

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.08.018

石灰絮凝法应对季节性低浊高锰原水的实践

黄婷婷¹, 李 婷¹, 范 漳¹, 陈海松¹, 刘桐均²

(1. 深水龙岗水务集团有限公司, 广东 深圳 518055; 2. 深圳技师学院 中德智造学院, 广东 深圳 518100)

摘 要: 在夏季高温期间,水库底层易出现低浊高锰原水。常用的高锰酸钾预氧化除锰方法,在停留时间较短的水厂除锰效果不佳,影响供水安全。深圳某水厂采用石灰絮凝法应对此问题,制定了优化石灰投加量、调整排泥频率等一系列措施,以优化絮凝反应条件,降低出水锰含量。采取上述措施后,平均滤池出水锰含量为0.01 mg/L,稳定低于国家标准,其他水质指标均符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)。可见,该水厂应对季节性低浊高锰原水水质的措施科学可行且成效显著,可为同行提供借鉴。

关键词: 低浊高锰原水; 高锰酸钾预氧化法; 石灰絮凝法

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2024)08-0108-05

Practice of Lime Flocculation for Seasonal Low Turbidity and High Manganese Raw Water

HUANG Ting-ting¹, LI Ting¹, FAN Zhang¹, CHEN Hai-song¹, LIU Tong-jun²

(1. Shenshui Longgang Water Group Co. Ltd., Shenzhen 518055, China; 2. School of Sino-German Intelligent Manufacturing, Shenzhen Institute of Technology, Shenzhen 518100, China)

Abstract: During the summer high temperature period, low turbidity and high manganese raw water is easy to appear in the lower layer of reservoir. The commonly used potassium permanganate pre-oxidation process for removing manganese is not effective in waterworks with short residence time, which affects the safety of water supply. Aiming at this problem, a waterworks in Shenzhen adopts lime flocculation process, establishes a series of measures such as optimizing lime dosing quantity and adjusting discharge frequency to optimize flocculation reaction conditions and reduce the effluent manganese. After adopting the above measures, the average manganese content of filter effluent was 0.01 mg/L, which is lower than the national standard, and other water quality indicators are in line with the *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749—2022). The result shows that the measures taken by the waterworks to deal with seasonal low turbidity and high manganese raw water quality are scientific, feasible and effective, which can provide technical reference for counterparts.

Key words: low turbidity and high manganese raw water; potassium permanganate pre-oxidation process; lime flocculation process

每年7月—10月为深圳夏季高温时期,当地水库水温出现分层现象,垂直方向交流变少,底层水质出现季节性变化。水库底层溶解氧浓度降低,库底

的铁、锰被还原溶出,并释放到水中,造成水中铁、锰含量增加^[1-4]。原水中浓度较高的铁经过水厂常规处理,出水能达标,但底层水浊度偏低,低浊高锰的

原水导致絮凝效率降低,除锰效果下降,出水锰含量升高。而锰含量持续偏高会引发突发性“黑水”或“红水”问题,还会增加出水不稳定性,对管网水质造成破坏^[5-8]。此外,长期摄入过量锰会对人体产生不良影响,引起神经系统等慢性疾病^[9]。因此,需有效控制出厂水锰含量,保障供水安全。

深圳某水厂设计供水能力为 $9 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,因原水取自某本地水库中下层,每年夏季原水低浊高锰问题凸显,造成出厂水锰含量较高,偶有超过内控标准的现象,存在一定的供水安全风险。针对高锰原水的常规处理方法为高锰酸钾预氧化法^[10]。该水厂建设标准低,整个工艺设施水力停留时间不足,导致高锰酸钾絮凝法处理效果不佳,因此探索采用石灰絮凝法提高原水浊度,改善絮凝效果,提高氢氧根离子浓度以沉淀锰离子,同时解决原水锰含量高及絮凝效果不佳的问题。

1 水质特征及潜在风险

1.1 水质特征

不同时期原水水质对比见表1。由表1可知,进入高温季节,原水水质发生明显变化,各项水质指标发生季节性变化。原水浊度降低,平均浊度从0.21 NTU降到0.17 NTU,降幅为19.05%~57.63%,尤其最低值从1.79 NTU降到0.61 NTU;色度降低;水温升高;氨氮升高;铁含量升高;锰含量升高。尤其是铁、锰含量超过饮用水源地表水水质标准($\text{Mn} \leq 0.1 \text{ mg/L}$, $\text{Fe} \leq 0.5 \text{ mg/L}$)。

表1 不同时期原水水质对比

Tab.1 Comparison of raw water quality during different period

时间	pH	$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	浊度/NTU	水温/ $^{\circ}\text{C}$	$\text{NH}_4^+-\text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	铁/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	锰/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	色度/度
4月—6月	6.7~6.9	1.44~1.79	1.79~7.36	19~23	0.02~0.3	0.17~0.52	0.05~0.18	10~22
7月—9月	6.7~6.8	1.42~2.56	0.61~4.07	23~26	0.39~0.9	0.63~1.57	0.16~0.24	7~13

1.2 潜在风险

针对原水锰含量出现波动现象,深圳地区水厂普遍采用常规的高锰酸钾预氧化法。该方法利用高锰酸钾的强氧化性将溶解态的二价锰氧化为沉淀态的四价锰,再通过沉淀、过滤工艺去除。该水厂采用高锰酸钾预处理法时,沉淀池出水及滤池出

水锰含量变化如图1所示。采用高锰酸钾预处理法时,沉淀池出水锰含量为0.103~0.274 mg/L,对锰的去除率为36.46%~61.18%,滤池出水锰含量为0.022~0.084 mg/L,对锰的去除率为50.58%~88.54%,滤池出水平均锰含量为0.054 mg/L,虽在国标范围内($\text{Mn} \leq 0.1 \text{ mg/L}$),但已超过水厂内控标准($\text{Mn} \leq 0.03 \text{ mg/L}$)。

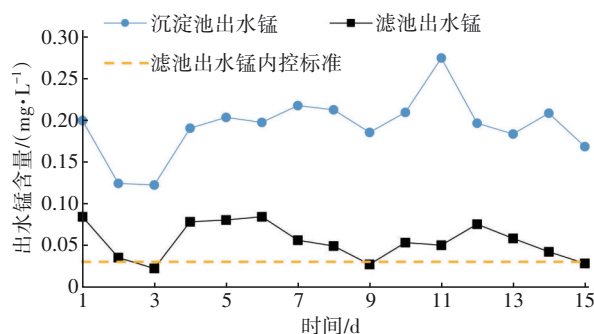


图1 高锰酸钾预氧化法的沉淀池及滤池出水锰浓度对比
Fig.1 Comparison of manganese concentration in effluent from sedimentation tank and filter by potassium permanganate pre-oxidation process

沉淀池出水锰含量高的原因:实际工况下混凝反应时间和沉淀时间偏短,经高锰酸钾预处理后,水中被氧化的二价锰沉淀时间不足,导致沉淀池出水中依然含有大量的氧化或未氧化的锰离子,而检测方法仅能测出总锰含量,所以沉淀池出水的锰含量比原水高。采用高锰酸钾预处理法时,滤池除锰效果差的原因:原水的浊度低,混凝反应生成矾花细而松散,不易沉淀。经过滤工艺处理后,滤池截留一部分氧化后的锰离子,滤池出水锰含量下降,但截留效果不佳,因此滤池出水锰含量依然达不到水厂的内控标准。由于出厂水依然有“黄水”的风险,因此需对水厂絮凝工艺进行优化和强化。

2 应对措施

针对原水的季节性变化以及浊度低、铁锰含量高的特点,结合该水厂流程短、反应时间及沉淀时间不足的情况,考虑采取措施提高混凝沉淀的效率,降低出水锰超标的风险。

石灰絮凝法利用石灰和絮凝剂的联合作用,使水中难以沉淀的细小颗粒及胶体颗粒脱稳,并互相聚集成粗大的颗粒而沉淀,从而实现与水分离的效果^[11]。石灰絮凝法的优势在于:①石灰的溶解度低,能增加水中浊度,提高沉降效果;②投入水中的

石灰,会形成大量以Fe、Mn等多核羟基配合物为中心的网状絮体,利用网捕卷扫作用可使 MnO_2 沉淀^[12];③PAC是高分子絮凝剂,具有线性结构,含有某些化学活性基团,能与胶粒表面产生特殊反应而相互吸附,在相距较远的两胶粒间进行吸附架桥,使颗粒逐渐变大,从而形成较大的絮凝体。基于以上原理^[13],该水厂提出3项应对措施。

2.1 优化药剂投加量,提高出水锰去除率

在水厂进行烧杯实验,搅拌10~12 min,沉淀20 min,确定PAC、絮凝水pH控制指标,结果如图2、3所示。由图2、3可知,锰去除率最高时对应的PAC投加量为2.24 mg/L;锰去除率随pH升高而提高。公司内控出水pH标准为7.2~8.0,综合考虑锰去除率和pH内控指标,调整絮凝水pH为8.5~8.8。

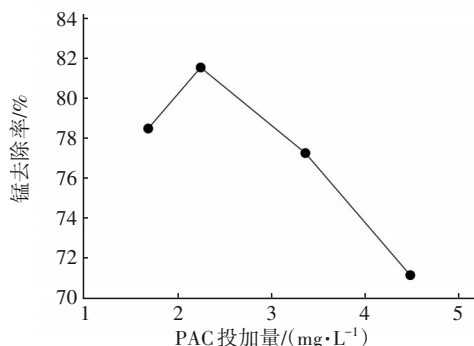


图2 烧杯实验中不同PAC投加量对应的锰去除率

Fig.2 Removal rate of manganese with different PAC dosages in jar test

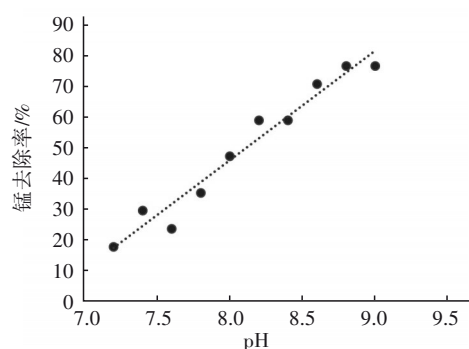


图3 烧杯实验中不同pH对应的锰去除率

Fig.3 Removal rate of manganese at different pH in jar test

2.2 加强过程水监测,提高检测频次

出厂水锰的检测周期为1次/24 h,原水水质变化期间改为1次/2 h,增加对过程水、沉淀池出水及滤池出水的锰含量检测频次。由化验员检测调整

至运行人员检测,提高对工艺段的运行情况检测,及时调整投药量、沉淀池排泥次数和滤池反冲洗频次。

2.3 增加排泥次数、反冲洗频次

增加排泥频次,排泥周期从1次/4 h缩短到1次/(1~2 h),优化排泥条件;排泥时间从1 min缩短至45 s,提高排泥效率。石灰投加量增加后,排泥量增加,原因是石灰的溶解度低,大量投加石灰后,沉淀速率增加,泥量增加。缩短排泥周期和每次排泥时间可使排泥效率更高。

调整反冲洗频次,优化反冲洗强度。滤池的性能对锰的去除率影响较大。缩短过滤周期,反冲周期从24 h调整至12~14 h。该水厂的滤池是由虹吸滤池改造的双阀滤池,无水泵反冲,冲洗水来源是所有滤池的出水总和,因此滤池的水位是水冲强度的决定条件。要达到滤池最高水位运行,每次只反冲一格水池,保障水冲强度。先气冲,气冲强度为18 L/(m²·s),冲洗5 min,再气水联冲10 min,最后水冲,水冲强度为15 L/(m²·s),冲洗5 min。增加表面扫洗1 min以高效去除表面浮渣。

3 实践效果

3.1 对锰的去除效果

采用高锰酸钾预氧化法和石灰絮凝法的出水效果对比见图4。

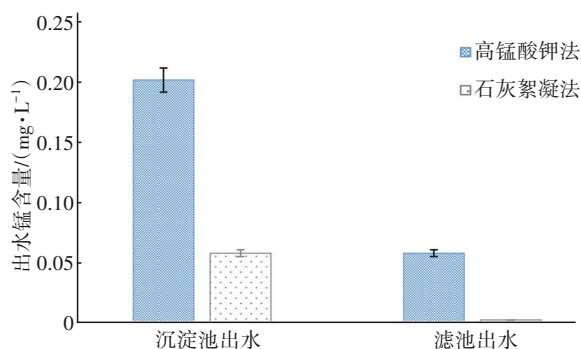


图4 高锰酸钾预氧化法与石灰絮凝法出水锰含量的对比

Fig.4 Comparison of manganese content in effluent between potassium permanganate pre-oxidation process and lime flocculation process

由图4可知,石灰絮凝法除锰效果优于高锰酸钾预处理法。高锰酸钾预氧化法沉淀池平均出水锰含量为0.192 mg/L,滤池平均出水锰含量为0.054 mg/L;石灰絮凝法沉淀池平均出水锰含量为0.056 mg/L,滤池出水锰平均含量为0.01 mg/L。

采用石灰絮凝法处理,出水锰含量变化见图5。

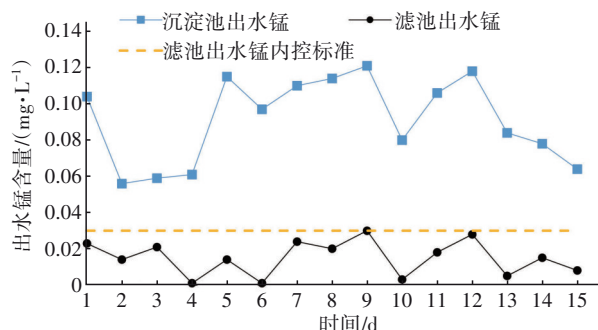


图5 石灰絮凝法的出水锰含量变化

Fig.5 Variation of manganese content in effluent from lime flocculation process

由图5可知,沉淀池出水锰含量为0.056~0.121 mg/L,去除率为31.64%~72.40%,滤池出水锰含量为0.001~0.030 mg/L,去除率为83.05%~99.55%,远低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)要求($Mn \leq 0.1$ mg/L),表明该水厂采用石灰絮凝法除锰的措施有效,能稳定出水水质。

3.2 出水pH

国家生活饮用水水质标准对pH的要求是6.5~8.5,pH超标容易导致管网出现“黄水”或者铝超标的现象^[13]。该水厂对pH的内控要求是7.2~8.0,因此考察石灰絮凝法对出水pH的影响很有必要。出水pH随时间的变化如图6所示。

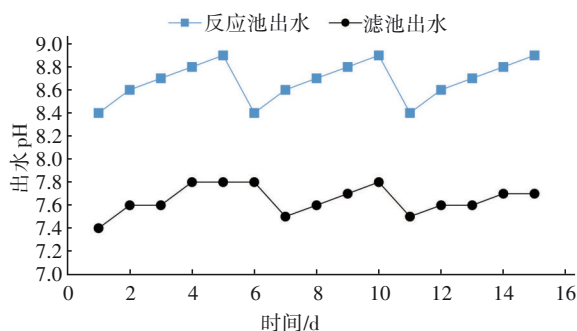


图6 石灰絮凝法出水pH的变化

Fig.6 Change of pH of effluent from lime flocculation process

由图6可知,反应池出水pH保持在8.4~8.9之间,滤池出水依然能保持在7.4~7.8之间。可见,按照上述应对措施提高絮凝水pH,不会造成出厂水pH超标。这是因为加入的大量石灰与水中的金属离子反应,形成Mn、Fe等多羟基沉淀物,氢氧根离子被消耗,并在PAC絮凝剂的作用下形成大颗粒物

质,被滤池截留下来,导致pH降低。

3.3 其他出水指标

采用石灰絮凝法处理后,其他出厂水水质指标如表2所示。出厂水各项水质指标均能满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)。可见,该水厂采用石灰絮凝法,不仅能有效除锰,其他各项指标均控制在极低标准,保障了供水水质安全。

表2 其他出水水质指标

Tab.2 Other effluent quality indicators

项目	$COD_{Mn}/(mg \cdot L^{-1})$	$NH_4^+-N/(mg \cdot L^{-1})$	浊度/NTU	铁/ $(mg \cdot L^{-1})$	色度/度	余氯(游离氯)/ $(mg \cdot L^{-1})$	铝/ $(mg \cdot L^{-1})$
出水标准	≤ 3	≤ 0.5	1	≤ 0.3	≤ 15	≥ 0.3	≤ 0.2
石灰絮凝法	0.81~1.04	<0.02	0.1~0.3	<0.05	<5	0.49~0.65	0.07~0.14

4 结论

针对夏季高温期间,水厂原水出现季节性低浊高锰、絮凝效率降低、锰去除率下降的问题,分析了原水水质变化规律,总结了水厂的应对措施及效果。

① 夏季高温天气,水温出现分层现象,水层交换较少,导致水质分层,水库底层水溶解氧降低,库底的铁、锰被还原溶出并释放到水中,造成水中铁、锰含量增加。

② 针对原水低浊高锰的特点,采用石灰絮凝法可同时解决原水高锰及絮凝效果不佳的问题。采用石灰絮凝法,滤后平均出水锰含量为0.01 mg/L,可保障出水达标。该方法适用于工艺设施停留时间不足且不具备深度处理单元进一步过滤的水厂。

③ 针对夏季水质变化情况,水厂主要采取的措施包括:增加石灰投加量,改善混凝效果;加强过程水监测,提高检测频次,增加排泥次数;调整反冲洗频次,科学管理水厂工艺运行。

参考文献:

- [1] 陈海婴,姜婧,张晓芸. 水库夏季底层水体中锰、氨氮、总磷污染源分析[J]. 河北环境科学, 2004, 12(2):37~40.
CHEN Haiying, JIANG Jing, ZHANG Xiaoyun. Pollution sources of manganese, ammonia nitrogen and total phosphorus in bottom water of reservoir in summer [J]. Hebei Environmental Science, 2004, 12(2): 37~40(in Chinese).

- [2] 陈光清, 龙平, 贺成, 等. 纳雍县某水库锰垂直分布研究[J]. 环保科技, 2018, 24(1): 45-48.
CHEN Guangqing, LONG Ping, HE Cheng, *et al.* Study on vertical distribution of manganese in a reservoir in Nayong County [J]. Environmental Protection and Technology, 2018, 24(1): 45-48 (in Chinese).
- [3] 郑西来, 王泉波. 水库锰污染机制与调控技术研究[M]. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2015.
ZHENG Xilai, WANG Quanbo. Research on Mechanism and Control Technology of Manganese Pollution in Reservoir [M]. Qingdao: China Ocean University Press, 2015 (in Chinese).
- [4] 朱长银, 唐玉朝, 王坤, 等. 合肥大房郢水库沉积物中锰的形态分布与释放机理研究[J]. 当代化工研究, 2022(11): 24-26.
ZHU Changyin, TANG Yuchao, WANG Kun, *et al.* Morphological distribution and release mechanism of manganese in sediment of Dafangying Reservoir, Hefei [J]. Modern Chemical Research, 2022(11): 24-26 (in Chinese).
- [5] 张瑞峰. 复合锰氧化膜催化氧化去除地表水中氨氮/锰的中试试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
ZHANG Ruifeng. Study on the Removal of Ammonia Nitrogen/Manganese from Surface Water by Catalytic Oxidation of Composite Manganese Oxide Film [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018 (in Chinese).
- [6] 刘志刚, 徐巧, 周正协, 等. 供水系统水质化学稳定性变化及调控策略[J]. 中国给水排水, 2022, 38(21): 45-50.
LIU Zhigang, XU Qiao, ZHOU Zhengxie, *et al.* Water quality chemical stability of water supply system and its control strategy [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(21): 45-50 (in Chinese).
- [7] 徐洪福, 李贵伟, 金俊伟, 等. 南方某市供水管网锰致“黄水”问题的成因与控制[J]. 中国给水排水, 2017, 33(5): 5-9.
XU Hongfu, LI Guiwei, JIN Junwei, *et al.* Mechanism and control of yellow water event in drinking water distribution system in a southern city of China [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(5): 5-9 (in Chinese).
- [8] 米子龙, 邬慧婷, 张晓健, 等. 低pH低碱度水源水引起供水管网黄水的控制措施[J]. 中国给水排水, 2014, 30(18): 23-27.
MI Zilong, WU Huiting, ZHANG Xiaojian, *et al.* Control measures of red water problem caused by low pH and low alkalinity source water in drinking water distribution systems [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(18): 23-27 (in Chinese).
- [9] 雷尤春, 刘永生, 赖晓东, 等. 12例职业性慢性锰中毒临床特点分析[J]. 工业卫生与职业病, 2021(2): 151-152.
LEI Youchun, LIU Yongsheng, LAI Xiaodong, *et al.* Clinical characteristics of 12 cases of occupational chronic manganese poisoning [J]. Industrial Health and Occupational Disease, 2021(2): 151-152 (in Chinese).
- [10] 郑晨, 翁国永. 高锰酸钾预氧化去除某水库水中的锰技术及应用[J]. 水处理技术, 2012(S1): 98-100.
ZHENG Chen, WENG Guoyong. The manganese removal technology of the reservoir water and its applications by potassium permanganate pre-oxidation [J]. Water Treatment Technology, 2012(S1): 98-100 (in Chinese).
- [11] 钟琼. 电解锰生产废水处理技术的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006.
ZHONG Qiong. Research on Treatment Technology of Electrolytic Manganese Wastewater [D]. Changsha: Hunan University, 2006 (in Chinese).
- [12] 程建国, 林永树, 阳华玲, 等. 石灰絮凝法去除矿坑废水中锰离子的研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(2): 45-48.
CHENG Jianguo, LIN Yongshu, YANG Hualing, *et al.* Removal of Mn ions from mine wastewater by lime flocculation [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(2): 45-48 (in Chinese).
- [13] 王志红, 崔福义, 郑学书, 等. 混凝沉淀中影响除铝效率的因素[J]. 中国给水排水, 2001, 17(10): 5-8.
WANG Zhihong, CUI Fuyi, ZHENG Xueshu, *et al.* Factors affecting the aluminum removal efficiency in the process of coagulation/sedimentation [J]. China Water & Wastewater, 2001, 17(10): 5-8 (in Chinese).

作者简介: 黄婷婷(1988-), 女, 广东惠州人, 大学本科, 工程师, 主要从事净水处理工作。

E-mail: 179529000@qq.com

收稿日期: 2021-12-17

修回日期: 2023-07-16

(编辑: 衣春敏)