



三种预氧化剂在水处理中的应用试验研究

张杰¹, 周丕全¹, 王桂荣², 唐友尧²,

(1. 武汉自来水公司, 武汉 430034; 2. 华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430074)

摘要: 水源水质富营养化导致藻类繁殖, 严重影响了常规水处理。KMnO₄、H₂O₂、ClO₂作为预氧化剂能显著提高水中藻类、浊度、细菌及大肠菌群的去除率, 而且不会形成三氯甲烷等有毒物质; 但高锰酸钾会增加出水色度, 二氧化氯除藻效果较好, 但成本太高, 不宜推广使用, 过氧化氢是一种较为理想的预氧化剂。

关键词: H₂O₂、ClO₂、KMnO₄ 预氧化剂 水处理 应用

Apply on Three Kinds of Peroxides in Water Treatment

ZHANG-jie¹, ZHOU-Piquan¹, WANG GUI-rong², Tang- Youyao²

(1. WUHAN Water Supply Co., WUHAN 430034;

2. School of Environ. Science. and Engineering, HUAZHONG Univ. of Sci. And Tech., WUHAN 430074)

Abstract: Eutrophication of water quality of raw water results in algae multiply greatly, affects usual water treatment. KMnO₄、H₂O₂、ClO₂ Pre-oxidation could improve removal efficiency of algae and turbidity, bacteria and coliform. And can't form toxicant such as chloroform. But KMnO₄ can increase chroma of water. ClO₂ has great removal efficiency of algae. But it costs high too, so it isn't fit for applying. So hydrogen peroxide is a kind of better agent of pre-oxidation.

Key words: H₂O₂ ClO₂ KMnO₄ pre-oxidation water treatment apply

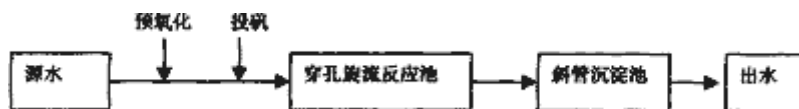
“水华”又称水体的富营养化; 是由于水体中富含的营养物质导致藻类过量繁殖的现象, 汉江武汉段在2000年2月28日发生了第三次“水华”现象, 并一直持续到4月上旬, 这次“水华”是继92年和98年初春发生的两次以来更为严重的一次。“水华”给自来水公司净水处理带来了巨大压力, 同时给市民正常饮用水带来一定影响。常规处理工艺很难去除水中藻类和臭味。

水中藻类的去除主要有微滤、气浮、接触过滤或投加氧化剂等几种方式, 其中氧化预处理是去除水中藻类较为普遍采用的方法。传统的预加氯预氧化和消毒, 虽能部分去除藻类, 但是预加氯过程中氯与源水中较高浓度的有机物作用会生成对人体有害的卤代有机物, 如三卤甲烷等致癌物质。近年来, 欧美等一些发达国家采用臭氧预氧化除藻。臭氧化技术虽然效果好但设备投资大, 运行操作管理技能要求严, 运行费用较高。研究净水除藻技术, 已成为提高饮用水水质的一个重要而迫切的问题。

为寻求更好的含藻水解决办法, 我们选取了水处理中常用的二氧化氯、过氧化氢和高锰酸钾三种预氧化剂进行预氧化除藻试验研究。

1 研究内容与方法

试验装置由我们自行设计了一套中试试验装置, 其工艺流程为:



试验装置示意图如下:



其中二氧化氯采用稳定性二氧化氯(试验前以活化剂活化), H_2O_2 、高锰酸钾为化学纯试剂, 混凝剂采用液体碱式氯化铝(PAC)。PAC、高锰酸钾的投加采用转子流量计。因 H_2O_2 、 KMnO_4 的投加量较小, 没有合适的转子流量计, 故选取可以调节流速的恒流泵投加。试验地点选在含藻水较高的武汉市自来水公司团山水厂。

试验期间, 团山水厂源水浊度一般在 10NTU 左右, 藻类 3000 万个/L。首先调节PAC的投加量, 直到沉淀池出水浊度在 3NTU 以下得到PAC的最佳投加量; 然后分别选取 ClO_2 、 H_2O_2 、 KMnO_4 作为预氧化剂, 先投PAC, 后投预氧化剂。试验中 ClO_2 的投加量分别为 0.4mg / L、0.8mg/L; H_2O_2 投加量分别为 2mg/L、8mg/L; KMnO_4 投加量分别为 0.5mg/L、1mg/L、1.5mg/L。

2 试验结果分析

2. 1 PAC 的最佳投加量选择(不加预氧化剂)

试验结果见表 1。

团山水厂源水浊度一般在 10NTU 左右, 实际运行过程中要求滤前水出水浊度在 3NTU 以下, 故选择 25mg/L 为最佳投加量。

表 1 PAC 最佳投加量确定			
投加量	30mg/L	25mg/L	20mg/L
运行时间(小时)	3	3	3
平均出水浊度(NTU)	2.39	2.73	3.66

2. 2 ClO_2 预氧化效果研究

PAC投加量取 25mg/L, 选取不同的 ClO_2 投加量, 测定滤前水出水浊度, 藻类细菌总数、大肠菌群以及 ClO_2 残余量等各项指标。试验结果见表 2。并根据表 2 绘成曲线, 如下图 1、图 2。

表 2 ClO_2 预氧化试验结果			
ClO_2 投加量(mg/L)	0	0.40	0.80
滤前水出水浊度(NTU)	2.75	1.95	1.5
浊度去除率(%)	72.5	80.5	88.5

藻类(万个/L)	1420	606.1	430.6
藻类去除率(%)	52.6	79.8	85.6
细菌总数(个/mL)	115	<3	<3
大肠菌群(个/L)	2380	1087	<3
ClO ₂ 残余量(mg/L)	0	0.28	0.65

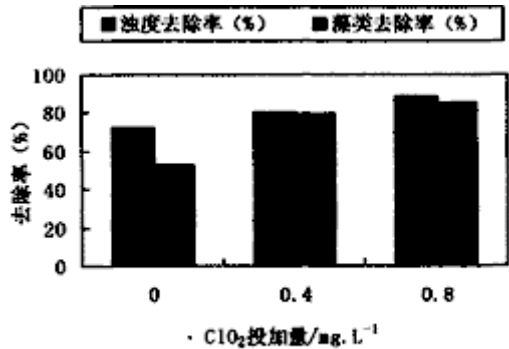


图1 ClO₂对浊度、藻类去除效果图

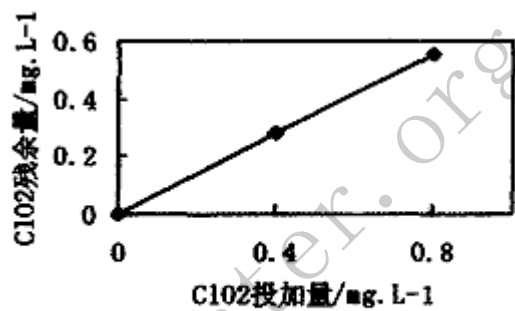


图2 ClO₂投加量与残余量关系曲线图

从图1可看出, ClO₂对浊度、藻类均有较高的去除率。当只投加混凝剂时, 浊度和藻类的去除率分别为72.5%, 52.6%, 投加二氧化氯0.4mg/L后, 浊度和藻类去除率明显提高, 尤其是除藻率提高到79.8%, 当再继续增加二氧化氯投加量时, 浊度和藻类去除率继续增加。从表1试验结果看出, 二氧化氯对细菌、大肠菌群也具有较高的杀灭效果, 可作为消毒剂应用于水处理中。

图2表示二氧化氯投加量与残余量关系曲线。从图中可见, 当二氧化氯与水样的接触时间为一定值时, 不同浓度的二氧化氯与水中有机物相互作用, 其消耗量基本相同, 大致为30%, 这表明二氧化氯在水中的消耗量主要取决于水中有机物的浓度, 投入的二氧化氯越多, 残余量也越多。可见二氧化氯可维持较长时间的杀菌作用。

但据有关报道^[2], 二氧化氯工艺也存在以下缺点: 制取二氧化氯不尽如人意。目前制取ClO₂的方法有两种: 一是以亚氯酸钠、氯酸钠为原料的化学法; 二是以食盐为原料的电解法来制取二氧化氯。由于目前国内NaClO₂原料价格很高, 生产厂家少, 规模亦小(浓度按100%计, 每吨价格为2.4万元), 在经济上很难承受。用食盐作原料的电解法生产的ClO₂发生器, 装置较复杂, 售价也较高, 而且发生气中ClO₂含量较低(约30%), 同时仍有Cl₂存在, 因此是否仍会存在Cl₂消毒的副作用, 值得怀疑。

2. 3 H₂O₂预氧化效果研究

试验步骤同2. 2, 试验结果见表3。并根据表3绘成曲线, 见图3、图4。

表3 过氧化氢预氧化试验结果			
H ₂ O ₂ 投加量(mg/L)	0	2	8
滤前水出水浊度(NTU)	2.75	2.53	1.76
浊度去除率(%)	72.5	74.7	82.4
藻类(万个/L)	1403.6	1127.4	504
藻类去除率(%)	53.2	62.4	83.2
细菌总数(个/mL)	112	60	5
大肠菌群(个/L)	2400	1100	<3
H ₂ O ₂ 残余量(mg/L)	0	1.1	3.9

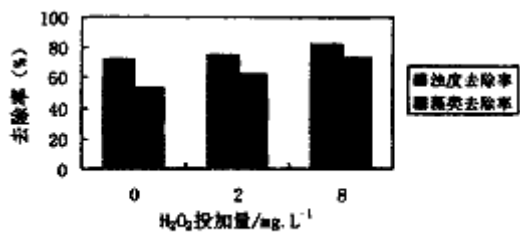


图3 过氧化氢对浊度、藻类去除效果

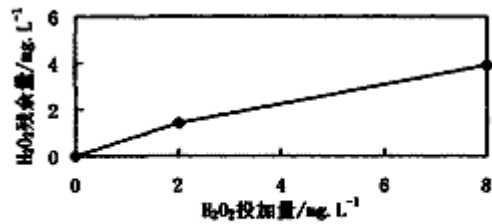


图4 过氧化氢投加量与残余量关系曲线图

过氧化氢是一种比较常见的氧化剂，其氧化还原电位比氯气高，比二氧化氯和臭氧低。图3为过氧化氢预氧化试验结果。投加过氧化氢后沉淀出水浊度和藻类去除率明显提高。以藻类去除分析，若单投PAC，除藻率仅有53.2%，当投加2mg/L过氧化氢后，除藻率增加到62.4%，提高将近10个百分点，且随着过氧化氢投加量的增加，如细沙1时去除率也增加到83.2%，较不预氧提高了30个百分点。浊度去除方面来看，过氧化氢预氧化有助于混凝效果的提高，当过氧化氢投加量达到8mg/L时，浊度去除率比单投PAC提高了10个百分点。

图4表明过氧化氢投加量与残余量之间的关系曲线。从图中可看出，过氧化氢消耗量随着投加量的增加而增加，但基本保持在50%左右，由此表明过氧化氢在水中的消耗量是由水中有机物浓度决定的。

从表3中细菌总数、大肠菌群指标可看出，过氧化氢具有较好的杀菌、消毒作用。当单投PAC时，滤前水中细菌总数和大肠菌群仍然很高，但投加过氧化氢后，滤前水中的细菌和总大肠菌群显著降低，这样可以大大减少滤后水消毒氯气的用量，从而减少三氯甲烷、四氯化碳等卤代烃的生成量。

2. 4 KMnO₄预氧化效能研究

试验步骤同2. 3，试验结果列于下表4，并根据表4绘成曲线，见图5。

表 4 高锰酸钾预氧化试验结果				
KMnO ₄ 投加量(mg/L)	0	0.5	1.0	1.5
出水浊度(NTU)	2.73	2.7	2.65	2.72
浊度去除率(%)	72.7	73	73.5	72.8
藻类(万个/L)	1450	1200	1000	850
藻类去除率(%)	51.7	60	66.7	71.7
细菌总数(个/mL)	118	73	65	<3
大肠菌群(个/L)	2338	1200	500	50

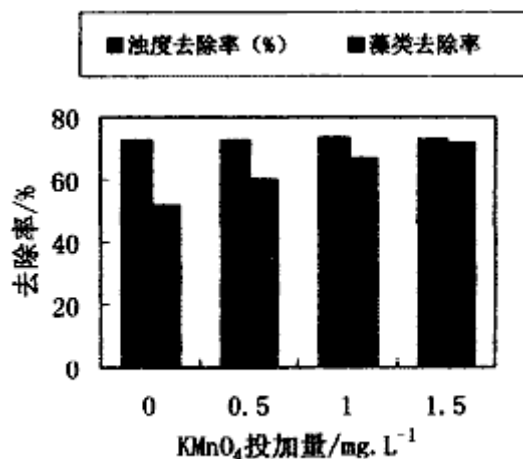


图5 高锰酸钾对浊度、藻类去除效果图

高锰酸钾也是一种常用的氧化剂与消毒剂。从图5的试验结果看，高锰酸钾对水中细菌和总大肠菌群有一定的杀灭作用，投加一定量的高锰酸钾能有效的提高藻类的去除效果，但其效果没有二氧化氯和过氧化氢那么显著，当高锰酸钾投加量达到15mg/L时，除藻率也只有71.7%。而且在去除浊度方面，高锰酸钾投加量为1mg/L时，余浊降至最低，当高锰酸钾投加量继续增加时，余浊反而升高，而且可观察到出水带有明显的淡红色，致使出水色度增加。而且高锰酸钾还会增加水中锰离子 M^{2+} 的含量，这样给后续处理带来较大困难。因此，从水质安全角度考虑，不宜采用高锰酸钾作为水处理中的预氧化剂。

3 结论

① ClO_2 、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 三种药剂均具有较强的氧化性，作为预氧化剂均有较好的预氧化作用，但高锰酸钾预氧化会增加处理水的色度及锰离子含量，不宜用作预氧化剂。

②二氧化氯和过氧化氢对浊度、藻类、细菌及大肠菌群均有较好的去除作用，而且二氧化氯、过氧化氢均不会与水中有机物反应形成卤代烃和氯酚，而预氯化会增加水中三氯甲烷的含量，且卤代烃的生成量随投氯量增加而增高，对居民的健康不利。

③二氧化氯和过氧化氢在水中残余量较高，可维持更长的消毒杀菌效果，以防止管网细菌的二次污染。

④三种预氧化剂中，二氧化氯及过氧化氢均可作为水处理中的预氧化剂，但从成本考虑，二氧化氯成本太高，不宜推广和普遍使用，而过氧化氢成本与传统的氯气相当，因此过氧化氢作为预氧化剂取代氯气将具有很大的应用前景。

参考文献:

[1] 尤作亮等，不同预氧化剂对提高除藻效果的比较研究。

[2] 陈翼孙，翁晓姚，二氧化氟在饮用水处理中应用的几个问题，给水排水，1998，(11): 61-64.