(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 106986473 A
(43)申请公布日 2017.07.28

(21)申请号 201710122282.6

(22)申请日 2017.03.02

(71)申请人 南京市市政设计研究院有限责任公司
地址 210008 江苏省南京市玄武区同仁街31号

(72)发明人 盛誉 管凛 董长龙

(74)专利代理机构 北京维正专利代理有限公司 11508
代理人 黄勇

(51)Int.Cl.
C02F 9/04(2006.01)
C02F 101/20(2006.01)

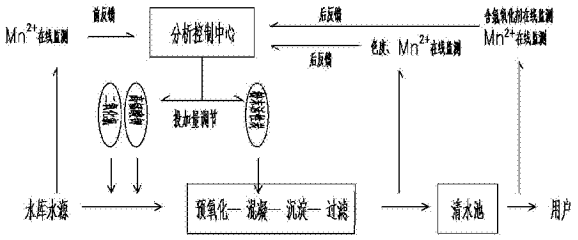
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种应对突发性季节性锰超标的复合氧化应急除锰方法

(57)摘要

一种应对突发性季节性锰超标的复合氧化应急除锰方法，在进水端投加强氧化剂，强氧化剂包括高锰酸钾和含氯氧化剂，混凝时投加粉末活性炭；在进水端设置在线锰离子测量装置，将前馈信号传输至分析控制中心；分析控制中心对数据进行分析，调整强氧化剂的投加量；在清水池的进水端设置在线色度测量装置和在线锰离子测量装置，将后馈信号传输至分析控制中心；分析控制中心对数据进行分析，调整粉末活性炭的投加量及高锰酸钾在强氧化剂中的投加配比。本方案提供一种应对突发性季节性锰超标的复合氧化应急除锰方法，处理效果显著；能与现有水厂常规处理工艺相结合；能够快速实施，易于操作；费用成本适宜，技术经济合理。



CN 106986473 A

1.一种应对突发性季节性锰超标的复合氧化应急除锰方法，包括预氧化-混凝-沉淀-过滤处理过程，其特征在于：在水厂的进水端投加强氧化剂，强氧化剂包括高锰酸钾和含氯氧化剂，混凝时投加粉末活性炭，强氧化剂与粉末活性炭的投加量按如下方式确定：

(1)在水库水源的进水端设置在线锰离子测量装置，在线锰离子测量装置将前馈信号传输至分析控制中心；

(2)分析控制中心对在线锰离子测量装置传输来的数据进行分析，调整强氧化剂的投加量；

(3)在清水池的进水端设置在线色度测量装置和在线锰离子测量装置，在线色度测量装置和在线锰离子测量装置将后馈信号传输至分析控制中心；

(4)分析控制中心对在线色度测量装置和在线锰离子测量装置传输来的数据进行分析，调整粉末活性炭的投加量及高锰酸钾在强氧化剂中的投加配比。

2.根据权利要求1所述的一种应对突发性季节性锰超标的复合氧化应急除锰方法，其特征在于：所述清水池的出水端同时设置在线锰离子测量装置和在线含氯氧化剂测量装置。

3.根据权利要求1所述的一种应对突发性季节性锰超标的复合氧化应急除锰方法，其特征在于：所述含氯氧化剂为二氧化氯或液氯。

4.根据权利要求1所述的一种应对突发性季节性锰超标的复合氧化应急除锰方法，其特征在于：所述混凝过程中使用的混凝剂为聚合氯化铝铁，助凝剂为聚二甲基二烯丙基氯化铵。

一种应对突发性季节性锰超标的复合氧化应急除锰方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水净化处理技术，特别涉及一种应对突发性季节性锰超标的复合氧化应急除锰方法。

背景技术

[0002] 锰的价态主要有+2价、+4价、+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。

[0003] 长期饮用锰浓度大于0.4mg/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。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计量在400～830mg/kg。表1列出了我国部分水质标准中锰的标准限值。

[0004] 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 8567-2008）	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。

[0005] 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0.5～1.0mg/L。

[0006] 突发性或季节性水库原水锰超标是困扰一些以水库为水源的水厂的一大问题。夏季水库上下层存在温差，垂直对流不充分，中下层水体因缺氧而呈现还原状态，导致沉积于库底沉积物中的高价态锰还原为低价抬锰溶于水中。

[0007] 水厂除锰可采用的方法较多，由于曝气增氧法或接触氧化法需要增加处理构筑物，所以一般应对突发性、季节性锰超标常采用化学氧化法。传统化学氧化法有高锰酸钾、氯气、二氧化氯等方法，但高锰酸钾氧化出水色度难以控制，氯化也存在消毒副产物或者出水氯含量超标等问题，对出水达标造成影响。当地表水水源受到突发性或季节性锰污染时，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。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种应对突发性季节性锰超标的复合氧化应急除锰方法，作为应急处理技术，特别是保障饮用水安全的自来水厂的应急净水技术。

[0009] 本发明的上述目的是通过以下技术方案得以实现的：一种应对突发性季节性锰超标的复合氧化应急除锰方法，包括预氧化-混凝-沉淀-过滤处理过程，在水厂的进水端投加强氧化剂，强氧化剂包括高锰酸钾和含氯氧化剂，混凝时投加粉末活性炭，强氧化剂与粉末活性炭的投加量按如下方式确定：

(1)在水库水源的进水端设置在线锰离子测量装置，在线锰离子测量装置将前馈信号传输至分析控制中心；

(2)分析控制中心对在线锰离子测量装置传输来的数据进行分析，调整强氧化剂的投加量；

(3)在清水池的进水端设置在线色度测量装置和在线锰离子测量装置，在线色度测量装置和在线锰离子测量装置将后馈信号传输至分析控制中心；

(4)分析控制中心对在线色度测量装置和在线锰离子测量装置传输来的数据进行分析，调整粉末活性炭的投加量及高锰酸钾在强氧化剂中的投加配比。

[0010] 通过采用上述技术方案，高锰酸钾是一种强氧化剂，在饮用水净化过程中加入高锰酸钾可以氧化硫化氢、酚、铁、锰等多种污染物，起到杀菌、除臭和解毒作用。高锰酸钾除锰净水工艺，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，反应过程为：$3Mn^{2+}+2KMnO_4+2H_20=5MnO_2\downarrow+2K^++4H^+$，可知高锰酸钾氧化除锰，生成产物为不溶于水的二氧化锰，二氧化锰可在常规净水工艺中随矾花去除。含氯氧化剂同样是一种强氧化剂，可将可溶性二价锰氧化成不溶于水的四价锰，从而将其从水体中去除。高锰酸钾氧化出水色度难以控制，氯化也存在消毒副产物或者出水氯含量超标等问题，因此采用高锰酸钾与含氯氧化剂组合投加的方式，在线监测、合理调整投配比，避免单一化学氧化剂的应用弊端，同时利用水厂常备的粉炭投加系统，对出水色度做进一步控制，提高系统灵活性和安全保障性。

[0011] 优选的，清水池的出水端同时设置在线锰离子测量装置和在线含氯氧化剂测量装置。

[0012] 通过采用上述技术方案，实时反馈和调节前端强氧化剂的投加量，避免出水中二价锰与含氯氧化剂超标。

[0013] 优选的，含氯氧化剂为二氧化氯或液氯。

[0014] 通过采用上述技术方案，二氧化氯是一种强氧化剂，能够从多种无机离子和有机物中夺取电子从而将其氧化，在饮用水处理工艺中，可以利用二氧化氯的氧化作用将可溶性的二价锰氧化成不溶的四价锰沉淀物，从而将其从水体中去除；二氧化氯除锰的氧化产物水合二氧化锰同样具有吸附和催化作用，因此长期运行的采用二氧化氯氧化法除锰的滤池能够逐渐提高除锰效率，并降低二氧化氯的投量。单纯采用氯作为氧化剂除锰时，在以表面包裹水合二氧化锰的石英砂为滤料的过滤柱内，将与氯混合后的含有二价锰的水进行过来吧处理，二价锰就会被迅速地氧化为二氧化锰，该方法即为氯接触氧化法，水合二氧化锰起到了触媒的作用，同时二价锰被氧化后的产物二氧化锰能够与滤砂表面的原有水合二氧化锰进行化合，并且在接下来的反应中同样起到触媒的作用。含氯氧化剂可根据水厂实际消毒工艺选用。

[0015] 优选的，混凝过程中使用的混凝剂为聚合氯化铝铁，助凝剂为聚二甲基二烯丙基氯化铵。

[0016] 通过采用上述技术方案，聚合氯化铝铁是由铝盐和铁盐混凝水解而成的一种无机高分子混凝剂，依据协同增效原理，加入单质铁离子或三氧化铁和其他含铁化合物复合而制得的一种新型高效混凝剂，它集铝盐和铁盐各自优点，对铝离子和铁离子的形态都有明显改善，聚合程度大为提高；聚二甲基二烯丙基氯化铵具有中和和吸附架桥两种功能，对于低温低浊水的助凝效果较好，它的除浊机理是先通过电中和作用使悬浮颗粒脱稳，然后通过吸附架桥作用使之聚集、沉降。

[0017] 综上所述，本发明所采用的高锰酸钾及粉末活性炭投加系统均为水厂预处理常用处理设备，含氯氧化剂也作为消毒剂在水厂中广为使用，故此种应急除锰技术基本无需新增水厂处理设备，仅需对现有工艺设备合理改造利用，适用于解决突发性、季节性锰超标。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，具备了如下优点：处理效果显著；能与现有水厂常规处理工艺相结合；能够快速实施，易于操作；费用成本适宜，技术经济合理。

附图说明

[0018] 图1为应对突发性季节性锰超标的复合氧化应急除锰工艺流程。

具体实施方式

[0019] 以下结合附图对本发明作进一步详细说明。

[0020] 如图1所示，一种应对突发性季节性锰超标的复合氧化应急除锰方法，包括现有技术中的预氧化-混凝-沉淀-过滤处理过程，区别之处在于：

混凝过程中使用的混凝剂为聚合氯化铝铁，助凝剂为聚二甲基二烯丙基氯化铵，过滤采用石英砂滤池。

[0021] 在水厂的进水端投加强氧化剂，强氧化剂包括高锰酸钾和液氯，混凝时投加粉末活性炭，强氧化剂与粉末活性炭的投加量按如下方式确定：

(1)在水库水源的进水端设置在线锰离子测量装置，在线锰离子测量装置将前馈信号传输至分析控制中心；

(2)分析控制中心对在线锰离子测量装置传输来的数据进行分析，调整强氧化剂的投加量；

(3)在清水池的进水端设置在线色度测量装置和在线锰离子测量装置，在线色度测量装置和在线锰离子测量装置将后馈信号传输至分析控制中心；

(4)分析控制中心对在线色度测量装置和在线锰离子测量装置传输来的数据进行分析，调整粉末活性炭的投加量及高锰酸钾在强氧化剂中的投加配比。

[0022] 此外，清水池的出水端同时设置在线锰离子测量装置和在线含氯氧化剂测量装置。

[0023] 取水口的强氧化剂组合投加量根据进水端中二价锰离子确定，通过设置于取水口的在线锰离子测量装置将前馈信号传输至分析控制系统，根据数据分析，调整强氧化剂的投加量；粉末活性炭投加量根据清水池进水色度确定，通过设置于清水池进水端的在线色

度测量装置将后馈信号传输至分析控制中心，根据数据分析，调整粉末活性炭投加量及高锰酸钾在强氧化剂中的投加配比，避免色度超标；出水端设置在线锰离子及含氯氧化剂测量装置，实时反馈调节前端强氧化剂投加量，避免出水中二价锰离子或氯气超标。

[0024] 下面通过试验来测试本发明的除锰效果。

[0025] a.试验试剂

高锰酸钾：分析纯试剂，配置成2‰溶液；

饱和氯水：将氯气充入蒸馏水中制成饱和氯水，以比色法测定浓度为5g/L；

粉末活性炭：淮北活性炭有限公司，粒径60～140目；

聚合氯化铝铁(液体)：皖发净水剂长生产，氧化铝含量10.2%、氧化铁含量1.2%、盐基度93.2%；

聚二甲基二烯丙基氯化铵：张家港凯宝来环保科技有限公司，固含量59.6%；

b.试验用水

取自江苏省南京市金川河中游河段河中心的原水，原水锰含量为1.21mg/L。

[0026] c测试方法

锰：PE2100等离子发射光谱法。

[0027] 按上述处理步骤进行除锰试验，高锰酸钾投加量为2.0mg/L，氯气投加量为10mg/L，预氧化20分钟，再进行混凝、沉淀，混凝剂投量为25mg/L，助凝剂投量为0.2mg/L。取清水池出水端出水测定锰含量为0.04mg/L，符合饮用水标准，锰的去除率达96.7%。

[0028] 此外，通过气相色谱仪测定水中的副产物，如三氯甲烷、四氯化碳等，以测定粉末活性炭对出水反应副产物的吸附效果，结果得出按正常使用量投加氯气时，粉末活性炭对预氯化出水反应副产物具有良好的吸附效果，卤代烃一般不会超标。

[0029] 综上，从试验结果来看，高锰酸钾与含氯氧化剂的联合投加，除锰效果显著，还能够避免高锰酸钾投量过大带来的锰二次污染，又能避免单独预氯化，氯气用量过大可能产生的其他污染物超标；在线监测的方式无需投入过多资源，便能实现快速、高效、应急除锰目的。

[0030] 本具体实施例仅仅是对本发明的解释，其并不是对本发明的限制，本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改，但只要在本发明的权利要求范围内都受到专利法的保护。

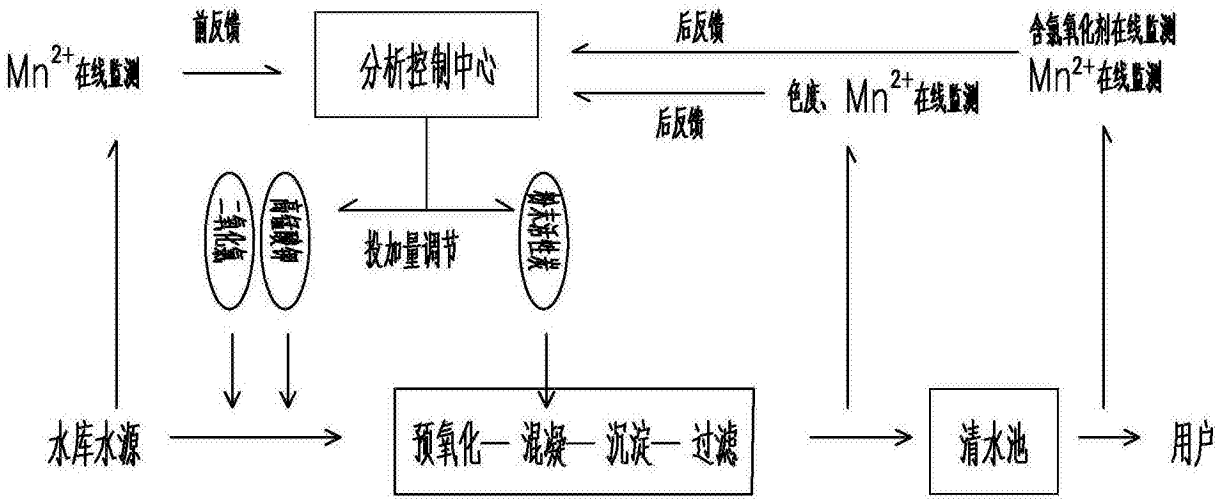

前反馈
Mn^{2+}在线监测
分析控制中心
后反馈
含氯氧化剂在线监测
Mn^{2+}在线监测
色度、Mn^{2+}在线监测
后反馈
投加量调节
水库水源
预氧化— 混凝— 沉淀— 过滤
清水池
用户

图1