

高锰酸盐复合药剂强化混凝工艺研究

任芝军^{1,2}, 孙勇², 刘慧², 马军³, 李钰⁴

(1.哈尔滨工业大学航空航天学院 黑龙江 哈尔滨 150090; 2.哈尔滨工程大学建筑工程学院 黑龙江 哈尔滨 150001; 3.哈尔滨工业大学市政环境工程学院 黑龙江 哈尔滨 150090; 4.哈尔滨工业大学理学院 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 以某受污染地表水为研究对象, 考察了高锰酸盐复合药剂(PPC)强化混凝工艺的除污染效能。静态试验结果表明, 高锰酸盐最优投加方式应在混凝剂前投加, 预氧化时间为 20~40min, 投量为 1.2~2.4mg/L。生产性试验结果表明, 采用高锰酸盐预氧化技术可以提高常规给水工艺去除有机污染物效能, 使出厂水水质优于国家饮用水水质标准。

关键词: 高锰酸盐; 强化混凝; 有机物; 藻类

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2008)02-041-04

高锰酸盐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。与其它方法相比, 采用高锰酸盐氧化法作为混凝工艺的前处理工艺具有反应速度快、处理效率高、适用范围广等优点。但由于各地水源水质的不同, 高锰酸盐的投加方式、预氧化时间和投量等也存在差异。本文根据淮河流域某水厂水质的具体情况, 对高锰酸盐的影响因素进行探讨, 并将高锰酸盐氧化技术应用于水厂生产性研究。

1 试验部分

1.1 试验装置与过程

试验包括静态试验和生产性试验两部分。

静态试验(即烧杯搅拌试验)的主要仪器是 JJ-4 六联数显电动搅拌机, 采用的混凝剂为聚合氯化铝。混凝条件为:快速搅拌 1min, 转速为 200~300r/min;慢速搅拌 10min, 转速为 60r/min;沉淀时间为 30~45min。确定混凝效果的指标为沉后水中嗅味、浊度和有机物含量。

生产性试验的流程为:原水 折板反应池 平流沉淀池 普通快滤池 出水。高锰酸盐复合药剂

是在反应池前的一个检查井中投加的, 因此可认为高锰酸盐复合药剂是与混凝剂同时投加。

1.2 试验材料及分析方法

COD_{Mn}、浊度、嗅味、藻类等测定方法依据国家环保局编《水和废水监测分析方法》(第四版 2002)。

1.3 原水水质

生产性试验研究期间水质指标见表 1。

2 结果与讨论

2.1 高锰酸盐影响因素确定

2.1.1 高锰酸盐投加方式的确定

氧化剂与混凝剂的不同投加方式对混凝效果有很大的影响^[1]。以往氧化剂用于给水处理试验中均是在混凝剂投加点前投加, 并且在现场情况允许的条件下, 为了保证与水中污染物有充分的接触氧化时间, 氧化剂均尽量提前投加。但对高锰酸盐强化混凝的研究过程中发现, 由于水质不同, 高锰酸盐与混凝剂的投加顺序对混凝工艺的除污染效能影响较大^[2-3]。

本次试验选择了高锰酸盐(PPC)与混凝剂聚合氯化铝(PAC)的几种投加方式:A为单独投加

表 1 原水的主要水质特征

Table 1 The characteristics of raw water

项目	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	COD _{Mn} (mg/L)	藻类 (10 ⁴ 个/L)	浊度 (NTU)	嗅味 (级)
数值	0.5~1.5	0.08~0.167	5.0~7.0	380~1230	2.0~50.8	土腥味()

收稿日期 2007-05-17

基金项目:国家“十五”重点科技攻关课题(2002BA806B04), 哈尔滨工程大学基础研究基金(HEUFT07006), 黑龙江省博士后基金

作者简介:任芝军(1978-), 男, 博士后, 副研究员, 研究方向为给水深度处理

联系电话:13115557461; E-mail: renzhijun2003@126.com.

PAC ;B 为 PPC+20min+PAC ;C 为 PPC+5min+PAC ;D 为 PPC+PAC ;E 为 PAC+PPC。其中 ,D 为 PPC 与 PAC 同时投加 ,E 为 PPC 在混凝剂后投加 ,即在混凝过程中混凝剂投加快速混凝 1min 后 ,投加一定量的 PPC 进行缓慢搅拌 ,PAC 投量为 60mg/L。考察了投加方式对沉后出水的浊度和 COD_{Mn} 的去除效果 ,结果见图 1。原水水质 :浊度 4.9NTU ,色度 35 度 , COD_{Mn} 6.64mg/L ,氨氮 1.7mg/L ,嗅味为 级(土腥味) ,水温 15 。

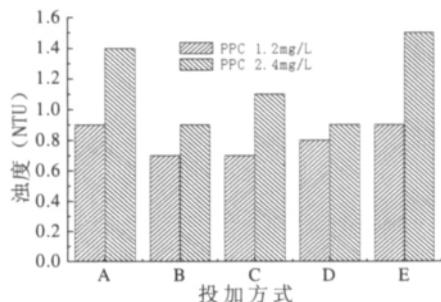


图 1(a) 投加方式对浊度的影响

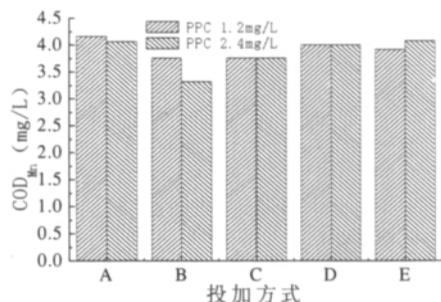


图 1(b) 投加方式对 COD_{Mn} 的影响

图 1 不同投加方式对浊度和 COD_{Mn} 去除效果的影响

Fig.1 The effect of different dosing ways on turbidity and COD_{Mn} removal

由图 1 可以看出 ,在 PAC 投量和混凝条件一致的情况下 ,PPC 在混凝剂前投加或与混凝剂同时投加均能够提高混凝工艺的出水水质 ,而在混凝剂后投加 PPC 的效果要低于单独投加混凝剂的效果。综合考虑 ,沉后水中浊度和有机物的去除效果顺序为 B>C>D>A>E。

试验结果表明 ,PPC 在混凝剂前投加出水水质最优 ,预氧化时间的延长(在一定预氧化时间范围内)有利于 PPC 强化混凝工艺去除有机物和颗粒物。这主要是由于在混凝剂前投加 ,PPC 能够有效地与颗粒表面的有机物反应 ,破坏胶体表面的有机物涂层 ,起到压缩双电荷的作用 ,因此提高了混凝工艺的效果。而 PPC 在混凝剂后投加则出现了沉后水中浊度等指标的升高 ,这主要是因为部分 PPC 的还原产物新生态 MnO_2 的颗粒较小且具有丰富的表面羟基 ,由于

是在 PAC 后投加 ,部分 MnO_2 没有成为混凝剂的絮凝核心 ,而成为了新的胶体颗粒^[4] ,另外 , MnO_2 已存在于体系中 ,混凝剂(及其初期水解产物)也将与其发生吸附、络合反应并消耗混凝剂 ,从而降低处理效果 ,增加了沉后水的浊度。

2.1.2 PPC 预氧化时间的确定

在以往的氧化剂的应用过程中 ,氧化剂与水的接触时间为十几分钟到几十分钟 ,因此 ,在试验中选取了时间跨度为 0~50min 进行 PPC 在不同预氧化时间内的除污染效能研究。试验结果见图 2。PPC 投量为 1.2mg/L ,混凝剂投量为 60mg/L。原水水质 :浊度 4.0NTU ,色度 25 度 , COD_{Mn} 5.52mg/L。

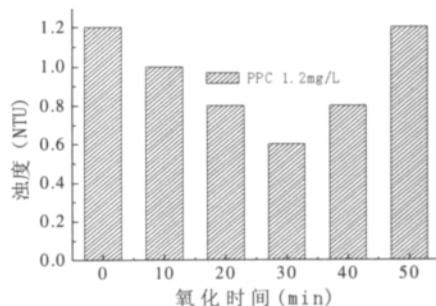


图 2(a) 氧化时间对浊度的影响

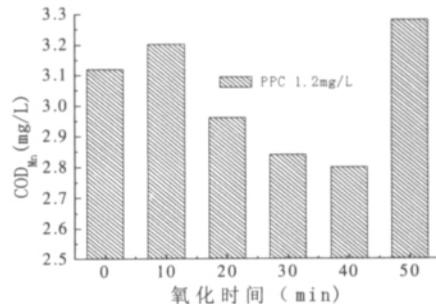


图 2(b) 氧化时间对 COD_{Mn} 的影响

图 2 不同氧化时间对浊度和 COD_{Mn} 去除效果的影响

Fig.2 The effect of PPC preoxidation time on turbidity and COD_{Mn} removal

由图 2 可以看出 ,PPC 在 1.2mg/L 投量下 ,不同预氧化时间内对混凝工艺去除浊度和有机物的规律大致是相同的。有机物和浊度的去除随时间呈抛物线状变化 ,在开始阶段随预氧化时间(0~20min)的延长而出水浊度和有机物含量逐渐降低 ,到 20~40min 时 ,达到最低 ,当预氧化时间超过 40min 后 ,发现出水中浊度和有机物含量呈上升趋势。

由此可知 ,并非 PPC 预氧化时间越长越有利于混凝 ,而是存在一个最佳预氧化时间段。这主要可能有以下两方面原因 :一方面 ,PPC 氧化是选择性的不完全氧化的过程。在氧化过程中 PPC 将选择性地进攻破坏水中的 C=C、C=O 等电子云密度较高的官能

团,进而将其氧化为 $-\text{COO}^-$ 等亲水性较强的基团,引起原水中有有机物亲水性增强,影响了混凝效果。另一方面,过早投加PPC进行预氧化,其还原生成的 MnO_2 彼此发生聚合,其比表面积大大降低,去除污染物的能力也大为降低。此外, MnO_2 具有丰富的表面羟基,与水中无机有机物发生表面络合作用,并在氢键作用下与原水中有有机物聚合,这样 MnO_2 表面同时也覆盖了有机涂层,随着对有机物的吸附,自身成为了新的胶体颗粒,因此会增加沉后水的浊度和有机物含量。

2.1.3 PPC投量的确定

试验考察了PPC在不同投量下强化混凝工艺去除浊度和色度的效果。分别投加0.0、1.0、2.0、3.0mg/L的PPC进行颗粒的沉降速度试验和0.0、0.6、1.2、1.8、2.4mg/L的PPC进行去除色度的研究。

采用静态小试试验测定颗粒沉降速度。在慢搅10min后,从烧杯中距液面6cm处,每隔一定时间取水样测定浊度。原水水质:浊度23.3NTU,色度25度, COD_{Mn} 5.1mg/L,有严重的土腥味,pH为7.8,水温为15。试验研究表明,静止沉淀3min时,混凝工艺对颗粒的去除率达到了50%以上,PPC投量为0mg/L时的颗粒去除率为55.11%,而PPC投量为1.0、2.0和3.0mg/L,混凝工艺在3min时的颗粒去除率分别增加到了63.01%、67.1%和68.35%。15min时,混凝工艺对颗粒的去除率达到80%以上,PPC投量为0mg/L时,混凝工艺对颗粒去除率为83.35%,而PPC投量为1.0、2.0和3.0mg/L,混凝工艺在15min时的颗粒去除率分别增加到87.95%、90.51%和90.28%。

图3为PPC投量对色度去除效果的影响。由图3可知,投加一定量的PPC进行预氧化能够提高混凝工艺对色度的去除效果。混凝剂投量为60mg/L时,在PPC投量为1.2mg/L至2.4mg/L之间,混凝工艺出水色度最低,由原水的25度降到12度;当PPC投量为3.0mg/L时,沉后水色度由12度上升到14度。

过量投加PPC导致沉后水中色度升高的原因主要

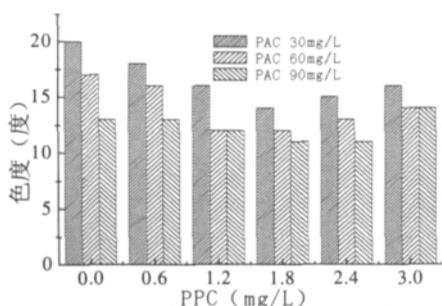


图3 高锰酸盐投量对色度去除的影响

Fig.3 The effect of PPC dosage on color removal

有两方面,一方面过多的 MnO_2 颗粒粒径极小,均匀分布在水中,表现为原水色度的升高;另一方面,剩余的PPC具有一定的色度,增加了沉后水的色度。

综上所述,PPC的最佳投量为1.0mg/L至2.4mg/L。

2.2 生产性预氧化试验研究

根据静态试验结果,生产性试验中PPC投量一般为1.5~2.0mg/L,PPC的投加装置主要由PPC的混合装置和投加装置两大部分组成。PPC的投加采用湿式投加的方法,PPC经溶解、配制至一定浓度(2%~4%)后采用计量泵准确投加。混凝剂配制后亦采用计量泵准确投加,计量泵频率设为恒定,PAC投量为20~30mg/L。

2.2.1 生产性预氧化除颗粒物试验研究

图4是生产过程中各个工艺流程对浊度的去除效果。原水浊度为3.52~50.8NTU,投加PPC预氧化后,混凝工艺出水浊度为1.66~4.76NTU,平均沉后出水浊度为2.82NTU,平均去除率为75.88%,砂滤出水浊度为0.25~0.93NTU,平均砂滤出水浊度为0.48NTU,平均去除率达到了94.98%。

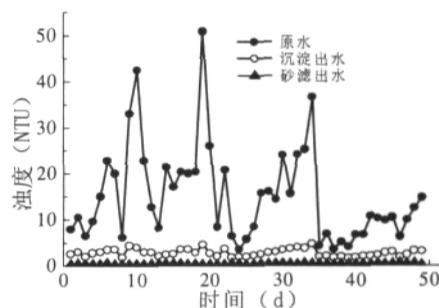


图4 生产性试验中浊度的去除效果

Fig.4 Turbidity removal in production test

从图4可以看出,适量的投加PPC复合药剂进行预氧化,能够起到压缩颗粒表面的双电层和增加絮凝核心等作用,显著地改善混凝效果,提高浊度的去除效果。经常规混凝沉淀过滤后,出水浊度可以达到国家水质标准,低于1.0NTU。

2.2.2 生产性预氧化去除有机物试验研究

图5是生产过程中各个工艺流程对 COD_{Mn} 的去除效果。原水中有有机物含量为2.50~6.50mg/L,投加PPC预氧化,混凝工艺出水 COD_{Mn} 为1.89~4.02mg/L,平均沉后出水为3.20mg/L,混凝工艺去除率为32.76%,砂滤出水平均值为2.62mg/L,去除率可达到45.2%。出厂水中有有机物含量平均值低于国家饮用水水质指标规定的3.0mg/L。

2.2.3 生产性预氧化除藻试验研究

藻类是水中化学需氧量(COD)、生化需氧量

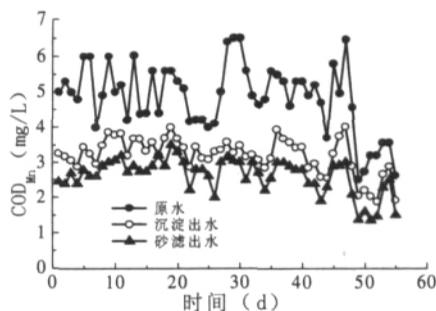


图5 生产性试验中COD_{Mn} 的去除效果

Fig.5 COD_{Mn} removal in production test

(BOD)尤其是悬浮物(SS)的主要来源之一,另一方面,藻类大量繁殖也严重影响水厂的正常运行。

图6是生产过程中不同工艺出水对藻类的去除效果。由图6可以看出,由于夏季温度较高,适合藻类的生长,原水中藻类平均值达到了 840×10^4 个/L,投加PPC预氧化后,混凝沉淀后藻类含量降到了 $120 \times 10^4 \sim 280 \times 10^4$ 个/L,混凝工艺平均除藻率为75.6%,经石英砂滤池过滤后藻类含量可降低到 $5 \times 10^4 \sim 15 \times 10^4$ 个/L,去除率可达到98.5%。

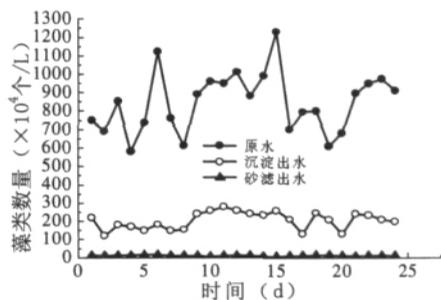


图6 生产性试验中藻类的去除效果

Fig.6 Alga removal in production test

PPC强化去除藻类的效能与机制前人曾作过深入探讨^[5-6]。研究发现,PPC强化除藻效能远优于单纯

提高混凝剂投量所取得的效果,研究认为混凝剂不能灭活藻类,从而影响良好絮体的生成;而PPC一方面通过氧化性可以对藻类有直接灭活的作用;另一方面,藻类同水中其它颗粒一样,会通过絮凝沉淀过程除去,PPC的还原产物MnO₂对含藻水的混凝具有明显的促进作用,MnO₂能够吸附水中藻类,从而增加藻类在水中的沉速,形成相对较密实的絮体,从而有利于藻类在混凝和过滤工艺中去除。

3 结论

通过静态试验确定了高锰酸盐的最佳投加方式。高锰酸盐应在混凝剂前投加,预氧化时间为20~40min,最佳投量为1.2~2.4mg/L;生产性试验结果表明,采用高锰酸盐预氧化技术可以提高常规给水工艺去除有机污染物效能,使出厂水水质优于国家饮用水水质标准。

参考文献:

- [1] 丁亚兰.国内外给水工程设计实例[M].北京:化学工业出版社,1999:77-83.
- [2] 翟学东.高锰酸盐预氧化去除巢湖水中微污染物效能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2001:63-64.
- [3] 陈忠林.高锰酸盐复合药剂预氧化给水处理技术[R].中国科学院生态环境研究中心博士后研究报告,2000:46-55.
- [4] 刘瑞平.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.
- [5] B Petrusevski, A N Breemen, G Alaerts. Effects of permanganate pretreatment and coagulation with coagulants on algae removal in direct filtration[J].Aqua,1996,45(5):316-326.
- [6] A Sukenik, B Teltch, A W Wachs, et al. Effect of oxidants on microalgal flocculation[J].Wat Res.,1987,21(5):533-539.

RESEARCHES ON COAGULATION PROCESS ENHANCED BY PPC PREOXIDATION FOR ORGANICS REMOVAL

REN Zhi-jun^{1,2}, SUN Yong², LIU Hui², MA Jun³, LI Yu⁴

(1.School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2.School of Civil Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China; 3.School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin

Institute of Technology, Harbin 150090, China; 4.School of Science, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The effectiveness of PPC-enhanced coagulation on process for pollutants removal from surface water was investigated. The lab-scale test indicated that PPC should be added before coagulation; the oxidation time is from 20min to 40 min and the optimal dosage, from 1.2mg/L to 2.4mg/L. The industrial operation data showed that PPC preoxidation exhibited good efficiency of removing pollutants; the effluent indexes were superior to the national drinking water standards.

Key words: PPC; enhanced coagulation; organics; alga