

夏季滦河水预氧化中试研究

王丽华¹, 朱 溪¹, 王晓昌², 王 磊³

(1.上海一本生命科技工程有限公司, 上海 200335;

2.西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 3.上海同济弘扬软件有限公司, 上海 200092)

摘 要: 本试验通过对比两种预氧化剂对夏季滦河水的藻类、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、TOC 等指标的去除效果, 分析水中分子量的分布情况, 研究了高锰酸钾和氯预氧化对有机物的去除效果。结果表明, KMnO_4 预氧化在去除有机污染物方面的效果要好于预氯化的处理效果; 高锰酸钾预氧化的 UV_{254} 去除率为 23.4%, 而 TOC 去除率为 7.1%, 说明一部分 UV 吸收性有机物在预氧化过程中转变为 UV 非吸收性有机物, 低高锰酸钾投量条件下水中有机物不能得到完全去除。

关键词: 高锰酸钾; 氯; 预氧化; 地表水

中图分类号: TU991.2; X522

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2007)03-062-03

对地表水而言, 每年 6~9 月为高浊期, 也是藻类高发期, 水的色度增加, 有机物含量增高, 耗氧量可达 5~7 mg/L, COD_{Mn} 达到全年的峰值。

滦河水藻类高发期时水处理厂都出现散而不实、不易下沉的絮体, 沉淀池也出现大量由藻类形成的浮渣, 藻类堵塞滤池, 导致滤料大量流失^[1]。若用预氯化强化处理易造成生成大量卤化有机污染物, 使处理后水的毒理学安全性下降, 加重了水的嗅味; 夏、秋季节加氯机虽已满负荷运转, 但出厂水的余氯仍不能达标。因此选用其他氧化剂进行预处理成为目前研究的重要课题。

高锰酸钾是一种强氧化剂, 它可以较大程度地去除嗅味、藻类等, 并发挥二氧化锰的凝核作用, 提高絮凝和沉淀效果^[2], 同时高锰酸钾预氧化工艺不需增加很多设备, 运行费用可以接受。本文采用动态

中试实验在中试基础上研究滦河水在夏季高藻期内高锰酸钾预氧化和预氯化对有机物的去除效果。

1 试验方法

1.1 试验装置

本试验在中试试验的基础上研究高锰酸钾预氧化和预氯化的效果。中试系统为两套平行系统, 如图 1 所示。每套系统的设计流量为 5 m³/h, 每个预氧化罐水力停留时间为 10 min, 搅拌转速为 80 r/min。

1.2 原水水质特点

本次研究主要是对比高锰酸钾和氯两种预氧化剂对夏季滦河水的藻类、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、TOC 等的去除效果。试验期间原水采用夏季滦河水, 其水质见表 1。

1.3 主要分析项目与方法

主要分析项目有浊度、藻类、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、TOC

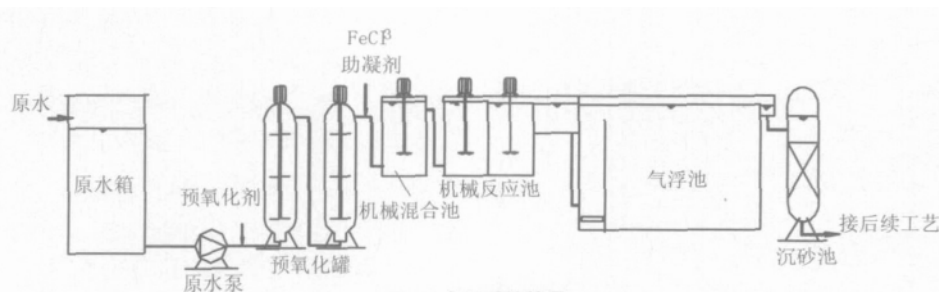


图1 中试系统简图

Fig.1 Technological process for pilot test

收稿日期 2006-03-20

基金项目 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601140)

作者简介 王丽华(1980-), 女, 硕士, 研究方向为水处理理论与技术, 联系电话 021-62623561, E-mail: Laurel1980@163.com。

等 均采用标准分析方法^[3]。分子量分析采用日本岛津公司产 LC-9A 高效液相色谱仪 (HPLC) ,液相色谱分离柱为日立 W520 凝胶色谱柱 ,直径 15mm ,长 350mm ,分子量界限约为 6000 ,柱子空隙体积约为 12mL ,试样用 0.45 μm Cellulose Nitrate 滤膜过滤 ,注入体积为 100 μL 。流动相为 0.02mol/L Na_2HPO_4 和 0.02mol/L KH_2PO_4 ,流量为 0.4mL/min。

表 1 夏季滦河水水质
Table 1 Luanhe River water quality in summer

指标	范围
水温()	25.5 ~ 28.5
色度(度)	10 ~ 20
浊度(NTU)	10.0 ~ 20.0
pH	>8
硬度(mg/L)	150 ~ 165
氨氮(mg/L)	0.05 ~ 0.2
藻类计数(万个/L)	800 ~ 6713
碱度(mg/L)	112 ~ 120
TOC(mg/L)	3.7 ~ 4.0

2 高锰酸钾预氧化和预氯化的效果

高锰酸钾预氧化可以有效去除水中有机物 ,具有一定的杀藻效果和助凝效果^[4-5]。本试验前阶段采用静态烧杯实验和动态中试实验 ,在中试基础上确定了 7~9 月份夏季滦河水的高锰酸钾最佳投加量在 0.8~1.2mg/L 范围内 ;预氯化氯投加量以 1~2.5mg/L 为宜 ,二次加氯量以 0.8~1.2mg/L 为宜。高锰酸钾预处理对夏季滦河水的氧化助凝作用略优于预氯化^[6]。

2.1 高锰酸钾预氧化和预氯化对 COD_{Mn} 藻类的去除效果

2.1.1 对 COD_{Mn} 藻类的去除效果的对比

为了研究高锰酸钾预氧化替代预氧化的优势 ,进行了高锰酸钾预氧化和预氯化的对比试验。试验中 ,两套系统的混凝剂均采用 FeCl_3 。两系统对 COD_{Mn} 藻类的去除效果比较见表 2。 KMnO_4 投量为 1.0mg/L, Cl_2 投量为 1.5mg/L, FeCl_3 投量为 10.0mg/L, HCA 投量为 0.15mg/L。

在去除有机污染物方面 KMnO_4 的处理效果较好 ,对 COD_{Mn} 的去除率高锰酸钾预氧化比预氯化高 7.6% ,但 KMnO_4 的除藻率略差 ,高锰酸钾预氧化和预氯化的除藻率分别为 56.1%和 63.7%。虽然两系统除藻率都较高 ,但因为原水藻类含量很高 (一般在 4000~5000 万个/L 左右) ,滤后水也都在 1000 万个/L 上下 ,如此高的含藻量不仅会给滤池运行带

来麻烦 ,使滤池反冲洗次数和能耗增加 ,还易使细菌重新生长 ,且个体尺寸细小的藻类也会穿透滤层而增加出水的臭味^[7]。

表 2 COD_{Mn} 藻类去除效果的比较(夏季高藻期)

Table 2 Comparison between removal effect of COD_{Mn} and algae by prechlorination and pre-oxidation (in high algae term in summer)

项目	原水	KMnO_4 预氧化后滤后出水	预氯化滤后出水
$\text{COD}_{\text{Mn}}(\text{mg/L})$	4.86	3.02	3.22
去除率(%)		37.9	33.7
藻类计数(万个/L)	4306	1891	1563
去除率(%)		56.1	63.7

2.1.2 预氯化的杀藻效果

2004 年 8 月 15 日在西河水源地向水库中投加液氯。投加量为 1~2mg/L ,30min 后余氯量为 0.1~0.3mg/L。图 2 为 8 月 15 日、8 月 25 日、9 月 10 日预加氯杀藻效果图。预加氯前取样点为西河水库 ,预加氯后取样点为芥园水厂进厂混合井 (10 号泵) ,时间间隔 30min。

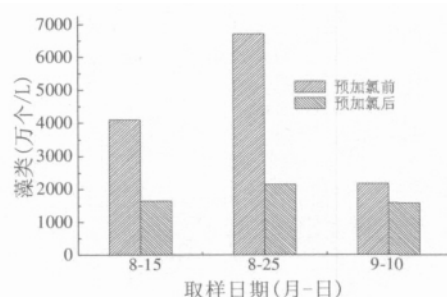


图 2 预加氯对藻类的去除效果

Fig.2 Effect of prechlorination on algae removal

预加氯对叶绿素的影响见图 3。从以上两图可以明显看出 ,预氯化杀藻作用十分显著。

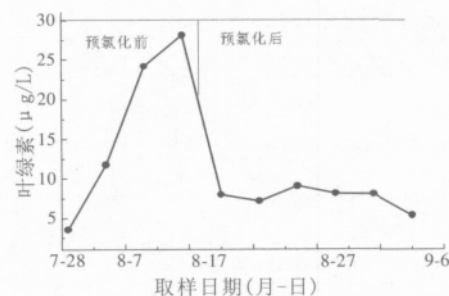


图 3 预加氯对叶绿素的去除效果

Fig.3 Effect of prechlorination on chlorophyll a removal

虽然采用预氯化可明显提高对原水浊度和藻类的去除率 ,但因原水中含有较多腐殖质类天然有机物 ,而预氯化所需要的投加量较高 ,因而使用预氯化

可能会在一定程度上导致氯消毒副产物浓度的增加,影响出厂水水质;另外,液氯对藻类细胞的破坏使细胞质溶出,也会影响出厂水水质^[9]。

2.2 高锰酸钾预氧化对 UV₂₅₄、TOC 的去除效果

紫外消光度 UV₂₅₄ 是表示水中有机物浓度的一个指标,一般认为 UV₂₅₄ 代表含不饱和双键和苯环的有机物,它们对紫外光有较强的吸收。研究结果表明^[9],具有非饱和构造的有机物(紫外消光性)不易生化降解。图 4 和图 5 分别是原水、高锰酸钾预氧化后水和滤后水 UV₂₅₄、TOC 的均值变化曲线图。

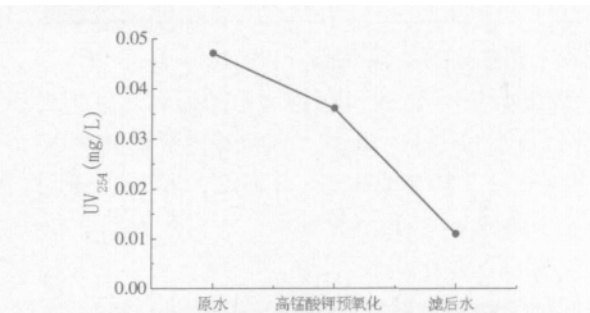


图 4 原水、高锰酸钾预氧化后水和滤后水 UV₂₅₄ 的均值变化曲线
Fig.4 UV₂₅₄ average value variation of raw water,water after preoxidation with potassium permanganate and after-filtration water

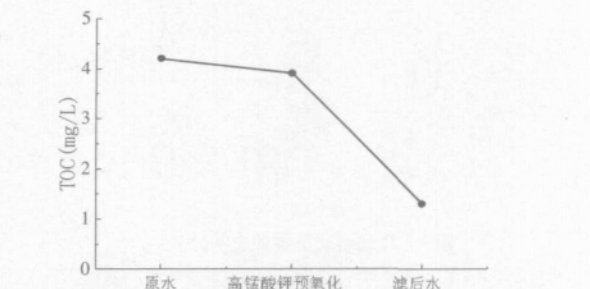


图 5 原水、高锰酸钾预氧化后水和滤后水 TOC 的均值变化曲线
Fig.5 TOC average value variation of raw water,water after preoxidation with potassium permanganate and after-filtration water

由图 4、图 5 可以看出,1.0mg/L 高锰酸钾预氧化后,UV₂₅₄ 下降了 23.4%,而 TOC 只下降了 7.1%,说明有机质的完全去除不能在低高锰酸钾投加量下实现,但是一些吸收 UV 的物质却能在这一过程中转变成不吸收 UV 的物质。与此相反,过滤单元中 TOC 下降了 64.1%,这一点说明高锰酸钾预氧化后有利于后续过滤工艺对有机物的去除。由处理水的 TOC 与 UV₂₅₄ 的变化规律对比可知,高锰酸钾预氧化后由于其强氧化作用,可使不饱和双键断开,苯环开环,使 UV₂₅₄ 降低。尽管高锰酸钾预氧化后具有非饱和构造的有机物浓度有所降低,但水中由 TOC 代表的有机物总量并未发生太大的变化。高锰酸钾并不能将有机物彻底氧化成无机物,而只是改变了有

机物的构造和性质,降低了有机物的紫外消光度 UV₂₅₄。

2.3 分子量分析结果

2004 年 9 月 15 日进行了滦河水的预氧化 HPLC 分析。

2.3.1 高锰酸钾预氧化

分析表 4 和表 5 高锰酸钾预氧化相关数据可知:

(1)滦河水中绝大多数有机物分子量小于 3000;高锰酸钾氧化可以使得一部分大分子有机物变为小分子有机物。

(2)预氯化可影响高锰酸钾氧化程度:高锰酸钾可以将大分子有机物分解至 1000 以下,而预氯化后再进行高锰酸钾氧化会降低高锰酸钾的氧化程度。

表 3 滦河水原水分子量分布
Table 3 MW distribution of raw water from Luanhe River

分子量级别	<500	500 ~ 1000	1000	2000	3000
所占比例(%)	16.69	9.61	14.35	30.15	29.20

表 4 滦河水高锰酸钾氧化(1.0mg/L, 150r/min 搅拌 1h)后分子量分布
Table 4 MW distribution of Luanhe River water after oxidation with potassium permanganate

分子量级别	<500	500 ~ 1000	1000	2000	3000
所占比例(%)	37.59	57.35	5.06	0	0

表 5 滦河水预氯化(2mg/L, 反应 30min, 残余 0.2mg/L) + 高锰酸钾氧化(1.0mg/L, 150r/min 搅拌 1h)后分子量分布
Table 5 MW distribution of Luanhe River water after prechlorination oxidation with potassium permanganate

分子量级别	<500	500 ~ 1000	1000	2000	3000
所占比例(%)	13.57	47.25	39.18	0	0

2.3.2 预氯化

由表 6 可以看出:预氯化可以使得一部分大分子有机物变为小分子有机物。

3 结 论

表 6 滦河水原水预氯化分子量分布
Table 6 MW distribution of raw water from Luanhe River after prechlorination

分子量级别	<500	500 ~ 1000	1000	2000	3000
所占比例(%)	17.93	11.46	41.94	28.67	0

KMnO₄ 预氧化在去除有机污染物方面的效果要好于预氯化,而 KMnO₄ 的除藻率略差于预氯化。

1.0mg/L 高锰酸钾预氧化后,UV₂₅₄ 去除率为 23.4%,TOC 去除率为 7.1%,说明高锰酸钾并不能将有机物彻底去除,但改变了有机物的分子结构。

滦河水中绝大多数有机物分子量小于 3000,高锰酸钾可以将大分子有机物分解至 1000 以下,预氯

(下转第 92 页)

荷大,容积率高的原因。通过物理模型试验建立的经验公式,在相关条件已知前提下,可计算异重流的环流半径 R 。二沉池设计半径应大于或等于异重流的环流半径,即 $R' \geq R$ 。在相关条件已知前提下,还可以计算配水槽孔口的总面积从而确定配水槽孔口尺寸与个数。该经验公式通过已建工程实例,进行了验证性计算,说明了其实用性,可供设计人员参考。

参考文献:

- [1] 椿东一郎[日]. 水力学[M]. 徐正凡,译. 北京:高教出版社,1986.
- [2] 钱宁,范家骅,等. 异重流[M]. 北京:水利出版社,1958.
- [3] 张自杰,顾夏声,排水工程[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1996.
- [4] 姚鹏,王兴奎,异重流潜入规律研究[J]. 水利学报,1996,22(8): 7-83.

DENSITY FLOW OF PRECIPITATION POOL IN SEWAGE TREATMENT PLANT

HUAN Xiao-lin¹, LI Chang-liang²

(1.Civil & Architecture college, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China;

2.College of Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: A precipitation pool with peripheral inlet and outlet possesses the characteristics of great surface load and high volume utilization. How to design the diameter of precipitation pool, size and layout of water distribution channel orifices to make water distribution evenly and heighten volume utilization is a problem concerned by the designers at present. The authors enquired into the main cause of the density forming and its law of movement and derived an empirical formula for circulating radius of density flow in precipitation pool.

Key words: density flow; circulating radius of density flow; water distribution channel; precipitation pool with peripheral inlet and outlet

(上接第 64 页)

化可将大分子有机物分解至 2000 以下。

参考文献:

- [1] 张华梁,阴沛军. 处理高藻滦河水的对策[C]. 含藻水处理研究技术研讨会, 2000 年 10 月.
- [2] 罗岳平,邱振华,李宁,等. 高锰酸钾在给水处理中的应用分析[J]. 中国给水排水, 2001, 17(11): 58-59.
- [3] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第三版. 北京:中国环境科学出版社, 1997.
- [4] 严熙世. 水和废水处理研究. 北京:中国建筑工业出版社, 1992: 12-28.
- [5] Singer P C, Bochardt J H, Colthurst D M. The effect of permanganate pretreatment on trihalomethane formation in drinking water [J]. AWWA, 1980, 72(1): 573-578.
- [6] 王付林,王晓昌,黄廷林,等. 夏季滦河水预氧化中试研究. 高锰酸钾和氯的氧化助凝作用[J]. 中国给水排水, 2004(3): 9-11.
- [7] 张杰,臧景红,刘俊良,等. 高锰酸钾预氧化替代预氯化的实用性[J]. 中国给水排水, 2002, 18(1): 76-78.
- [8] Babcock D B, Singer P C. Chlorination and Coagulation of Humic and Fulvic Acids[J]. Am Water Works Assoc., 1979, 71(3): 149-152.
- [9] 王晓昌,金鹏康. 水中腐植酸的臭氧化特性研究[J]. 西安建筑科技大学学报, 2000, 32(4): 334-337.

PILOT STUDY OF PRE-OXIDATION OF LUANHE RIVER WATER IN SUMMERR

WANG Li-hua¹, ZHU Xi¹, WANG Xiao-chang², WANG Lei³

(1. Shanghai Yiben Life Science & Technology Engineering Co., Ltd., Shanghai 200335, China;

2. School of environment & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China;

3. Shanghai Tongji Hongyang Software Co., Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract: Through comparison of removal effect of both pre-oxidants on algae, COD_{Mn} , UV_{254} , TOC etc. indexes in Luanhe River water in summer and analysis of MW distribution in water by HHLC, the effect of potassium permanganate and chlorine pre-oxidation on organics removal was studied. The results showed that the effect of KMnO_4 pre-oxidation on the removal of organic pollutants was better than that of chlorine pre-oxidation; UV_{254} removal rate by KMnO_4 pre-oxidation was 23.4%, while TOC removal rate was 7.9%, indicating that partial UV_{254} adsorbing organics were converted into non- UV_{254} adsorbing organics in the course of pre-oxidation; organics could not be removed fully at low dosage of KMnO_4 .

Key words: potassium permanganate; chlorine; pre-oxidation; surface water