

# 高锰酸盐复合药剂强化预氯化控制 THMs 生成量<sup>\*</sup>

杨 威<sup>1, 2</sup> 陈 杰<sup>2</sup> 陶 辉<sup>1</sup> 韩宏大<sup>4</sup> 李圭白<sup>1</sup>

(1 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨, 150090; 2 哈尔滨商业大学环境工程系, 哈尔滨, 150076;  
3 苏州立 膜分离科技有限公司, 苏州, 215152; 4 天津市自来水集团有限公司, 天津, 300040)

**摘 要** 通过小试和中试实验研究了高锰酸盐复合药剂 (PPC) 与氯联合预氧化工艺对三卤甲烷 (THMs) 的控制效果. 小试的研究结果表明, 适当投加 PPC ( $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 可使预氧化的 THMs 生成量降低 14.1%, 预加氯量是联合预氧化工艺 THMs 生成量的决定因素, pH 值降低, THMs 生成量减少, 并且在 pH 6.0 的条件下, PPC 显著降低了预氯化工艺的 THMs 生成量; 中试的研究结果表明, 与单独预氯化 ( $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 相比, 联合预氧化工艺 (PPC  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  +  $\text{Cl}_2$   $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 过滤后水中的 THMs 减少了 47.9%; 模拟管网系统试验结果表明, 联合预氧化工艺的 THMs 生成量与单独预氯化相比降低了 17.2%.

**关键词** 高锰酸盐复合药剂, 氯化, 三卤甲烷.

预氯化工艺会产生大量对人体健康有害的消毒副产物<sup>[1]</sup>, 因此, 寻求安全有效的替代预氯化技术成为近年来的研究热点. 臭氧预氧化处理效果较好, 但是会产生溴酸盐<sup>[2]</sup>, 高锰酸钾具有明显的助凝、除藻、除污染等作用<sup>[3, 4]</sup>, 但是其预消毒效果一般. 高锰酸钾可强化氯的灭菌效果, 两者联合预消毒具有显著的协同作用<sup>[5]</sup>. 高锰酸盐复合药剂 (PPC) 的主剂是高锰酸钾, 若在预氧化的同时, 向水中投加少量的 PPC, 既能强化灭活病原微生物, 同时能减少预氯量, 降低消毒副产物.

本文通过小试探讨了联合预氧化的工艺参数和水质参数对 THMs 生成特性的影响, 并在中试结果的基础上, 通过模拟管网系统试验评价 PPC 与氯联合预氧化工艺.

## 1 材料与方法

### 1.1 小试试验

试验是在冬季枯水期进行. 原水浊度在 5.2—9.6 NTU 之间;  $\text{UV}_{254}$  在  $0.096\text{—}0.134 \text{ Abs} \cdot \text{cm}^{-1}$  之间; TOC 在  $4.3\text{—}5.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间; 氨氮在  $0.08\text{—}0.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间.

把原水 pH 值调节到预定范围, 装入 250 mL 氯化反应瓶中, 投加预定浓度的 PPC 和氯水, 在一定搅拌强度下反应 5 min, 密闭、避光、恒温氯化 24 h, 用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  终止反应, 取样测定 THMs 浓度.

### 1.2 中试试验

中试系统为两套完全相同的平行系统. 每套系统的流量为  $120 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ , 单个预氧化罐的水力停留时间为 10 min, 混合池停留时间 1 min, 三氯化铁混凝剂  $12.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应池停留时间 18 min, 气浮池停留时间 15 min, 回流比为 7%, 砂滤池为双层滤料, 滤速为  $8 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ . 在 I 套系统预氧化罐前同时投加氯水和 PPC, II 套投加氯水, 连续运行稳定后每隔一定时间取过滤出水检测 THMs 浓度.

### 1.3 模拟管网系统试验

向水样中同时投加预定浓度的 PPC 和氯水, 在一定搅拌强度下反应 20 min, 然后加入三氯化铁混凝剂 ( $8.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 快速混合 1 min, 慢速反应 18 min, 沉淀 30 min, 取上清液进行模拟管网系统试验: 每一水样加入系列浓度的氯水, 密闭和  $20^\circ\text{C}$  恒温条件下, 氯化反应 24 h 后取余氯在  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右的水样测定 THMs 浓度, 具体见文献 [6].

### 1.4 分析方法

THMs 采用安捷伦 6890N 气相色谱仪顶空气相色谱法测定, 氮气流速为  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 进样器温

2006 年 3 月 31 日收稿.

<sup>\*</sup> 国家高技术研究发展计划资助项目 (863-2002AA601140) 和黑龙江省自然科学基金资助项目 (E200510).

度为 150℃, 无分流进样, 进样量为 100μl, 色谱柱 HP5 毛细管柱, 长 30m, 程序升温: 35℃保持 2min, 然后以 5℃·min<sup>-1</sup>升温到 75℃, 保持 1min, 检测器温度为 300℃

## 2 结果与讨论

### 2.1 PPC投加量对联合预氧化 THMs生成量的影响

PPC投加量对 THMs生成量的影响 (加氯量按反应 24h后余氯 0.5mg·l<sup>-1</sup>左右确定)如图 1所示.

投加 1.0mg·l<sup>-1</sup>的 PPC其 THMs生成量降低了 8.2%, 投加 1.5mg·l<sup>-1</sup>的 PPC其 THMs生成量降低了 14.1%, 投加量为 4.0mg·l<sup>-1</sup>时 THMs生成量反而增加. 从 THMs生成的形态来看, PPC对三氯甲烷生成量的影响较大, 对溴代 THMs生成量影响不大. 氯与溴反应生成次溴酸, 次溴酸的取代能力是氯的数百倍, 更易于生成溴代 THMs, 故 PPC对其影响相对较小<sup>[7]</sup>. PPC中的高锰酸钾能迅速氧化去除一部分消毒副产物前体物质, 但是 PPC对消毒副产物前体物的控制有其两面性<sup>[8]</sup>: 一方面可氧化去除一部分前体物, 同时也可把一部分非 THMs前体物质氧化成 THMs前体物, 其作用取决于水中的有机物特性和 PPC投量, 这可能是高投量 PPC下 THMs生成量反而升高的原因.

### 2.2 加氯量对联合预氧化 THMs生成量的影响

加氯量对联合预氧化工艺 THMs生成量的影响如图 2所示. 从图 2可以看出, THMs生成量随着加氯量的增加而线形增大. 加氯量仍是影响联合预氧化工艺的 THMs生成量的重要因素, 与单独预氧化的规律一致<sup>[9]</sup>. 在三个投氯量下高锰酸钾复合药剂对 THMs生成量的影响规律各不相同, 这可能是因为 PPC的氧化作用对有机物特性的改变较为复杂.

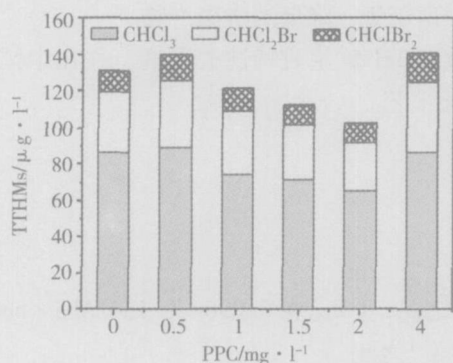


图1 PPC投加量对联合预氧化 THMs生成量的影响  
( $t=24\text{h}$ ,  $\text{pH}=7.0\pm0.2$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ , 加氯量 $=9.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )

Fig.1 Effect of PPC dosage on THMs yields  
and form of combined preoxidation

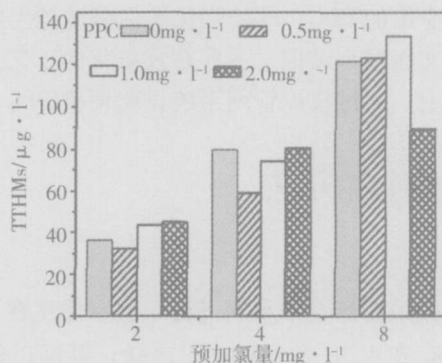


图2 预加氯量对联合预氧化 THMs生成量的影响  
( $t=24\text{h}$ ,  $\text{pH}=7.0\pm0.2$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ )

Fig.2 Effect of chlorine dosage on THMs yields  
of combined preoxidation

### 2.3 pH值对联合预氧化 THMs生成量的影响

从图 3可以看出, pH值对联合预氧化 THMs的生成量有显著的影响, THMs生成量随 pH值的升高而增加. 在 pH6.0的情况下, PPC对 THMs前体物有明显的去除效果, THMs生成量降低了 15.7%—21.6%, 在 pH8.0时, PPC投量对 THMs生成量基本没有影响, 在 pH10, 投加 1.0mg·l<sup>-1</sup>的 PPC, THMs生成量反而升高. 高锰酸钾复合药剂的主剂高锰酸钾在 pH 6.0的情况下氧化能力强, 可将消毒副产物前体物质氧化破坏或将其彻底氧化去除, 而在 pH 10.0时氧化还原电位低, 不能将有机物彻底氧化, 并且可能将一部分非前体物质氧化成 THMs前体物, 从而使 THMs生成量增加.

### 2.4 联合预氧化中 PPC和氯的投加量的配比优化

图 4是相同投量下单独预氯化 and 联合预氧化工艺 THMs的生成量比较. 从图 4可以看出, 单独预氯化的加氯量从 2.0mg·l<sup>-1</sup>增加到 3.0mg·l<sup>-1</sup>时 THMs生成量增加了将近 1倍, 而联合预氧化 (C<sub>l<sub>2</sub></sub> 2.0mg·l<sup>-1</sup> + PPC 1.0mg·l<sup>-1</sup>) 的 THMs生成量与单独预氯化 (3.0mg·l<sup>-1</sup>) 相比较减少了 41.5%. 通常水厂单独预加氯量在 3.0—5.0mg·l<sup>-1</sup>之间, PPC预氧化的投加量在 0.5—1.5mg·l<sup>-1</sup>左右, 综合

考虑预氧化的各种效能认为联合预氧化的优化配比参数为  $\text{Cl}_2$   $2.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  + PPC  $1.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  .

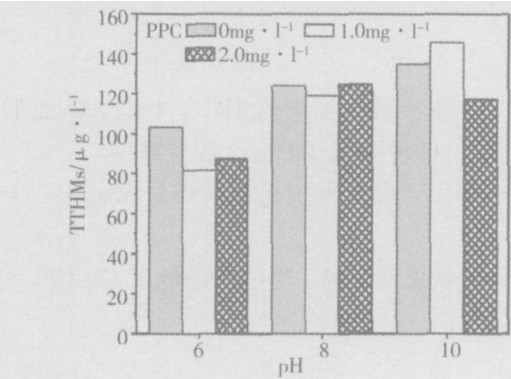


图3 pH 值对联合预氧化 THMs 生成量的影响  
( $t=24\text{h}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ , 加氯量  $=9.5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )  
Fig.3 Effect of pH on THMs yields of combined preoxidation

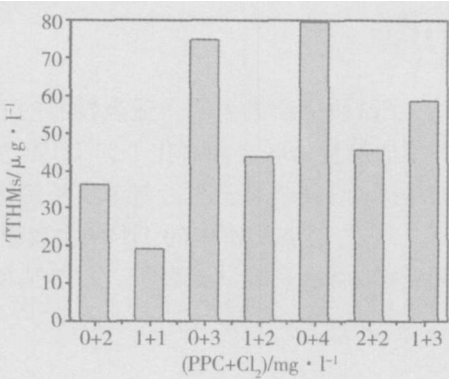


图4 不同投量的 PPC 和氯联合预氧化 THMs 生成量  
( $t=24\text{h}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7.0 \pm 0.2$ )  
Fig.4 THMs yields of combined preoxidation with different PPC/chlorine dosage

2.5 中试试验

在中试系统上比较过滤出水的 THMs 生成量，从表 1 可以看出，联合预氧化过滤出水中 THMs 的生成量明显低于单独预氯化。预氯化工艺在过滤单元就迅速生成了较高浓度的 THMs，并且主要是溴代 THMs。与单独预氯化 ( $3.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 相比，联合预氧化的 THMs 生成量降低了 47.9%。

表 1 各种预处理工艺过滤出水 THMs 生成量

Table 1 Comparison on THMs yields in filtered water with different preoxidation process

| 投加量 / $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ | 过滤出水 THMs 浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ |                          |                   |                 |      |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------|-------------------|-----------------|------|
|                                       | $\text{CHCl}_3$                                  | $\text{CHCl}_2\text{Br}$ | $\text{CHClBr}_2$ | $\text{CHBr}_3$ | THMs |
| $\text{Cl}_2$ 2.0                     | 5.3                                              | 7.4                      | 3.4               | 2.6             | 18.7 |
| $\text{Cl}_2$ 3.0                     | 13.2                                             | 8.6                      | 4.3               | 2.7             | 28.8 |
| PPC + $\text{Cl}_2$ 1.0 + 2.0         | 3.2                                              | 7.5                      | 2.6               | 1.7             | 15.0 |

2.6 预处理工艺的模拟管网系统试验

在实际水处理工艺中，预氧化仅是供水体系的一部分，预氧化对经混凝 沉淀 过滤 消毒处理后直 到管网用户阶段的 THMs 生成量的影响如何才是最关键的问题。考虑实际的消毒工艺和供水管网系统，采用模拟管网系统试验评价预氧化对实际供水系统 THMs 生成量的影响。结果如图 5 所示。

图 5 表明，联合预氧化代替预氯化可明显降低 THMs 生成量，提高饮用水的化学物安全性。常规工艺的 THMs 生成量最低，联合预氧化 ( $\text{Cl}_2$   $2.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  + PPC  $2.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 次之，而单独预氯化 ( $4.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 的 THMs 生成量最高。联合预氧化 ( $\text{Cl}_2$   $2.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  + PPC  $1.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 的 THMs 生成量与单独预氯化 ( $4.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 相比降低了 17.2%，机制分析如下：(1) 预加氯量的减少可减少一部分 THMs 生成；(2) PPC 的强氧化作用迅速氧化去除了一部分 THMs 前体物质；(3) PPC 的还原产物新生态二氧化锰吸附去除了一部分有机前体物质，尤其对腐殖酸的吸附效果非常明显<sup>[10]</sup>；(4) PPC 的强化混凝效能提高了对 THMs 前体物的去处效果<sup>[11]</sup>。

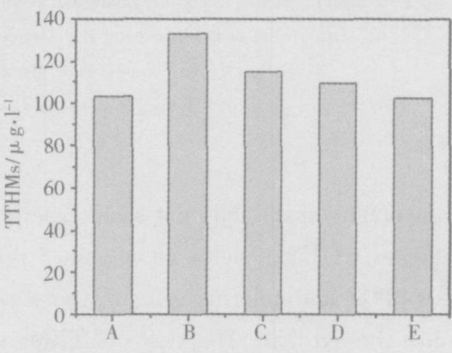


图 5 预处理工艺的模拟管网试验 THMs 生成量比较  
A: 常规工艺, B: 预加氯 (4.0), C: 氯 (3.0) + PPC (1.0),  
D: 氯 (2.0) + PPC (1.0), E: 氯 (2.0) + PPC (2.0)  
( $t=24\text{h}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7.0 \pm 0.2$ , 余氯  $=0.5 \pm 0.2\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )

Fig.5 Comparison on THMs yields with different preoxidation in SDS tests

### 3 结论

- (1) 小试研究表明,适当投加的 PPC ( $1.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 使预氯化工艺的 THMs生成量降低了 14.1%, 预加氯量是联合预氧化工艺 THMs生成量的决定因素, pH值降低 THMs生成量减少.
- (2) 中试研究表明,与单独预氯化 ( $3.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 相比,联合预氧化 (PPC  $1.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  +  $\text{Cl}_2$   $2.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 过滤出水中的 THMs生成量减少了 47.9%.
- (3) 模拟管网系统试验表明,与单独预氯化相比,联合预氧化使 THMs生成量降低了 17.2%.

### 参 考 文 献

- [1] Hong A D, Michael B, Minh H H et al., Trihalomethane Formation by Chlorination of Ammonium- and Bromide-Containing Groundwater in Water Supplies of Hanoi, Vietnam. *Water Research*, 2003, **37** 3242—3252
- [2] Ozekin K, Amy G L, Threshold Levels for Bromate Formation in Drinking Water. *Ozone: Science and Engineering*, 1997, **19** (4) : 323—337
- [3] Ma J, Li G B, Chen Z L et al., Enhanced Coagulation of Surface Waters with High Organic Content by Permanganate Preoxidation. *Water Science Technology: Water Supply*, 2001, **1** (1) 51—61
- [4] 李星, 杨艳玲, 刘锐平等, 高锰酸钾净水的氧化副产物研究. *环境科学学报*, 2004, **24** (1) 56—59
- [5] 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. *中国给水排水*, 2003, **19** (7) 50—52
- [6] Koch B, Krasner S W, Scrimanti M J et al., Predicting the Formation of DBPs by the Simulated Distribution System. *J. AWWA*, 1991, **83** (10) 52—71
- [7] Chang E E, Lin Y P, Chiang P C, Effects of Bromide on the Formation of THMs and HAAs. *Chemosphere*, 2001, **43** 1029—1034
- [8] Singer P C, Borchardt J H, Colthurst J M et al., The Effects of Permanganate Pretreatment on Trihalomethane Formation in Drinking Water. *J. AWWA*, 1980, **72** (10) 573—576
- [9] Singer P C, Control of Disinfection By-products in Drinking Water. *J. of Environmental Engineering*, 1994, **120** (4) 727—733
- [10] 刘锐平, 杨艳玲, 李圭白等, 腐殖酸在水合二氧化锰表面的吸附行为. *环境科学学报*, 2005, **25** (3) 351—355
- [11] 刘锐平, 杨艳玲, 夏圣骥等, 水合二氧化锰界面特性及其除污染效能. *环境化学*, 2005, **24** (3) 338—341

## CONTROLLING THM s YIELDS BY ENHANCING PRECHLORINATION WITH POTASSIUM PERMANGANATE COMPOSITE

YANG Wei<sup>1, 2</sup> CHEN Jie<sup>3</sup> TAO Hu<sup>1</sup> HAN Hong-da<sup>4</sup> LI Gui-bai<sup>1</sup>

(1) School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150090, China;

2 Department of Environmental Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin, 150076, China;

3 Suzhou Litree Ultra-Filtration Membrane Technology Co. LTD, Suzhou, 215152, China;

4 Tianjin Waterworks Group Company Ltd, Tianjin, 300040, China)

### ABSTRACT

The laboratory-scale and pilot-scale experiments were conducted to investigate the efficiency of controlling trihalomethanes (THMs) yields by combined preoxidation, which was carried out by potassium permanganate composite (PPC) and chlorine using a typical contaminated resource water in northern China. The laboratory-scale studies showed that, The yields of THMs was reduced 14.1% by the addition of appropriate PPC (dosage as  $1.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) during prechlorination process, and the THMs yields was reduced as the pH decreased, furthermore, at pH 6.0, the PPC addition resulted in substantial reduction of THMs yields; The pilot-scale experiments indicated that, the THMs yields in filtered water with combined preoxidation was reduced 47.9% in comparing with prechlorination; Moreover, the results of simulated distribution tests (SDS tests) also showed that, the THMs-SDS yields during combined preoxidation was reduced 17.2% than prechlorination. Therefore, the combined preoxidation by chlorine and PPC may reduce the THMs yields, and improve the chemistry safety of drinking water.

**Keywords:** potassium permanganate composite, chlorine, trihalomethanes