

印染废水生化出水高锰酸钾强化混凝深度处理溶解性有机物的去除特性*

李 暮 孙贤波 刘勇弟** 钱飞跃 李欣珏 李 新

(华东理工大学资源与环境工程学院, 上海, 200237)

摘 要 采用高锰酸钾预氧化, 强化某印染废水生化出水铁盐混凝深度处理溶解性有机物(DOM), 考察了高锰酸钾强化混凝对印染废水生化出水中 DOM 的去除特性并为优化混凝深度处理工艺提供理论参考. 在最优投加条件下, 高锰酸钾强化混凝处理提高了 DOM 色度的去除效果, 以美国染料生产协会色度值(ADMI_{7.6})表征时为 84%, 出水 ADMI_{7.6} 值较单独混凝处理降低了 43%. 但以溶解性有机碳(DOC)表征时去除率基本保持不变, 为 55%. 通过 XAD-8/XAD-4 吸附树脂分离技术和分子量分布分析发现, 高锰酸钾强化混凝处理通过有效去除疏水性和弱疏水性 DOM 色度降低了出水的色度. 同时, 出水中亲水性和小分子 DOM(MW < 1 kDa) 较单独混凝处理分别增加了 34% 和 15%, 导致了 DOM 去除率以 DOC 表征时无显著改善. 采用三维荧光光谱技术定性分析表明, 引起色度的可见类富里酸和类腐殖酸物质被进一步去除使出水色度降低, 此时出水中增多的小分子亲水性 DOM 主要为类蛋白质和富里酸物质. 因此, 高锰酸钾强化混凝处理过程仍需与其它能去除亲水性、小分子量 DOM (MW < 1 kDa) 的处理工艺结合, 以提高总体去除效率.

关键词 印染废水生化出水, 溶解性有机物, 强化混凝, 高锰酸钾.

印染废水处理一般采用传统的物化 + 生化法^[1], 国内外学者在对印染废水的实际处理和研究过程中发现该方法的处理效果不稳定^[2], 需要对印染废水生化出水进行深度处理以降低其中溶解性有机物(DOM)和色度的直接排放对受纳水体生态环境造成的负面影响. 混凝处理是实际工程中最常用的深度处理技术. 其中, 三氯化铁作为常用的无机混凝剂, 在对印染废水^[3]和含有某单一染料废水^[4]的深度处理等方面有着广泛的应用. 对于印染废水生化出水, DOM 是引起色度的主要物质^[5], 悬浮物质(SS)所含的色度可以忽略不计, 然而以印染废水生化出水 DOM 为处理对象及在铁盐混凝过程中的去除特性研究开展得较少.

高锰酸钾预氧化技术是提高混凝工艺去除有机污染物的有效途径之一, 具有反应速度快、处理效率高、适用范围广等优点^[6]. 目前, 高锰酸钾预氧化多用于饮用水处理^[7-8]和微污染地表水^[9-10]处理, 在污水处理方面研究较少. 工业废水生化出水所含有的有机污染物种类和含量较原水已有很大程度的降低, 因此可以发挥高锰酸钾的氧化能力, 强化混凝过程对 DOM 的去除效果, 同时考察生化出水中 DOM 在高锰酸钾强化混凝过程中的去除特性.

本文以印染废水生化出水 DOM 为处理对象, 同时利用 XAD-8/XAD-4 吸附树脂联用分离技术、分子量分布技术和三维荧光光谱将其进行分类. 对比分析了单独投加三氯化铁混凝过程和高锰酸钾强化混凝过程对 DOM 的去除效果、DOM 的亲/疏水性以及分子量分布对混凝过程的影响, 特别是对不同 DOM 组分以 ADMI_{7.6} 值表征的色度的分布和去除效果. 为深入了解高锰酸钾强化混凝处理对印染废水生化出水中 DOM 的去除机理和优化混凝深度处理工艺提供理论参考.

1 材料与方 法

1.1 水样来源

实验水样取自昆山市某印染废水处理厂(传统活性污泥法)二级生化出水, 水质波动范围如下:

2012年2月16日收稿.

* 国家 863 计划重点项目课题资助(2009AA063904)资助.

** 通讯联系人, Tel:021-64253389; E-mail:ydlu@ecust.edu.cn

pH 8.16—8.66; COD 101—146 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; SCOD 54—74 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; DOC 20.81—26.40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; UV_{254} 0.961—1.048 cm^{-1} ; $\text{ADMI}_{7.6}$ 266—295; 稀释倍数 25—30 倍。

1.2 实验方法

单独混凝和高锰酸钾强化混凝过程均采用烧杯实验。混凝剂三氯化铁(FeCl_3),分析纯;预氧化剂高锰酸钾(KMnO_4),分析纯。混凝剂溶液和高锰酸钾溶液均在使用前配制。每次取水样 200 mL (经 0.45 μm 微滤膜过滤后)置于 400 mL 烧杯中,调节 pH 值,按一定方式投加定量的高锰酸钾,并持续一定的预氧化时间,预氧化阶段的搅拌速度为慢速($60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)。经过高锰酸钾预氧化之后迅速加入混凝剂,快速($120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)搅拌 1 min,再慢速($60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)搅拌 15 min,最后静置沉降 15 min,取上清液用 0.45 μm 滤膜过滤分离,取滤液进一步分析。

经过试验确定的三氯化铁混凝过程的最优投加条件为:硫酸铝(FeCl_3)投加量为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 5.0;在三氯化铁混凝的最优投加条件下,高锰酸钾强化混凝的投加条件优化为:高锰酸钾(KMnO_4)投加量为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,原始 pH 进行预氧化,预氧化时间 20 min。分别对单独投加三氯化铁混凝和经高锰酸钾强化混凝处理后的出水 DOM 进行分析,从而表征高锰酸钾强化混凝过程中 DOM 的去除特性。

1.3 分析指标和方法

(1) UV_{254} :调节水样 pH 值为 2.0 ± 0.1 ,使用尤尼柯仪器有限公司 UV2802 紫外-可见分光光度计在 1 cm 光程石英比色皿中测定 254 nm 波长下的紫外吸光度。

(2) DOC:水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后使用德国元素分析系统公司 liqui TOC 测定仪测定。

(3) 稀释倍数:参照《GB11903 水质 色度的测定》中稀释倍数法的步骤进行测定。

(4) $\text{ADMI}_{7.6}$:为消除稀释倍数法的主观误差,采用分光光度法测定染色废水的色度,与稀释倍数法的目视对比相比,该法更加精确、重现性好,并且该方法已在英美和我国的台湾地区得到了广泛的应用^[11-12]。本课题组已在前期研究表明该方法可以作为稀释倍数法测定色度的补充^[13]。具体步骤为:调节水样 pH 值为 7.6 ± 0.1 ,采用 5 cm 光程玻璃比色皿在哈希公司 DR/4000U 型可见分光光度计中测定(HACH method 1660)。

(5) COD:采用快速密闭催化消解法(《水和废水监测分析方法(第四版)》)进行测定。

(6) 溶解性有机物的分离:采用 XAD-8(罗门哈斯公司)和 XAD-4(上海华震科技有限公司)大孔吸附树脂联用技术将印染废水生化出水中溶解性有机物(DOM)分为疏水酸(hydrophobic acids)、非酸疏水物质(non-acid hydrophobics)、弱疏水物质(transphilics)及亲水物质(hydrophilics)4类^[14-15]。树脂分离流程如图1所示。根据分离原理,各DOM组分含量及色度的计算如下:

疏水酸 = DOM4

非酸疏水物质 = $\text{DOM1} - \text{DOM2} - \text{DOM4}$

弱疏水有机物 = $\text{DOM2} - \text{DOM3}$

亲水性有机物 = DOM3

上述各式中的 $\text{DOM1} - \text{DOM4}$ 为各步骤所取样品的 DOC 和 $\text{ADMI}_{7.6}$ 值。

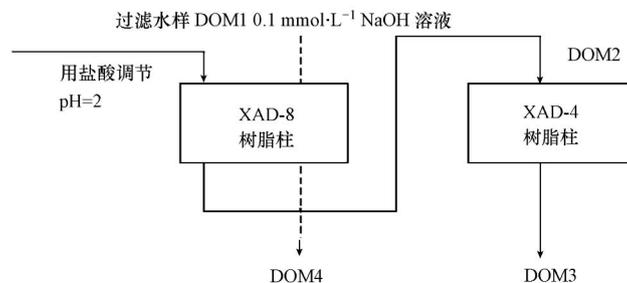


图1 XAD-8/XAD-4 树脂联用水中有机物分离流程

Fig. 1 Flow chart of DOM fractionation procedure

(7) 分子量分布:采用超滤膜法,杯式超滤器和滤膜均购自上海斯纳普膜分离技术有限公司,膜材

质为聚醚砜(PES),截留分子量分别为 1 kDa、4 kDa、10 kDa 和 50 kDa。超滤膜在使用前经超纯水过滤,直至出水的 UV_{254} 和超纯水相一致。然后浸泡在超纯水中置于 4 °C 的冰箱保存待用。膜过滤采用平行法,即水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后,分别通过 50 kDa、10 kDa、4 kDa 和 1 kDa 的超滤膜,然后测定各过滤液的 DOC 和 $ADMI_{7.6}$ 值。各个分子量区间的 DOM 用差减法得到。

(8) 三维荧光光谱:污水中 DOM 的荧光峰值可分为 4 类^[16-17]:类腐殖酸(humic-like)荧光($Ex/Em = 350-440 \text{ nm}/430-510 \text{ nm}$);可见类富里酸(visible fulvic-like)荧光($Ex/Em = 310-360 \text{ nm}/370-450 \text{ nm}$)与紫外类富里酸(UV fulvic-like)荧光($Ex/Em = 240-270 \text{ nm}/370-440 \text{ nm}$);类蛋白(protein-like)荧光($Ex/Em = 240-290 \text{ nm}/300-350 \text{ nm}$)。三维荧光光谱采用美国瓦里安公司的 Cary-eclipse 荧光光度仪进行测定。三维荧光光谱测定条件:激发光源:150 W 氙弧灯;PMT 电压:600 V;带通:激发波长 $Ex = 5 \text{ nm}$,发射波长 $Em = 5 \text{ nm}$,激发递增:10 nm。响应时间:自动;扫描速度:1200 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$; $\lambda_{ex} = 200-400 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 300-550 \text{ nm}$,扫描光谱进行仪器自动校正。

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾强化混凝过程对生化出水 DOM 的去除效果

在实验确定的三氯化铁混凝和高锰酸钾强化混凝的最优条件下,通过 XAD-8/XAD-4 吸附树脂联用分离技术,分别以 DOC 和 $ADMI_{7.6}$ 表征的 DOM 去除效果如图 2 所示。

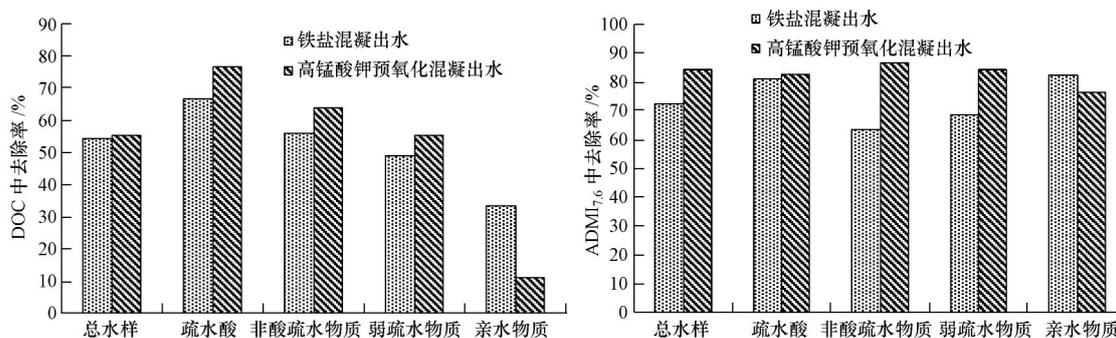


图 2 生化出水中溶解性有机物在高锰酸钾强化混凝过程中的去除效果

Fig. 2 Removal efficiency of different DOM fractions in bio-treated effluents by enhanced coagulation process

由图 2 可知,在单独投加三氯化铁的混凝过程中,以 DOC 表征时去除率约为 54%,其中疏水酸、非酸疏水物质、弱疏水性有机物和亲水性有机物的去除率分别约为 67%、56%、49% 和 33%。以 $ADMI_{7.6}$ 表征时去除率为 72%,其中疏水酸、非酸疏水物质、弱疏水性有机物和亲水性有机物的去除率分别约为 81%、63%、68% 和 82%。三氯化铁混凝过程对有色疏水性有机物的去除效果较好。

与单独混凝处理相比,高锰酸钾强化混凝过程进一步提高了 DOM 色度的去除效果,以 $ADMI_{7.6}$ 表征时为 82%,其中疏水酸、非酸疏水物质和弱疏水性有机物的 $ADMI_{7.6}$ 去除率分别约为 83%、87% 和 84%,较单独混凝处理分别提高了 2%、24% 和 16%;亲水性有机物的色度保持不变,说明强化混凝对色度去除的改善是通过提高疏水性和弱疏水性有机物的去除率实现的。以 DOC 表征时与单独混凝处理基本相同,去除率约为 55%,其中疏水酸、非酸疏水物质和弱疏水性有机物的去除率分别约为 76%、66% 和 55%,较单独混凝处理分别提高了约 9%、10% 和 6%;但亲水性有机物的含量为 $4.53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,较单独混凝处理增加了 34%,此时亲水性有机物约占总 DOC 比例的 49%。可知高锰酸钾强化混凝处理产生了更多无法通过混凝过程去除的无色亲水性有机物。

将高锰酸钾强化混凝过程分为生化出水、预氧化和混凝出水 3 个阶段,图 3 为通过吸附树脂联用分离技术表征整个过程中 DOM 的含量和色度值的变化情况。

由图 3 可知,经过高锰酸钾预氧化阶段,疏水酸和弱疏水性有机物的含量和色度均降低;亲水性有机物的含量和色度值保持恒定;非酸疏水物质的含量降低但色度有所上升,这可能与残留的高锰酸钾以及吸附树脂分离技术的操作步骤有关。经过混凝阶段,疏水酸、非酸疏水物质和弱疏水性有机物的含量

和色度进一步下降,而亲水性有机物的含量则略微上升.以上变化趋势说明在预氧化阶段高锰酸钾氧化的开环、断键作用^[6]使生化出水中各类 DOM 中的有色基团消除,同时去除了部分 DOM.

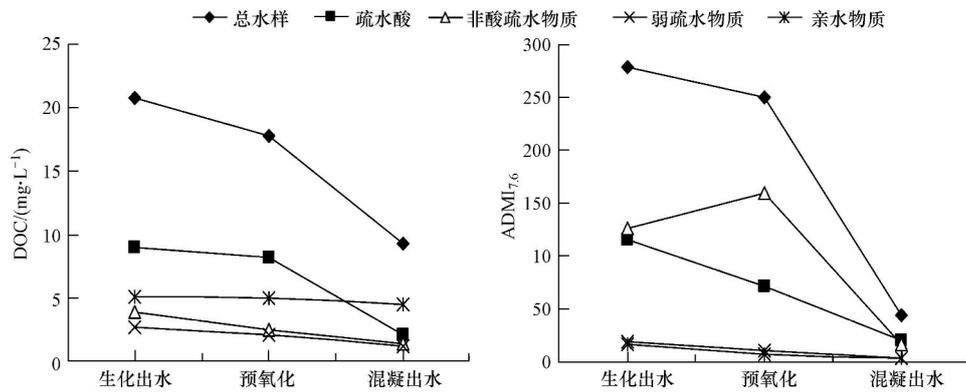


图3 生化出水中溶解性有机物在高锰酸钾强化混凝过程中的变化

Fig. 3 Changes of different DOM fractions in bio-treated effluents during enhanced coagulation process

2.2 高锰酸钾强化混凝过程对不同分子量 DOM 的去除效果

在三氯化铁混凝和高锰酸钾强化混凝的最优条件下,利用超滤法,以 DOC 和 ADM17.6 表征的不同分子量 DOM 的去除情况如图 4 所示.

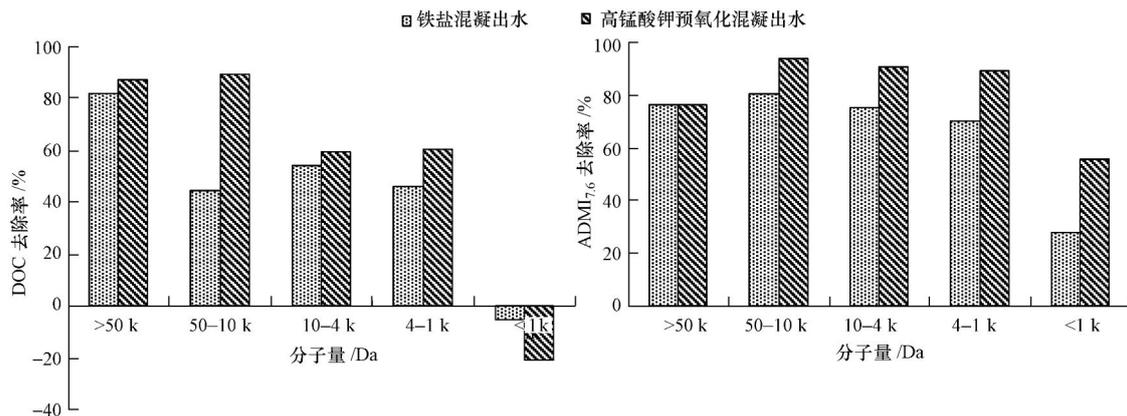


图4 生化出水中不同分子量溶解性有机物在高锰酸钾强化混凝过程中的去除

Fig. 4 Removal efficiency of different molecular weight DOM fractions in bio-treated effluents during enhanced coagulation process

由图 4 可知,以 DOC 表征时单独投加三氯化铁混凝过程对 > 50 kDa、50—10 kDa、10—4 kDa、4—1 kDa 各分子量区间 DOM 的去除率分别约为 81%、45%、54%、和 46%;对 < 1 kDa 的 DOM 几乎没有去除.以 ADM17.6 表征时,对以上各分子量区间的 DOM 色度的去除率是分别约为 77%、80%、75%、70% 和 28%.单独混凝出水中以分子量 < 4 kDa 的 DOM 为主,以 DOC 表征时约占 67%,其中 < 1 kDa 的 DOM 约占 37%.表明该生化出水中的绝大部分大分子量 DOM 通过三氯化铁形成的水解产物的络合/电中和作用^[18]被去除.

与单独混凝处理相比,高锰酸钾强化混凝过程对分子量在 > 50 kDa、50—10 kDa、10—4 kDa、4—1 kDa 各分子量区间 DOM 的去除率分别约为 87%、89%、60% 和 60%,分别提高了 6%、43%、6% 和 14%;但分子量 < 1 kDa 的 DOM 含量为 4.87 mg·L⁻¹,较单独混凝处理增加了 15%,约占总 DOC 的 49%.以 ADM17.6 表征时除分子量 > 50 kDa 的 DOM 色度值无变化外,其余 50—10 kDa、10—4 kDa、4—1 kDa、< 1 kDa 分子量区间的去除率分别为 94%、91%、89% 和 55%,分别提高了 14%、16%、19% 和 27%.

同样,将高锰酸钾强化混凝过程分为生化出水阶段、预氧化阶段和混凝出水阶段,图 5 为通过分子

量分布分析来表征整个过程中不同分子量区间的 DOM 含量和色度的变化情况。

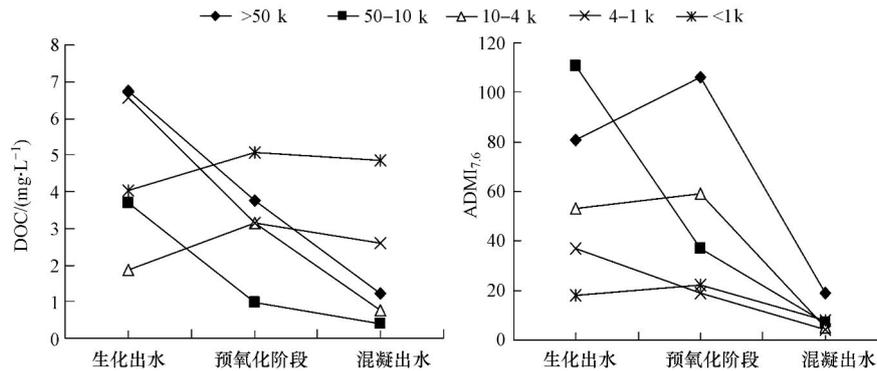


图 5 生化出水中各分子量区间溶解性有机物在高锰酸钾强化混凝过程中的去除

Fig. 5 Changes of different molecular weight fractions in bio-treated effluents during enhanced coagulation process

由图 5 可知,经过高锰酸钾预氧化阶段,大分子量 DOM (>4 kDa) 含量降低,色度去除不明显可能是由于残留的高锰酸钾导致,而 <4 kDa 的 DOM 含量和色度均有所上升;经过混凝阶段,大分子量的 DOM 被进一步转化或去除,同时混凝过程对小分子 DOM 的去除能力有限,致使混凝出水以小分子 (<1 kDa) DOM 为主。以上变化趋势说明大分子量 DOM 经过高锰酸钾预氧化过程的开环、断键等氧化作用转化为分子量较小的 DOM,这些 DOM 继续被氧化,使小分子量的 DOM 含量升高。结合吸附树脂分离的实验结果可判断混凝出水中 DOM 以小分子量的亲水性有机物为主。

2.3 高锰酸钾强化混凝出水 DOM 的三维荧光特性

在实验确定的三氯化铁混凝和高锰酸钾强化混凝的最优条件下,图 6 为该生化出水在单独投加三氯化铁混凝过程和经高锰酸钾预氧化的三氯化铁混凝过程前后,生化出水、混凝出水和经过吸附树脂联用分离后水中疏水酸和亲水性有机物组分的三维荧光光谱图。

从图 6 可知,该生化出水的三维荧光光谱图出现了 4 类荧光峰值,中心位置分别为:类蛋白荧光峰 ($E_x/E_m = 265-295$ nm/ $310-345$ nm);紫外类富里酸荧光峰 ($E_x/E_m = 235-245$ nm/ $330-370$ nm);可见类富里酸荧光峰 ($E_x/E_m = 250-255$ nm/ $445-465$ nm);类腐殖酸荧光峰 ($E_x/E_m = 360-365$ nm/ $430-440$ nm)。其中,类蛋白荧光峰和紫外类富里酸荧光峰强度最大且基本一致,可见类富里酸荧光峰和类腐殖酸荧光峰强度较小且相近。说明该生化出水中以类蛋白质和类富里酸物质为主,这与城市生活污水厂二级出水^[19]中的组成相同。在可见光范围内,引起色度的有机物质主要为类腐殖酸和类富里酸物质。

单独混凝出水和高锰酸钾强化混凝出水的三维荧光光谱图中同样出现了四类荧光峰值,峰值中心位置与生化出水相同。其中,单独混凝出水中的各荧光峰值强度都较生化出水有所增加,这可能是由于混凝过程去除了分子量较大的各类荧光物质,小分子荧光物质没有了大分子物质掩蔽淬灭作用以及芳香结构和有机物分子之间的架桥、多重压缩作用的抑制而表现出较强的荧光强度^[20]。高锰酸钾强化混凝出水中的类蛋白质荧光峰和紫外类富里酸荧光峰强度较单独混凝略有增加,这与高锰酸钾强化混凝出水含有更多的小分子 DOM 相一致;可见类富里酸荧光峰和类腐殖酸荧光峰强度降低,其中,可见类富里酸荧光峰强度接近生化出水,类腐殖酸荧光峰强度低于生化出水,可推测这两类物质以大分子有机物为主,并且通过强化混凝过程得到有效地去除使出水色度进一步降低。

疏水酸组分的三维荧光光谱图中则出现了两类荧光峰值:紫外类富里酸荧光峰 ($E_x/E_m = 260-275$ nm/ $325-375$ nm),峰值位置发生红移,可能与该类有机物质含有较多不饱和结构或芳香族物质有关,这类物质往往还具有较大的分子量^[20];类蛋白荧光峰 ($E_x/E_m = 265-300$ nm/ $325-360$ nm)。其中,紫外类富里酸荧光峰强度较大且超过生化出水,说明类富里酸物质是疏水酸的主要组成物质。单独混凝和高锰酸钾强化混凝出水的紫外类富里酸荧光峰和类蛋白质荧光峰值强度均超过生化出水,其中,强化混凝出水中类蛋白质荧光峰强度小于单独混凝;紫外类富里酸荧光峰值强度基本一致。说明强化混凝出水的疏水酸组分仍以类富里酸物质为主,但分子量更小。

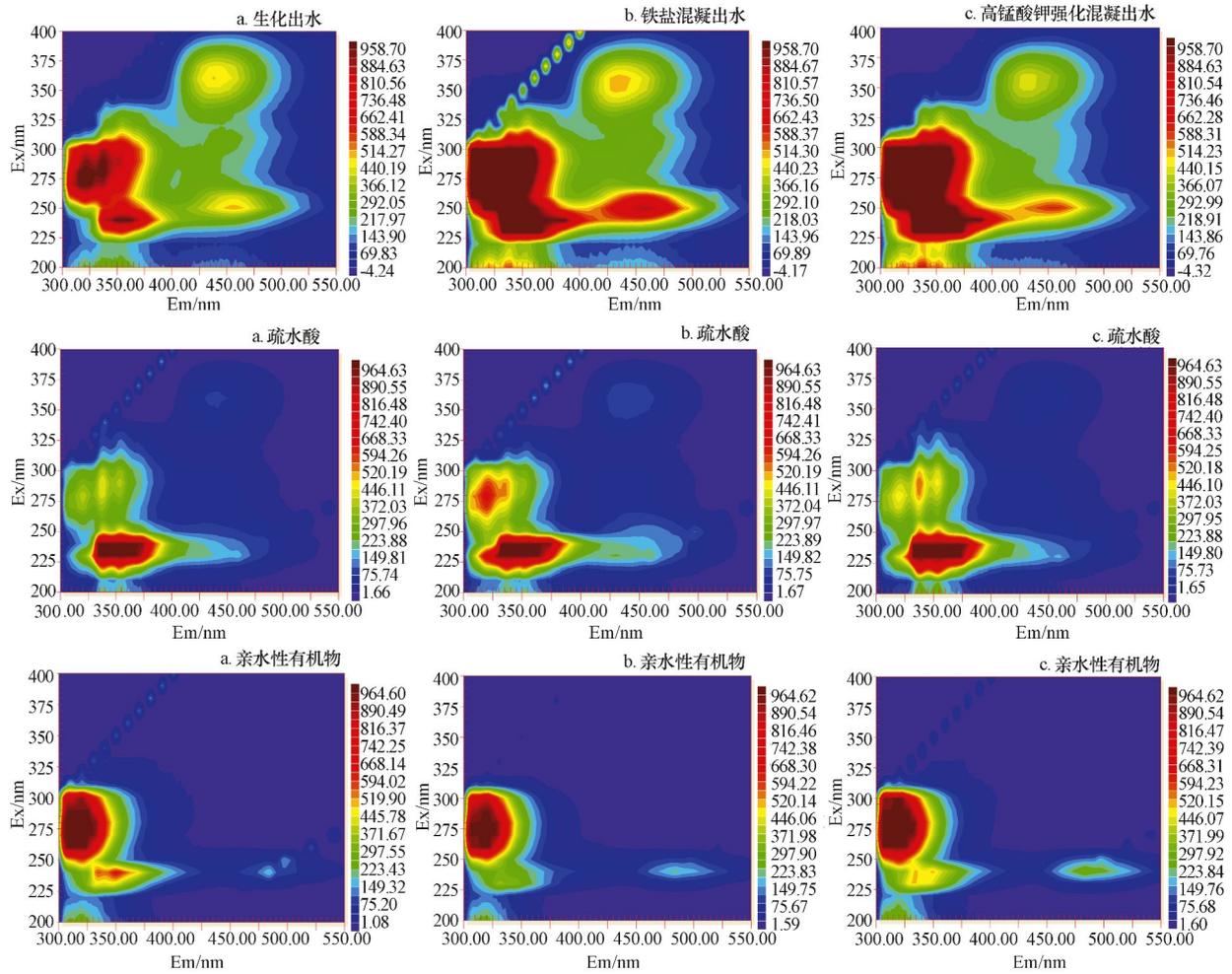


图 6 高锰酸钾强化混凝出水三维荧光光谱图比较

Fig. 6 Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy of DOM fractions in bio-treated effluent after enhanced coagulation

亲水性有机物的三维荧光光谱图中出现了 3 类荧光峰值:紫外类富里酸荧光峰 ($E_x/E_m = 235—245 \text{ nm}/325—360 \text{ nm}$);可见类富里酸荧光峰 ($E_x/E_m = 235—245 \text{ nm}/480—485 \text{ nm}$),类蛋白荧光峰 ($E_x/E_m = 260—300 \text{ nm}/305—330 \text{ nm}$),峰值位置发生了蓝移,说明该类物质中 π 电子系统(如芳香族类结构物质)的减少^[19].其中,类蛋白质荧光峰强度较大且超过生化出水;紫外类富里酸荧光峰强度次之;可见类富里酸荧光峰强度更弱,几乎可以忽略.说明类蛋白质物质是亲水性有机物的主要成分.树脂分离后各组分某些位置荧光峰值强度超过生化出水原有强度,这与该生化出水中 DOM 含量较多,且多具有不饱和双键和芳香结构,各自荧光结构之间发生相互叠/络合(形成二聚体或多聚体)而使荧光强度相互掩蔽或者淬灭有关^[20-21].单独混凝和高锰酸钾强化混凝出水中的类蛋白质荧光峰与生化出水中该位置荧光峰的强度相近且较大,说明类蛋白质物质在混凝出水中仍是主要物质;紫外富里酸荧光峰值强度较低说明混凝过程去除了部分亲水性类富里酸物质.单独混凝出水的可见类富里酸荧光峰强度较低而高锰酸钾强化混凝出水的强度增强,这可能与高锰酸钾预氧化过程使这部分 DOM 的亲/疏水性发生变化有关.

综上所述可知,与单独混凝相比,高锰酸钾强化混凝处理有效地去除了引起色度的可见类富里酸和类腐殖酸物质,使出水色度进一步降低;出水 DOM 中增多的小分子量、亲水性有机物主要为类蛋白质和类富里酸物质.

3 结论

(1) 该印染废水生化出水,在最优投加条件下,高锰酸钾强化混凝处理能有效提高以 $ADMI_{7.6}$ 表征的色度去除效果,此时去除率为 84%,出水 $ADMI_{7.6}$ 值较单独混凝处理降低了 43%。但以 DOC 表征时基本无变化,约为 55%。

(2) 高锰酸钾强化混凝处理提高了对大分子疏水性和弱疏水性 DOM 色度的去除率,从而降低了出水色度。但出水中亲水性有机物和小分子 DOM ($MW < 1 \text{ kDa}$) 较单独混凝处理分别增加了 34% 和 15%,这导致了 DOM 去除率以 DOC 表征时无显著改善。同时,高锰酸钾强化混凝处理有效地去除了引起色度的可见类富里酸和类腐殖酸物质;出水 DOM 中增多的小分子量、亲水性有机物主要为类蛋白质和富里酸物质。

(3) 高锰酸钾强化混凝处理仍需与其它能去除亲水性、小分子量有机物 ($MW < 1 \text{ kDa}$) 的处理工艺结合,以提高 DOM 的总体去除效率。

参 考 文 献

- [1] 毛艳梅, 奚旦立, 杨晓波. 印染废水深度处理技术及回用的现状和发展[J]. 印染, 2005(8): 46-48
- [2] El-Gohary F, Tawfik A. Decolorization and cod reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process[J]. Desalination, 2009, 249(3): 1159-1164
- [3] Kumar P, Prasad B, Mishra I, et al. Decolorization and cod reduction of dyeing wastewater from a cotton textile mill using thermolysis and coagulation[J]. Journal of hazardous materials, 2008, 153(1/2): 635-645
- [4] Kim T H, Park C, Yang J, et al. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and fenton oxidation[J]. Journal of hazardous materials, 2004, 112(1/2): 95-103
- [5] 李暮, 钱飞跃, 李欣珏, 等. 印染废水生化出水中有机污染物特性及在硫酸镁混凝过程中的去除行为研究[J]. 环境化学, 2012, 31(1): 88-93
- [6] 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
- [7] Chen J J, Yeh H H, Tseng I. Potassium permanganate as an alternative preoxidant for enhancing algal coagulation-pilot and bench scale studies[J]. Environmental Technology, 2008, 29(7): 721-729
- [8] 赵春禄, 寻涛, 哈桢. 高锰酸钾预氧化并复合高岭土与聚合氯化铝(PAC)絮凝去除水中颤藻[J]. 环境化学, 2009, 28(6): 846-849
- [9] Lee E S, Schwartz F W. Characteristics and applications of controlled-release $KMnO_4$ for groundwater remediation[J]. Chemosphere, 2007, 66(11): 2058-2066
- [10] Li N, Fan M, Van Leeuwen J, et al. Oxidation of AS (III) by potassium permanganate[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(7): 783-786
- [11] Kao C, Chou M, Fang W, et al. Regulating colored textile wastewater by 3/31 wavelength admittance methods in Taiwan[J]. Chemosphere, 2001, 44(5): 1055-1063
- [12] Hao O, Kim H, Chiang P. Decolorization of wastewater[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1999, 30(4): 449-505
- [13] 钱飞跃, 孙贤波, 刘勇弟, 等. 工业废水色度的测定方法研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(9): 72-75
- [14] 龚剑丽, 刘勇弟, 孙贤波, 等. 城市污水二级生化出水中有机污染物特性表征[J]. 环境化学, 2007, 26(5): 706-707
- [15] 龚剑丽, 刘勇弟, 孙贤波, 等. 生化出水中各类有机污染物的特性及在混凝处理过程中的行为[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2008, 34(1): 91-95
- [16] Leenheer J, Croué J. Characterizing aquatic dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(1): 18-26
- [17] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701-5710
- [18] Matilainen A, Lindqvist N, Tuhkanen T. Comparison of the efficiency of aluminium and ferric sulphate in the removal of natural organic matter during drinking water treatment process[J]. Environmental Technology, 2005, 26(8): 867-876
- [19] 王丽莎, 胡洪营, 藤江幸一. 污水氯和二氧化氯消毒过程中溶解性有机物变化的三维荧光光谱解析[J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1524-1528
- [20] Chen J, Leboeuf E J, Dai S, et al. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions[J]. Chemosphere, 2003, 50(5): 639-647
- [21] 陈东, 刘文清, 张玉钧, 等. 污染水体溶解性有机物诱导荧光淬灭特性的实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(12): 2283-2286

Removal characteristic of dissolved organic matters in bio-treated effluents of dyeing and textile wastewater by potassium permanganate enhanced coagulation

LI Mu SUN Xianbo LIU Yongdi* QIAN Feiyue LI Xinjue LI Xin

(School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China)

ABSTRACT

In this paper, the effectiveness of potassium permanganate-enhanced coagulation process for dissolved organic matter (DOM) removal in the bio-effluent of dyeing and textile wastewater was investigated. The removal behaviors of DOM were characterized to support the optimization of coagulation treatment. Under the optimal dosing conditions, the color removal efficiency of potassium permanganate-enhanced coagulation treatment by the American Dyeing Manufactures Institute value ($ADMI_{7.6}$) was improved to 84%, and the $ADMI_{7.6}$ value of effluents after enhanced coagulation was 43% lower than that of ferric coagulation alone. However, the DOM removal of enhanced coagulation in term of DOC barely changed, about 55% of DOC was eliminated. Compared with the treatment of ferric coagulation, the results of XAD-8/XAD-4 tandem resin fractionation and molecular weight (MW) distribution measurements demonstrated that the removal of large-MW hydrophobics and transphilics were improved after enhanced coagulation, which resulted in the decrease of effluent color. Moreover, the hydrophilics and low-MW (< 1 kDa) organics in the effluent of enhanced coagulation were increased by 34% and 15%, respectively, which were the main reasons for no significant improvement of DOC removal obtained. Qualitative analysis on DOM with three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy (3-DEEMs) indicated that fulvic-like and humic-like organics were further removed during enhanced coagulation process. Meanwhile, the increased low-MW hydrophilics were protein-like and fulvic-like organics dominantly. Potassium permanganate-enhanced coagulation needs to be combined with additional treatment steps that excel in removing the remaining DOM (mostly MW < 1 kDa, hydrophilics) to produce a high overall removal performance.

Keywords: bio-treated effluents of dyeing and textile wastewater, dissolved organic matter, enhanced coagulation, potassium permanganate.