

KMnO₄投量对接触氧化除锰滤池启动的影响

孙成超¹ 杨帅¹ 余晓敏²

1 中国市政工程华北设计研究总院有限公司

2 中国市政工程西北设计研究院有限公司

DOI:10.12238/etd.v6i1.11733

[摘要] KMnO₄投量不足或过多,会影响出水水质。本实验优化KMnO₄投量,保证出水Mn²⁺达标的前提下,KMnO₄投药量逐渐降低,探究一种保证出水安全并快速启动接触氧化除锰滤池的新方法。实验共4根石英砂滤柱,分别设置不同的KMnO₄投量梯度,检测各滤柱进出水含锰浓度,确定其成熟周期。结果表明:KMnO₄投量恒量不变、7天降1梯度、5天降1梯度及3天降1梯度的滤柱启动接触氧化除锰滤池累计投加KMnO₄时间分别为46日、46日、39日及66日,累计KMnO₄投量分别为恒量连续投药的100%、82.83%、67.39%及74.13%。KMnO₄投量5天1降启动接触氧化除锰滤池时间最短,成本最低,且生产安全稳定。

[关键词] KMnO₄; 优化投量; 接触氧化除锰滤池; 安全性

中图分类号: O741+.5 **文献标识码:** A

Effect of potassium permanganate dosage on start-up of contact oxidation manganese removal filter

Chengchao Sun¹ Shuai Yang¹ Xiaomin Yu²

1 North China Municipal Engineering Design and Research Institute Co., Ltd.

2 CSCEC AECOM Consultants Co., Ltd.

[Abstract] Insufficient or excessive dosage of KMnO₄ can affect the effluent quality. This experiment optimizes the dosage of KMnO₄ to ensure that the effluent Mn²⁺ meets the standard, while gradually reducing the dosage of KMnO₄. Four quartz sand filter columns were set up with different gradients of potassium permanganate dosage. The manganese concentration in the inlet and outlet water of each filter column was measured and its maturation period was determined. The results showed that the cumulative dosage of potassium permanganate was 46 days, 46 days, 39 days and 66 days, respectively. The cumulative dosage of potassium permanganate was 100%, 82.83%, 67.39% and 74.13% respectively. The contact oxidation filter with potassium permanganate for manganese removal has the shortest start-up time, the lowest cost, and the production is safe and stable.

[Key words] potassium permanganate; optimum dosage; contact oxidation filter for manganese removal; safety

引言

近年来,地表水锰污染日益严重,并具有“季节性、突发性”的特点。台州长潭水库5月~10月锰污染含量为0.10~1.24mg/L^[1],曲靖市独木水库在枯水季节锰污染浓度为0.15~0.60mg/L^[2]。因地表净水厂常规处理工艺并不具备除锰能力,当发生锰污染时,多采用投加KMnO₄实现接触氧化滤池的快速启动,从而达到有效除锰。而KMnO₄投量很难准确控制,低于消耗量时,原水中Mn²⁺不能有效完全去除;高于消耗量时,造成KMnO₄药剂浪费,出水中含有未被还原的KMnO₄,导致二次污染,引发色度问题,如“红水”现象^[3]。因此,本实验优化KMnO₄投量,在保证出水锰达标的前提下逐渐降低其投量,最终启动接触氧化除锰滤池,解决投量不足或过量投药影响出水水质的问题。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

试验采用硅胶软管滤柱,内径为18mm,总高度2450mm。滤柱自上至下为水头变化区、滤层、承托层。其中变化水头为700mm;过滤层厚度为1500mm,由洗净的石英砂单级滤料填充,d₈₀=1.42mm,d₁₀=0.78mm,K₈₀=1.82;承托层150mm,石英砂粒径2~4mm。

1.2 试验方法

本试验,采用经活性炭吸附处理后的除余氯自来水,投加MnCl₂、FeCl₂配制试验用水。试验设置4根滤柱,各滤柱保持进水Mn²⁺浓度均稳定于1.0mg/L附近,初始KMnO₄投量为恰好氧化水中Fe²⁺、Mn²⁺的理论需药量,其中1#滤柱KMnO₄投量保持不变;另外3根滤柱的高KMnO₄投量按梯度依次下降,在保证Mn²⁺出水达标

的条件下, 投量分别采取7天1降、5天1降及3天1降, 每次降低量为初始投量的5%或10%。试验用水与KMnO₄溶液在混合装置内的水力停留时间约5~6min, 水质指标如表1所示。

表1 试验水质

项目	数值	项目	数值
温度(°C)	16 ~ 24	Mn ²⁺ (mg/L)	1.0 ± 0.10
pH值	6.80 ~ 7.20	溶解氧(mg/L)	8.5 ~ 9.8
Fe ²⁺ (mg/L)	0.3 ± 0.05	UV ₂₅₄	0.040 ~ 0.055

滤柱过滤速度: 5m/h。反洗强度: 当滤柱开始溢流时进行反洗, 且反洗周期≤24h。采用水洗, 水冲强度为6~8L/(s·m²), 反洗时间3~5min。

1.3 分析项目与方法

各指标检测方法如下。Mn²⁺、Fe²⁺: ICP-MS离子质谱仪法; UV₂₅₄: 紫外分光光度法; pH: 工业在线pH检测仪; 溶解氧: 哈希HQd便携式溶解氧仪。其中检测Mn²⁺、Fe²⁺及UV₂₅₄时, 均经0.45 μm的微滤膜处理。

2 试验结果及分析

2.1 KMnO₄投量不变时滤柱除锰效果

1[#]滤柱KMnO₄投加量始终保持在2.20mg/L, 除去Mn²⁺效果随时间变化见图1(1[#]滤柱Mn²⁺处理效果图)。

1[#]滤柱在投加KMnO₄时, Mn²⁺出水始终保持在国家标准线以下。第1次~第5次停投KMnO₄最后一天的Mn²⁺出水浓度, 分别为0.91mg/L、0.78mg/L、0.66mg/L、0.44mg/L及0.27mg/L, Mn²⁺出水浓度逐次降低的。滤柱在第6次停投KMnO₄(第65天)后, Mn²⁺出水稳定于0.1mg/L以下, 实现接触氧化除锰滤池的启动, 实际投加KMnO₄共46天。

间变化见图1(2[#]滤柱Mn²⁺处理效果图)。

当KMnO₄投量降低时, 滤柱对Mn²⁺去除效果依然很好, 出水稳定于0.1mg/L以下, 说明未被KMnO₄氧化的那部分Mn²⁺, 通过滤料所形成滤膜的自催化氧化作用去除, 滤柱除锰能力逐渐升高。另外, 第1次~第5次停投KMnO₄最后一天的Mn²⁺出水浓度分别为0.90mg/L、0.76mg/L、0.64mg/L、0.38mg/L与0.16mg/L, Mn²⁺出水含量逐次降低, 且在第6次停投KMnO₄(第65天)后, Mn²⁺出水稳定达标, “锰质活性滤膜”成熟。实际投加KMnO₄共46天, 为1[#]滤柱KMnO₄投量的82.83%。通过分析可以得出: 2[#]滤柱KMnO₄降低量的除锰能力小于新形成“锰质活性滤膜”的除锰能力, 在此投量递减梯度下, 可保证Mn²⁺出水安全, 且较快地实现接触氧化滤池的启动。

2.3 KMnO₄投量5天1降时滤柱除锰效果

3[#]滤柱KMnO₄投加量5天降1个梯度, 滤柱除去Mn²⁺效果随时间变化见图1(3[#]滤柱Mn²⁺处理效果图)。

当KMnO₄投量降低时, 3[#]滤柱出水同2[#]滤柱相似, Mn²⁺出水达标。不同的是, 3[#]滤柱第1次~第4次停投KMnO₄最后一天的Mn²⁺出水浓度分别为0.89mg/L、0.71mg/L、0.55mg/L及0.24mg/L, Mn²⁺出水含量逐次降低, 下降速率相对1[#]、2[#]滤柱更快, 说明3[#]滤柱“锰质活性滤膜”形成速率较快。3[#]滤柱在第5次停投KMnO₄(第51天)后, Mn²⁺出水稳定于0.1mg/L以下, 实际投加KMnO₄共39天, 为1[#]滤柱投加KMnO₄量的67.39%。3[#]滤柱KMnO₄降低量的除锰能力小于新形成“锰质活性滤膜”的除锰能力, 在此投量递减梯度下, “锰质活性滤膜”形成速率较快, 具有启动接触氧化除锰滤池时间短、KMnO₄投量低的优点, 且能保证在投加KMnO₄时不发生Mn²⁺超标现象。

2.4 KMnO₄投量3天1降时滤柱除锰效果

4[#]滤柱KMnO₄投加量3天降1个梯度, 滤柱除去Mn²⁺效果随时间变化见图1(4[#]滤柱Mn²⁺处理效果图)。

在滤柱运行前期, KMnO₄投量从2.20mg/L降到0.88mg/L期间, 投加KMnO₄, 滤柱对Mn²⁺去除效果良好, 稳定在国家标准线以下; 但当KMnO₄投量从0.88mg/L继续降低后, Mn²⁺出现超标现象, 分别是图中标注的A(KMnO₄投量: 0.66mg/L)、B(KMnO₄投量: 0.33mg/L)及C(KMnO₄投量: 0.33mg/L)三处。当Mn²⁺出水超标时, 增加KMnO₄投量, 出水又恢复到达标状态。但当KMnO₄投量低于0.88mg/L时, 投加量下降速度过快, 出现6天Mn²⁺超标现象, 不能保障饮用水水质安全, 且滤膜形成速率下降, 因此在第72天之后, 把KMnO₄投量升至0.88mg/L运行8天后, 接触氧化除锰滤池启动成功。4[#]滤柱实际投加KMnO₄共66天, 为1[#]滤柱投加KMnO₄量的74.13%。图中A、B、C三处Mn²⁺出水依次约为0.19mg/L、0.17mg/L、0.15mg/L, 其中A处投药量为B及C处的两倍, 说明虽然出现出水锰超标现象, 但因继续投加KMnO₄, “锰质活性滤膜”依旧在形成过程中。

2.5 不同KMnO₄投量梯度下滤柱除锰效果对比

1[#]滤柱、2[#]滤柱投加KMnO₄时间、成熟时运行时间相同, 2[#]滤柱KMnO₄投加量较低, 为1[#]滤柱的82.83%, 两根滤柱均能保障在投加KMnO₄时Mn²⁺出水安全达标, 且较快实现接触氧化除锰滤池

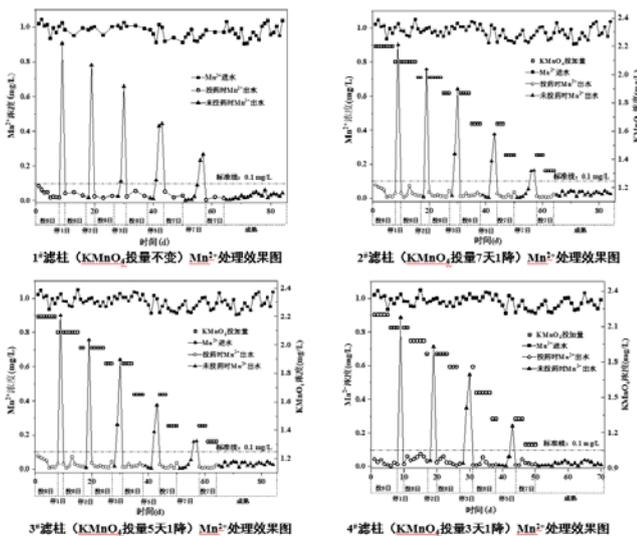


图1 各滤柱Mn²⁺处理效果图

2.2 KMnO₄投量7天1降时滤柱除锰效果

2[#]滤柱KMnO₄投加量7天降1个梯度, 滤柱除去Mn²⁺效果随

的启动; 3[#]滤柱相比于其他3根滤柱, 投加KMnO₄时间、成熟时运行时间最短, KMnO₄投加量最少, 仅为1#滤柱的67.39%, 且在投加KMnO₄时出水锰含量达标, 既保障饮用水安全, 又缩短接触氧化除锰滤池的启动时间; 虽然4#滤柱KMnO₄投加量较1#滤柱及2#滤柱有所降低, 但其投加KMnO₄时间、成熟时运行时间最长, 且出现6次Mn²⁺出水超标的现象, 不能保障出水始终稳定达标, 具有一定的安全隐患。因此, 3[#]滤柱投量梯度具有明显的优势: 启动周期短, 节约运行成本, 且可以保障饮用水出水安全。故在投加KMnO₄启动接触氧化除锰滤池时, 推荐采用5天降1个浓度梯度, 1个梯度为0.11mg/L或0.22mg/L, 即开始投量的5%或10%。考虑滤柱在运行前期所形成“锰质活性滤膜”较少, 前期采取5%的梯度, 后期采取10%的梯度。

3[#]滤柱(5天1降)形成“锰质活性滤膜”速率最快, 在第5次停投KMnO₄时就具备了稳定的除锰能力; 2[#]滤柱(7天1降)在第1~5次停投KMnO₄时的Mn²⁺去除率均大于1#滤柱(投药量不变); 另外, 4[#]滤柱(3天1降)在第1、2、3次停投KMnO₄时的Mn²⁺去除率均处于领先水平, 但因后期投药量降低(小于0.88mg/L), 其“锰质活性滤膜”形成速率降低, 低于其他三根滤柱, 并出现6次出水不达标现象。通过对比可知, 在实验水质条件下, 当水中存在未被KMnO₄氧化的Mn²⁺时, 在一定程度上加快了“锰质活性滤膜”的形成, 但当富余Mn²⁺含量过高时, 会出现锰超标现象。

本试验中减少KMnO₄投量部分对应的除锰能力小于新形成“锰质活性滤膜”的除锰能力, 即能保证出水Mn²⁺达标。未被KMnO₄氧化去除的富余Mn²⁺需依靠所形成“锰质活性滤膜”的自催化氧化去除, 当“锰质活性滤膜”的自催化氧化速率大于吸附反应速度时, 即能保障出水Mn²⁺达标稳定运行。“锰质活性滤膜”中具有催化活性成分的MnO₂·xH₂O, 一部分是KMnO₄氧化Mn²⁺所得, 另一部分是其本身吸附Mn²⁺, 自催化氧化生成新的MnO₂·xH₂O。MnO₂·xH₂O含量增加, 活性滤膜中活性吸附点位随之增多, 从而加快Mn²⁺被氧化生成新的MnO₂·xH₂O。当水中含有未被KMnO₄的氧

化的富余Mn²⁺时, Mn²⁺通过被吸附于滤料活性膜表面, 增强氧化膜活性^[4], 被MnO₂·xH₂O自我催化形成新的MnO₂·xH₂O, 并缩短启动接触氧化除锰滤池的周期。但当富余Mn²⁺过多时, 活性滤膜吸附Mn²⁺速率大于氧化速率, 新生成MnO₂·xH₂O的量少于除锰所消耗掉的量时, 富余Mn²⁺不能依靠活性滤膜的自催化作用完全去除, 从而出现出水不达标现象。

3 结论

(1) 3[#]滤柱KMnO₄投量为5天降1梯度, KMnO₄投量降低速率与“锰质活性滤膜”形成速率相适应, 推荐采用5天降1梯度的KMnO₄投加方法来实现接触氧化除锰滤池的快速启动。

(2) 当水中含有未被KMnO₄氧化的富余Mn²⁺时, Mn²⁺通过被吸附于滤料活性膜表面, 增强氧化膜活性, 缩短启动接触氧化除锰滤池的周期。

(3) 当水中富余Mn²⁺过多时, 活性滤膜吸附Mn²⁺速率大于氧化速率, 新生成MnO₂·xH₂O的量少于除锰所消耗量时, 导致出水超标。

[参考文献]

[1]刘树元, 郑晨, 袁琪. 台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析[J]. 环境科学, 2014, 35(10): 3702-3708.

[2]孙滨. 曲靖市独木水库铁、锰元素现状调查分析[J]. 环境科学导刊, 2013, 32: 59-60.

[3]Knocke W R, Vanbenschoten J E, Kearney M J, et al. Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide[J]. Journal American Water Works Association, 1991, 83(6): 80-87.

[4]曹昕. 铁锰复合氧化物催化氧化去除地下水中氨氮研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.

作者简介:

孙成超(1994--), 男, 汉族, 山东济南人, 硕士, 工程师, 从事给排水市政工程研究。