

高锰酸钾对水中天然有机物氯化活性的影响

张永吉¹, 南军², 周玲玲², 李圭白²

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:利用树脂分离技术将水中天然有机物分为腐殖酸(HA)、富里酸(FA)、亲水酸(HPIA)和其它亲水物质(HPFNA)等 4 部分,研究了高锰酸钾对不同有机组分卤代活性的影响。结果表明,高锰酸钾增加了腐殖酸和其它亲水物质加氯的卤代活性,降低了富里酸和亲水酸的卤代活性,如投加 0.75 mg/L 高锰酸钾时,腐殖酸和其它亲水物质的卤代活性增加了 39.3%和 13.8%,而富里酸和亲水酸卤代活性降低了 33.6%和 46.9%;通过对 SUVA 的考察可知,高锰酸钾增加了腐殖酸和其它亲水物质的碳碳不饱和双键的含量,使其卤代活性增加,而使富里酸和亲水酸的不饱和双键的含量降低,从而降低了其卤代活性;高锰酸钾与混凝相结合时,可以使腐殖酸、富里酸、亲水酸和其它亲水物质的三卤甲烷生成量较单独混凝时降低 9.1、15.7、7.2 和 14.7 个百分点。

关键词:高锰酸钾;天然有机物;三卤甲烷;卤代活性;SUVA

中图分类号:TU991.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2006)09-1798-04

Effects of Potassium Permanganate on Natural Organic Matter Chlorination Activity

ZHANG Yong-ji¹, NAN Jun², ZHOU Ling-ling², LI Gui-bai²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Effects of potassium permanganate (PP) oxidation on natural organic matter (NOM) chlorination activity was studied in the article. Natural organic matter was separated into humic acid (HA), fulvic acid (FA), hydrophilic acid (HPIA) and non-hydrophilic acid (HPFNA) fraction four fractions by XAD resin adsorption technique. Potassium permanganate oxidation alone increased HA and HPIA chlorination activity and decrease that of FA and HPFNA. The chlorination activity of HA and HPIA were increased by 39.3% and 13.8% by 0.75 mg/L potassium permanganate, but the chlorination activity of FA and HPFNA were decreased by 33.6% and 46.9%. SUVA results showed that potassium permanganate increase FA and HPIA unsaturated band contents, and decreased that of FA and HPFNA. Compared with coagulation, potassium permanganate combined with coagulation can decrease the trihalomethanes of HA, FA, HPIA and HPFNA by 9.1, 15.7, 7.2 and 14.7 per cent compared with that of coagulation alone.

Key words: potassium permanganate; natural organic matter; trihalomethanes; chlorination activity; SUVA

饮用水加氯消毒会产生三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs) 等消毒副产物,环境化学和环境医学的近期研究证实大部分消毒副产物都具有致癌作用^[1,2]。因此如何实现对消毒副产物的控制成为目前饮用水处理中研究的热点问题。

为了提供安全放心的饮用水,人们开发了各种技术来实现对消毒副产物的控制,投加氧化剂破坏消毒副产物前体物是控制消毒副产物生成的 1 种有效手段^[3]。高锰酸钾 (PP) 是一种常用的氧化剂,由于具有优良除污染效能,在一些水厂已经有了实际应用。高锰酸钾会与水中的有机物发生反应,从而改变了有机物与氯的反应活性,进而影响到后续氯化消毒过程中三卤甲烷的生成^[4],因而研究高锰酸钾与有机物反应的特性是必要的。水中天然有机物是消毒副产物的主要前体物质,近年来发展的树脂富集技术为研究水中天然有机物不同组分的特性提供

了一种有效的手段^[5,6]。本文利用树脂富集技术,研究了高锰酸钾对不同分类特性有机物的三卤甲烷形成的影响情况。

1 材料与方法

1.1 水中天然有机物的富集及分类方法

原水依次通过串联的 XAD-8 和 XAD-4 树脂柱,按其不同树脂上的吸附特性将其分为腐殖酸 (HA)、富里酸 (FA)、亲水酸 (HPIA) 和其它亲水物质 (HPFNA) 等 4 部分。其富集流程如文献^[7]所述。试验时,将各有机组分用无氨水配制成 TOC 浓度为 10 mg/L 的 4 种水样,在水样中加入 0.5 mmol/L 碳

收稿日期:2005-09-16;修订日期:2006-03-09

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601140)

作者简介:张永吉(1974~),男,博士,主要研究方向为给水深度处理和消毒技术,E-mail: zhangyongji @sohu.com

酸氢钠和氯化钙。

1.2 试验方法

(1) 高锰酸钾氧化试验 向水样中加入一定量的高锰酸钾后放在摇床上振荡 1h 后,用硫代硫酸钠溶液中和剩余的高锰酸钾。

(2) 混凝试验 采用标准杯罐试验,混凝剂为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,投量为 3.3 mg/L (以 Al_2O_3 计)。

(3) 高锰酸钾 + 混凝试验 投加 3.3 mg/L 混凝剂,快速搅拌 1min 后投加一定量的高锰酸钾进行混凝试验。

取 100mL 上述水样于磨口容量瓶中,加入 5mL 磷酸盐缓冲溶液 ($\text{pH} = 7.0$)。向水样中加入 NaClO 溶液,使水样的加氯量为 10 mg/L (以 Cl_2 计),加盖后将水样放入 20 ± 0.5 的生化培养箱中,在避光条件下放置 24h 后用抗坏血酸中止反应,进行三卤甲烷检测。每组试验均进行 3 次,取其平均值进行分析。

1.3 三卤甲烷的测定

三卤甲烷生成量采用液-液萃取法测定。色谱条件如下: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 后静止,待两相分层后,用微量进样器抽取 0.5 μL 有机相,注入气相色谱仪,以峰高与标准曲线对照,得出三卤甲烷相应生成量。色谱条件为 ECD 检测室温度 260 ,进样口温度 200 ,色谱柱为石英毛细管柱,载气为高纯氮气。

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾对不同有机组分 THMs 生成的影响

图 1 是高锰酸钾氧化对 4 种有机组分三卤甲烷形成的影响情况。从图 1 可以看出,4 种水样经过氧化后都生成了较高浓度的三卤甲烷,不同特性有机物的三卤甲烷生成情况不同,腐殖酸、富里酸、亲水酸三卤甲烷生成量较高,其它亲水物质的三卤甲烷生成量较低,说明其它亲水物质与氯的反应生成三卤甲烷活性要比其它几种有机物的活性低。投加高锰酸钾后再进行氯化,对不同有机组分产生了不同的影响。高锰酸钾增加了腐殖酸水样的三卤甲烷生成量,并且随着高锰酸钾投量的增加,三卤甲烷呈现逐步升高的趋势,其它亲水物质的三卤甲烷生成量也随高锰酸钾投量增加有所上升,但升高幅度不大,如投加 0.75 mg/L 高锰酸钾后,腐殖酸、其它亲水物质的三卤甲烷生成量由 231.2 $\mu\text{g/L}$ 和 95.2 $\mu\text{g/L}$ 分别升高到 322.1 $\mu\text{g/L}$ 和 108.3 $\mu\text{g/L}$,其三卤甲烷生

成量分别升高了 39.3 %和 13.8 %,;而富里酸和亲水酸的三卤甲烷生成量随着高锰酸钾投量的增加反而降低,高锰酸钾投量为 0.75 mg/L 时,富里酸和亲水酸的三卤甲烷生成量可以降低 33.6 %和 46.9 %。

高锰酸钾是 1 种较强的氧化剂,对水中天然有机物的三卤甲烷形成可能具有双重作用,一方面将一些三卤甲烷前体物转化为非三卤甲烷前体物,降低了加氯后的三卤甲烷生成量,另一方面也可能将一些非三卤甲烷前体物转化为三卤甲烷前质而使三卤甲烷生成量增加。高锰酸钾对 4 种有机物具有不同的作用效果,高锰酸钾可能将腐殖酸和其它亲水物质氧化为三卤甲烷前体物或改变了其上面的官能团的性质,因而增加了三卤甲烷生成量,而对于富里酸和亲水酸具有相反的作用效果。

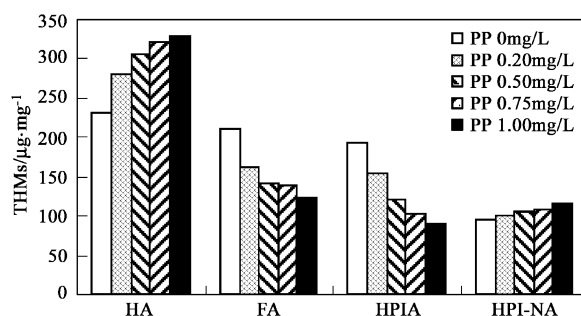


图 1 高锰酸钾对不同有机组分 THMs 生成的影响

Fig. 1 Effects of PP on different fractions THMs formation

2.2 高锰酸钾对不同有机组分卤代活性的影响

单位质量有机物的三卤甲烷生成量称为该有机物的卤代活性,代表了该有机物与氯反应生成三卤甲烷的能力。不同类型有机物经过高锰酸钾氧化后加氯消毒,其卤代活性也发生了不同的变化。从图 2 可以看出,高锰酸钾明显增加了腐殖酸的卤代活性,其它亲水物质的卤代活性也有一定的升高,但其升高幅度不大。而对于富里酸和亲水酸来说,高锰酸钾对其卤代活性有一定的降低作用。这些结果说明高锰酸钾对不同特性有机物的作用具有不同的特点。Korshin 等人在研究臭氧对不同组分有机物的作用效果时发现,在臭氧的作用下不同组分有机物也具有不同三卤甲烷生成量,一方面降低了部分有机物的不饱和和双键,另一方面使部分有机物的不饱和双键增加^[8~10]。因而可以推测在高锰酸钾的作用下,可能是增加了腐殖酸和其它亲水物质的碳碳双键含量,降低了富里酸和亲水酸的不饱和碳碳双键的含量。

2.3 高锰酸钾对不同有机组分氯消耗的影响

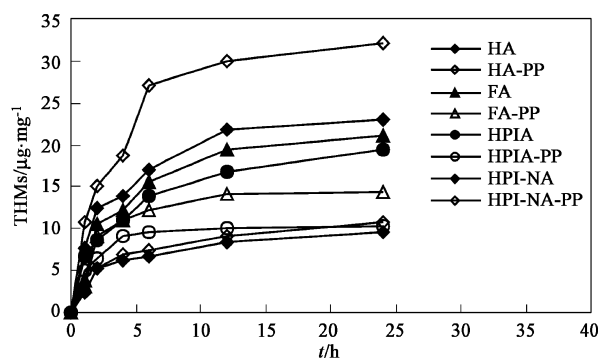


图2 高锰酸钾对不同有机组分卤代活性的影响

Fig. 2 Effects of PP on different organic fraction chlorination activity

从有机物与氯反应的情况可以大致推测出该部分有机物与氯的反应活性及其生成三卤甲烷的情况,从图3中可以看出,在相同的投氯量下,耗氯量大小顺序依次为富里酸、亲水酸、腐殖酸和其它亲水物质.与未投加高锰酸钾的水样相比,高锰酸钾预氧化后各部分的余氯量发生了不同的改变,如腐殖酸和其它亲水物质的余氯量降低,而富里酸和亲水酸的余氯量有所增加.结合图1中三卤甲烷生成情况可以看出,虽然腐殖酸的余氯量高于富里酸和亲水酸,但其三卤甲烷生成量却略高于后两者,说明腐殖酸较富里酸及亲水酸具有更高的卤代活性.高锰酸钾氧化可能使腐殖酸和其它亲水物质中部分不容易与氯反应的官能团发生了改变,形成了容易与氯反应的官能团,从而增加了对氯的消耗;而使富里酸和亲水酸中易于与氯反应的官能团转换为不易与氯反应的官能团,降低了氯与有机物反应的速度.

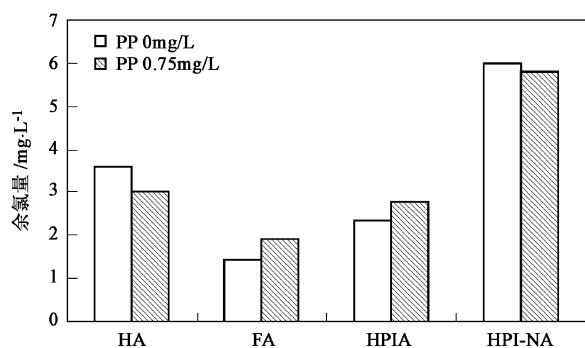


图3 高锰酸钾对余氯量的影响

Fig. 3 Effects of PP on different organic fraction chlorine residual

2.4 高锰酸钾与混凝结合对三卤甲烷的控制作用

以上的研究表明,经高锰酸钾氧化后,既可能增加水样的卤代活性,也可能降低水样的卤代活性,与有机物的种类有关.在常规水处理中,要投加

一定的混凝剂,混凝过程对高锰酸钾的氧化产物的去除效果,关系到高锰酸钾在水处理过程对 THMs 的控制效果.从图4可以看出,对于其中任何一类有机物,高锰酸钾与混凝工艺结合,均会降低其三卤甲烷生成量.如混凝剂投量为 3.3 mg/L 时,腐殖酸、富里酸、亲水酸和其它亲水物质的三卤甲烷生成量降低 77.9 %、59.3 %、66.5 %和 29.6 %,而高锰酸钾与混凝相结合时几种有机物的三卤甲烷生成量分别降低 87 %、75 %、73.7 %和 44.3 %,比单独混凝时降低了 9.1 %、15.7 %、7.2 %和 14.7 个百分点.说明混凝过程不仅可以去除部分卤仿前体物,而且对一些由高锰酸钾氧化处理后所产生的卤仿前体物也有较好的去除效果,也就是说,高锰酸钾在实际应用中,与混凝工艺结合可以达到有效地控制三卤甲烷的生成.

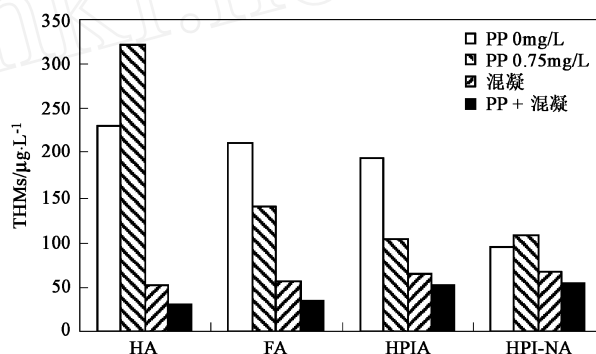


图4 高锰酸钾与混凝结合对 THMs 的控制情况

Fig. 4 Effects of PP combined with coagulation on THMs formation

2.5 高锰酸钾对不同有机组分 SUVA 的影响

SUVA (UV_{254}/DOC) 是 UV_{254} 与 DOC 的比值,可以用来表征水中芳香性有机碳或含共轭不饱和双键有机物的含量在总有机物中所占比例.从图5中可以看出,腐殖酸、富里酸和亲水酸的 SUVA 值较高,说明这 3 种有机物的不饱和双键的含量较高,而其它亲水物质的 SUVA 值较低,说明其不饱和双键的含量相对较低.水样经过高锰酸钾氧化后,不同的有机物 SUVA 值发生了变化,如高锰酸钾使腐殖酸和其它亲水物质的 SUVA 值增加,而使富里酸和亲水酸的 SUVA 值降低.可以推测高锰酸钾氧化处理使腐殖酸和其它亲水物质中的碳碳不饱和双键的含量有所增加,与氯的反应活性升高,三卤甲烷生成量也升高.而富里酸和亲水酸水样在高锰酸钾的作用下,由于不饱和有机物的含量降低而使三卤甲烷生成量降低.这也说明了经高锰酸钾氧化处理后,几种有机组分卤代活性发生不同变化的原因.混凝可以使 SUVA 值得到降低,而高锰酸钾与混凝结合后的

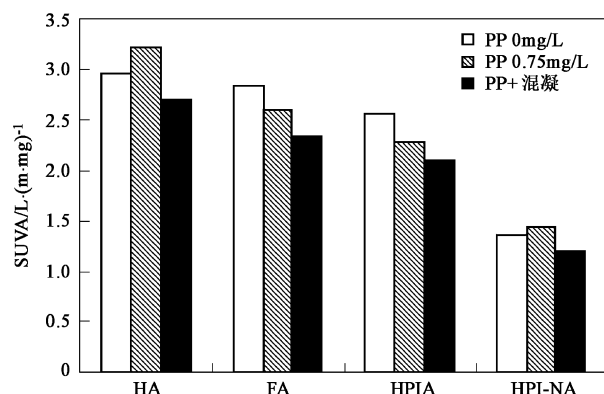


图5 不同有机组分 SUVA 的变化情况

Fig.5 The changing of SUVA of different fraction

SUVA 值得到更大程度的降低,说明通过混凝作用,进一步降低了水中不饱和有机物的含量,从而使其与氯的反应活性降低,三卤甲烷生成量减少。

3 结论

(1) 高锰酸钾对天然有机物中 4 种不同特性有机物影响不同,增加了腐殖酸和其它亲水物质的卤代活性,使其三卤甲烷生成量升高;而使富里酸和亲水酸的卤代活性降低,三卤甲烷生成量降低,与氯的反应活性也得到降低。

(2) 高锰酸钾与混凝相结合,可以很好地降低不同有机组分的三卤甲烷生成量,有效地保证饮用水的化学安全性。

(3) 通过对 SUVA 的考察可知,高锰酸钾的氧化作用使腐殖酸和其它亲水物质的碳碳不饱和和双键的含量增加,增加低了其卤代活性,而使富里酸和亲

水酸的不饱和双键的含量降低,从而降低了其卤代活性。

参考文献:

- [1] Singer P C. Humic Substances as Precursors for Potentially Harmful Disinfection By-products[J]. Wat. Sci. Tech. , 1999 , 40(9) :25 ~ 30.
- [2] Rodriguez M L , Drtofrd J. Estimation of Water Utility Compliance with Trihalomethane Regulations Using a Modeling Approach[J]. J. Wat. SRT Aqua. , 2000 ,49(2) :57 ~ 73.
- [3] Nigel J D Graham. Removal of Humic Substances by Oxidation/Biofiltration Processes ——A Review [J]. Wat. Sci. Tech. , 1999 ,40(9) :141 ~ 148.
- [4] Ma Jun , Li Guibai. Enhanced Coagulation of Surface Waters with High Organic Content by Permanganate Preoxidation[J]. Wat. Sci. Tech. : Wat. Supply , 2001 ,1(1) :51 ~ 61.
- [5] Aiken G R , D M McKnight , K A Thorn , *et al.* Isolation of Hydrophilic Organic Acids from Water Using Nonionic Macroporous Resins Organic[J]. Geochemistry , 1992 ,18 :567 ~ 573.
- [6] Malcolm R L , MacCarthy P. Quantitative Evaluation of XAD-8 and XAD-4 Resins Used in Tandem for Removing Organic Solutes from Water[J]. Environ. Int. , 1992 ,18 :597 ~ 607.
- [7] Krasner S W , Croue J P , Buffle J. Three Approaches for Characterizing NOM[J]. J. AWWA , 1996 ,88(6) :66 ~ 79.
- [8] Korshin G V , Benjamin M M , Sletten R S. Adsorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Effect on NOM Compounds and Formation of Organo-halide Compounds during Chlorination[J]. Wat. Res. , 1997 ,31(7) : 1643 ~ 1650.
- [9] Leenheer J A , Wershaw R L. Characterization and Diagenesis of Strong-acid Carboxyl Groups in Humic Substances [J]. Applied Geochemistry , 2003 ,18(4) :471 ~ 482.
- [10] Elisa A , Tobiason G E. Assessment of Natural Organic Matter in Quabbin Reservoir[J]. J. Wat. SRT. Aqua. , 2003 ,52(1) : 19 ~ 35.