

高锰酸钾预氧化强化混凝处理微污染水源水

张晓慧^{1,2}, 张晓健¹, 李德生², 李勇¹, 朱晓辉², 戴吉胜³, 许欢³

(1 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084;

2 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070;

3 东莞市东江水务有限公司, 东莞 523270)

摘要: 本文研究了在排洪时期 KMnO_4 预氧化强化混凝对东江水的处理效果。实验结果表明, 对于排洪时期东江水而言, 预氧化 KMnO_4 投量为 1.5mg/L, 接触时间为 1hr 时, 才能有效起到助凝的作用; 同时 KMnO_4 既可作为消毒剂抑制细菌生长也可以作为氧化剂分解有机物。 KMnO_4 对水中臭味的去除率大于 85%, 而且对三氯甲烷生成潜能去除率大于 99%, 有益于公众健康。

关键词: KMnO_4 ; 预氧化; 助凝; 微污染水源水

Study on treatment of Coagulation assisted by potassium permanganate for Slightly-polluted raw water treatment

Zhang Xiao-hui^{1,2}, Zhang Xiao-jian¹, Li De-sheng²,

Li Yong¹, Zhu Xiao-hui², Dai Gi-sheng³, Xu Huan³, Lu Zhao-jia³

(1 Department of Environment and Technology Tsinghua, Beijing 100084;

2 School of Environmental Science & Municipal Engineering, Lanzhou 730070;

3 Dong Guan City Dong Jiang ShuiWu Co. Ltd, Dongguan 523270)

Abstract: This paper studies the effect of pre-permanganate on the Dongjiang River to enhance the coagulation during the period of drain floods. To this influent, when it has the dosage of 1.5 mgs/L and the reaction responses of 1 hour, it is effective to the coagulation aid of potassium permanganate; meanwhile, the KMnO_4 can not only restrain the bacteria as a disinfectant, but also decompose the organics as an oxidant. More importantly, the KMnO_4 has more than 85% removal efficiency of the smell and odor and reduces above 99% of the THMFPS, so they are benefit to the public health.

Keyword: Potassium permanganate; pre-oxidation; Coagulation aid; Slightly-polluted raw Water

1. 引言

高锰酸钾 (KMnO_4) 是一种具有强氧化能力的化学物质。国外早在 1913 年, 伦敦 West Middlesex 水厂采取将高锰酸钾与其他化学物质联用的控制技术控制微生物大量生长。国内北京第九水厂于 2002 年下旬开始在密云取水厂投加高锰酸钾进行预氧化, 较好地去除因藻类产生的臭味, 保证了安全供水^[1-5]。

笔者针对东江水排洪时期的水质有恶臭, 有机物污染严重的特点, 研究了高锰酸钾预氧化强化混凝技术, 分析了其对常规水处理工艺出水指标的影响。

东江位于我国南部, 东江在排洪期的水质与正常情况的水质比较如表 1 所示: 正常情况, 水源水质指标达国家饮用水源水 II 类标准; 在排洪时期, 水源有恶臭, 有机物污染物含量严重升高, 其能附于水中胶体颗粒表面, 提高胶体的稳定性, 阻碍胶体的沉降脱稳^[6], 影响了常规

混凝工艺的处理效果,使得常规水处理工艺在超负荷状态下运行,出水水质达标面临严重的考验。

表 1 七月(排洪高峰期)东江水质比较

水质指标	正常情况		实验源水水质	检测方法(仪器型号)
	最小值	最大值		
水温℃	26.2	29	27.1	水银温度计
PH	6.5	7.0	6.6	HJ/T96-2003
浊度 NTU	30	100	444	(HACH2100-P)
TOC (mg/L)	1.965	3.352	10.47	HJ/T71-2001 (TOC-V/CSH)
COD _{Mn} (mg/L)	0.6	3.07	6.02	GB11892-89
氨氮 (mg/L)	0.2	1.9	8.97	纳氏分光光度法(UV-1601)
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.034	0.047	0.07	紫外分光光度法(UV-1601)
臭阈值(T.O.N.)	1	3	24	水和废水监测方法(第四版)
三卤甲烷前体物 (ug/L)	11.01	22.33	39.51	参考文献[7]

2. 试验水质及方法

2.1 试验水质和检测方法

试验水取自东江排洪时期,水质指标见表 1。

各指标检测方法见表 1 (其中浊度、氨氮和UV₂₅₄用中速 15cm定性滤纸过滤后检测)。

2.2 试验条件

烧杯试验条件根据实际生产工艺确定。

试验絮凝剂采用聚合氯化铝PAC (主要含 7.8%的Al₂O₃),投加量为 15mg/L。

混凝条件:采用六联搅拌机,预氧化反应阶段:时间 2 min,转速 300r/min;调节 PH 为 7.5~8.0 后投加混凝剂 PAC,混凝混合反应阶段:转速 400r/min 搅拌 2min,转速 50r/min 搅拌 15min;静沉 30min。

2.3 试验方法

2.3.1 KMnO₄确定投加量的确定

试验分两组,分别向烧杯中投入 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3, 5 mg/L的KMnO₄溶液,混凝沉淀后,测KMnO₄剩余量、TOC、COD_{Mn}、氨氮、UV₂₅₄、细菌总数、臭阈值和三卤甲烷前体物。

2.3.2 KMnO₄接触时间的确定

取 1, 2, 3, 4, 5, 6 号烧杯,每隔 0.5hr向每个烧杯中投加 1.0mg/L的KMnO₄,待最后一个烧杯加入KMnO₄,立即测量KMnO₄剩余量。

3. 结果与讨论

3.1 KMnO₄投加量的确定

3.1.1 KMnO₄对有机物氧化规律的分析

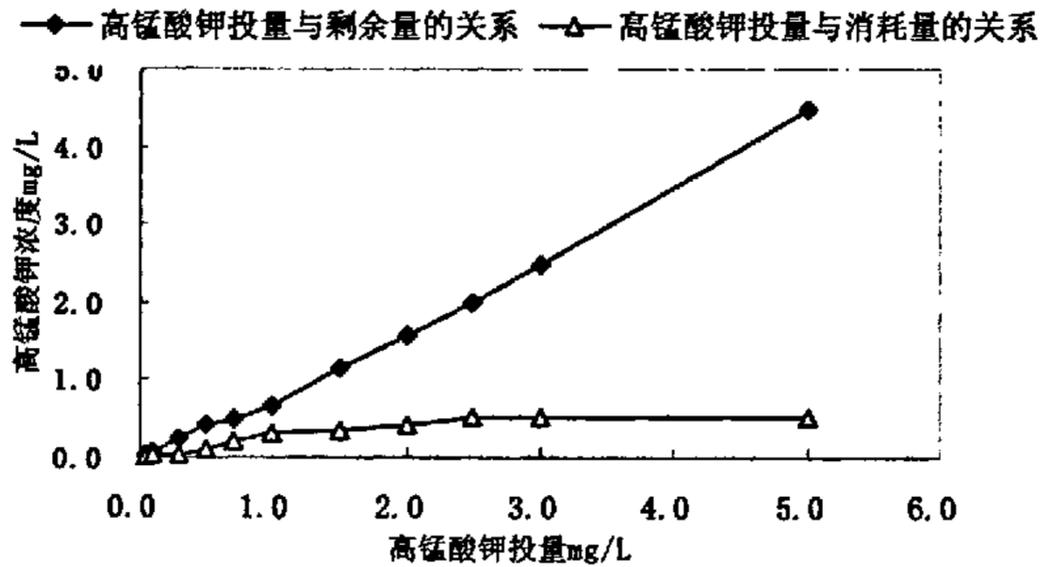


图 1 KMnO₄氧化有机物的变化曲线

从图 1 KMnO₄投加量与剩余量的关系可以看出，当KMnO₄投加量小于 1.0mg/L时，相对剩余量偏大，说明它与水中有机物反应缓慢。国际上一些学者研究表明：KMnO₄投量低于 1 mg/L时对有机物影响不大^[8]，这与本试验结果观点一致。当KMnO₄投量大于 1 mg/L时，产生的MnO₂对氧化反应产生了催化作用，其投加量与剩余量呈线性关系，即当KMnO₄与水样的接触时间相同时，不同浓度的KMnO₄溶液与水中有机物相互作用所消耗的KMnO₄的量基本相同。这表明KMnO₄的消耗量主要取决于水中有机物的浓度。值得注意的是，当KMnO₄投量大于 2.5mg/L以后，KMnO₄相对消耗量基本为 0.52mg/L左右，这说明饱和氧化水样中有机物时所需KMnO₄的消耗量为 0.52mg/L。

3.1.2 KMnO₄对混凝效果的影响

图 2 是KMnO₄对浊度的去除效果，明显可以看出，KMnO₄投量为 1.5mg/L时，剩余浊度降至最低 0.25NTU。随着KMnO₄投量的增加，剩余浊度又趋于升高，可以观察到出水呈淡红色，这可能是由于KMnO₄溶液中过多出现过量Mn²⁺所致，而过量的Mn²⁺增加了后续处理设备的负担，因此，KMnO₄投量 1.5mg/L时对试验水样才能有效地起到助凝作用。

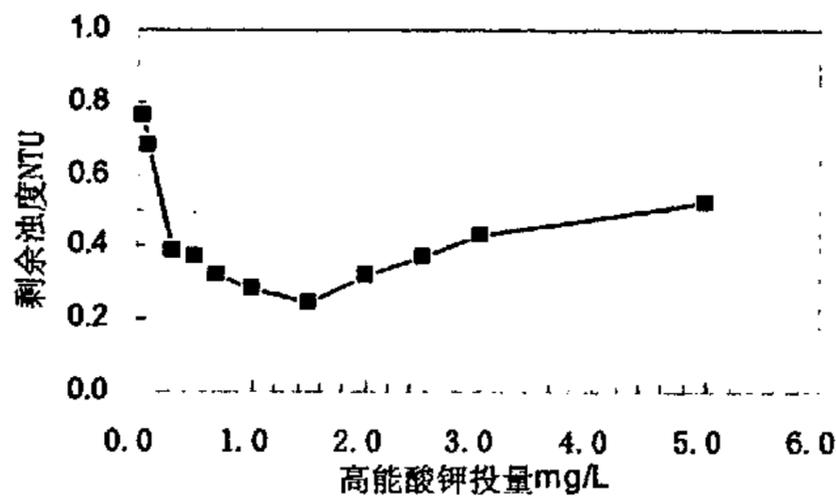


图 2 KMnO₄对浊度的去除效果图

3.1.3 KMnO₄对水中有机物的去除效果

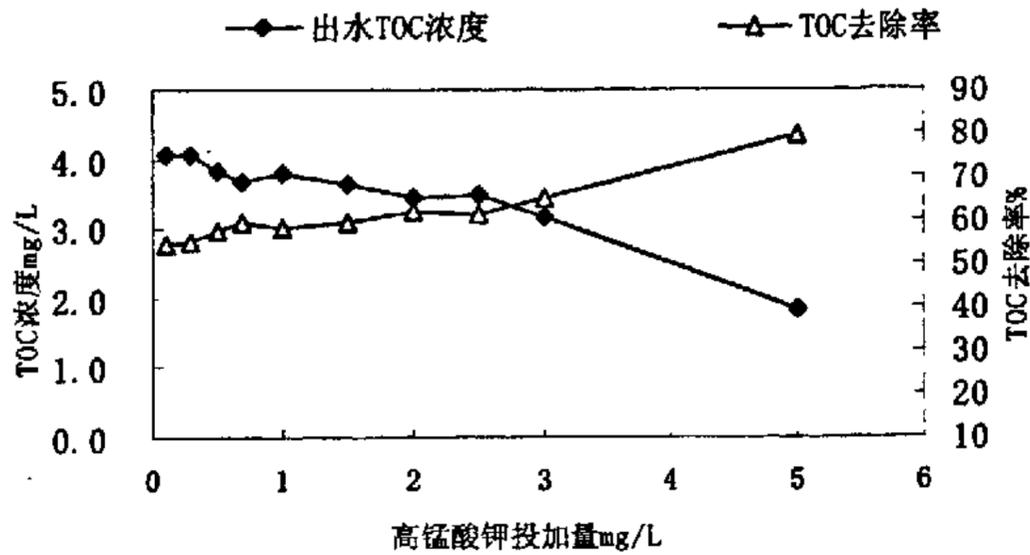


图3 KMnO_4 对TOC的去除效果

KMnO_4 对有机物的去除效果是从其对TOC、 COD_{Mn} 和细菌总数这三个指标处理效果进行分析研究的。

根据图3中 KMnO_4 对TOC的去除效果可得， KMnO_4 投量小于1.5mg/L时，其对TOC的去除率在54.61~56.08%；当 KMnO_4 投量在2~3mg/L时，其对TOC的去除率60.99~64.69%；当 KMnO_4 投量为5mg/L，其对TOC的去除率79.33%，可见 KMnO_4 对TOC的去除率是随 KMnO_4 投量的增加呈上升趋势。

图4分析了 KMnO_4 对 COD_{Mn} 的去除效果，可以看到 COD_{Mn} 的去除率随 KMnO_4 投量的增大而升高，直到 KMnO_4 投量大于1.5mg/L以后，曲线变化不明显。这表明高锰酸钾对水中有机物有明显的去除作用，曲线趋于平缓是由于高锰酸钾对水中有机物基本作用完全而致。因此，对于东江水而言 KMnO_4 基本氧化水中有机物质所需 KMnO_4 最低投量为1.5mg/L，此时其对 COD_{Mn} 的去除率为49.67%。根据文献^[9, 10]报道，混凝沉淀前进行 KMnO_4 预氧化对源水 COD_{Mn} 浓度的去除率比直接进行混凝沉淀工艺可提高10%左右，从而可以保证源水 COD_{Mn} 以较低浓度进入后续的混凝阶段，有利于降低PAC的投加量减少成本。

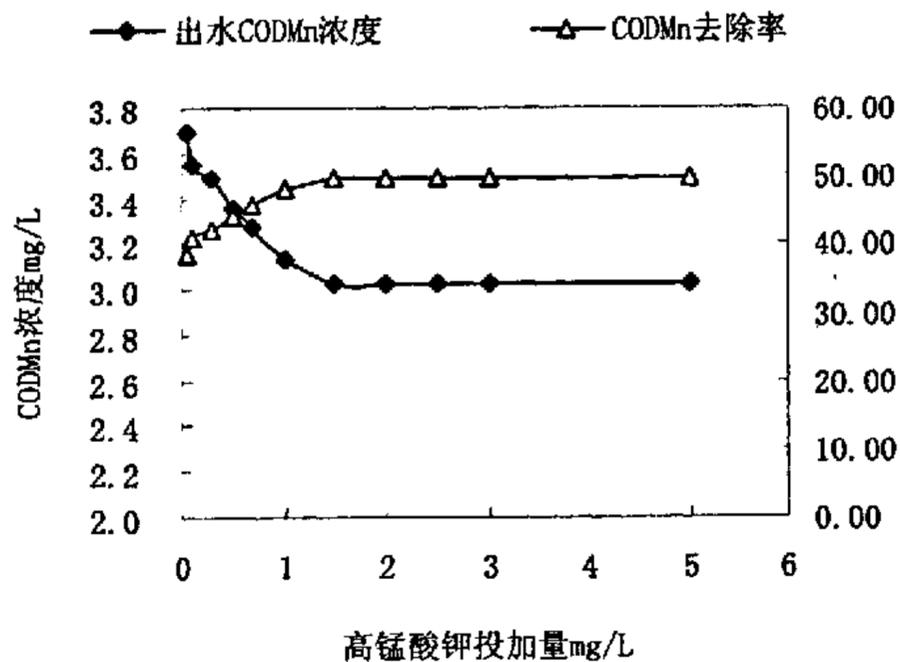


图4 KMnO_4 对 COD_{Mn} 的去除效果

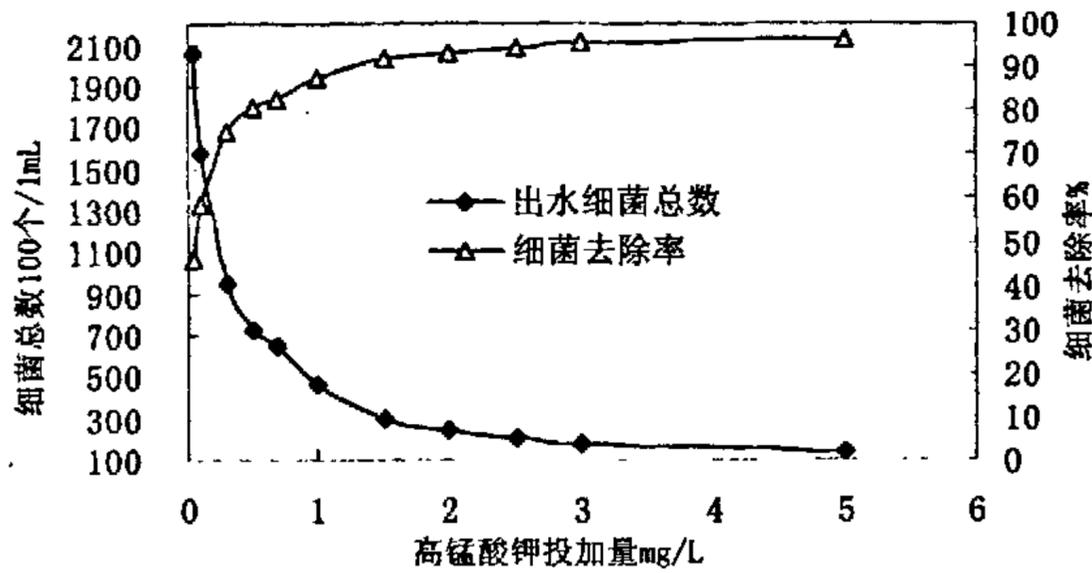


图 5 KMnO₄对细菌总数的去除效果

从图 5 KMnO₄对细菌总数的去除效果可得，当KMnO₄投加量小于 1.5mg/L时，细菌总数去除率由 46.03%上升到 92.11%；当KMnO₄投加量大于 1.5mg/L时，随投量的增加细菌总数去除率呈缓慢上升趋势，这说明KMnO₄具有一定的消毒能力。

3.1.4 对臭味的去除效果

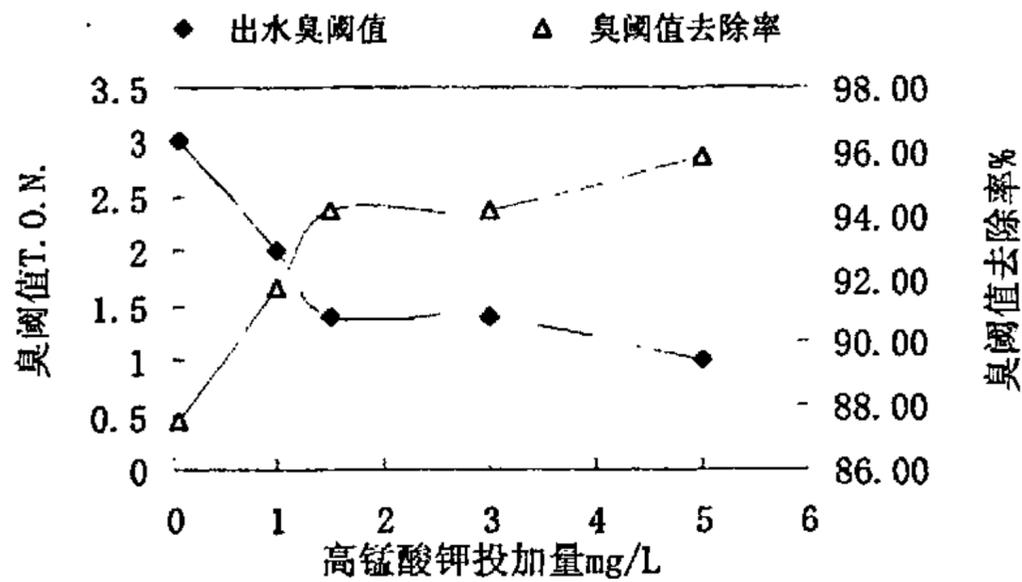


图 6 KMnO₄对臭味的去除效果

KMnO₄对臭味的去除效果是通过检测臭阈值来表现，如图 6 所示。从图 6 中可以看到，试验出水臭阈值从源水的 24T.O.N. 全部将为 3 T.O.N. 以下，对臭味的去除率在 85%以上，出水臭阈值随KMnO₄投量的增加而升高，其投量在 0.1~1mg/L时，KMnO₄对臭味的去除率为 97.67%；投量在 1.5~3.0mg/L之间去除率为 94.67%；投量达到 5mg/L左右，去除率为 95.83%。可见，KMnO₄能够有效地降低水中臭阈值，这说明其对水中的致臭物质有一定的氧化能力^[11, 12]。

3.1.5 对消毒副产物生成潜能的去去除效果

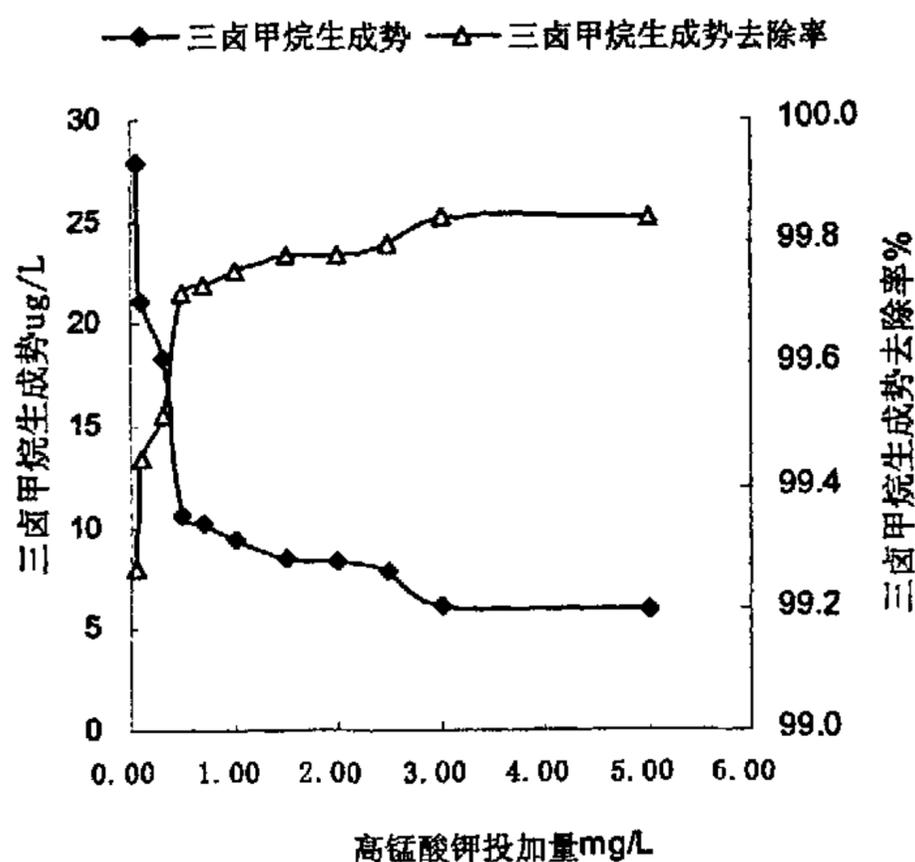


图 7 KMnO_4 对THMFP的去除效果

随着对饮用水氯消毒副产物 (DBPs) 研究的深入, 目前THMs类的DBPs已成为多数国家和组织的饮用水水质标准中的控制目标^[13]。从图 7 KMnO_4 对THMFP的去除效果可以看出, KMnO_4 对THMFP (三卤甲烷生成势) 的去除率随它的投加量的增加而呈上升趋势, 其去除率均大于 99%。

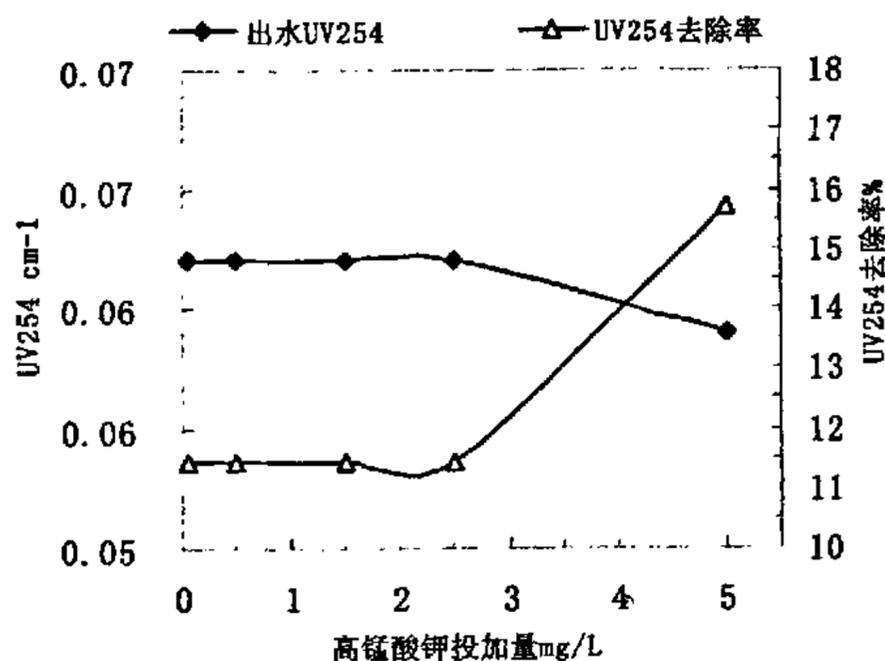


图 8 KMnO_4 对 UV_{254} 的去除效果

UV_{254} 代表了水中具有芳香环和共轭双键结构的有机物的相对含量, 在一定程度上, 它可以作为氯消毒副产物前驱物的替代参数^[14], 所以降低 UV_{254} 有利于减少消毒副产物的生成^[15]。从图 8 KMnO_4 对 UV_{254} 的去除效果可以得到, KMnO_4 对 UV_{254} 的去除率为 11.43~15.71%, 平均去除率为 12.60%, 即 KMnO_4 能对消毒副产物前驱物有一定的去除效果。

3.2 KMnO_4 接触时间与剩余量之间的关系

图 9 中 KMnO_4 接触时间与剩余量之间的关系反应了其随时间衰减规律, 可以看出 KMnO_4 与水

样接触时间越长，其消耗量越多；而当时间达到某一定值以后，其消耗量变化不大。对于东江水而言，接触时间应为 1hr，此时 KMnO_4 的浓度为原来的一半，随着时间的延长曲线变化趋于平缓。所以在现有工艺条件下合理地采用 KMnO_4 与水的接触时间，有利于 KMnO_4 充分发挥作用。

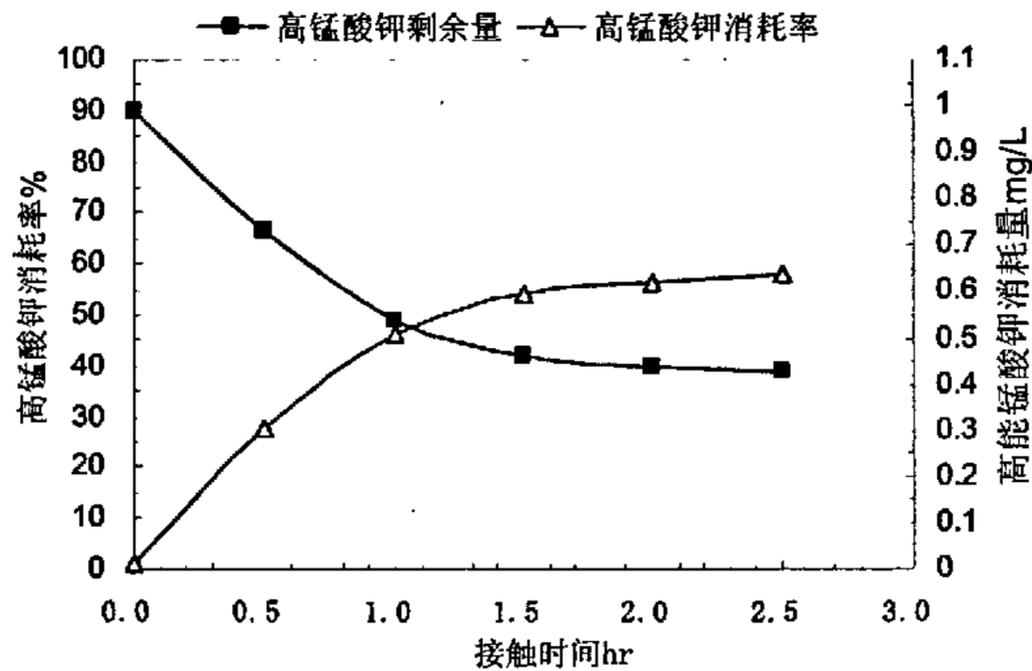


图 9 KMnO_4 随时间衰减曲线

4. 结论

(1) KMnO_4 预氧化强化混凝处理工艺，对水中有机物的去除从 TOC、 COD_{Mn} 和细菌总数三个指标分析，随着其投加量的增大对三个指标的去除率均呈上升趋势。 KMnO_4 投量大于 1.5mg/L 以后：对 TOC 的去除率大于 56.08%；对 COD_{Mn} 的去除率大于 49.67%，去除率随 KMnO_4 投量的增大缓慢升高；对细菌总数的去除率大于 92.11%，说明 KMnO_4 有一定的消毒能力，随后增加亦不明显。

(2) KMnO_4 预氧化能将东江水中臭味去除率在 85% 以上，投量越大，去除率越高，出水闻不到臭味；同时也证明了其对 THMF 去除率大于 99%，有效的降低了消毒副产物的生成。

(3) 对于排洪时期东江水而言：饱和氧化水样中有机物所需 KMnO_4 的消耗量为 0.52mg/L； KMnO_4 的投量为 1.5mg/L，其与水样的接触时间应为 1hr，才能有效地起到助凝作用，可以保证源水以较低的有机物浓度进入后续的混凝阶段，有利于降低 PAC 的投加量，从而减少成本。

参考文献：

- [1] 马军. 高锰酸钾去除与控制饮用水中有机污染物的效能与机理 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨建筑大学市政与环境工程学院, 1990: 120-137
- [2] 马军, 李圭白, 范萃苓, 等. 高锰酸钾的氧化助凝效能研究 [J]. 中国给水排水, 1992, 8 (4): 4-7
- [3] 许国仁, 马军, 陈忠林, 李圭白. 高锰酸钾复合药剂助凝生产性试验 [J]. 给水排水, 1995, 21 (9): 8-13
- [4] 李圭白, 马军. 用高锰酸钾去除和控制受污染水源中的致突变物质 [J]. 给水排水, 1992, 18 (2): 15-18
- [5] 陈忠林, 杨艳玲, 余敏等. 高锰酸钾复合药剂处理臭味污染水源水的试验研究 [J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1999, 32 (6): 78-81
- [6] MR Jekel. The stabilization of dispersed mineral particles by adsorption of humic substance [J]. Water Research, 1986, 20 (12): 1543-1554
- [7] 杨艳玲, 李星, 王晓玲等. 高锰酸钾强化预氯化处理微污染原水 [J]. 中国给水排水, 2003, 19 (7): 50-52
- [8] DENNETT K E, AMIRTHARAJAH A, MORAN T F, GOULD J P. Coagulation: Its Effect on Organic Matter

[J]. Jour. AWWA, 1996, 88 (4): 129-142

[9] 张锦, 李圭白, 马军. 高锰酸钾复剂对给水处理中混凝的强化效应[J]. 工业用水与废水, 2003, 34(3): 12-14

[10] 薛飞, 张宏伟等. $KMnO_4$ 预氧化处理微污染水试验研究[J]. 辽宁化工, 2003, 34(8): 344-347

[11] 陈忠林, 王东田, 李圭白, 吕启忠, 罗建强, 杨长青. 高锰酸钾复合药剂去除饮用水中臭味的试验研究. 中国给水排水, 2000, 16(11): 58-60

[12] 陈忠林, 王立宁, 马军. 预氧化强化混凝去除藻类及其嗅味研究, 中国给水排水, 2003, 19(5): 13-15

[13] 林细萍, 卢益新, 张德明等. 三卤甲烷和卤乙酸前致物的测定[J]. 中国给水排水, 2003, 19(10): 58-60

[14] 蒋绍阶, 刘宗源. 中国土木工程学会水工业分会给水委员会第八次年会. 2001-10-9

[15] 林细萍, 卢益新等. THMFP 及 HAAPF 的测定方法[J]. 中国给水排水, 2003, 19(10): 98-100

课题来源: 建设部 2006 年科学技术项目计划 (06-K4-18) —— 东莞市重大科技专项 —— 东莞市城市供水安全保障技术课题的子课题三 —— 以臭氧-活性炭为主的深度处理工艺研究。

备注:

作者: 张晓慧 兰州交通大学 环境工程与市政工程学院 环境工程硕士研究生

通讯地址: 兰州交通大学 87# 邮编 730070

电话: 0769-22577511; 13096594459

E-mail: laura216215@sohu.com; baixue215@163.com