高锰酸钾复合药剂去除水中微污染效能的研究

许国仁 李圭白
哈尔滨工业大学

[提要]在对高锰酸钾复合药剂去除水中微量有机污染物研究中发现：高锰酸钾复合药剂预处理工艺在强化混凝、取代预氯化、去除水中嗅味和藻类、去除微量有机污染物的效果十分理想。对有机污染物的去除效果要远远好于单独投加聚合氯化铝或预氯化工艺对有机污染物的去除效果。

[关键词]饮用水 有机污染物 高锰酸钾复合药剂 预氯化 嗅味 藻类 强化混凝

一、前言

当前我国现代化建设正在快速发展，但是环境保护、污染治理的工作却未能及时跟上，导致了我国城市污水和工业废水绝大多数未经处理就直接排入水体，使城镇水域 90%以上遭到不同程度的污染，而且水源污染面积在不断扩大，水源污染情况不断恶化。已经到了严重危害人民身体健康和生产、生活的地步了。

近年来，对我国主要水体进行了污染情况的调查，长江、黄河、淮河、珠江、辽河、松花江、太湖、巢湖、滇池等主要水体都受到了不同程度的污染，都检测出多种有机物，其中有些是 EPA 规定的优先检出物，对人体有致癌、致畸、致突变的危害。

水源由于受到污染，因此水中含有大量有机污染物，其中有许多物质能对人体产生致癌、致畸、致突变的结果，对人体危害非常大。受到污染的水源同时极易产生大量的藻类繁殖，并常带有嗅味。

受到污染的源水经过目前传统净水工艺处理后，存在许多问题：

1、不仅不能有效地去除水中的有机污染物，反而会增加致癌、致畸、致突变物质；厂的 Ames 致突变试验一般仍呈阳性：（一种国际上普遍采用的毒理学检测指标，一般认为阳性对人体有潜在的危害，阴性对人体无潜在的危害）。

2、由于有机污染物的大量存在，混凝剂的耗量大大增高，水质指标在达到了现行国家生活饮用水卫生标准时，处理成本也同时增加；

3、水体受到污染，氮、磷、钾等营养物质含量的增高，导致水体的富营养化。由于有机污染的存在而大量繁殖的藻类，无法彻底去除，并在氯化过程中，产生大量对人体有害的致癌物质；

4、出厂水的嗅味一般无法彻底去除，有时反而有加重的现象，达不到感官的基本要求。

所以受到污染的源水虽经处理，水质指标即使达到了现行国家生活饮用水卫生标准，饮用这样的自来水仍然是对人体有害的，同时，水处理成本也大大增加了。

高锰酸钾复合药剂由高锰酸钾（主剂）和其它多种药剂（辅剂）组成。其主要机理是高锰酸钾主剂在预处理中对水中微量有机污染物的去除具有极好的协同作用。1992 年，作者首次发现了高锰酸钾复合药剂及其在水处理中的除污染、助凝、取代预氯化、减少氯仿生成量等方面的优异表现，并随后对这一发现进行了系统研究：1、高锰酸钾复合药剂预处理去除水中有机污染物的种类和数量；2、高锰酸钾复合药剂预处理去除水中藻类；3、高锰酸钾复合药剂处理去除水中嗅味；4、高锰酸钾复合药剂预处理去除水中氨氮；5、高锰酸钾复合药剂预处理助凝取代预氯化、助滤、降低混凝剂耗量；6、高锰酸钾复合药剂预处理减少氯仿生成量；7、高锰酸钾复合药剂预处理卫生毒理学饮用水安全性；8、高锰酸复合药剂高锰酸钾复合药剂的最佳配比、高锰酸钾复合药剂溶解、投加和防腐；9、高锰酸钾复合药剂投加系统的自动控制；10、高锰酸钾复合药剂自动投加系统的技术经济比较等方面进行了系统的研究。发现高锰酸钾复合药剂预处理工艺在上述诸多方面的研究中都具有优良的性能。本方是从几个主要方面对高锰酸钾复合药剂对水中微量有机污染物去除交通的研究。

二、高锰酸钾复合药剂对水中藻类和嗅味去除效果的研究

1、试验背景与方法

http://www.chinacitywater.org 中国城镇水网

本试验以黄河下游取自黄河的水库水作为研究对象，主要进行了水中嗅味和藻类去除效果的研究，并检测了其它的常规化学指标。

黄河断流时间不断的延长，迫使黄河下游以黄河为主要水源的各个城市不得不修建蓄水库，在黄河丰水期引黄河水进入蓄水库，蓄水库以备黄河断流期使用。黄河下游近年来有机污染日益加重，加之蓄水库一般较浅，夏季阳光充足，温度较高，藻类易繁殖，并产生嗅味，在冬季有加重的趋势。

生产性试验是在 Z 市的一座黄河水厂进行的。该厂将黄河引入蓄水厂水源，由于水源受到污染。夏季藻类较多，水中嗅味很大，单独投加混凝剂不能有效除臭除味，预氯化后嗅味更大，居民反映强烈。
该厂为了改变这种状况，引入了高锰酸钾复合药剂处理技术，图 1 是该厂的工艺流程。

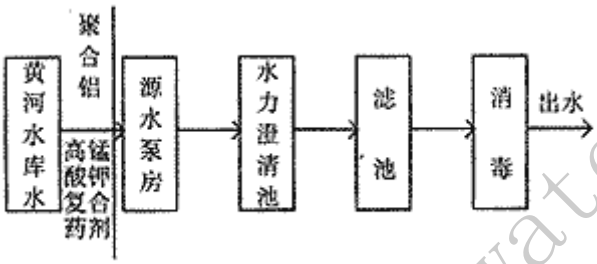


图1 典河水误水厂工艺流程图

试验是自季在生产运行中进行的。水温 26℃，源水藻类：2000-3000*10^4个/L，嗅味为 2 级，浊度为 8.3--10 度，CODMN：6.0mg/l，PH：9.0。试验考察新、老处理工艺对水中的嗅味、藻类、浊度、CODMN 等的去除效果。每试验一种工艺都稳定 8--12 小时，然后进行取样检测。藻类的检测采用显微镜数的方法；嗅味和检测方法采用加热超过 60℃，多人检验，取平均值的方法；浊度、COD_{Mn}的检测采用标准检测方法进行。

2、试验结果与分析

表 1 是高锰酸钾复合药剂去除嗅味试验结果，从中可以看出，单独使用聚合氯化铝（PAC）对除嗅味基本无效，进水嗅味 2 级，滤后嗅味水仍为 2 级。高锰酸钾复合药剂预处理，在投量仅为 0.24kg/kt,PAC投量仅为 2.7kg/kt时就获得了优异的效果，滤后水的嗅味为 0 级，对嗅味的去除率达到 100%，远好于单独 PAC5.4kg/kt对嗅味的去除效果，而混凝剂的耗费量仅为其一半。

高锰酸钾复合药剂预处理对水中嗅味的去除生产性试验（滤后水）

表 1

tr> 测试项目	嗅味（级）		
工艺流程	源水	滤后水	去除率
1、聚合铝 5.4kg/kt	2 级	2 级	0
2、聚合铝 2.7kg/kt+(0.24kg/kt)	2 级	0 级	100%
3、聚合铝 2.7kg/kt+(0.5kg/kt)	2 级	0 级	100%
4、聚合铝 5.4kg/kt+(0.24kg/kt)	2 级	0 级	100%
5、聚合铝 5.4kg/kt+(0.5kg/kt)	2 级	0 级	100%
6、聚合铝 5.4kg/kt+(0.5kg/kt)	2 级	0 级	100%

http://www.chinacitywater.org 中国城镇水网

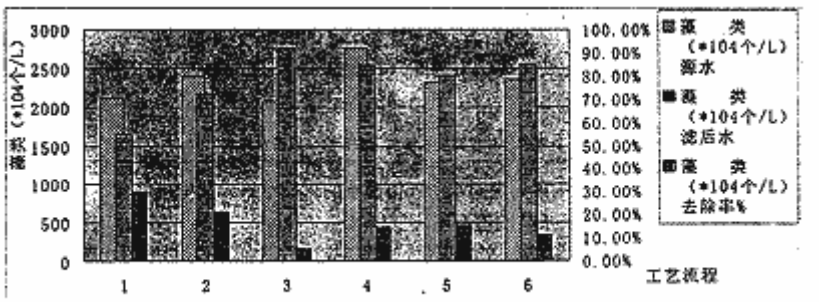


图2 几种预处理工艺对过滤后水的藻类值的影响（黄河水库水）

图 2 是高锰酸钾复合药剂却除藻类试验结果，从中可以看出，（图中序号所代表的工艺流程同表 1，以下同）高锰酸钾复合药剂（CP）对藻类的去除效果较单独 PAC 要好，高锰酸钾复合药剂（CP）对或类的去除率：滤后水为 80%--92%，其中两种配比和投量较佳的高锰酸钾复合剂对藻类去除的效果都在 85%以上，最高达到 92%，而高锰酸钾复合药剂的投量仅为 0.24-0.5kg/kt，混凝剂（PAC）的投量为 2.7-5.4kg/kt。而单独投加 PAC5.4Kg/kt 时，对藻类的去除率：滤后水为 54.72%。

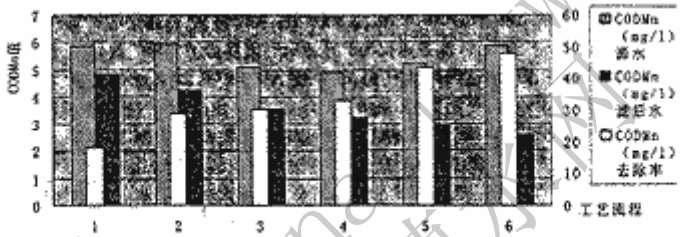


图3 几种预处理工艺对过滤后水的CODMn值的影响（黄河水库水）

图 3 是高锰酸钾复合药剂去除水 CODNn 试验结果,从中可以看出,高锰酸钾复合药剂（CP）对水中 CODNn 的去除效果也很好，（PAC：5.4kg/kt,CP:0.5kg/kt),CODNn 去除率：滤后水达到 47.92% 。单独聚合氯化铝混凝（PAC：5.4kg/kt)对 CODNn 的去除率:滤后水达到 18.17%。表明高锰酸复合药剂对有机物的去除率相对也是较高的。

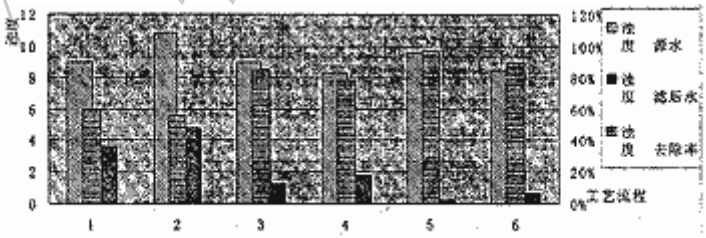


图4 几种预处理工艺对过滤后水浊度值的影响（黄河水库水）

图 4 是高锰酸钾复合药剂助凝去除水中浊度试验结果，可以看出，高锰酸钾复合药剂（CP）助凝水中浊度的去除效果十分显著（PAC：5.4kg/kt,CP:0.5kg/kt)，浊度去除率：滤后达到 90-97%，单独聚合氯化铝混凝（PAC：5.4kg/kt)对浊度的去除率：滤后水达到 60%。

http://www.chinacitywater.org 中国城镇水网

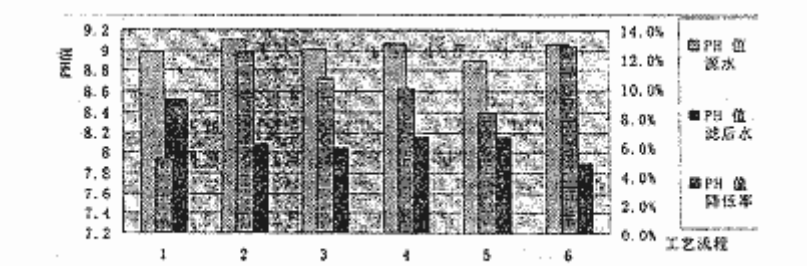


图5 几种预处理工艺对过滤后水的PH值的影响（黄河水库水）

图 5 是高锰酸钾复合药剂预处理对水中 PH 值影响的试验结果，从中可以看出，高锰酸钾复合药剂（CP）预处理可使水的 PH 值有所降低（PAC：5kg/kt,CP:0.5kg/kt),从源水 PH：9.0 降低到滤后水 PH：7.89；单独聚合氯化铝混凝（PAC：5.4kg/kt)滤后水 PH：8.52。

三、高锰酸钾复合药剂对水中微量有机污染物去除效能的研究

1、试验方案与过程

饮用水的源水在低温低浊且受到严重污染的条件下是公认难处理的水体，一般情况下，低温低浊高污染水的处理效果最差，温度升高同样污染的条件下，处理效果会好此。本研究选择了低温低浊高污染这一最不利条件进行水中微量有机污染物去除的研究。由于低温环境生物处理工艺不能适应，自氧氧化处理工艺价格昂贵，因此本研究针对低温低浊高污染水体重点考察了单独投加聚合氯化铝处理工艺、预氯化与聚合氯化铝共同处理工艺、高锰酸钾预处理与聚合氯化铝共同处理工艺、高锰酸钾复合药剂预处理与聚合氯化铝共同处理工艺对水体中的有机物的种类和数量的去除效果。发现高锰酸钾复合药剂预处理与聚合氯化铝共同处理工艺对水体中的有机物的种类和数量具有非常优异的去除效果。

原水水样取自松花江哈尔滨段，试验在 1997 年冬季进行，也就是松花江枯水期，水质污染较为严重的时期。原水水质：CODNn：6.4mg/l；浊度：20 度左右；PH：7.2-7.3；温度：0℃；色度：40 度左右。

由于源水温度极低，浊度较低、水质污染较重，属于典型的低温低浊污染重难处理的水体，选择低温低浊污染较重时期的水体进行处理，具有多方向的重要意义。

本次试验重点考察源水、单独投加聚合氯化铝、预氯化与聚合氯化铝共同处理、高锰酸钾预处理与聚合氯化铝共同处理、高锰酸钾复合药剂预处理与聚合氯化铝共同处理后的滤后水体中的微量有机物的数量和种类，通过分析和比较，得出了不同工艺对水中有机物去除的不同性能的评价结论。

1）水样的处理工艺过程

原水水样在投入药剂混凝之后，经过 1 分钟的快速混合和反应，然后经过 10 分钟的絮凝反应，40 分钟沉淀，然后进行过滤，滤速为 15m/h，取滤后水进行富集。

本次试验的化学药剂高锰酸钾采用化学分析纯试剂；次氯苯酸钠采用液体分析纯试剂；聚合氯化铝采用唐山产的聚合氯化铝，性能较为稳定；高锰酸钾复合药剂采用分析纯试剂。

水样编号、聚合氯化铝的投加量、高锰酸钾的投加量、氯的投加量、高锰酸钾复合药剂的投加量等数据详见下表：

不同处理工艺的药剂投量

水样编号	降合氯化（P\C）mg/l	预氯化 mg/l	高锰酸钾 mg/l	高锰酸钾复合药剂 mg/l	富集水样体积 l/水样
1	-	-	-	-	18
2	13	-	-	-	18
3	13	4.0	-	-	18

http://www.chinacitywater.org 中国城镇水网

4	13	-	1.0	-	18
5	13	-	-	2.3	18

2）水样的富集与浓缩

富集水样体积为 18L，富集的树指采用 XAD-2 树指，使用前用重蒸乙醚、二氯甲烷、甲醇分别在索氏提取器中提取 8 小时，将树指保存在甲醇中备用，富集前采用湿法装柱。

吸附柱采用特制玻璃柱，规格为 φ10mm*200mm，在吸附柱底部塞入经高温处理过的玻璃棉，湿法装入 8cm 的树脂，然后在树脂上部塞入一些玻璃棉，打开活塞放出甲醇，同时用二次蒸馏水反复冲洗，关闭活塞，使液面高于树脂的高度。

水量一般控制在 40——50ml/min，富集 18L 水样之后，关闭活塞停止富集。富集柱中保持一定的水样，密封后等待洗脱。

本次试验采用乙醚进行洗脱洗（脱用的乙醚是经过二次蒸馏的分析纯乙醚），洗脱时先将吸附柱中的水吹干净然后用乙醚约 50ml 浸泡 20 分钟，然后用碘钾搜集，重复三次。

将待浓缩的洗脱液先进行脱水处理，用经过高干燥的无水硫酸钠进行脱水作用，然后使用旋转薄膜蒸发器在 40 度时浓缩到 1ml，进行有机物测定。在进行有机物的测定时，再将 1ml 的样品浓缩至 0.31ml。

3）水样的测定

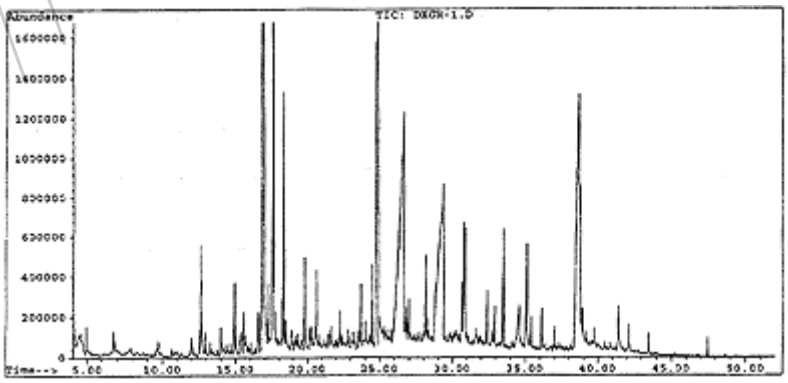
有机物的分析采用 HP5890-5971GC/MS 进行分析，仪器条件：

色谱条件：HP-5MS 柱，柱长：30 米，内径：0.25mm，载气：He。进样温度 250℃，接口温度：280℃。进样量：0.2μl,柱温起始：50℃，保持 5min，以 5℃/min 速度升至 200℃保持 1min，再以 10℃/min，升值 280℃，保留 10 分钟。

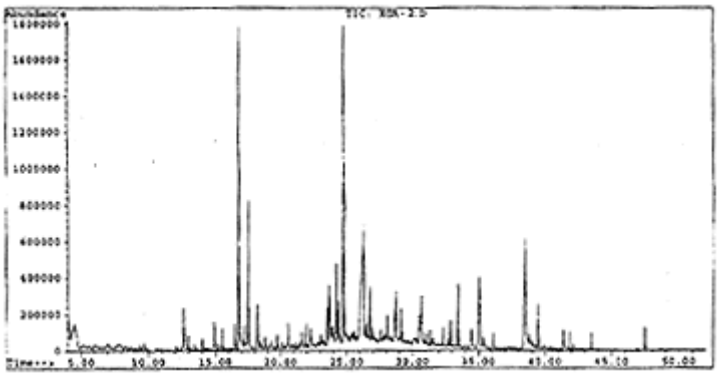
质谱条件：离子源温度：180℃，电离方式 EI，电子能量：70ev，前级压力：60mTor 扫描质量范围：50-55℃。

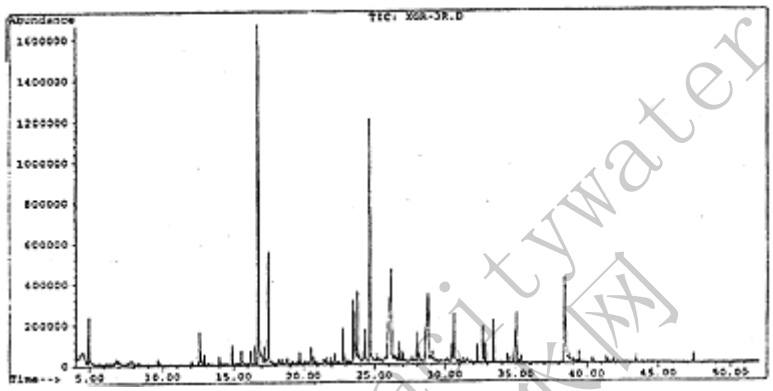
2、试验的结果与分析

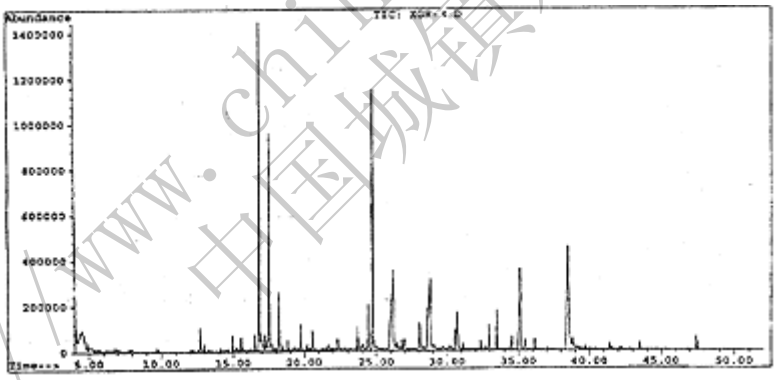
XGR-10，XGR-2D，XGR-3D，XGR-4D，XGR-5D 分别为源水，单独投加聚氯化铝、预氯化与聚合氯化铝共同处理，高锰酸钾预处理与聚合氯化铝共同处理、高锰酸钾复合药剂预处理与聚合氯化铝共同处理后的滤后水的重建总离子流质量色谱图。表 2 为不同得理工艺的滤后水中有机物数量及峰面积；表 3 为不同处理工艺的滤后水中的有机物种类和浓度。

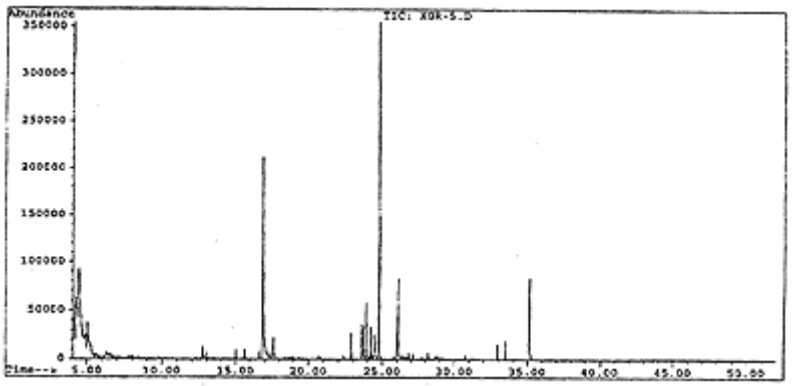


http://www.chinacitywater.org 中国城镇水网









http://www.chinacitywater.org
中国城镇水网

不同处理工艺的滤后水中的有机物数量及峰面积比较

表 2

水样（滤后水）	检测出的有机物的数量	不同处理工艺的有机物数量与源水的比较	不同处理工艺的有机物数量的去除率	检测出的有机物峰面积	不同处理工艺的有机物峰面积与源水比较	不同处理工艺的有机物峰面积的去除率
1 源水	153	100%	0.0%	$2.3*10^{10}$	100%	0.0%
2 源水+PAC	137	89.5%	10.5%	$6.6*10^{10}$	28.7%	72.3%
3 源水+PAC+CL2	99	64.7%	35.3%	$4.8*10^{10}$	20.9%	79.1
4 源水+PAC+KMnO4	84	54.9%	45.1%	$4.1*10^{10}$	17.8%	82.2%
5 源水+PAC+CP	51	33.3%	66.7%	$1.4*10^{10}$	6.1%	93.91%

不同处理工艺的滤后水中的有机物种类及浓度比较

表 3

有机物种类		烷烃	烯烃	炔烃	酸	醇	酮	醛	脂	酚	苯	胺	稠环芳烃与杂环化合物	卤代烃	硝基化合物
工艺	浓度为源水的百分比														
1 源水		0.74			25.2		12.26		7.77	3.4	19.2	14.38	18	2.42	4.27
2 PAC 混凝（滤后水）		3.02	0.72		9.3		2.61		2.63	0.27	7.3	3.88	4.11	0.79	2.08
3 预氯化（滤后水）		0.71	0.22		6.5		3.55		1.82	T	3.89	3.89	7.8	0.4	1.08
4 KMn04 预处理（滤后水）		0.151	T		6.05		2.94		1.83	T	3.22	3.11	7.55	0.24	1.05
5 KMn04 复合药剂预处理（滤后水）		T	T		2.42		0.65		0.88	T	1.42	0.34	1.72	T	0.24

注：表 3 中“T”表示水中该类物质含量为微量

http://www.chinacitywater.org 中国城镇水网

从表 2 中可以看出，源水检出有机物数量为 153 个，源水+PAC 为 137 个；源水+PAC+CL2 为 99 个，源水+PAC+KMn04 为 84 个；源水+PAC+CP 为 51 个。不同处理工艺的有机物数量与源水比较的去除率分别为：源水+PAC 为 10.5%；源水+PAC+CL2 为 35.3%源水+PAC+KMn04 为 45.1%；源水+PAC+CP 为 66.7%。

不同处理工艺滤后水的有机物峰面积与源水比较分别为：源水+PAC 为 28.7%，源水+PAC+CL2 为 20.9%，源水+PAC+KMn04 为 17.8%，源水+PAC+CP 为 6.1%。去除率相应达到：源水+PAC 为 72.3%；源水+PAC+CL2 为 79.1，源水+PAC+KMn04 为 82.2%；源水+PAC+CP 为 93.9%。这意味着高锰酸钾复合药剂预处理能够在低温低浊高污染的水质情况下将滤后水的有机物的数量降低 2/3，检测出的有机物的浓度降低 93.9%，相当于较源水降低了一个数量级。

从表 3 中可以看出，几种处理工艺都对种类和浓度有去除作用，其中高锰酸钾复合药剂在这几种工艺中，效果是理想的。在对水中有害污染物的去除效果方面，发现：1、稠环芳烃与杂环化合物在源水中占的比例为 18%，高锰酸钾复合药剂预处理（滤后水）占源水的比例为 1.72%，约为源水中稠环芳烃与杂环化合物的 1/10，去除率为 90.4%；2、卤代烃占源水的比例为 2.42%，高锰酸钾复合药剂预处理（滤后水）卤代烃的检出浓度在仪器检出线以下，相汉于完全去除了卤代烃；3、硝基化合物占源水的 4.27%，高锰酸钾复合药物预处理（滤后水）硝基化合物的浓度为源水的 0.24%，去除率为 94.4%；4、高锰酸钾复合药剂预处理对本分类的去除效果也很理想，其中源水中酚类占 3.4%，高锰酸钾复合药剂预处理（滤后水）酚类的检出浓度在仪器检出线以下。

四、高锰酸钾复合药剂对水中致突变性物质去除作用的研究

1、水样的处理和富集

水样的处理和富集方法与GC-MS测试的水样处理方法相同，每个检测水样体积为 200L。

2、水样Ames试验

（1）检样处理：乙醚洗脱后的有机富集物经K.D浓缩器浓缩，然后用二甲基亚砜溶解，稀释成不同的浓度，4℃冰箱保存备用。

（2）测试用菌株：鼠伤寒沙门氏菌（组氨酸缺陷型）：TA98、TA100 直接由美国加利福尼亚大学Ames实验室提供，经菌种特性鉴定，各项遗传学性状均合格后，与试验前一天 37℃振荡培养过夜，是菌液浓度达到 1--3X10^{8}个/ml，作为试验用菌液。

（3）对照物：

阴性对照物：二甲基亚砜（DMSO），为检样及阳性对照之溶剂。

阳性对照物：敌克松（Dexon)。

（4）试验方法：向充分溶化好 45℃保温的顶层培养基中加入增菌液 0.1 毫升，检样 0.1 毫升，立即混匀，迅速倾晨底层培养基上，均匀铺平。终剂量为 7、5、3、1L/皿，另设阴性对照和阳性对照，待顶层凝固后翻转平皿于 37℃温箱中培养 48 小时后，记数回变菌落数。每次做两块平行皿，重复三次，计算平均回变菌落数。

（5）结果判断：试验结果以单位体积的水（L）所引起的回复突变的菌落数表示。回复突变菌落数等于或超过自发回变菌落数的 2 倍，即可判断为阳性结果。

3、试验结果与分析

高锰酸钾复合药剂处理与单纯混凝剂处理后的滤后水与氯化消毒后水的测试证明在各处理阶段所取的水样加S_9均表现为阴性，试验结果从略。水样只对加S_9均表现线形关系，表明该水源的水体和水处理各个阶段都表现为主要含有直接移码型和直接碱基置换型质突变物质。

高锰酸钾复合药剂对水中移码型质突变物质的影响

表 1

http://www.chinacitywater.org 中国城镇水网

水样种类	剂量（L/皿）	诱变指数（MR）	剂量--反应关系：Y=aX+b Y：诱变指数 X：水样体积（L）		
			a	b	R^2:相关体积
源水	1 3 5 7	0.64 0.94 1.05 1.93	0.2	0.34	0.86
PAC 混凝（滤后水）	1 3 5 7	0.48 0.7 0.81 1.58	0.17	0.21	0.85
高锰酸钾复合药剂处理（滤后水）	1 3 5 7	1 0.95 1.57 1.64	0.13	0.78	0.81
PAC 混凝（氯化消毒后水）	1 3 5 7	1.7 2.49 3.06 5.44	0.59	0.81	0.89
高锰酸钾复合药剂处理（氯化消毒水）	1 3 5 7	0.56 1 1.26 1.79	0.2	0.36	0.98

表 1 的结果表明，源水水样的移码型质突变物质很低，7L 接近阳性，高锰酸钾复合药剂处理与单纯混凝剂处理后的滤后水对质突变活性有所降低，单纯混凝剂处理后的氯化消毒后水质变活性大幅度提高，3L 水有变指数达到阳性，7L 水达到 5.44，具有剂量--线性关系，相关系数为 0.89，表明在氯化消毒过程中有直接移码型质突变物质产生；高锰酸钾复合药剂处理氯化消毒后水质突活性明显降低，7L 水仍为阴性。显示出良好的降低和抑制质突变性物质产生的性能。

五、高锰酸钾复合药剂预处理强化混凝效能的研究

1、试验方案与过程

地表水中的有机污染物的有机污染物的大量存在，对水体中物质的组成和体系的各种平衡都产生了重要的影响。这些天然有机污染物能起到分散剂作用，阻碍颗粒间的结合过程[4][5]。

有机污染物在水中的大量存在，使得传统工艺只有 50-60%的浊度去除率。用增加混凝剂投量的方式来改变处理效果，不仅是处理成本升高，而且使水中金属离子浓度增加，不利于用水居民身体健康[6]。

采用预氯化，可以去除一定的有机物和起到一定的助凝作用。但是会产生大量的卤代有机物，这些物质在混凝聚力、沉淀及过滤过程中也不能得到有效的去除[7]。目前，国外还有采用臭氧预处理技术进行除污染和助凝的，虽具一定效果，但由于其设备和运行费用昂贵，在发展中国家难于推广。

本研究的目的是考察高锰酸钾复合药剂在水处理中强化混凝和取代预氯化的性能。

生产性实验是在D市一地面水厂进行的。该厂以附近的地面水库为水源。近年来，由于居民生活污水和工业废水的排入，水源受到严重的污染，其中一月份的原水全分析报告中的CODCr值高达 39.5mg/L，而

http://www.chinacitywater.org 中国城镇水网

水中的浊度仅为几十度。这种高有机物含量的地表水在低温低浊暑期是一种比较难以处理的水。实验共进行了二年的时间，分别选择在 2 月，4 月，10 月末至 11 月，和 12 月末至 1 月，基本上都是水质最难处理的低温低浊。同时，水质，水温，PH值，浊度相对稳定，便于进行对比试验。

图 1 为该厂的工艺流程图，设计水量为 10 万吨/日，具有两套平行的水处理系统，工艺相同，设计参数相同。试验采用调整两套流程使其水量相同其它工况基本相同的方法，进行对比试验。

2、高锰酸钾复合药剂强化混凝试验结果与分析

本试验进行的时间选择在 2 月、4 月、10-11 月、1 月，基本上都是水质最难处理的低温低浊时期。同时，水质、PH值、水温、色度、浊度相对稳定，便于进行对比试验。试验条件见表 1。

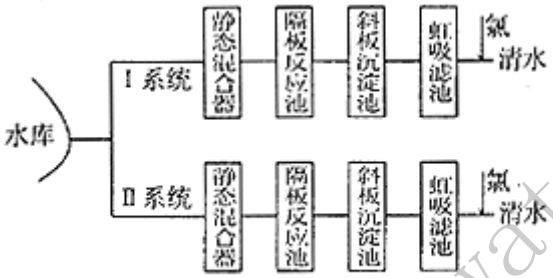


图1　生产性试验水厂的工艺流程

试验条件				
试验时间	水温（℃）	浊度（度）	PH	CODCr(mg/l)
2 月	2	35	8.7	28
4 月	6-7	42-44	8.8	10.9(CODMn)
10 月	6-6.5	72-79	8.7	52
11 月	0	40	8.8	39.5

图 2、图 3、图 4 和图 5 分别为 2 月、4 月、10 月和 1 月高锰酸钾助凝、高锰酸钾复合药剂助凝和预氯化助凝的部分观测结果。

图 2 所示的为 2 月份高锰酸钾助凝、高锰酸钾复合药剂助凝和预氯化助凝的部分观测结果。

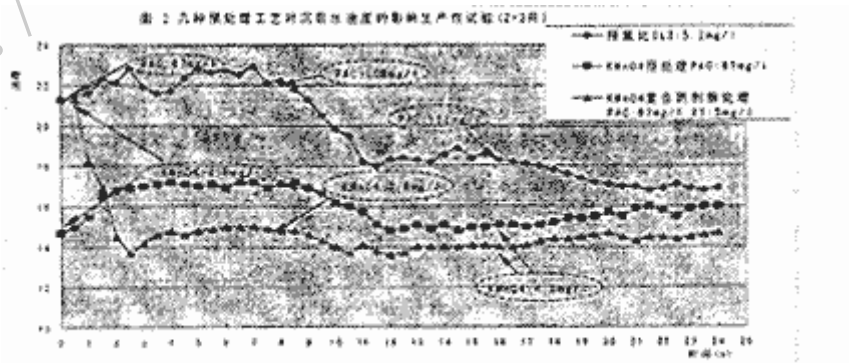


图2　几种预处理工艺对沉后水浊度的影响生产性试验（2-3月）

试验中，由于原水处于低温低浊且有机物含量很高的状态。因此，混凝剂的用量（单耗）相对于一般的地表水处理药高，经过对比试验，得到本次试验聚合氧化铝PAC的起始投加量为 87mg/L。

在高锰酸钾助凝试验中，我们固定PAC投量为 87mg/L，改变高锰酸钾投量（一次为 1.9mg/L、2.8mg/L、

http://www.chinacitywater.org 中国城镇水网

4.8mg/L），考察其对助凝效果的影响。从图中可以看出，高锰酸钾助凝较预氯化助凝使沉后水浊度降低4-6 度，但存在一个最佳投药点（实际上是一个最佳投加范围），在这一范围内，助凝效果最好，超过这一范围后，投量过高或过低，效果都要下降。

在高锰酸钾复合药剂助凝试验中，我们固定复合药剂中辅剂投量（5mg/L)和PAC投量（87mg/L），改变高锰酸钾的投量，结果发现，高锰酸钾复合药剂助凝较高锰酸钾助凝曲线沉后水余浊下降 1.5-2.0 度，效果更好，而且，高锰酸钾复合药剂助凝时，仍和高锰酸钾单独助凝时，最佳投量范围相同。

为了考察预氯化与高锰酸钾复合药剂助凝在相同出水浊度情况下的药剂耗费量，我们在预氯化试验中（投氯量 5.2mg/L）不断增加PAC投量，结果发现，PAC投量从 87mg/L增至 152mg/L，仍未达到高锰酸钾复合药剂的助凝效果。而在相同PAC投量（均为 87mg/L）时，高锰酸钾复合药剂助凝$KMnO_4$2.8mg/L、辅剂XY5mg/L）较预氯化助凝$C1_2$为 5.2mg/L）沉后水余浊度要降低 8 度左右。

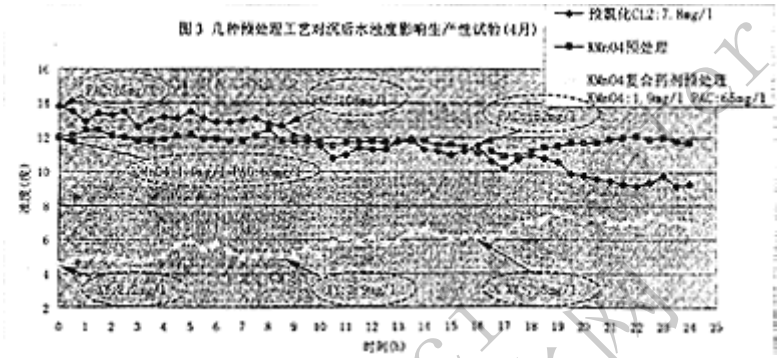


图 3 所示的数据为 4 月份高锰酸钾助凝、高锰酸钾复合药剂量助凝和预氯化助凝的部分观测结果。

本次试验在优选出高锰酸钾的最佳投量为 1.9mg/L和PAC最初投量为 65mg/L后，接着进行了复合药剂不同配比的试验，结果发现在复合药剂的辅剂投量较小的范围内（PAC65mg/L、主剂$KMnO^4$1.9mg/L、XY2.2mg/L）助凝效果最佳，辅剂投量增后，效果反而下降，复合药剂的最佳配比与水质有关系。

为了考察在相同出水浊度情况下，不同处理技术的药剂耗费量，我们固定投氯量（7.8mg/L），增加PAC投量。结果发现，预氯化工艺中，PAC从 65mg/L增加至 152mg/L后，沉后水余浊有所降低，但仍未达到高锰酸钾复合药剂的助凝效果（PAC65mg/L、主剂$KMnO_4$1.9mg/L、XY2.2mg/L），预氯化沉后水余浊（PAC152mg/L)仍高于高锰酸钾复合药剂助凝（PAC65mg/L）沉后水余浊 3-4 度。而在相同的PAC投量65mg/L时，预氯化助凝（$Cl_2$7.8mg/L)沉后水余浊较高锰酸钾复合药剂助凝剂高出 7-8 度。

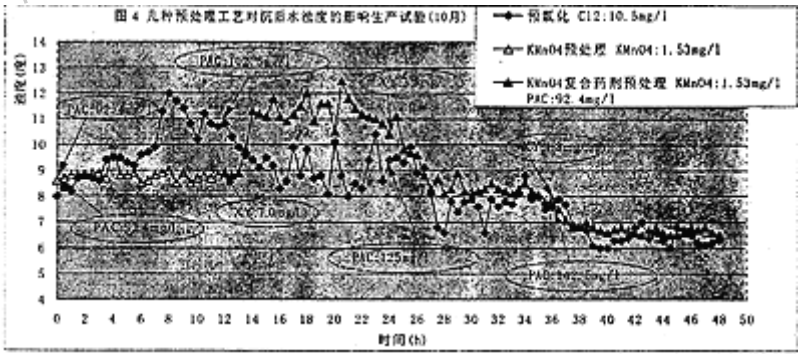


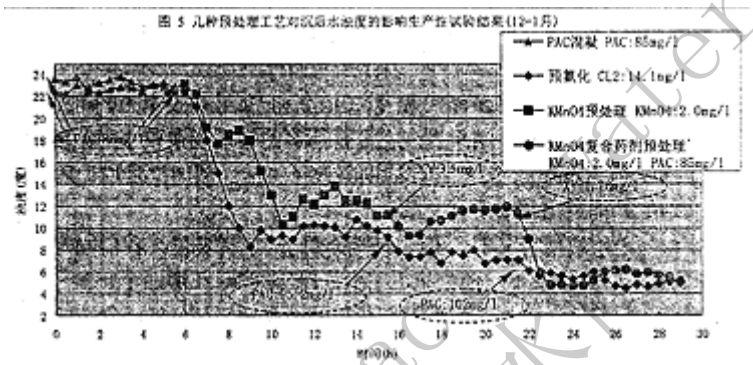
图 4 所未的数据为 10 月份高锰酸钾助凝、高锰酸钾复合药剂助凝和预氯化助凝的部分观测结果。

由于原水中CODcr值很高，因此，本次预氯化的氯投量选择为 10.5mg/L，PAC的投量为 92.4mg/L作为起始投量，本次试验经过对比观察认为高锰酸钾助凝的投量为 1.53mg/L左右效果较好。由试验结果可以看

http://www.chinacitywater.org 中国城镇水网

出，高锰酸钾复合药剂和预氯化助凝在达到相同出水浊度时，高锰酸钾复合药剂助凝（PAC92.4mg/L,$KMnO_4$1.53mg/L,辅剂 1.8mg/L)较氯化（PAC142.5mg/L,$Cl_2$0.5mg/L)助凝PAC投量减少 50.1mg/L，经济效益十分显著。

在图 5 所示的试验着重考察了在相同出水浊度情况下，PAC耗费量的情况。由于本次试验中氯的投量高达 14.1mg/L。因此，预氯化工艺中，助凝效果有一定改善。我们一方面不断改变高锰酸钾复合药剂中主要辅剂的配比，寻找最佳配比范围，使其助凝效果最明显。另一方面，我们又不断地加大预氯化工艺中PAC的投加量，使其出水浊度进一步降低。当两个工艺中沉浊度基本相同时，我们发现，高锰酸钾复合药剂量（$KMnO_4$2mg/L,XY1.76mg/L,PAC投量 85mg/L）预处理的PAC投量较预氯化（$Cl_2$14.1mg/L、PAC102mg/L）减少 17mg/L。同时，还观察到，在相同的PAC投量情况下，预氯化（$Cl_2$14mg/L、PAC85mg/L）较高锰酸钾复合药剂（$KMnO_4$mg/L,XY1.76mg/L,PAC投量 85mg/L)沉淀后出水浊度高出 5 度左右。可见高锰酸钾复合药剂的助凝效果是非常好的。



3、高锰酸钾复合药剂助凝和预氯化助凝对水中一些化学指标的影响。

表 2 为 4 月、10 月、1 月高锰酸钾复合药剂预处理和预氯化对水中耗氧量（CODcr）、三氮、总锰、氯仿等化学指标的影响。从表 2 中可以看出，原水的COD值很高，4 月COD_{Mn}为 10.9mg/L,10 月为 52.42mg/L，经过预氯化和高锰酸钾复合药剂预处理后，CODcr值均有所降低。其中预氯化以后，沉后水COD值平均降低 29.0%。高锰酸钾复合药剂预处理后，沉后水COD值平均降低 34.7%。可以看出，高锰酸钾复合药剂预处理对水中有机物的去除效果较预氯化为优。

从两种处理工艺对水中残余总锰的含量影响可以看出，无论是预氯化还是高锰酸钾复合药剂预处理都可以使水中锰的含量低于国家饮用水标准。

水中三氮肥经过两种工艺的预处理后，均有所降低。

http://www.chinacitywater.org 中国城镇水网

各次试验不同预处理工艺进、出水主要化学指标

表 2

工艺	原水			出 水					
				预氯化助凝			高锰酸钾复合药剂助凝		
试验时间	4 月	10 月	1 月	4 月	10 月	1 月	4 月	10	1 月
PAC 投量				152.0	142.0	102.0	65.0	92.4	85.0

（mg/L）									
助凝剂投量（mg/L）				C_2:7.8	C_2:10.5	C_2:14.1	$KMn0_4$:1.9 XY:2.2	$KMn0_4$:1.58 XY:1.8	$KMn0_4$:2.0 XY:1.76
CODcr(mg/L)	10.9codtn	52.4	39.5	10.7	42.6	19.8	9.5	36.4	21.3
NH3-N(mg/L)	0.51		0.61	0.061	0.024	0.159	0.173	<0.016	
NO3-N(mg/L)	0.52	0.50	0.62	<0.1	0.24	0.57	<0.1	<0.1	
NO_2-N(mg/L)	<0.004		0.014	<0.004	<0.004	0.0045	<0.004	<0.004	
TMn（mg/L）	0.037	0.17	0.126	<0.011	0.024	0.045	0.0138	0.026	0.0967
氯仿（μg/L）	ND	ND	ND	32.7	46.2	36.00	ND	ND	ND

注：1、ND 表示所检测项目的浓度在仪器检测线以下；2、由于篇幅所限其它化学指标略去；3、表为数据表示平行样的平均数值。

高锰酸钾预处理助凝经济效益分析

试验时间	药剂用量（kg/1000m³水）					高锰酸钾复合药剂预处理较预氯化节约药剂费用		
	预氯化处理		高锰酸钾复合药剂预处理					
	PAC	Cl_2	PAC	$KMn0_4$	XY 复合助剂	节约药剂费（元/1000m³水）	%	年节约药剂费（元）
2 月	152	5.2	87	2.8	5	113.4	33.13	4139100
4 月	108	7.8	65	1.9	2.2	84.5	33.90	3084250
10 月	142	10.5	92.4	1.53	1.8	107.23	32.68	3913895
1 月	102	14.1	85	2.0	1.76	37.27	15.18	1360355
平均值						85.6	28.72	312440

高锰酸钾复合药剂预处理技术的另一个很大的优点就是能够有效地控制氯仿的生成量。在氯化副产物，都已氯仿的生成量作为指标来衡量。反复的试验确认，在高锰酸钾复合药剂的适当配比范围内，对原水进行预处理后，沉后水中氯仿的浓度可降到仪器检测线以下。

这一结果对于目前给水处理界普遍关心的“利用新的预处理工艺代替预氯化，减少氯仿生成量”的课题来说，高锰酸钾复合药剂预处理技术可以说是一个可喜的发现。

4、高锰酸钾复合药剂和预氯化处理技术的经济效益分析。

表 3 所列出的各种数据是以两种预处理技术在达到或接近相同沉后出水浊度情况下，药剂耗费量的比较。其中，水量以 10 万 m/d 规模计，氯的价格 1500 元/t，高锰酸钾价格为 8000 元/t，复合药剂辅剂 3000 元/t，混凝剂 2200 元/t。我们从表中可以清楚地看到高锰酸钾复合药剂预处理技术在助凝方面具有优越的性能，较预氯化工艺年平均节约药剂费用 28.72%。以 10 万 m3/d 的水厂计，一年可以在药剂方面节约人民币 312.44 万元。（由于在许多情况下，预氯化沉后出水浊度不能达到高锰酸钾复合药剂的助凝效果，所以药剂实际节约要较上述值略高。）

六、结语

在对高锰酸钾复合药剂（CP）预处理工艺进行多次不同时间、不同水体的室内试验和生产性试验的系统研究中，可以看出高锰酸钾复合药剂（CP）预处理工艺在给水处理除污染深度处理方面具有诸多优异的表现：1、高锰酸钾复合药剂（CP）预处理能大量去除水中有机污染物的种类和数量，滤后水色质联机检

http://www.chinacitywater.org 中国城镇水网

测出的有机污染物种类和数量较源水能够去除 66%，对检测出的有机污染物的浓度值可以降 90%以上（松花江水）；2、高锰酸钾复合药剂量（CP）预处理能比较彻底的去除水中的藻类，滤后水藻类去除率为源水的 85-95%（黄河下游水库水）；3、高锰酸钾复合药剂量（CP）预处理能基本上去除水中嗅味，滤后水基本上能达到 0 级水平（黄河下游水库水）；4、高锰酸钾复合药剂（CP）预处理能大幅度去除水中的氨氮，去除率：30-50%（嫩江水库水）；5、高锰酸钾复合药剂（CP）预处理助凝可以完全取代预氯化、并具有比预氯化更优良的助凝、助滤效能，在出水浊度相同的条件下，混凝剂耗量较预氯化可以降低 15-40%（嫩江水库水、黄河下游水库水）；6、高锰酸钾复合药剂（CP）预处理在减少氯仿生成量方面对氯仿的去除效果可以达到仪器检出线以下的水平（嫩江水库水）；7、高锰酸钾复合药剂（CP）预处理出水水质指标经毒理学 Ames 试验检测，达到饮用水卫生毒理学安全性指标的要求（松花江水）；8、高锰酸钾复合药剂（CP）预处理工艺在技术经济比较方面具有优良的表现，在与单独的混凝处理工艺（嫩江水库水、松花江水、黄河下游水库水）、预氯化助凝与混凝剂联用处理工艺（嫩江水库水、松花江水、黄河下游水库水）、粉末活性炭与混凝剂联用处理工艺（松花江水）、臭氧与混凝剂联用处理工艺等工艺进行经济比较时，发现在相同出水浊度或水质的条件下，费用不仅不增加反而会降 10-100%。

有理由认为，高锰酸钾复合药剂预处理工艺作为饮用水除污染深度处理的一种全新工艺，已经完成成熟。高锰酸钾复合剂（CP）预处理工艺在给水处理除污染深度处理方面由于具有诸多优异的表现，因而，作为饮用水除污染深度处理的一种全新工艺，具有良好的发展前景。

参考文献

[1]许国仁等“高锰酸钾复合药剂助凝取代预氯化减少氯仿生成量生产性试验”《给水排水》1995 21（9）5-11

[2]Omela.C.R."Particle-Particle Interaction",Aquatic Surface Chemistry(W.Stumn.Editor)Wiley-Interscience.Newyork .1989.

[3]Gibbs.R.J."Effect of Nature Organic Coating on the Coagulation of Particles",Envir.Sci.& Technol.Vol.17,237,1983.

[4]姚重华，严煦世等，“硫酸氯除浊除色的研究”，《上海给水排水》，1989 年第 2 期 1-5。

[5]N.Narkis and M,Rebhum,"The Mechanism of Flocculation Process in the Presence of Humic Substances",J.AWWA,VOl.67.No,2,101-108,1975.

[6]戴日成、王占生，“对轻度污染与微污染水源水处理工艺的讨论”，《第三届给水深度处理研究会交流材料》，清华大学环境工程系，1993 年 5 月 20 日。

http://www.chinacitywater.org 中国城镇水网