

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.23.007

# 净水厂全流程工艺去除水中锰离子的综合评价

冉 刚, 谢 康, 赵晓勇, 蒋 伟

(成都环境集团 成都市自来水有限责任公司, 四川 成都 610031)

**摘 要:** 针对净水厂进水锰离子浓度偏高问题,通过实际运行数据分析了全流程工艺的除锰效果。结果显示,当预氧化混凝阶段氧化剂投加量为7 mg/L、混凝剂投加量为22 mg/L时,在2020年进水锰离子浓度较高条件下,对锰离子的平均去除率为45%,但出水锰离子浓度仍高达0.07 mg/L;石英砂过滤阶段的工艺运行参数与国家推荐的经验值和理论值较为接近。实际处理效果表明,当进水锰离子浓度为0.093 mg/L时,去除率为85.4%;当进水锰离子浓度为0.172 mg/L时,净水厂全流程工艺对锰离子的去除率最高为93.03%。

**关键词:** 净水厂; 全流程工艺; 除锰; 石英砂; 预氧化; 混凝

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)23-0043-06

## Comprehensive Evaluation of Manganese Ion Removal from Water in the Whole Process of Water Purification Plant

RAN Gang, XIE Kang, ZHAO Xiao-yong, JIANG Wei

(Chengdu Municipal Waterworks Co. Ltd., Chengdu Environment Investment Group Co. Ltd.,  
Chengdu 610031, China)

**Abstract:** To solve the problem of high manganese ion concentration in the influent of water purification plants, the performance of manganese removal in the whole process was analyzed by actual operation data. When the oxidant and coagulant dosages were 7 mg/L and 22 mg/L in the pre-oxidation coagulation stage, the average removal rate of manganese ion was 45% under the condition of high manganese ion concentration in influent in 2020. However, the manganese ion concentration in effluent was still as high as 0.07 mg/L. The operating parameters of quartz sand filtration were close to the empirical and theoretical values recommended by the nation. When the influent manganese ion concentration was 0.093 mg/L, its actual removal rate was still as high as 85.4%. The highest removal rate of manganese ion of 93.03% in the whole process of the water purification plant was obtained when the influent manganese ion concentration was 0.172 mg/L.

**Key words:** water purification plant; the whole process; manganese removal; quartz sand; pre-oxidation; coagulation

锰离子以盐类化合物的形式广泛存在于岩石和天然矿物中,在人类活动(采矿、冶金、加工等)、长期

生物化学反应侵蚀和水力冲刷的综合作用下,大量锰离子会释放至地表水或地下水中造成锰含量激

基金项目: 成都环境投资集团有限公司科研攻关专项计划项目(0426KY020010)

通信作者: 赵晓勇 E-mail: mrzhao@vip.126.com

增。值得注意的是,地表水体含有的锰离子进入水库后,在重力作用下迁移富集并沉降至水库底层,且在地形、气候、水文条件等因素的影响下,水库易发生分层现象,从而形成不同厚度的温跃层,阻碍下层溶解氧传递,导致水库底层低价锰离子难以自然氧化成高价锰而沉淀去除<sup>[1]</sup>。为了清除底部淤泥,水库需定期进行排水冲砂活动,在水库冲砂周期内易导致下游水域锰离子浓度急剧增加,甚至超过《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定的锰离子浓度限值。

近年来,某净水厂在上游水库冲砂活动影响下原水水质恶化,锰离子浓度多次超标。过量锰离子易污染水体,且会对人体神经系统造成强破坏性,如果不妥善处置,将严重危害人类身体健康<sup>[2]</sup>。众多学者针对这一问题从多角度开展了除锰研究,其中接触氧化法是一种高效、简单、易控制的处理方法。1979年,在总结前人经验的基础上,李圭白<sup>[3]</sup>首次提出了 $\text{MnO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 催化除锰理论,表明在溶解后的氧化作用下,锰砂可以催化水中二价锰离子转化为高价锰化合物,新生成的化合物反作用于二价锰离子,使接触催化除锰反应可以持续发生自催化。接着,李圭白<sup>[4]</sup>完善了 $\text{MnO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 催化除锰理论,并在此基础上提出了“锰质活性滤膜”理论,即附着于滤料表面的锰化合物形成了一层氧化膜,可以高效去除锰离子。魏献诚等<sup>[5]</sup>对净水厂石英砂滤料进行了原位改造,探究了除锰效果,发现改性石英砂的锰离子去除率可达80%。袁雅姝等<sup>[6]</sup>发现,除锰滤池经过调试后能够稳定去除锰离子。随着除锰相关研究的开展,科研人员另辟蹊径采用了试剂氧化法去除锰离子,包括次氯酸钠<sup>[7]</sup>、高锰酸钾<sup>[8]</sup>和臭氧氧化法<sup>[9]</sup>。高锰酸钾氧化除锰效果显著,但易使水体色度增加,臭氧氧化法具有一定的除锰效果,但存在成本较高且较难控制药剂消耗量等问题。此外,对于生物法除锰的研究已有多年,并取得了较好的成效,但未能应用于工程实践,且尚未构建完善的工程化应用体系。

目前,科研人员常采用联合接触氧化的试剂法来去除水中锰离子,包括高锰酸钾、臭氧、二氧化氯和次氯酸钠等强氧化剂和以锰砂、石英砂、河砂为滤料形成的锰质活性滤膜,两者均具有高效的除锰能力。而该净水厂采用的常规处理工艺(混凝、沉淀、过滤、消毒)中同时具有液氯试剂氧化和石英砂

锰质活性滤膜接触氧化能力。因此,有必要深入探究净水厂液氯氧化和石英砂锰质活性滤膜的除锰性能,以保障出水锰离子浓度达到相关国家标准。

## 1 材料与方法

### 1.1 净水厂工艺概述

水样来源于中国西南某大型净水厂。该水厂于2013年建成并投入运行,采用了混凝(聚合氯化铝)、沉淀、过滤(石英砂)和消毒(液氯)等常规水处理工艺(见图1),处理规模为 $100 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

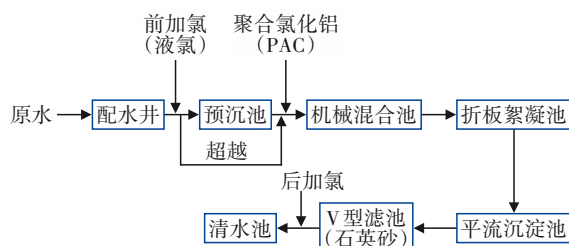


图1 净水厂工艺流程

Fig.1 Flow chart of water purification plant

预氧化协同混凝体系:主要包括前加氯(预沉池)、混凝(机械混合池和折板絮凝池)、沉淀过程。原水中二价锰离子进入净水厂后,在液氯的氧化作用下转化为溶解性较差的高价态锰,并在混凝作用下以絮体内核形式被去除。

石英砂过滤体系:该体系的滤料大小均匀,粒径为0.9~1.2 mm,滤层厚度为1.2 m。沉淀出水中,残余锰离子在石英砂吸附和接触氧化的双重作用下被进一步去除。

### 1.2 样品的收集与分析

全过程样品采集:采集的样品包括取水站进水、净水厂配水井出水、沉淀池出水和滤池出水。样品收集后置至4℃环境中低温酸化保存。取水站进水pH为8.15、浊度为70 NTU、碱度为121 mg/L、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 为1.74 mg/L、氨氮为0.02 mg/L。

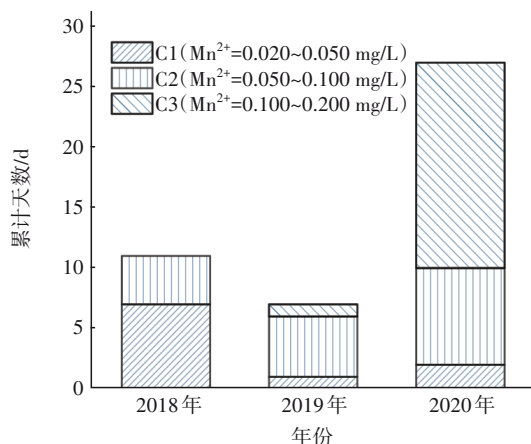
锰离子测试分析:将水样经0.45 μm滤膜过滤并使用二级反渗透水稀释至一定倍数后,采用过硫酸铵分光光度法进行测定。

## 2 结果与讨论

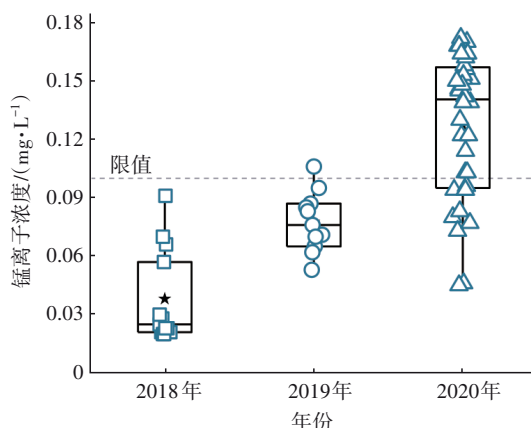
### 2.1 原水锰离子浓度的变化

为探究水库冲砂周期内原水锰离子的时间分布和浓度变化情况,统计了2018年—2020年净水厂原水中锰离子浓度和时间数据(鉴于在较长时间段内,原水锰离子浓度均低于0.020 mg/L,本次仅统计

了  $\text{Mn}^{2+}$  浓度  $>0.020 \text{ mg/L}$  的分布情况),结果如图2所示。



a. 锰离子时间分布情况



b. 锰离子浓度变化情况

图2 水中锰离子时间分布和浓度变化情况

Fig.2 Time distribution and change of manganese ion concentration in water

从图2(a)可以看出,2018年和2019年  $\text{Mn}^{2+}$  浓度  $>0.020 \text{ mg/L}$  的累计天数分别为11、7 d;至2020年,累计天数则激增至27 d。另外,锰离子为高浓度 ( $\text{Mn}^{2+} \geq 0.050 \text{ mg/L}$ ) 的累计天数均随着时间的推移呈现逐年增加的趋势。如,2018年C2的累计天数仅为4 d,C3为0;自2019年开始,高浓度  $\text{Mn}^{2+}$  的持续时间急剧增加,C2、C3的累计天数分别由5和1 d猛增至2020年的8和17 d。与此同时,相对于2018年,C1的累计时间则表现出下降的趋势,连续两年分别降至1和2 d。这可能是因为如下几点原因:①取水站上游河流区域人类采矿活动加剧导致固化锰持续流失;②上游区域含有的锰石岩持续受到生物化学和水力侵蚀,进一步导致锰离子浓度上升;③上游区域水库冲砂活动频繁,加剧了锰离子的

迁移。

从图2(b)可以看出,2018年,异常锰离子浓度范围仅处于  $0.020 \sim 0.091 \text{ mg/L}$  之间,超标率为0。2019年和2020年,水源水中锰离子浓度出现了不同,  $\text{Mn}^{2+}$  分布范围分别为  $0.053 \sim 0.106$  和  $0.045 \sim 0.172 \text{ mg/L}$ ,超标率分别为9.09%和73.53%,表明净水厂原水中锰浓度正逐年快速增加。

## 2.2 预氧化混凝体系的影响因素和去除效果

### 2.2.1 预氧化混凝体系运行参数

鉴于实际工程应用受到的影响因素较多,各实际运行参数指标均略大于理论值,为探究预氧化混凝除锰的优化运行条件,筛选了文献[10]中进水锰浓度略高于实际值的理论运行参数(理论进水锰离子浓度为  $0.2 \text{ mg/L}$ ,实际进水锰离子浓度为  $0.172 \text{ mg/L}$ ),并与净水厂的实际值进行了比较,结果如图3所示。

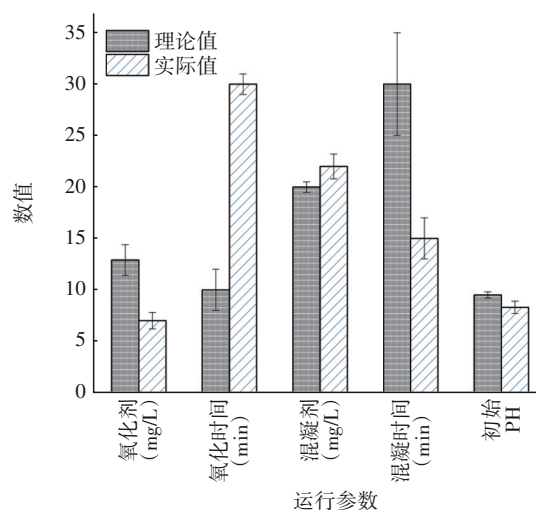


图3 预氧化混凝体系运行参数对比

Fig.3 Comparison of operating parameters of pre-oxidation coagulation system

从图3可以看出,预氧化阶段,在初始锰离子浓度为  $0.2 \text{ mg/L}$  的条件下,氧化剂的模拟运行用量显著高于实际值,理论氧化剂投量为  $12.9 \text{ mg/L}$ ,实际用量为  $7 \text{ mg/L}$ ,主要原因是模拟试验以追求最优去除率为目标,故投量偏高,而净水厂则需综合分析滤前和滤后余氯含量,确保出水水质符合标准要求;氧化时间方面则呈现出实际耗时长趋势(理论值为  $10 \text{ min}$ ,实际值为  $30 \text{ min}$ ),这是因为实际处理中需预留足够的氧化时间以同步去除原水中存在的有机物。混凝阶段,由于原水中污染物浓度接



近,故混凝剂投加量差别较小,混凝时间则表现为实际用时短的趋势,这是受到了水处理工艺参数的影响。

### 2.2.2 锰离子在预氧化混凝体系中的去除效果

鉴于预氧化混凝阶段的试验条件与实际应用情况存在明显差异,为探究实际应用中的除锰效果,分析了净水厂预氧化(液氯)混凝阶段对水中锰离子的去除效果,结果如图4所示。可以发现,平均进水锰离子浓度逐年增加,但在该体系的作用下出水锰离子浓度仍表现出明显的下降趋势,平均去除率和削减量由2018年的37.7%、0.016 mg/L提升至2020年的45%、0.05 mg/L。分析原因,一方面在氧化还原作用下锰离子化合态发生转变(低价态转化为高价态),水体中的锰离子溶解性大幅降低进而析出;另一方面,在混凝剂(PAC)的作用下,胶体、溶解性有机物和悬浮物质以析出的高价锰离子为核心不断凝聚并最终沉淀。同时,值得注意的是,在进水锰离子浓度较高的2020年,出水浓度也超过往年平均水平,达到了0.07 mg/L,这印证了净水厂预氧化混凝体系在除锰方面仍具有一定的局限性。

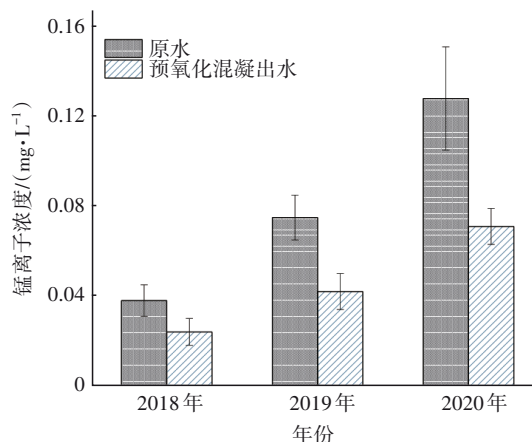


图4 预氧化混凝体系对锰离子的去除效果

Fig.4 Removal effect of manganese ion by pre-oxidation coagulation system

### 2.3 石英砂过滤体系的影响因素和去除效果

#### 2.3.1 石英砂过滤体系的运行参数

20世纪70年代,以李圭白为代表的研究者发现,以锰砂或石英砂为滤料的滤池可以有效发挥除锰作用,能够显著去除水中锰离子且出水水质达到国家相关标准。经过大量研究和技术完善后,除锰滤池在我国逐渐推广应用,至今已取得了丰富的滤池除锰经验。为此,住房和城乡建设部统计了除锰

滤池的最佳运行条件,并列入《室外给水设计标准》(GB 50013—2018)中,以期除锰滤池的稳定运行提供借鉴。以石英砂滤料为例,滤料粒径分布为0.5~1.2 mm,冲洗方式宜采用水冲洗,冲洗强度设置在10~15 L/(m<sup>2</sup>·s),冲洗时间需大于7 min,膨胀率为30%~40%。

此外,为进一步分析已有研究成果中关于除锰滤池优化运行条件的具体情况,本次统计了相关成果<sup>[11-13]</sup>,整理了滤料(粒径、滤层厚度、成熟周期)、水质(初始pH、溶解氧、初始Mn<sup>2+</sup>浓度)、水力条件(滤速、水冲洗强度)三类影响因素,并与净水厂的运行参数进行对比,结果如图5所示。

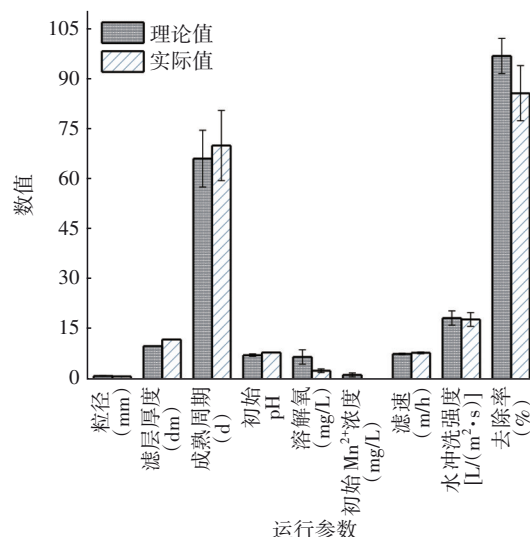


图5 石英砂过滤的运行参数对比

Fig.5 Comparison of operating parameters of quartz sand filter

从图5可以看出,理论条件下,多位科研人员对滤料的参数需求较为接近,粒径、滤层厚度分别为1.0 mm、10 dm,活性滤膜成熟周期约为66 d,这是因为此粒径适合锰离子的吸附,滤层厚度为10 dm则可以满足进行铁锰离子分层分布和锰离子浓度梯度变化的相关研究,且在此环境下活性滤膜成熟周期一般较为固定。适宜的水体环境是滤料高效发挥除锰能力的有力保障,统计发现,初始pH、溶解氧是重要的影响因素,在初始pH为7.3、溶解氧浓度为6.76 mg/L的条件下,可以达到较好的除锰效果(在初始锰离子平均浓度为1.4 mg/L条件下,平均去除率达到了96.78%),这是因为适宜的酸碱性有利于锰离子的价态转化,适宜的溶解氧浓度则保

证了接触氧化过程的持续性。此外,适宜的水力条件也充分保证了滤料的除锰能力。统计结果表明,滤速、水冲洗强度的最优运行条件分别为7.68 m/h和18.4 L/(m<sup>2</sup>·s)。这是由于在此条件下有利于滤膜的稳定成型,且已吸附成型的滤膜不易受到水力冲击而遭受破坏。

从净水厂滤池运行的经验参数来看,粒径为0.95 mm、滤速为8 m/h、水冲洗强度为18 L/(m<sup>2</sup>·s)、成熟周期为70 d与理论最优值较为接近,厚度设置为12 dm、初始pH为8.12满足理论要求,有力促使滤池能够完全发挥除锰能力并达到较好的去除效果。而由于进水初始锰离子浓度最高仅为0.172 mg/L,在无曝气装置存在的条件下,低溶解氧浓度(2.65 mg/L)对除锰效果影响甚微。

### 2.3.2 锰离子在石英砂过滤体系中的去除效果

石英砂滤池的除锰效果如图6所示。可以看出,2018年—2020年,滤池进水中锰离子浓度不断增加,最高可达0.093 mg/L,但滤后出水浓度始终处于较低水平。三年来,对锰离子的去除率从55%逐年增加至85.4%,这是因为长期使用过程中,石英砂表面会积累大量锰氧化物,当积累至一定量时形成了稳定的锰质活性滤膜,石英砂去除锰离子的能力逐渐增强,由此具备了卓越的去除效果。同时还可以发现,进水锰离子浓度的增加并未影响最终出水水质,这从侧面证明了在实际应用中以石英砂为滤料的滤池具备较强的除锰能力。

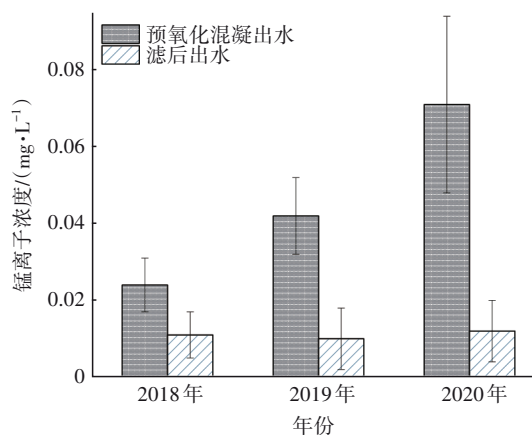


图6 石英砂滤池的除锰效果

Fig.6 Manganese removal effect of quartz sand filter

### 2.4 全流程工艺对锰离子的去除效果

将净水厂全流程工艺分为两个阶段,即预氧化混凝阶段和石英砂过滤阶段。预氧化混凝阶段,锰

离子能得到一定去除,但去除效果有限,平均去除率仅为45%。石英砂过滤阶段,锰离子能得到高效去除,当进水锰离子浓度为0.093 mg/L时,仍具有较好的去除效果,去除率达到了85.4%。当二者联合去除锰离子时,最高去除率达到了93.03%,表明预氧化混凝联合石英砂除锰体系能在净水厂进水锰离子浓度达到0.172 mg/L时表现出较强的去除能力,且液氯和石英砂过滤是除锰的核心。

### 3 结论

2018年—2020年,净水厂上游水质恶化,水中锰离子浓度逐年快速增加,预氧化混凝体系的运行环境虽然较理论值有明显的差异,但仍具有一定的除锰效果,平均去除率可达45%,净削减量为0.05 mg/L,此阶段出水锰离子进入石英砂滤池后被进一步去除。石英砂过滤体系的运行参数符合理论最优参数和经验条件要求,具备卓越的除锰能力,当2020年进水锰离子浓度较高时,平均去除率达到了85.4%,总去除率为93.03%,出水合格率为100%。

### 参考文献:

- [1] 史建超. 分层型水源水库水质变化特征与水质原位改善技术研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2016.  
SHI Jianchao. Variation of Water Quality and the In-situ Water Quality Improvement of a Stratified, Source Water Reservoir [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2016(in Chinese).
- [2] 王积伟, 周长波, 杜兵, 等. 电解锰渣无害化处理技术[J]. 环境工程学报, 2014, 8(1): 329-333.  
WANG Jiwei, ZHOU Changbo, DU Bing, et al. Harmless treatment technology of manganese slag [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(1): 329-333 (in Chinese).
- [3] 李圭白. 关于用自然形成的锰砂除锰的研究[J]. 哈尔滨建筑工程学院学报, 1979(1):60-65.  
LI Guibai. Research on the removal of manganese with naturally occurring manganese sand [J]. Journal of Harbin Institute of Architecture and Engineering, 1979(1):60-65(in Chinese).
- [4] 李圭白. 空气接触氧化法除锰[J]. 建筑技术通讯, 1980(1): 26-29.  
LI Guibai. Manganese removal by air contact oxidation [J]. Building Technology Newsletter, 1980(1): 26-29 (in Chinese).
- [5] 魏献诚, 黄廷林, 程亚, 等. 催化氧化除氨氮/锰技术

- 在滤池改造中的应用研究[J]. 中国环境科学, 2021, 41(3):1132-1139.
- WEI Xiancheng, HUANG Tinglin, CHENG Ya, *et al.* Investigation of application of catalytic oxidation to removal of ammonia/manganese technology in the transformation of production filter [J]. China Environmental Science, 2021, 41 (3) : 1132-1139 (in Chinese).
- [6] 袁雅姝, 陈正洋, 傅金祥, 等. 地下水源除铁锰滤池调试运行实践及思考 [J]. 中国给水排水, 2020, 36 (15): 35-40.
- YUAN Yashu, CHEN Zhengyang, FU Jinxiang, *et al.* Practice and consideration of commissioning and operation of iron and manganese removal filter treating groundwater in Liaozhong District of Shenyang City [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36 (15) : 35-40 (in Chinese).
- [7] 王慧文, 陈卫, 陶辉. 预氧化/超滤组合除锰工艺的膜污染特性[J]. 中国给水排水, 2020, 36(9): 22-26.
- WANG Huiwen, CHEN Wei, TAO Hui. Membrane fouling characteristics of pre-oxidation/ultrafiltration combined process for manganese removal [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36 (9) : 22-26 (in Chinese).
- [8] 孙成超, 杨海洋, 梁恒, 等. 高锰酸钾与接触氧化协同除锰及硬度对除锰效果的影响[J]. 环境科学学报, 2020, 40(10): 3674-3679.
- SUN Chengchao, YANG Haiyang, LIANG Heng, *et al.* Potassium permanganate combined contact oxidation filter: effect of hardness on start-up and manganese removal [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40 (10): 3674-3679 (in Chinese).
- [9] 朱洁, 张东, 陈洪斌, 等. 微污染源臭氧预氧化的生产性应用与生物风险探讨[J]. 给水排水, 2011, 37 (2):13-19.
- ZHU Jie, ZHANG Dong, CHEN Hongbin, *et al.* Full-scale application and biological risk study on pre-ozonation for micro-polluted water [J]. Water & Wastewater Engineering, 2011, 37 (2) : 13-19 (in Chinese).
- [10] MCALPIN J G, STICH T A, CASEY W H, *et al.* Comparison of cobalt and manganese in the chemistry of water oxidation [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2012, 256 (21/22) : 2445-2452.
- [11] TOBIASON J E, BAZILIO A, GOODWILL J, *et al.* Manganese removal from drinking water sources [J]. Current Pollution Reports, 2016, 2(3):168-177.
- [12] MICHEL M M, RECEK L, PAPCIK D, *et al.* Mineral materials coated with and consisting of  $MnO_x$ -characteristics and application of filter media for groundwater treatment: a review [J]. Materials, 2020, 13(10):2232.
- [13] 李圭白, 杨海洋, 仲琳, 等. 锰质滤膜活性对接触氧化除锰及除氨氮效能的影响[J]. 中国给水排水, 2020, 36(21): 1-6.
- LI Guibai, YANG Haiyang, ZHONG Lin, *et al.* Effect of manganese oxides film activity on removal efficiencies of manganese and ammonia nitrogen by contact oxidation [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(21):1-6 (in Chinese).

作者简介:冉刚(1994-),男,四川达州人,硕士,主要从事市政工程管理方面的工作。

E-mail:1262431949@qq.com

收稿日期:2022-01-24

修回日期:2022-07-13

(编辑:任莹莹)

环境就是民生,青山就是美丽,蓝天也是幸福