

高锰酸钾与氯协同预处理控制三卤甲烷的生成

杨艳玲¹, 李星¹, 刘锐平², 李圭白²

(1. 北京工业大学 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 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: 采用气相色谱法, 以实验室配水为试验水样探讨了 KMnO_4 与 Cl_2 协同预处理对 THMs 生成的控制作用。观察了 Cl_2 投量、 KMnO_4 投量对 THMs 生成量及生成形态的影响, 并与单独 Cl_2 消毒时进行比较。结果表明, Cl_2 投量是影响 KMnO_4 与 Cl_2 协同消毒工艺 THMs 生成的主要因素; 与投药总量相同的单独 Cl_2 消毒相比, 采用 KMnO_4 与 Cl_2 协同消毒, 可以减少 THMs 的生成量, 随消毒剂投量的增大, 将显著控制 THMs 的生成。

关键词: KMnO_4 ; Cl_2 ; 协同作用; 预处理; 三卤甲烷 (THMs)

中图分类号: TU 991.2

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2006)01-0058-04

对受污染的水源水进行预氯化处理会导致大量有害人体健康的消毒副产物生成, 但是, 由于 Cl_2 具有一系列优良的特性, 它仍将是我国以及世界上许多国家在今后相当长时期内广泛应用的水处理方法。采取一些措施, 在达到预氯化消毒目的的前提下, 尽量减少三卤甲烷 (THMs) 等有害副产物的生成是十分必要的。由于 Cl_2 投量是影响 THMs 等副产物形成的主要因素之一, 因此减少预氯化时 Cl_2 的投量是减少氯化副产物生成的有效措施。研究表明, 采用 KMnO_4 预氧化取代预氯化能显著降低 THMs 的生成量^[1], 而且尚未发现用 KMnO_4 净化水生成对人体有毒害作用的氧化副产物^[2], 因此 KMnO_4 是一种比较安全的净水药剂。但是, KMnO_4 对藻类、细菌等灭活效果差, 采用单一 KMnO_4 预氧化工艺不利于多级屏障作用的发挥。笔者在前期的研究中发现^[3], KMnO_4 与 Cl_2 具有协同消毒作用, 在达到相同消毒效果条件下, 投加 KMnO_4 可以显著降低 Cl_2 投量。因此, 本文通过实验室模拟天然水体系进行试验, 采用气相色谱法观察 KMnO_4 与 Cl_2 协同消毒时 THMs 的生成情况, 并与单独 Cl_2 消毒时 THMs 生成情况进行比较, 探讨了 KMnO_4 与 Cl_2 协同预处理工艺对 THMs 生成的控制作用。

1 试验材料与方法

1.1 试验水样

本试验采用模拟天然水体系, 取一定量腐殖酸储备液用蒸馏水稀释到 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}}) = 4.5 \text{ mg/L}$, 以模拟天然水中的有机物, 同时加入一定量的 NaHCO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaBr , 使其浓度分别为 1 mmol/L 、 0.5 mmol/L 和 0.5 mmol/L , 以保证一定的硬度、碱度和溴含量。用 HCl 和 NaOH 将 pH 值调节到 7。

1.2 试验方法

取 300 mL 试验水样置于 500 mL 烧杯中, 同时加入一定量 KMnO_4 、 NaClO 和 FeCl_3 ; 将其置于六联搅拌机中反应 (快搅 1 min , 慢搅 30 min), 而后经中速定量滤纸过滤后, 置于 250 mL 三角瓶中, 在摇床中反应 24 h (温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 转速 100 r/min)。

收稿日期: 2004-06-08。

基金项目: 国家“八六三”计划资助项目 (2004AA601020); 北京市优秀人才培养专项经费资助项目 (20042D0501519); 北京工业大学博士科研启动基金资助项目 (KZ0403200399)。

作者简介: 杨艳玲 (1964-), 女, 辽宁法库人, 副研究员。

1.3 三卤甲烷的测定

采用外标法对 THMs 进行定量. 反应后水样经液-液萃取法富集浓缩, 利用气相色谱仪(HP5890)进行分析. 色谱柱为石英毛细柱(HP-5, 60 m×0.32 mm×0.25 μm), 检测器为电子捕获检测器. 进样口温度 200 ℃, 检测器温度 300 ℃, 载气为高纯氮, 色谱柱恒温在 75 ℃, 保持 15 min.

2 试验结果与讨论

2.1 KMnO_4 与 Cl_2 联用工艺中 Cl_2 投量对 THMs 生成的影响

图 1 给出了 KMnO_4 投量为 2 mg/L 时 Cl_2 投量对 THMs 生成量和生成形态的影响.

由图 1 可以看出, 增大 Cl_2 投量, THMs 生成量显著升高, 且 Br-THMs 为其中主要部分. 例如, 随着 Cl_2 投量由 1 mg/L 升高至 10 mg/L, THMs 由 10.6 μg/L 升高至 105.0 μg/L, Br-THMs 由 9.8 μg/L 升高至 100.6 μg/L, 而 CHCl_3 仅由 0.7 μg/L 升高至 4.5 μg/L. Br-THMs 在 THMs 中所占比例均在 90% 以上. 可见, 水中存在一定浓度的 Br^- 时, Br-THMs 占生成的 THMs 中的绝大部分.

Cl_2 在 THMs 生成过程中主要有如下作用. 一方面, Cl_2 将 THMs 前质(THMs precursors)氧化为 THMs 生成中间体, 同时将 Br^- 氧化为活性溴(HBrO 和 BrO^-)^[4]; 另一方面, Cl_2 本身直接参与了最终生成 THMs 的反应^[5]. 因此, Cl_2 是影响 KMnO_4 与 Cl_2 联用消毒工艺 THMs 生成的主要因素. 图 1 表明在保证消毒效能的前提下, 减少 Cl_2 投量是减少 THMs 生成量的有效措施之一.

2.2 KMnO_4 与 Cl_2 联用工艺中 KMnO_4 投量对 THMs 生成的影响

图 2 和图 3 分别为不投加和投加 FeCl_3 混凝剂(2 mg/L)2 种情况下, KMnO_4 对 THMs 生成的影响. 由图可见, KMnO_4 在低投量时, THMs 生成量随 KMnO_4 增加有所增加, 随着 KMnO_4 投量的继续增加, THMs 生成量逐渐减少.

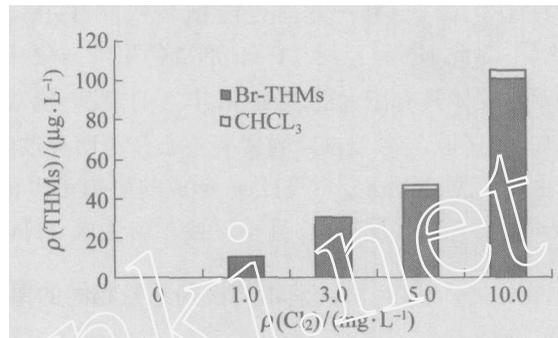


图 1 Cl_2 投量对 THMs 生成量及生成形态的影响

Fig. 1 Effect of Cl_2 dosage on the amount and form of THMs

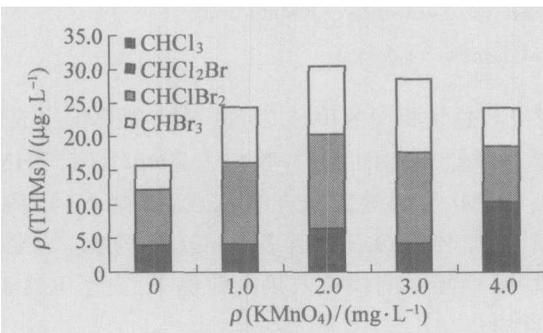


图 2 KMnO_4 对 THMs 生成的控制作用(不加 FeCl_3)

Fig. 2 Control effect of potassium permanganate on THMs (without FeCl_3 dosage)

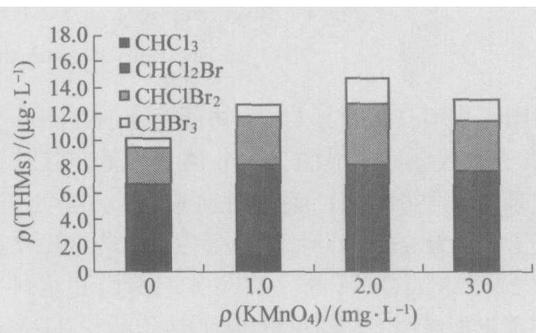


图 3 KMnO_4 对 THMs 生成的控制作用(加 FeCl_3)

Fig. 3 Control effect of potassium permanganate on THMs production (adding FeCl_3)

投加混凝剂并经过沉淀过滤后, THMs 的生成量明显低于未投加混凝剂时的生成量. 而且随着 KMnO_4 投量的增加投加 FeCl_3 所引起 THMs 生成量的下降幅度更大(见表 1).

FeCl₃ 混凝作用能在一定程度上降低 THMs 生成量,并且投加 KMnO₄ 能显著提高并强化 FeCl₃ 混凝效能,提高对 THMs 的去除率。

投加 KMnO₄ 在一定程度上影响了 THMs 的生成,这一方面是由于 KMnO₄ 的氧化作用,另一方面是由于其还原产物 MnO₂ 在 Ca²⁺ 存在条件下的凝聚吸附作用。

首先从 KMnO₄ 氧化作用上看,一方面作为氧化剂,可以破坏某些 THMs 的前质,使 THMs 生成势(THMFP)降低;另一方面也能把某些非 THMs 前质氧化生成一些新的 THMs 前质,使 THMFP 增加^[6-7]。因此 KMnO₄ 对 THMs 形成的影响与氧化程度有很大关系。此外, KMnO₄ 的还原产物新生态水合 MnO₂ 胶体具有巨大的表面积,丰富的羟基,能吸附部分 THMs 前质^[7]。

其次,还原产物 MnO₂ 的絮凝核心作用明显改善了 Fe³⁺ 混凝去除有机物的效能^[8]。

由此可见, KMnO₄ 对 THMs 形成的影响是多种作用机制共同作用的结果。总的说来,由于 KMnO₄ 与 Cl₂ 不同,没有取代反应,并且不直接参与生成 THMs 的反应,因此对 THMs 生成影响较小。

2.3 KMnO₄ 与 Cl₂ 协同消毒与投药总量相同的单独 Cl₂ 消毒对 THMs 的生成影响比较

有关 KMnO₄ 与 Cl₂ 协同消毒的研究发现, KMnO₄ 与 Cl₂ 协同消毒能提高消毒效果,与投药总量相同的单独 Cl₂ 消毒相比,消毒效果相当,有时甚至略好于单独 Cl₂ 消毒的效果。因此,将 KMnO₄ 与 Cl₂ 协同消毒时 THMs 的生成量与投药总量相同的单独 Cl₂ 消毒时 THMs 的生成量进行了比较。试验结果见图 4。

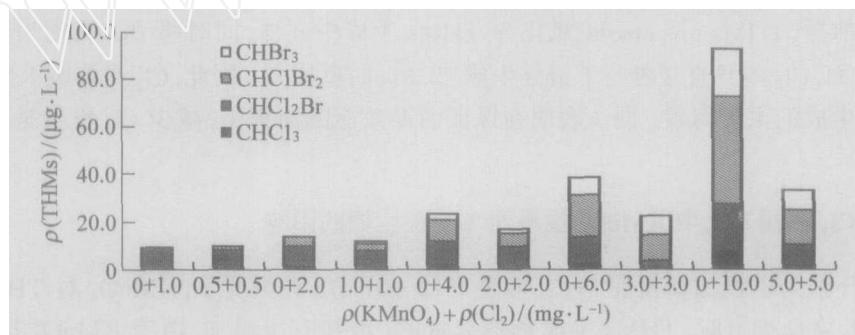


图 4 KMnO₄ 与 Cl₂ 协同消毒与投药量相同的单独 Cl₂ 消毒 THMs 生成量对比

Fig. 4 Effect comparison on THMs between synergistic disinfection of KMnO₄ and Cl₂ and individual Cl₂ with the same total disinfectant dosage

图 4 表明, KMnO₄ 与 Cl₂ 协同消毒的 THMs 生成量与投药总量相同的单独 Cl₂ 消毒的 THMs 生成量相比,在低投量时生成的 THMs 略有降低,在高投量时有显著降低。例如,当 Cl₂ 投量为 2 mg/L 时, THMs 生成量为 13.861 μg/L,而同时加 KMnO₄ 与 Cl₂ 各 1 mg/L, THMs 生成量为 11.801 μg/L,降低了 14.9%;当投 Cl₂ 量为 6 mg/L 时, THMs 生成量为 38.57 μg/L,同时投加 KMnO₄ 和 Cl₂ 各 3 mg/L, THMs 的生成量为 22.523 μg/L,降低了 41.6%。因此,在达到与单独 Cl₂ 消毒相同的消毒效果的前提下,由于 KMnO₄ 协同消毒能减少 Cl₂ 的用量,从而达到减少 THMs 生成的目的。

3 结论

1) KMnO₄ 与 Cl₂ 协同消毒工艺中, Cl₂ 投量对 THMs 生成量有显著影响,而 KMnO₄ 投量对 THMs 生成的影响较小。KMnO₄ 对该工艺中 THMs 生成的影响是由多种作用机制共同作用的结果。

2) KMnO₄ 与 Cl₂ 协同消毒工艺减少了 Cl₂ 的用量,进而降低了 THMs 生成量,提高了饮用水的化学

安全性. 而且, KMnO_4 控制 THMs 生成的效能随着消毒剂投量的增大更为显著.

参考文献:

- [1] 马军. 高锰酸钾去除与控制饮用水中有机污染物的效能与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨建筑大学市政与环境工程学院, 1990: 120-137.
MA Jun. Efficiency of mechanism and organic pollutant removal and control with potassium permanganate in drinking water [D]. Harbin: School of Municipal of Environmental Engineering, Harbin Architectural University, 1990: 120-137. (in Chinese)
- [2] 李星, 杨艳玲, 刘锐平, 等. 高锰酸钾净水的氧化副产物研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(1): 56-59.
LI Xing, YANG Yan-ling, LIU Rui-ping, et al. Research on oxidation by-product in water treatment using potassium permanganate[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, 24(1): 56-59. (in Chinese)
- [3] 杨艳玲, 李星, 王晓玲, 等. 高锰酸钾强化预氯化处理微污染原水[J]. 中国给水排水, 2003, 19(7): 50-52.
YANG Yan-ling, LI Xing, WANG Xiao-ling, et al. Prechlorination enhanced by potassium permanganate for micropolluted raw water treatment [J]. China Water & Wastewater, 2003, 19(7): 50-52. (in Chinese)
- [4] FARKAS L, LEWIN M, BLOCH R. The reaction between hypochlorite and bromides [J]. J Am Chem Soc, 1949, 71: 1988-1991.
- [5] ROOK J J. Formation of haloforms during chlorination of nature waters [J]. J Water Treat Exam, 1974, 23 (2): 234-243.
- [6] MOYERS B, WU J S. Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation [J]. Water Res, 1985, 19 (3): 309-314.
- [7] COLTHURST J M, SINGER P C. Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption [J]. J AWWA, 1982, 74 (2): 78-85.
- [8] 杨艳玲. 高锰酸钾安全强化受污染水预氯化消毒技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 2003: 117-125.
YANG Yan-ling. Study on technique of safe and enhanced prechlorination disinfection with potassium permanganate of water [D]. Harbin: School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 2003: 117-125. (in Chinese)

Synergistic Pretreatment of Permanganate and Chlorine to Control Trihalomethane Formation

YANG Yan-ling¹, LI Xing¹, LIU Rui-ping², LI Gui-bai²

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The control action of synergistic pretreatment of permanganate and chlorine on trihalomethane (THMs) formation is discussed by gas chromatography with laboratory water samples. This article observed the effects of the dosage of permanganate and chlorine on THMs, and also compared the synergistic effects with those of chlorine disinfection only. The results show that chlorine dosage is the main factor in the synergistic disinfection process of permanganate and chlorine. The synergistic disinfection process of permanganate and chlorine may reduce the amount and form of THMs significantly with the increase of disinfectant dosage, by comparison with chlorine disinfection at the same total disinfectant dosage.

Key words: permanganate; chlorine; synergistic effects; pretreatment; trihalomethane