

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.19.010

## 某水厂出厂水色度升高应急处理实例

李学荣, 徐琳怡, 夏 炜, 吕腾飞, 施淑婷  
(永康市钱江水务有限公司, 浙江 永康 321300)

**摘 要:** 针对氨氮、锰复合污染的低浊度原水导致出厂水色度升高的问题,通过原因分析、模拟试验,确定出厂水色度升高是由于NaClO投加量增加使得滤后水中 $Mn^{2+}$ 被氧化成 $MnO_2$ 所致。试验结果表明,针对锰引起的色度问题,在保持加氯量不变的条件下,辅助投加0.30 mg/L的 $KMnO_4$ 和4 mg/L的粉末活性炭可有效去除低浊度原水中的锰。根据试验结果进行生产性试验,运行数日后出厂水水质均符合要求。

**关键词:** 锰; 色度; 氨氮; 次氯酸钠; 高锰酸钾; 粉末活性炭

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)19-0064-05

## An Instance of Emergency Handling for Increasing Chroma in Effluent from a Water Treatment Plant

LI Xue-rong, XU Lin-yi, XIA Wei, LÜ Teng-fei, SHI Shu-ting  
(Yongkang Qianjiang Water Affairs Co. Ltd., Yongkang 321300, China)

**Abstract:** Aiming at the issue that the low turbidity raw water contaminated by ammonia nitrogen and manganese resulted in the increase of the chroma of the product water, the cause analysis and simulation test confirmed that the increase in the chroma of the product water was attributed to the oxidation of  $Mn^{2+}$  to  $MnO_2$  in the filtered water due to the elevated dosage of NaClO. To solve the chroma issue resulting from manganese, the manganese in raw water with low turbidity could be effectively removed by adding 0.30 mg/L of  $KMnO_4$  and 4 mg/L of powdered activated carbon while keeping the dosage of NaClO unchanged. Based on the test outcomes, the production test was conducted, and the effluent quality met the requirements after several days of operation.

**Key words:** manganese; chroma; ammonia nitrogen; sodium hypochlorite; potassium permanganate; powdered activated carbon

若原水中锰浓度过高,则会在生产和生活用水中产生许多问题,如引起水色度升高、沉积在输水管网中减小过水断面等;氨氮浓度过高也会带来诸多问题,如氯耗增加、消毒副产物含量升高等。目前应对锰、氨氮超标问题以处理原水中锰或氨氮单一因子的升高为主<sup>[1-6]</sup>。对锰、氨氮复合污染的处理主要针对地下水<sup>[7-9]</sup>,而以常规工艺解决水库水中氨氮、锰复合污染及展现复合污染对水处理措施有所制约的研究尚不多见。

某水厂原水氨氮、锰浓度在10月下旬异常升高,其中氨氮为0.65 mg/L、锰为0.12 mg/L。由于无氯胺消毒工艺经验积累,水厂最初依据折点加氯曲线调整不同工艺段的加氯量,消除氨氮的不良影响。但该措施导致出厂水色度升高,检测发现,滤前和滤后水的色度正常(色度为6度),出厂水色度较高(色度为15度)。

基于此,笔者梳理了出厂水色度升高的原因,再以水处理工艺为依托进行模拟试验,确定 $KMnO_4$ -活

性炭-次氯酸钠联用方法可解决低浊度原水氨氮、锰复合污染对出厂水水质的影响,并指导实际生产,以期解决水质问题。

## 1 材料与方法

### 1.1 水厂现状

某水厂以水库水为原水,水质为Ⅱ~Ⅲ类,其浊度 $<2.00$  NTU、氨氮 $<0.15$  mg/L、锰 $<0.05$  mg/L。该水厂采用混凝-沉淀-过滤-消毒常规处理工艺,工艺流程如图1所示。

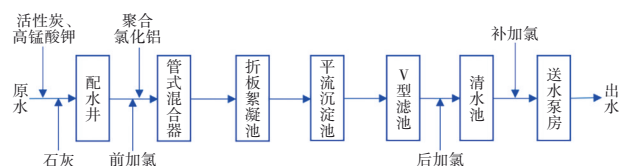


图1 水厂常规工艺流程

Fig.1 Conventional process flow of water treatment plant

水厂配备 $\text{KMnO}_4$ 、粉末活性炭、石灰应急投加装置,应急药剂投加点至混合器的时间为5 min左右。以聚合氯化铝(PAC)为混凝剂、次氯酸钠为消毒剂并且采用多点投加的方式。沉淀池采用平流式。过滤单元采用V型滤池,并以普通石英砂作为滤料。

### 1.2 试验方法

模拟试验:以纯水配制不同浓度的锰溶液及不同浓度的锰、氨氮(0.25 mg/L)共存溶液,再分别加入次氯酸钠(10、25 mg/L),检测溶液色度的变化。同时,加入不同量的次氯酸钠至滤后水中,检测溶液色度的变化。

混凝搅拌试验:采用进厂原水作为试验用水,进行混凝搅拌试验,确定药剂投加量,并将结果用于实际生产。试验过程中, $\text{KMnO}_4$ 、粉末活性炭、次氯酸钠的投加时间以水厂工艺为基础设定,采用滤纸模拟过滤。向原水中加入 $\text{KMnO}_4$ 、活性炭,搅拌速度为150 r/min,搅拌时间为5 min;向原水中同时加入PAC(20 mg/L)、次氯酸钠(20 mg/L),以300 r/min搅拌1 min,再以150 r/min搅拌15 min;静置沉淀60 min;取上清液,并经滤纸过滤。

进厂原水的锰浓度为0.11~0.13 mg/L、氨氮为0.50~0.65 mg/L、色度为18~20度、浊度为0.90~1.50 NTU。试验药剂包括PAC( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为10%)、 $\text{KMnO}_4$ 溶液(含量为1%)、次氯酸钠(有效氯含量为11.1%)、粉末活性炭(碘吸附值为1 000 mg/g)。

### 1.3 检测项目及方法

色度采用铂-钴标准比色法测定;锰采用过硫酸铵分光光度法或甲醛肟分光光度法测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原水锰、氨氮异常升高原因分析

取水库原水进行检测,取水当日水库水面标高为150 m(黄海高程),水厂取水口为140 m。经检测,取水口处原水除氨氮(0.65 mg/L)、锰(0.12 mg/L)升高外,其他指标均符合《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅱ类水标准。推测指标异常的原因,由于气温较高,水体形成温跃层,上、下层水体缺少对流运动,导致溶解氧无法穿越温跃层,下层水体因溶解氧的消耗逐渐形成还原环境。还原环境下,微生物将底部沉积物中的含氮物质转化为氨氮;同时,沉积物中的 $\text{MnO}_2$ 被还原成 $\text{Mn}^{2+}$ ,导致锰被释放;最终水体底部锰、氨氮浓度升高。当发生翻库时,导致中、上层水体氨氮、锰浓度升高,进而引起进厂原水的锰、氨氮浓度升高。

### 2.2 出厂水色度异常升高原因分析

针对出厂水色度升高问题,经系统分析后推测:原水氨氮升高导致氯耗增加,为保证出厂水利用游离氯进行消毒,当滤后水氨氮为0.25 mg/L时,生产线后加氯和补加氯总量由10 mg/L升至24.78 mg/L;同时,原水中锰经工艺单元处理后,滤后水中锰浓度为0.05 mg/L,这导致滤后水中未经净水工艺去除的无色 $\text{Mn}^{2+}$ 被次氯酸钠氧化成黑色 $\text{MnO}_2$ ,进而引起出厂水色度升高。

### 2.3 模拟试验

在相同试验条件下,次氯酸钠投加量对色度的影响如图2所示。从图2(a)可知,在氨氮浓度为0.25 mg/L、次氯酸钠投加量为25 mg/L条件下,溶液色度大幅升高,当锰浓度为0.02 mg/L时,出水色度为7度;当次氯酸钠投加量为10 mg/L时,即使锰浓度为0.10 mg/L,出水色度也符合《生活饮用水卫生标准》规定的出厂水色度 $<15$ 度。取实际生产中的滤后水(氨氮为0.25 mg/L、锰浓度为0.05 mg/L),当次氯酸钠投加量为25 mg/L时,滤后水色度为11度;当投加量为10 mg/L时,滤后水色度 $<5$ 度。从图2(b)可以看出,在相同锰浓度条件下,不含氨氮溶液的色度升高幅度更大。分析原因,氨氮与锰存在竞

争关系,氨氮的存在消耗了有效氯;同时,生成的氯胺氧化性较弱<sup>[10]</sup>,难以氧化 $\text{Mn}^{2+}$ 。

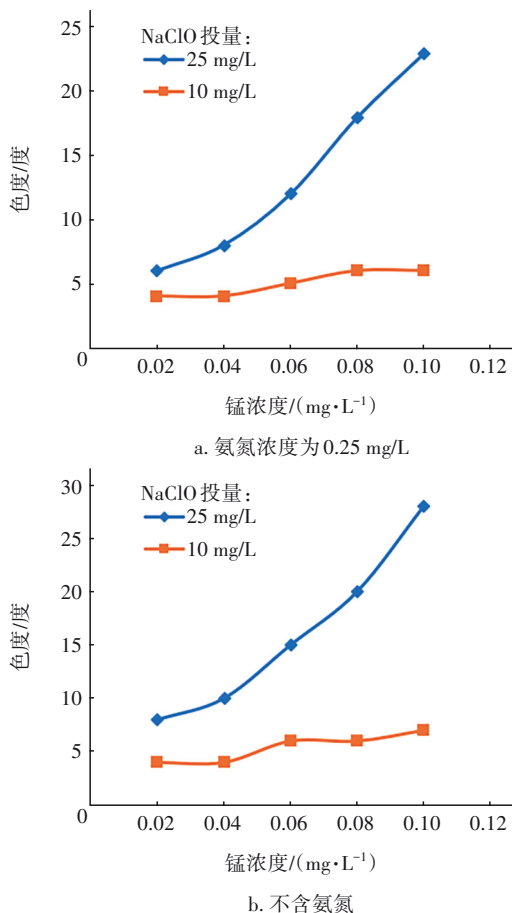


图2 色度与锰浓度的关系

Fig.2 Relationship between manganese concentration and chroma

综上所述,出厂水色度升高是由于消毒剂投加量升高使得滤后水中无色的 $\text{Mn}^{2+}$ 被氧化成 $\text{MnO}_2$ 所致,这一现象与之前的研究相同<sup>[3,11]</sup>。但之前研究的出厂水色度升高是由于 $\text{ClO}_2$ 氧化水中无色 $\text{Mn}^{2+}$ 生成 $\text{MnO}_2$ 导致的,而根据试验结果可知,次氯酸钠投加量增加也会导致出厂水色度升高,因此以 $\text{ClO}_2$ 作为消毒剂的水厂出现出厂水色度升高现象时,选择次氯酸钠作为消毒剂应注意其投量。

为使水质恢复正常,需要确定滤后水(氨氮为0.25 mg/L、锰浓度为0.05 mg/L)加氯量的限值。试验结果表明,为保证出厂水色度 $<5$ 度,应控制次氯酸钠投加量 $\leq 15$  mg/L。依据折点加氯曲线峰点情况,当次氯酸钠投加量为15 mg/L时,总余氯为1.35 mg/L,氯和氨的质量比为6:1,主要为一氯胺,难以氧化滤后水中的锰。值得一提的是,为保证游离氯

的消毒效果,只能降低滤后水的氨氮浓度。

如若难以降低滤后水氨氮浓度,当次氯酸钠投加量为25 mg/L时,应控制锰浓度 $<0.02$  mg/L。目前以过硫酸铵分光光度法检测锰,而该方法最低检测限为0.05 mg/L,无法满足检测精度要求,可改为甲醛肟分光光度法(最低检测限为0.02 mg/L)。

## 2.4 解决方案

此次出厂水色度升高乃是由于含 $\text{Mn}^{2+}$ 的原水经混凝、沉淀、过滤处理后, $\text{Mn}^{2+}$ 未能全部去除,滤后水中无色的 $\text{Mn}^{2+}$ 被NaClO氧化为 $\text{MnO}_2$ 所致。针对此情况,有两种应对方案:①控制加氯量 $\leq 15$  mg/L;②除锰。

在保证出厂水及管网水水质的前提下,结合水厂原水水质及水厂实际净水工艺,目前有3种方案:①提高前加氯除锰和氨氮,优点是除锰、后加氯和补加氯的总量降低至15 mg/L;缺点是药耗增大,药剂难以及时补充,并且反应时间短,锰去除率不理想。②出厂水利用氯胺消毒,优点是总余氯代替游离余氯,可降低加氯量;缺点是没有大量数据及生产试验积累,无法直接套用氯胺消毒工艺模板。③高锰酸钾法除锰,优点是反应快,效果明显;缺点是投加量难以控制,容易进一步恶化出厂水色度,需精细化调整。经比较,决定采取如下措施:①保持目前消毒工艺加氯量不变,以确保出厂水和管网水的消毒效果;②用高锰酸钾法除锰。

## 2.5 混凝搅拌试验

### 2.5.1 $\text{KMnO}_4$ 投加量混凝搅拌试验

在原水浊度为1.04 NTU、pH为7.01、锰浓度为0.12 mg/L、氨氮为0.65 mg/L条件下,当 $\text{KMnO}_4$ 投加量为0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35 mg/L时,滤后水的锰浓度分别为0.10、0.09、0.07、0.07、0.06、0.08 mg/L,色度分别为7、7、8、7、7、8度。可见,随着 $\text{KMnO}_4$ 投加量的增加,对锰的去除率逐渐升高。当 $\text{KMnO}_4$ 投加量为0.30 mg/L时,滤后水锰浓度为0.06 mg/L。即使随后增加聚合氯化铝投加量,滤后水锰浓度仍没有明显改善。推测原因:原水浊度低时,生成的矾花细小,沉降性能差,进而导致 $\text{MnO}_2$ 难以通过混凝沉淀去除。

### 2.5.2 活性炭投加量试验

强化混凝能改善低浊水的混凝效果<sup>[12]</sup>,投加助凝剂是常见的强化混凝方法,可将活性炭作为助凝剂。在原水浊度为1.04 NTU、pH为7.01、锰浓度为



0.12 mg/L、氨氮为0.65 mg/L、 $\text{KMnO}_4$ 投量为0.30 mg/L条件下,当粉末活性炭投加量为1、2、3、4、5、6时,滤后水锰浓度分别为0.03、0.03、0.02、<0.02、0.03、0.06 mg/L,色度分别为<5、<5、<5、<5、<5、8度。可以看出,相较于只投加 $\text{KMnO}_4$ , $\text{KMnO}_4$ 和活性炭联用既降低了滤后水的色度,也降低了锰浓度。当活性炭投加量为4 mg/L时,滤后水锰浓度<0.02 mg/L。推测原因:粉末活性炭不仅可以吸附有机物和金属离子、降低原水色度,还可以增加原水颗粒物浓度,提高颗粒碰撞几率,促进沉降性能良好的矾花形成。

## 2.6 运行效果与制水成本分析

根据上述分析,在实际生产中投加0.30 mg/L的 $\text{KMnO}_4$ 和4 mg/L的粉末活性炭,结果如表1所示。可以看出,在次氯酸钠投加量不变的条件下,补加 $\text{KMnO}_4$ 和粉末活性炭以后,出厂水色度<5度、浊度<0.10 NTU、锰<0.02 mg/L、氨氮<0.02 mg/L。表明 $\text{KMnO}_4$ -活性炭-次氯酸钠联用工艺可应对低浊度原水氨氮和锰升高问题。由于是应急处理,未进行投加量优化研究。

表1 实际运行监测数据

Tab.1 Actual operation monitoring data

时间	锰/(mg·L <sup>-1</sup> )	色度/度	浊度/NTU	氨氮/(mg·L <sup>-1</sup> )
10月24日	0.05	15	0.19	0.02
10月25日	<0.02	<5	0.12	<0.02
10月26日	<0.02	<5	0.05	<0.02
10月27日	<0.02	<5	0.05	<0.02

在原水氨氮和锰复合污染期间,次氯酸钠投量平均增加约为2.5 g/m<sup>3</sup>, $\text{KMnO}_4$ 投加量约为0.30 g/m<sup>3</sup>,粉末活性炭投加量为4 g/m<sup>3</sup>,按当地药剂市场行情计算,运行成本增加0.055元/m<sup>3</sup>。

## 3 结论

① 在应急处理水质突变时,应全面考虑水质指标之间相互制约的关系,不能顾此失彼。当低浊度原水氨氮升高时,处理含锰水体可选用 $\text{KMnO}_4$ -活性炭-次氯酸钠联用工艺。 $\text{KMnO}_4$ 投加量为0.30 mg/L,粉末活性炭投加量为4 mg/L,逐步投加NaClO能够使出厂水水质恢复至色度<5度、浊度<0.10 NTU、锰<0.02 mg/L、氨氮<0.02 mg/L。

② 次氯酸钠投加量过高会导致含锰水体色度升高,当滤后水锰浓度为0.05 mg/L、氨氮为0.25

mg/L时,NaClO投加量应小于15 mg/L。

③  $\text{KMnO}_4$ -活性炭-次氯酸钠联用工艺处理氨氮和锰复合污染原水是可行的,但应进一步优化投加量、合理调整次氯酸钠投加点并寻找活性炭替代品。

## 参考文献:

- [1] 董颖,吴喜军,武宏梅,等.  $\text{KMnO}_4$ 与PAC联用技术在净水厂工艺改造中的应用研究[J]. 安全与环境学报, 2020, 20(5): 1855-1861.  
DONG Ying, WU Xijun, WU Hongmei, et al. Application of  $\text{KMnO}_4$ /PAC technology to process modification of water purifying plants [J]. Journal of Safety and Environment, 2020, 20(5): 1855-1861 (in Chinese).
- [2] 吴雪军,李益飞,许秋海,等. 二氧化氯除锰技术在某县城地表水厂改造中的应用[J]. 中国给水排水, 2018, 34(10): 71-76.  
WU Xuejun, LI Yifei, XU Qiu hai, et al. Application of manganese removal in surface water by chlorine dioxide in the reform of a county waterworks [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(10): 71-76 (in Chinese).
- [3] 杨学光,陈丽琼,刘娟. 饮用水中二氧化氯和高锰酸钾联合除锰应用实例[J]. 净水技术, 2020, 39(5): 175-178.  
YANG Xueguang, CHEN Liqiong, LIU Juan. Application of chlorine dioxide and potassium permanganate on manganese removal in drinking water [J]. Water Purification Technology, 2020, 39(5): 175-178 (in Chinese).
- [4] 马铃,周智勇,胥川,等. 绵阳涪江水源水锰含量超标问题的处理[J]. 供水技术, 2016, 10(2): 40-42, 48.  
MA Ling, ZHOU Zhiyong, XU Chuan, et al. Resolution of the manganese content unfit the standard of Fujiang River water in Mianyang City [J]. Water Technology, 2016, 10(2): 40-42, 48 (in Chinese).
- [5] 汪行波,胡志均,陈士军,等. 自来水厂去除微量锰技术[J]. 净水技术, 2018, 37(S1): 61-63.  
WANG Xingbo, HU Zhijun, CHEN Shijun, et al. Removal of trace manganese from waterworks [J]. Water Purification Technology, 2018, 37(S1): 61-63 (in Chinese).
- [6] 李佳,朱百泉,祝明,等. 折点加氯反应在次氯酸钠消毒中水中的应用[J]. 环境工程报, 2012, 6(11):

- 4069-4073.
- LI Jia, ZHU Baiquan, ZHU Ming, *et al.* Application of break point chlorination in sodium hypochlorite disinfection of reclaimed water [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6 (11): 4069-4073 (in Chinese).
- [7] 赵荣, 黄泽金. 某水厂Fe/Mn/氨氮协同去除及处理效果分析[J]. 水科学与工程, 2018(6): 23-26.
- ZHAO Rong, HUANG Zejin. Simultaneous removal engineering design and processing effects of ammonia nitrogen, iron and manganese from groundwater [J]. Water Sciences and Engineering Technology, 2018(6): 23-26 (in Chinese).
- [8] 汪洋, 黄廷林, 文刚. 地下水中氨氮、铁、锰的同步去除及其相互作用[J]. 中国给水排水, 2014, 30(19): 32-35, 39.
- WANG Yang, HUANG Tinglin, WEN Gang. Simultaneous removal and interaction of ammonia nitrogen, iron and manganese from groundwater [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30 (19): 32-35, 39 (in Chinese).
- [9] 许仕荣, 吴小芳, 黄茂林, 等. NaClO联用 $K_2FeO_4$ 预氧化强化混凝去除锰及氨氮的研究[J]. 安全与环境学报, 2019, 19(4): 1341-1348.
- XU Shirong, WU Xiaofang, HUANG Maolin, *et al.* An approach to the manganese and ammonia-nitrogen removal via the enhanced coagulation by NaClO and  $K_2FeO_4$  pre-oxidation [J]. Journal of Safety and Environment, 2019, 19 (4): 1341-1348(in Chinese).
- [10] 刘昭, 徐向前, 王思斌, 等. 含氯预氧化剂与碳材料联用去除饮用水中高浓度锰[J]. 中国给水排水, 2021, 37 (21): 19-25.
- LIU Zhao, XU Xiangqian, WANG Sibin, *et al.* Combination of chlorine-containing pre-oxidants and carbon materials to remove high concentration of manganese from drinking water source: synergistic effect and mechanism [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37 (21): 19-25 (in Chinese).
- [11] 许谦. 某水厂出厂水锰超标应急处理案例[J]. 净水技术, 2020, 39 (6): 173-174.
- XU Qian. An emergency treatment case of manganese exceeding in water treatment plant [J]. Water Purification Technology, 2020, 39 (6): 173-174 (in Chinese).
- [12] 王志红, 植许鋈, 李炳萱, 等.  $KMnO_4$ 强化混凝耦合超滤去除湖库水中共存铁锰藻[J]. 中国给水排水, 2022, 38(5): 1-8.
- WANG Zhihong, ZHI Xujun, LI Bingxuan, *et al.* Potassium permanganate pre-oxidation enhanced coagulation coupled with ultrafiltration to remove co-existed iron, manganese and algae in lakes and reservoirs in South China [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(5): 1-8 (in Chinese).

作者简介: 李学荣(1990—), 男, 山东德州人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为水质化验与水处理工艺。

E-mail: 1048780768@qq.com

收稿日期: 2022-03-15

修回日期: 2022-04-10

(编辑: 任莹莹)

珍惜水, 爱护水, 以水促和平