

文章编号 :0253-2468 (2004) 01-0056-04

中图分类号 :X703

文献标识码 :A

高锰酸钾净水的氧化副产物研究

李 星¹,杨艳玲¹,刘锐平²,李圭白²,丛 丽²,马 军²,范 洁² (1. 北京工业大学 建筑工程学院市政工程学科部,北京 100022; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,哈尔滨 150090)

摘要:在高锰酸钾预氧化条件下,对北京京密引水渠水和松花江水进行混凝处理,并将原水与出水水样经色谱/质谱联用仪分析,以 1997 年美国国家环保局(USEPA)提出的饮用水规程和健康建议为标准,初步探讨了高锰酸钾净水过程中产生的副产物是否对人体有毒害作用。试验结果表明:在试验条件下,尚未发现高锰酸钾氧化生成 USEPA 规定的有毒有害副产物,并认为其原因可能与高锰酸钾氧化作用方式以及氧化过程中生成的新生态水合二氧化锰的吸附作用有关。

关键词:高锰酸钾;饮用水净化;氧化副产物

Research on oxidation by-product in water treatment using potassium permanganate

LI Xing¹, YANG Yanling¹, LIU Ruiping², LI Guibai², CONGLi², MA Jun², FAN Jie² (1. College of Civil Eng. & Architecture, Dept. of Civil Eng. Beijing University of Technology, Beijing 100022; 2. School of Civil & Environmental Eng., Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract: The coagulation treatment was conducted on the Beijing Jingmi canal water and the Songhua River water potassium permanganate for pre-oxidation. The organic compounds in raw water and treated water are analyzed with the gas chromatograph and mass spectrometer. Based on the Drinking Water Regulations and Health Advisories issued by US Environment Protection Agency (USEPA) in 1997, a preliminary evaluation was carried out to examine human health concerns of the by-products produced during potassium permanganate preoxidation for drinking water treatment. The experimental results showed that the toxic by-products of potassium permanganate oxidation, specified by USEPA, could not be detected under the experimental conditions. It was considered that pre-oxidation using potassium permanganate and the adsorption of newly formed manganese dioxide produced during oxidation process should be responsible.

Key words: Potassium permanganate; drinking water treatment; oxidation by-product

目前全球水环境普遍受到污染,其中有机物污染尤为突出。为了去除水中的有机物以及种类繁多的微量有机污染物,在饮用水净化工艺中常使用各种氧化剂,如氯、二氧化氯、臭氧、高锰酸钾等。这些氧化剂在消毒、除藻、氧化有机物、除臭除味、以及提高混凝效果等方面,都起了很大作用,显著地改善了水质。但在使用这些氧化剂的同时,发现有的氧化剂也产生了一些对人体有毒害作用的氧化消毒副产物,从而引起人们的高度关注。

研究表明,氯消毒能导致氧化消毒副产物的生成^[1],其中对人体有毒害作用的副产物达数十种^[2]。臭氧是比氯更安全的消毒剂,但也能生成一些消毒副产物^[3],其中甲醛和溴酸盐已被国际癌症研究机构(IRAC)列为可疑致癌物^[4]。另外,由于目前对臭氧消毒副产物的研究较少,60%以上的消毒副产物还未被鉴定^[5]。二氧化氯也是一种比氯安全的消毒剂,但二氧化氯在氧化过程中会产生亚氯酸盐和氯酸盐等对人体有毒害的副产物^[6,7]。

收稿日期:2003-01-07;修订日期:2003-04-15

基金项目:国家 863 计划重大科技专项课题(2002AA601140)

作者简介:李 星(1963—),男,研究员(工学博士)

早在 20 世纪五六十年代国外就将高锰酸钾应用于饮用水的净化,主要用于除铁除锰和除臭除味^[8]。在我国,20 世纪 80 年代以来,由哈尔滨工业大学李圭白领导的课题组将高锰酸钾用于去除饮用水中的微量有机污染物^[9]、去除水中的致突变物质^[10]、去除氯仿前质^[11]以及氧化助凝^[12]等,获得良好效果。现在,高锰酸钾已在我国许多城市的水厂中使用。虽然高锰酸钾已在国内外得到比较广泛的应用,被认为是一种比较安全的净水药剂,但是关于高锰酸钾能否生成对人体有毒害作用氧化副产物的研究,在国内外尚未见报导。本文用高锰酸钾对北京京密引水渠和哈尔滨松花江水进行处理试验,对其氧化副产物的生成做一些初步研究。

1 试验方法

1.1 北京试验原水

1.1.1 试验水样 取自京密引水渠黑山扈段,是北京市田村水厂和燕山石化水厂的水源。试验日期为 2002 年 4 月,原水浊度为 3.0NTU,pH 值为 8.08,DOC 为 2.66 mg/L。

1.1.2 试验过程 向原水中同时加入 3.0 mg/L 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.0 mg/L 的 KMnO_4 ,然后用搅拌器快搅 1 min,慢搅 10 min,沉淀 2 h 后,用 0.45 μm 滤膜过滤,取样并采用 GC/MSD 对水样中的有机物进行分析和鉴定。

1.1.3 水中有机物的富集 采用 C_{18} 小柱(美国安捷伦公司产品)富集水样中的有机物,通过水量为 5.0L,然后以 CH_3OH 、 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 为 2:1 和 1:2 及 CH_2Cl_2 各 15 mL 洗脱富集在 C_{18} 小柱中的有机物,收集洗脱液,利用恒温水浴结合高纯氮气吹扫,将洗脱液浓缩至约 1 mL。将有机物浓缩液定量转移至装有活化后的层析硅胶的层析柱,经浓缩、吹干、定容等工作,以备进行有机物的分析。

1.1.4 试验仪器 色谱-质谱联用仪 6890GC/5973MSD 为美国安捷伦公司产品;石英弹性毛细管色谱柱型号为 HP-5MS(30.0 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);质谱检测器为 MSD。

1.1.5 色质联机分析 进样方式采用无分流进样,进样量为 1 μL ;载气为高纯氦气,采用恒流方式,流量为 1.0 mL/min;升温程序采用初始 70 $^\circ\text{C}$,然后以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 180 $^\circ\text{C}$,再以 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 240 $^\circ\text{C}$,并保持 40 min。

1.2 松花江试验原水

1.2.1 试验水样 样品有 3 个来源,1# 原水和 2# 原水均取自松花江位于哈尔滨市上游的江段,试验日期均在 1996 年 12 月,只是 2# 原水的取样时间比 1# 晚数十日,所以两水样水质有所不同,1# 原水的浊度为 10NTU,TOC 为 8.5 mg/L,2# 原水的浊度为 12NTU,TOC 为 9.4 mg/L。3# 原水取自松花江哈尔滨市下游的江段,江水不仅受到上游城市污废水的污染,还受到哈尔滨市排放污废水的污染,取水样时间为 1990 年的冬季,原水浊度为 30NTU,COD_{Mn} 平均为 10 mg/L。3 个水样 pH 值均为 7.2—7.3,水温接近 0 $^\circ\text{C}$ 。

1.2.2 试验过程 在实验室模拟常规处理工艺,同时投加混凝剂和高锰酸钾,如图 1 所示。

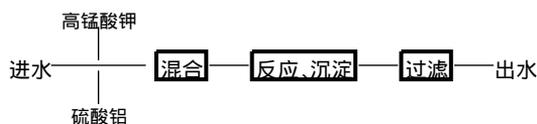


图 1 高锰酸钾净水工艺流程

Fig. 1 Water treatment process with potassium permanganate pre-oxidation

1 # 和 2 # 原水硫酸铝投量为 50 mg/L,高锰酸钾投量为 1 mg/L;3 # 原水硫酸铝投量为 5 mg/L,高锰酸钾投量为 4 mg/L. 原水投药后,经混合、反应、沉淀和过滤流程处理后,取样并采用 GC/MSD 对原水和处理后水样中的有机物进行分析和鉴定.

1.2.3 水中有机物的富集 采用 GDH-102 型大孔树脂对水中有机物进行富集. 将经纯化处理的大孔树脂装入特制的玻璃吸附柱(30 mm ×200 mm)中,使水样以 80—100 mL/min 的流速流过树脂滤床,每个吸附柱富集水样 260L,然后用重蒸乙醚(75 mL)、二氯甲烷(75 mL)、二硫化碳(15 mL)依次洗脱吸附柱上的有机物,最后经过浓缩、定容,以备进行有机物的分析.

1.2.4 试验仪器 色谱-质谱联用仪(Inco-s-50 型)为美国 Finnigan MAT 公司产品,石英毛细管柱 DB-1(30 m ×0.25 mm).

1.2.5 色谱联机分析 升温方式采用在柱温 50 ,恒温 1 min,然后以 6 /min 速率升至 260 ,恒温 15 min;载气(氦气)流量为 1.0 mL/min;进样量为 1 μL.

2 结果与讨论

京密引水渠原水共检出有机物 125 种,经过对照,其中 2 种属于 USEPA 规程中所列的有毒有害有机物,经高锰酸钾处理后,这两种有机物全部消失. 出水与原水对照,新生成有机物 18 种,

表 1 北京京密引水渠水新生成的副产物

Table 1 Byproducts formed in Beijing Jingmi canal water after potassium permanganate oxidation

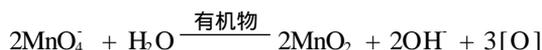
序号	有机物名称	序号	有机物名称
1	2,2-甲基-1,3-丁二烯	10	3-甲基癸烷
2	2-甲基-辛烷	11	1,10-二氟癸烷
3	4,5-二氯-2-甲基-1,3-氧氮杂茂	12	磷酸十八烷醇酯
4	氯甲基-9-氯十一烷酸	13	三十六碳烷
5	2-辛烯	14	2,3,4,5-四氢嘧啶
6	十六烷酸甲酯	15	1-氯二十七烷
7	6-十二炔	16	3-(溴甲基)-庚烷
8	1-壬炔	17	四十三碳烷
9	3-甲基乙醇	18	二十九碳烷

见表 1.

松花江 1 # 原水,共检出有机物 172 种. 其中 10 种属于 USEPA 规程中所列有机物,表明原水受到污染比较严重. 经高锰酸钾处理后,被完全去除的有 4 种,被部分去除的有 6 种,新生成有机物 6 种,见表 2. 松花江 2 # 原水,共检出微量有机物 187 种,其中 13 种属于 USEPA 规程所列有机物,经高锰酸钾处理,10 种被完全去除,3 种被部分去除,新

生成有机物 9 种,见表 2. 松花江 3 # 原水中共检出有机物 100 种,其中 5 种属于 USEPA 规程所列有机物,经高锰酸钾处理,有 4 种被完全去除,1 种被部分去除,浓度总量去除率达 99%. 在处理过程中新生成有机物 13 种,见表 2.

将 4 组试验中新生成的有机物与 USEPA 规程所列的有机物对照发现,经高锰酸钾预处理后,均未生成 USEPA 规程中所列的有毒有害有机物. 在试验的原水和试验条件下,尚未发现高锰酸钾氧化生成 USEPA 规定的有毒害的污染物,可能与其氧化特性及其在氧化过程中生成的水合二氧化锰有关. 高锰酸钾在天然水中性条件下氧化有机物,将氧传递给还原剂,生成二氧化锰:



一般高锰酸钾对有机物的侵袭主要限于后者的官能基团和复合键上,特别是只对有机物的特种官能基团进行选择性的氧化,有机物被高锰酸钾氧化后的生成物一般都不具有生物毒性,特别是一些有生物毒性的有机物,如甲醛、苯胺、苯酚、甲苯等,经高锰酸钾氧化后,生成了没有

生物毒性的物质^[13]. 在过去的试验中发现,高锰酸钾不仅能去除易于氧化的有机物,并且还能去除完全不能被其氧化的有机物,这主要是由于高锰酸钾氧化有机物后,生成了新生态水合二氧化锰所致.二氧化锰在水中的溶解度很小,当其由水中析出时,能形成细小的水合二氧化锰胶体.二氧化锰胶体有巨大的表面积和丰富的羟基,可与含羟基、氨基等的有机物生成氢键,从而将之由水中吸附除去.

表 2 松花江水新生成的副产物

Table 2 Byproducts formed in Shonghua river water after potassium permanganate oxidation

原水	序号	有机物名称	序号	有机物名称
1# 原水	1	苯甲酸甲酯	4	2-甲基-1,3-环戊二酮
	2	二乙酸酐酯	5	3,7,11-三甲基-6,10-十二烯-1-醇
	3	2-喹啉羧酸甲酯	6	十二酸
2# 原水	1	2,5-二甲基-3,2-呋-2,5-二酮	6	4-癸酮
	2	磷酸二乙基戊基酯	7	4-氨基-3-戊烯-2-酮
	3	2-乙基庚酸	8	6-氨基己酸
	4	2,2-二乙基-3-甲基-3-丁烯酸	9	2,3-二氢-1,1-二甲基-4-羧酸
	5	顺-乙酸-3-己烯酯		
3# 原水	1	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	8	4-甲基苯酚
	2	辛酸	9	十四(碳)酸
	3	1,2,3-丙三醇酯	10	1,2-苯二甲酸-1-甲基丙基丁酯
	4	1-丁基-1-甲基乙基丙基环丙烷	11	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸
	5	N,N-双(2-羟基乙基)十二胺	12	(Z)-9-十八(碳)酸-2,3-二羟基丙酯
	6	2,4-二乙基-3-呋喃羧酸乙酯	13	3,3,5-三甲基环己醇
	7	2-溴苯甲基-1H-6-吡啶		

3 结论

在试验原水和试验条件下,采用高锰酸钾净水没有观察到生成对人体有毒害作用的氧化副产物,笔者认为可能与其氧化特性及其还原产物新生态水合二氧化锰吸附特性有关.

参考文献:

- [1] Rook J J. Formation of Haloforms during Chlorination of Nature Waters [J]. J Water Treat Exam, 1974, 23 (2) : 234—243
- [2] Arora H, Lechevallier M W, Dixon K L. DBP Occurrence Survey [J]. J AWWA, 1997, 89(6) : 60—68
- [3] Cooper W J, Zika R G. Bromide-oxidant interaction and THM formation [J]. J. AWWA, 1985, 77(4) : 116—121
- [4] Kurokawa Y, Hayashi Y, Maekawa A, et al. Carcinogenicity of potassium bromate administered orally to F334 Rats [J]. J Natl Cancer Inst, 1983, 71(2) : 965—972
- [5] Weinberg H. Disinfection Byproducts in Drinking Water: The Analytical Challenge [J]. Anal Chem, 1999, 71(23) : 801A—808A
- [6] Chang C Y, Hsieh Y H, Hsu S S. The Formation of disinfection byproducts in water treated with chlorine dioxide [J]. J. Hazardous Materials, 2000, 79(1-2) : 89—102
- [7] Aieta E M, Roberts P V, Hernandez M. A balanced view of chlorine dioxide [J]. J AWWA, 1986, 78(4) : 62—72
- [8] Bosselt H S, Reidies A H. Odor abatement with potassium permanganate solution [J]. Ind Eng Chem, 1965, 4(1) : 48—52
- [9] 李圭白,林生,曲久辉.用高锰酸钾去除饮用水中微量有机物[J].给水排水,1989,15(6) : 7—11
- [10] 李圭白,马军.用高锰酸钾去除和控制受污染源水中的致突变物质[J].给水排水,1992,18(2) : 15—18
- [11] 马军,李圭白,柏蔚华.高锰酸钾复合药剂预处理控制氯化消毒副产物及致突变活性[J].给水排水,1994,20(3) : 5—7
- [12] 许国仁,马军,陈忠林,等.高锰酸钾复合药剂助凝生产性试验[J].给水排水,1995,21(9) : 8—13
- [13] 小沃尔特 J. 韦伯.水质控制的物理化学方法[M].北京:中国建筑工业出版社,1980:397—398