

高锰酸钾去除天然水中微量有机污染物机理探讨

李圭白 杨艳玲 马 军

曲久辉

(哈尔滨建筑大学)

(中国科学院)

摘 要 对高锰酸钾去除饮用水中微量有机污染物的机理进行了研究, 结果认为高锰酸钾除了传统的氧化作用外, 在中性条件下生成的水合二氧化锰还有催化氧化和吸附作用, 后者大大提高了高锰酸钾的除污染效能。

关键词: 高锰酸钾; 饮用水除污; 催化氧化; 吸附

中图分类号: O 643.32; O 647.33

饮用水源受污染, 已成为世界性的重大课题, 而我国情况尤为严重, 饮用水源受污染, 水中除含有许多无机毒质外, 还含有大量有机物, 特别是种类众多的微量有机污染物, 由于其含量为 $\mu\text{g/L}$ 级, 故简称为微污染物。迄今已在天然水中检测出二千多种有机污染物。其中 129 种具有致癌, 致畸, 致突变作用, 被美国环保局定为“重点有机污染物”。水中的微污染物难以被现行常规饮用水处理工艺有效地去除, 所以它们的存在对人体健康已构成很大威胁。

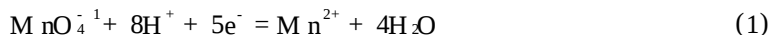
现在国外通用的饮用水除微污染物的方法有臭氧-氧化法、活性炭吸附法、臭氧-活性炭联用法等。这些方法, 由于设备昂贵、费用高, 长期以来难于在我国推广。

笔者于 1986 年首先提出用高锰酸钾去除饮用水中微污染物的方法。该法自试验室到生产性试验, 经历了十余年研究, 已获得成功, 试验表明, 高锰酸钾处理法能有效地去除水中的微污染物, 去除率达 70% 以上, 特别是对多数重点有机污染物的去除率更高; 能使水的致突变活性(Ames 生物毒理性试验)由阳性转变为阴性或接近阴性, 从而使饮用水的安全性大大提高。该法由于只需向水中投加少量药剂, 不需改变常规处理工艺, 不需增设大型处理构筑物, 经济有效, 简便易行, 适合我国国情, 所以已在我国推广。

1 去除机理及验证试验

高锰酸钾除微污染物的机理, 不仅是由于高锰酸钾的氧化作用, 还有其他一些特殊作用有待探讨。

高锰酸钾在酸性溶液中具有很强的氧化性, 反应式为:

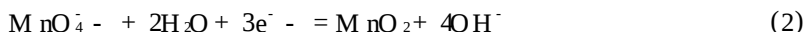


其标准氧化还原电位为 $E_0 = 1.51\text{V}$ 。高锰酸钾在中性溶液中的氧化性要比在酸性溶液中低

收稿日期, 1998-03-06

李圭白, 男, 1931 年生, 教授, 中国工程院院士, 哈尔滨, 哈尔滨建筑大学, 150008

得多,反应式为:



其标准氧化还原电位为 $E^\circ = 0.588\text{V}$ 。高锰酸钾在碱性溶液中的氧化性也较低 ($E^\circ = 0.564\text{V}$)。但试验发现,高锰酸钾对中性的天然水源水中的微污染物的去除率远较在酸性和碱性条件下为高。试验是用受污染的松花江水进行的,原水水质 COD_{Mn} 为 $9 \sim 11\text{mg/L}$, 浊度 30 度, $\text{pH} 7.2 \sim 7.3$ 。原水经自然沉淀后,分别转移到几个玻璃容器中,用氢氧化钠和稀硫酸溶液调节水样 pH 值,使之分别为 2.4, 7.3, 10.9。在每一容器中投加 4mg/L 高锰酸钾,在室温下 (10 左右) 搅拌反应 2h, 然后以亚硫酸钠还原剩余的高锰酸钾,再将水样调节至中性,加入 5mg/L 硫酸铝,搅拌,过滤后,用富集柱对水样中有机物进行富集,有机物分析采用美国 Finnigan MAT 公司 Inco s- 50 型色-质联用仪。

图 1 表示松花江原水及在不同 pH 条件下经高锰酸钾处理后的水中有机物变化总离子流质量色谱图。松花江原水中检出 137 种有机污染物,其中 5 种是美国环保局指定的重点有机污染物,说明水源已受到较严重的污染。经中性、酸性和碱性条件下高锰酸钾氧化后,分别有 78, 52 和 50 种有机污染物消失,但又分别产生 14, 25, 24 种新有机物。即三种条件下氧化后的水中有机物总数分别为 73, 110 和 111 种。对部分新产生的有机物进行了鉴定,主要为醇、醛、酯、酸类有机物。以水中每种有机污染物氧化前后色谱峰面积比值反映高锰酸钾的氧化效果,发现中性条件下,无论是对低分子量、低沸点有机污染物,还是对高分子量、高沸点有机污染物,高锰酸钾的氧化去除率均很高,明显优于酸性和碱性条件。大约 50% 以上的有机污染物在中性条件下经高锰酸钾氧化后被全部去除,剩余的有机污染物浓度也很低。在酸性和碱性条件下,高锰酸钾对低分子量、低沸点类有机污染物有良好的去除效果,但对高分子量、高沸点有机污染物,去除效果很差,有些有机污染物浓度反而高于原水,最高者增加达数倍。

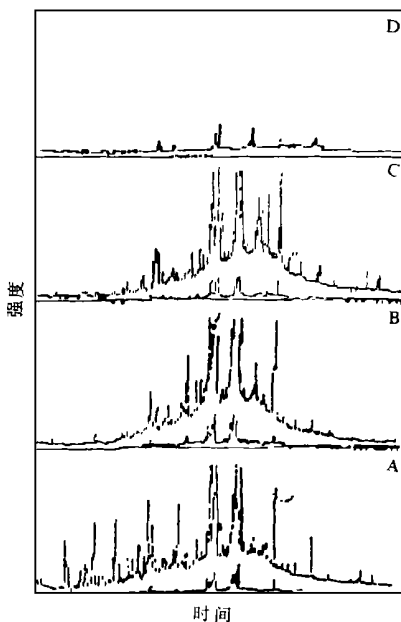


图 1 高锰酸钾对松花江水中有机污染物的去除效果

比较反应式 (1) 和 (2) 可知与酸性条件下不同,高锰酸钾在中性条件下的最大特点是反应生成二氧化锰,由于二氧化锰在水中的溶解度很低,便以水合二氧化锰胶体的形式由水中析出。正是由于水合二氧化锰胶体的作用,使高锰酸钾在中性条件具有很高的除微污染物的效能。

另一组试验也证实这一情况。试验是用受污染的沈阳地下水进行的。原水 COD_{Mn} 1.82mg/L , pH 值为 6.4, 总硬度 232mg/L , 含铁 0.11mg/L , 含锰 1.64mg/L , 氨氮 0.32mg/L 。有机物分析采用美国 Finnigan MAT 4600 型色-质联用仪,由原水中共检出 94 种有机污染物,其中 3 种为重点有机污染物。由于水中含锰量较高,而水中的二价锰对高价

锰酸钾有还原作用,所以进行了原水(含锰水)加高锰酸钾和先将原水中二价锰去除(无锰水)再加高锰酸钾的对比试验。对比试验中高锰酸钾投加量为 0.5 mg/L ,在水温 $9 \sim 11^\circ\text{C}$ 下反应 1 h ,加入 NaAsO_2 溶液还原剩余高锰酸钾,并进行水样的富集。高锰酸钾与水中二价锰的反应式为:



按此式计算,每 1 mg/L 的 Mn^{2+} 需 1.92 mg/L 的 KMnO_4 。所以向含锰水中投加 KMnO_4 0.5 mg/L ,只能氧化 Mn^{2+} 0.26 mg/L ,即 KMnO_4 将迅速被 Mn^{2+} 还原,并生成相当于 MnO_2 0.435 mg/L 的水合二氧化锰。经检测,出乎原来预料,无锰水中高锰酸钾对微污染物的去除率只有 23% ,而含锰水中高锰酸钾的去除率可达 41% 。可见生成水合二氧化锰的作用十分明显,向含锰水中投加 KMnO_4 2 mg/L ,去除率可高达 69% 。

二氧化锰是许多氧化反应的催化剂。试验表明,二氧化锰对高锰酸钾氧化有机物的催化作用也很显著。苯酚是易于被高锰酸钾氧化的有机物,在纯水中加入苯酚 $50 \mu\text{g/L}$,在中性条件下加入 KMnO_4 2 mg/L ,在 20°C 下反应 20 min ,由于水中有机物很少,反应生成的催化剂 MnO_2 也很少,结果氧化速度缓慢,苯酚只被氧化除去了 10% 。在同样条件下,对于松花江原水,苯酚可被氧化除去 40% ,这是由于天然水中有机物含量高,反应生成的催化剂 MnO_2 多,从而提高了氧化速度。

新生成的水合二氧化锰胶体,具有很大的表面积,能吸附水中的有机物。对于烷烃化合物,由于其饱和性,难于被高锰酸钾氧化,特别对长链烷烃更是这样。如在松花江水的试验中,在酸性和碱性条件下,高锰酸钾对长链烷烃的去除效果很差。但在中性条件下,高锰酸钾对这些烷烃的去除率却很高。

又如在沈阳受污染地下水的试验中,在无锰水中加入 KMnO_4 0.5 mg/L ,对 2-环己基十二烷基基本上没有去除效果;但对含锰水,则去除率可达 63% ,这主要是由于水合二氧化碳胶体对其吸附去除的结果。所以反应新生成的水合二氧化锰对微污染物的吸附,大大提高了高锰酸钾除微污染物的效果。

反应新生成的水合二氧化锰胶体,对许多易被高锰酸钾氧化的微污染物,也有吸附作用。所以水合二氧化锰对大多数微污染物,应该兼有催化氧化和吸附两种作用。所以对某种易被氧化的微污染物而言,可能催化氧化的去除作用大一些,而对某种不易被氧化的微污染物,则吸附去除作用会大一些。

2 结 语

用高锰酸钾去除水中的有机污染物,以往的研究甚少,并且主要是在纯水中研究对某一种有机物的去除效果。由于前人仅从氧化的角度出发,而高锰酸钾的氧化性又较在水处理中已广泛使用的臭氧($E^\circ = 2.07 \text{ V}$)为低,所以其氧化除微污染物效能也远不如臭氧,结果导致近 20 年来已很少有人再进行这方面的研究。笔者以不同地区的受污染水源水为对象,发现了高锰酸钾在中性条件下对水中微污染物具有优良的广谱性去除效能,并通过大量试验发现了反应生成物——水合二氧化锰的催化氧化和吸附除微污染物的作用,这在高锰酸钾除微污染物的机理方面是一项重要成果,它对该技术的发展应该很有指导意义。

参考文献

- 1 Spicher R C. Skrinde Effect of potassium pemanganate on pure organic compounds J. AWWA, 1965, 56(4): 472~ 484
- 2 李圭白, 林生, 曲久辉 用高锰酸钾去除饮用水中微量有机污染物 给水排水 1989(6)
- 3 马军, 李圭白 同锰酸钾去除水中有机污染物 水和废水技术研究 北京: 中国建筑工业出版社, 1992

**Research on Mechanism of Removal of Microorganic
Pollutants in Natural Water by Permanganate**

Li Guibai Yang Yanling Ma Jun

(Harbin University of Architectural and Civil Engineering)

Qu Jinhui

(The Chinese Academy of Sciences)

Abstract Studies the mechanism of removal of microorganic pollutants in natural water by permanganate. The results show that not only the traditional oxidation but also catalytic oxidation and adsorption of hydrated manganese dioxide produced under neutral reaction conditions. The latter improves the efficiency of micropollutant removal by permanganate to a great extent.

Key words: permanganate; micropollutant removal in drinking water; catalytic oxidation; adsorption