



高锰酸钾强化预氯胺处理控制三卤甲烷生成

杨艳玲¹, 李星¹, 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: 本文考察了高锰酸钾与氯胺联用预处理工艺对三卤甲烷 (THMs) 形成的控制作用。结果表明, 在通常给水处理的高锰酸钾投量范围内 (小于 2mg/L), 高锰酸钾与氯胺协同预处理可以有有效的降低 THMs 的生成量, 高锰酸钾对 THMs 形成的控制作用是由多种作用机制共同作用的结果。与投药总量相同的单独氯胺工艺相比, 采用高锰酸钾与氯胺联用预处理工艺, 可以在提高消毒效果的前提下, 进一步减少 THMs 的生成量。因此采用该技术可以使预处理后水质从化学安全性到微生物安全性两方面均得到提高。

关键词: 高锰酸钾; 氯胺; 协同作用; 三卤甲烷; 预处理

预氯化在控制嗅味、防止细菌和藻类在水处理构筑物中繁殖, 氧化有机物提高混凝效果方面是非常有效的措施。但当饮用水水源有机污染严重时, 预加氯中的大部分消耗在氧化还原性的有机或无机物质, 不但增加了氯耗, 生成大量的三卤甲烷 (THMs) 等致癌副产物, 而且降低了消毒效果。有研究表明, 在加氯同时加入铵盐, 使氯转化为氯胺, 可降低饮水中三卤甲烷生成量^[1]。但氯胺对致病微生物灭活效果不及氯, 不利于发挥预处理工艺对致病微生物的多级屏障作用。

近年来, 高锰酸钾预氧化被广泛用于除污染、助凝、取代预氯化、减少氯化副产物等方面^[2-5], 并形成了高锰酸钾预氧化集成技术。但高锰酸钾预处理也存在对微生物灭活效果差的缺点。笔者在前期的研究中发现^[6], 高锰酸钾与氯胺具有协同消毒作用, 在对受污染水进行预处理时, 投加高锰酸钾与氯胺联用, 能有效地强化氯胺的消毒效果, 保障饮用水的微生物安全性。本文在前期成果的基础上, 通过气相色谱法观察了高锰酸钾与氯胺联用预处理时 THMs 的生成情况, 并与单独氯胺工艺的 THMs 生成情况进行比较, 探讨高锰酸钾与氯胺协同预处理工艺的化学安全性。

1 试验材料与方法

1.1 试验水样

取一定量经 0.45 μ m 滤膜过滤后的腐殖酸储备液用蒸馏水稀释到浓度为 4.5 mg/L (以溶解性有机碳 DOC 计), 以模拟天然水中的有机物, 同时加入一定量碳酸氢钠、硝酸钙和溴化钠, 使其浓度分别为 1.0mmol/L、0.5 mmol/L 及 0.5 mmol/L, 以保证水样一定的硬度、碱度及溴含量。采用 HCL 及 NaOH 调节 PH 值到 7。

1.2 试验方法

1.2.1 方法一 (不加三氯化铁)

取 100mL 试验水样, 置于 250mL 三角瓶中, 同时加入一定量高锰酸钾、氯胺至所需浓度, 将其置于摇床中反应 24h (温度 25 $^{\circ}$ C, 转速 100r/min), 而后取出测定其三卤甲烷含量。

1.2.2 方法二 (加三氯化铁)

取 300mL 试验水样置于 500mL 烧杯中, 同时加入一定量高锰酸钾、氯胺及三氯化铁至所需浓度, 将其置于六联搅拌机中反应 (快搅 1min, 慢搅 30min), 而后经中速定量滤纸过滤后分置于 250mL 三角瓶中, 将其置于摇床中反应 24h (温度 25 $^{\circ}$ C, 转速 100r/min)。

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-液萃取法富集浓缩后利用气相色谱仪 (HP5890) 进行分析。色谱柱为石英毛细柱 (HP-5, 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m), 检测器为电子捕获检测器。进样口温度 250 $^{\circ}$ C, 检测器温度 280 $^{\circ}$ C, 载气为高纯氮, 采用无分流进样, 色谱柱恒温在 75 $^{\circ}$ C, 保持 15min。

2 试验结果与讨论

2.1 高锰酸钾与氯胺联用预处理工艺中氯胺投量对THMs生成量及形态上的影响

图 1 为按实验方法一进行试验，KMnO₄投量为 2mg/L时氯胺投量对THMs生成量和生成形态的影响。从图中可以看出，随着氯胺投加量的增加，THMs生成量总体上呈上升趋势，因此，通过强化消毒来减少氯胺的投量，可降低THMs的生成量。另外，THMs生成的主要形态为氯仿、一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷，而溴仿未检出，这主要是因为氯胺在副产物形成上表现的作用主要为取代作用；在OBr⁻生成上，氯胺将Br⁻氧化为OBr⁻的能力较弱。

从图中还可看出，氯胺处理所产生的THMs量并不高。通常认为^[7]，在氯仿形成过程中都含有氯的取代过程，而氯的取代反应历程中，碳游离基的形成是重要的一步，当水中同时含有氨时，由于N-H上氢原子的反应活性大于C-H上的氢原子，因此游离基氯首先取代氨上的氢原子而形成氯胺化合物，使得形成氯仿所必需的具有反应活性的游离基浓度减少，导致氯仿形成量减少。由此可见，相比预氯化，预氯胺化对降低水中THMs生成量是非常有效的。

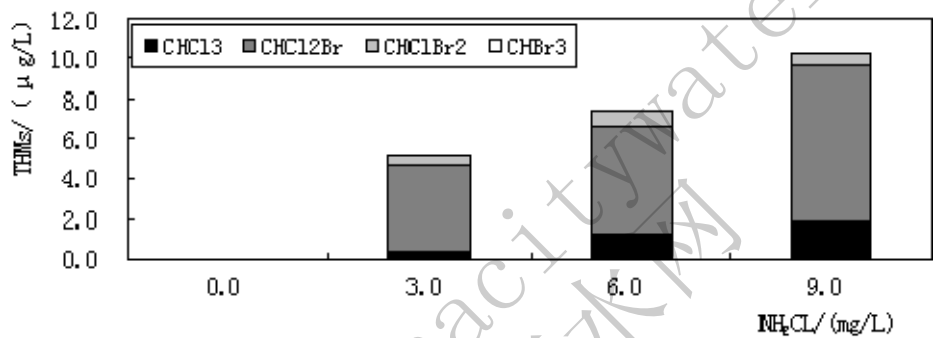


图 1 氯胺投量对 THMs 生成量及生成形态影响

2.2 高锰酸钾与氯胺联用预处理时高锰酸钾对 THMs 生成量及形态的影响

取试验水样，分两部分进行试验，一部分按实验方法一进行，另一部分投加 2mg/L 三氯化铁，按方法二进行，氯胺投量均为 4mg/L。图 2 和图 3 分别给出了两种情况下高锰酸钾与氯胺联用预处理时高锰酸钾投量对 THMs 生成量和生成形态的影响。

从图 2 及图 3 中可看出，高锰酸钾与氯胺联用时投高锰酸钾，在低投量时能在一定程度上降低 THMs 的生成量。而随着高锰酸钾投量增加，THMs 生成量略有升高，但在常规给水处理的高锰酸钾投量范围（2mg/L 以下），投加高锰酸钾还是能够有效降低氯胺消毒的 THMs 生成量。

另外，通过比较图 2 和图 3 还可以看到，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 THMs 生成量，可见，三氯化铁混凝作用能在一定程度上降低 THMs 生成量。

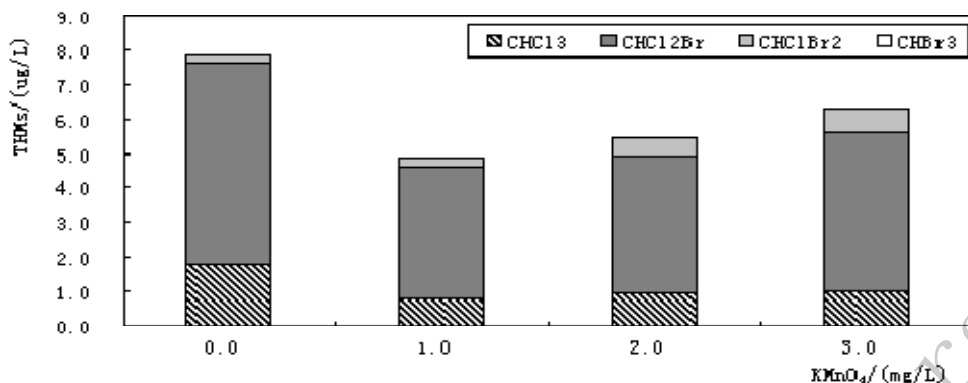


图2 高锰酸钾投加量对THMs生成量及生成形态的影响(未加FeCl₃)

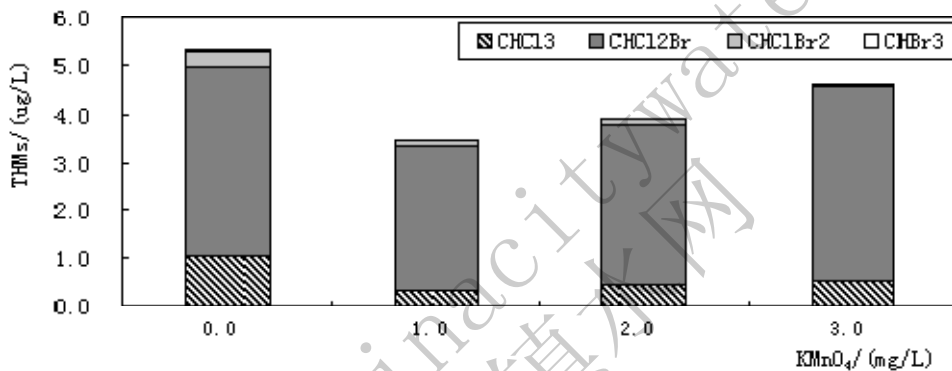


图3 高锰酸钾投加量对THMs生成量及生成形态的影响(加2 mg/L FeCl₃)

图4及图5分别是未加高锰酸钾及加高锰酸钾1.5 mg/L时,三氯化铁投量对THMs生成的影响。实验分两组进行,其中第一组三氯化铁投量为2mg/L,第二组三氯化铁投量为8mg/L。

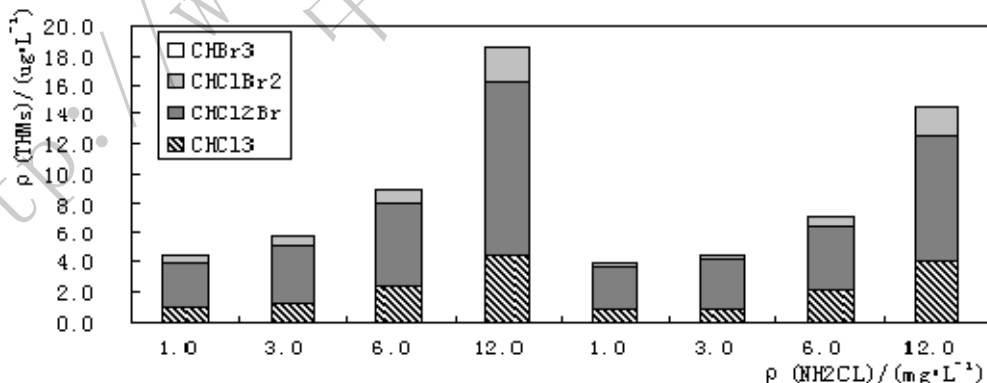


图4 Fe³⁺投量对THMs生成量的控制及生成形态的影响(不加高锰酸钾)

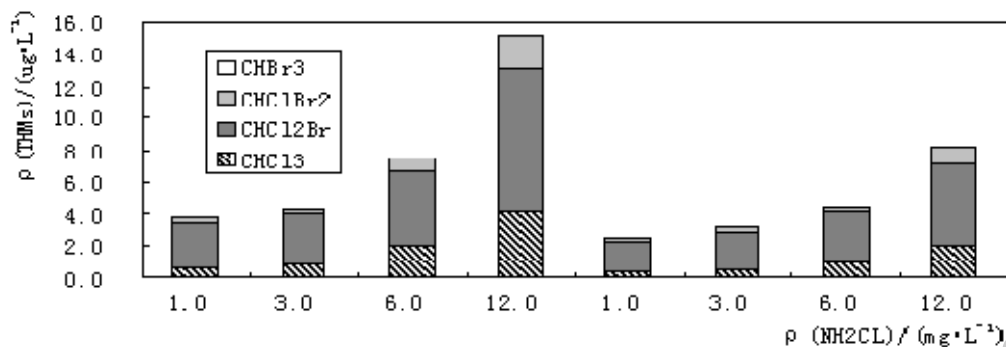


图5 Fe^{3+} 投量对THMs生成量的控制及生成形态的影响(加1.5mg/L高锰酸钾)

由图中可以看出,增加混凝剂的投量可以降低THMs生成量。实验中还发现,投加高锰酸钾能显著提高强化混凝的效能,降低THMs生成量。例如在氯胺投量为6mg/L及12mg/L条件下,未投加高锰酸钾时,将混凝剂投量提高4倍,THMs生成量仅分别降低21.2%和15.7%,而投加1.5mg/L高锰酸钾,相应的THMs生成量降低了50.1%和55.9%,这主要是由于处理中还原生成的二氧化锰的吸附及絮凝核心作用大大改善了 Fe^{3+} 的混凝去除有机物效能^[11]。由于在实际工程中,高锰酸钾、氯胺等预处理药剂通常与三氯化铁等混凝剂同时投加,利用几种药剂的协同作用,通过混凝沉淀过滤等工艺后,THMs生成量可进一步下降。因此,采用高锰酸钾与氯胺联用工艺预处理受污染原水,从控制THMs等副产物生成角度讲是非常有效的措施。

2.3 高锰酸钾与氯胺协同预处理时高锰酸钾对THMs生成的影响机理探讨

投加高锰酸钾在一定程度上影响了THMs的生成,这一方面是由于高锰酸钾的氧化作用,另一方面是由于其还原产物二氧化锰在钙离子存在条件下的凝聚吸附作用。

首先从高锰酸钾氧化作用上看,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,因此高锰酸钾对THMs形成的影响与氧化程度有很大关系^[8-10],这一点可能是化学氧化在水处理中对THMs前质影响上所具有的共性^[8]。而新产生的卤仿前质不易与氯胺反应或者作用十分缓慢^[8],从而导致THMs生成量降低。

其次,高锰酸钾的还原产物新生态二氧化锰胶体具有巨大的表面积、丰富的羟基,能吸附部分THMs前质^[10]。据报道二氧化锰除了吸附作用外,还具有催化作用。在它的催化作用下,高锰酸钾氧化了某些THMs前质,从而减少了THMs的生成量^[10]。

此外,还原生成的二氧化锰的絮凝核心作用还可以明显改善 Fe^{3+} 的混凝去除有机物效能。可见,高锰酸钾对THMs形成的影响是由多种作用机制共同作用的结果。

2.4 高锰酸钾与氯胺联用与投药总量相同的氯胺单独预处理THMs生成情况比较

取试验水样,按试验方法一进行试验,图6比较了投药总量相同情况下高锰酸钾与氯胺联用及单独氯胺工艺对THMs生成影响。由图6可看到,高锰酸钾与氯胺联用工艺的THMs生成量显著少于单独氯胺预处理工艺,例如,当单独氯胺投加量为4mg/L时,THMs的生成量为7.843μg/L,而同时投加高锰酸钾和氯胺各2mg/L,THMs的生成量仅为4.445μg/L,下降了43.3%。这一点说明高锰酸钾与氯胺联用预处理不但强化了氯胺的消毒效果,减少了氯胺的投量,同时又降低了THMs的生成量,使处理后水质的化学安全性及微生物安全性均得到提高。

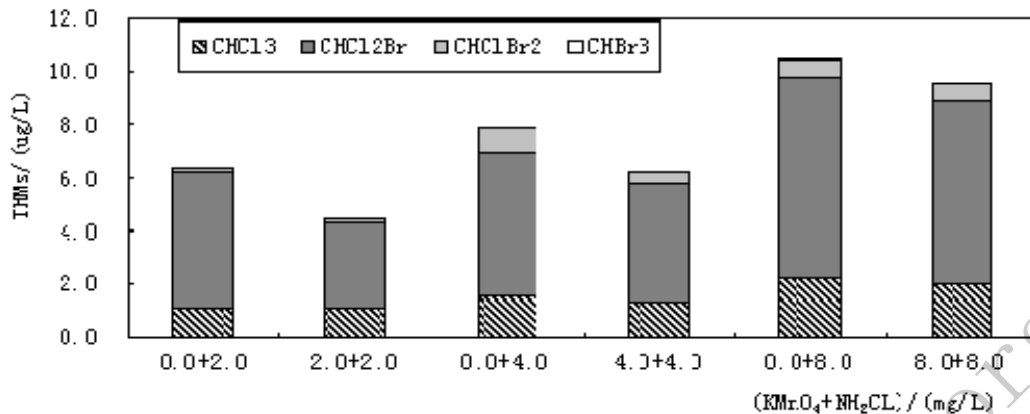


图6 高锰酸钾与氯胺协同消毒与投药总量相同的单独氯胺消毒时 THMs 生成量及生成形态对比

3 结论

(1) 在通常给水处理的高锰酸钾投量范围内 (2mg/L), 高锰酸钾与氯胺联用预处理可以有效的降低 THMs 的生成量, 高锰酸钾对三卤甲烷形成的控制作用是由多种作用机制共同作用的结果。

(2) 与投药总量相同的单独氯胺工艺相比, 采用高锰酸钾与氯胺协同预处理, 不但能强化了氯胺的消毒效果, 减少了氯胺的投量, 同时还可以降低 THMs 的生成量, 使处理后水质从化学安全性到微生物安全性两方面均得到提高。

参考文献:

1. 蒋兴锦. 饮水的净化和消毒[M]. 中国环境科学出版社, 1989: 224~225
2. 马军, 李圭白, 范萃苓, 等. 高锰酸钾的氧化助凝效能研究[J]. 中国给水排水. 1992, 8 (4): 4-7
3. 许国仁, 马军, 陈忠林, 李圭白. 高锰酸钾复合药剂助凝生产性试验[J]. 给水排水. 1995, 21 (9): 8~13
4. 李圭白, 马军. 用高锰酸钾去除和控制受污染源中的致突变物质[J]. 给水排水. 1992, 18 (2): 15-18
5. 陈忠林, 杨艳玲, 余敏等. 高锰酸钾复合药剂处理臭味污染源水的试验研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报. 1999, 32 (6): 78~81
6. 杨艳玲, 孙丽欣, 李星等. 高锰酸钾与氯胺联用强化消毒技术试验研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 36 (1): 24-27
7. 李晓东, 蔡国庆, 马军. 水中有机成分及其对饮用水水质的影响. 给水排水. 1999, 25 (5): 12~14
8. 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
9. Moyers B. and Wu J. S. Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation [J]. Water Res., 1985, 19 (3): 309-314
10. Colthurst J. M. and Singer P. C. Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption [J]. J. AWWA, 1982, 74 (2): 78-83