

给水处理

高锰酸盐复合药剂预氧化处理低浊高藻水库水

齐鲁¹, 刘帅², 张建福³, 王毅¹, 李圭白¹

(1.哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2.山东水利职业学院, 山东 日照 276826;

3.日照市建筑设计研究院有限公司, 山东 日照 276826)

摘要: 通过搅拌试验研究了高锰酸盐复合药剂(PPC)预氧化对大沙河水库低浊高藻水的处理效能, 并与高锰酸钾和氯预氧化的效能进行了对比。结果表明, PPC 预氧化能显著提高浊度、藻类、 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率, 而且 PPC 预氧化的处理效能高于高锰酸钾预氧化和预氯化。PPC 预氧化和粉末活性炭对大沙河高藻水库水的臭味具有很好的去除效能, PPC 的除嗅效能高于高锰酸钾。PPC 优异的除污效能是由于高锰酸钾氧化作用、新生态水合二氧化锰的吸附及催化作用以及 PPC 各组分的协同效应等多种因素共同作用的结果。

关键词: 高锰酸盐复合药剂; 藻类; 有机物; 除嗅

中图分类号: TU991.25 文献标识码: A 文章编号: 1009-2455(2009)01-0018-04

Effect of pre-oxidation with potassium permanganate composite treating low turbidity and high algae-laden reservoir water

QI Lu¹, LIU Shuai², ZHANG Jian-fu³, WANG Yi¹, LI Gui-bai¹

(1. School of Municipal and Environment Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. Shandong Water Conservancy Professional Institute, Rizhao 276826, China; 3. Rizhao Architectural Design Academy Co., Ltd., Rizhao 276826, China)

Abstract: The effect of pre-oxidation process with potassium permanganate composite (PPC) treating low turbidity and high algae-laden water from Dasha River reservoir were studied through stirring test, and the pre-oxidation effects of PPC, KMnO_4 and Cl_2 were compared. The results showed that, with the PPC pre-oxidation, the removal rates of turbidity, algae, COD_{Mn} and UV_{254} were greatly improved, moreover, the treatment efficiency of PPC pre-oxidation was better than KMnO_4 and Cl_2 pre-oxidation. Both the PPC pre-oxidation and powdered activated carbon have good effect on odor removal and the said effect of PPC was superior to KMnO_4 . It was considered that, the outstanding efficiency of PPC on pollution removal resulted from the joint action of KMnO_4 oxidation, adsorption and catalytic effects of newly formed hydrated manganese dioxide, synergistic effect among the components of PPC and some other factors.

Keywords: potassium permanganate composite; algae; organic matter; odor removal

藻类在湖泊中大量繁殖时, 水中会有明显令人不愉快的色、嗅、味, 一些藻类(如蓝藻)在代谢过程中产生藻毒素, 严重威胁人、畜健康, 有些藻类可引起慢性病(如肝炎)^[1]。藻类一般带负电, 具有较高的稳定性, 难于混凝, 而且藻类密度小, 沉淀效果差, 还会粘附在滤料表面, 使滤池过早地堵塞, 缩短了滤池运行周期, 造成滤池频繁冲洗。

对于以湖泊含藻水为水源的水厂, 采用常规的

水处理很难奏效, 因而须采用特殊的处理藻类的技术和方法。国内常用的方法主要有预氧化法、气浮过滤法、微滤机过滤法、生物处理法和活性砂絮凝法等。国外近年来使用臭氧氧化活性炭法、高梯度磁分离过滤法及工业超滤膜法^[2]。高锰酸盐复合药剂(PPC)是高锰酸钾与多种辅剂复合而成, 前期的

收稿日期: 2008-09-08; 修回日期: 2008-10-16

研究结果表明^[3-5], PPC 具有多功能的强化除污染作用, 本研究以大沙河水库低浊高藻水为研究对象, 系统考察 PPC 预氧化技术对于大沙河水库低浊高藻水的除浊、除藻、除有机物以及除臭效能, 并与其他药剂的处理效果进行对比。

1 材料与方法

1.1 原水水质

试验期间大沙河水库高藻水中藻类数量较大, 色度和有机物含量较高, 具体水质指标如表 1。

表 1 大沙河水库水水质
Tab. 1 Raw water quality of Da Sha River reservoir

检测项目	检测结果	检测项目	检测结果
水温/℃	20.5 ~ 24.0	$\rho(\text{氨氮})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.34 ~ 0.44
浊度/NTU	8.8 ~ 10.8	$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	3.40 ~ 4.22
pH 值	7.7 ~ 8.5	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	0.097 ~ 0.161
总硬度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	20.5 ~ 24.2	色度/NTU	20 ~ 30
总碱度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	23.5 ~ 33.5	藻类/ $(10^4 \text{ 个} \cdot \text{L}^{-1})$	420.6 ~ 665.2

通过显微镜观察, 借助于图谱检索, 发现大沙河水库水中的藻类主要集中分布在蓝藻门和绿藻门, 涉及藻的种类繁多, 其中栅列藻、小球藻、蓝束藻和盘星藻为优势藻属, 具体比例如图 1 所示。

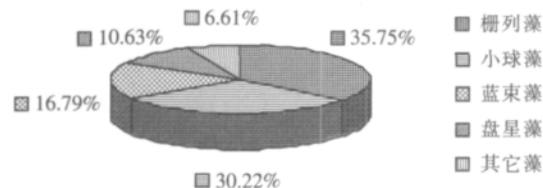


图 1 大沙河水库水藻类分布

Fig. 1 Average algae distribution of Da Sha River reservoir

1.2 材料与检测指标

主要仪器: HACH2100N 型浊度仪、DBJ-621 型六联搅拌器、OLYMPUS 显微镜。

主要试剂: PPC、高锰酸钾、氯、粉末活性炭和聚合氯化铝。

主要考察水质指标为浊度、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、藻类和臭味。藻类的检测方法采用常见的显微镜计数法, 测定臭味采用六级臭味强度法。高锰酸盐复合药剂为现用现配, 溶液的质量浓度为 1 g/L ; 混凝剂为固体聚合氯化铝, 配制质量浓度为 2 g/L 。

1.3 试验方法

烧杯搅拌试验在 DBJ-621 型六联搅拌器上进行, 模拟实际生产中的速度梯度和反应时间设计搅拌转速和时间, 在考察 PPC 处理效能的试验中药

剂投加顺序为先投加 PPC 以 300 r/min 转速搅拌 1 min , 再投加混凝剂聚合氯化铝以 300 r/min 转速搅拌 1 min , 然后以 120 r/min 转速搅拌 4 min , 最后以 60 r/min 转速搅拌 12 min , 静沉 30 min 后在液面以下 $2 \sim 3 \text{ cm}$ 处虹吸抽取上清液进行各项指标的测定; 在投加氯或高锰酸钾与 PPC 的对比试验中先投加氯或高锰酸钾以 300 r/min 转速搅拌 1 min , 后面步骤同 PPC。除臭试验将高藻水培养发臭后再与原水按一定比例配制成一定臭味强度的试验用水, 进行烧杯搅拌试验, 投加粉末活性炭与 PPC 对比除藻臭试验中先投加粉末活性炭以 100 r/min 转速搅拌 5 min , 后面步骤同 PPC。

2 结果与讨论

2.1 PPC 预氧化除藻、除浊效能

PPC 对大沙河水库低浊高藻水的除藻、除浊效能如图 2, 试验中聚合氯化铝的用量为 7.0 mg/L 。

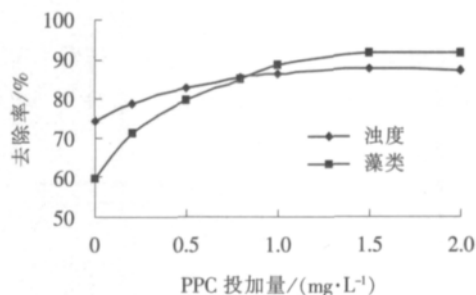


图 2 PPC 预氧化对高藻水的除藻、除浊效能

Fig. 2 Efficiency of PPC pre-oxidation on algae and turbidity removal from high algae-laden water

由图 2 可知, PPC 预氧化对以栅列藻、小球藻、蓝束藻和盘星藻为优势藻属的低浊高藻水库水具有较好的除藻和除浊效能, 单独投加混凝剂聚合氯化铝对藻类和浊度的去除率分别为 59.74% 和 74.55% , PPC 进行预氧化后, 藻类和浊度去除率明显提高, 投加 PPC $0.2 \sim 1.5 \text{ mg/L}$ 可以使藻类和浊度去除率比单独投加混凝剂聚合氯化铝时分别提高 $13.42\% \sim 31.87\%$ 和 $4.00\% \sim 12.95\%$ 。

2.2 PPC 预氧化除有机物效能

大沙河水库低浊高藻水中有机物含量较高, 影响混凝过程, 混凝剂消耗量较大, 且沉淀过滤后有机物含量仍较高, 影响出水水质。试验考察了 PPC 预氧化对大沙河水库低浊高藻水的除有机物效能, 其中有机物指标由 COD_{Mn} 和 UV_{254} 来反映, 试验结果如图 3。聚合氯化铝的用量为 7.0 mg/L 。图 3 表明, PPC 具有较好的除有机物效能, 预氧化后

COD_{Mn}和UV₂₅₄明显降低。单独投加聚合氯化铝时，COD_{Mn}和UV₂₅₄去除率分别为45.24%和46.67%；投加PPC 0.2~1.5 mg/L预氧化后，COD_{Mn}去除率提高至50.85%~61.49%，UV₂₅₄提高至52.50%~75.00%。

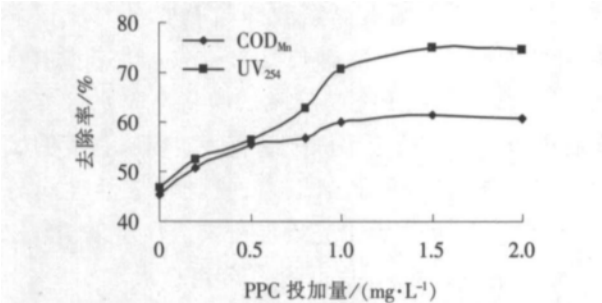


图3 PPC预氧化对高藻水的除有机物效能
Fig. 3 Efficiency of PPC pre-oxidation on organic matter removal from high algae-laden water

2.3 PPC预氧化与高锰酸钾预氧化、预氯化的除藻效能对比

聚合氯化铝的用量为7.0 mg/L，PPC预氧化与高锰酸钾预氧化的除藻效能对比试验结果如图4。

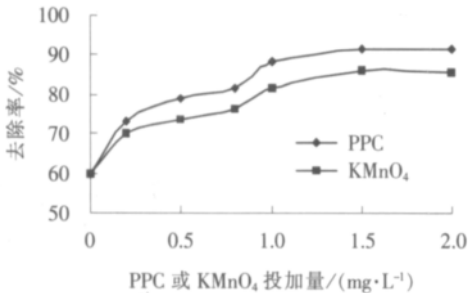


图4 PPC预氧化与高锰酸钾预氧化除藻效能对比
Fig. 4 Comparison of the algae removal efficiency of PPC pre-oxidation and KMnO₄ pre-oxidation

由图4可得，PPC预氧化比高锰酸钾预氧化具有更高的藻类去除率，当两者用量同为0.2~1.5 mg/L时，前者的除藻率比后者高2.9%~5.38%。

聚合氯化铝用量为7 mg/L，PPC投加量为1.0 mg/L，KMnO₄投加量为1.0 mg/L，Cl₂投加量为2.0 mg/L，PPC与高锰酸钾、氯对藻类的去除效果对比见图5。由图5可得，PPC 1.0 mg/L预氧化对藻类的去除率比高锰酸钾1.0 mg/L预氧化高出6.66%，比预加氯2.0 mg/L高出15.06%。

2.4 PPC预氧化与高锰酸钾预氧化、预氯化的除有机物效能对比

聚合氯化铝的用量为7.0 mg/L，PPC投加量为1.0 mg/L，KMnO₄投加量为1.0 mg/L，Cl₂投加量

为2.0 mg/L，PPC与高锰酸钾预氧化、预加氯对大沙河水库高藻水中的有机物去除率对比如图6。

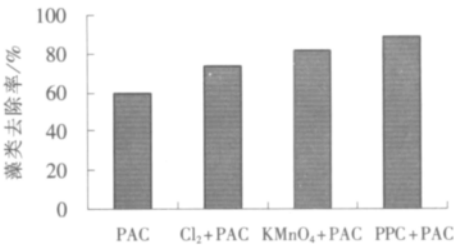


图5 PPC与高锰酸钾预氧化、预氯化除藻效能对比
Fig. 5 Comparison of the algae removal efficiency of PPC pre-oxidation, KMnO₄ pre-oxidation and Cl₂ pre-chlorination

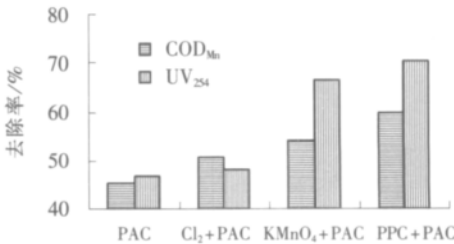


图6 PPC预氧化与高锰酸钾预氧化、预氯化除有机物效能对比
Fig. 6 Comparison of the organic matter removal efficiency of PPC pre-oxidation, KMnO₄ pre-oxidation and Cl₂ pre-chlorination

图6表明，PPC、氯和高锰酸钾预氧化对低油高藻水均具有一定的除有机物效能，三者对COD_{Mn}和UV₂₅₄的去除率均比单独投加混凝剂时要高，PPC投加量为1.0 mg/L时的除有机物效能高于相同投量高锰酸钾和投量为2.0 mg/L的氯的除有机物效能，投加量为1.0 mg/L时，PPC对COD_{Mn}和UV₂₅₄的去除率分别为59.91%和70.59%，比高锰酸钾高5.70%和3.91%，比氯高9.43%和22.32%。

2.5 PPC预氧化除藻嗅效能

原水浊度为11.3 NTU，嗅味强度为4级，聚合氯化铝的用量为13.0 mg/L，不同投量PPC的除嗅效能如表2。

表2表明，PPC预氧化对大沙河高藻水库水的

表2 PPC预氧化的除嗅效果
Tab. 2 Effect of PPC pre-oxidation on odor removal

PPC 投加量/ (mg·L ⁻¹)	浊度/ NTU	嗅味强度/级	
		常温	煮沸冷却
0	3.2	4	5
0.2	2.5	3	4
0.5	2.2	1	2
0.8	1.7	0	0
1.0	1.5	0	0
1.5	1.4	0	0

臭味具有很好的除臭效能, 投加 PPC 0.2 mg/L 可将水的臭味强度降至 3 级, 投加 0.5 mg/L 可将水的臭味强度降至 1 级, 投加 0.8 mg/L 即可完全去除臭味。

2.6 PPC 与高锰酸钾、粉末活性炭的除藻臭效能对比

原水臭味强度为 5 级, PPC 与高锰酸钾的用量均为 1.0 mg/L, 粉末活性炭用量为 20 mg/L, PAC 的用量为 13.0 mg/L, PPC、高锰酸钾以及粉末活性炭的除藻臭效能对比如图 7。

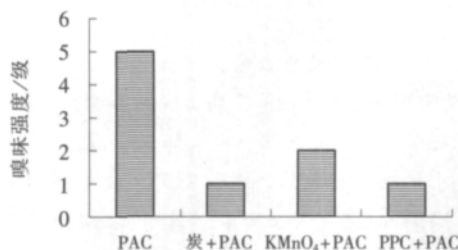


图 7 PPC 与高锰酸钾、粉末活性炭的除藻臭效能对比
Fig. 7 Comparison of the odor removal efficiency of PPC, PAC and KMnO₄

图 7 表明, PPC、高锰酸钾和粉末活性炭对大沙河水库高藻水中由藻类产生的臭味均有去除作用, 投加 1.0 mg/L PPC 与投加 20 mg/L 粉末活性炭的除藻臭效能相当, 可使水臭味强度降至 1 级, 投加 1.0 mg/L 高锰酸钾可使水的臭味强度降至 2 级。

2.7 PPC 预氧化除藻、除臭机理的探讨

PPC 可以氧化破坏吸附在胶体颗粒表面藻类代谢产物(如碳水化合物、肽和有机酸等), 降低胶体颗粒表面负电荷和双电层排斥作用, 并且 PPC 中的多种药剂协同作用可以氧化杀灭藻细胞, 使得藻类更容易被去除。PPC 氧化水中有机物产生的新生态的水合二氧化锰具有催化氧化和吸附作用, 并且能在水中迅速形成较大分子聚合物, 具有较长的分子链, 通过表面配位或其他化学作用以及吸附作用与水中带负电的胶体颗粒表面结合, 并在胶体颗粒之间起架桥作用, 新生态水合二氧化锰的这些特性使藻类及其他有机物质更容易被去除^[6]。PPC 能够和水中的藻类和微生物产生显著的作用, 许多学者研究表明^[7], 高锰酸钾对水中的藻类和微生物具有显著的影响。主要表现在两个方面: ① 高锰酸钾对水中的藻类和微生物的生物和运动活性具有显著的抑制作用; ② 在高锰酸钾的氧化作用下, 藻类和微生物细胞可分泌出生化聚合物。

由于臭味是由水中藻类及其代谢物产生的, 水中臭味来源于藻类胞外有机物, 而藻类主要通过被动释放和自体分解这两种方式向水中传递臭味物质, 使水中产生臭味。PPC 对藻类代谢臭味物质具有氧化作用, 其各组分间的协同作用和被还原后产生的中间产物如水合二氧化锰等的吸附作用是其具有显著除臭效果的关键。水中臭味物质是微量的且有很好的均匀分散性, PPC 溶解投加到水中后也有很好的均匀分散性, 可以对水中微量臭味物质进行充分的氧化和吸附去除, 因此除臭效果显著。

3 结论

(1) 投加 PPC 0.2 ~ 1.5 mg/L 可以使藻类和浊度的去除率比单独投加混凝剂聚合氯化铝时分别提高 13.42% ~ 31.87% 和 4.00% ~ 12.95%; 使 COD_{Mn} 的去除率提高至 50.85% ~ 61.49%, UV₂₅₄ 的去除率提高至 52.50% ~ 75.00%。表明 PPC 预氧化对大沙河水库低浊高藻水具有较好的除浊、除藻和除有机物效能。

(2) 对于大沙河水库低浊高藻水 PPC 预氧化比高锰酸钾预氧化和预氯化具有更高的藻类和有机物去除率。

(3) PPC 预氧化和粉末活性炭对大沙河高藻水库水的臭味具有很好的去除效能, 相同投量时 PPC 除臭效能高于高锰酸钾。

参考文献:

- [1] 李晓东, 蔡国庆, 马军. 水中有机成分及其对饮用水水质的影响[J]. 给水排水, 1999, 25(5): 31-33.
- [2] Lalezary S. Oxidation of five earthy-musty taste and odor compounds [J]. AWWA, 1986, 78(3): 62-64.
- [3] 许国仁, 李圭白. 高锰酸钾复合药剂(CP)的强化混凝效果[J]. 中国给水排水, 2001, 17(5): 67-69.
- [4] 陈忠林, 王东田, 李圭白, 等. 高锰酸钾复合药剂除藻臭试验 [J]. 中国给水排水, 2000, 16(11): 58-60.
- [5] 张锦, 李圭白. 高锰酸钾系列复合药剂除酚对比试验研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2000, 33(6): 55-57.
- [6] 许国仁. 高锰酸盐复合药剂预处理工艺在微污染水中强化混凝强化过滤效能机理的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨建筑大学出版社, 1999. 16-20.
- [7] K C Huang, G E Hoag, P Chheda, et al. Kinetics study of oxidation of trichloroethylene by potassium permanganate [J]. Environ Eng Sci, 1999, 16(4): 265-274.

作者简介: 齐鲁(1982-), 男, 山东滨州人, 博士生, (电话) 0451-86284452(电子信箱)qilu926@126.com。