

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, 李圭白²

(1. 同济大学环境科学与工程学院 上海 200092; 2. 哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 本文利用流动电流、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。研究表明: 高锰酸盐复合剂提高了硫酸铝的混凝效果, 投加 0.75mg/L 高锰酸盐复合剂后, 较单独硫酸铝时对天然有机物的去除率提高 14 个百分点。流动电流检测结果表明, 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; 投加高锰酸盐复合剂后, 絮凝指数增加, 说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。分子量分布及 XAD 树脂分类技术表明, 高锰酸盐复合剂提高了混凝过程对小分子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。

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

The mechanism of natural organic matter removal by potassium permanganate composite enhanced coagulation

ZHANG Yongji¹, ZHOU Ling-ling², LI Guibai²

(1 School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092; 2 School of Municipal Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang, 150090, China)

Abstract: In this paper, the mechanism of natural organic matter removal by potassium permanganate composite(PPC) enhanced coagulation was studied. Results showed that natural organic matter removal efficiency was increased 14 percent by dosing 0.75mg/L potassium permanganate composite. Streaming current results indicated that potassium permanganate composite reduced the negative charge of organic matter surface and decreased its stability. Coagulation index R indicated both nascent manganese dioxide and subsidiaries played an important role in the process. Experimental results showed that natural organic matter properties, such as molecular weight distribution and organic matter characteristics were changed when preoxidated with potassium permanganate composite. Potassium permanganate composite preoxidation increased removal efficiency of lower molecular weight organic matter, both of hydrophilic and hydrophobic matter were reduced than traditional treatment.

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

有机物(NOM)一般指有机腐殖质, 其浓度范围从地下水的 20 μ g/L 到地表水的 30mg/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]。水中天然有机物的存在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, 水中的富里酸浓度升高 3mg/L 时, 混凝剂的投量需提高 5.3 倍才能达到脱稳效果, 富里酸浓度升高 7mg/L 时, 混凝剂投量需提高 10.2 倍才能达到同样的效果^[3]。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]。

前期的研究表明, 高锰酸盐复合剂(PPC)可以有效地去除水中腐殖酸和实现对消毒副产物的控制^[8], 本文通过流动电流、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去除水中天然有机物的机制及特点进行了研究。

1 试验材料与方法

1.1 原水水质情况

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。其主要水质如表 1 所示:

表 1 原水典型水质情况

Table 1 The characteristics of raw water

浊度(NTU)	色度(度)	TOC(mg/L)	UV254(cm^{-1})	pH	水温($^{\circ}\text{C}$)
0.4	35	13.5	0.274	6.8	10

1.2 原水中的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部分 (HPO-A)、亲水酸部分(HPI-A)部分。天然有机物的富集流程如文献[9]所述。

1.3 水中天然有机物分子量分布的测定

水中有机物分子量的测定方法是采用截留不同分子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量的区间分布。所采用的分离膜系列为: $0.45\ \mu\text{m}$ 微滤膜、截留分子量 60 000、30 000 和 10000 道尔顿的超滤膜。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 300r/min 的转速快速搅拌 1min, 然后投加一定量的高锰酸盐复合剂, 以相同的转速搅拌 1min, 然后以 60r/min 的速度慢速搅拌 9min, 静沉 15min 后, 于水面下 3cm 处取样, 经过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤后, 测定 TOC、UV₂₅₄。TOC 和 UV₂₅₄ 分别采用日本岛津公司生产的 TOC-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。絮凝指数的测定使用英国 PDA-2000 型絮凝脉动颗粒检测仪; 流动电流检测使用北京精密单因子公司的 SC-3000 型流动电流检测仪。

2 试验结果与讨论

2.1 高锰酸盐复合剂对 TOC 的去除效果

水中的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相同的去除效果。投加高锰酸盐复合剂后对水中天然有机物的去除效果如图 1 所示。可以看出, 当单独使用硫酸铝混凝时, 硫酸铝投量为 20、40、60mg/L 时, TOC 去除率分别为 58%、76%和 77%, 投加 0.75mg/L 高锰酸盐复合剂进行预氧化处理后, TOC 去除率可达到 64%、80%和 90%, 去除率分别提高了 12、14 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。

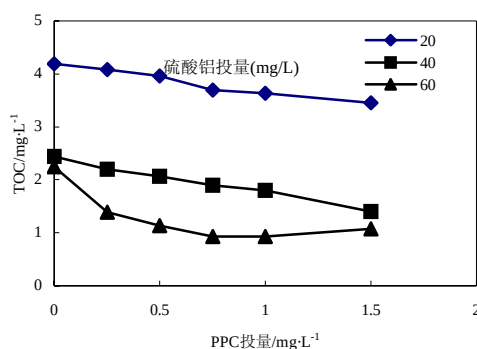


图 1 高锰酸盐复合剂对 TOC 去除效果

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, 与 ξ 电位存在线性相关关系, 流动电流值 SC 越大, 表明胶体脱稳程度越, 它的大小可以用来相对代表胶体表面所带正电荷的多少^[11]。图 2 是投加高锰酸盐复合剂后对流动电流的影响情况。从图中可以看出, 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, 说明混凝剂的加入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, 出现 SC 值逐渐升高的趋势。如单独投加 60mg/L 硫酸铝时 SC 值为 55.2, 而投加 0.5、0.75 和 1.0mg/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。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的作用, 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。

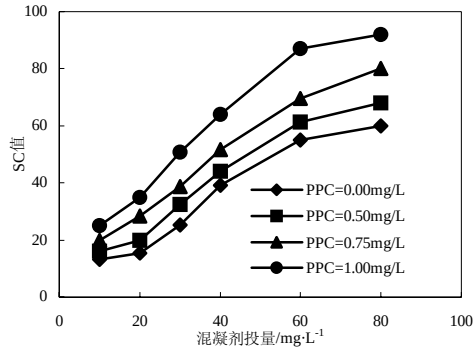


图 2 高锰酸盐复合剂预氧化对 SC 值的影响

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

絮凝指数 R 是水中颗粒粒径的函数，其变化可直接反映颗粒的凝聚状态。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。对比图中的曲线可以看出，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，能够在很短的时间内， R 值达到最大，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。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，絮体颗粒也更大。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，因而絮体生成速度快，强度大，颗粒也较大，强化了混凝过程；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，使絮凝颗粒变大，表现出絮凝指数 R 值的增大。

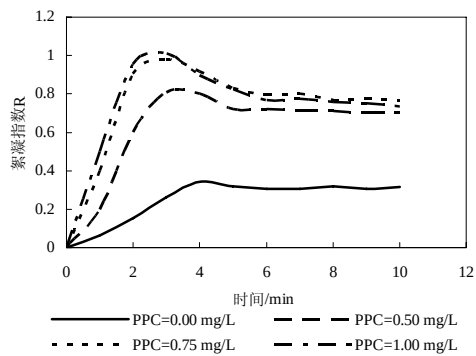


图 3 高锰酸盐复合剂预氧化对絮凝指数 R 的影响

Fig.3 Effect of PPC preoxidation on coagulation

水合二氧化锰是高锰酸盐的还原产物，该物质具有巨大比表面积，使其具有很强的吸附能力。Lalezary 等人对 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^[12]。Petruserski 等人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^[13]。

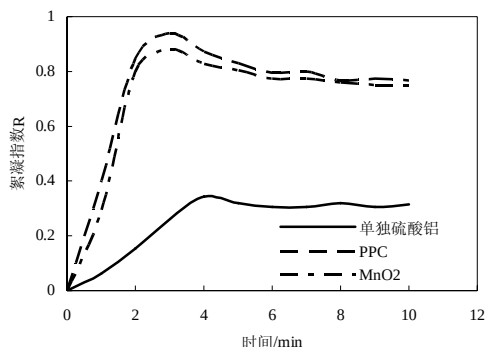


图 4 新生态水合二氧化锰对絮凝指数 R 的影响

(PPC 投量 0.75mg/L, MnO₂ 投量 0.41mg/L)

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(相同高锰酸钾含量下)作用下, 絮凝指数 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的絮凝指数在形状上基本一致, 但数值上高锰酸盐复合剂的 R 值略高, 说明在强化混凝过程中, 新生态水合二氧化锰确实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。

2.4 高锰酸盐复合剂对有机物分子量分布的影响

水中有有机物分子量分布会影响混凝过程对有机物的去除效果, 常规水处理工艺对不同水质的去除效率与水中有机物分子量分布密切相关, 一般情况下, 常规混凝对大分子量有机物的去除能力较高, 而对小分子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量分布的影响情况。从图中可以看出, 原水中的有机物以分子量小于 1 万道尔顿为主, 单独混凝对小分子量有机物的去除能力较低, 对分子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量有机物去除能力都高于单独硫酸铝, 其主要作用特点是对于小分子量有机物的去除能力得到相应提高, 使其对有机物的去除能力高于单独硫酸铝混凝。

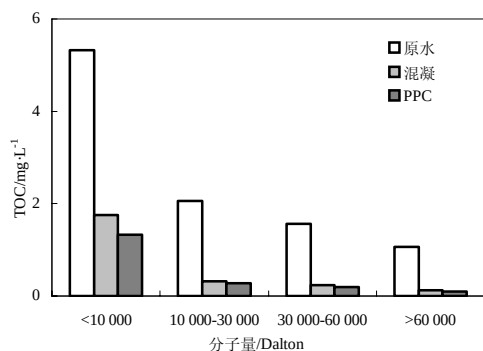


图 5 高锰酸盐复合剂对分子量分布的影响

(硫酸铝投量 60mg/L, PPC 投量 0.75mg/L)

Fig.5 Effect of PPC on molecular weight distribution

2.5 高锰酸盐复合剂对有机物特性的影响

混凝对有机物的去除与原水中有有机物的特性有一定的关系, 通常情况下, 对疏水性越强的有机物去除能力越强, 而亲水性较强的有机物, 混凝对其去除能力有限。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, 对亲水性物质的去除效率较低。投加高锰酸盐复合剂以后, 水样中的总有机物含量得到一定程度的降低, 不像臭氧使水中的亲水性有机物的含量升高, 高锰酸盐复合剂预氧化不仅使疏水性有机物的含量得到一定程度的降低, 并且使亲水性有机物的含量得到更大程度的降低。如单纯混凝时, 亲水性物质的含量可以降低到 1.9mg/L, 而投加高锰酸盐复合剂可使其降至 1.32mg/L。因而高锰酸盐复合剂的强化混凝对有机物进行强化去除主要是提高了对亲水性有机物的去除能力。

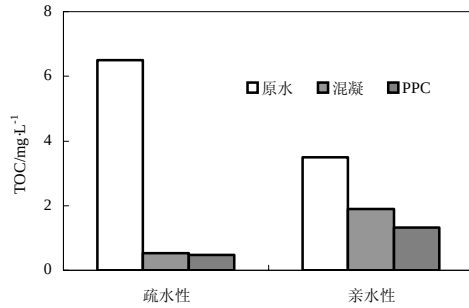


图 6 高锰酸盐复合剂对有机物特性的影响
(硫酸铝投量 60mg/L, PPC 投量 0.75mg/L)

Fig.6 Effect of PPC on characteristics of organic matter

3 结论

本文研究了高锰酸盐复合剂对水中天然有机物的去除效果及机制进行了研究, 研究结论如下:

(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, 从而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. Sci. Total Environ. 1986, 53:153~172
2. Aiken, G. R., D. M. McKnight, K. A. Thorn, E.M. Thurman. Isolation of Hydrophilic Organic Acids from Water Using Nonionic Macroporous Resins Organic. Geochemistry. 1992, 18: 567~573
3. 姚重华, 严熙世. 硫酸铝除浊除色研究. 上海给水排水. 1989, 2:1~5
4. Martin Mousset, B. J. P. Croue. Distribution and Characterization of Dissolved Organic Matter of Surface Waters. Wat. Res. 1997, 31:541~553
5. Hanna, J. V., W. D. Johnson. Characterization of Aqueous Humic Substances before and after Chlorination. Envir. Sci. & Tech. 1991, 25:1160~1164
6. J. Lawrence. The Ozonation of Natural Organic Waters: Product Identification. Ozone Sci. Eng. 1980, 2(1):55~62
7. P. C. Singer. Humic Substances as Precursors for Potentially Harmful Disinfection by-Products. 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. 高技术通讯. 2004, 6:103~106
9. Emma H. Goslan, David A. Fearing, Jenny Banks *etc.* Seasonal variations in the disinfection by-product precursor profile of a reservoir water. Journal of water supply: Research and technology-AQUA. 2002, 51(8): 475~482
10. 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理. 中国建筑工业出版社. 1999, 10:45~46
11. 崔福义等. 流动电流法混凝控制技术. 中国给水排水. 1991, 7(6):36~40
12. S. Lalezary et al. Oxidation of Five Earthy-Musty Taste and Odor Compounds, J. AWWA. 1986, 78(3):62~69
13. B. Petruserski et al. Effect of Permanganate Pretreatment and Coagulation

with Dual Coagulants on Algae Removal in Direct Filtration, J. Water SRT. Aqua.
1996, 45(5): 316~322