

• 城镇给排水 •

自来水厂应急除锰净水技术研究

张晓健 林朋飞 陈超 汪隽

(清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要 2012年11月贵州省铜仁市万山特区发生了锰矿尾渣库管涌泄漏事件,导致下游锦江河的河水受到锰污染,威胁沿岸居民饮用水安全。总结了自来水厂应对水源突发锰污染事件的应急处理技术与工艺,即高锰酸钾预氧化工艺。突发污染事故进入水体的锰主要以溶解态二价锰的形式存在,可在自来水厂中投加高锰酸钾氧化剂,经氧化形成二氧化锰难溶沉淀物,再在混凝—沉淀—过滤过程中随矾花去除。现场试验研究显示,高锰酸钾预氧化除锰工艺至少可应对50倍锰超标原水,应急处理后出水锰浓度可稳定在0.02 mg/L左右,满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)对锰的浓度限值要求(不大于0.1 mg/L)。在试验原水水质条件下,高锰酸钾与原水中锰浓度的最佳投加质量比为1.5~1.7,略低于理论质量比(1.915),可能原因是反应生成的二氧化锰可吸附去除部分锰离子,减少了高锰酸钾消耗量。在运行中按此最佳投加比控制可以取得很好处理效果,并有利于避免高锰酸钾投加过量。

关键词 饮用水应急处理 锰 高锰酸钾预氧化

Study on emergency manganese removal technologies for water treatment plant

Zhang Xiaojian, Lin Pengfei, Chen Chao, Wang Jun

(School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: On the November, 2012, a pollution accident caused by pipe spill in a manganese mine repository took place in Wanshan Special Region, Tongren City, Guizhou Province. The accident caused the Jinjiang River manganese pollution and threatened the drinking water safety of downstream area residents. This paper summarized the emergency technology and process for the unexpected manganese pollution accidents in water treatment plant—potassium permanganate pre-oxidation. The potassium permanganate could oxidize manganese ions in water into manganese dioxide rapidly which could be removed by coagulation, sedimentation and filtration process. The in-site test showed that for raw water with manganese concentration less than 50 times exceeded “Standards for Drinking Water Quality” (GB 5749—2006) (≤ 0.1 mg/L), potassium permanganate pre-oxidation process was successful and the manganese concentration in filter effluent was about 0.02 mg/L. This could meet the standards for drinking water quality. The optimized mass ratio between the potassium permanganate and the manganese in source water was 1.5 to 1.7, which was lower than the theoretical value of 1.915, which was probably due to manganese dioxide partial adsorption. It would make good treatment effect in operation controlled by this optimal closing ratio, and to void potassium permanganate excessive adding.

Keywords: Emergency treatment of drinking water; Manganese; Potassium permanganate pre-oxidation

国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07420-005)。

0 前言

国内近年来发生了多起锰矿渣泄漏导致的河流污染事件,威胁到下游饮用水安全。2012年11月7日下午,贵州省铜仁市万山特区万泰锰矿尾渣库发生管涌泄露事件,含锰污水进入锦江河。监测结果显示上游河道断面锰超标数十倍至上百倍,威胁沿岸居民的饮用水安全。受环保部和住建部的委托,清华大学环境学院张晓健教授带领课题组成员于11月8日晚抵达湖南省麻阳县,开展突发水源锰污染的应急净水技术现场试验研究,为下游自来水厂应急除锰提供技术支持。

1 锰的主要存在形态、危害与标准限值

锰的价态主要有+2、+4、+7价。水中溶解态的锰主要以+2价锰离子的形态存在,+4价锰主要以难溶于水的二氧化锰形式存在,+7价锰以高锰酸根形式存在,常见的化学药剂为高锰酸钾。

我国的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)和《地表水环境质量标准》(GB 3838—2003)中锰的标准限值是0.1 mg/L,属于感官性状和一般化学类指标。锰超标,会在水中形成沉淀物,使水变浑浊并带有颜色,长期使用会造成卫生器具和浅色衣物着色^[1]。对于规模小于1 000 m³/d的小型集中式供水和分散式供水,锰的标准限值可放宽到0.3 mg/L。

长期饮用锰浓度大于0.4 mg/L的水将会危害人体健康,影响神经系统,产生神经传递障碍等问题^[2]。职业性慢性锰中毒是长期接触锰的烟尘所引起的以神经系统改变为主的疾病。摄入高剂量锰将产生锰的急性中毒,症状为颓废、肌肉张力增加、震颤和智力减退等。不同形式锰的口服半致死剂量在400~830 mg/kg^[1]。表1列出了我国部分水质标准中锰的标准限值。

表1 部分水质标准中锰的限值

水质标准名称	限值/mg/L
《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)	0.1
《饮用净水水质标准》(CJ 94—1999)	0.05
《饮用天然矿泉水》(GB 8537—2008)	0.4
《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)	0.1*

注: * 集中式生活饮用水地表水源地补充项目。

2 自来水厂常规除锰净水工艺

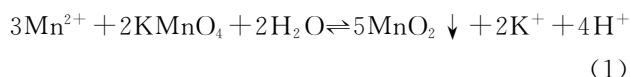
部分地下水水源,因地质条件原因,水源水长期存在铁、锰超标问题,其中锰的超标倍数在几倍到十几倍之间。在处理中,常采用预氧化(曝气)—砂滤池过滤或锰砂滤池过滤工艺去除地下水中的铁和锰^[3]。

部分湖库等地表水水源,当水底存在局部还原条件时,也会存在铁、锰超标的问题,其中锰的超标倍数一般只有几倍。在自来水的净化处理中,常采用的工艺是高锰酸钾预氧化—混凝—沉淀—过滤工艺,高锰酸钾的投加量一般在0.5~1.0 mg/L^[4]。

3 自来水厂应急除锰技术

当地表水水源受到突发性锰污染时,水源中锰的超标倍数可达数倍至数十倍。对于这种高浓度锰超标的原水,自来水厂尚缺少应对经验。为此,开展试验研究,确定自来水厂应急除锰净水工艺及其工艺参数。由于水源突发污染往往具有时间短、污染浓度高、危害大等特点。因此,作为应急处理技术,特别是保障饮用水安全的自来水厂应急净水技术应具备以下特点:①处理效果显著;②能与现有水厂常规处理工艺相结合;③能够快速实施,易于操作;④费用成本适宜,技术经济合理^[5]。

高锰酸钾预氧化除锰工艺,可以在应急处理过程中与现有水厂常规处理工艺结合,快速实施,应对高浓度锰超标原水,保障供水安全。因此,可选用高锰酸钾预处理技术作为应急除锰技术。高锰酸钾预氧化除锰净水工艺,主要利用高锰酸钾的强氧化性,迅速将水中二价锰氧化为四价锰,反应过程如式(1)所示:



由式(1)可知,高锰酸钾预氧化除锰,生成产物为不溶的二氧化锰,二氧化锰可在常规净水工艺中随矾花去除。在理想条件下,二价锰和高锰酸钾完全反应,存在固定的质量比:

$$\frac{\text{KMnO}_4}{\text{Mn}^{2+}} = \frac{2 \text{ mol} \times 158 \text{ g/mol}}{3 \text{ mol} \times 55 \text{ g/mol}} = 1.915 \quad (2)$$

考虑到原水中存在的其他还原性物质会消耗一部分高锰酸钾,同时反应生成的新生态二氧化锰可吸附部分原水中的二价锰,因此高锰酸钾投加量和

原水中的锰浓度的质量比可在一定范围内波动。

4 方法与材料

4.1 试验试剂

混凝剂: 固体聚合氯化铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 29\%$)。

锰标液: 1 mg/mL(以锰计, 1% HNO_3 介质, 环保部标准品中心)。

试验用水: 取自湖南省锦江河上游米沙村河段河中心的原水。取样时间: 2012 年 11 月 8 日 23 时(锰 0.188 mg/L, pH 7.8), 2012 年 11 月 9 日 13 时(锰 0.339 mg/L, pH 7.6, 浊度 3.2 NTU)。试验所用高浓度含锰水样为 11 月 9 日 13 时原水中加入锰标液配制而成。

4.2 试验方法

混凝沉淀过程: 采用混凝搅拌机(ZR4-2, 深圳中润公司)模拟混凝沉淀过程, 混凝搅拌不同阶段转速及时间如表 2 所示。

表 2 混凝试验程序

阶段	转速/r/min	时间/min
快速混合	200	1
慢速搅拌 1	60	5
慢速搅拌 2	45	5
慢速搅拌 3	30	5
沉淀	0	30

过滤过程: 采用分析滤纸过滤, 模拟水厂滤池工艺。

4.3 水质检测

4.3.1 总锰

利用便携式总锰测定仪(DR2800, HACH)测定水样的总锰浓度。

4.3.2 高锰酸钾

高锰酸钾预氧化除锰工艺, 需要严格控制高锰酸钾投加量。投加量过高, 则造成高锰酸钾过量, 出水呈现红色且可能锰超标; 高锰酸钾投加量过低, 则无法有效去除原水中的锰。因此, 为了控制高锰酸钾投加量并确定处理后水中残余锰的成分, 需要建立水中高锰酸钾浓度的测定方法, 为工艺参数调整提供数据支持。试验采用 525 nm 可见分光光度法(721 可见分光光度计)测定高锰酸钾。为了消除本底吸光度的影响, 在测完含高锰酸钾溶液吸光度之后, 在溶液中加入盐酸羟胺至高锰酸钾完全褪色, 再

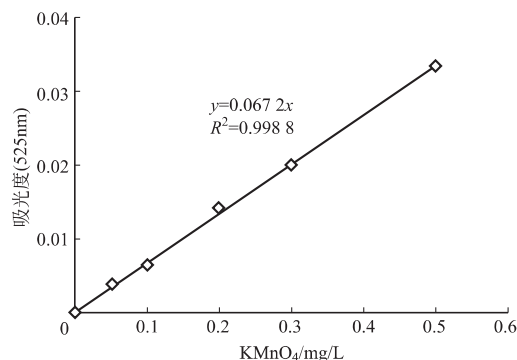


图 1 高锰酸钾标准曲线

次测量吸光度, 作为本底吸光度。两者差即为溶液中高锰酸钾吸光度。其标准曲线如图 1 所示。

4.3.3 pH

利用便携式 pH 计测定水样 pH。

4.3.4 浊度

利用便携式浊度仪(2100P, HACH)测定水样浊度。

5 结果与分析

5.1 常规处理工艺除锰效果

采用标准混凝搅拌试验模拟水厂混凝沉淀过滤的常规处理工艺, 研究常规处理工艺除锰效果。

原水锰浓度 0.188 mg/L, 混凝剂投加量分别为 10 mg/L 和 20 mg/L(以商品固体聚合氯化铝计)。试验结果如表 3 所示。

表 3 常规处理工艺除锰效果

聚合氯化铝/mg/L	10	20
滤后水锰/mg/L	0.162	0.160

试验结果表明, 常规净水工艺对水中锰的去除效果约为 10%。据此推断: 被去除的这部分锰主要是颗粒状态(以悬浮颗粒和胶体颗粒存在), 对于溶解性的锰, 常规处理工艺基本上没有去除效果。

5.2 高锰酸钾预处理时间

为确定高锰酸钾预氧化除锰工艺氧化剂投加点, 研究高锰酸钾预氧化时间对除锰效果的影响。

原水锰浓度为 0.34 mg/L, 混凝剂投加量为 20 mg/L(以商品固体聚合氯化铝计), 高锰酸钾投加量 0.5 mg/L, 投加点分别为提前 15 min 投加和与混凝剂同时投加, 经处理后滤后水锰浓度如表 4 所示。

根据试验结果, 提前投加或与混凝剂同时投加

表 4 预氧化时间对除锰效果影响

预氧化时间/min	15	0
滤后水锰/mg/L	0.021	0.012

高锰酸钾对锰的去除效果都有很好去除效果,说明高锰酸钾与水中锰离子的反应速度很快,无需预处理时间。因此,在水厂实际应用中,高锰酸钾可与混凝剂同时投加。

5.3 高锰酸钾投加剂量

虽然高锰酸钾预氧化除锰工艺中高锰酸钾投加量同原水中二价锰浓度存在理论质量比,但由于存在原水水质及反应产物新生态二氧化锰对二价锰的吸附作用的影响,需要研究不同高锰酸钾投加质量比对处理出水锰浓度的影响。

原水锰浓度分别为 3 mg/L(3.0~3.1 mg/L)和 1 mg/L(0.97~1.1 mg/L),混凝剂投加量为 20 mg/L(以商品固体聚氯化铝计),高锰酸钾同混凝剂同时投加。试验数据如表 5 和图 2 所示。

由图 2 可知,对于超标倍数为 10 与 30 倍的水样,

表 5 不同高锰酸钾投加质量比对除锰效果影响

初始锰/mg/L	3(约超标 30 倍)				
高锰酸钾投加倍数 (高锰酸钾:锰)	1.3	1.4	1.5	1.7	1.9
KMnO ₄ 投加量/mg/L	3.9	4.2	4.5	5.1	5.7
滤后水锰/mg/L	0.29	0.11	0.02	0.02	0.08
滤后水浊度/NTU	0.07	0.16	0.11	0.07	0.22
初始锰/mg/L	1(约超标 10 倍)				
高锰酸钾投加倍数 (高锰酸钾:锰)	1.3		1.5	1.7	1.9
KMnO ₄ 投加量/mg/L	1.3		1.7	5.1	1.9
滤后水锰/mg/L	0.05		0.01	0.02	0.04
滤后水浊度/NTU	0.16			0.11	

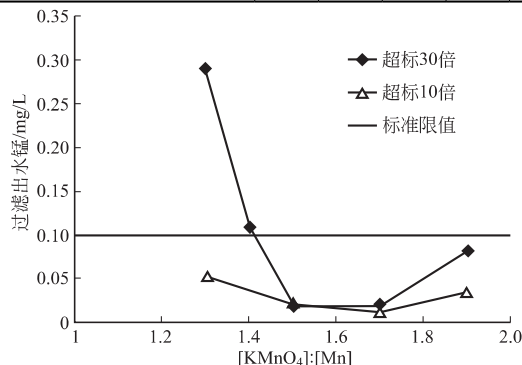


图 2 不同高锰酸钾投加质量比时除锰效果

高锰酸钾投加剂量可控制在高锰酸钾与原水中锰浓度的质量比为 1.5~1.9,最佳比值为 1.5~1.7。此比值略低于理论值(1.915),说明有部分原水中的二价锰是被含有新生成的二氧化锰的矾花吸附去除。

5.4 工艺应对能力研究

为研究高锰酸钾预氧化除锰工艺对不同锰超标浓度的适用性,开展不同原水锰浓度条件下,高锰酸钾预氧化工艺除锰效果试验研究。

高锰酸钾投加比 1.5,混凝剂投加量为 20 mg/L(以商品固体聚氯化铝计),高锰酸钾与混凝剂一同投加,经过滤后出水锰浓度如表 6 所示。

表 6 高锰酸钾预氧化除锰工艺对不同初始

锰浓度的处理效果

原水锰/mg/L	KMnO ₄ /mg/L	滤后水锰/mg/L	滤后水浊度/NTU
4.95	7.5	0.017	0.15
3.07	4.5	0.018	0.11
1.16	1.5	0.022	
0.34	0.5	0.021	
0.19	0.4	0.022	

试验结果表明,对于锰超标不超过 50 倍的原水,只要投加适当的高锰酸钾,经应急处理后,都能够保证出水水质稳定达标,并留有一定的安全余量,出水锰约为 0.02 mg/L,低于标准限值 0.1 mg/L。

5.5 混凝剂投加量影响

经高锰酸钾预氧化后,原水中二价锰转化为二氧化锰沉淀,需经混凝—沉淀—过滤常规处理工艺分离去除。研究中首先采用 20 mg/L(以商品固体聚氯化铝计)投加混凝剂(此值略高于水厂正常运行混凝剂投加量)以排除混凝剂投加量影响。然后,再确定不同混凝剂投加量对除锰效果的影响。

试验过程:高锰酸钾投加质量比例为 1.5,高锰酸钾同混凝剂同时投加,经过滤后出水锰浓度如表 7 和图 3 所示。

试验结果表明:只要投加足够的混凝剂,实现对颗粒物(含锰矾花)的去除,并保证出水浊度,就可以满足除锰要求。

6 现场应急处置

针对本次因锰矿尾渣库管涌泄漏导致的河流锰污染事件。在事件发生后,各级领导高度重视,在上游迅速采取切断污染源,拦截高浓度污水,并通过水利调度稀释河道中的锰浓度。

表7 混凝剂投加量对除锰效果影响

聚氯化铝 /mg/L	原水锰 /mg/L	KMnO ₄ /mg/L	Mn ²⁺ /mg/L	滤后水浊度 /NTU
20	3.07	4.5	0.02	0.11
10	3.10	4.5	0.07	0.43
5	3.09	4.5	0.06	0.15
20	1.16	1.5	0.02	
10	0.98	1.5	0.01	0.11
5	0.98	1.5	0.01	0.16

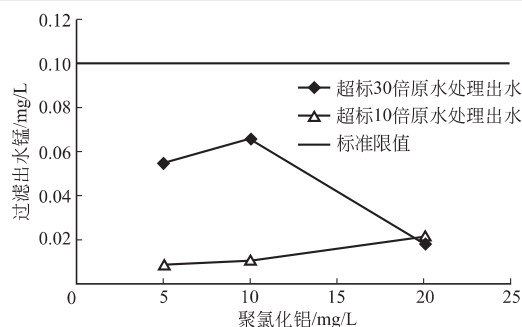


图3 不同混凝剂投加量对锰去除效果影响

笔者作为环境保护部和住房和城乡建设部的专家到达现场后,立即开展现场应急除锰试验,结合当地水质条件确定应急除锰工艺参数,根据有关结果编写了《自来水厂应急除锰技术指南》。该技术指南以住建部专家组的名义发给湖南省住建厅,由其下发给事故下游麻阳、泸溪、辰溪等地,用以指导各水厂的应急处置工作。

通过污染源拦截、水利调度和水厂应急除锰技术保障等措施,实现了沿江水厂的安全供水。

7 结论与建议

根据上述试验研究结果,得出如下结论:

(1) 自来水厂混凝沉淀过滤的净水工艺对水中溶解性锰几乎无去除效果,在原水锰超标,常规处理无法满足除锰要求情况下,需采用应急处理工艺。

(2) 所投加的高锰酸钾与原水中的二价锰反应迅速,高锰酸钾氧化剂可以与混凝剂同时投加。

(3) 在试验原水水质条件下,对于超标倍数为10与30倍的水样,高锰酸钾投加剂量可控制在高锰酸钾与锰的质量比为1.5~1.9,最佳比值为1.5~1.7。最佳投加比略低于理论值(1.915),说明有部分二价锰是被所生成的含有二氧化锰的矾花吸附去除。在运行中按此最佳投加比控制可以取得很好的处理效果,并有利于避免高锰酸钾投加过量。

(4) 高锰酸钾氧化法除锰净水工艺,至少可以应对锰超标50倍的原水,出水锰浓度均稳定在0.02 mg/L左右,相对于标准限值,尚有一定的安全余量。

(5) 在原水中仅存在较低浓度锰时(超标不足两倍时),由于计算的高锰酸钾投加量很低,需要考虑到原水中还存在天然有机物等消耗高锰酸钾的物质,因此,高锰酸钾的投加量应略高于计算值,可控制在0.5 mg/L以下。

(6) 只要投加足够的混凝剂,保证对颗粒物(含锰矾花)的去除效果,控制出水浊度,就可以满足除锰要求,混凝剂投加量对除锰效果没有直接影响。

为满足自来水厂应急除锰的运行要求,对于水厂的硬件条件提出以下要求:①水厂应具备完整的混凝—沉淀—过滤常规处理工艺;②水厂应具有水量、混凝剂和高锰酸钾的计量装置;③高锰酸钾与混凝剂须采用独立的药剂溶解、计量和管路投加系统;④水厂应具有检测锰的能力。

在水厂实际应用中应按照相关要求运行和管理:①在工艺实施前应开展预试验(烧杯)研究,以确定在原水水质条件下的具体工艺参数;②在运行中,应加强对原水和出厂水锰的检测,并根据原水锰浓度的变化,及时调整高锰酸钾投加量;③加强对混凝沉淀过滤工艺的管理,保证滤后水浊度不高于0.5 NTU,满足除锰要求。

参考文献

- 秦钰慧,凌波,张晓健. 饮用水卫生与处理技术. 北京:化学工业出版社,2002
- 吴萍,张杰,李洁,等. 锰的神经毒性机制探讨. 中国公共卫生,2005,(7):800~802
- 张杰,李冬,陈立学,等. 地下水除铁除锰机理与技术的变革. 自然科学进展,2005,(4):51~56
- 郭建敏. 地表水中突发性、季节性超标锰的去除. 城镇供水,2007,(6):23~24
- 张悦,张晓健,陈超,等. 城市供水系统应急净水技术指导手册. 北京:中国建筑工业出版社,2009

○ 通讯处:100084 北京市清华大学环境学院 401

电话:(010)62781779

E-mail:lpf04@mails.tsinghua.edu.cn

收稿日期:2013-08-21

修回日期:2013-08-26