

预氧化剂强化去除太湖区地表水中 铁锰的对比试验研究

孙士权¹, 汪彩文¹, 马军², 李俊³, 黄晓东⁴

(1. 长沙理工大学水利学院, 湖南 长沙 410076; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 510090;
3. 武汉市市政建设集团有限公司, 湖北 武汉 430000; 4. 深圳市水务(集团)有限公司, 广东 深圳 518030)

[摘要] 针对太湖区地表水源水铁、锰含量高的问题, 选择高锰酸盐、二氧化氯和过氧化氢三种预氧化剂对其进行除铁、锰的预处理。试验结果表明: 高锰酸盐投加质量浓度为 0.45 mg/L 时, 铁、锰的去除率分别为 75%、85%, 制水成本增加 0.007 元/t; 采用二氧化氯预处理, 其投加质量浓度为 1.5 mg/L 时, 铁、锰的去除率分别为 75%、79%, 制水成本增加 0.093 元/t; 而过氧化氢投加质量浓度 4 mg/L 时, 铁、锰的去除率分别为 66.7%、41.7%, 在最佳投量下, 过氧化氢增加制水成本为 0.12 元/t。

[关键词] 铁; 锰; 微污染水源水; 预氧化

[中图分类号] TU991.24 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2007)11-0042-03

Research on Mn & Fe removal from the surface water in Taihu Lake Area with several preoxidants

Sun Shiquan¹, Wang Caiwen¹, Ma Jun², Li Jun³, Huang Xiaodong⁴

(1. School of Hydraulic Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China;
2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 510090, China;
3. Wuhan Municipal Construction Group Co., Ltd., Wuhan 430000, China;
4. Shenzhen Water Group Co., Ltd., Shenzhen 518030, China)

Abstract: Aiming at the problems that the contents of iron & manganese in the surface source water of Taihu Lake are high, the preoxidants, permanganate composite chemicals (PPC), ClO_2 and H_2O_2 are used for the pretreatment of iron and manganese removal. The results show that in the pretreatment, by permanganate preoxidation with a dosage of 0.45 mg/L, the removal rates of iron and manganese are 75% and 85%, and the cost of water production increases 0.007 \$/t; and by ClO_2 preoxidation with a dosage of 1.5 mg/L, the removal rates of iron & manganese are 75% and 79%, and the cost of water production increases 0.093 \$/t. But by H_2O_2 preoxidation with a dosage of 4 mg/L, the removal rates of iron and manganese are the highest: 66.7% and 41.7% respectively. With the optimum dosage, H_2O_2 increases the water production cost 0.12 \$/t.

Key words: iron; manganese; slightly polluted water in water source; preoxidation

浙江某县自来水厂以太湖 B 支流为地表水源。随着该县周边工农业的快速发展, B 支流水污染加重, 在部分高温、少雨季节, 水源水质急剧恶化。以 2004 年 6—9 月为例: 水中铁、锰质量浓度最高分别达 1.40、1.20 mg/L, 其他水质指标达到劣地表水水质标准。原水水质的恶化造成出水、管网水水

质指标难以达到国家《生活饮用水卫生标准》GB 5749—1985 要求, 更难达到 2005 年 6 月建设部颁布的《城市供水水质标准》要求。为此针对太湖 B 支流地表水, 笔者对比了几种常用氧化剂的预处理效果。

用氯预氧化水源水是应用最广泛的方法之一, 但氯化会导致大量卤化有机污染物生成, 污染物不

[基金项目] 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601120)

易去除,可能造成出水的毒理学安全性下降^[1-3]。出水氯化后的致突变活性与原水相比较有较高的上升。虽然臭氧预处理对水中移码型致突变物有部分去除效果,但对碱基置换型致突变物却没有明显处理能力,且部分臭氧化产物不易被去除^[4,5]。另外,有色地表水所含的有机物阻碍臭氧对铁、锰的去除^[6]。因此试验选用高锰酸钾复合药剂、过氧化氢和二氧化氯为预氧化剂进行除铁、锰研究。

1 试验

实验用水取自水厂取水口,水质见表 1。

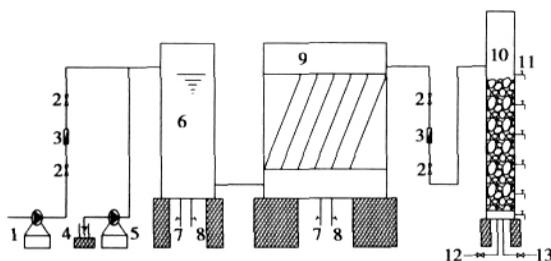
表 1 原水水质

项目	数值	项目	数值
浊度/NTU	5.5~12.9	总 Fe/(mg·L ⁻¹)	0.28~0.89
色度/度	3.5~5.5	总锰/(mg·L ⁻¹)	0.20~0.56
pH	7.5~8.5	藻类/mL ⁻¹	(9~12) × 10 ⁴
化学耗氧量/(mg·L ⁻¹)	4.9~6.5	细菌总数/mL ⁻¹	(8~9) × 10 ³

由于水中有机物、稳定性铁和锰的浓度高,色度也高,形成的稳定性胶体难于混凝,因此聚合铝投加质量浓度高达 40~60 mg/L。

1.1 试验装置

试验装置见图 1。絮凝反应池采用网格式,絮凝时间为 15 min,GT 值为 5.4 × 10⁴,絮凝池中有效水深 0.97 m。沉淀池采用斜板沉淀池,水力停留时间为 30 min,池内有效水深 1.75 m。砂滤柱的滤层高度 1.2 m,可调过滤速度为 10 m/h,过滤周期为 24 h。进水管、出水管均采用 DN15 PPV 管,放空管、排泥管均采用 DN25 PPV 管。试验的进水可调流量为 1.0 m³/h,24 h 连续进水。



1—进水提升泵;2—阀门;3—转子流量计;4—投药容器;5—计量泵;6—混凝池;7—放空管;8—排泥管;9—沉淀池;10—滤柱;11—取样管;12—反冲洗管;13—出水管

图 1 试验流程

1.2 试验药剂

高锰酸钾复合药剂为北京精密单因子公司生产的固体粉末,使用时配制成质量浓度为 1.0 g/L 的溶液进行投加;过氧化氢采用质量分数 30% 的食品

级商品溶液,配制成质量分数 1% 的稀溶液连续投加;二氧化氯由二氧化氯发生器现场制取;混凝剂为液体聚合氯化铝,Al₂O₃ 质量分数为 10%,使用时配制成 Al₂O₃ 质量分数为 0.1% 进行投加。

1.3 分析方法

铁:二氮杂菲分光光度法;锰:过硫化胺分光光度法;浊度:HACH 浊度仪直接测定;化学耗氧量:高锰酸钾法;色度:采用铂钴标准比色法。

2 结果与讨论

高锰酸钾复合药剂(PPC)对太湖 B 支流水预处理效果见图 2。

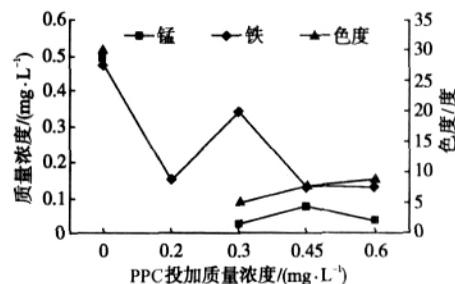


图 2 PPC 对原水中铁、锰、色度的去除效果

由图 2 可见,PPC 对原水中铁、锰的氧化效果显著。预氧化及混凝沉淀处理后,锰的去除率高达 95%,铁的去除率 75%,色度去除率 83%。其主要原因是,PPC 以高锰酸钾为核心,由多种组分复合而成的新型氧化剂,PPC 中的高锰酸钾在将水中铁、锰氧化成容易沉淀的氢氧化物和氧化物的同时,本身也还原成锰的中间价态物质^[7,8]。这些新生的物质比表面积大,易与水中胶体结合成大而密实的矾花被去除。胶体难以去除的原因在于原水中的有机物对胶体产生了保护作用,使之稳定性显著提高,难于脱稳。胶体稳定性的增加是由于大分子天然有机物在无机胶体颗粒表面形成有机保护层,造成空间位阻或双电层排斥作用,导致混凝过程中混凝剂投量显著提高。而 PPC 通过预氧化破坏有机物对胶体的保护作用,从而强化混凝,进一步降低了水中的铁、锰和色度。

过氧化氢对太湖 B 支流水预处理效果见图 3。过氧化氢对铁、锰的去除率随过氧化氢的投量增加而增加,当过氧化氢投量为 4 mg/L 时,铁、锰去除率分别为 66.7%、41.7%。而随过氧化氢投量继续增加,铁、锰的去除率反而下降,然后达到新的平衡。由于过氧化氢分子是由两个—OH 所组成,即结构为

H—O—O—H, 过氧键上每个原子连接的 H 原子位于象半展开的两页纸面上, 在分子绕着 O—O 键内旋转的时候, 势垒较低, 在预氧化原水过程中, 过氧化氢分子中的氧原子易转化成 - 2 价^[9]。而水中溶解的铁、锰被氧化, 产生新生态的 Fe³⁺和 Mn⁴⁺, Fe³⁺和 Mn⁴⁺形成氢氧化物沉淀, 经处理工艺被除去。水中的铁、锰随着过氧化氢的投量增加而降低。但在 Fe³⁺和 Mn⁴⁺存在的环境中, 过氧化氢可能被催化产生羟基自由基, 将 Fe³⁺和 Mn⁴⁺已经形成的沉淀物继续氧化而又溶解, 水中铁、锰元素无法通过常规处理工艺去除, 铁、锰的去除率随之降低。

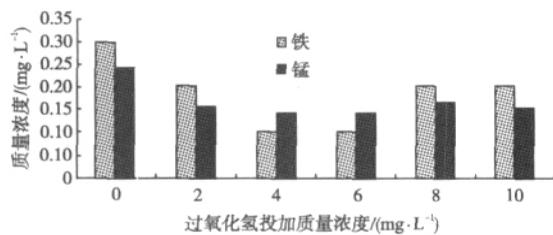


图 3 过氧化氢对原水中铁、锰的去除效果

二氧化氯对太湖 B 支流水预处理效果见表 2。其中原水浊度 12.6 mg/L、色度 32 度、COD_{Mn} 3.1 mg/L、Fe 0.92 mg/L、Mn 0.34 mg/L, 当二氧化氯质量浓度为 1.5 mg/L 时, 可较迅速完全地氧化铁、锰, 并生成沉淀物, 然后过滤去除^[9], 达到国家饮用水标准。但是二氧化氯在预氧化过程中会产生亚硝酸盐。当二氧化氯投加质量浓度为 1.5 mg/L 时, 水中亚硝酸盐质量浓度高达 0.61 mg/L, 接近城市供水水质标准(0.7 mg/L)。由于水厂采用二氧化氯消毒, 出水中的亚硝酸盐浓度增加, 因此预氧化和消毒同时采用二氧化氯, 将造成水中亚硝酸盐含量超过城市供水水质标准。

表 2 二氧化氯对原水预氧化效果

二氧化氯投加质量浓度/(mg·L ⁻¹)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
色度/度	5	5	5	5	18
COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	2.1	1.6	2.4	1.4	2.3
Fe/(mg·L ⁻¹)	0.28	0.38	0.23	0.23	0.35
Mn/(mg·L ⁻¹)	0.10	0.21	0.08	0.07	0.24
亚硝酸盐/(mg·L ⁻¹)	0	0.47	0.54	0.61	0.81

PPC、过氧化氢和二氧化氯三种预处理氧化剂的处理效果综合比较见表 3。

3 结论

由于太湖 B 支流水色度、铁、锰严重超标, 在对

表 3 三种预氧化剂的对比分析

氧化剂	最佳投量/(mg·L ⁻¹)	锰去除率/%	铁去除率/%	储存	成本/(元·t ⁻¹)	备注
过氧化氢	6	41.7	66.7	难储存	0.12	
PPC	0.45	85	75	易储存	0.007	稳定
二氧化氯	1.5	79	75	易储存	0.093	亚硝酸盐超标

高锰酸钾复合药剂、过氧化氢和二氧化氯三种常用预氧化剂进行预处理研究发现, 过氧化氢对铁、锰有一定的去除作用, 在投量为 4~6 mg/L 时, 对铁、锰的去除率分别为 66.7%、41.7%, 此时增加的制水成本为 0.12 元/t。采用 PPC 预处理, 在投量为 0.20~0.45 mg/L 时, 对铁、锰的去除率分别达 75%、95%, 增加水厂制水成本为 0.007 元/t, 当投量大于 0.6 mg/L 时, 水的色度有上升的趋势。采用二氧化氯预处理, 在投量为 1.5 mg/L 时, 对铁、锰去除率分别为 75%、79%, 此时水中亚硝酸盐有超标趋势。

针对太湖区 B 支流原水, 高锰酸钾复合药剂预处理综合效果优于二氧化氯和过氧化氢, 且不需要增加过多的设备, 易于投加和运行管理。

[参考文献]

- [1] 孙德智. 环境工程中的高级养花技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 17- 18.
- [2] 陈卫, 张金松. 城市水系统运营与管理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005: 67- 72.
- [3] Von Gunten U. Ozonation of Drinking Water : Part .Disinfection and by-product Formation in Presence of Bromide, Iodide or Chlorine[J]. Water Research, 2003, 37: 1 469- 1 487.
- [4] Nieminski E, Chaudhuri S, Lamoreaux T. The Occurrence of DBPs in Drinking Water[J]. JAWWA, 1993, 85(9): 98- 105.
- [5] 王占生, 刘文君. 微污染源饮用水水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999: 60- 70.
- [6] Camel V, Bermond A. The Use of Ozone and Associated Oxidation Processes in Drinking Water Treatment [J]. 1998, 32(11): 3 208 - 3 222.
- [7] 马军, 陈忠林. 高锰酸盐符合药剂助凝处理高稳定性地表水[J]. 中国给水排水, 1999, 15(9): 1- 3.
- [8] 杨开, 李春森. 高锰酸钾氧化法去除地表水中的锰[J]. 中国给水排水, 2003, 19(8): 61- 62.
- [9] 雷乐成. 水处理高级氧化技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999: 25- 35.

[作者简介] 孙士权(1980—), 2005年毕业于哈尔滨工业大学, 硕士。电话: 13875857275, E-mail: sunsprite8010@163.com。
[收稿日期] 2007 - 06 - 25(修改稿)