

研究简报

应用高锰酸钾降低水中三氯甲烷的研究^{*}

顾 平 张凤娥 邢国平

(天津大学土木工程系, 天津 300072)

关键词 饮用水;高锰酸钾;三氯甲烷;氯化.

氯化是目前饮用水处理普遍采用的工艺,它用于氧化有机物、助凝及消毒,具有其它工艺无法替代的特点.但是氯化处理可能产生三氯甲烷,已经有研究证实,它是一种潜在的致癌物,引起人们广泛地关注^[1].尽管如此,完全取代氯化处理是很困难的,水中余氯对消毒水的保护作用和其它消毒工艺所不具备的特点.因此研究替代氯化的工艺为人们所重视.

发达国家广泛采用臭氧—活性炭工艺,臭氧可以有效地去除三氯甲烷的母体,活性炭可以有效地吸附生成的三氯甲烷^[3],但这是一种昂贵的工艺,基建费用和运转费用都很高,目前还不适应中国的国情.生物预处理可以有效地去除水中的微量有机物,包括三氯甲烷的母体,运转费用低,但是基建费用高,难于广泛采用.

高锰酸钾是一种强氧化剂,可以在水处理中以高锰酸钾氧化替代氯化,以降低水中的三氯甲烷^[2].本文研究了水中三氯甲烷生成量的影响因素,如高锰酸钾投加量、反应时间、pH 值、投氯量和温度.

1 实验方法

采用六联搅拌器和烧杯进行实验.水中的剩余高锰酸钾浓度以比色法测定,使用 722—光栅分光光度计.pH 测定采用 pH S-2C 型精密酸度计.水中的三氯甲烷以气液平衡气相色谱法测定,使用 GC—5A 型气相色谱,电子捕获检测器,色谱柱为玻璃柱,长度 2m.固定相为 GDX-103.载气为高纯氮,流量为 45mL/min. TOC 分析采用 TOC-5000 型分析仪.实验中除去次氯酸钠溶液(Antiforming)为化学纯之外,其它试剂均为分析纯.

试验中首先投加氧化剂(氯或是高锰酸钾),然后再投加絮凝剂(三氯化铁),混合、絮凝和沉淀.在沉淀的上清液中加氯,以模拟最终的消毒工艺,研究中温度控制在 25℃.

2 结果和讨论

2.1 预氯化和高锰酸钾预氧化对三氯甲烷生成量的影响

此研究的目的是了解在采用高锰酸钾预氧化取代预氯化以后,水中三氯甲烷生成量的改变.

^{*} 此研究得到天津市自然科学基金和环境模拟与污染控制国家重点联合实验室开放基金的资助

2.1.1 预氯化和高锰酸钾预氧化对滦河水中三氯甲烷生成量的影响 取滦河水水样,一个水样预氧化(参考自来水水厂现行的投氯量,投量为 4mg/L),沉淀的上清液中加氯量为 3mg/L .将水样放置 24h ,再测定水样中三氯甲烷的浓度.其它水样以高锰酸钾氧化取代预氯化(每个水样的高锰酸钾投量不同),其余处理步骤同上,最后测定水样中三氯甲烷的浓度.实验结果如图 1,三氯甲烷的去除率是以预氯化水样为基准.

结果表明:采用高锰酸钾预氧化取代预氯化可以使水中的三氯甲烷浓度较大幅度的降低.在此实验中,考虑到去除浊度和防止藻类孳生,适宜的高锰酸钾投量为 0.5mg/L ,水中三氯甲烷浓度的去除率可以达到 47% .

对水样进行 TOC 分析的结果如图 2 所示.投加高锰酸钾之后, $12\%—39\%$ 的 TOC 被去除.结果表明:在水处理工艺条件下,高锰酸钾只能部分去除水中有机物,只有在适宜的高锰酸钾投量下,才能获得高的 TOC 去除效率.

根据以上试验结果,高锰酸钾预氧化降低水中三氯甲烷的作用机理可以推测为:高锰酸钾与水中三氯甲烷的前驱物反应,在氧化反应中生成许多中间产物,一些中间产物不是三氯甲烷的前驱物;部分有机物被氧化,使水中 TOC 降低;同时它也可以起助凝作用,改善絮凝工艺对有机污染物的去除,这些因素都使水中三氯甲烷浓度降低.另一方面,高锰酸钾氧化后,也有部分氧化中间产物是三氯甲烷的前驱物,从而出现随高锰酸钾投量增加,水中三氯甲烷浓度也增加,其它研究者亦报道过类似情况^[3].最终加氯前水中三氯甲烷前驱物的种类和数量是决定三氯甲烷浓度的关键因素.对于高锰酸钾投量为零的水样(尽管从去除浊度、防止水处理构筑物内藻类孳生来说,这是不可行的),其三氯甲烷去除率最高,其原因是絮凝工艺最大限度地去除了三氯甲烷前驱物.

2.1.2 预氯化和高锰酸钾预氧化对湖水中三氯甲烷生成量的影响 取天津大学青年湖湖水进行同样的实验,实验结果如图 3 所示.

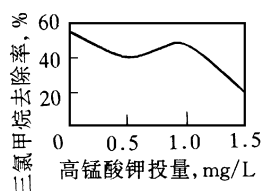


图 1 滦河水中高锰酸钾投量与三氯甲烷浓度的关系

Fig. 1 The relationship between the dosage of KMnO_4 and CHCl_3 in the Luanhe River water

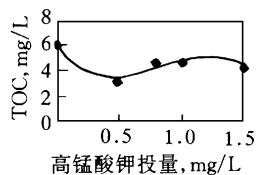


图 2 滦河水中高锰酸钾投量与 TOC 浓度的关系

Fig. 2 The relationship between the dosage of KMnO_4 and TOC in the Luanhe River water

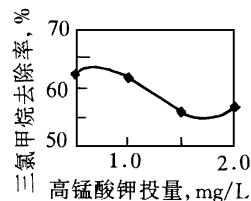


图 3 水中高锰酸钾投量与三氯甲烷浓度的关系

Fig. 3 The relationship between the dosage of KMnO_4 and CHCl_3 in the water

湖水水质明显劣于滦河水,因而三氯甲烷生成量高于前者.在湖水的条件下,考虑到去除浊度和防止藻类孳生,适宜的高锰酸钾投量为 1.0mg/L .在此实验中,与预氧化相比,采用高

锰酸钾之后三氯甲烷去除率可以达到 61 %.

以上试验表明,对于不同的水质,最佳的高锰酸钾投量不同.

2.2 高锰酸钾预氧化处理中三氯甲烷生成量的影响因素

2.2.1 氯化反应时间对三氯甲烷生成的影响 滦河水用高锰酸钾氧化之后,向上清液中投加定量的有效氯,在不同的时间向上述水样中投加抗坏血酸,以终止氧化反应,同时测定水中的三氯甲烷,实验结果如图 4 所示.

由图 4 可见,三氯甲烷浓度随氯化反应时间而增加,但是增加的速率逐渐降低.三氯甲烷浓度在最初的 6h 内增加较快,而后变化缓慢,这是由于水中的氯和有机物都由于反应被消耗.

2.2.2 后投氯量对三氯甲烷生成的影响 滦河水用高锰酸钾氧化之后,向上清液中投加不同量的有效氯,放置 24h 之后测定水中的三氯甲烷,实验结果如图 5 所示.

由图 5 可见,三氯甲烷浓度与后投氯量基本呈线性关系.这一结果说明,在满足出水细菌学指标的前提下,应该尽量降低投氯量以降低水中的三氯甲烷.

2.2.3 初始 pH 对三氯甲烷生成的影响 仍取滦河水,调节水的初始 pH 值之后用高锰酸钾氧化,向上清液中投加等量的有效氯,将水样恒温放置 24h 之后测定水中的三氯甲烷,实验结果如图 6 所示.

在这个实验中,随 pH 值增加,水中的三氯甲烷浓度增加.这一现象可以用高锰酸钾在水中与还原性物质的反应来解释:



式中, R 表示还原性物质,当水的 pH 值增加时, OH^- 浓度亦增加,由 Nernst 方程^[4]:

$$E = E_0 + 0.059/n \times \lg([\text{氧化型}]/[\text{还原型}]) \quad (2)$$

OH^- 在式 (2) 中为还原型,其浓度增加将导致氧化还原电位 E 降低,从而导致高锰酸钾的氧化能力降低、三氯甲烷的母体去除率降低和三氯甲烷浓度的增加.

2.2.4 温度对三氯甲烷生成的影响 滦河水以高锰酸钾氧化之后,向上清液中投加相同量的有效氯,将水样置于不同的温度下,24h 之后测定水中的三氯甲烷,实验结果如图 7 所示.

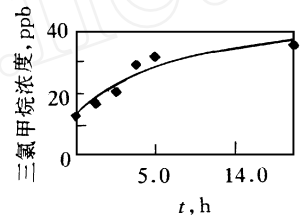


图 4 氯化时间对三氯甲烷生成量的影响

Fig. 4 The effect of oxidation time on CHCl_3 produced

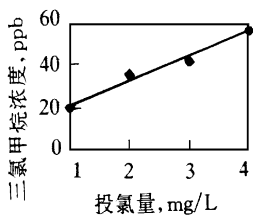


图 5 后投量对三氯甲烷生成的影响

Fig. 5 The effect of post-chlorinating time on CHCl_3 produced

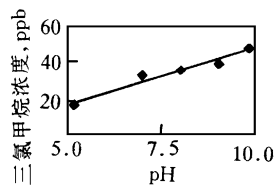


图 6 初始 pH 值对三氯甲烷生成的影响

Fig. 6 The effect of initial pH on CHCl_3 produced

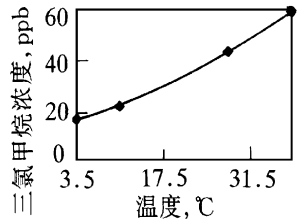


图 7 温度对三氯甲烷生成的影响

Fig. 7 The effect of temperature on CHCl_3 produced

由图 7 可见,三氯甲烷浓度与温度呈抛物线关系,随温度增加,三氯甲烷的生成量迅速增加.这一现象在夏季特别值得注意,此季节内,水温高同时伴有藻类滋生,水质差,为三氯甲烷的高发期,水质的监测应该强化.

3 结 论

1. 高锰酸钾具有氧化助凝作用,可以将水中的 TOC 去除 12 %—39 %.
2. 以高锰酸钾氧化替代氯化可以降低水中的三氯甲烷,在适宜的高锰酸钾投量下,水中的三氯甲烷可以降低大约 40 %. 应该根据不同的水源水质,以试验确定适宜的高锰酸钾投加量,这对于提高饮用者的健康水平具有显著的社会效益.
3. 采用高锰酸钾预氧化替代预氯化之后,水中的三氯甲烷浓度受许多因素影响,如氯化反应时间、水样的 pH 值、后投氯量和水温.

参 考 文 献

- 1 Robert Dean, Ebba Lund. Water Reuses Problems and Solutions. London:Academic Press, 1981,136—148
- 2 马 军,李圭白. 见:王业俊等编. 高锰酸钾法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, 1992:12~28
- 3 李君文. 活性炭控制饮用水中有机致癌物三氯甲烷的研究进展. 中国给水排水,1994,10(5):37—40
- 4 《无机化学》编写组. 无机化学. 北京:人民教育出版社,1978:283

1996-07-15 收到原稿

1997-07-19 收到修改稿

REDUCTION OF CHLOROFORM IN DRINKING WATER BY ADOPTING POTASSIUM PERMANGANATE

Gu Ping, Zhang Feng 'e, Xing Guoping

(Civil Engineering Department, Tianjin University, Tianjin 300072)

ABSTRACT The relations among the dosage of potassium permanganate, other affecting factors and the concentration of chloroform produced in drinking water were studied by replacing chlorinating with potassium permanganate oxygenation. The experiment results showed that, the concentration of chloroform in finished water could be reduced significantly with this method.

Keywords drinking water, potassium permanganate, chloroform, chlorinating.