

高锰酸钾与氯胺联用预处理控制三卤甲烷生成

杨艳玲¹, 李 星¹, 孙丽欣², 刘锐平², 李圭白², 韩宏大³

(1. 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100022, E-mail: lixing@vip.163.com;

2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江哈尔滨 150090; 3. 天津自来水集团公司, 天津 300040)

摘 要: 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 (<2 mg/L), 高锰酸钾与氯胺协同预处理可以有效降低 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。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的化学安全性和微生物安全性均得到提高。

关键词: 高锰酸钾; 氯胺; 协同作用; 三卤甲烷; 预处理

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0367-6234(2005)12-1735-04

Combined pretreatment of potassium permanganate and chloramines

to control trihalomethane formation

YANG Yah-ling¹, LI Xing¹, SUN Li-xin², LIU Rui-ping², LI Gui-hai², HAN Hong-da³

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China, E-mail: lixing@

rip.163.com; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology,

Harbin 150090, China; 3. Tianjin Waterworks Group Co. Ltd., Tianjin 300040, China)

Abstract: The control function of potassium permanganate and chloramines to trihalomethane (THMs) formation in the combined pretreatment process was approached. The results showed that THMs formation can be effectively controlled by the synergistic pretreatment of potassium permanganate and chloramines within the normal range of potassium permanganate dosage in the drinking water treatment process (below 2 mg/L). The control effect of potassium permanganate to THMs formation is the results of combined action with multiple affecting mechanisms. The combined pretreatment process of potassium permanganate and chloramines may further reduce THMs formation on the premise of improved inactivation effects, compared with individual chlorine pretreatment of the same total dosage. Therefore, the treated water quality in both the aspects of chemical safety and microbial safety can be improved after the pretreatment of polluted raw water by this combined technique.

Key words: potassium permanganate; chloramines; synergistic; trihalomethane; pretreatment

预氯化在控制臭味、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

非常有效。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, 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]。另外, 氯胺作为饮水消毒剂还具有很多好处, 但消毒效果不及氯, 不利于多级屏障作用的发挥, 限制了其使用。

近年来, 高锰酸钾预氧化被广泛用于除污染、

收稿日期: 2004-12-31.

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目 (863-2002AA601140); 北京工业大学博士科研启动基金资助项目 (KZ0403200399); 北京市优秀人才培养专项经费资助项目 (20042D0501519)。

作者简介: 杨艳玲 (1964-), 女, 副研究员, 博士; 李圭白 (1932-), 男, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士。

助凝、取代预氯化、减少氯化副产物等方面^[2-4], 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.

在前期的研究中发现^[5], 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, 在实验室模拟天然水体系进行试验, 通过气相色谱法观察了高锰酸钾与氯胺协同预处理时 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

1.1 试验水样

本试验采用模拟天然水体系, 取一定量经 0.45 μm 滤膜过滤后的腐殖酸储备液用蒸馏水稀释到质量浓度为 4.5 mg/L (以 DOC 计), 以模拟天然水中的有机物, 溶解性有机碳采用紫外-过硫酸钾氧化法, 由总有机碳分析仪 (phoenix8000, USA) 进行测定. 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 1.0、0.5 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 100 mL 试验水样, 置于 250 mL 三角瓶中, 同时加入一定量高锰酸钾、氯胺至所需浓度, 置于摇床中反应 24 h (温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 转速 100 r/min) 后取出测定其三卤甲烷含量.

1.2.2 方法二 (加三氯化铁)

取 300 mL 试验水样置于 500 mL 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, 置于六联搅拌机中反应 (快搅 1 min, 慢搅 30 min) 后经中速定量滤纸过滤后分置于 250 mL 三角瓶中, 并置于摇床中反应 24 h (温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 转速 100 r/min).

1.3 三卤甲烷的测定

采用外标法对 THMs (CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 , CHBr_3) 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) 分析. 色谱柱为石英毛细柱 (HP-5, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm), 检测器为电子捕获检测器. 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 载气为高纯氮, 采用无分流进样, 色谱柱恒温在 75 $^{\circ}\text{C}$, 保持 15 min.

2 结果与讨论

2.1 氯胺投量对 THMs 生成量及形态的影响

取试验水样, 按方法一进行试验, 图 1 给出了 KMnO_4 投量为 2 mg/L 时氯胺投量对 THMs 生成量和生成形态的影响. 从图 1 可知, 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. 氯胺消毒所产生的 THMs 量并不高. 通常认为^[6], 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, 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, 相比氯消毒氯胺消毒对降低水中 THMs 生成量非常有效.

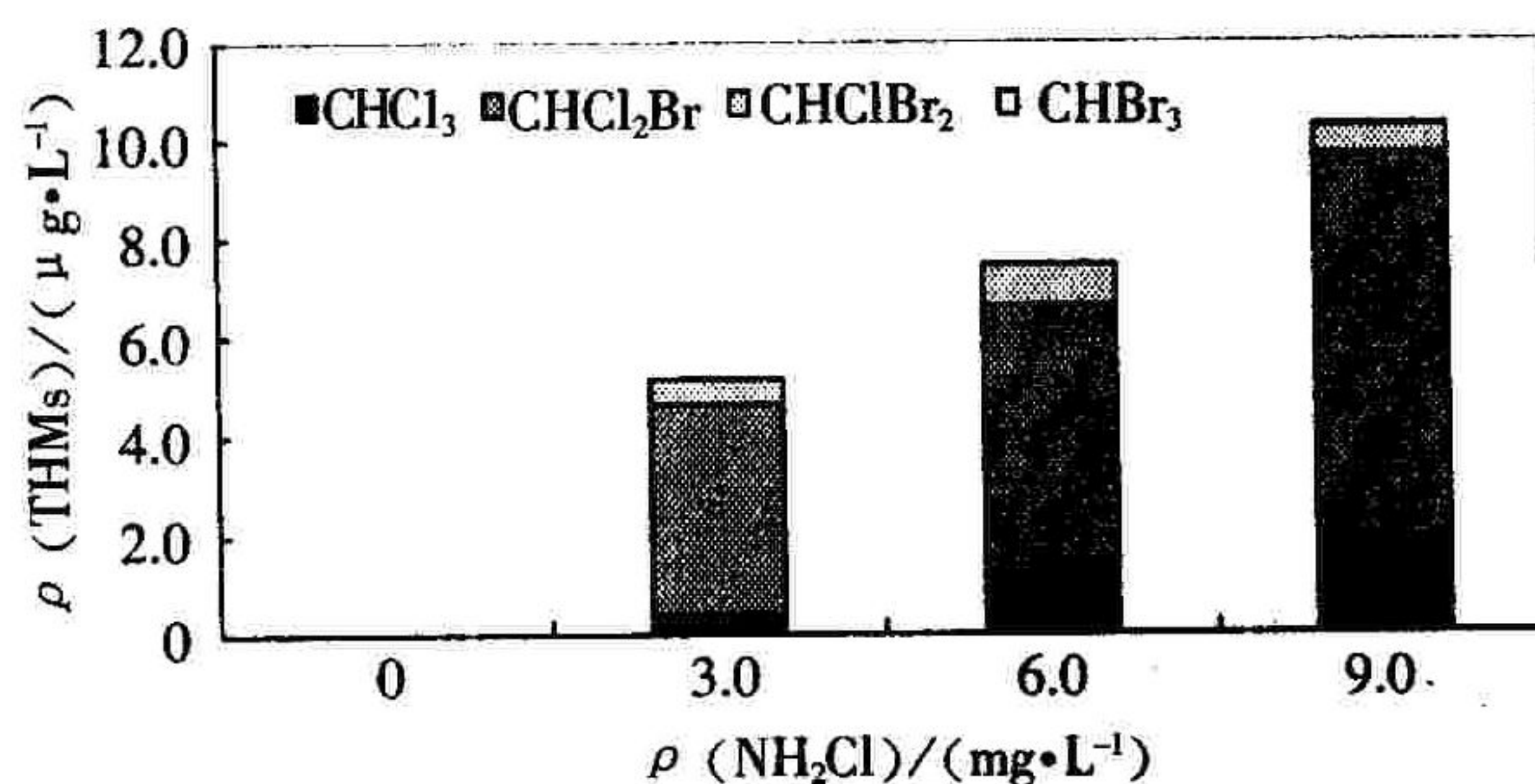


图 1 氯胺投量对 THMs 生成量及生成形态影响

2.2 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, 一部分不投加三氯化铁混凝剂, 按方法一进行, 另一部分投加 2 mg/L 三氯化铁混凝剂按方法二进行, 氯胺投量均为 4 mg/L. 图 2、3 分别给出了不投加三氯化铁及投加 2 mg/L 三氯化铁两种情况下, 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、3 可知, 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. 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 (2 mg/L 以下), 投加高锰酸钾能够有效降低氯胺消毒的 THMs 生成量. 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.

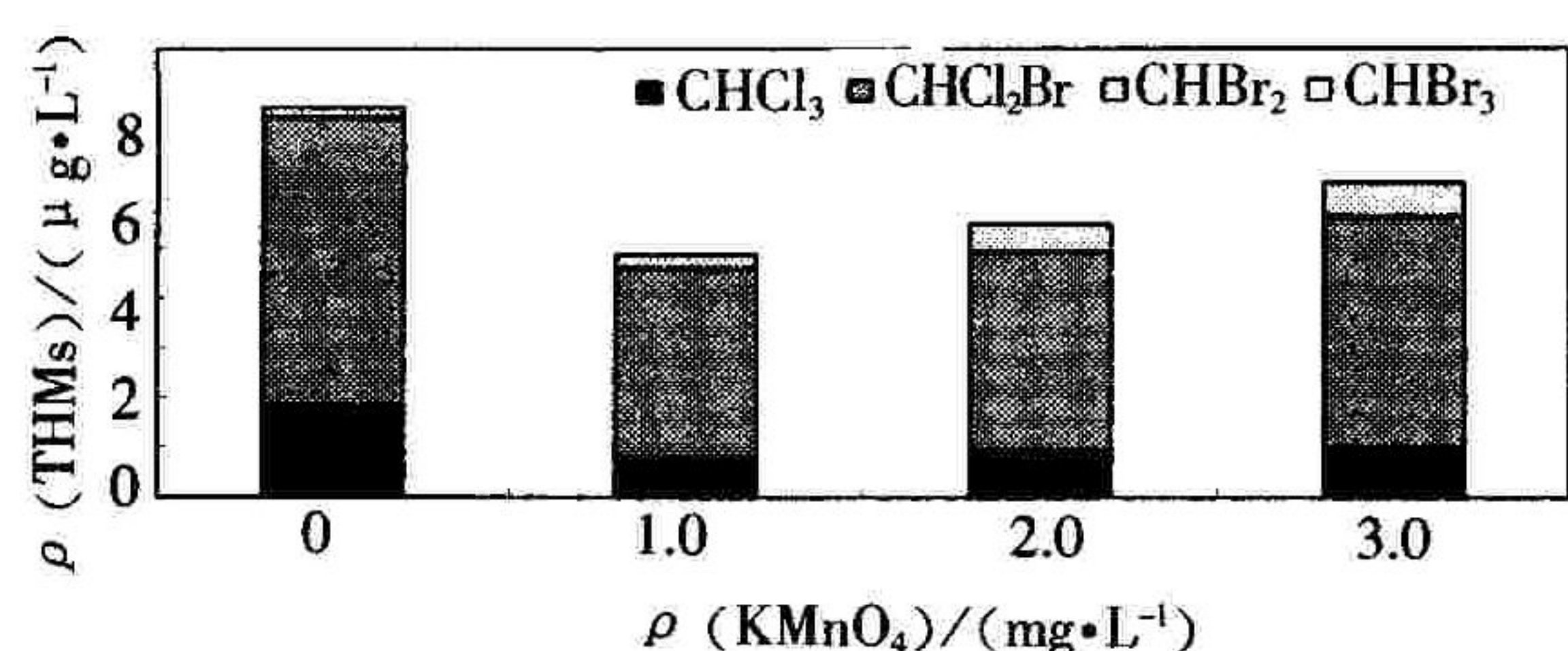


图 2 高锰酸钾投加量对 THMs 生成量及生成形态的影响(未加 FeCl_3)

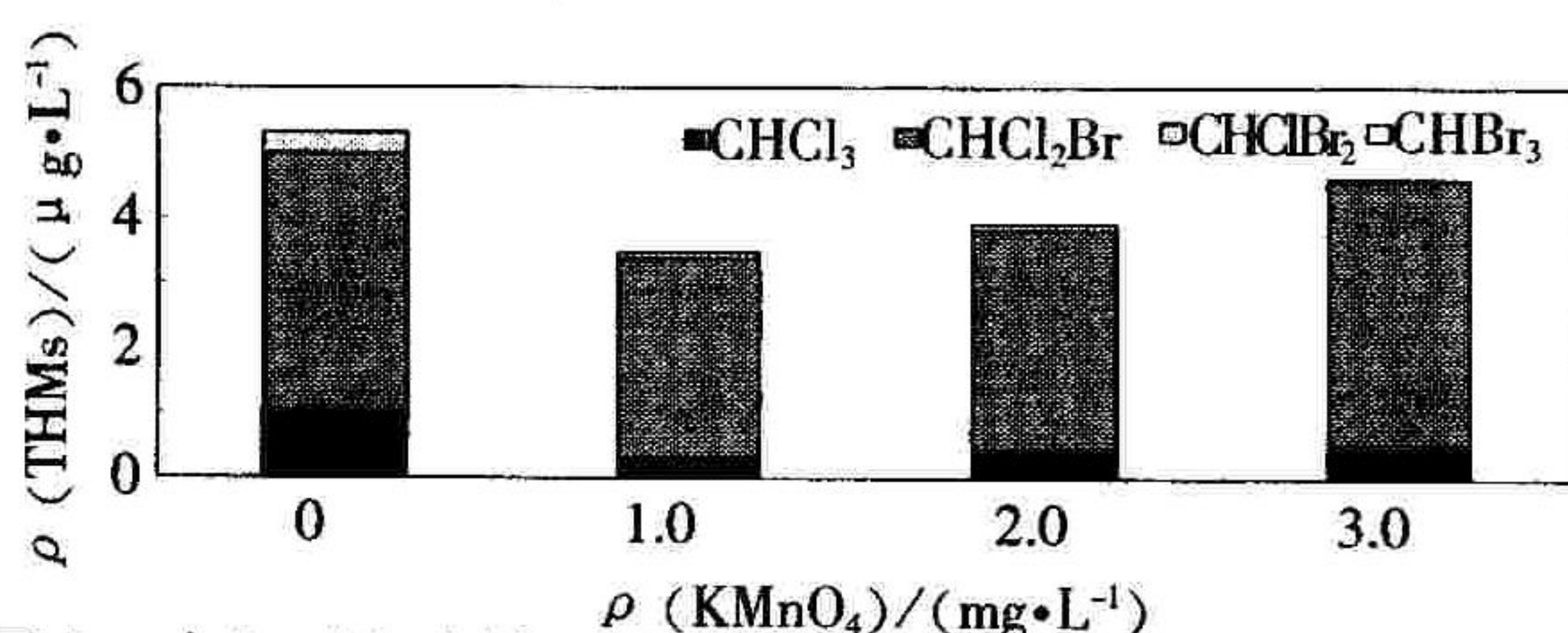


图 3 高锰酸钾投加量对 THMs 生成量及生成形态的影响(加 2 mg/L FeCl_3)

图 4、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,第一组三氯化铁投量为 2 mg/L,第二组三氯化铁投量为 8 mg/L.由图中可知,增加混凝剂的投量可以降低 THMs 生成量.投加高锰酸钾能显著提高强化混凝的效能,降低 THMs 生成量.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 1.5 mg/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^[7].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非常有效.

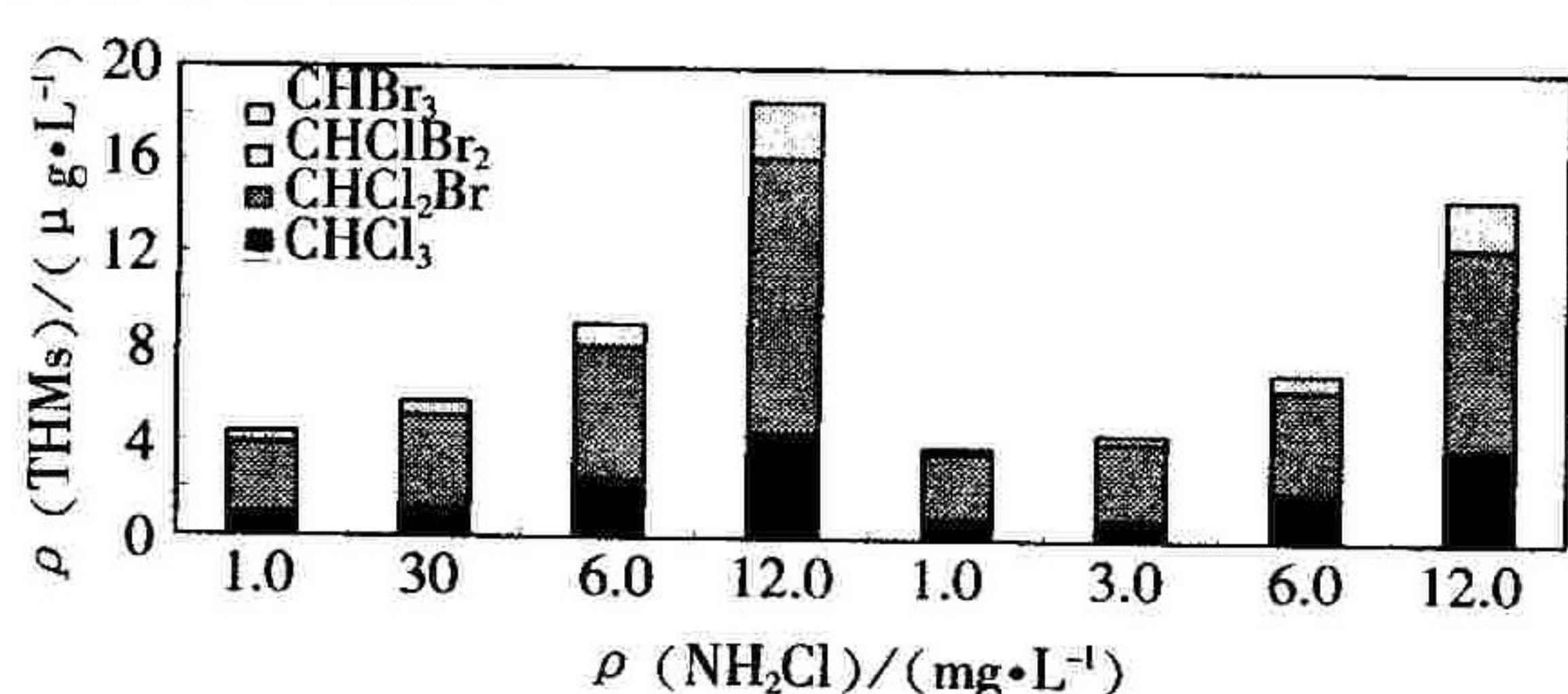


图 4 Fe^{3+} 投量对 THMs 生成量的控制及生成形态的影响(不加高锰酸钾)

2.3 高锰酸钾对 THMs 生成的影响机理探讨

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^[8,9],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.

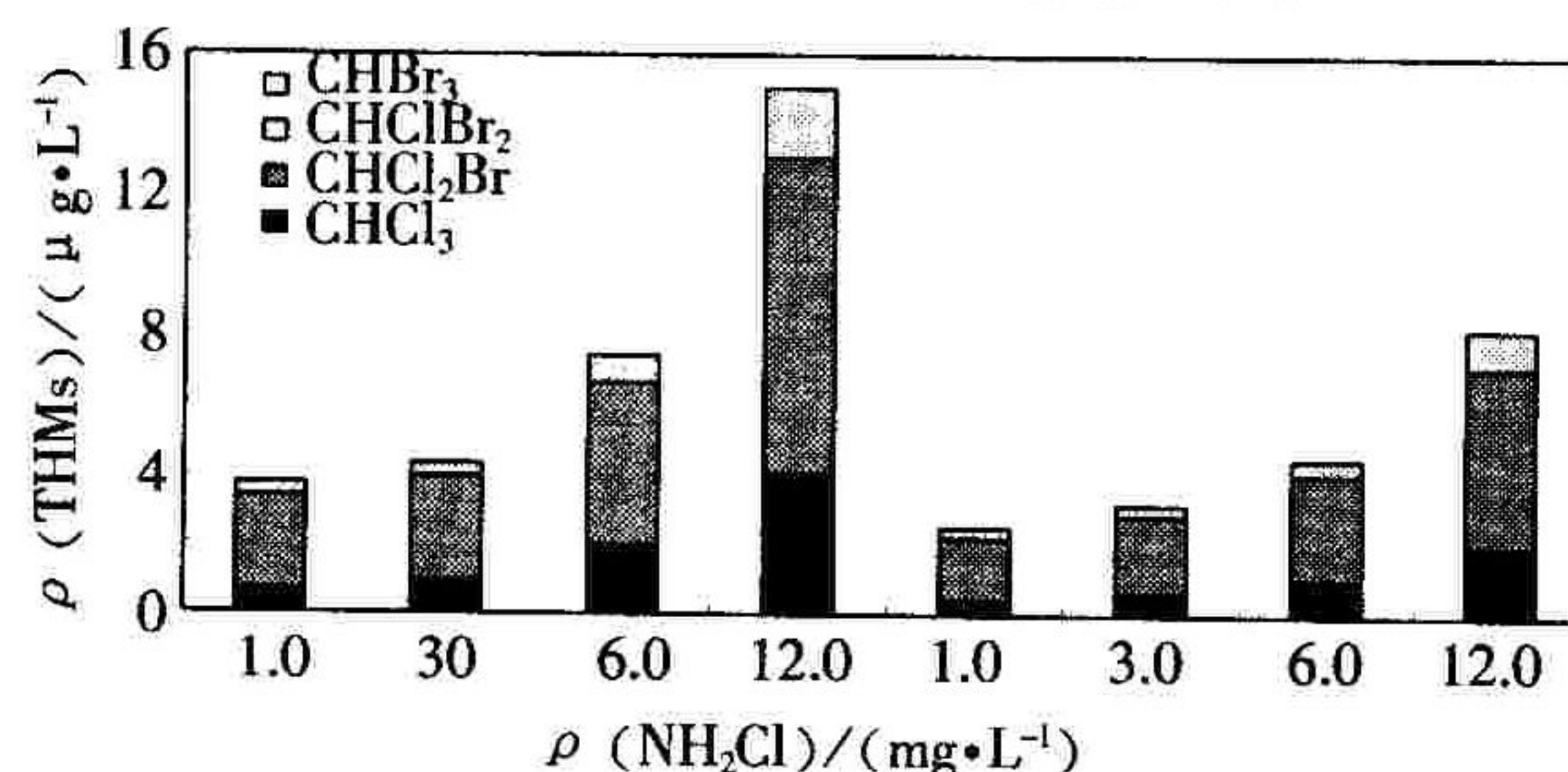


图 5 Fe^{3+} 投量对 THMs 生成量的控制及生成形态的影响(加 1.5 mg/L 高锰酸钾)

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^[9].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,高锰酸钾氧化某些 THMs 前质,从而减少了 THMs 的生成量^[9].

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 与单独氯胺预处理 THMs 生成情况比较

将高锰酸钾与氯胺协同预处理时 THMs 的生成情况与投药总量相同的单独氯胺预处理工艺进行比较,探讨其化学安全性.取试验水样,按方法一进行试验,结果见图 6.由图 6 可看到,高锰酸钾与氯胺协同预处理工艺的 THMs 生成量比投药总量相同的单独氯胺预处理工艺的 THMs 生成量显著降低.当单独氯胺投加量为 4 mg/L 时,THMs

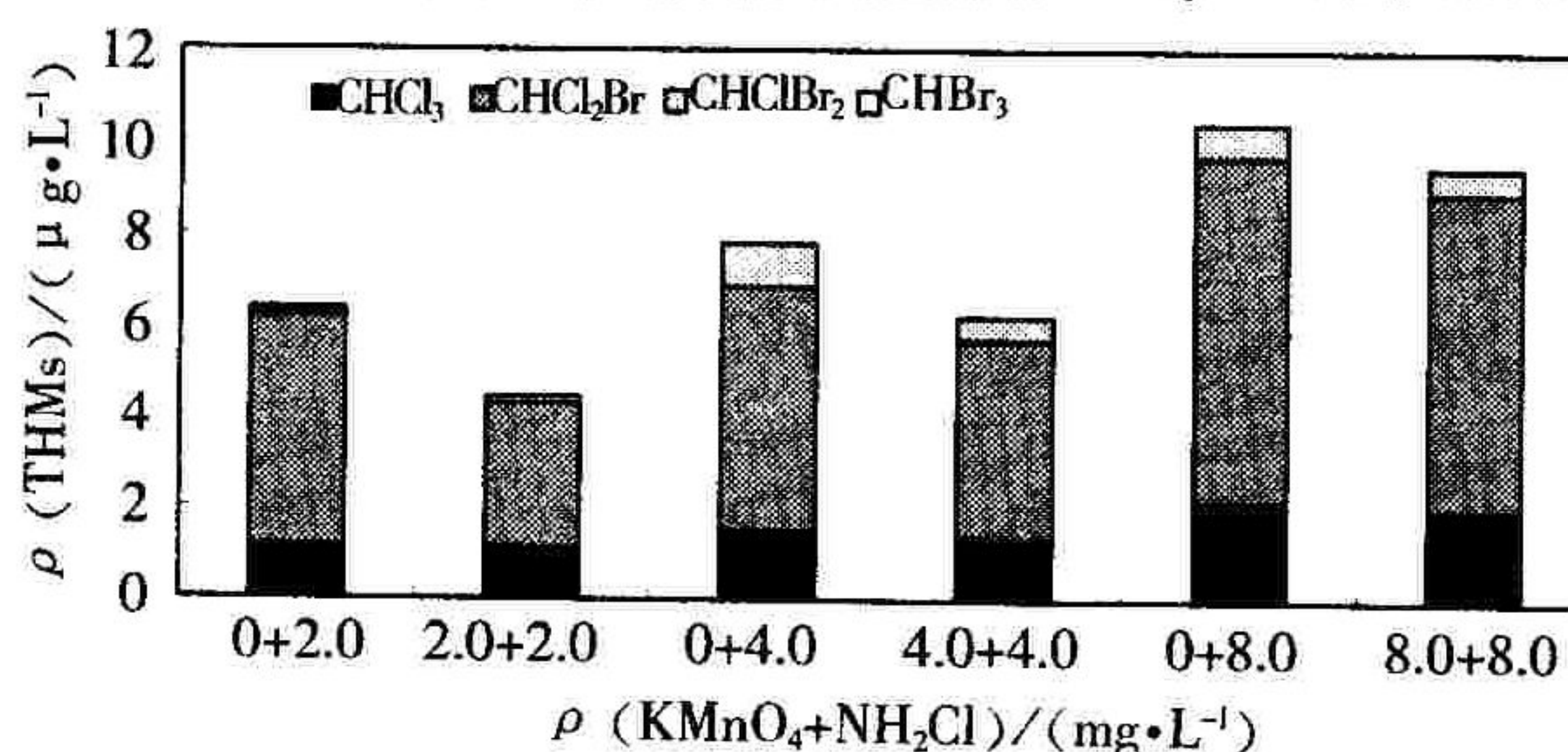


图 6 高锰酸钾与氯胺协同消毒与投药总量相同的单独氯胺消毒时 THMs 生成量及生成形态对比

的生成量为 7.843 $\mu\text{g/L}$,而同时投加高锰酸钾和氯胺各 2 mg/L,THMs 的生成量仅为 4.445 $\mu\text{g/L}$,下降了 43.3%;单独氯胺投量为 8 mg/L 时,THMs 的生成量为 10.417 $\mu\text{g/L}$,而同时投加高锰酸钾和氯胺各 4 mg/L 时,THMs 的生成量仅为 6.243 $\mu\text{g/L}$,下降达 40.1%.这一点说明高锰酸钾与氯

胺协同预处理不但强化了氯胺的消毒效果^[6],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。

3 结 论

1) 在通常给水处理的高锰酸钾投量范围内 (2 mg/L), 高锰酸钾与氯胺联用预处理可以有效降低 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) 采用高锰酸钾与氯胺协同预处理, 能强化氯胺的消毒效果, 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]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

[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, 等. 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水源中的致突变物质[J]. 给水排水, 1992, 18(2): 15-18.

[5] 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.

[6] 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[J]. 给水排水, 1999, 25(5): 12-14.

[7] 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, 2003.

[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, 1990.

[9] COLTHURST J M, SINGER P C. Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption [J]. JAWWA, 1982, 74 (2): 78-83.

(编辑 刘 彤)

(上接第 1704 页)

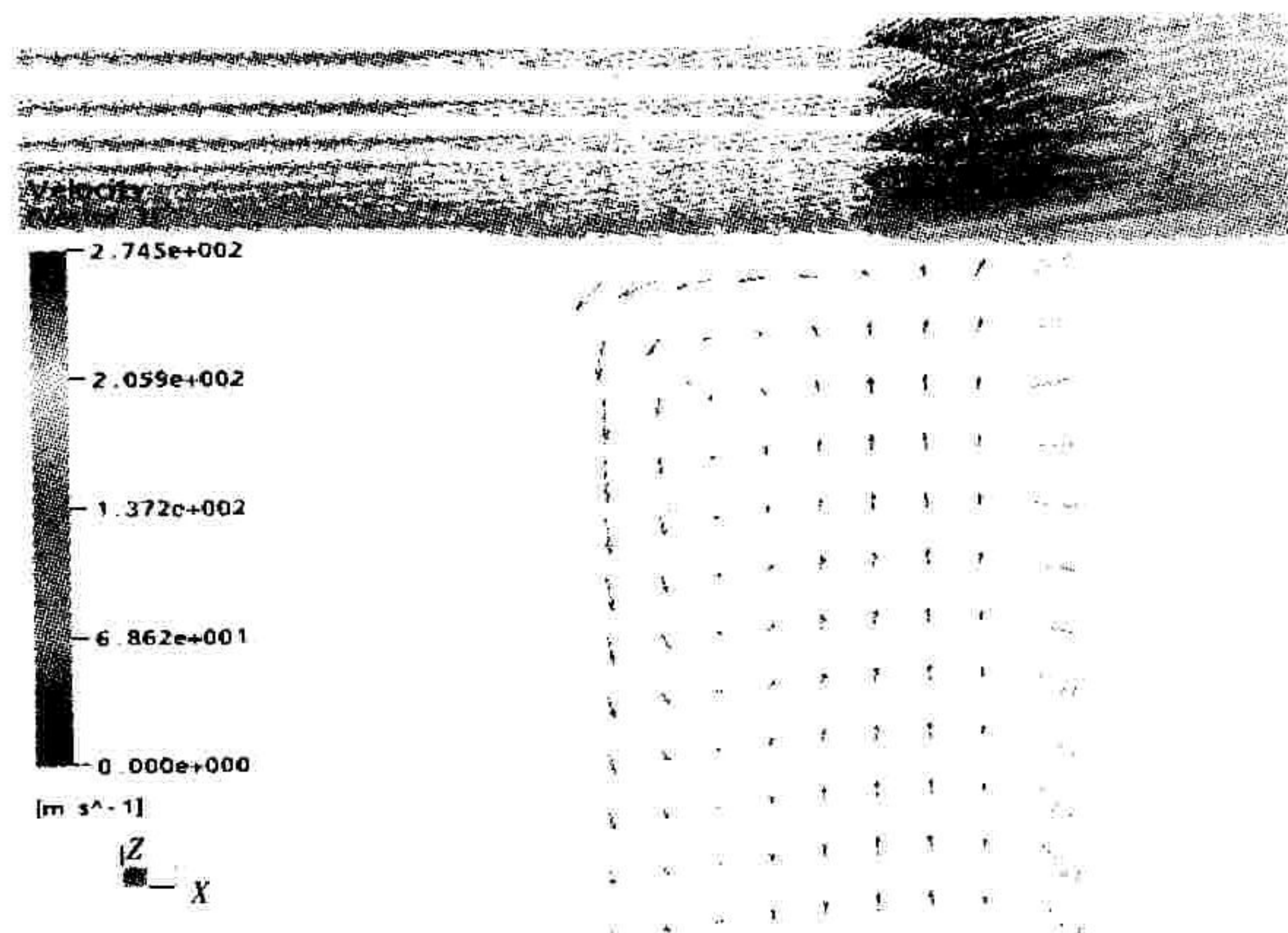


图 2 最佳工况下冷汽喷射与主流掺混的速度矢量图

由于蒸汽的直接冷却, 动叶根部最底端的温度比流道内叶片的总体温度下降了 30℃ 左右, 在冷汽刚进入蒸汽口通道孔时, 流速比较小, 其放热系数小, 带走的热量少, 在蒸汽口入口区域的动叶最底端的温度就偏高。

最佳条件下冷汽喷射对动叶流道内流场影响不大, 只是动叶的前缘驻点稍微地向动叶的吸力面后移。而掺混使得主流速度稍微的减低, 表现在动叶的入口区域的马赫数峰值的稍微减低。冷却来流主要进入蒸汽口通道, 其在蒸汽口通道内流速很高, 在隔板与叶轮轮缘的轴向间隙内冷汽缓缓地进入主流道与主流进行掺混, 也同时存在回流。冷汽由轴向间隙喷射入主流, 其掺混发生的区域比较少, 仅在轴向间隙与主流道的接触面上, 掺混后的主流速度有所下降, 掺混后主流沿轴向呈

下降趋势。

综合考虑动叶流道的滞止效率与冷却效果, 可以知道对于超超临界中高压的前几级动叶片的冷却采用上述结构下的最佳方案为: 在保证动叶流道的滞止效率情况下, 冷却来流的压力为主流的 0.92 倍, 此时可降低第一级动叶温度为 30℃ 左右。

4 结 论

1) 冷却气体与主蒸汽的压力比是影响损失的关键因素, 该值过大会在叶片根部产生射流与主流的掺混损失, 但冷却射流对叶片表面的覆盖作用会降低其温度。因此, 冷却压力的选择取决于流动损失与冷却效果之间的均衡。

2) 针对本研究算例, 最佳冷却方案为冷却气体压力为主流的 92%, 此时叶片温度可降低 30℃ 左右。

参考文献:

[1] 史进渊, 杨宇, 孙庆, 等. 超超临界汽轮机技术研究的新进展[J]. 动力工程, 2003, 23(2): 2252-2257.

[2] 沈邱农, 陈文辉. 超超临界汽轮机的技术特点[J]. 动力工程, 2002, 22(2): 1659-1665.

[3] 史进渊, 杨 宇, 孙 庆, 等. 超超临界汽轮机部件冷却技术的研究[J]. 动力工程, 2003, 23(6): 2735-2745.

(编辑 杨 波)