text{ mg/L}$) 的情况下,研究了 PPC 强化混凝对石油的去除效果以及 PPC - 粉末活性炭联合技术的除油效果。

1 材料与方法

1.1 试验水样水质

试验采用长江水为原水,将一定量的原油加入原水中,用搅拌器剧烈搅拌 1 h,静置 1 h,然后用虹吸管吸取水面下一定深度的溶液,模拟受石油污染的原水,作为试验水样。配制水样的浊度为 40 ~ 140 NTU, pH 值为 7.0 ~ 8.2,水温为 15 ~ 20 ℃,石

油含量为 0.1 ~ 5.6 mg/L。

1.2 试验仪器

ZR4 - 6 型六联搅拌机; LSHZ - 300 型恒温摇床; U - 2600 紫外可见分光光度计; HACH2100P 便携式浊度仪; MP220/225 meters pH 计。

1.3 试验方法

在六联搅拌机上模拟各种试验工况 (见表 1), 混凝时间为 16 min, 混凝剂选用聚合氯化铝 (PAC), 经过工况模拟之后静置 30 min, 然后取上清液测定浊度、pH 和石油类等指标, 考察 PPC 的氧化除油效果。

表 1 试验工况参数

Tab 1 Parameters of test condition		
工况	混凝过程	药剂投加点
A1	投加 PPC 以 100 r/min 搅拌 5 min, 投加 PAC 以 400 r/min 搅拌 1 min, 然后再分别以 150, 100 和 50 r/min 各搅拌 5 min。	吸水井投加 PPC
A2	以 100 r/min 搅拌 5 min, 投加 PAC 以 400 r/min 搅拌 1 min, 然后投加 PPC 以 150 r/min 搅拌 5 min, 再以 100 和 50 r/min 各搅拌 5 min。	反应池投加 PPC
A3	以 100 r/min 搅拌 5 min, 投加 PAC 以 400 r/min 搅拌 1 min, 以 150 r/min 搅拌 5 min, 投加 PPC 以 100 r/min 搅拌 5 min, 再以 50 r/min 搅拌 5 min。	反应池投加 PPC
B1	投加粉末活性炭以 150 r/min 搅拌 30 min, 投加 PPC 以 100 r/min 搅拌 5 min, 投加 PAC 以 400 r/min 搅拌 1 min, 再分别以 150, 100 和 50 r/min 各搅拌 5 min。	取水口投加粉末活性炭, 吸水井投加 PPC
B2	投加 PPC 以 100 r/min 搅拌 5 min, 投加 PAC 以 400 r/min 搅拌 1 min, 然后投加粉末活性炭, 再以 150, 100 和 50 r/min 各搅拌 5 min。	吸水井投加 PPC, 反应池投加粉末活性炭
B3	投加 PAC 以 400 r/min 搅拌 1 min, 投加 PPC 以 150 r/min 搅拌 5 min, 然后投加粉末活性炭, 再分别以 100 和 50 r/min 各搅拌 5 min。	反应池投加 PPC 和粉末活性炭
B4	同时投加 PPC、粉末活性炭以 100 r/min 搅拌 5 min, 投加 PAC 以 400 r/min 搅拌 1 min, 再以 150, 100 和 50 r/min 各搅拌 5 min。	吸水井同时投加 PPC 和粉末活性炭

2 试验结果与分析

2.1 PPC 对石油的氧化去除效果

2.1.1 投加量和氧化时间对 PPC 除油效果的影响

配制不同石油浓度的试验水样, 考察不同 PPC 投加量 (氧化时间为 30 min) 以及不同氧化时间 (PPC 投加量为 1.5 mg/L) 条件下石油的氧化去除效果, 结果见图 1 和图 2。

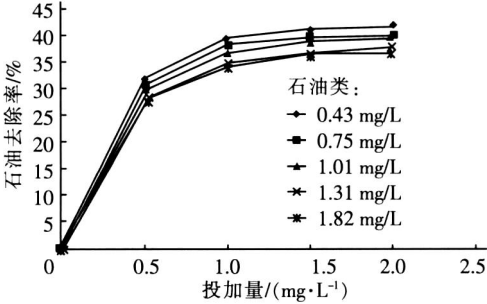


图 1 不同投加量时的去除率

Fig 1 Removal rates at different dosages

由图 1 可知, 未投加 PPC 时, 石油的去除率低

于 0.2%; 当投加 0.5 mg/L PPC 时, 石油的去除率提高到 25% 以上。随着 PPC 投加量的增加, 石油的含量进一步降低, 当 PPC 投加量增加至 1.5 mg/L 时, 石油的去除率达到 35% 左右, 继续投加 PPC, 石油去除率趋于稳定。这说明 PPC 对石油具有良好的氧化去除效果。

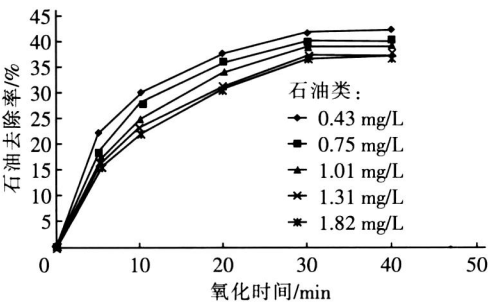


图 2 不同氧化时间时的去除率

Fig 2 Removal rates at different oxidation time

由图 2 可以看出, 随着 PPC 氧化时间的延长, 石油的去除率逐渐升高, 但是, 随着原水中含油量的增

加,PPC对石油的去除率呈下降趋势。同时还可以看出,在反应刚开始的 10 min内,PPC对石油的氧化速率很快,而随着氧化时间的延长,石油去除率的升高幅度逐渐减少并趋于稳定。这可能是因为,反应初始时对石油较大幅度的去除主要是靠高锰酸钾的初始氧化作用及反应中间产物新生态二氧化锰的吸附作用^[4],随着高锰酸钾的消耗,氧化反应的速率逐渐降低。PPC对石油的最佳氧化时间是 30 min,氧化去除率在 35%以上。

2.1.2 原水 pH对 PPC氧化除油效果的影响

研究认为,PPC的主剂高锰酸钾在通常的给水处理条件下(中性)难以发挥较强的除污染能力^[5]。为此,配制不同石油浓度的水样,考察不同水样 pH值条件下 PPC对石油的氧化去除效果,结果见图 3。

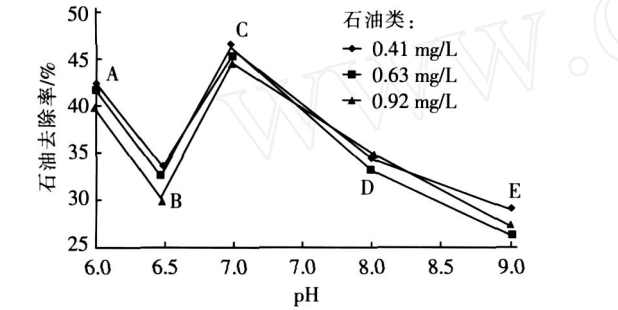


图 3 水样 pH对 PPC除油效果的影响

Fig 3 Effect of pH on removal of petroleum by PPC

图 3表明,在中性条件下,PPC对石油的去除效果最佳。这可能是因为 PPC中的核心成分高锰酸钾在中性条件下对石油进行氧化的特有中间产物是新生态水合二氧化锰,其具有的巨大的比表面积和很高的活性,能够通过催化氧化和吸附等作用提高对水中有机物的去除效果^[6-7]。而从 C点向 A点变化,原水由中性逐渐转为酸性时,新生态水合二氧化锰的催化氧化和吸附作用逐渐变弱,当到达 B点时,其作用已经很小,石油的去除率达到了极小值,跨越了 B点之后,由于原水酸性增强,使 PPC呈现出很强的氧化性能,石油的去除率又呈上升趋势。从 C点向 E点变化时,原水由中性转向碱性,PPC的氧化性能变差^[4]。

2.2 PPC强化混凝对石油的去除效果

2.2.1 PPC投加顺序对处理效果的影响

配制不同浓度的含油水样,考察 PPC不同投加顺序(工况 A1~A3)对石油去除效果的影响。PPC投加量为 1.5 mg/L, PAC投加量为 20 mg/L,原水 pH=7,试验结果见表 2。

表 2 不同工况 PPC对石油的去除率

Tab 2 Removal rate of petroleum by PPC under different conditions

工况	原水石油类 / (mg · L ⁻¹)				
	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5
A1	78.7%	78.6%	78.5%	78.0%	77.8%
A2	79.3%	79.2%	79.0%	78.7%	78.6%
A3	90.0%	89.1%	88.9%	88.6%	88.5%

从表 2可以看出,在 PAC投加 6 min后投加 PPC(工况 A3)的处理效果最好。这一方面是因为虽然 PPC在混凝剂投加前投加,氧化时间足,但高锰酸钾氧化作用的中间产物新生态水合二氧化锰,绝大部分会成为混凝剂絮体的核心,被絮体包裹未能发挥其作用;另一方面,PPC在混凝剂投加后投加,PPC中的高锰酸钾不但会对水中部分的油微粒起到氧化作用,而且氧化的中间产物新生态水合二氧化锰,具有丰富的表面羟基,对水中的油微粒能够起到更好的催化氧化和吸附作用。

2.2.2 PPC强化混凝除油效果

配制不同浓度的含油水样,进一步考察工况 A3条件下不同 PPC投加量强化混凝的除油效果。混凝剂投加量为 20 mg/L,原水呈中性,试验结果见图 4。

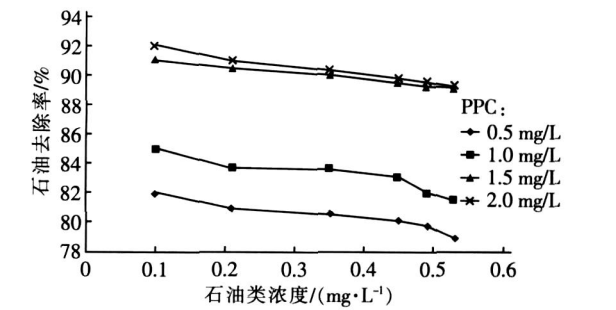


图 4 不同 PPC投加量时的去除率

Fig 4 Removal rates of petroleum at different PPC dosages

由图 4可知,随着 PPC投加量的增加,石油的去除率逐渐增大,当 PPC投加量增加至 1.5 mg/L时,石油的去除率达到 90%左右,继续增加 PPC投加量,石油去除率的增加幅度很小,基本稳定。可见,投加 1.5 mg/L的 PPC即能达到较好的去除效果。

考察 PPC投加量为 1.5 mg/L时,工况 A3条件下可处理的最大原水石油含量,试验结果见表 3。

表 3 PPC可处理的最大石油污染浓度

Tab 3 Maximum petroleum concentrations treated by PPC

原水石油 / (mg · L ⁻¹)	0.21	0.35	0.45	0.49	0.53
出水石油 / (mg · L ⁻¹)	0.020	0.035	0.047	0.051	0.059
去除率 / %	90.5	90.0	89.6	89.4	89.1

由表 3 可知,工况 A3 所能处理的最大原水石油含量为 0.49 mg/L,原水石油含量增加至 0.53 mg/L 时,出水石油含量为 0.059 mg/L,不能满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中石油限值 ($<0.05\text{ mg/L}$) 要求。所以,当原水受到石油低倍污染 ($<0.5\text{ mg/L}$) 时,可在混凝时采用 PPC 强化除油,实现处理出水石油类达标,保障供水安全。

2.3 PPC - 粉末活性炭吸附联用除油效果

配制不同浓度的含油水样,研究 4 种工艺工况 (B1~B4) 的处理效果,确定最佳工况以及可处理的最大原水石油含量。聚合氯化铝投加量为 10 mg/L,粉末活性炭投加量为 35 mg/L,PPC 投加量为 1.5 mg/L。

PPC 和粉末活性炭联用对石油具有较佳的去除效果 (见图 5), 4 种工况下石油的去除率都可达 98% 以上,处理效果: B1 > B3 > B2 > B4。工况 B1 和工况 B3 的处理效果很接近,所以,对于原水输水管线较长的水厂,可选择在取水口投加粉末活性炭,在吸水井处投加 PPC; 而对于取水口输水管线短的水厂,只要保证 PPC 和粉末活性炭有一定的投加时间间隔,即可满足较好的处理效果。

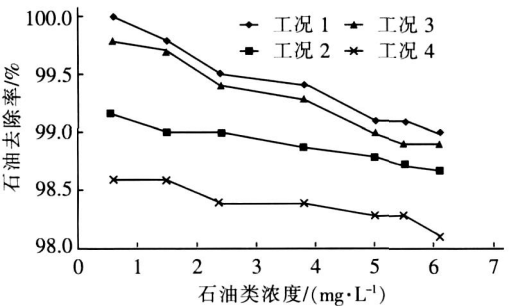


图 5 不同联合工况下的去除率

Fig 5 Removal rates at different combined processes

选择工况 B1 进行最大可处理浓度试验。PPC、粉末活性炭和聚合氯化铝的投加量分别为 1.5, 35 和 10 mg/L, 试验结果见表 4。

表 4 联合技术可处理的最大污染浓度

Tab 4 Maximum petroleum concentration with treatment of combination technology

原水石油 / (mg·L ⁻¹)	0.6	1.5	2.4	3.8	5.0	5.5	6.1
出水石油 / (mg·L ⁻¹)	0	0.003	0.012	0.023	0.045	0.050	0.061
去除率 / %	—	99.8	99.5	99.4	99.1	99.1	99.0

由表 4 可知,联合技术所能处理的最大原水石油含量为 5.5 mg/L,此时出水石油含量为 0.050 mg/L,当原水石油含量增加至 6.1 mg/L 时,出水石油含量不能满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中石油限值 ($<0.05\text{ mg/L}$) 要求。由此可见,联用技术可处理的最大原水石油含量高达 5.5 mg/L,足以应对石油高倍污染。

3 结论

高锰酸盐复合药剂 (PPC) 对石油具有较好的氧化性能,在原水中性条件下,PPC 对石油具有最佳的处理效果。

石油低倍超标 ($<0.5\text{ mg/L}$) 污染时,通过投加 1.5 mg/L 的 PPC 和 20 mg/L 的 PAC,可保证处理出水达标。

PPC 与粉末活性炭联用技术对石油的最大可处理浓度达 5.5 mg/L,足以应对高倍超标石油污染,保障供水安全。

参考文献:

[1] 周克梅,陈卫,单国平,等. 南京长江水源地污染预测及应对措施研究 [J]. 给水排水, 2007, 33 (8): 36 - 39.

[2] 冯敏. 航运对长江水质的影响分析 [D]. 上海: 上海海事大学, 2005.

[3] 张锦,李圭白. 高锰酸钾对水中苯酚去除机制的研究 [J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2002, 35 (1): 66 - 69.

[4] 张锦. 高锰酸钾复合药剂除酚除臭研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001.

[5] 李圭白,张杰,彭永臻. 水质工程学 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005.

[6] 马军. 高锰酸钾复合药剂去除与控制饮用水中有机物污染物的效能与机理 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨建筑大学, 1990.

[7] 张锦,李圭白,马军. 高锰酸钾复剂对给水处理中混凝的强化效应 [J]. 工业用水与废水, 2003, 34 (3): 12 - 14.

[8] 姜成春. 高锰酸钾与粉末活性炭联用除污染效能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨建筑大学, 2000.

[9] 何文杰. 安全饮用水保障技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006.

电话: (0754) 85881290

E-mail: wangxu_office@163.com

收稿日期: 2008 - 06 - 30