

氯胺消毒及高锰酸钾氯胺联用消毒

李 星¹ 杨艳玲¹ 吕 鉴¹ 李圭白² 何文杰³ 韩宏大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 以城市污水处理厂二级出水为试验水样, 观察了氯、氯胺单独消毒工艺以及高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺的消毒效能, 同时比较了投药总量相同条件下单独氯胺消毒工艺及高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺的消毒效能以及对 THMs 生成的影响。结果表明, 对于污染严重, 尤其是耗氯物质含量较高的污水, 氯消毒效果受到极大影响, 氯胺消毒的效果要略好于氯消毒的效果, 而高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺的消毒性能明显优于单独氯胺消毒工艺, 并且能够进一步降低 THMs 的生成量。因此, 高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺可以使处理后水质从微生物安全性到化学安全性两方面均得到提高。

关键词 高锰酸钾 氯胺 协同消毒 三卤甲烷 污水处理

Disinfection of Water with Chloramine and with Potassium Permanganate and Chloramine

Li Xing¹ Yang Yanling¹ Lu Jian¹ Li Guibai² He Wenjie³ Han Hongda³

(1. Architecture Eng. Institute, Beijing University of Technology, Beijing 100022,
China; 2. School of Muni. and Environ. Eng., Harbin Institute of Technology, Harbin
150090, China; 3. Tianjin Municipal Water Works Group Co., Tianjin 300040, China)

Abstract In this paper, the disinfection effect of chlorine, chloramine and potassium permanganate combined with chloramine with secondary effluent of a wastewater treatment plant used as the rawwater was investigated, and the disinfection effect of chloramine alone and that of potassium permanganate combined with chloramine and the amount of THMs produced at the same dosage were compared. The results indicated that when heavily polluted water with high contents of organic matters and ammonia, disinfection effect of chloramine is more or less better than chlorine whereas the synergistic disinfection effect of KMnO_4 and chloramine obviously better than that of chloramine and furthermore, the amount of produced THMs decreased, therefore the microbiological and chemical safety of water improved.

Keywords potassium permanganate chloramines synergistic disinfection trihalomethane wastewater treatment

目前世界上许多国家和地区都在推行城市污水

资源化, 把处理后的污水作为第二水资源加以利用, 以减轻城市供水不足的压力, 缓解水资源的紧缺状况。根据 2010 年发展规划, 我国污水总量预计将达到 $684 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$, 城市污水处理率将达到 40%, 工

基金项目: 国家高技术发展计划(863)项目(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)

- 6 Van der Bruggen et al. Nanofiltration as A Treatment Method for The Removal of Pesticides from Ground Waters[J]. Water Supply. 1999, 17(1): 55 ~ 63
- 7 Kiso, Yoshiaki et al. Rejection Properties of Non-phenylic Pesticides with Nanofiltration Membranes[J]. Journal of Membrane Science. 2000, 171(2): 229 ~ 237

- 8 Rauterbach, R. Separation potential of nanofiltration membrane [J]. Desalination, 1990, 77: 73 ~ 84
- 9 李勇, 盖相花. 饮用水水质与人体健康[J]. 化学教育. 2002, 1: 1 ~ 4

收稿日期: 2004-8-16

第一作者简介: 吴小倩, 女, 1974 年 10 月出生, 东华大学环境科学与工程学院 2003 级硕士研究生, 研究方向为水污染控制。电话: 021-62373803。

业废水处理率也将大幅度提高。如果将处理后的污水作为可用的水资源,其潜力是相当可观的。但由于城市污水处理厂二级出水中氨氮、亚硝酸盐氮、有机物等指标含量较高,为保证预氯化处理效果,需加大投氯剂量,致使生成较多的难于生物降解的氯化消毒副产物,对水环境构成一定的危害,此外还会影响预氯化消毒的效果。为了确保回用卫生安全,安全强化消毒是十分必要的。本文以城市污水处理厂二级出水为试验水样,对比了氯、氯胺单独消毒工艺以及氯胺与高锰酸钾协同消毒工艺^[1]的消毒性能,并对高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺及氯胺单独消毒工艺中的 THMs 生成情况进行观察,探讨适合于城市污水回用预处理的最佳消毒工艺。

1 试验材料与方法

1.1 试验水样

位于北京市内的某中水回用水厂将高碑店污水处理厂二级出水引到厂区内一个大型蓄水池内做为回用水水源,本试验取蓄水池水做为试验水样,试验在 2003 年 2 月份进行,由水厂提供的当日蓄水池内水的部分水质指标见表 1。

表 1 蓄水池内水的部分水质指标检测值(mg/L)

检测项目	检测值	检测项目	检测值	检测项目	检测值
浊度(度)	2.39	BOD ₅	2.93	亚硝酸盐氮 (以 N 计)	0.60
水温()	9.8	溶解性固体	438	硝酸盐氮 (以 N 计)	3.87
pH	7.80	凯氏氮 (以 N 计)	5.16	COD _{Cr}	28
溶解氧 (以 O 计)	8.28	氨氮 (以 N 计)	2.00	COD _{Mn} (以 O 计)	8.54

1.2 试验材料

次氯酸钠(NaOCl)溶液,氯胺(NH₂Cl)溶液,用(NH₄)₂SO₄与NaOCl制备高锰酸钾(KMnO₄)溶液。

1.3 试验方法

方法 1:在一系列经预先清洗、紫外线消毒的烧杯中,加入 1000mL 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中和剂(10%Na₂S₂O₃溶液)的取样瓶中,终止消毒,留作微生物检验。采用滤膜法检测总大肠菌群数。采用平板计数法测定细菌总数。

方法 2:取 300mL 试验水样置于 500mL 烧杯中,分两组进行实验:一组同时加入一定量高锰酸钾、事先制备的氯胺及三氯化铁至所需浓度,另一组同时加入氯胺及三氯化铁至所需浓度。然后,置于六联搅拌机中反应(快搅 1min,慢搅 30min),再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 2h(温度 25 ,转速 100r/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:

$$\text{存活率} = \lg(N_t / N_0)$$

其中: N_t 为消毒剂作用一段时间后水样中剩余微生物个数;

N₀ 为消毒实验前等量水样中对照微生物个数。

1.5 三卤甲烷的测定

采用外标法对三卤甲烷进行定量。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, 60m × 0.32mm × 0.25μm),检测器为电子捕获检测器。进样口温度 200 ,检测器温度 300 ,载气为高纯氮,色谱柱恒温在 75 ,保持 15min。

2 试验结果与讨论

2.1 氯、氯胺单独消毒工艺及高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺的消毒效能对比

取试验水样按试验方法 1 进行试验,图 1 和图 2 分别表示了氯、氯胺单独消毒工艺以及高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺灭活细菌及大肠菌群的效果。从图中可以看出,对于本实验水样,氯消毒工艺的消毒效果与氯胺消毒工艺相比非常接近(见图 1),并不占有优势,氯胺消毒工艺的消毒效果有时甚至略好于氯消毒工艺(见图 2)。

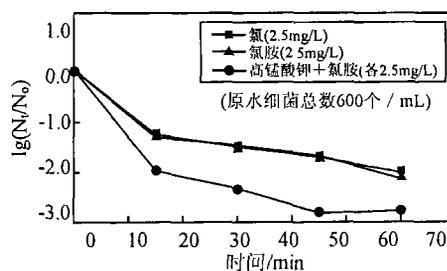


图 1 氯、氯胺及高锰酸钾与氯胺联用消毒灭活污水中细菌的效果

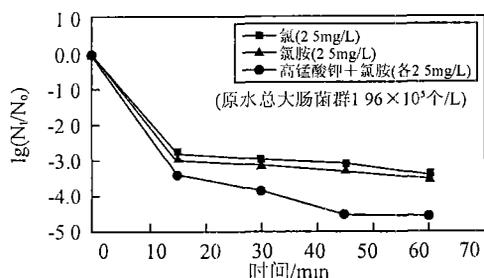


图2 氯、氯胺及高锰酸钾与氯胺联用消毒灭活水中大肠菌群的效果

分析表1中试验水样的部分水质参数可知,试验水样中的氨氮含量很高,达到2mg/L。在这样的水样中,加氯的绝大部分与氨氮迅速反应生成氯胺。因此,对于本试验水样,在单独氯消毒工艺中,起消毒作用的已不是自由性氯,而是化合性的氯胺,因此,与氯胺消毒工艺比较,消毒效果相当。另外,水样中凯氏氮达到5.16mg/L,由此可推断出水中有机氮含量为3.16mg/L;此外水样中亚硝酸盐氮的含量为0.60mg/L;COD_{Mn}为8.54mg/L,说明水中还含有一定量的还原性的有机和无机污染物质。尽管氨氮与氯反应很迅速,但仍然会有一部分氯消耗在氧化还原性的有机和无机污染物质上。例如,有机氮化合物中一部分可以与氯形成有机氯胺使消毒效果大大降低,据文献报道,有机氯胺的杀菌效果比无机氯胺还要低4~8倍^[2];另一部分与氯形成其它化合物,使氯完全丧失杀菌能力,而氯胺受有机氮化合物的影响相对要小得多^[3]。因此,对于本试验水样,加氯消毒工艺尽管也是氯胺消毒,其消毒效果相对于加氯胺工艺略差的主要原因可能是由于污水中氨氮比较高,自由氯的绝大部分转化为氯胺消毒,一少部分氯消耗在氧化还原性的有机和无机污染物质上使其消毒作用丧失。由此也可以推测,对于含有大量耗氯物质而氨氮含量又很低的水质,氯消毒效果所受影响更大,而氯胺消毒的优势会更明显。

对于本试验水样,由于水中氨氮含量很高,使得自由氯大部分转化为氯胺维持了一定的消毒能力,但氯胺消毒效果差,采用单一氯胺预处理工艺不能很好地发挥多级屏障作用。从图中还可以看出,由于高锰酸钾与氯胺联用在降低细菌总数及总大肠菌群指标上具有协同作用^[1],所以高锰酸钾与氯胺联用工艺的消毒效果要明显好于单独氯胺消毒工艺的效果。因此,对于受污染的尤其耗氯物质含量较高的污水,采用高锰酸钾与氯胺协同预处理可以明显

提高处理后水质的微生物安全性。

2.2 投药总量相同条件下高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺和氯胺单独消毒工艺微生物安全性的对比

取试验水样按试验方法1进行试验,图3和图4分别比较了投药总量相同条件下,2.5mg/L氯胺与2.5mg/L高锰酸钾协同消毒与5mg/L氯胺单独消毒在降低细菌总数和总大肠菌群两项指标的效果。

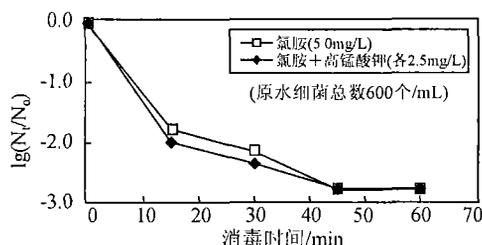


图3 高锰酸钾与氯胺协同消毒与氯胺单独消毒对降低细菌总数的效果

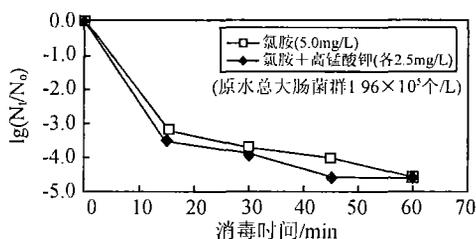


图4 高锰酸钾与氯胺协同消毒与氯胺单独消毒对降低总大肠菌群的效果

由图中可以看到,投药总量相同的条件下,高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺在降低细菌总数和总大肠菌群两项指标上的效果均略好于单独氯胺消毒工艺。

由此可见,高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺中,由于高锰酸钾与氯胺的协同作用,提高了氯胺的消毒效果,从而提高了处理后水质的微生物安全性。

2.3 高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺与投药总量相同的单独氯胺消毒工艺化学安全性比较

取试验水样按试验方法2进行试验,结果见图5。由图5可以看到,氯胺投量相同的情况下,投加高锰酸钾可以降低THMs的生成量。

投加高锰酸钾在一定程度上影响了THMs的生成,而高锰酸钾对THMs形成的影响是由多种作用机制共同作用的结果。

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^[4-6],而新产生

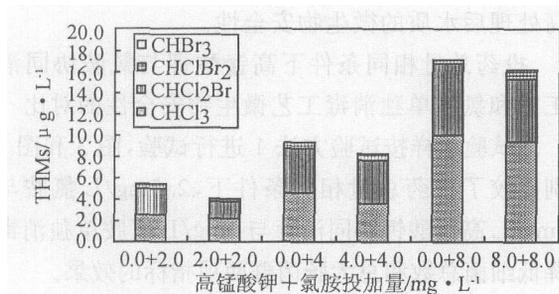


图5 高锰酸钾与氯胺协同消毒与单独氯胺消毒化学安全性的对比($\text{Fe}^{3+} = 2\text{mg/L}$)

的卤仿前质不易与氯胺反应或者作用十分缓慢^[4]。

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^[6]。

比较投药总量相同情况下两种工艺的 THMs 生成量发现, 高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺的 THMs 生成量比单独氯胺消毒工艺的 THMs 生成量显著降低, 例如, 当单独氯胺投加量为 4mg/L 时, THMs 的生成量为 $9.8\ \mu\text{g/L}$, 而同时投加高锰酸钾和氯胺各 2mg/L , THMs 的生成量仅为 $4.0\ \mu\text{g/L}$, 下降了 58.9% ; 单独氯胺投量为 8mg/L 时, THMs 的生成量为 $17.2\ \mu\text{g/L}$, 而同时投加高锰酸钾和氯胺各 4mg/L 时, THMs 的生成量仅为 $8.2\ \mu\text{g/L}$, 下降达 52.2% 。

由此可见, 高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺既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。

3 结论

1. 对于污染严重, 尤其是耗氯量较高的水体, 氯消毒工艺与氯胺消毒工艺相比并不占有优势, 采用单独氯预处理工艺无法保证处理后水质的微生物安全性, 而高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺的消毒性能明显优于单独氯胺消毒工艺。

2. 投药总量相同的情况下, 高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺的消毒效能好于单独氯胺消毒工艺, THMs 生成量明显少于单独氯胺消毒工艺。

因此, 高锰酸钾与氯胺协同消毒工艺可以使处理后的水质在微生物安全性和化学安全性两方面均得到提高。

参考文献

- 1 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
- 2 蒋兴锦. 饮水卫生学中几个名词的商榷. 环境与健康杂志[J]. 1987, 4(6): 44~45
- 3 何红霞, 蒋兴锦. 余氯对饮水再污染的消毒效果评价. 环境与健康杂志[J]. 1990, 7(6): 193~196
- 4 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]. 哈尔滨建筑大学博士学位论文. 1990: 120~137
- 5 Moyers B. and Wu J. S. Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation[J]. Water Res., 1985, 19(3): 309~314
- 6 Colhurst J. M. and Singer P. C. Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption[J]. J. AWWA, 1982, 74(2): 78~83

收稿日期: 2004-7-12

第一作者简介: 李星, 1963年出生, 男, 研究员, 博士, 研究方向, 水中颗粒物检测技术, 安全饮用水保障技术。

本刊重要启事

在广大读者、作者的热情支持下, 近年来投寄我刊稿件十分踊跃, 为使作者知道来稿的审稿情况, 我刊凡在 2005 后 7 月份开始收到的稿件, 经审稿录用的, 在三个月内通知作者, 凡经审稿不采用的稿件, 则不予通知。

大多数作者稿件都符合来稿规定的要求; 但也有少数作者, 稿件在书写及投寄方面不符合要求, 因而耽误了审稿时间, 现将稿件投寄中经常发生的问题再予以明确, 务请注意:

1. 来稿一式两份, 并附软盘
2. 参考文献应写明: 作者, 论文题目、刊(书)名, 年卷(期)页。
3. 来稿题名, 作者, 单位, 摘要, 关键词均应附英文
4. 应附作者(第一作者)简介, 并写清地址, 电话, 手机, E-mail 地址, 如有变动, 请及时通知, 以便刊登时联系。
5. 来稿切勿一稿两投。