

锰氧化法在降解水体中天然有机物的应用

谢晶妮

同济大学环境与科学工程学院

DOI:10.12238/ems.v4i2.5062

[摘要] 高锰酸盐作为水处理中成本低廉、无毒无害、方便预氧化剂,具有良好的应用前景,是水处理领域持续研究热点。由高锰酸盐衍生的新生态水合二氧化锰对水中有机物也有良好的絮凝降解作用。本文对高锰酸盐及锰氧化物对水中天然有机物的氧化效能、锰氧化剂与其他技术联用效果、锰氧化法对有机物的氧化机理进行了概述,并对强化锰氧化法研究方向提供了一定的思路。

[关键词] 高锰酸盐; 锰氧化物; NOM; 降解; 水处理

中图分类号: TE12 **文献标识码:** A

Application of Manganese Oxidation in Degradation of Natural Organic Matter in Water

Jingni Xie

School of Environmental Science and Engineering, Tongji University

[Abstract] As a low-cost, non-toxic, harmless and convenient pre oxidant in water treatment, permanganate has a good application prospect and is a continuous research hotspot in the field of water treatment. The new ecological hydrated manganese dioxide derived from permanganate also has good flocculation and degradation of organic matter in water. This paper summarizes the oxidation efficiency of permanganate and manganese oxide on natural organic matter in water, the combined effect of manganese oxidant and other technologies, and the oxidation mechanism of manganese oxidation method on organic matter, and provides some ideas for the research direction of enhanced manganese oxidation method.

[Key words] permanganate; manganese oxide; NOM; degradation; water treatment

前言

天然有机物(natural organic matter, NOM)在天然水体中广泛存在、大量分布,作为水处理过程消毒副产物生成的前驱物,如何去除水体中NOM是水处理领域的重要课题之一。对于NOM的去除,主要的技术手段为氧化法和混凝法。其中,氧化法中的锰氧化法具有成本低、使用方便的技术优势,尤其受到水处理研究人员关注。高锰酸钾预氧化具有助凝作用,与混凝工艺联用可强化NOM去除效果;高锰酸钾还原产物二氧化锰法对水中的有机污染物具有良好的吸附和降解作用。近年来,有研究者发现高锰酸钾氧化过程生成的中间态物种(如Mn(III)和Mn(IV))对NOM也具有较好的降解作用。本文即对锰氧化法降解水中NOM效能及机理研究进展进行探讨。

1 锰氧化法降解水中NOM效能

高锰酸钾在水处理中的应用始于20世纪中叶,将其用于地下水除铁、除锰以及除臭、除味。20世纪70年代,高锰酸钾开始用于水中有机污染物的去除。高锰酸钾主要与混凝联用,通过强化混凝作用实现对水中NOM的去除。单独高锰酸钾对NOM降解效率较低,但可显著提高混凝过程对水中NOM的去除效率。李硕等

人^[1]的研究表明,当聚合氯化铝投加量为30mg/L时,单独混凝COD_{mn}去除率为36%;而同时投加高锰酸钾1.5mg/L时,COD_{mn}去除率提高至49%。

生产性试验表明,与混凝联用时,采用高锰酸钾预氧化处理后的沉后水COD_{mn}去除率为40%,处理效果强于预氯化20%。当混凝剂投量为30mg/L硫酸铝、投加量为1mg/L时,预高锰酸钾氧化与混凝联用TOC去除率为42.4%,UV₂₅₄去除率为38.7%,与预氯化相比分别提高了18.9%和3.2%。研究者认为,预高锰酸钾氧化较预氯化更佳的助凝效果可能是因为前者预氧化后增加了水中含羧基、羟基的有机物,这些有机物更易于在金属盐的作用下发生混凝,同时,其还原产物MnO₂具有较大的比表面积,吸附能力强,能够吸附水中有机物形成絮体,从而提高混凝效果。

二氧化锰、酸性水钠锰矿等其他锰化合物对水中NOM也具有氧化作用。二氧化锰具有较高的吸附性,在水处理去除NOM过程中可作为吸附剂和氧化剂使用。Emma L. Trainer等人^[2]的研究表明,当碳锰摩尔比为3:4(模拟富锰环境)时,酸性水钠锰矿处理30种原水水样50h后DOC去除率为22±12%,在25种水样中SUVA₂₅₄去除率为36±11%。氧化过程中,所有水样均有可被过滤

的颗粒生成。研究者认为, 这些颗粒源自氧化过程中溶出的Mn(II/III)与有机物结合形成的胶体。

2 锰氧化法与其他工艺联用

由于高锰酸钾及锰氧化物是一种较为温和的氧化剂, 因此在实际水处理中经常与其他技术进行联用, 如与氯化、臭氧联用、膜技术及与吸附材料复合使用。

2.1 与氯化联用

氯预氧化是一种传统的预氧化手段。高锰酸钾能在预氧化阶段与氯化联用, 工艺主要特点为对微生物有协同灭活作用、具有助凝作用、降低浊度、受温度影响较小、降低消毒副产物生成势、提高污水回用水质及降低出水锰含量等。研究发现, 当NOM浓度越高时, 高锰酸钾/氯或氯胺工艺降解优势越明显。当原水腐植酸质量浓度为0.08mg/L时, 高锰酸钾/氯或氯胺联用效果与单独氯或氯胺相当, 当原水COD_{Mn}达到11.6mg/L时, 联用工艺效果强于单独使用。

2.2 与臭氧联用

高锰酸钾与臭氧氧化联用时, 其联合去除水中NOM优势并不明显, 但其与臭氧联用能降低消毒副产物的生成势, 减少后续过程溴酸盐、甲醛生成量等。有研究报道, 相比于臭氧(1.5mg/L)单独预氧化, 复合预氧化(0.6mg/L臭氧+0.4mg/L高锰酸钾)能降低消毒副产物生成势、溴酸盐及甲醛生成量等。陆昊^[3]进行了关于高锰酸钾/氨/臭氧氧化模式对有机物去除效果的研究, 认为氨氮投加量以0.1~0.3mg/L为宜, 高锰酸钾投加量宜≤0.8mg/L, 而当高锰酸钾投加量为0.8mg/L时, 溴酸盐生成量抑制效果最佳, 抑制率为15.13%。优化投加量的高锰酸钾与臭氧氧化联用工艺可以控制可同化有机碳AOC。经过臭氧氧化后, 原水中部分大分子有机物转换为小分子有机物, 导致可同化有机碳增加, 若后续没有活性炭滤池单元, 这些有机碳会影响出水水质。当高锰酸钾浓度为0.4mg/L时, AOC达到159.0 μg/L, 增幅为71%, 但当浓度为0.8mg/L, AOC下降。推测这是因为低浓度条件下, 高锰酸钾能将NOM部分大分子有机物氧化, 同时自身被还原为MnO₂。继续投加高锰酸钾, 一方面, 水中能被高锰酸钾氧化为AOC的大分子物质减少, 从而减慢AOC的生成速度; 另一方面, 由于MnO₂的催化氧化作用, 高锰酸钾可以将水中的醛、酮、羧酸和其他AOC进一步氧化, 进而降低了AOC浓度。

2.3 与吸附剂联用

为了提高对水中NOM去除效果、减少消毒副产物生成势, 可考虑将高锰酸钾与活性炭联用。活性炭中包括粉末活性炭、颗粒活性炭。高锰酸钾与粉末活性炭联用工艺的主要优点为处理效果强化、处理效率提高、具有互补性、可强化藻类和嗅味的去除、可解决超量投加高锰酸钾引起的色度问题、可有效去除鱼腥味等。高锰酸钾与颗粒活性炭联用可有效提高对水中NOM的去除, 研究者认为高锰酸钾复合药剂(主要成分为高锰酸钾)与颗粒活性炭联用具有协同作用, 高锰酸钾预氧化能提高颗粒活性炭对有机污染的去除效果, 降低消毒后水中副产物生成量、可去除水中大部分有机物, 降低其致突变活性。高锰酸钾和粒状

活性炭对卤代有机物的去除率分别为73.4%和49.8%, 而联用工艺处理后的卤代有机物浓度几乎完全低于检出限, 消毒副产物的去除率得到提升。

2.4 与膜技术联用

在膜处理过程中, 水中NOM是膜污染的主要来源。高锰酸钾预氧化和膜技术联用可提高有机物去除效率, 能有效将膜污染由不可逆污染转变为可逆污染, 改善膜渗透性能。一方面, 通过高锰酸钾氧化, 微滤膜污染的主要因素转变为其氧化过程中生成的二氧化锰及中间产物, 而通过草酸和次氯酸钠进行清洗能使膜通量全部恢复。另一方面, 高锰酸钾能氧化膜表面羰基和芳香烃碳氢键, 从而降低膜污染程度。扫描电镜表明, 高锰酸钾/超滤联用时污染物形态呈球状、松散态, 其与膜结合力降低, 有利于水力清洗。与无预高锰酸钾氧化条件相比, 预处理使膜污染物内碳酸钙和硫酸钙含量更低, 从而达到控制膜污染的效果^[4]。

高锰酸钾-混凝-微滤工艺能有效提高膜通量和微滤膜对水中有机污染物的去除率。董秉直等人^[5]发现该联用工艺能有效处理藻类爆发引起的小分子中性亲水有机物突增的问题; 并对比研究了臭氧、次氯酸钠、高锰酸钾预氧化和混凝及超滤工艺联用去除水体TOC的效果^[6], 实验数据表明, 高锰酸钾混凝联用工艺TOC去除率为42.4%, UV₂₅₄去除率为38.7%。

3 锰氧化法去除水中NOM机理

在氧化过程中, 高锰酸钾通过亲电攻击、单电子转移等方式对NOM化学键和基团进行作用。高锰酸钾可对碳碳双键进行亲电攻击, 形成环状低锰酸二酯中间体; 可对芳香环中心杂环上共轭双键进行亲电攻击, 使其形成环酯中间态, 分解后生成一系列的氧化产物。此外, 高锰酸钾对酚羟基、胺基存在单电子转移氧化机制。

高锰酸钾氧化过程中生成的水合二氧化锰具有催化氧化和吸附两种作用, 能广谱化有效去除水中有机物。由于NOM组分中的大多数羧基和酚羟基官能团能与水合二氧化锰相互作用形成氢键, 因此, 水合二氧化锰对水中有机物的吸附作用是选择性的, NOM在二氧化锰表面的吸附作用依赖于其表面的羟基化程度。二氧化锰对腐植酸的吸附主要分三个阶段: 快速、慢速以及吸附/解析平衡阶段。以对水中腐植酸去除为例, 快速吸附阶段发生反应30 min内, 吸附量可达平衡吸附量的73.96%; 慢速吸附阶段时间为0.5~2h; 反应2h后, 进入吸附/解析平衡阶段。新生态水合二氧化锰作为凝聚吸附核心, 优先吸附去除部分大分子腐植酸; 随着二氧化锰生成量增大, 小分子的腐植酸分子也被吸附去除。水合二氧化锰的絮凝核心作用还可以明显改善混凝去除有机物的效能。

近年来有研究发现, 高锰酸钾氧化水中有机物反应过程中, 除了生成四价锰(二氧化锰)外, 还会生成其他中间价态的活性锰物种, 包括三价锰、四价锰及六价锰, 它们对有机物如酚类、亚砷类化合物等具有很高的选择性和反应活性, 在高锰酸钾氧化过程中发挥重要作用^[7]。水中三价锰的氧化活性极高, 其标准

氧化还原电位 $E^\theta=1.5415\text{V}$ 。但其在溶液中的寿命较短,在碱性条件下容易歧化。目前,研究者关于活性锰物种的研究大多尚建立理论推测上。研究表明,络合作用能稳定高锰酸钾氧化反应的中间价态,从而提高氧化活性。亚硫酸氢根离子能有效活化高锰酸钾生成的可溶性三价锰,可以高效氧化水中的有机污染物。络合剂(如焦磷酸盐)也能有效稳定高锰酸钾氧化过程中生成的三价锰,减缓 MnO_2 的生成。Liu等人^[8]的研究发现,络合剂还能增强四价锰的氧化能力。

4 结语

高锰酸钾作为一种温和的氧化剂,具有投资小、成本低、运行管理方便的优点,在水处理领域中具有广阔的应用前景。与此同时,锰氧化剂的氧化效能较低,在实际应用中适用于预氧化阶段,须与其他水处理工艺取长补短,方能发挥优势。在预氧化阶段,可与氯氧化、臭氧氧化联用,降低水中消毒副产物生成势,提高混凝效果;在吸附阶段,可与活性炭联用,解决投加高锰酸钾产生的色度问题,提高水中有机物去除率;在过滤阶段,可与膜技术联用,改善膜渗透性能,控制膜污染。综上所述,今后相关领域的研究可从以下几个方面开展:第一,通过不同催化剂,如过渡金属离子、络合剂等物质强化高锰酸钾氧化效能,提高其对NOM的去除率。其中,一些催化剂存在局限性,如钨离子价格昂贵,亚铁、铁离子难以回收等。在实际应用中,应注意开发环境友好、可回收、价格低廉的催化材料。第二,高锰酸钾及其氧化物对有机物的氧化机理仍存在空白和不足之处,需进一步探究其氧化过程中的中间价态锰,借助更加先进的手段表征其中间产物,研究稳定氧化过程中生成的高氧化活性锰物种技术手段。第三,在实际应用中,高锰酸钾的用量与原水水质、净水工艺、环境条件等密切相关。而水体中的NOM也存在难以表征的问题。为了达到更好的净水效果,可利用数学建模、评估优化等手段探求相对最优的工艺联用方案,建立更全面精确的理论体系以指导实践。

[基金项目]

国家重点研发计划课题:南方城乡生活节水和污水再生利用关键技术研发与集成示范;项目编号:2019YFC0408801。

[参考文献]

- [1]李硕,王奕岚,童玲等.响应面分析法优化有机污染原水的处理工艺[J].中国给水排水,2016,32(17):133-137.
- [2]Trainer E L, Ginder-Vogel M, Remucal C K. Selective Reactivity and Oxidation of Dissolved Organic Matter by Manganese Oxides[J]. Environmental science & technology, 2021, 55(17): 12084-12094.
- [3]路昊.高锰酸盐/氨对臭氧氧化含溴水中溴酸盐生成控制研究[D].山东建筑大学,2018.
- [4]殷燕翔.从微观形态分析高锰酸钾预氧化对超滤膜污染的影响[J].给水排水,2016,52(06):24-27.
- [5]董秉直,陈嘉佩.膜组合工艺应对藻类暴发的能力研究[J].给水排水,2015,51(02):25-31.
- [6]董秉直,何畅,阎婧.预氧化与混凝联用控制膜污染的效果与机理[J].给水排水,2015,51(03):115-119.
- [7]Chen J, Rao D, Dong H, et al. The role of active manganese species and free radicals in permanganate/bisulfite process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 388: 121735.
- [8]Liu W, Yin D, Guan X, et al. Role of pyrophosphate on the degradation of sulfamethoxazole by permanganate combined with different reductants: Positive or negative[J]. Water environment research, 2020, 92(4): 604-611.

作者简介:

谢晶妮(1997--),女,汉族,福建龙岩人,同济大学环境科学与工程学院硕士,研究方向:饮用水处理技术。