

新生态 MnO_2 强化混凝去除苯酚的影响因素研究

张立珠¹, 陈晓东², 马军³, 余敏³, 李欣¹

(1. 哈尔滨工业大学理学院化学系, 哈尔滨 150001; 2. 中国石油西部管道乌鲁木齐输油气分公司, 乌鲁木齐 830001; 3. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:以苯酚为目标物,考察钙离子、单宁酸、高岭土投量、新生态二氧化锰投量、pH 等条件对新生态二氧化锰强化氯化铝混凝去除苯酚的影响。结果表明,钙离子能够促进新生态二氧化锰强化混凝对苯酚的去除,在钙离子投加范围内(0~1.0 mmol·L⁻¹),苯酚的去除率能提高 10% 左右;单宁酸与苯酚共存时,能显著促进苯酚的去除,当单宁酸投加 10 mg·L⁻¹,氯化铝单独混凝过程,苯酚的去除率能提高 30% 左右,新生态二氧化锰强化氯化铝混凝过程,苯酚的去除率能提高 50% 以上。1 mg·L⁻¹新生态二氧化锰与 30 mg·L⁻¹氯化铝进行混凝,苯酚的去除率与单独投加 50 mg·L⁻¹氯化铝的混凝去除效果相当。pH 为 5~9 的范围内,新生态二氧化锰强化混凝对苯酚的去除效果好,而在强酸性及强碱性条件苯酚的去除率低。

关键词:苯酚;新生态二氧化锰;强化混凝;单宁酸;钙离子;氯化铝;pH

中图分类号:X131.2;R123.6 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)10-2926-05

Effects on Phenol Removal in the Process of Enhanced Coagulation by Manganese Dioxide Formed *in situ*

ZHANG Li-zhu¹, CHEN Xiao-dong², MA Jun³, YU Min³, LI Xin¹

(1. Department of Chemistry of Science School, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. PetroChina West Pipeline Company, Urumqi 830001, China; 3. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Phenol was selected as a model compound. Factors, such as Ca^{2+} , tannic acid, dose of kaolinite, dose of manganese dioxide formed *in situ* and pH, were investigated on phenol removal in the process of enhanced coagulation by manganese dioxide formed *in situ*. Results showed that the addition of Ca^{2+} is beneficial for phenol removal. In the range of Ca^{2+} varied from 0 to 1.0 mmol·L⁻¹, the efficiency of phenol removal was enhanced more than 10%. Tannic acid can enhance phenol removal significantly when they are coexisted in water. As tannic acid was added to 10 mg·L⁻¹, phenol removal can be increased about 30% and 50% in the process of coagulation by AlCl_3 and enhanced coagulation by manganese dioxide formed *in situ*, respectively. The dose of coagulant can be reduced in the process of enhanced coagulation with the addition of manganese dioxide formed *in situ*. The point of 1 mg·L⁻¹ manganese dioxide formed *in situ* linked with 30 mg·L⁻¹ AlCl_3 can have the same phenol removal efficiency as the addition of 50 mg·L⁻¹ AlCl_3 . In the range of pH varied from 5 to 9, phenol can be removed with the high efficiency in the process of enhanced coagulation by manganese dioxide formed *in situ*. While under the strong acid condition and strong basic condition, phenol has lower removal efficiency.

Key words: phenol; manganese dioxide formed *in situ*; enhanced coagulation; tannic acid; Ca^{2+} ; AlCl_3 ; pH

有机物是天然水体中很重要的一类污染物,也是混凝处理的主要去除对象^[1]。这些有机物随其分子量、分子的亲疏水性、分子中带有官能团不同,在混凝过程去除的效果也不同^[2]。研究表明,相对分子质量小的有机物较相对分子质量大的有机物更难被混凝去除^[3],因此小分子有机物在水处理过程的去除更是棘手的问题。

苯酚是水中常见的小分子有机污染物,它在结构上与一些除草剂及杀虫剂等非常相似,广泛存在于水体中,难于分解,毒性很强^[4],严重危害着人类和动植物的健康。因此,酚被美国国家环境保护署列为 126 种优先控制污染物黑名单中的一种^[5]。为了解决此类问题,多年来人们一直致力于发展各种水处理技术,寻找制备高效、廉价水处理材料的途径。

新生态二氧化锰是高锰酸钾在线还原的产物,较固体二氧化锰具有更大的比表面积和更高的反应活性^[6]。过去曾把它作为高锰酸钾水处理药剂的副产物,随着高锰酸钾水处理应用的深入研究,发现它在高锰酸钾强化水处理过程中起重要作用^[7]。目前已把它作为一种新型水处理药剂进行研究,用于对

解决此类问题,多年来人们一直致力于发展各种水处理技术,寻找制备高效、廉价水处理材料的途径。

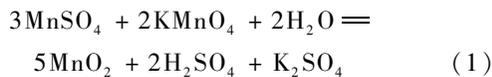
收稿日期:2010-11-12;修订日期:2011-02-14
基金项目:黑龙江省自然科学基金项目(GFQQ24405433);哈尔滨市科技创新基金项目(GFQQ24405902);哈工大科研创新基金项目(GFQQ57500062)
作者简介:张立珠(1973~),女,博士研究生,副教授,主要研究方向为微污染饮用水的深度处理,E-mail:zlj4513@sina.com

染料的降解^[8,9],对砷^[10]、苯酚^[11-13]的吸附及强化混凝^[7].但是新生态二氧化锰在强化混凝过程中对小分子有机物的去除效果及强化混凝的影响因素还鲜有报道.因此本研究以苯酚为对象,考察了钙离子、共存有机物等水质条件对新生态二氧化锰强化混凝去除苯酚的影响.

1 材料与方

1.1 试验材料

试验中所用各药品的浓度分别为:苯酚($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),单宁酸($5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), KMnO_4 ($0.7270 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($1.1680 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)和 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),所用试剂均为分析纯.新生态二氧化锰采用高锰酸钾和硫酸锰在线投加制备而成,其定量反应方程式(1)所示,试验中新生态二氧化锰的量根据方程式(1)计算而得.



水样采用蒸馏水配制而成,如不特殊说明,水样含有 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚, $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 单宁酸,混凝水样的体积为 1 L .

1.2 试验方法

1.2.1 混凝方法

混凝试验在TS6-4型六联搅拌仪上进行,取混凝水样 1 L 注入烧杯中,加入一定量的 MnSO_4 溶液,在快速搅拌($250 \text{ r}/\text{min}$)过程中加入等当量 KMnO_4 溶液,搅拌 0.5 min 后加入一定量的 AlCl_3 溶液,继续快速搅拌 1.5 min ,然后以 $40 \text{ r}/\text{min}$ 的速度慢速搅拌 15 min 、沉淀时间为 15 min ,以 $0.45 \mu\text{m}$ 的醋酸纤维滤膜过滤,取滤液进行有机物含量测定,浊度测定不经过滤直接取液面 1 cm 处水样测定,取3次测定结果的平均值.反应过程中温度均控制在(25 ± 0.50) $^\circ\text{C}$.

1.2.2 分析仪器

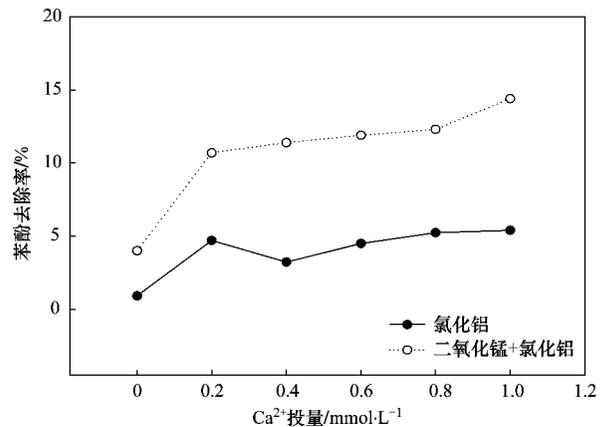
水中苯酚和单宁酸主要通过UV2550型可见/紫外分光光度计测定;浊度采用WTWTurb 550型浊度仪测定.

2 结果与讨论

2.1 钙离子的影响

钙离子是水中常见的离子,研究表明,钙离子对新生态二氧化锰吸附苯酚有很重要的影响^[12].因此考察了钙离子对新生态二氧化锰强化混凝去除苯酚

的影响.结果如图1所示.



$\text{MnO}_2 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{AlCl}_3 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 苯酚 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图1 钙离子投量对新生态二氧化锰强化混凝作用的影响

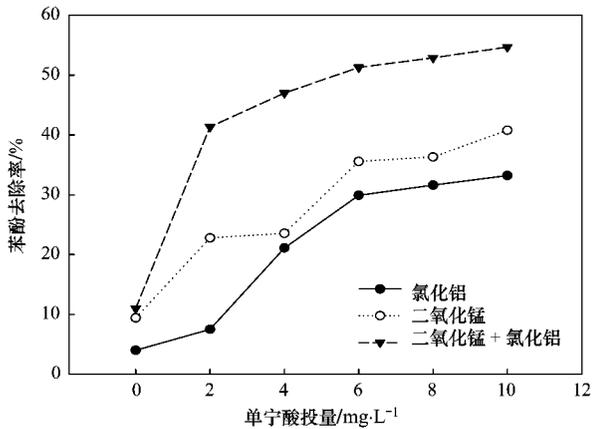
Fig. 1 Effect of Ca^{2+} on phenol removal

钙离子对氯化铝去除苯酚的影响较小,随着钙离子投量的增加,苯酚的去除率最高提高5%左右.而钙离子对新生态二氧化锰强化混凝作用影响较为明显,随着钙离子投量增加,苯酚的去除率最高可以提高10%左右.试验中发现,钙离子的加入有利于混凝过程产生大絮体,这种作用对新生态二氧化锰强化混凝过程影响更加明显.前期的研究表明,钙离子能促进新生态二氧化锰凝聚,但是会抑制新生态二氧化锰对苯酚的吸附^[12].因此,钙离子对苯酚去除率的影响,推测与其对混凝过程絮体的改变有关.因为絮体的产生有利于苯酚的吸附,大的絮体更有利于苯酚被吸附及通过包夹作用而除去.

2.2 单宁酸的影响

天然水中含有多种有机物,其中天然有机物是水体中的主要污染物.天然有机物的存在对苯酚等小分子有机物的混凝去除会产生影响.一方面天然有机体会与苯酚竞争混凝剂的有效吸附表面.另一方面,这些天然有机体会协同小分子有机物被混凝剂吸附去除.天然有机物结构复杂,相对分子质量变化较大.单宁酸与腐殖酸等天然有机物具有相似的骨架结构和官能团,但其相对分子质量和结构固定,易于进行对机制的分析和对试验结果的讨论.因此以单宁酸作为天然有机物的代表,考察单宁酸对新生态二氧化锰强化混凝去除苯酚的影响.结果如图2所示.

由图2可见,单宁酸的加入,明显提高了苯酚的去除率.单独加入氯化铝时,苯酚的去除率可以提高30%左右,而新生态二氧化锰强化氯化铝混凝过程,



MnO_2 1 mg·L⁻¹; AlCl_3 30 mg·L⁻¹; 苯酚 10 mg·L⁻¹;
 Ca^{2+} 0.5 mmol·L⁻¹

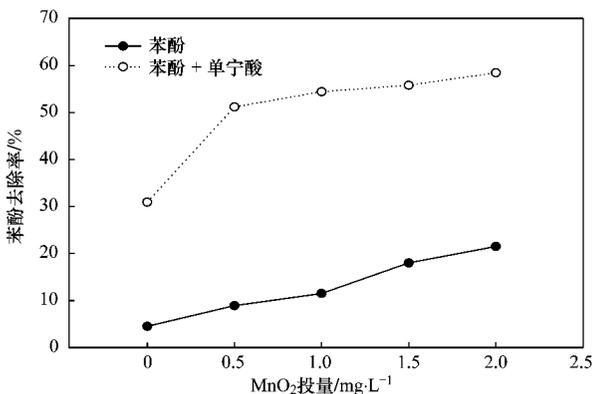
图2 单宁酸对新生态二氧化锰强化混凝去除苯酚的影响
 Fig.2 Effect of tannic acid on phenol removal

苯酚的去除率最高可以提高 50% 以上. 由此可见, 单宁酸的存在, 对苯酚的去除具有协同作用. 单宁酸分子表面富含羟基、羧基等官能团, 这些官能团的存在易于苯酚与其吸附络合. 而单宁酸分子量较大, 较易被混凝去除, 因此苯酚会随单宁酸的混凝去除而被去除. 钙离子存在下, 新生态二氧化锰对单宁酸具有较强的吸附作用, 因为钙离子可以在单宁酸与新生态二氧化锰间起到吸附架桥的作用^[7]. 因此新生态二氧化锰强化混凝过程对单宁酸具有更强的去除作用, 从而对苯酚具有更高的去除率.

2.3 新生态二氧化锰投量的影响

新生态二氧化锰作为一种助凝剂, 它的投量是水处理工艺的一项考察对象. 新生态二氧化锰投量对混凝去除苯酚的影响如图 3 所示.

由图 3 可见, 新生态二氧化锰投量对苯酚的去



AlCl_3 30 mg·L⁻¹; 苯酚 10 mg·L⁻¹; 单宁酸 5 mg·L⁻¹

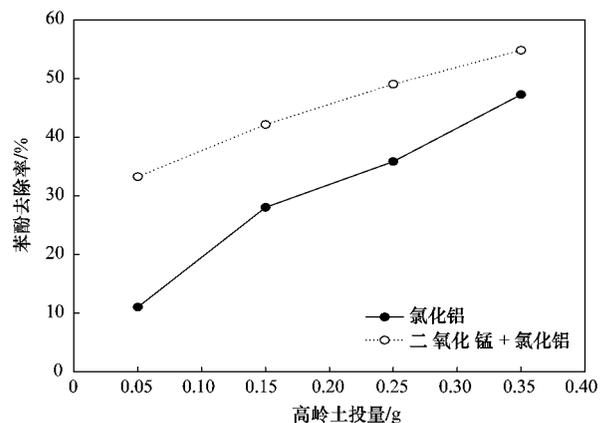
图3 新生态投量对强化混凝作用的影响

Fig.3 Dose of manganese dioxide formed *in situ* on phenol removal

除率有明显的影响. 当水体中只有苯酚存在时, 随着新生态二氧化锰投量的增加, 苯酚的去除率呈直线上升, 最高可达 20%. 而单独投加氯化铝, 苯酚的去除率不超过 10%. 当苯酚与单宁酸共存时, 投加 0.5 mg·L⁻¹ 新生态二氧化锰和 30 mg·L⁻¹ 氯化铝进行混凝, 苯酚的去除率可以达到 50% 以上, 而单独投加氯化铝则要 50 mg·L⁻¹ (未标出). 由此可见, 较少的新生态二氧化锰投量, 就可以达到较好的助凝效果. 在达到相同混凝效果的情况下, 投加新生态二氧化锰能够明显减少混凝剂的投量.

2.4 高岭土颗粒的影响

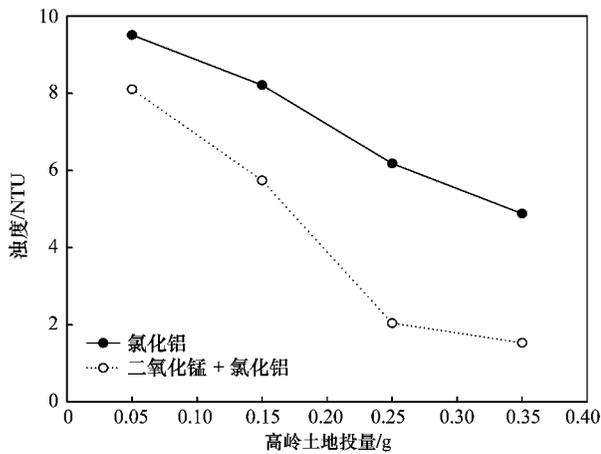
在水中加入一定量煅烧过的高岭土, 用以增加处理水样的浊度, 即使加入 0.5 g 高岭土, 原水的浊度也不超过 5 NTU, 属于低浊度水. 低浊度水中新生态二氧化锰强化混凝对苯酚的去除效果如图 4 所示.



MnO_2 1 mg·L⁻¹; AlCl_3 30 mg·L⁻¹; 苯酚 10 mg·L⁻¹;
 单宁酸 5 mg·L⁻¹

图4 高岭土对新生态二氧化锰强化混凝去除苯酚的影响
 Fig.4 Effect of kaolinite on phenol removal

由图 4 可以看出, 随着高岭土投量增加, 2 种方法中苯酚的去除率都增加. 新生态二氧化锰强化混凝过程苯酚的去除率都高于单独氯化铝混凝过程. 从现象看, 随着高岭土投量增加, 混凝产生的絮体增多, 易于沉降. 新生态二氧化锰强化混凝过程产生的絮体更大, 更易于沉降, 沉后浊度低. 这点可从混凝沉后浊度随高岭土投量的变化看出 (图 5). 结合钙离子对新生态二氧化锰强化混凝过程絮体形态和苯酚去除率的影响, 进一步说明苯酚的去除与混凝过程絮体的产生及形态有重要关系. 混凝过程产生的絮体有利于苯酚的吸附, 苯酚会随絮体的沉降而去除.



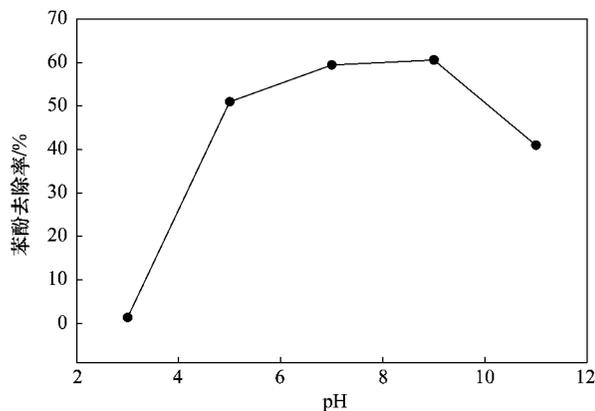
MnO_2 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $AlCl_3$ $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 苯酚 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
单宁酸 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图5 混凝后原水浊度

Fig. 5 Turbidity of raw water after coagulation

2.5 pH 的影响

pH 对水中有机物的存在状态、混凝剂的水解形态、新生态二氧化锰的氧化性及表面电荷等都有重要影响. 因此考察了 pH 对新生态二氧化锰强化混凝对苯酚去除的影响, 结果如图 6 所示.



MnO_2 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $AlCl_3$ $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 苯酚 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
高岭土 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 单宁酸 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图6 pH 对新生态二氧化锰强化混凝的影响

Fig. 6 Effect of pH on phenol removal

由图 6 可以看出, 在 pH 为 5~9 的范围内, 新生态二氧化锰强化混凝对苯酚的去除率都较高. 在强酸性及强碱性条件, 苯酚的去除率低. 强酸性条件, 新生态二氧化锰与苯酚发生氧化还原反应, 苯酚被氧化成苯醌^[14], 而新生态二氧化锰被还原为 Mn^{2+} , 失去了二氧化锰的混凝凝核作用, 混凝产生的絮体小, 不易沉降, 沉后浊度达到 31 NTU (未标

出), 因此苯酚的去除率低. 强碱性条件, 新生态二氧化锰颗粒由于带负电荷而不易凝聚^[12], 而且混凝剂在强碱性条件也不利絮凝产生大絮体^[15], 沉后浊度达到 90 NTU (未标出), 因此苯酚的去除率低. 而在中性条件, 新生态二氧化锰可以发挥其混凝凝核的作用, 混凝效果好, 沉后浊度都在 2 NTU 左右, 苯酚随絮体的沉降而被去除. 这进一步说明絮体的产生与沉降对苯酚的去除有重要影响.

3 结论

(1) 钙离子能够提高新生态二氧化锰强化混凝对苯酚的去除. 单宁酸与苯酚共存时能明显促进苯酚的混凝去除.

(2) 新生态二氧化锰作为助凝剂, 投加少量就能得到很好的效果. 若达到相同苯酚的去除率, 新生态二氧化锰助凝作用能够明显减少混凝剂的用量.

(3) 中性、弱酸性及弱碱性条件, 新生态二氧化锰强化混凝对苯酚的去除率较高, 而强酸性和强碱性条件则不利于苯酚的去除.

参考文献:

- [1] Bolto B, Dixon D, Eldridge R, *et al.* Removal of natural organic matter by ion exchange [J]. *Water Research*, 2002, **36** (20): 5066-5073.
- [2] Owen D M, Amy G L, Chowdhury Z K, *et al.* NOM characterization and treatability [J]. *Journal American Water Works Association*, 1995, **87** (1): 46-63.
- [3] Tomaszewska M, Mozia S, Antoni W. Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC [J]. *Desalination*, 2004, **16** (1): 79-87.
- [4] Daifulian A A M. Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste [J]. *Water Research*, 1998, **32** (10): 1169-1177.
- [5] Betty M, Wu J Y S. Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation [J]. *Water Research*, 1985, **19** (3): 309-314.
- [6] 丛丽. 新生态二氧化锰净水作用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2002.
- [7] Zhang L Z, Ma J, Li X, *et al.* Enhanced removal of organics by permanganate preoxidation using tannic acid as a model compound-Role of *in situ* formed manganese dioxide [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21** (7): 873-876.
- [8] Liu R P, Liu H J, Zhao X, *et al.* Treatment of dye wastewater with permanganate oxidation and *in situ* formed manganese dioxides adsorption: Cation blue as model pollutant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176** (1): 926-931.
- [9] 刘薇, 赵涛, 淮路枫. 新生态 MnO_2 的制备以及处理茜素红染料的研究[J]. *武汉工业学院学报*, 2008, **27** (2): 41-44.
- [10] 梁慧锋, 刘占牛, 于化江, 等. 不同形态砷在新生态 MnO_2 界面上的吸附作用[J]. *河北师范大学学报(自然科学版)*,

- 2006, **30**(3):318-321.
- [11] 许新芳, 李莉, 吴晓明, 等. 苯酚模拟废水的新型处理材料——新生态二氧化锰的合成与表征[J]. 河北化工, 2007, **30**(7):20-22.
- [12] 张立珠, 马军, 陈忠林, 等. 水溶液中新生态 MnO_2 对苯酚的吸附作用[J]. 化工学报, 2006, **57**(12):2959-2963.
- [13] 张锦, 李圭白, 余敏, 等. 新生态水合二氧化锰对水中酚类化合物的吸附和氧化[J]. 水处理技术, 2002, **28**(5):263-265.
- [14] 张立珠, 陈忠林, 马军, 等. 水溶液中新生态 MnO_2 对苯酚的氧化作用及机理研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(5):941-944.
- [15] Qin J J, Ooa M H, Kekre A K, *et al.* Impact of coagulation pH on enhanced removal of natural organic matter in treatment of reservoir water [J]. Separation and Purification Technology, 2006, **49**(3):295-298.