

试验研究

高锰酸钾安全强化预氯化工艺消毒效能的研究

李星¹, 杨艳玲¹, 张岩¹, 李圭白², 何文杰³, 韩洪大³

(1. 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100022; 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] 预氯化是一种传统的应用比较广泛的预氧化技术,但其处理有机物浓度较高的水源水时不但生成大量对人体健康有害的消毒副产物,而且消毒性能下降,不利于多级屏障作用的发挥。因此,对受污染水源水进行预氯化处理时,安全强化其消毒效能是十分必要的。以受污染水为试验水样,从微生物安全性及化学安全性两个方面考察高锰酸钾与氯联用预处理工艺的消毒效能以及对三卤甲烷的控制作用。结果表明,高锰酸钾与氯联用预处理工艺的消毒效能要明显好于它们单独使用的情况,经 Berenbaum 公式计算证实高锰酸钾与氯在降低微生物指标上具有协同作用;与投药总量相同的预氯化工艺相比,高锰酸钾与氯联用预处理工艺处理受污染水时,在消毒效能上相当,而在副产物生成上,能够减少近 60% 的三卤甲烷的生成量。此项研究为受污染水的预处理提供了一个安全预氯化的新途径。

[关键词] 高锰酸钾; 氯; 消毒效能; 三卤甲烷; 预处理

[中图分类号] TU991 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2005)09-0023-04

Study of inactivation efficacy of pre-chlorination process safely enhanced by potassium permanganate

Li Xing¹, Yang Yanling¹, Zhang Yan¹, Li Guibai², He Wenjie³, Han Hongda³

(1. College of Civil Eng. and Architecture, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China;
2. School of Municipal and Environment Eng., Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
3. Tianjin Waterworks Group Co., Ltd., Tianjin 300040, China)

Abstract: Pre-chlorination process is a conventional and widely applied pre-oxidation technique. But a great quantity of disinfection byproducts are produced easily which are harmful to human health and the inactivation effect decreases which is not beneficial to multiple barrier function, when it is applied to raw water with higher organic matters. Therefore, it is necessary to safely enhance the inactivation effect of pre-chlorination process when polluted raw water is pre-treated. The inactivation effect of combined application pre-treatment process with potassium permanganate and chlorine and the control function of trihalomethane (THMs) formation are investigated in both respect of microbial safety and chemical safety with polluted water. The results show that the inactivation effect of the combined application pre-treatment process with potassium permanganate and chlorine is clearly better than that of individual application with potassium permanganate or chlorine. It is confirmed by the Berenbaum formula calculation that potassium permanganate and chlorine are provided with synergism inactivation effect in respect of reduction of the microbial index. Compared with the pre-chlorination process with the same disinfectant dosage, the combined application pre-treatment process with potassium permanganate and chlorine is well-matched in inactivation efficacy, and the THMs production reduces over 60% in the respect of byproduct formation. This study provides a new approach of safe pre-chlorination process for polluted water pre-treatment.

Key words: potassium permanganate; chlorine; inactivation efficacy; trihalomethane; pre-treatment

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

预氯化是目前世界上应用最广泛的预氧化技术之一,其在控制嗅味、防止细菌和藻类在水处理构筑物中繁殖、氧化有机物、提高混凝效果等方面,是非常有效的措施。但当受污染水中有机物含量高时,氯与原水中有机物作用,一方面使其消毒效能下降,不利于水处理工艺的多级屏障作用的发挥,另一方面生成较多的对人体健康有害的氯化消毒副产物^[1,2],在后续的工艺中难以去除,使出水的化学安全性降低。为了保障饮用水的卫生安全性,安全强化预氯化工艺的消毒性能是十分必要的。

高锰酸钾是另一种常用的预氧化药剂,研究表明高锰酸钾预氧化取代预氯化能显著降低三卤甲烷(THMs)的生成量^[3,4]。但是,高锰酸钾灭活藻类与细菌的能力较弱,有可能导致藻类和细菌在输配水管道及水处理构筑物中滋生,这将影响饮用水的微生物安全性。弥补此工艺不足的关键在于强化高锰酸钾预氧化工艺的杀菌效能,而采用其他药剂与高锰酸钾联用可能是有效的解决途径。

高锰酸钾与氯联用安全强化预氯化工艺消毒效能的设想便是在此基础上提出的。本研究拟通过采用高锰酸钾预氧化与预氯化相结合,对它们在联合灭活受污染水中微生物效能方面以及控制三卤甲烷生成方面进行了试验,从微生物安全性及化学安全性两个方面考察高锰酸钾与氯联用预处理工艺的消毒性能以及对三卤甲烷形成的控制作用。

1 试验材料与方法

1.1 试验水样

本试验取某市受污染的河水做为试验水样,浊度为 7.32 NTU, pH 值为 7.6, COD_{Mn} 为 7.72 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 为 0.40 mg/L。

1.2 分析指标与检测方法

浊度采用 Hach 2100 N 型浊度仪测定; COD_{Mn} 采用酸性高锰酸钾氧化法测定; 氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定; 细菌总数采用平板计数法测定; pH 值采用上海雷磁 pH 计测定。

三卤甲烷采用外标法定量,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, 60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm),检测器为电子捕获检测器。进样口温度 200 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$,载气为高纯氮,色谱柱恒温在 75 $^{\circ}\text{C}$,保持 15 min。

1.3 试验方法

方法 1: 在一系列经过清洗、紫外线消毒的烧杯

中,加入 1 000 mL 实验水样,加入一定量消毒剂并搅拌反应一定时间后,取水样置于预先加有无菌中和剂的取样瓶中,终止消毒,留作微生物检验。

方法 2: 取 500 mL 试验水样置于 1 000 mL 烧杯中,同时加入一定量高锰酸钾、次氯酸钠及三氯化铁至所需浓度,将其置于六联搅拌机中反应(快搅 1 min,慢搅 30 min),而后经中速定量滤纸过滤后分置于 250 mL 三角瓶中,将其置于摇床中反应 2 h(温度 25 $^{\circ}\text{C}$,转速 100 r/min)。

1.4 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:

$$\text{存活率} = \lg(N_t/N_0)$$

式中: N_t ——消毒剂作用一段时间后水样中剩余微生物个数;

N_0 ——消毒实验前等量水样中对照微生物个数。

此外,根据 Berenbaum 公式来判断两种消毒剂之间的作用关系^[5,6],即如果混合物中的组分之间不存在相互作用关系,那么不管量效关系如何,都满足以下公式:

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{y_i} = 1$$

式中: x_i ——混合物达到一定消毒作用效果时各组分的浓度;

y_i ——各组分单独使用时产生与混合物同样效果时的浓度;

i ——各单独组分;

n ——组分的数量。

如果计算出的数值小于 1,组分之间为协同作用,大于 1 为拮抗作用,等于 1 为相加作用。

2 试验结果与讨论

2.1 高锰酸钾与氯联用消毒效能及二者单独使用消毒效能比较

图 1、图 2 及图 3 分别表示了质量浓度 2.0 mg/L 高锰酸钾与 2.0 mg/L 氯联用及单独使用灭活受污染原水中细菌的实验结果。原水中细菌总数为 $1 \times 10^4 \text{ mL}^{-1}$ 。

由图 1 可以看出,对受污染水样,氯对水中指示微生物的灭活效果好于高锰酸钾,而二者联用的效果要明显好于二者单独使用的效果。

2.2 高锰酸钾与氯联合作用性能分析

在这里我们选用 2.0 mg/L 氯和 2.0 mg/L 高锰

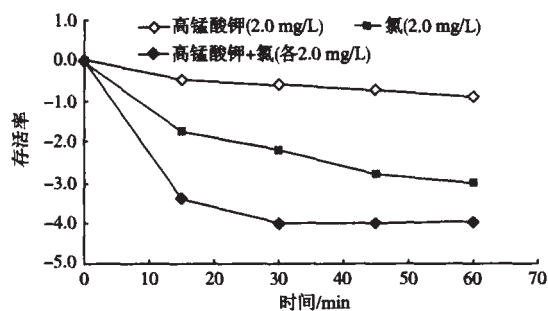


图1 高锰酸钾与氯联用以及二者单独使用灭活受污染水中细菌的效果

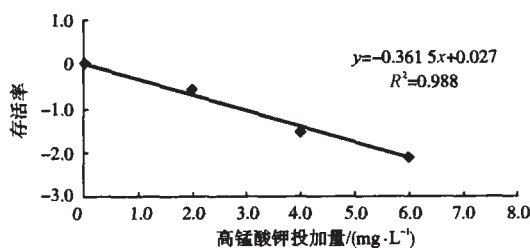


图2 高锰酸钾投加量与细菌存活率的关系

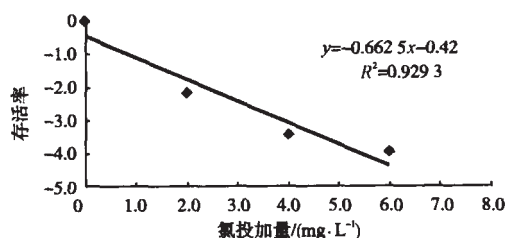


图3 氯投加量与细菌存活率的关系

酸钾这样一个混合体系, 所以 x_1 (氯) = 2.0 mg/L, x_2 (高锰酸钾) = 2.0 mg/L。由图1中可知此混合体系在30 min内灭活细菌4.0个对数级, 因此以30 min灭活细菌4.0个对数级作为推算 y_i 的参照值。图2和图3分别显示了氯和高锰酸钾消毒30 min时剂量与细菌存活率关系的回归曲线。

从图2及图3中得出 $y_1 = 5.40$ mg/L; $y_2 = 11.14$ mg/L。根据 Berenbaum 公式计算出

$$\sum \frac{x_i}{y_i} = \frac{2.0}{5.40} + \frac{2.0}{11.14} = 0.55 < 1$$

由此可以判断, 氯与高锰酸钾联用降低细菌总数指标的作用为协同作用。因此, 采用高锰酸钾与氯联用预处理可以强化氯的消毒效果。

2.3 高锰酸钾与氯联用消毒效能与投药总量相同条件下单独氯的消毒效能对比

图4比较了投药总量相同条件下, 1.5 mg/L 氯和 1.5 mg/L 高锰酸钾联用与 3 mg/L 氯单独使用在降低细菌总数指标上的效果。原水细菌总数 1.96×10^4 mL⁻¹。

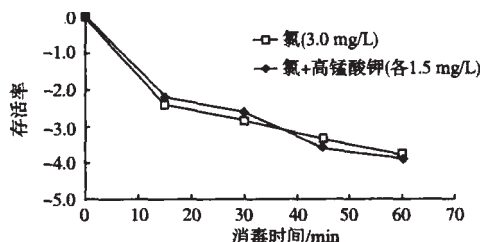


图4 投药量相同情况下高锰酸钾与氯联用与氯单独使用时的消毒效能比较

由图4可以发现, 总的投药量相同的前提下, 高锰酸钾与氯联用灭活细菌的效果要明显好于单独使用氯消毒的效果, 因此, 对受污染水进行预氯化处理时, 可以同时投加适量高锰酸钾来强化氯的消毒进而减少氯的投量。

这个结果是有实际意义的。对受污染严重的水预氯化时, 有时投氯剂量很大, 不但生成大量的有害副产物, 少量氯还会由水中逸出, 使空气中氯含量增大, 不仅对工人健康造成损害, 并且对设备也造成腐蚀。投加高锰酸钾可显著减少投氯剂量, 从而可减少大量投氯造成的不良后果。

2.4 高锰酸钾与氯联用工艺与单独氯处理工艺对THMs形成的影响比较

取试验水样按试验方法2进行试验, 结果见图5。

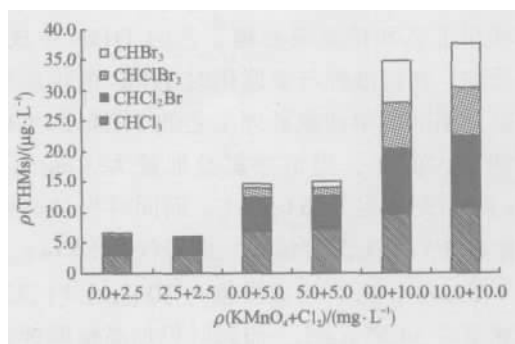


图5 高锰酸钾与氯联用与投药总量相同的氯单独处理生成THMs的量及形态对比

由图5可以看出,投氯量2.5 mg/L时,THMs生成量并不高,为6.471 $\mu\text{g/L}$,分析试验采用的受污染水样的水质可以看到,水中氨氮含量达0.4 mg/L,因此对受污染水进行预氯化处理时,投加氯的一部分与水中的氨氮作用转化成化合性氯胺,尤其是投氯量低时,水中几乎不具有自由性氯存在,从氯投量为2.5 mg/L所生成的THMs的主要形态可以说明这一点。此时生成的主要为三氯甲烷及一溴二氯甲烷,并未检出三溴甲烷,这与氯胺消毒时的情形极为相似^[7,8]。此时投加高锰酸钾与之联用,能使THMs的生成量略有下降。

而在投氯量达10 mg/L时,水中有一定量自由性氯存在,导致THMs的生成量明显增加,而且溴代THMs的比例也有所增加,投加高锰酸钾能导致THMs略有增加,例如在投氯量为10 mg/L时,THMs生成量为34.65 $\mu\text{g/L}$,同时投加高锰酸钾和氯各10 mg/L时THMs生成量略有升高,为37.49 $\mu\text{g/L}$,升高了8.2%。

投加高锰酸钾对THMs的形成产生了影响,高锰酸钾对THMs形成的控制作用是多种作用机制共同作用的结果。首先,高锰酸钾的氧化作用对THMs的形成具有双重影响^[9],既可能破坏某些THMs前质使THMF降低,又可能将一些非THMs前质氧化而生成新的THMs前质,使THMs增加,与氯胺联用时THMs的生成量降低的一个可能的原因是所生成的THMs前质不易与氯胺作用,导致THMs量降低。其次, KMnO_4 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]。此外,还原生成的二氧化锰的絮凝核心作用还可明显改善 Fe^{3+} 混凝去除有机物效能。

再进一步比较投药总量相同条件下,高锰酸钾与氯联用工艺和单独氯处理工艺的THMs生成量,可以看到,高锰酸钾与氯联用时THMs的生成量比投药总量相同的单独氯处理工艺的THMs的生成量显著降低,例如,当单独氯投加量为5 mg/L时,THMs的生成量为14.54 $\mu\text{g/L}$,而同时投加高锰酸钾和氯各2.5 mg/L,THMs的生成量仅为5.874 $\mu\text{g/L}$,下降了59.6%;当单独氯投量为10 mg/L时,THMs的生成量为34.65 $\mu\text{g/L}$,而同时投加高锰酸钾和氯各5 mg/L时,THMs的生成量仅为14.965 $\mu\text{g/L}$,下降了56.8%。这一点充分说明高锰酸钾与氯联用强

化了消毒性能,减少了影响THMs生成的主要因素氯的投量,进而降低了THMs的生成量,使处理后水质的化学安全性和微生物安全性均得到明显提高。

3 结论

根据以上实验结果,可得出如下结论:

(1)高锰酸钾与氯对水中指示微生物具有协同灭活作用,二者联用预处理可以提高饮用水的微生物安全性。

(2)与投药总量相同的预氯化工艺相比,高锰酸钾与氯联用预处理工艺处理受污染水时,在消毒效能上相当,而在副产物生成上,能够减少近60%的三卤甲烷生成量。

因此,对受污染的水源水在进行预处理时,采用高锰酸钾与氯联用工艺能够使处理后水质在化学安全性和微生物安全性两个方面都得到进一步的提高。

[参考文献]

- [1] Rook J J. Formation of Haloforms during Chlorination of Nature Waters[J]. J. Water Treat. Exam., 1974, 23(2): 234-243
 - [2] Krasner S W, McGuire M J, Jacangelo J G, et al. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water[J]. J. AWWA, 1989, 81(8): 41-53
 - [3] Colthurst J M, Singer P C. Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption [J]. J. AWWA, 1982, 74(2): 78-83
 - [4] 马军. 高锰酸钾预氧化去除控制有机污染物的效能与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨建筑工程学院, 1991
 - [5] Yao K, Charles N H. Inactivation of E. Coli by Combined Action of Free Chlorine and Monochloramine[J]. Water Research, 1991, 25(9): 1027-1032
 - [6] Straub T M, et al. Synergistic Inactivation of Escherichia Coli and MS-2 Coliphage by Chloramine and Cupric Chloride[J]. Water Research, 1995, 29(3): 811-818
 - [7] Amy G L, Tan L, Davis M K. The Effects of Ozonation and Activated Carbon Adsorption on Trihalomethane Speciation[J]. Water Research, 1991, 25(2): 191-194
 - [8] 李君文. 氯化消毒时三卤甲烷的形成[J]. 环境保护科学, 1994, 20(1): 5-8
 - [9] 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: 哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 2003. 117-125
- [作者简介] 李星(1963—), 1985年毕业于哈尔滨工业大学(原哈尔滨建筑工程学院), 研究员, 电话: (010)88586585, E-mail: lixing@vip.163.com.
- [收稿日期] 2005-04-14