

高锰酸盐复合剂对三卤甲烷生成形态的影响*

张永吉¹ 周玲玲² 杨艳玲³ 李德强⁴ 李圭白²

(1 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海, 200092; 2 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨, 150090;
3 北京工业大学建筑工程学院, 北京, 100022; 4 中国市政工程华北设计研究院, 天津, 300074)

摘 要 研究了高锰酸盐复合剂(PPC)对腐殖酸氯化过程中三卤甲烷生成量及生成形态的影响. 结果表明, 高锰酸盐复合剂氧化增加了腐殖酸氯化过程中三卤甲烷生成量和水样的卤代活性, 增加了腐殖酸氯化的反应速度, 在 PPC 投加量为 $0.75\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 卤代活性由原来的 $18.1\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ 升至 $26.6\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$. Br^- 的浓度对三卤甲烷生成量及生成形态影响较大, 随着 Br^- 离子浓度增加, 三卤甲烷生成量及溴代甲烷的相对含量升高. 高锰酸盐复合剂氧化改变了水样加氯消毒时三卤甲烷的形态分布, 降低了溴代甲烷在三卤甲烷中的含量. 高锰酸盐复合剂与混凝工艺相结合时, 可显著降低三卤甲烷的生成量, 如高锰酸盐复合剂投量为 $1\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 可使 THMs 降低到 $26.3\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

关键词 高锰酸盐复合剂, 腐殖酸, 氯化, 三卤甲烷.

投加氧化剂是一种控制消毒副产物的有效手段, 在常用的氧化剂中, 高锰酸盐复合剂(PPC)在强化混凝、强化除浊、去除有机污染物、藻类及臭味等方面具有非常良好的效果, 高锰酸盐复合剂预氧化取代预氯化能够明显降低出水中三卤甲烷(THMs)的生成量^[1-5].

本文研究了高锰酸盐复合剂对腐殖酸氯化过程中三卤甲烷生成量及生成形态的影响, 并对高锰酸盐复合剂与混凝工艺结合控制三卤甲烷的生成情况进行了探讨.

1 实验部分

1.1 实验方法

腐殖酸固体加碱溶解 24h, 然后用 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维膜过滤, 除去不溶物, 定容成储备液备用. 使用时在蒸馏水中加入一定量的腐殖酸储备液、碳酸氢钠和氯化钙各 $0.05\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, 配制成浓度为 $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的腐殖酸使用液, 并用 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 盐酸调节 pH 值为 7.0.

移取 100ml 腐殖酸使用液置于磨口容量瓶中, 加入一定量的磷酸盐缓冲溶液. 水样中加入一定量的高锰酸盐复合剂, 在摇床上震荡 1h, 再加入 NaClO 溶液, 使水样的氯投量为 $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (以 Cl_2 计), 将水样放入 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的生化培养箱中, 在避光条件下放置 24h, 用抗坏血酸中止反应, 然后进行三卤甲烷检测.

1.2 分析方法

三卤甲烷采用液-液萃取法测定. 在已中止反应的水样中加入 0.5ml 正己烷和 0.5ml 乙醚, 剧烈振荡 2min, 静止, 待两相分层后, 用微量进样器抽取 $0.5\mu\text{l}$ 有机相, 注入气相色谱仪. 色谱条件: ECD 检测室温度 260°C , 进样口温度 200°C .

2 结果与讨论

2.1 高锰酸盐复合剂对水样卤代活性的影响

水样加氯消毒后, 产生了较高浓度的三卤甲烷, 说明原水中含有较高浓度的三卤甲烷前体物质,

2008 年 4 月 7 日收稿.

* 国家自然科学基金(50878164); 十一五国家科技支撑计划: (2006BAJ08B02, 2006BAJ08B06); 同济大学青年优秀人才培养行动计划 (2007KJ016).

用高锰酸盐复合剂氧化后再进行加氯消毒试验时,发现其生成量随着高锰酸盐复合剂投加量的增加而增加.从图1可以看出,投加高锰酸盐复合剂氧化后,水样的卤代活性明显增加,并且随着高锰酸盐复合剂投加量的增加卤代活性逐渐升高.如当PPC投加量为 $0.75\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时,卤代活性由原来的 $18.1\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 升高到 $26.6\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$.有研究表明,高锰酸盐复合剂的氧化作用可能具有双重作用,一方面可以破坏某些THMs前体物质,使加氯消毒后的THMs降低,另一方面,也可将非THMs前体物质氧化成THMs前体物质,从而增加THMs的生成量^[6].从本试验结果可以看出,对于腐殖酸水样,高锰酸盐复合剂氧化后,将部分非卤仿前体物氧化成卤仿前体物,从而使加氯后的THMs生成量升高.

2.2 高锰酸盐复合剂对氯化反应速度的影响

图2是投加高锰酸盐复合剂后,三卤甲烷生成量随时间的变化曲线.从图2中可以看出,水样经高锰酸盐复合剂氧化后,与氯的反应速度及反应程度明显增快,如单独加氯时,需12h反应才能达到相对平衡状态,而投加 $0.75\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 高锰酸盐复合剂后,仅需6h即可达到相对平衡状态,反应24h后的三卤甲烷生成量由 $180\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 升高到 $266\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$,升高幅度达47.7%,可见高锰酸盐复合剂氧化明显增加了腐殖酸与氯的反应速度和反应程度.

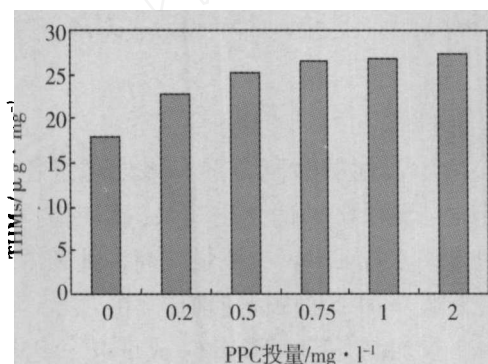


图1 PPC对水样卤代活性的影响

Fig.1 Effect of PPC on chlorine activity of water samples

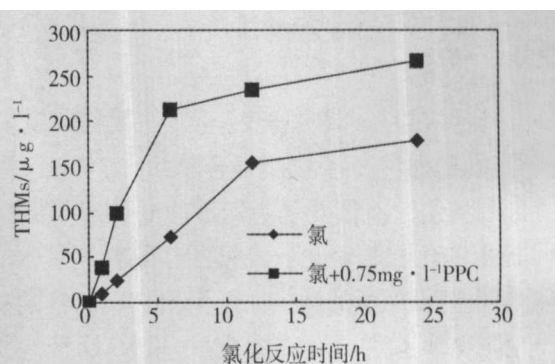


图2 PPC对氯化反应速度的影响

Fig.2 Effect of PPC on THMs reaction rate

2.3 高锰酸盐复合剂对三卤甲烷生成形态的影响

在腐殖酸水样中加入 $0.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 Br^- ,考察高锰酸盐复合剂氧化对三卤甲烷形态分布的影响(图3).腐殖酸水样中加入氯后,生成的四种卤代有机物中以三溴甲烷含量最高,其次是二溴一氯甲烷,一溴二氯甲烷和三氯甲烷.有 Br^- 存在时,氯更倾向于氧化性,可将 Br^- 氧化成 HOBr ,而 HOBr 与氯相比具有更强的取代能力,易于与有机物发生取代反应生成溴代烃,因而有 Br^- 存在时,三卤甲烷中溴代烃的含量较高.

水样经高锰酸盐复合剂氧化处理后,THMs生成量显著增加,各组分的分布也产生了一定的变化.从图3中可以看出,三溴甲烷的升高幅度最小,而三氯甲烷的升高幅度最大,分别为5%和123%,其它两种卤代烃的含量也有一定程度的升高,说明在高锰酸盐复合剂的作用下,水样生成氯代有机物的能力升高,而生成溴代有机物的能力提高不大.也就是说,投加高锰酸盐复合剂后,增加了部分有机物与氯反应生成三氯甲烷的能力,由于这部分有机物可能不易与溴发生取代反应,而使溴代甲烷的增加幅度较小.

2.4 Br^- 浓度对三卤甲烷生成形态的影响

向水中加入一定浓度的 Br^- ,考察高锰酸盐对含 Br^- 水中三卤甲烷形成的影响.从图4可以看出,未投加高锰酸盐复合剂时,随着 Br^- 浓度的增加,三卤甲烷生成量不断升高, Br^- 的离子浓度为 $1.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时,三卤甲烷生成量比未加入 Br^- 时增加了 $131\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.而高锰酸盐复合剂氧化以后再加氯反应,随着 Br^- 离子浓度的增加,三卤甲烷生成量增加的幅度没有单纯加氯时增加的幅度大,如 Br^- 离子浓度为 $1.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时,相比于未加入 Br^- 时只有 $96\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 的增幅.

不同类型的三卤甲烷致癌风险不同,在致癌风险评估中,三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和三溴甲烷万分之一的致癌风险的浓度分别为90,5,42和 $50\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$,即溴代甲烷的致癌风险要

高于氯仿。从图 5 中可以看出,随着 Br^- 浓度的增加,三卤甲烷生成量不断升高,溴代甲烷的生成量也随着增加,其中三溴甲烷生成量随 Br^- 浓度的增加比较明显, Br^- 的存在增加了水样的致癌风险。投加高锰酸盐复合剂以后,溴代甲烷在总的三卤甲烷中所占比例得到了一定的降低,低于未投加高锰酸盐复合剂。由此可见,高锰酸盐复合剂对三卤甲烷中不同甲烷形态有一定影响,能够降低溴代烃在总三卤甲烷中所占的比例。

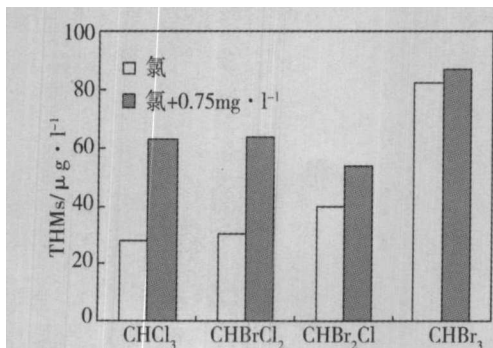


图 3 PPC 对 THMs 形态的影响

Fig. 3 Effect of PPC on THMs species

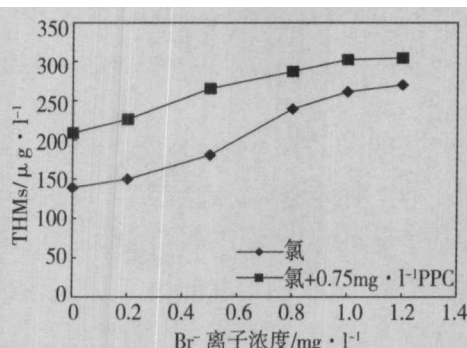


图 4 PPC 对氯化反应速度的影响

Fig. 4 Effect of PPC on THMs reaction rate

2.5 高锰酸盐复合剂强化混凝对三卤甲烷形态的影响

混凝过程对高锰酸盐复合剂氧化产物的去除效果,会影响高锰酸盐复合剂在水处理过程中对 THMs 的控制^[7]。图 6 是高锰酸盐复合剂与混凝工艺相结合时,对 THMs 的作用效果(硫酸铝投加量 $60\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)。可以看出,高锰酸盐复合剂氧化后未经混凝处理的水样 THMs 生成量较高,并随着高锰酸盐复合剂投加量的增加而逐渐增加,高锰酸盐复合剂氧化过程增加了水中卤仿前体物的含量。单独投加混凝剂可降低 THMs 生成量,而高锰酸盐复合剂氧化后再投加混凝剂,THMs 生成量进一步降低,如高锰酸盐复合剂投加量为 0, 0.5 和 $1.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时,THMs 分别为 45.2 , 36.4 和 $26.3\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 。说明混凝过程一方面有效的去除了水中原有的 THMs 前体物,并且对由高锰酸盐复合剂氧化生成的那部分 THMs 前体物也有较好的去除作用。通过与单独混凝工艺控制三卤甲烷的比较可知,高锰酸盐复合剂与混凝工艺相结合对三卤甲烷具有更好的控制效果。

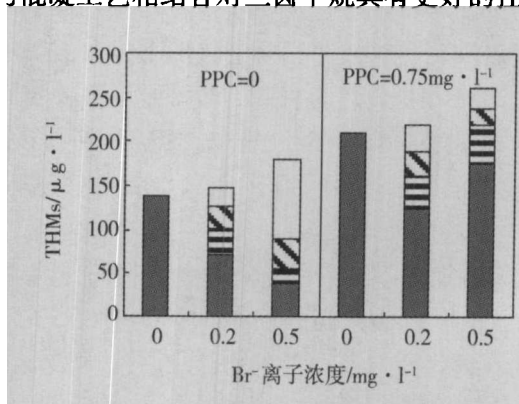


图 5 PPC 对 THMs 生成形态的影响

■三氯甲烷 ■一溴二氯甲烷 ■二溴一氯甲烷 □三溴甲烷

Fig. 5 Effect of PPC on THMs species

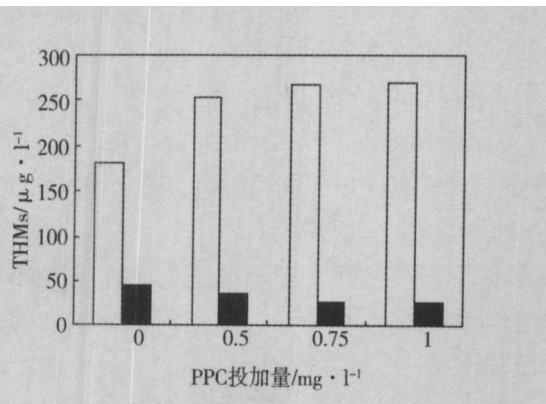


图 6 高锰酸盐强化混凝对 THMs 生成量的影响

□未混凝 ■混凝

Fig. 6 Effect of PPC enhanced coagulation on THMs formation

3 结论

(1) 高锰酸盐复合剂氧化会增加腐殖酸氯化过程中三卤甲烷的生成量及水样的卤代活性,使其与氯的反应速度加快。

(2) 高锰酸盐复合剂氧化对三卤甲烷的形态分布有一定的影响,降低了溴代甲烷在总三卤甲烷中所占比例。

(3) 高锰酸盐复合剂预氧化与混凝联用工艺能显著降低三卤甲烷生成量, 在高锰酸盐复合剂投量为 $1\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 可将 THMs 降低到 $26.3\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 有效保证饮用水的化学安全性.

参 考 文 献

- [1] 马军, 高锰酸盐复合剂预氧化去除控制有机污染物效能与机理 [D]. 哈尔滨哈尔滨建筑工程学院博士论文, 1991
- [2] 张永吉, 李圭白, 周玲玲, 高锰酸盐复合剂预氧化去除腐植酸色度研究 [J]. 高技术通讯, 2004, 14 (5): 103—106
- [3] 张永吉, 南军, 周玲玲等, 高锰酸钾对水中天然有机物氯化活性的影响 [J]. 环境科学, 2006, 27 (9): 1798—1801
- [4] Singer P C., Humic Substances as Precursors for Potentially Harmful Disinfection by-Products [J]. *Water Science Technology*, 1999, 40 (9): 25—30
- [5] Amy G L, Tan L, Davis M K, The Effects of Ozonation and Activated Carbon Adsorption on Trihalomethane Speciation [J]. *Water Research*, 1991, 25 (2): 191—197
- [6] 顾平, 张凤娥, 邢国平, 应用高锰酸钾降低水中三氯甲烷的研究 [J]. 环境科学学报, 1998, 18 (1): 104—107
- [7] Chadilk P A, Removing Trihalomethane Precursors from Various Natural-Waters by Metal Coagulants [J]. *J. AWWA*, 1983, 75 (10): 532—536

EFFECT OF POTASSIUM PERMANGANATE COMPOSITE ON TRIHALOMETHANES FORMATION AND ITS SPECIATION

ZHANG Yong-ji¹ ZHOU Ling-ling² YANG Yan-ling³ LI De-qiang⁴ LI Gui-bai²

(1) State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai, 200092, China;

(2) School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150090, China;

(3) College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing, 100022, China;

(4) North China Municipal Engineering Design and Research Institute, Tianjin, 300074, China)

ABSTRACT

In the article, the effect of potassium permanganate composite (PPC) oxidation on trihalomethanes (THMs) formation and THMs species distribution was studied when humic acid was oxidized by chlorine. Experimental results showed that PPC increased THMs concentration, chlorination activity, and chlorination reaction rate. At the dosage of $0.75\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, chlorination activity was increased from $18.1\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ to $26.6\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$. Br^- had obviously impact on THMs concentration and species distribution, THMs concentration increased with Br^- concentration, the addition of PPC before chlorination reduced Br^- - THMs concentration in the water. Compared with coagulation, the combination of PPC with coagulation effectively minimized THMs concentrations, with $1\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ PPC reduced THMs to $26.3\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

Keywords: potassium permanganate composite, humic acid, chlorination, trihalomethanes.