(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103466824 A
(43)申请公布日 2013.12.25

(21)申请号 201210465028.3

(22)申请日 2012.11.16

(71)申请人 深圳信息职业技术学院
地址 518029 广东省深圳市龙岗区龙翔大道2188号

(72)发明人 冉治霖 沙苗苗 李绍峰 贺小凤 李霄

(74)专利代理机构 深圳中一专利商标事务所 44237
代理人 张全文

(51)Int.Cl.
C02F 9/04(2006.01)

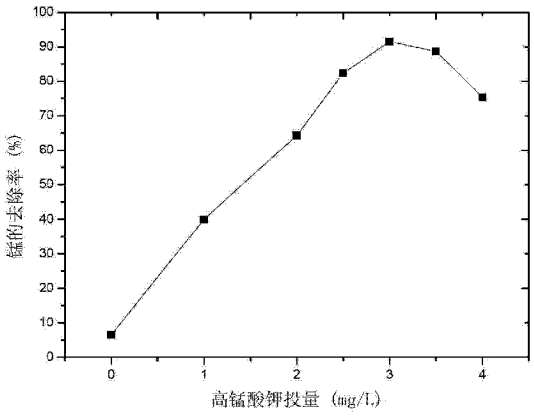
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法

(57)摘要

本发明提供了一种供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法，包括采用高锰酸钾氧化处理同时耦合使用其他氧化处理对突发锰污染水源进行净化的步骤；其中，在所述高锰酸钾氧化处理中，高锰酸钾投放量为突发锰污染水源中的Mn^{2+}质量浓度的1~3倍。本发明供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法采用高锰酸钾氧化处理和其他氧化处理相结合，能高效的除去突发锰污染水源中的锰，即将水源中的溶解态的Mn^{2+}高效氧化为不溶性的MnO_2固体，然后通过水厂后续混凝沉淀过滤工艺单元分离去除，尤其适用于锰超标倍数较大的突发污染。



CN 103466824 A

1. 一种供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法，包括采用高锰酸钾氧化处理同时耦合使用其他氧化处理对突发锰污染水源进行净化的步骤；其中，在所述高锰酸钾氧化处理中，高锰酸钾投放量为突发锰污染水源中的 Mn^{2+} 质量浓度的 1~3 倍。

2. 根据权利要求 1 所述的供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法，其特征在于：所述高锰酸钾投放量为突发锰污染水源中的 Mn^{2+} 质量浓度的 1.5~2 倍。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法，其特征在于：所述高锰酸钾投放位置为供水厂的取水泵站吸水井、稳流井、混合反应池或取水泵站到混合反应池之间连接管渠的任一处。

4. 根据权利要求 1 所述的供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法，其特征在于：所述其他氧化处理为曝气氧化处理或 / 和氯气氧化处理。

5. 根据权利要求 4 所述的供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法，其特征在于：所述曝气氧化处理的曝气气水比为 0.1~10 :1。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法，其特征在于：所述曝气氧化处理的曝气点设在供水厂的取水泵站吸水井、稳流井或 / 和混合反应池。

7. 根据权利要求 4 或 5 所述的供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法，其特征在于：所述曝气处理所使用的曝气装置为鼓风机或空气压缩机和与鼓风机或空气压缩机连接的穿孔管或曝气头。

8. 根据权利要求 4 所述的供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法，其特征在于：所述氯气氧化处理中氯气通入量为溶解在突发锰污染水源中氯气的量为 1 ～ 10mg/L。

9. 根据权利要求 4 所述的供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法，其特征在于：所述氯气氧化处理中氯气通入量为溶解在突发锰污染水源中氯气的量为 2 ～ 5mg/L。

10. 根据权利要求 4、8、9 任一项所述的供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法，其特征在于：所述氯气氧化处理中氯气通入位置为供水厂的取水泵站吸水井、稳流井、混合反应池或取水泵站到混合反应池之间连接管渠的任一处。

一种供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于污水处理技术领域，具体地说是一种供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法。

背景技术

[0002] 城市饮用水源突发锰污染或季节性锰超标时有发生，严重威胁城市饮用水供水安全。2011 年 7 月 21 日，四川阿坝藏族自治州松藩县小河乡境内大雨倾盆，泥石流冲回四川岷江电解锰厂渣场挡坝造成涪江锰污染事件。绵阳市饮用水源地锰含量检测值一度高达 1.89mg/L。后果非常严重，下游 12 个水厂均受影响，预计影响供水人口 280 万。

[0003] 地下水中的锰，通常是由于岩石中矿物中锰的氧化物、硫化物、碳酸盐、硅酸盐溶于水所致。以地下水为水源，铁锰超标的地区，通常采用自然氧化或接触氧化工艺处理。而地表水中锰污染的主要来源：

[0004] （1）工业废水排放。如矿山开采中酸性采矿废水能使岩石中的锰等金属离子迅速溶解，电解锰工业冲洗液中含有大量的锰及其他重金属离子，这些工业废水的排放可能会造成河流等水源污染；

[0005] （2）水库或湖泊锰含量季节性超标。某些水库或湖泊，由于周围土壤中锰含量较高，水底积泥中存在大量的锰。

[0006] 在溶解氧较高情况下，Mn 能以 MnO_2 固体形式存在。但夏季水体温度升高，水中藻类等富有生物分解消耗大量水中溶解氧，造成水底水层缺氧。在此种情况下，积泥中大量锰被还原成二价锰，溶解于水。从而使源水呈季节性锰含量升高，一般在夏季。以地表水为水源的供水厂，处理工艺一般为“混凝 - 沉淀 - 过滤 - 消毒”常规工艺，基本上对锰没有去除效果，一般去除率仅为 35% 以下。在《生活饮用水卫生标准》（GB5749-2006）中规定锰指标为 0.1mg/L。水源锰超标后，若不采取处理措施，在滤后加氯消毒时，二价锰会被氯氧化为二氧化锰，水体呈棕褐色，造成出水色度超标，水并有涩味。

[0007] 当水源突发锰污染时，目前供水厂一般处理方法包括以下几种：

[0008] （1）曝气氧化

[0009] 曝气氧化即是向锰污染的水源中曝气将 Mn^{2+} 转化为不溶性的 MnO_2，通过后续沉淀过滤等工艺去除。但是由于曝气氧化法所需要的 pH 值较高（pH 9.5 以上），而地表水一般 pH 值范围为 7.0~8.0，在此 pH7.0~8.0 范围内，曝气氧化氧化速率很低。因此，在地表水锰污染应急处理中基本上不使用，一般用于地下水除铁除锰。

[0010] （2）氯气氧化，其具体处理工艺流程如图 1 所示。

[0011] 氯气是比氧更强的氧化剂，当 pH 大于 5.0 时，氯可以迅速的将二价锰氧化为 MnO_2，经后续混凝沉淀过滤工艺去除。

[0012] 该氯气氧化法在锰污染应急处理中有所采用，但氯与二价锰反应速度缓慢，所需反应时间较长，而且氯气与水中有机物反应，实际加氯量较大，投氯量较大时并有氯化消毒副产物超标的风险。氯气氧化法仅适用于超标倍数较低的锰污染（$Mn^{2+} \leqslant 0.5mg/L$），对 Mn^{2+}

＞ 0.5mg/L 的污染，处理能力有限。除此之外，加氯设备复杂，只能是已有预氯化工艺的水厂可考虑使用，因此，该方法还存在使用受水厂实际处理条件的限制。

[0013] （3）高锰酸钾氧化

[0014] 高锰酸钾是一种强氧化剂，高锰酸钾可将二价锰氧化为不溶的二氧化锰，本身被还原成为二氧化锰。高锰酸钾氧化水中二价锰的反应很快，一般可在数分钟内完成。氧化生成的固相二氧化锰可以通过沉淀，过滤等工艺去除。但是在实际处理过程中中发现，只有当锰超标 10 倍以下时（≤ 1mg/L），效果较好，但锰污染超标很大时，且原水锰浓度变化较大，这种情况下高锰酸钾投量很难控制。投量不足时，氧化效果不好，投量过量时，反而会增加锰的含量。

发明内容

[0015] 本发明的目的在于克服现有技术的上述不足，提供一种高效的供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法。

[0016] 为了实现上述发明目的，本发明技术方案如下：

[0017] 一种供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法，包括采用高锰酸钾氧化处理同时耦合使用其他氧化处理对突发锰污染水源进行净化的步骤；其中，在所述高锰酸钾氧化处理中，高锰酸钾投放量为突发锰污染水源中的 Mn^{2+} 质量浓度的 1~3 倍。

[0018] 本发明供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法采用高锰酸钾氧化处理和其他氧化处理相结合，能高效的除去突发锰污染水源中的锰，即将水源中的溶解态的 Mn^{2+} 高效氧化为不溶性的 MnO_2 固体，然后通过水厂后续混凝沉淀过滤工艺单元分离去除，尤其适用于锰超标倍数较大的突发污染。同时有效解决了现有单独曝气、氯气氧化处理的速率慢，效率低，氯气投量大时产生氯化消毒副产物的问题；解决了单独高锰酸钾氧化中高锰酸钾投量难以控制，投量过大时带来锰的二次污染的问题，确保在突发锰污染时城市饮用水供水安全。

附图说明

[0019] 图 1 供水厂常规水处理工艺流程图；

[0020] 图 2 对比例 3 单独采用预氯化时氯气投加量对水中锰的去除率的影响；

[0021] 图 3 对比例 4 单独采用高锰酸钾预氧化时高锰酸钾投加量对水中锰的去除率的影响。

具体实施方式

[0022] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明作进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0023] 本发明实施例提供了一种高效的供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法。该方法包括采用高锰酸钾氧化处理同时耦合使用其他氧化处理对突发锰污染水源进行净化的步骤；其中，在所述高锰酸钾氧化处理中，高锰酸钾投放量为突发锰污染水源中的 Mn^{2+} 质量浓度的 1~3 倍。

[0024] 具体地，该供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法可以按照图 1 所示的现有流程的基础上进行处理：

[0025] 供水厂将经突发锰污染水源从取水头处依次送至吸水井、取水泵站、稳流井，然后依次经过混合反应池处理，在吸水井至混合反应池处理的任一环节还含有高锰酸钾氧化处理同时耦合使用其他氧化处理，待处理完毕后的水源接着进行絮凝反应池处理、沉淀池处理、滤池处理，将滤池处理后的清水送至清水池，最后通过送水泵站将清水送至各用户。

[0026] 其中，该混合反应池处理、絮凝反应池处理、沉淀池处理、滤池处理按照现有方法处理即可。

[0027] 在该高锰酸钾氧化处理中，高锰酸钾与突发锰污染水源中 Mn^{2+} 发生氧化反应，以 Mn^{2+} 转化成 Mn^{4+}，形成 MnO_2 沉淀，实现降低水源中 Mn 的含量净化水源的目的，反应式如下为：

[0028] $3Mn^{2+}+2KMnO_4+2H_2O=5MnO_2\downarrow+2K^++4H^+$

[0029] 在实际处理过程中，突发锰污染水源的在被锰污染的同时，其 pH 或微酸性或弱碱性溶液中，此时还伴随有少量如下反应：

[0030] $MnO_4^-+2H_2O+3e=4OH^-+MnO_2\downarrow$ E=0.588V

[0031] 该高锰酸钾氧化处理所用的高锰酸钾投放位置可设置在取水泵站吸水井、稳流井、混合反应池或取水泵站到混合反应池之间连接管渠的任一处。在该高锰酸钾氧化点通入的高锰酸钾投放量与原水中 Mn^{2+} 质量浓度呈线性相关，优选为突发锰污染水源中的 Mn^{2+} 质量浓度的 1 ～ 3 倍，如投放后，高锰酸钾在源水中的浓度为 0.2 ～ 5mg/L。更优选的，高锰酸钾投放量突发锰污染水源中的 Mn^{2+} 质量浓度的 1.5~2 倍。该高锰酸钾的优选投放量能有效沉淀突发锰污染水源中 Mn^{2+}。

[0032] 上述其他氧化处理优选为曝气氧化处理或 / 和氯气氧化处理。

[0033] 作为本发明优选实施例，在上述实施例的基础上，其他氧化处理优选为曝气氧化处理。该曝气氧化处理时，水中的溶解氧和 Mn^{2+} 发生氧化反应，以 Mn^{2+} 转化成 Mn^{4+}，形成 MnO_2 沉淀，实现降低水源中 Mn 的含量净化水源的目的，反应式如下为：

[0034] $2Mn^{2+}+O_2+2H_2O=2MnO_2\downarrow+4H^+$

[0035] 该曝气氧化处理的曝气点可设在供水厂的取水泵站吸水井、稳流井或 / 和混合反应池，曝气点可以与高锰酸钾氧化点位置相同，亦可不同，可依据实际的处理条件而灵活设置。该曝气装置可选用鼓风机或空气压缩机以及与鼓风机或空气压缩机连接的穿孔管或曝气头。当然，鼓风机和空气压缩机通同时选用，以提高待处理的突发锰污染水源中气水比，以增强曝气处理效果。在曝气氧化处理的过程中，通过控制空气的通入量，优选将突发锰污染水源中的气体含量控制在气水比为 0.1~10 :1。该曝气氧化处理与上述高锰酸钾氧化处理相结合，协同作用，最大限度的降低突发锰污染水源中 Mn^{2+}，以实现快速、高效的消除锰污染的危害，实现在尽可能短的时间内继续提供清洁水源。该优选的气水比能使得曝气氧化处理中的氧气充足，使得突发锰污染水源中的 Mn^{2+} 充分与被氧化。

[0036] 或作为本发明另一优选实施例，在上述实施例的基础上，其他氧化处理优选为氯气氧化处理。该氯气氧化处理时，水中的溶解氯气和 Mn^{2+} 发生氧化反应，以 Mn^{2+} 转化成 Mn^{4+}，形成 MnO_2 沉淀，实现降低水源中 Mn 的含量净化水源的目的，反应式如下为：

[0037] $Mn^{2+}+HOCl+H_2O=MnO_2\downarrow+Cl^-+3H^+$

[0038] 该氯气氧化处理中氯气通入位置可设在供水厂的取水泵站吸水井、稳流井、混合反应池或取水泵站到混合反应池之间连接管渠的任一处。氯气通入位置可以与高锰酸钾氧化点位置相同，亦可不同，可依据实际的处理条件而灵活设置。该氯气投加装置由氯瓶、计量设备、投加设备及连接管道组成，具体的连接方式可以根据现有连接方式连接即可，只要能实现对氯气投加和控制即可。在氯气氧化处理的过程中，通过控制氯气的通入量，优选将突发锰污染水源中氯气的含量控制在 1~10mg/L，更有选控制在 2~5mg/L。该氯气氧化处理与上述高锰酸钾氧化处理相结合，协同作用，最大限度的降低突发锰污染水源中 Mn^{2+}，以实现快速、高效的消除锰污染的危害，实现在尽可能短的时间内继续提供清洁水源。该优选的氯气含量能使得氯气与突发锰污染水源中的 Mn^{2+} 充分反应。

[0039] 当然，还可以同时将曝气氧化处理、氯气氧化处理与上述的高锰酸钾氧化处理相结合，对突发锰污染水源进行净化处理。

[0040] 由上述可知，上述实施例供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法采用高锰酸钾氧化处理和其他氧化处理相结合，能高效的除去突发锰污染水源中的锰，即将水源中的溶解态的 Mn^{2+} 高效氧化为不溶性的 MnO_2 固体，然后通过水厂后续混凝沉淀过滤工艺单元分离去除，以实现快速、高效的消除锰污染的危害，实现在尽可能短的时间内继续提供清洁水源。该对突发锰污染水源的应急处理方法尤其适用于锰超标倍数较大的突发污染。该方法有效解决了现有单独曝气、氯气氧化处理的速率慢，效率低，氯气投量大时产生氯化消毒副产物的问题；解决了单独高锰酸钾氧化中高锰酸钾投量难以控制，投量过大时带来锰的二次污染的问题，确保在突发锰污染时城市饮用水供水安全。

[0041] 现以具体的供水厂应对突发锰污染水源的应急处理方法为例，对本发明进行进一步详细说明。

[0042] 实施例 1

[0043] 某突发锰污染事件中，水厂原水锰含量最高达 3.05mg/L，水中氨氮最高达 4.40mg/L。按照供水厂的净化处理的流程：原水→取水头→吸水井、取水泵站→稳流井→混合反应池处理→絮凝反应池处理、沉淀池处理、滤池处理→清水池→送水泵站，在取水头吸水井投加高锰酸钾和粉末活性炭，高锰酸钾投量根据原水和出水中锰的实时检测结果进行及时调整，投量为原水中锰含量的 1.5~2 倍。在预沉池混合反应段处各增加一台鼓风曝气装置进行曝气氧化处理，强化锰的去除，经过连续检测出水水质，出厂水中锰含量已将至 0.041mg/L，已经优于《生活饮用水卫生标准》（GB5749-2006）中规定的 0.1mg/L 的限值，保证了供水安全。

[0044] 实施例 2-5

[0045] 采用实验室模拟原水锰含量为 1.2mg/L 的突发锰污染水源的应急处理，固定高锰酸钾投加量为 2.0mg/L，氯气投加 2.5~15mg/L，具体的高锰酸钾、氯气投加量关系如下文表 1 所示，然后进行混凝沉淀，混凝剂采用聚合氯化铝，投量为 20mg/L。高锰酸钾氧化处理同时耦合使用氯气氧化处理对原水中锰的去除效果如表 1 所示。

[0046] 对比例 1

[0047] 采用实施例 2-5 用的实验室模拟突发锰污染水源(锰含量为 1.2mg/L)直接进行混凝沉淀，混凝剂采用聚合氯化铝，投量为 20mg/L。直接进行混凝沉淀处理对原水中锰的去除效果如表 1 所示。

[0048] 对比例 2

[0049] 采用实施例 2-5 用的实验室模拟突发锰污染水源(锰含量为 1.2mg/L),固定高锰酸钾投加量为 2.0mg/L 进行氧化处理,然后进行混凝沉淀,混凝剂采用聚合氯化铝,投量为 20mg/L。单独以 2.0mg/L 的高锰酸钾氧化处理对原水中锰的去除效果如表 1 所示。

[0050] 表 1

[0051]

项目	对比例 1	对比例 2	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
高锰酸钾投量 mg/L	0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
氯气投量 mg/L	0	0	2.5	5	10	15
沉后水锰含量 mg/L	1.13	0.22	0.088	0.067	0.064	0.058

[0052]

锰的去除率%	6.2	81.5	92.7	94.4	94.7	95.2

[0053] 由表 1 可知,在相同的高锰酸钾添加剂量下,单独采用高锰酸钾氧化处理的效果虽然降低了突发锰污染水源中锰的含量,但是其含量仍高于《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)中规定锰指标含量。采用高锰酸钾氧化处理耦合氯气氧化处理后,能明显的降低突发锰污染水源中锰的含量,其含量均低于 GB5749-2006)中规定锰指标含量,符合生活饮用水卫生标准,而且锰的含量随着氯气投放量的增加而降低。

[0054] 对比例 3

[0055] 采用实验室模拟原水锰含量为 1.0mg/L 的突发锰污染水源的应急处理,考察单独预氯化对锰的处理效果,氯气使用饱和氯水预先投加,预氯化时间为 1h,投加量为 0~20mg/L,然后进行混凝沉淀,混凝剂采用聚合氯化铝,投量为 20mg/L。氯气投加量对锰的去除效果如图 2 所示,锰的去除率随氯气投加量的增加而增加,去除率从 5.5% 增加到 39.8%,但是随着氯气投加量的增加,锰的去除率增加趋于缓慢,而且氯气投加量为 20mg/L 时,去除率只有 39.8%,锰的去除率低。

[0056] 对比例 4

[0057] 采用实验室模拟原水锰含量为 1.5mg/L 的突发锰污染水源的应急处理,考察单独高锰酸钾预氧化对锰的处理效能,高锰酸钾预先投加,且预氧化时间为 30min,投加量为 0~4mg/L,然后进行混凝沉淀,混凝剂采用聚合氯化铝,投量为 20mg/L。高锰酸钾投加量对锰的去除效果如图 3 所示,锰的去除率随高锰酸钾投加量的增加而先增加后降低,当投加量为 3.0mg/L 时,即锰含量的 2 倍,此时去除率最大为 91.5%,继续增加高锰酸钾的投量,高锰酸钾含量过剩,反而使沉后水锰去除率升高。

[0058] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

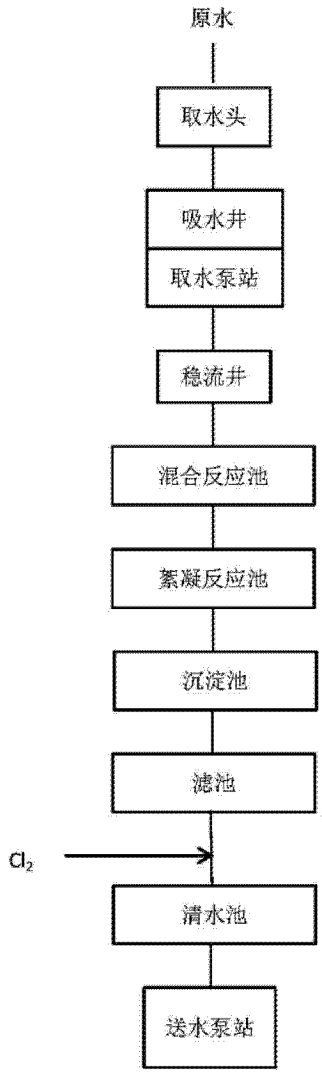


图 1

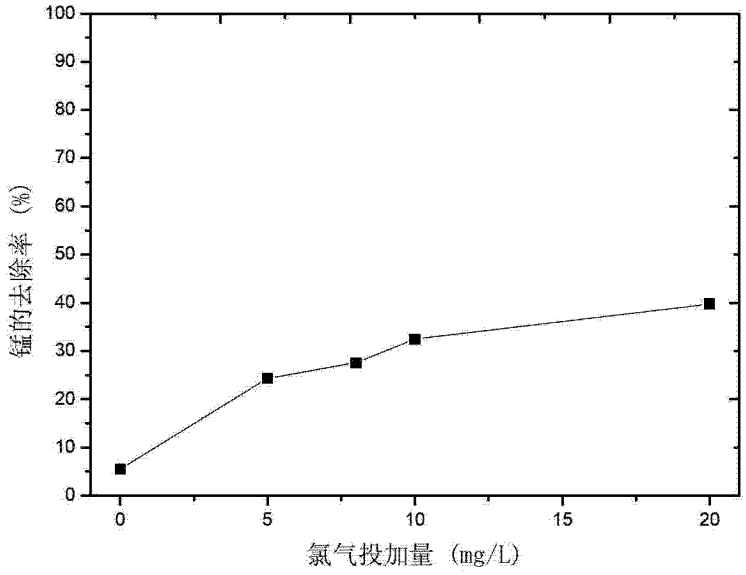

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
锰的去除率 (%)
0
5
10
15
20
氯气投加量 (mg/L)

图 2

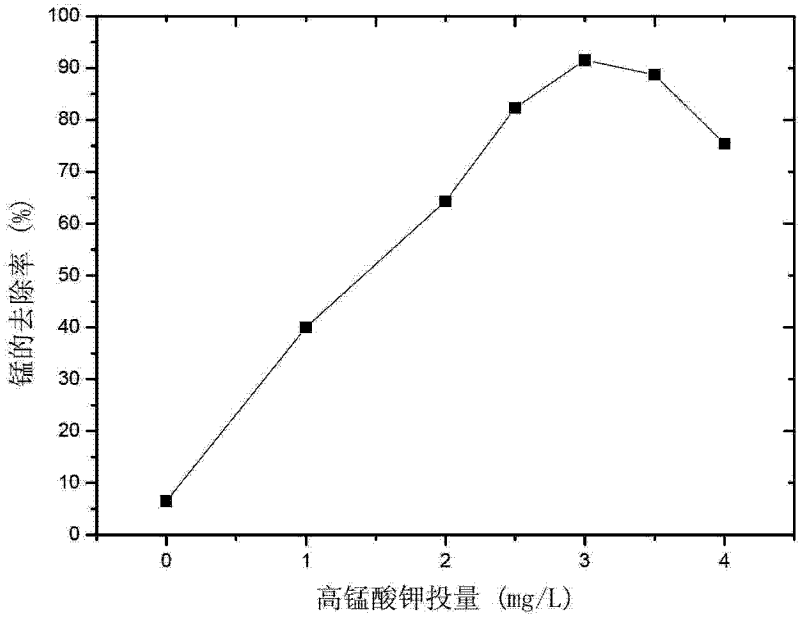

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
锰的去除率 (%)
0
1
2
3
4
高锰酸钾投量 (mg/L)

图 3