

# 五种预氧化工艺处理污染原水的消毒性能比较

李 星<sup>1</sup>, 杨艳玲<sup>1</sup>, 张 岩<sup>1</sup>, 李圭白<sup>2</sup>, 刘锐平<sup>2</sup>, 何文杰<sup>3</sup>, 韩宏大<sup>3</sup>

(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:**观察了水中腐殖酸和乳糖蛋白胨培养液的含量变化对高锰酸钾、氯、氯胺单独处理工艺及高锰酸钾与氯或氯胺联用工艺消毒效果的影响。结果表明,有机物浓度越高,高锰酸钾与氯或氯胺联用工艺与单独氯或氯胺工艺消毒效能相比所占优势越明显,尤其是当水中含有大量有机氮化合物时,采取高锰酸钾与氯或氯胺联用能更有效提高预处理时消毒效能。对有机污染严重的水源水进行预处理时,高锰酸钾与氯或氯胺联用预氧化能够减少有机物对消毒效果的影响,发挥预处理工艺对致病微生物的多级屏障作用,保障供水安全。

**关键词:**有机物;高锰酸钾;氯;氯胺;联用;消毒效能;预处理

中图分类号:X523

文献标识码:A

文章编号:1672-0946(2005)03-0282-04

## Study on inactivation performance comparison of five preoxidation treatment processes with polluted raw water

LI Xing<sup>1</sup>, YANG Yan-ling<sup>1</sup>, ZHANG Yan<sup>1</sup>, LI Gui-bai<sup>2</sup>,

LIU Rui-ping<sup>2</sup>, HE Wen-jie<sup>3</sup>, HAN Hong-da<sup>3</sup>

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China;

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

3. Tianjin Waterworks Group Corporation, Tianjin 300040, China)

**Abstract:** The inactivation effects of humic acid and lactose peptone culture solution content are inspected with individual application process of chlorine, chloramines and potassium permanganate, and with combined application process of potassium permanganate with chlorine or chloramines. A pretreatment process is approached with better adaptability to polluted water. The results showed that the advantage of combined application processes of potassium permanganate with chlorine or chloramines are more superior with the contents of organic matters increased, compared with the individual application process of chlorine, chloramines and potassium permanganate. The inactivation efficacy of pretreatment is more effectively improved with the combined application processes of potassium permanganate with chlorine or chloramines, especially a great quantity of organic nitrogen compound are existed. Therefore, the influence of organic matters to inactivation efficacy can be reduced with the pre-oxidation processes of combined application of potassium permanganate with chlorine or chloramines in raw water pretreatment process with serious organic pollution. The multi-protection action to pathogenic microbe is enhanced in the pretreatment process.

收稿日期:2005-03-21.

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)

作者简介:李 星(1963-),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。

**Key words:** organic; potassium permanganate; chlorine; chloramines; combined application; inactivation efficacy; pretreatment

当饮用水受到污染时,水源便成为传染病的传播媒介,目前已知的受污染水源中致病微生物已达百余种<sup>[1]</sup>,其中常见的病原菌有霍乱弧菌、伤寒杆菌、副伤寒杆菌、痢疾杆菌等,常见的致病性病毒有甲型肝炎病毒、脊髓灰质炎病毒、轮状病毒等。常见的致病原生动物有痢疾变形虫、贾第虫、隐孢子虫等。这些致病微生物一旦进入给水网管就可引起传染病的爆发及流行,对人们的健康构成危害。为了保障饮用水的卫生安全,加强水处理工艺对致病微生物的多级屏障作用是十分必要的。

预氧化是国内外大多数水厂采用的针对受污染水的处理方法,预氧化除了可以氧化有机物提高混凝效果外<sup>[2]</sup>,还可利用其强氧化性杀菌、除藻<sup>[3-5]</sup>,一方面防止细菌和藻类在水处理构筑物中繁殖,另一方面也对灭活致病微生物起到多级屏障的作用。但随着水环境污染日益严重,水中有机物不断增加,而有机物的存在,一方面作为营养物质为微生物的繁殖和生长提供了条件,另一方面也使得氧化剂大部分消耗在与有机物的氧化反应中,致使作用于微生物的浓度大大降低<sup>[6]</sup>,因此干扰了氧化剂杀灭微生物的效果,有试验表明<sup>[7]</sup>,杀灭水中肠道病毒接触 10 min,需自由氯 0.2 ~ 0.5 mg/L,但水中加入蛋白质 50 mg/L 时要提高 30 倍的氯量才能达到同样的效果。因此,对有机污染严重的水源水进行预氧化时,不但生成大量有害人体健康的氧化副产物,而且对致病微生物的屏障功能也会受到影响。

本文比较了有机物含量对高锰酸钾、氯、氯胺单独处理工艺及高锰酸钾与氯或氯胺联用工艺消毒效果的影响,探讨一种对受污染的水质适应性强的预处理工艺,以提高处理后水质的安全性。考虑到不同的有机物对消毒效果所产生的影响程度不同,因此,在本研究中,分别观察了腐殖酸和乳糖蛋白胨培养液的含量变化对几种工艺消毒效果的影响。腐殖酸是水体中普遍存在的天然有机物,在水处理中,绝大多数消毒剂与之发生作用,并形成消毒副产物,而乳糖蛋白胨培养液<sup>[8]</sup>中含有微生物生存所必需的碳源、氮源以及维生素、无机盐类等营养物质<sup>[9]</sup>,可以模拟受生活污水污染的天然水体中的有机污染物质,因此研究腐殖酸和乳糖蛋白胨培养液在水中的含量变化对处理工艺消毒效果的影响是非常有实际意义的。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验水样

在蒸馏水中加入 1 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  和 0.5 mmol/L  $\text{CaCl}_2$ ,以模拟天然水体所具有的矿物质,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,混合均匀后用定量中速滤纸过滤,除去细菌碎片。

### 1.2 试验方法

在经过清洗、消毒的烧杯中,加入 500 mL 实验水样,保持水样的水温、pH 值不变,分别加入不同量的腐殖酸溶液或乳糖蛋白胨培养液,配制含有机物质量浓度(以  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  这一综合指标做为有机物含量的替代参数)不同的一系列水样。试验中,水样的水温为 17 °C, pH 值为 7.3, 原水细菌总数  $1.92 \times 10^3$  个/mL。加入一定量消毒剂并混合反应 30 min 后,取水样置于预先加有无菌中和剂(10% 硫代硫酸钠)的取样瓶中,终止消毒,采用平板计数法测定细菌总数。

### 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

$$\text{存活率} = \lg(N_t / N_0)$$

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;  $N_0$  为消毒实验前等量水样中对照微生物个数。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 水中腐殖酸质量浓度对消毒效果的影响

图 1 为原水腐殖酸质量浓度变化时,高锰酸钾、氯和氯胺各 2.0 mg/L 单独使用及高锰酸钾与氯和氯胺各 1.0 mg/L 联用对细菌的灭活效果比较。

从图 1 可以看出,腐殖酸质量浓度( $\text{COD}_{\text{Mn}}$ )的变化对氯、氯胺、高锰酸钾单独消毒以及对高锰酸钾与氯或联用消毒均有程度不同的影响。共同的规律是随着水中腐殖酸质量浓度( $\text{COD}_{\text{Mn}}$ )加大,降低细菌总数指标的效果普遍变差。当原水中  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  为 0.08 mg/L 时,单独氯、氯胺和高锰酸钾消毒可以灭活细菌分别为 4.54、4.24、2.53 个对数级,高锰酸钾与氯或氯胺的联用可以灭活细菌 4.54 个对数级(100% 灭活);而当原水  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  达到 11.6 mg/L 时,

单独氯、氯胺及高锰酸钾消毒灭活细菌仅为 3.18、2.84、1.53 个对数级,分别下降了 1.36、1.40 和 1.00 个对数级,高锰酸钾与氯或氯胺协同消毒时灭活细菌仅为 3.70 和 3.39 个对数级,分别下降了 0.84 和 1.15 个对数级。

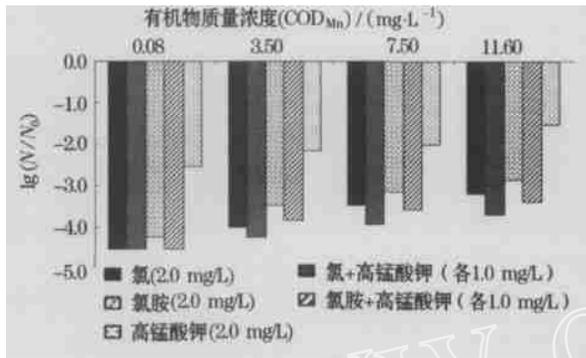


图 1 腐殖酸质量浓度变化对氯、氯胺及高锰酸钾单独消毒及高锰酸钾与氯或氯胺联用降低细菌总数指标效果的影响

从图 1 还可以看出,原水腐殖酸质量浓度(COD<sub>Mn</sub>)越高,高锰酸钾与氯或氯胺联用消毒效果与单独氯或氯胺消毒比较优势越明显。当原水中 COD<sub>Mn</sub>为 0.08 mg/L 时,高锰酸钾与氯或氯胺联用对细菌灭活效果与单独氯或氯胺消毒相当,当原水腐殖酸质量浓度 COD<sub>Mn</sub>达到 11.6 mg/L 时,它们之间的差距分别拉大到 0.52 和 0.45 个对数级。

由此可见,对有机污染严重的水源水进行预处理时,采用高锰酸钾与氯或氯胺联用工艺,不但能强化消毒效果,而且还能减缓水中存在的腐殖酸等天然有机物对消毒效果的冲击,增强对水质的适应能力。

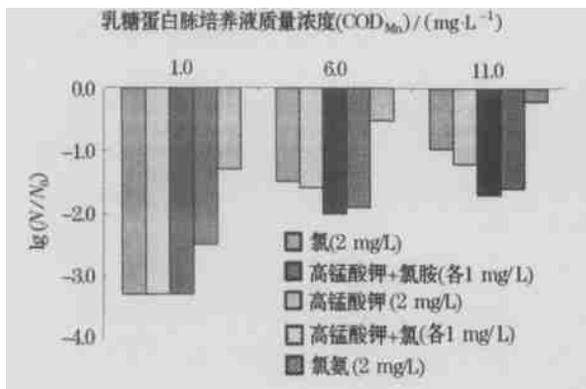


图 2 乳糖蛋白胨培养液质量浓度变化对氯、氯胺及高锰酸钾单独消毒及高锰酸钾与氯或氯胺联用降低细菌总数指标效果的影响

### 2.2 乳糖蛋白胨培养液对消毒效果的影响

图 2 为水中乳糖蛋白胨培养液质量浓度(以 COD<sub>Mn</sub>表示)不同时,高锰酸钾、氯、氯胺单独消毒

以及高锰酸钾与氯或氯胺联用时降低细菌总数指标的效果。

由图 2 可以看出,随着水中乳糖蛋白胨培养液质量浓度的增加,单独氯、氯胺和高锰酸钾的消毒效果逐渐下降。其中氯消毒效果受到的影响最大。当水样中不含乳糖蛋白胨培养液时(此时 COD<sub>Mn</sub>为 1.0 mg/L),2.0 mg/L 氯消毒 30 min 灭活细菌为 3.28 个对数级(100%灭活),当水样中加入一定量乳糖蛋白胨培养液使得水样的 COD<sub>Mn</sub>达到 11 mg/L 时,2.0 mg/L 氯消毒 30 min 仅灭活细菌 0.96 个对数级,下降了 2.32 个对数级。而高锰酸钾和氯胺的消毒效果受到的影响相对氯要小一些。在本实验中,反复出现这样的现象,当水中加入一定量乳糖蛋白胨培养液使得水样的 COD<sub>Mn</sub>达到一定数值时,氯的消毒效果甚至不及氯胺。为了弄清导致氯杀菌效果急剧下降的原因,我们对实验水样进行了几项营养盐及有机污染综合指标的检测,见表 1。

表 1 试验水样的部分营养盐及有机污染综合指标

(mg/L)						
编号	COD <sub>Mn</sub>	总氮	氨氮	硝酸盐氮	亚硝酸盐氮	有机氮
1	1	0.20	未检出	0.16	0.02	0.02
2	6	3.80	0.025	0.20	0.05	3.525
3	11	6.20	0.06	0.36	0.08	5.70

由表 1 中的水质指标检测值可以看出,随着水中乳糖蛋白胨培养液质量浓度的增加,氨氮、硝酸盐氮及亚硝酸盐氮指标均有所增加,而有机氮指标增加的幅度最大,分别达到 3.525 mg/L 和 5.70 mg/L。

硝酸盐氮作为最稳定的氮化合物,基本不与消毒剂发生反应<sup>[10]</sup>,因此不会影响消毒效果。高锰酸钾和氯胺也基本不会和氨氮发生反应,因此氨氮对高锰酸钾和氯胺消毒效果影响不大。但氨氮可以与氯反应生成一系列氯胺化合物,即一氯胺、二氯胺和三氯胺,这些氯胺化合物最后又被氧化成氮气或各种含氮的无氯副产物,见表 2,使其杀菌效果降低<sup>[11]</sup>。亚硝酸盐氮也会与氯或高锰酸钾反应生成硝酸盐,消耗一部分氯和高锰酸钾,但对氯胺影响不大。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<sup>[12]</sup>;另一部分与氯形成其他化合物,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,高锰酸钾基本不受有机氮化合物影响。由此可以推测,乳糖蛋白胨培养液中大量存在的有机氮化合物是使氯的消毒效果大幅降低的主要原因。<sup>[13]</sup>

由图2还可以看出,随着乳糖蛋白胨培养液在水中质量浓度的增加,高锰酸钾与氯或氯胺联用消毒的效果也逐渐下降,尽管如此,将投药总量相同情况下高锰酸钾与氯或氯胺联用消毒的效果分别与单独氯和单独氯胺消毒的效果进行比较发现,高锰酸钾与氯或氯胺联用消毒的效果依然好于同等投药量下2种消毒剂单独使用时的消毒效果.因此用高锰酸钾与氯或氯胺联用替代单独氯或氯胺预处理,将是一种有效的提高此类水体出水水质卫生安全性的措施.

表2 氮被氧化生成的最终产物

名称	胨	羟基氨	氮	一氧化氮	二氧化氮	亚硝酸盐氮	四氧化二氮	硝酸盐
分子式	$N_2H_4$	$NH_2OH$	$N_2$	$NO$	$NO_2$	$NO_2^-$	$N_2O_4$	$NO_3^-$

### 3 结论

1) 水中有机物对氯、氯胺和高锰酸钾单独消毒以及高锰酸钾与氯或氯胺联用消毒的效果均有不同程度的影响,共同的规律是:随着水中有机物质浓度加大,消毒效果普遍变差.

2) 有机物含量越高,与单独高锰酸钾、氯或氯胺工艺相比,高锰酸钾与氯或氯胺联用预处理工艺在消毒效果上所占优势越明显,尤其是当水中含有大量有机氮化合物时,采取高锰酸钾与氯或氯胺联用预处理工艺能更有效提高消毒效果,发挥预处理工艺对致病微生物的多级屏障作用,保障供水安全.

### 参考文献:

- [1] 刘育京,袁朝森. 医用消毒学简明教程[M]. 北京:中国科技出版社,1989.
- [2] 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.
- [3] 陈忠林,杨艳玲,余敏,等. 高锰酸钾复合药剂处理臭味污染水源水的试验研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报,1999,32(6):78-81.
- [4] 石颖,陈忠林,李圭白. 高锰酸钾复合药剂(PPC)强化混凝除藻室内试验研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报,2000,33(4):43-45.
- [5] 张锦,李圭白,陈忠林. 高锰酸钾复合药剂去除放线菌臭味研究[J]. 中国给水排水,2002,18(3):10-13.
- [6] 袁洽. 实用消毒灭菌技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [7] 耿文奎,王树声. 实用消毒技术[M]. 南宁:广西科学技术出版社,1996.
- [8] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [9] 张景来,王剑波,常冠钦,等. 环境生物技术及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [10] 朱虹. 水中加氯对三氮的氯化反应特性研究[J]. 油气田环境保护,2000,10(4):26-27.
- [11] 曹瑞钰. 氯消毒机理、危害及脱氯[J]. 中国给水排水,1995,11(4):36-37.
- [12] 蒋兴锦. 饮水卫生学中几个名词的商榷[J]. 环境与健康杂志,1987,4(6):44-45.
- [13] 张卿,杨艳玲,李星,等. 饮用水配水系统生物稳定性的控制指标的应用[J]. 哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2005,21(1):30-34.