

FeSO₄/KMnO₄ 工艺混凝处理微污染源水的研究

刘可, 余敏, 马军, 关小红, 秦庆东

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院城市水资源开发利用 <北方> 国家工程研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 通过试验比较了 FeSO₄/KMnO₄ (Mn 和 Fe 的物质的量之比为 0.33) 工艺与单纯混凝剂 [FeCl₃、Fe₂(SO₄)₃] 对松花江源水的处理效能。结果表明: FeSO₄/KMnO₄ 工艺大大降低了沉后水的浊度, 且絮体的沉降性能良好; FeSO₄/KMnO₄ 工艺可显著提高对有机物的去除率, 当其投量 (以 Fe 计) 为 12 mg/L 时, 对 UV₂₅₄ 和 TOC 的去除率分别为 64.9% 和 48.7%; FeSO₄/KMnO₄ 工艺对原水中的氨氮和硝酸盐氮有一定的去除作用, 但去除效果有限, 对亚硝酸盐氮几乎没有去除作用; FeSO₄ 和 KMnO₄ 的引入并未增加沉后水的总铁和总锰浓度, 反而使二者的浓度降低。

关键词: 微污染源水; 高锰酸钾; 硫酸亚铁

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)17-0092-03

FeSO₄/KMnO₄ Coagulation Process for Purification of Micro-polluted Source Water

LU Ke, YU Min, MA Jun, GUAN Xiao-hong, QIN Qing-dong

(National Engineering Center of Urban Water Resources, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract A comparative study among FeSO₄/KMnO₄ (0.33 molar ratio between Mn and Fe), FeCl₃ and Fe₂(SO₄)₃ was conducted on the purification of micro-polluted Songhua River water. The results show that FeSO₄/KMnO₄ process greatly reduces the turbidity of the sedimentation effluent, and the settleability of floc is good. This process can improve the removal rate of organics. When the dosage of ferrous sulfate (calculated as Fe) is 12 mg/L, the removal rates of UV₂₅₄ and TOC by FeSO₄/KMnO₄ process are 64.9% and 48.7% respectively. Ammonia nitrogen and nitrate nitrogen concentrations are decreased a little with FeSO₄/KMnO₄ process. The removal efficiency of nitrite nitrogen is negligible. In the presence of potassium permanganate and ferrous sulfate, the residual iron and manganese ions are not increased.

Key words micro-polluted source water; potassium permanganate; ferrous sulfate

北方某市水厂以松花江水为源水, 但随着该地区周围工农业的快速发展, 大量生活污水、工业废水排入江中, 使得水源水质急剧恶化。《2006 中国环

境状况公报》表明, 松花江水系干流以 IV 类水体为主, 水体污染以有机污染为主要特征。因此, 控制污染物排放、去除水中污染物、确保饮水安全, 已成为

基金项目: 教育部科技创新工程重大项目 (705013)

目前亟待解决的问题。

KMnO_4 是一种强氧化剂^[1~4], 可利用其氧化性将水中溶解性的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化为固相的 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} , 进而通过沉淀、过滤等工艺将铁、锰去除。笔者采用 $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ (锰和铁的物质的量之比为 0.33) 混凝处理松花江源水, 采用一系列分析手段综合评价 $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 工艺混凝处理微污染源水的效果, 并与单一混凝剂 [FeCl_3 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] 的处理效果相比较。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用硫酸铁、氯化铁、高锰酸钾等试剂均为分析纯, 硫酸亚铁溶液在每次试验前配制, 并滴加少量盐酸以防止 Fe^{2+} 水解。试验原水取自松花江哈尔滨下游水段, 试验期间原水水质如下: pH 值为 7.93, 浊度为 19.1 NTU, 水温为 15.1 °C, 电导率为 239 $\mu\text{S}/\text{cm}$, UV_{254} 为 0.094 cm^{-1} , TOC、COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、总铁、总锰分别为 5.42、18.56、1.58、0.006、0.83、0.10、0.05 mg/L 。

1.2 试验方法

混凝试验采用 TA6-4 型程控混凝试验搅拌机。取 1 L 原水注入烧杯中, 分别加入一定量的混凝剂 (同时投加 KMnO_4 和 FeSO_4), 先在 120 r/min 下搅拌 1 min , 再在 40 r/min 下搅拌 30 min , 沉淀 30 min 后取水样检测浊度和 pH; 经 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜过滤后, 取滤液检测 TOC、 UV_{254} 和“三氮”值。反应过程中温度均控制在 (15 ± 1) °C。

1.3 分析方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$: 纳氏试剂光度法; $\text{NO}_3^- - \text{N}$: 酚二磺酸光度法; $\text{NO}_2^- - \text{N}$: N-(1-萘基)-乙二胺光度法; 浊度: TSZ-II 型台式智能散射光浊度仪; pH: PHS-3C 型酸度计; UV_{254} : 普新 T6-Spectrophotometer 型分光光度计; TOC: Multi N/C 3100 型 TOC 分析仪; 总铁和总锰: 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 对出水 pH 的影响

考察了 $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 、 FeCl_3 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝处理对出水 pH 的影响。试验结果表明, $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 、 FeCl_3 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 投量 (均以 Fe 计, 下同) 均从零增加到 12 mg/L 时, 出水 pH 值从 7.93 分别降至 6.93、6.64 和 6.72, 出水 pH 随铁盐投量

的增加而逐渐降低。这是因为混凝过程中铁盐消耗了一定量 OH^- 的缘故^[5], 但由于原水具有较强的缓冲能力, 故 pH 降幅较小。

2.2 对浊度的去除效果

经混凝处理后, 沉后水的浊度均随铁盐投量的增加而逐渐降低。当 FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的投量均为 2 mg/L 时, 沉后水的浊度分别降到 6.17、12.5 NTU; 当投量升至 6 mg/L 时, 沉后水的浊度分别降至 2.69、7.56 NTU; 继续加大投量至 12 mg/L , 沉后水的浊度分别降至 0.63、3.97 NTU。 $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 工艺可使沉后水的浊度显著下降, 当其投量为 12 mg/L 时, 沉后水浊度从 19.1 NTU 降到 0.97 NTU。从絮体形态上看, 新生态铁锰氧化物所形成的絮体大且密实, 沉降速度较快; FeCl_3 次之; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 形成絮体较慢且絮体较为松散, 沉降性能较差。

2.3 对 UV_{254} 的去除效果

混凝剂 $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 、 FeCl_3 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对松花江水的 UV_{254} 均具有一定的去除能力 (见图 1), 但在相同投量下, $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 工艺对 UV_{254} 的去除率高于单纯混凝剂 FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 其对 UV_{254} 的去除率最高可达 64.9%。这可能是由于 FeSO_4 与 KMnO_4 反应生成的新生态铁锰氧化物颗粒的吸附性能较强; 此外, KMnO_4 具有一定的氧化性, 也可去除水中不饱和有机物, 故 $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 工艺对有机物的去除性能较好。

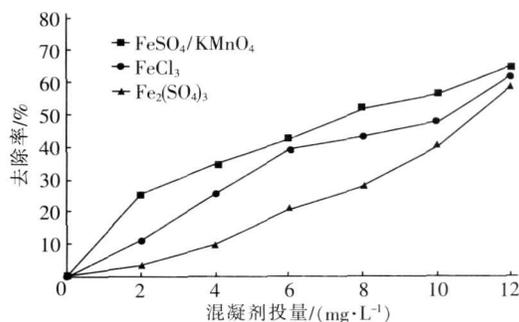


图 1 $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 工艺对原水 UV_{254} 的去除效果

Fig. 1 Removal effect of UV_{254} from raw water by $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ process

2.4 对 TOC 的去除效果

试验考察了不同混凝剂对 TOC 的去除效能。结果表明, 当混凝剂投量 < 10 mg/L 时, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 对 TOC 的去除率均与 $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 工艺相差较大; 当投量 > 10 mg/L 时, 3 种混凝剂对 TOC 的去除率相差较小。当混凝剂的投量为 12 mg/L 时,

$\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 、 FeCl_3 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 TOC 的去除率分别为 48.7%、46.1% 和 45.4%。在所选混凝剂投量范围内,对 TOC 的去除率均随混凝剂投量的增加而增大,但当混凝剂投量较高时,对 TOC 的去除率增幅较小。

2.5 对总铁、总锰的影响

采用 $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$ 工艺进行混凝处理时对出水总铁、总锰的影响见图 2。可知, KMnO_4 的引入不仅没有增加沉后水的总铁和总锰浓度,反而使总铁、总锰浓度下降,这说明 KMnO_4 的引入不会使出水中铁、锰的浓度升高。天然地表水中的铁、锰大部分是以与有机物络合的形式存在,新生成的胶体颗粒可能是通过吸附去除络合物而去除铁、锰的。

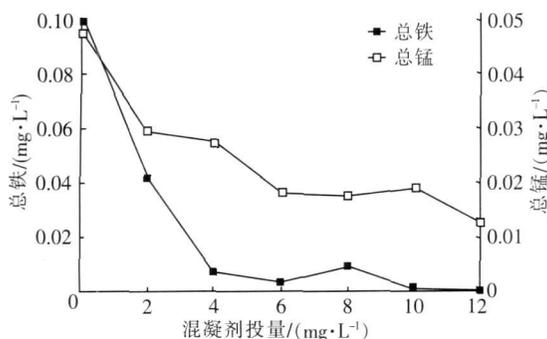


图 2 $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 工艺对出水总铁、总锰的影响

Fig 2 Effect of $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ process on iron and manganese ions in water

2.6 对“三氮”的去除效果

混凝剂 $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 、 FeCl_3 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对氨氮和硝酸盐氮的去除效果见表 1。

表 1 不同混凝剂对出水中氨氮和硝酸盐氮浓度的影响

Tab 1 Influence of different coagulants on $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_3^- - \text{N}$ concentration $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目		铁盐投量 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			
		0	4	8	12
$\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	1.58	1.25	1.30	1.31
	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	0.83	0.82	0.74	0.64
FeCl_3	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	1.58	1.47	1.41	1.36
	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	0.83	0.83	0.79	0.65
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	1.58	1.52	1.46	1.41
	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	0.83	0.82	0.81	0.76

由表 1 可知, 3 种混凝剂对氨氮和硝酸盐氮有一定的去除作用, 但去除率较低; 单纯采用铁盐混凝剂处理原水时, 氨氮浓度随铁盐投量的增加而降低; 采用 $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 工艺处理原水时, 氨氮浓度随混凝剂投量的增加而呈现先降低后缓慢增大的趋势。这可能是因为, 随 KMnO_4 投量的增加, 其与含氮有机物的反应导致有机氮向无机氮转化^[6], 从而使得对氨氮的去除率降低。另外, 3 种混凝剂对亚硝酸盐氮几乎没有去除作用。

3 结论

当混凝剂的投加量相同时, $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 工艺对有机物的去除效果较单独投加混凝剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 的高, 在所考察的混凝剂投加量范围内, $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 工艺对 UV_{254} 和 TOC 的去除率最高分别为 64.9% 和 48.7%; $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 工艺大大降低了沉后水的浊度, 且絮体的沉降性能良好; 3 种混凝剂对氨氮和硝酸盐氮有一定的去除作用, 对亚硝酸盐氮几乎无去除作用; KMnO_4 和铁盐混凝剂的引入未增加沉后水中总锰、总铁的浓度。

参考文献:

- [1] 马军, 李圭白. 高锰酸钾法去除水中有机污染物 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992
- [2] 任芝军, 孙勇, 刘慧, 等. 高锰酸盐复合药剂强化混凝工艺研究 [J]. 水处理技术, 2008 34(2): 41-44
- [3] 刘可, 马军, 关小红, 等. 新生态铁锰氧化物混凝除磷效果研究 [J]. 中国给水排水, 2009 25(21): 89-90, 94
- [4] 刘锐平, 李星, 夏圣骥, 等. 高锰酸钾强化三氯化铁共沉降法去除亚硝酸盐的效能与机理 [J]. 环境科学, 2005, 26(1): 72-75.
- [5] 李春娟, 马军, 梁涛. 高铁酸盐预氧化对松花江水混凝效果的影响 [J]. 环境科学, 2008 29(6): 1550-1554
- [6] 马军, 鞠然, 刘桂芳. 化学预氧化/生物活性炭去除微污染原水中氨氮 [J]. 水处理技术, 2005 31(10): 37-41.

E-mail: h_ljk1981@yahoo.com.cn

收稿日期: 2010-02-24