

高锰酸钾除微污染效能—GC/MS 分析

马军; 李圭白; 李晓东

(哈尔滨建筑大学市政环境工程学院 哈尔滨市自来水公司)

摘要: 以受污染松花江水为研究对象, 用色-质联机(GC/MS)为主要检测手段, 探讨了高锰酸钾的除微污染效能与机理。结果表明, 高锰酸钾在中性条件下具有最佳的除微污染效果, 对难氧化的有机污染物也有良好的去除效果。高锰酸钾在反应过程中产生的中间态成分(新生态水合二氧化锰)对去除微污染效率有重要影响, 通过吸附与催化作用显著地提高了对水中微量有机污染物的去除效率。

关键词: 水处理 高锰酸钾 有机污染物 二氧化锰 吸附

高锰酸钾是一种强氧化剂, 其氧化还原电位 ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}$) 在酸性条件下为 1.70 V, 在碱性条件下为 0.59 V。高锰酸钾很早即被用于水的消毒, 并成功地应用于去除水中臭味、抑制藻类生长。多年来, 关于高锰酸钾去除水中微量有机污染物的研究主要限于在含有有机物的纯水溶液中进行, 与实际偏差较大。笔者近年来通过对高锰酸钾除微污染效能与机理进行的系统性研究工作发现, 高锰酸钾在一定条件下具有优良的除微污染作用 [1~7], 开发出高锰酸钾除微污染技术, 并在生产中应用。

1 试验过程与方法

试验在哈尔滨市七水厂进行, 该厂的取水口位于哈尔滨市松花江下游, 采用岸边式取水。该水源受到城市污水和工业废水的污染, 试验在污染较严重的枯水期(冬季)进行。原水的高锰酸盐指数 9~11 mg/L, 浊度 30 度, pH 7.2~7.3。原水经自然沉淀后, 分别转移到几个全玻璃容器中, 将水样的 pH 值分别调节至 2.4、7.3 和 11.0, 投加 4 mg/L 分析纯高锰酸钾溶液, 在室温下(10 °C左右)反应 2 h 后, 以亚硫酸钠还原剩余的高锰酸钾, 再将各水样 pH 值调节至中性, 加入 5 mg/L 硫酸铝, 搅拌过滤后用富集柱对水样中有机污染物进行富集, 每个水样富集 260 L。按照上述操作条件进行不加高锰酸钾的对照试验, 然后用色谱-质谱联机对水中多种有机污染物进行分析, 用 Ames 试验对水样中的有机污染物进行综合毒理检测。

水样用 GDX—102 树脂富集, 树脂分别用重蒸乙醚、二氯甲烷、甲醇等有机溶剂依次在索氏提取器中各抽提 8 h 进行纯化处理, 装入 30mm×200mm 的特制玻璃管中, 以 80 ~100 mL/min 流量进行富集, 每个水样连续流过 260 L 水后停止富集。用乙醚(75 mL)、二氯甲烷(75mL)、二硫化碳(15 mL)依次对富集柱进行洗脱。合并每个水样洗脱液经脱水处理后, 用 K-D 浓缩器在 48°C 下浓缩至 1mL, 用色-质联机进行有机污染物分析。

色质联机的操作条件为:用 DB—1(30m×0.25mm)石英毛细管柱进行分离。升温方式采用在柱温 50 °C 下恒温 1 min, 然后以 6 °C/min 的速度程序升温至 260 °C, 恒温 15 min。载气流量(He):1mL/min。质谱条件为:离子源电子轰击温度 140 °C, 发射电流 250 μA, 电子能量 70 eV。电子倍增器电压为 1 000 V, 进样量 1 μL。委托哈尔滨医科大学公共卫生学院进行 Ames 毒理试验, 结果详见参考文献[3]。

2 试验结果与分析

在松花江原水中共检测出 137 种有机污染物。水样在酸性、碱性和中性条件下经高锰酸钾氧化后, 分别有 52、50 和 78 个色谱峰消失, 又分别产生 25、24、14 个色谱峰。即氧化后三种条件下的色谱峰数分别为 110、111 和 78 个。表 1 为在不同 pH 条件下经高锰酸钾处理后水中有机污染物浓度的变化规律, 以重建总离子流质量色谱图的峰面积近似代表每一种有机污染物的浓度。可见, 在中性条件下高锰酸钾对于水



中有机污染物具有最佳的去除效果。

表 1 高锰酸钾对水中有机污染物总量的去除效率

pH	去除率* (%)
2.4	45.7
7.3	95.7
11.0	53.2

注 * 以色谱图峰面积计, $(1 - \sum A_i / \sum A_{原水}) \times 100\%$ 。

试验中分别将每个色谱峰的质谱与内存谱库中 42 000 张各类有机化合物的标准谱进行对照, 通过计算机检索对原水中 100 种有机污染物进行了鉴定, 其中 5 种属于美国国家环保局指定的重点控制有机污染物, 说明该水源已受到较严重的污染。以在不同 pH 条件下处理后的每一种有机污染物色谱峰面积与原水中每一种有机污染物峰面积之比近似反映对该种有机污染物的去除效率。由于采用非极性色谱柱进行分离, 水中有机污染物在 GC/MS 上的出峰顺序大致与其分子量和沸点由低到高排列的顺序一致。检测结果表明, 中性条件下高锰酸钾对有机物(包括低分子量、低沸点有机污染物和高分子量、高沸点有机污染物)的氧化去除效率均明显优于酸性和碱性条件。大约一半以上的有机污染物经中性高锰酸钾氧化被全部去除, 剩余的有机污染物浓度也很低。高锰酸钾在酸性和碱性条件下对于低分子量、低沸点类有机污染物(柱温在 200 °C 以下出峰的物质)有良好的去除效果, 但对于高分子量、高沸点有机污染物(柱温在 200 °C 以上出峰的物质)氧化去除效果不显著, 有些有机物浓度反而升高, 而这种现象在中性条件下没有观察到。

原水中的 10 种烯烃类化合物大部分被高锰酸钾在三种 pH 条件下氧化, 特别是短链烯烃, 可被高锰酸钾全部氧化; 某些长链烯烃也能发生某种程度的氧化, 但效率远低于短链烯烃, 说明空间位阻效应对烯烃的氧化效果有直接影响。在酸性与碱性条件下, 高锰酸钾氧化使长链烯烃 11, 14-二十碳二烯酸甲酯浓度升高 1~2 倍, 碱性条件下高锰酸钾氧化使榄香烯浓度高于原水。

在松花江原水中, 酚类化合物是主要的有机污染物, 检测出的几种酚类化合物均具有较大的色谱峰面积。高锰酸钾在三种 pH 条件下能对其有很好的去除效果, 但在碱性条件下略好些。对于分子量较小的酚类化合物, 高锰酸钾能将其氧化去除至检出限以下, 但对于带有较长或较复杂支链的烷基取代酚[如 2, 6-双(1, 1-二甲基乙基)-4-乙基苯酚]去除效果略差一些, 说明有机物分子中支链等的空间位阻效应对高锰酸钾的氧化效果有一定影响。

松花江水中检测出 6 种醛类化合物, 高锰酸钾对其中的脂肪醛(不论链长短)具有很好的氧化效果, 几乎将其全部去除。由于醛中的羰基位于分子边缘, 因而没有观察到空间位阻效应。高锰酸钾对于苯醛类化合物的氧化效果明显较脂肪醛差, 其氧化率大部分在 70%左右, 很少能够被高锰酸钾全部氧化去除。高锰酸钾对松花江水中大多数酮类化合物去除率介于 60%~100%, 有些长链酮类化合物(如 13-甲基环氧十三烷二酮和 13-甲基环氧十四烷二酮)氧化后浓度有升高现象, 从总的趋势看, 中性条件下高锰酸钾对酮类化合物去除率最高, 碱性条件略高于酸性条件。高锰酸钾对芳香酮的氧化效果明显低于脂肪酮。

松花江水中检测出十几种烷烃类化合物, 高锰酸钾在中性条件下对其有明显的去除作用, 但在酸性和碱性条件下, 只有几种短链烷烃有较好的去除效果, 绝大多数烷烃去除效率较低。个别烷烃在酸性和碱性条件下氧化后浓度还有所升高, 典型的是环十二烷和四十三烷。在中性条件下, 高锰酸钾对烷烃类化合物不论其链长短均有较高的去除效率。

高锰酸钾在中性条件下对醇类化合物和苯类化合物有良好的去除作用, 松花江水中的 8 种醇类化合物和 4 种苯类几乎被全部去除。但在酸性和碱性条件下, 对不同醇类化合物的去除效果差别较大, 对苯的去除效果相对较好。所有醇类化合物均没有发现浓度升高现象。

松花江水中检出 13 种杂环与稠环化合物, 多数被高锰酸钾氧化去除。对于酯类化合物, 在中性条件下,



高锰酸钾对其有良好的去除效果,但在酸性与碱性条件下去除效果相对较差,个别化合物浓度还有较大幅度升高。

将富集的有机污染物进一步做 Ames 毒理试验 [3],发现高锰酸钾在酸性条件下氧化,致突变活性不但没有下降反而明显升高,即新生成了一些致突变物质;高锰酸钾在碱性条件下氧化,致突变活性有一定程度下降;高锰酸钾在中性条件下氧化,致突变活性显著降低。

上述试验结果与前人在含有机物的纯水溶液试验中所得出的高锰酸钾只有在酸性条件下才具有较强的氧化除污染能力的结论截然相反。在地表水中,除了微量有机污染物外还有其它有机与无机成分,包括浓度相对较高的大分子天然有机物及微量的还原性无机离子如铁、锰等。通常认为,水中还原性成分不利于氧化处理,会使氧化效率降低。尽管高锰酸钾在酸性条件下的氧化还原电位高于中性条件,但对实际受污染水体中微量有机污染物的去除效率却明显低于中性条件,有些难氧化的有机污染物在中性条件下也能被去除。可见,除了高锰酸钾的氧化作用之外还存在着其它作用,并对高锰酸钾除微污染效率有重要影响。

高锰酸钾在中性条件下对地表水中有机物进行氧化所观察到的最显著现象是过渡态无定型锰的生成(简称新生态水合二氧化锰),这很容易从水溶液的颜色变化看出;但在酸性和碱性条件下氧化,几乎看不出溶液中有水合二氧化锰生成。天然水中含有多种还原性成分如腐殖酸、富里酸等,会在氧化过程中使高锰酸钾部分还原生成新生态水合二氧化锰。水合二氧化锰具有巨大的比表面积和很高的活性,可通过吸附与催化等作用提高对水中微量有机污染物的去除效率。

3 结论

试验结果表明,高锰酸钾在中性条件下对松花江水中的多种微量有机污染物具有良好的去除效果,能够显著地降低水的致突变活性,明显优于酸性与碱性条件,这与前人在含有机物的纯水溶液试验中所得出的结论截然相反。地表水中的本底成分无疑对高锰酸钾的除微污染效率具有重要影响。水中还原性成分(包括浓度相对较高的大分子天然有机物及微量的还原性无机离子如铁、锰等)能够促使中间状态的无定型锰(简称新生态水合二氧化锰)生成,通过吸附与催化作用显著地提高对水中微量有机污染物的去除效率。

参考文献

* 国家自然科学基金资助项目(59825106)

1 李圭白,马军.高锰酸钾氧化法去除饮用水中微量丙烯酰胺.给水排水,1989;15(2):8~12

2 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:[博士学位论文].哈尔滨:哈尔滨建筑大学,1990.

3 李圭白,马军.用高锰酸钾去除和控制受污染水源水中的致突变物质.给水排水,1992;18(2):15~18

4 马军,李圭白,柏蔚华等.高锰酸盐复合药剂预处理控制氯化消毒副产物及致突变活性.给水排水,1994;20(3):5~7

5 刘慧.天然水中本底成分对高锰酸钾去除微量酚的影响:[硕士学位论文].哈尔滨:哈尔滨建筑大学,1998.48

6 马军,李圭白,陈忠林等.高锰酸钾除微污染生产性试验研究.中国给水排水,1997;13(6):13~15

7 李圭白,马军.高锰酸盐复合药剂除污染技术.中国专利,93120471.2.1993

作者简介:马军 教授 博士

通讯处:150008 哈尔滨建筑大学新区 627 信箱

电话:(0451)6282292

E-mail:majun@sun20.hrbuca.edu.cn

(收稿日期 1998-11-10)



<http://www.chinacitywater.org>
中国城镇水网