

高锰酸盐预氧化对后续生物活性炭工艺去除有机物的影响

任芝军, 马军, 曹晓春

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 通过测定有机物相对分子质量分布与活性炭上有机物和无机盐沉积情况, 分析了高锰酸盐预氧化对后续生物活性炭工艺去除有机物的影响规律. 实验结果表明, 相对分子质量小于 3×10^3 的有机物是 BDOC 的主要组成部分; 高锰酸盐预氧化强化混凝工艺对大分子有机物(相对分子质量 10×10^3 至 $0.45 \mu\text{m}$) 去除的同时, 使小分子有机物($0 \sim 3 \times 10^3$) 的含量增加, 提高了活性炭进水的可生化性. 与单独 BAC 工艺对比, 高锰酸盐预氧化后使活性炭上沉积的有机物和无机盐含量分别降低了 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $4.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 减少了活性炭孔径的堵塞, 延长了活性炭的使用周期.

关键词: 高锰酸盐复合药剂; 生物活性炭; 相对分子质量; 有机物

中图分类号: TU 991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)10-2045-05

Effect of PPC Preoxidation on BAC Process for Removing Organic Matters

REN Zhi-jun, MA Jun, CAO Xiao-chun

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The effect of PPC preoxidation on BAC process for organic pollutants removal was conducted by measuring the distribution of relative molecular mass, the concentrations of organic and inorganic matters on BAC. The results show that organic matters of relative molecular mass less than 3×10^3 is the main part of BDOC. Organic matters of relative molecular mass more than 10×10^3 is effectively removed in the process of coagulation with PPC preoxidation. On the other hand, organic matters of relative molecular mass less than 3×10^3 is increased with PPC preoxidation, which improves the biological activity of BAC process. The concentrations of organic and inorganic matters on BAC with PPC preoxidation are reduced $5.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $4.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively than that on BAC alone, which reduces the block of hole on GAC and increases the life time of BAC process.

Key words: PPC (potassium permanganate composite); BAC; relative molecular mass; organic matter

我国饮用水源受到普遍污染, 绝大多数水厂采用常规给水处理工艺, 因此, 强化现行的常规给水处理工艺具有十分重要的意义. 笔者在前期研究中提出高锰酸盐预氧化与生物活性炭联用技术, 并在淮河流域对该工艺的除污染效能进行了研究, 结果表明, 高锰酸盐预氧化显著地提高了后续生物工艺对有机物的去除效率. 本文进一步在实验室内模拟现场工艺, 通过考察预氧化对水中有机物分子量分布的影响及活性炭上有机物和无机盐沉积情况, 分析了高锰酸盐预氧化对后续生物活性炭工艺去除有机物效能的影响规律.

1 材料与方法

1.1 实验装置及实验过程

采用“高锰酸盐预氧化-混凝-沉淀-砂滤-生物活性炭”工艺与“混凝-沉淀-砂滤-生物活性炭”工艺进行对比试验研究, 实验工艺流程见图 1, 实验装置设在室内. 其中原水取自北方某地表水, 水箱盛装的为混凝沉淀后出水. 高锰酸盐 (PPC) 投量 1.0

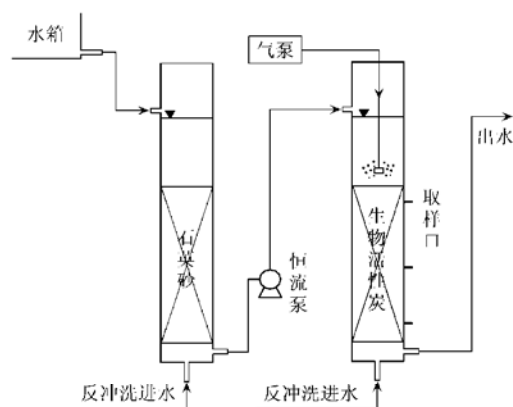


图 1 实验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experiments

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 预氧化时间 $20 \sim 30 \text{ min}$. 混凝剂采用硫酸铝, 投量为 $25 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 混凝条件: 快速搅拌

收稿日期: 2005-09-20; 修订日期: 2005-11-12

基金项目: 国家“十五”重点科技攻关项目(2002BA806B04)

作者简介: 任芝军(1978~), 男, 博士, 主要研究方向为给水处理, E-mail: renzhijun2003@126.com

1min, 转速为 $200 \sim 300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; 慢速搅拌 10min, 转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; 沉淀时间 $30 \sim 45 \text{ min}$. 混凝沉淀后水经石英砂过滤, 通过恒流泵提升, 作为生物活性炭滤池的进水.

砂滤池中石英砂高度 1 000mm, 粒径 1mm; 炭滤池中活性炭高度 900mm, 粒径 $2 \sim 3 \text{ mm}$, 活性炭下层设有 100mm 的石英砂承托层. 过滤工艺均采用下向流方式运行, 每套工艺用水量为 $20 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$. 在活性炭滤池进水端设有曝气装置, 以提供足够的溶解氧. 试验过程中的反冲洗频率分别为: 砂滤池反冲洗周期 4d; 生物活性炭单元反冲洗频率不定, 根据水头损失变化情况确定.

1.2 实验材料与分析

1.2.1 超滤膜截留不同分子量有机物

采用超滤膜平行过滤法测定有机物分子量的分布. 即水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤后, 分别通过截留相对分子质量为 100×10^3 、 10×10^3 、 5×10^3 、 3×10^3 和 1×10^3 的超滤膜, 测定滤液的溶解性有机碳 (DOC), 各相对分子质量区间的有机物含量用差减法得到.

1.2.2 BDOC 的测定

根据刘文君等人^[1]的实验方法测定 BDOC, 只是测定时间由 5d 缩短为 3d. 首先将待测水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后, 用上述超滤膜分离, 然后接种一定量的同源细菌于滤液, 在恒温条件下 (一般为 20°C) 培养 3d, 测定培养前后 DOC 的差值即为 BDOC.

1.2.3 活性炭上有机物的测定

步骤 1: 从 2 组生物活性炭柱相同高度处取活性炭, 称取相同重量后用 $100 \text{ mL } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液在 40°C 条件下浸泡 24h, 解吸后的 NaOH 溶液用 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 中和到 pH 为 7, 然后用蒸馏水稀释到 500mL, 经 $0.45 \mu\text{m}$ 微滤膜过滤后, 用上述超滤膜分离, 测定不同分子量 DOC 的含量^[2].

步骤 2: 重复 1 步骤 2 次.

步骤 3: 最后将 3 次测定的结果相加, 计算结果以单位重量活性炭上所吸附不同相对分子质量的有机物质量表示 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

1.2.4 生物活性炭上无机盐的测定

步骤 1: 分别从 2 组生物活性炭相同高度处取活性炭, 用 SC69-02 型水分快速测定仪烘干.

步骤 2: 将烘干后的活性炭准确称量 $1.000 \text{ g} \pm 0.002 \text{ g}$ 后, 置于 150mL 的锥形瓶中, 同时做空白试剂. 锥形瓶中各加入浓硝酸 5mL 和浓盐酸 15mL, 使瓶中的颗粒物被酸浸泡, 浸泡 4h 后, 在锥形瓶口放一短颈漏斗, 置于电热板上加热分解, 当瓶中物质激烈反应后取下锥形瓶, 稍冷却, 加入高氯酸 5mL, 继续在电热板上加热至高氯酸冒白烟, 取下锥形瓶, 稍冷却, 加入水 5mL, 洗净瓶壁, 再加热至高氯酸冒白烟, 并持续 10min, 取下锥形瓶冷却到室温, 加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和水各 10mL, 在加热板上加热至盐类溶解. 静止后用中速定量滤纸过滤并收集滤液于 50mL 的容量瓶中, 用少量的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸清洗锥形瓶及滤纸上的残渣, 冷却, 用水稀释到刻度, 摇匀备用.

步骤 3: 活性炭上无机盐的含量以单位重量活性炭上沉积的无机盐的质量表示 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

1.2.5 实验仪器

超滤器: 采用美国 Amicon 公司生产的 8400 型超滤器, 有效容积 400mL, 最大压力 0.53 MPa , 内有磁力搅拌装置, 以氮气驱动, 压力为 $0.1 \sim 0.15 \text{ MPa}$.

DOC: 采用日本岛津公司的 TOC-V_{CPN} 型 TOC 仪测定.

原子吸收光谱仪: 日本岛津 AA-630-01 型.

1.3 原水水质

实验原水为北方某市地表水, 实验期间水质指标见表 1.

表 1 原水的主要水质特征
Table 1 Character of raw water quantity

项目	$\text{NH}_3\text{-N}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{-N}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NO}_3\text{-N}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	高锰酸盐指数/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	温度/ $^\circ\text{C}$
数值	2.88~4.44	0.14~0.46	0.93~1.35	4.41~10.7	0.1~0.166	18~24

2 结果与分析

2.1 各工艺流程对有机物的去除

实验对有机物在各个工艺流程中的变化进行了

测定, 测定结果见图 2. 由图 2 可知, 单独生物活性炭工艺出水 DOC 值为 $3.51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 高锰酸盐-生物活性炭组合工艺出水中 DOC 值为 $3.025 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 有机物含量明显降低. 经计算, 单独生物活

性炭工艺对 DOC 的去除率为 36.04%,高锰酸盐预氧化提高了后续生物活性炭工艺对有机物的去除率,去除率为 41.32%,这与在安徽某水厂的现场工艺所取得的实验结果一致。

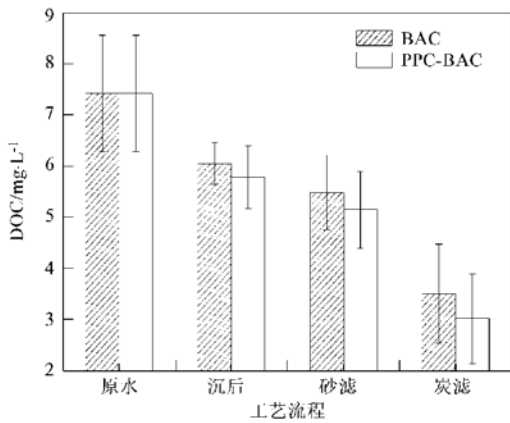


图 2 BAC 与 PPC-BAC 工艺对有机物的去除
Fig. 2 Removal of organic matters by BAC and PPC-BAC process

2.2 高锰酸盐对有机物分子量分布的影响

表 2 原水各相对分子质量区间 DOC 的变化

相对分子质量	0~ 1×10 ³	1×10 ³ ~ 3×10 ³	3×10 ³ ~ 5×10 ³	5×10 ³ ~ 10×10 ³	10×10 ³ ~ 100×10 ³	100×10 ³ 至 0.45μm
DOC/mg·L ⁻¹	3.519	1.906	1.251	0.669	2.075	1.53
百分比/%	32.14	17.4	11.42	6.11	18.95	13.97

2.2.2 BDOC 随分子量的分布特性

生物可降解溶解性有机碳 (biodegradable dissolved organic carbon, BDOC) 是指存在于饮用水中的有机物里可被细菌分解成 CO₂ 或合成细胞体的部分,是细菌生长的物质和能量的来源.其中 BDOC 与 DOC 比率代表的是有机物容易被生物降解的程度,经测定,该原水的 DOC 值为 10.95 mg·L⁻¹,BDOC 值为 4.3 mg·L⁻¹,BDOC 与 DOC 的比率为 39.3%,说明该原水的可生化性较高,适合于生物处理。

图 3 是原水中不同相对分子质量的有机物对 BDOC 的贡献.由图 3 可以看出,0~ 1×10³ 相对分子质量区间 BDOC 占总量的 35%,1×10³~ 3×10³ 区间的 BDOC 占总量的 26%,大于 10×10³ 的有机物对 BDOC 也有相当的贡献,占总量的 23%.在 0~ 3×10³ 相对分子质量区间 BDOC 占总量的 60%,说明 BDOC 主要与相对分子质量小于 3×10³ 的有机物相关。

2.2.3 高锰酸盐投量对相对分子质量分布的影响

水处理工艺的效能与有机物分子量有密切关系^[3].臭氧预氧化能够提高后续生物工艺对有机物的去除效能主要是由于臭氧的强氧化能力,使水中的大分子有机物转化成小分子有机物,并且产物多是有有机酸、醛类、酮酸等可生物降解的有机物,使原水的可生化性得到提高^[4],有利于后续生物工艺进一步对有机物的去除.因此,首先从分子量的角度考察了高锰酸盐预氧化对有机物分子量分布的影响。

2.2.1 原水相对分子质量组成

原水不同有机物相对分子质量区间的 DOC 含量见表 2.由表 2 可见,原水中 DOC 在 0~ 1×10³ 相对分子质量区间的含量最高,占总量的 32%;在 1×10³~ 3×10³ 与 3×10³~ 5×10³ 区间的含量接近,均在 15% 左右;在 5×10³~ 10×10³ 区间的有机物含量最小,占总含量的 6%;10×10³~ 100×10³ 和大于 100×10³ 区间的有机物对总 DOC 也有一定贡献,占总量的 33%.由此可见,该原水以小分子量有机物为主,其中相对分子质量小于 5×10³ 的有机物占总有机物含量的 60% 以上。

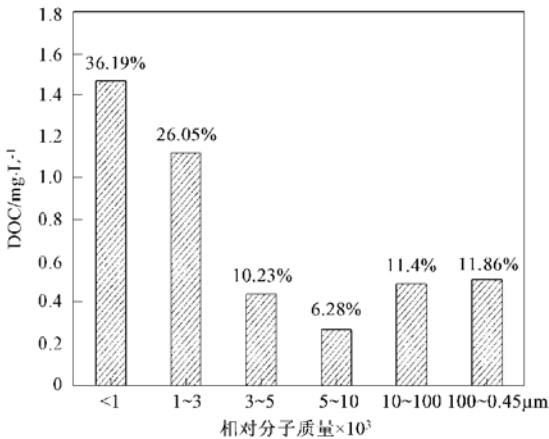


图 3 不同相对分子质量的有机物对 BDOC 的影响
Fig. 3 Influence of organic matters with different relative molecular mass on BDOC

图 4 是不同投量的高锰酸盐预氧化对有机物相对分子质量分布的影响.混凝条件与连续流装置的混凝条件相同,硫酸铝投量为 30 mg·L⁻¹.可以看出,与常规混凝工艺相比,高锰酸盐对大分子有机物

具有明显的去除作用,随着投量的增加,大分子有机物(相对分子质量 $5 \times 10^3 \sim 0.45 \mu\text{m}$)随着高锰酸盐投量的增加而逐渐降低,其中相对分子质量在 $10 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$ 和 $100 \times 10^3 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 之间的有机物随高锰酸盐投量的增加有显著降低. PPC 投量为 $0.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,这 2 个相对分子质量区间有机物去除率为 54.25% 和 52.19%; 当 PPC 投量为 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,这 2 个区间有机物去除率分别达到了 92.42% 和 87.61%.

在大分子有机物降低的同时,高锰酸盐预氧化能够使部分小分子有机物含量有所提高,相对分子质量在 $0 \sim 5 \times 10^3$ 之间的有机物含量随高锰酸盐投量的增加而呈增加趋势. 单独投加硫酸铝时, $0 \sim 1 \times 10^3$ 、 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3$ 和 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$ 这 3 个相对分子质量区间的有机物含量分别为 $2.257 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.827 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.913 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 百分含量分别为 30.3%、11.1% 和 12.26%; 当 PPC 投量为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,3 个区间的有机物含量分别为 $2.506 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.082 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.338 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 百分含量分别达到了 37.0%、15.99% 和 19.77%. 正如图 3 所示,相对分子质量小于 3×10^3 的有机物与 BDOC 有密切关系,因此,小分子有机物含量的增加,意味着可生化性的提高.

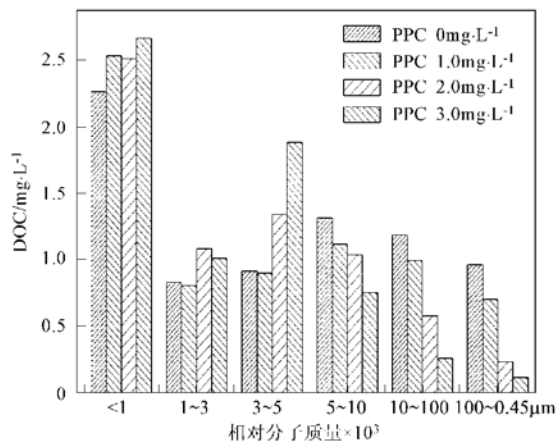


图 4 高锰酸盐预氧化对有机物相对分子质量分布的影响
Fig. 4 Effect of PPC preoxidation on relative molecular mass distribution of organic matters

2.3 活性炭上有机物和无机盐的沉积

活性炭经长期运行后,由于沉积了一定的有机物和无机盐,造成部分孔隙堵塞,使活性炭的使用周期缩短. 本次实验通过测定 2 组活性炭上有机物和无机盐的含量,考察了高锰酸盐预氧化对活性炭使用周期的影响,测定结果见图 5 和图 6.

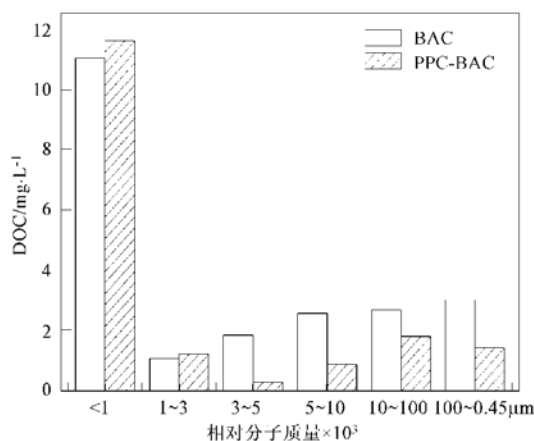


图 5 生物活性炭上有机物相对分子质量的分布
Fig. 5 Relative molecular mass distribution of organic matters on BAC

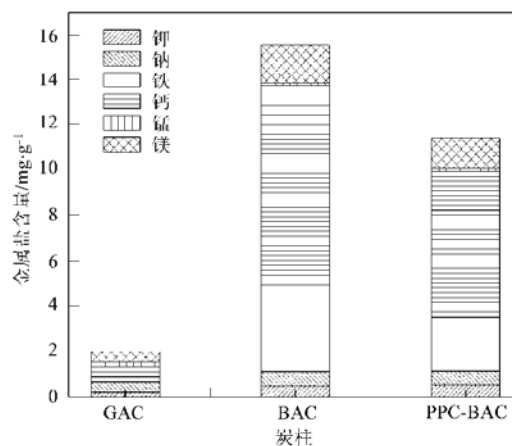


图 6 活性炭上无机金属盐的沉积
Fig. 6 Deposition of inorganic metal salt on BAC

图 5 为 2 组活性炭 20cm 处所吸附有机物的含量. 由图 5 可以看出,在所吸附有机物中主要以相对分子质量 $0 \sim 1 \times 10^3$ 的有机物为主,其含量可达到 50% 左右,这与活性炭的孔径以微孔为主有关.

经计算,单独生物活性炭所吸附有机物的总量为 $22.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,高锰酸盐预氧化后生物活性炭吸附有机物的总量为 $17.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 对比活性炭上有机物相对分子质量的分布不难看出,PPC 预氧化后生物活性炭上大分子有机物含量较低,而小分子有机物($0 \sim 3 \times 10^3$)含量较高,这与高锰酸盐强化混凝对有机物的去除规律一致.

对活性炭柱 20cm 处所沉积的钙、铁、镁、钾、钠和锰 6 种金属离子含量进行了测定,测定结果见图 6. 经计算,单独 BAC 和 PPC 预氧化后 BAC 上的无机金属离子总量分别为 $15.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 11.40

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 由图 6 可知, 在 2 个对照组活性炭上, 钙离子的含量最高, 含量分别为 $8.79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $6.435 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 其次为铁离子, 含量分别为 $3.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.348 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 而所关心的锰离子含量很低, 含量分别为 $0.114 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.133 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

3 讨论

3.1 高锰酸盐对有机物的去除影响

高锰酸盐预氧化对水中有机物的影响主要有 2 方面. ①高锰酸盐预氧化可以强化混凝工艺去除有机物, 减轻了后续工艺的有机负荷. 高锰酸盐预氧化可以利用其有效的氧化性, 通过破坏胶体表面的有机涂层, 降低了颗粒表面负电荷和双电层排斥作用, 从而达到有利于颗粒间的碰撞效果. 同时, 高锰酸钾的产物新生态水合二氧化锰具有很强的吸附能力, 可以促进和加快絮体的形成和长大, 有利于混凝和后续工艺对有机物的去除^[5]. ②高锰酸盐预氧化改变了原水有机物分子量的组成. 在高锰酸钾及水合二氧化锰的氧化作用下, 一些大分子有机物能够转化成小分子有机物, 增加了小分子有机物的含量, 使生物活性炭工艺进水的可生化性提高, 有利于后续生物工艺对有机物的去除.

3.2 高锰酸盐对无机盐的去除影响

高锰酸盐对无机盐的去除主要有以下几方面作用: 一些具有还原性的金属离子, 如铁和锰离子, 可以与高锰酸盐通过氧化还原反应生成金属氧化物或氢氧化物, 在混凝工艺或过滤工艺中去除. 高锰酸盐的还原产物新生态的水合二氧化锰具有很强的吸附能力, 在中性条件下形成的二氧化锰对 Mn^{2+} 离子有很强的吸附能力, 如当水的 pH 为 6.17 时, 1 mol 二氧化锰吸附的 Mn^{2+} 大于 0.155 mol ^[6]. 同时, 一些金属离子, 如钙离子和镁离子能够与新生态水合二氧化锰的表面羟基 $\text{Mn}-\text{OH}$ 发生反应^[7], 降低了二氧化锰颗粒间的静电斥力, 从而促进了二氧化锰颗

粒间聚合及大颗粒 δMnO_2 的生成, 有利于在沉淀或过滤过程中去除.

4 结论

(1) 高锰酸盐预氧化强化了混凝工艺对相对分子质量大于 10×10^3 有机物的去除, 同时使相对分子质量小于 3×10^3 的有机物含量增加.

(2) 与单独 BAC 工艺相比, 高锰酸盐预氧化后活性炭上有机物和无机金属离子的总量分别降低了 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

(3) 高锰酸盐一方面通过强化混凝工艺去除部分有机物和无机盐, 降低了活性炭孔隙堵塞, 延长了活性炭的使用周期; 另一方面通过氧化作用增加小分子有机物的含量, 提高了生物工艺进水的可生化性, 其综合作用使得高锰酸盐-生物活性炭工艺出水有机物含量明显降低.

参考文献:

- [1] 刘文君, 吴红伟, 王占生. 饮用水中 BDOC 测定动力学研究 [J]. 环境科学, 1999, 20(4): 20~23.
- [2] Takashi Kameya, Tatsuya Hada, Kohei Urano. Changes of adsorption capacity and pore distribution of biological activated carbon on advanced water treatment [J]. Wat. Sci. Tech., 1997, 35(7): 155~162.
- [3] 董秉直, 曹达文, 范瑾初, 等. 黄浦江水源的溶解性有机物分子量分布变化的特点 [J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 553~556.
- [4] 吴红伟, 刘文君, 王占生. 臭氧组合工艺去除饮用水源水中有机物的效果 [J]. 环境科学, 2000, 21(4): 29~33.
- [5] Ma J, Graham NJD, Li G B. Effectiveness of permanganate preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters — laboratory case studies [J]. Water SRT-Aqua, 1997, 46(1): 1~10.
- [6] Driehaus W, Seith R, Jekel M. Oxidation of arsenate (III) with manganese oxides in water treatment [J]. Wat. Res., 1995, 29(1): 297~305.
- [7] 刘锐平. 高锰酸钾及其复合剂氧化吸附集成化除污染效能与机制 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2005.