

常用水处理药剂在不同 pH 值下的微生物灭活性能

杨艳玲¹, 李 星¹, 吕 鑑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: 针对受污染水 pH 值的改变会影响许多预氧化药剂微生物灭活效能的问题, 考察了不同 pH 值下 KMnO_4 、 Cl_2 、 NH_2Cl 及 KMnO_4 与 Cl_2 或 NH_2Cl 联用灭活微生物的效能, 探讨作用较强的预氧化药剂。结果表明, pH 值的变化对几种药剂的灭活效能均有不同程度的影响, 与投药总量相同的单独 Cl_2 或 NH_2Cl 相比, 随着 pH 值的升高, KMnO_4 与 Cl_2 或 NH_2Cl 联用的优势更加明显, pH=7 时, 灭活的效果分别提高 0.25 和 0.14 个对数级; 在 pH=9 时, 分别提高 0.95 和 0.55 个对数级。由于一般天然水的 pH 值通常处于中性或微碱性范围内, 因此 KMnO_4 与 Cl_2 或 NH_2Cl 联用工艺可作为受污染水处理的一种新的安全预氧化技术。

关键词: pH 值; KMnO_4 ; Cl_2 ; NH_2Cl ; 联用; 灭活效能; 预处理

中图分类号: TU 991.2

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2006)09-0832-04

随着水源污染的日益加剧, 水中致病微生物的种类和数量都在不断增加, 这些致病微生物一旦进入给水管网就可引起传染病的爆发及流行, 对人们的健康造成危害。为了保障饮用水的卫生安全, 仅靠消毒一个环节来降低致病微生物的数量是远远不够的, 加强预处理工艺对致病微生物的屏障作用十分必要。

预氧化是国内外大多数水厂采用的处理受污染水的方法, 除了可以氧化有机物提高混凝效果外^[1], 还可利用其强氧化性来杀菌、除藻, 防止细菌和藻类在水处理构筑物中繁殖, 也对灭活致病微生物起到多级屏障作用。常用的氧化剂有 KMnO_4 、 Cl_2 、 NH_2Cl 等, 这些氧化剂一般是通过氧化微生物体内有效的生理功能单元而灭活微生物, 其灭活效果受到许多环境水质条件的影响, pH 值是其中十分重要的水质参数, 许多化学反应过程及反应作用程度都受到 pH 值的影响。pH 值的改变会影响许多药剂的灭活效能。实验考察了不同 pH 条件下, KMnO_4 、 Cl_2 、 NH_2Cl 单独使用及 KMnO_4 与 Cl_2 或 NH_2Cl 联用灭活致病微生物的效能, 探讨一种对受污染水质适应性强的预氧化药剂, 以期对实际应用起到指导作用。

1 试验材料与方法

1.1 试验水样

在蒸馏水中加入 1 mmol/L 的 NaHCO_3 和 0.5 mmol/L 的 CaCl_2 , 以模拟天然水体具有的矿物质, 同时又不受其他杂质的干扰。然后加入一定量实验室培养的菌种, 混合均匀后用中速滤纸过滤, 除去细菌碎片。

1.2 试验方法

考虑到饮用水水源 pH 值的特点, 在 pH 为 6~9 进行研究。试验采用对酸碱不太敏感的大肠菌群作为观察对象, 试验水温为 17℃, $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}}) < 0.01 \text{ mg/L}$, 原水中总大肠菌群密度为 2.56×10^5 个/L。在 pH 值为 6, 7 和 9 进行实验, 采用滤膜法检测反应前后水样中存活的大肠菌群菌落数。每个 pH 值下试验

收稿日期: 2005-02-23。

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(20042F0501519); 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。

重复4次,取大肠菌群存活率的平均值计入结果.

1.3 消毒效果评价

消毒效果依据消毒不同时间水样中微生物存活率进行判断,计算公式为

$$e = -\lg(N_t/N_0) \quad (1)$$

式中, e 为存活率的负对数值; N_t 为消毒剂作用 t 时间后水样中存活的微生物个数; N_0 为消毒实验前等量水样中微生物个数.

2 试验结果与讨论

图1比较了不同 pH 值时, KMnO_4 、 Cl_2 和 NH_2Cl 各 1.0 mg/L 单独使用及 KMnO_4 与 Cl_2 和 NH_2Cl 各 0.5 mg/L 联合使用对大肠菌群的灭活效果. 由图1看出, pH 值的改变不同程度影响了几种药剂的灭活效果.

2.1 pH 值对 Cl_2 和 NH_2Cl 灭活效果的影响

在 pH 值为 6~9 时,随着 pH 值的升高, Cl_2 和 NH_2Cl 的灭活效果均变差.

pH 值对含氯药剂灭活效果的影响主要是影响 Cl_2 水解生成的 HOCl 的浓度. Cl_2 加入纯 H_2O 中,迅速水解为 HCl 和 HOCl , 然后一部分 HOCl 离解为 H^+ 和 OCl^- . 3 种形式的自由性氯,即 Cl_2 、 HOCl 以及 OCl^- 处于平衡状态同时存在于水中,它们的相对比例取决于 pH 值, $\text{pH} < 2$ 时,主要成分是 Cl_2 ; 在 pH 值为 2~7 时, HOCl 为主要成分; $\text{pH} = 7.4$ 时, HOCl 和 OCl^- 所占比例大致相等; $\text{pH} > 7.4$ 时, OCl^- 所占比例增高; $\text{pH} > 8.5$ 时,几乎全部的自由性氯都以 OCl^- 的形式存在.

根据 Cl_2 的灭活机理,起灭活作用的主要是中性的 HOCl . pH 值越低, HOCl 所占比例越高,因而灭活效果越好;而随着 pH 值上升,越来越多的 HOCl 分解成灭活能力弱的 OCl^- , 灭活效果也逐渐变差. Fair 和 Morris^[2] 通过实验发现, OCl^- 的灭活能力仅为 HOCl 的 1/80. 所以酸性条件对 Cl_2 灭活有利, 本实验的结果验证了这一规律. 前人的一些实验也证明在 $\text{pH} = 7.0, 9.8$ 时, 灭活大肠菌群所需的 Cl_2 剂量相差 24 倍(2~5℃) 和 7.5 倍(20~25℃)^[3]. Engelbrecht 等试验 Cl_2 在 $\text{pH} = 6, 10$ 时, 灭活 6 种肠道病毒时也发现, 99% 灭活各种肠道病毒, $\text{pH} = 10$ 时所需时间为 $\text{pH} = 6$ 时的 5~192 倍^[4].

当受污染的水中存在 $\text{NH}_3\text{-N}$ 时, 投加的 Cl_2 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 发生一系列反应生成化合性氯 NH_2Cl 、 NHCl_2 和 NCl_3 .

一般来说, 当 $\text{pH} > 9$ 时, NH_2Cl 占优势; 当 $\text{pH} = 7$ 时, NH_2Cl 和 NHCl_2 同时存在, 近似等量; 当 $\text{pH} < 6.5$ 时, 主要是 NHCl_2 ; 而 $\text{pH} < 4.5$ 时, 仅存在 NCl_3 .

由于 NHCl_2 灭活能力比 NH_2Cl 强, 因此, 随着 pH 的降低灭活效果也增强, 本实验的结果也符合这一规律. 过去的一些试验也证明了低 pH 值时, 化合性氯灭活的效果好, 当温度为 20℃, $\text{pH} = 6.5$ 时灭活大肠菌群的化合性氯剂量与 $\text{pH} = 9.5$ 时化合性氯剂量相差 2 倍^[4].

图2为不同 pH 值条件下 Cl_2 或 NH_2Cl 灭活效果的比较, 由图2可以发现, 2 者灭活效果的差距随着 pH 值增加而减小, $\text{pH} = 6$ 时, 灭活率相差 0.99-1g; 在

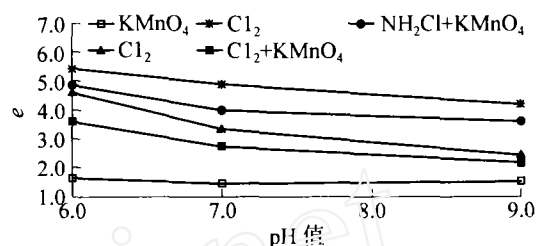


图1 pH 值对几种预氧化剂灭活效能的影响比较
Fig. 1 Effect of pH value on inactivation performance of several pre-oxidants

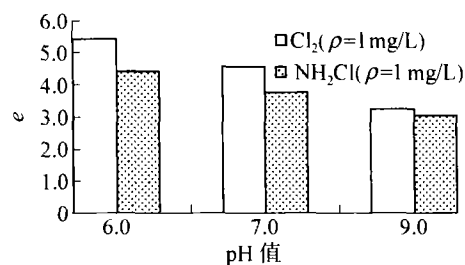


图2 pH 值对 Cl_2 和 NH_2Cl 灭活效能的影响比较
Fig. 2 Effect comparison of pH value on chlorine and chloramines inactivation

pH=7 时,相差 0.8-lg;当 pH=9 时,2 者相差仅为 0.2-lg,这主要是因为随 pH 值增加,OCI⁻ 在溶液中所占的比例逐渐加大,当 pH=9 时,Cl₂ 主要以 OCI⁻ 这种灭活能力很差的形式存在. 因此,对 pH 值偏碱性的原水进行预处理时,采用 NH₂Cl 替代 Cl₂,灭活效果相当,而生成氯化副产物的量却能大大减少.

2.2 pH 值对 KMnO₄ 灭活效果的影响

从图 1 中可以看出, pH 值对 KMnO₄ 灭活效果影响不大. pH=6 时灭活效果略好,其次是 pH=9 时,中性条件下略差.

作为氧化剂, KMnO₄ 的灭活效果与其氧化还原电位有直接关系,而其在水溶液中的氧化还原电位又随水溶液的酸碱性不同而有差异. 在通常的水处理条件下, KMnO₄ 的反应产物是 MnO₂, 其氧化能力在酸性溶液中比在碱性溶液中大, 因而其在低 pH 值时的灭活能力应该比高 pH 值时强, 因而本实验中 pH=6 时, KMnO₄ 的灭活效果略好于 pH=7, 9 时;而在 pH=9 时, KMnO₄ 的灭活效果略好于 pH=7 时, 可以解释为 KMnO₄ 在弱碱性溶液中比在中性介质中反应更快^[5].

2.3 pH 值对 KMnO₄ 与 Cl₂ 或 NH₂Cl 联用灭活效果的影响

KMnO₄ 与 Cl₂ 或 NH₂Cl 联用灭活的效果也受到 pH 值的影响, 其规律同单独 Cl₂ 或 NH₂Cl 灭活受 pH 值影响的规律, 即随着 pH 值增大灭活效果变差. 但 KMnO₄ 与 Cl₂ 或 NH₂Cl 联用灭活效果受 pH 值的影响程度相比单独 Cl₂ 或 NH₂Cl 要小得多, 如图 3 所示.

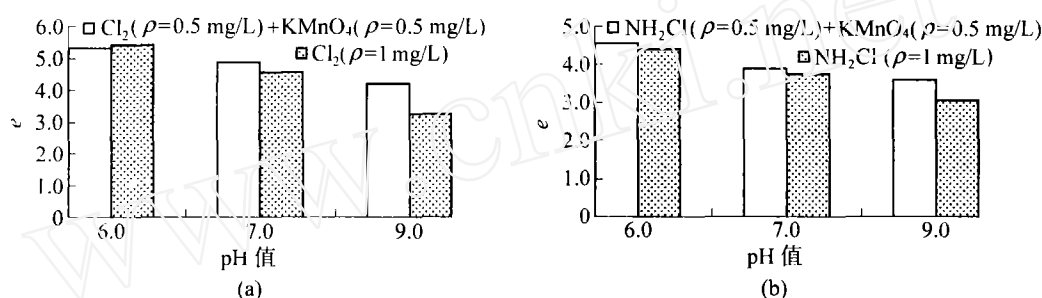


图 3 pH 值对预氧化药相灭活效能的影响

Fig. 3 Effect of pH value on pre-oxidants inactivation

由图中可见, 当 pH 值从 6 上升到 9, 单独 Cl₂ 灭活的效果下降了 2.15-lg, 但 Cl₂ 与 KMnO₄ 联用灭活时仅下降 1.1-lg; 单独 NH₂Cl 灭活效果下降 1.36-lg, 而 NH₂Cl 与 KMnO₄ 联用灭活时仅下降 0.93-lg. 这一方面是因为 KMnO₄ 的灭活效果受 pH 值的影响具有与 Cl₂ 或 NH₂Cl 不同的规律, 其在弱碱性条件下的灭活效果略好于中性条件; 另一方面, 是 KMnO₄ 与 Cl₂ 或 NH₂Cl 协同灭活作用^[6-7], 使其对 pH 值变化的适应能力增大. 与投药总量相同的单独 Cl₂ 或 NH₂Cl 相比, 随 pH 值的增加, KMnO₄ 与 Cl₂ 或 NH₂Cl 联用灭活优势越大, pH=6 时, 灭活效果相当; 但 pH=7 时, KMnO₄ 与 Cl₂ 或 NH₂Cl 联用灭活的效果分别提高 0.25-lg 和 0.14-lg; 而到 pH=9 时, 分别提高 0.95-lg 和 0.55-lg. 由此可见, 在中性或弱碱性条件下, KMnO₄ 与 Cl₂ 协同灭活的优势更明显, 能极大弥补 pH 值增加对 Cl₂ 灭活作用的不利影响, 由于一般天然水的 pH 值通常处于中性或微碱性范围内, 因此 KMnO₄ 与 Cl₂ 或 NH₂Cl 联用预处理工艺更具实用价值.

3 结论

随着 pH 值的升高, Cl₂ 和 NH₂Cl 灭活效果均变差, 而且 pH 值对 Cl₂ 灭活效果的影响更大, 使得随着 pH 值升高, 2 者灭活效果越来越接近. 根据这一点, 对微碱性天然水体采用预氯胺化处理更具有实际意义, 不但效果与 Cl₂ 相当, 而且能大大减少有毒、有害副产物的数量.

pH 值对 KMnO₄ 灭活作用影响程度不及对 Cl₂ 或 NH₂Cl 大. pH=6 时灭活效果略好, 其次是 pH=9 时, 中性条件下略差.

随着 pH 值升高, KMnO₄ 与 Cl₂ 或 NH₂Cl 联用的灭活优势更加明显, 尤其在中性或弱碱性条件下 Cl₂

与 KMnO_4 的联用能极大弥补 pH 值升高对单独 Cl_2 灭活造成的不利影响。

在通常的水处理的条件下,采用 KMnO_4 与 Cl_2 或 NH_2Cl 联用对加强预处理工艺对致病微生物的多级屏障作用是十分有效的方法。

参考文献:

- [1] 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.
XU Guo-ren, MA Jun, CHEN Zhong-lin, et al. Application experiment of potassium permanganate composite[J]. Water & Wastewater Engineering, 1995, 21(9): 8-13. (in Chinese)
- [2] 薛广波. 灭菌、消毒、防腐、保藏[M]. 北京:人民卫生出版社, 1993: 253-254.
- [3] 蒋兴锦. 饮水氯消毒中的余氯探讨(综述)[M]. 北京:国外医学(军事医学分册), 1988: 140-147.
- [4] 耿文奎, 王树声. 实用消毒技术[M]. 广西:广西科学技术出版社, 1996: 45, 97-98.
- [5] 韦伯 小沃尔特 J. 水质控制物理化学方法[M]. 上海市市政工程设计院, 译. 北京:中国建筑工业出版社, 1980: 393-399.
- [6] 杨艳玲, 孙丽欣, 李星, 等. 高锰酸钾与氯氨联用强化消毒技术试验研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(1): 24-27.
YANG Yan-ling, SUN Li-xin, LI Xing, et al. Enhanced disinfection by combined application of potassium permanganate and chloramine [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2004, 36(1): 24-27. (in Chinese)
- [7] 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. Pre-chlorination enhanced by potassium permanganate for micro-polluted raw water treatment [J]. China Water & Wastewater, 2003, 19(7): 50-52. (in Chinese)

Effect of pH Value on Microbial Inactivation Performance of Commonly Used Water Treatment Reagents

YANG Yan-ling¹, LI Xing¹, LÜ Jian¹, LI Gui-bai²

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment

Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China;

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

Abstract: Microbial inactivation efficacy of many pre-oxidants can be influenced by pH value of polluted water. Microbial inactivation effects are compared with individual application process of chlorine, chloramines or potassium permanganate, and with combined application process of potassium permanganate with chlorine or chloramines, to investigate more effective pre-oxidants. The results show that the inactivation effects of several pre-oxidants are interfered to different degrees by pH value. The advantage of combined application process of potassium permanganate with chlorine or chloramines become more obvious with increasing of pH value, compared with individual application process of chlorine and chloramines under same total dosage. The inactivation effects are increased 0.14 and 0.25 logarithmic grades with pH = 7, respectively; and 0.95 and 0.55 logarithmic grades with pH = 9, respectively. Because pH value of natural water is normally within range of neutral or weak alkaline, a newly safe pre-oxidation technique of the combined application process of potassium permanganate with chlorine or chloramines of the is presented for polluted water treatment.

Key words: pH value; potassium permanganate; chlorine; chloramines; combined application; inactivation effect; pretreatment