

高锰酸盐复合药剂和氯联合预处理研究

梁 恒¹, 李 星², 杨艳玲², 李圭白¹, 何文杰³, 韩宏大³, 周 平²

(1 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100022; 3 天津市自来水集团有限公司, 天津 300040)

摘 要: 在中试基础上研究高锰酸盐复合药剂 (PPC) 和氯联合预处理技术, 结果表明, 以总大肠菌群、细菌总数为指标, 以引黄水为原水, 通过 Berenbaum 公式计算证实, PPC (1.5 mg/L) 和氯 (1.5 mg/L) 联合预处理对降低微生物学指标具有协同效应。相对于投药总量相同的预氯化 (3 mg/L), PPC 和氯联合预处理技术能够改善全流程消毒效果, 同时减少三卤甲烷生成量, 并改善出水浊度和有机污染物去除效果, 保证了出水的微生物和化学安全性。

关键词: 高锰酸盐复合药剂; 预氯化; 联合预处理

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2005)10-0009-04

Combined Pretreatment Technology Using Permanganate Composite Chemicals and Chlorine

LIANG Heng¹, LI Xing², YANG Yan-ling², LI Gui-bai¹, HE Wen-jie³,
HAN Hong-da³, ZHOU Ping²

(1 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2 School of Architectural Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 3 Tianjin Water Supply Group Co. Ltd., Tianjin 300040, China)

Abstract: Pilot study was made on the combined pretreatment technology by using permanganate composite chemicals (PPC) and chlorine. The result shows that based on total coliforms and total count of bacteria of raw water from the Yellow River, the calculation from the Berenbaum formula verifies that the combined pretreatment by using PPC (1.5 mg/L) and chlorine (1.5 mg/L) has synergistic effect on improving bacteriological indexes. As compared with the prechlorination (3 mg/L) with the same total dosage, the combined pretreatment of PPC and chlorine can improve the disinfection effect for the whole process, reduce the formation of trihalomethane, and improve the removal of turbidity and organic pollutants from the finished water, and thus ensuring the microbial and chemical safety in the finished water.

Key words: permanganate composite chemicals; prechlorination; combined pretreatment

预氯化能有效地除色、除臭味以及灭活细菌与藻类,因而在传统饮用水处理中得到广泛应用。因氯易与水体中天然有机物反应产生大量卤代消毒副产物,为了保障饮用水的化学安全性,人们提出并深

入研究了各种控制消毒副产物生成的技术^[1,2]。其中,在保证消毒效能的前提下尽可能减少氯投量是控制卤代消毒副产物生成的关键。

高锰酸盐复合药剂 (PPC) 是由高锰酸钾 (主

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601140)

剂)和其他多种药剂(辅剂)组成,在处理微污染水时表现出极好的协同作用^[3]。针对低温、低浊水,其助凝、助滤、去除有机物污染的效果尤其明显。考虑到 PPC 灭活微生物的能力较弱,弥补此工艺不足的关键在于强化 PPC 预氧化工艺的消毒效能,而采用消毒剂与 PPC 联用是有效的解决途径。

1 试验材料与方法

1.1 原水

以天津“引黄”水为原水,“引黄”水受沿途污染影响,总大肠菌群达到 3 000~6 000 CFU/L,细菌总数偏低,在 100~300 CFU/mL 间波动, COD_{Mn} 为 3.0~4.1 mg/L, UV₂₅₄ 为 0.077~0.086 cm⁻¹, 水温为 2~5℃, pH 为 8.1~8.3。总体上原水属微污染、低温、低浊水。

1.2 试验装置

试验装置及流程如图 1 所示。

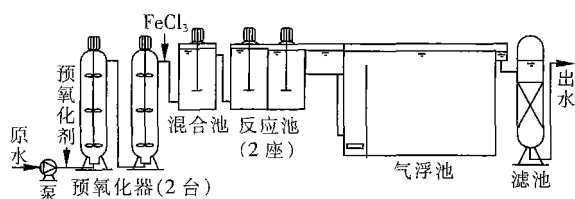


图 1 试验流程图

Fig 1 Flow chart for experiment

中试系统为两套平行的系统,以检验不同预处理工艺对后续处理效果的影响(图中仅显示出 1 套)。采用的基本工艺参数如下:设计流量为 5 m³/h;预氧化每级停留时间为 10 min,预氧化药剂为 PPC、氯或者二者联用;机械混合池的混合时间为 1 min;二级机械反应池每级的反应时间为 9 min;气浮池的停留时间为 15 min,回流比为 8%;砂滤池采用双层滤料,石英砂层厚为 400 mm,无烟煤层厚为 600 mm,滤速为 8 m/h。

1.3 分析方法

总大肠菌群:滤膜法;细菌总数:平板计数法;浊度:浊度仪;UV₂₅₄:测定采用 752 紫外分光光度计;COD_{Mn}:高锰酸钾法;三卤甲烷:吹扫捕集气相色谱仪。

1.4 消毒效果的评价

试验期间原水的微生物指标存在一定波动,为保证消毒效果具可比性,采用相对指标存活率比较不同原水的试验结果。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:

$$\text{存活率} = \lg(N_t/N_0) \quad (1)$$

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 ——消毒试验前等量水样中对照微生物个数

对两种消毒剂联用消毒效果的判定

根据 Haas^[4]和 Strub^[5]等采用的 Berenbaum 公式来判断两种消毒剂之间的作用关系。如果计算出的数值小于 1,说明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 结果与讨论

2.1 对细菌总数和总大肠菌群的去除

在中试工艺预氧化单元后取样测定出水细菌总数和总大肠菌群,接触时间为 20 min,根据式(1)计算微生物存活率,结果见表 1、2。

表 1 PPC 投量对细菌总数和总大肠菌群指标

去除效果的影响

Tab 1 Effect of different dosages of PPC on reducing total count of bacteria and total coliforms group index in water

项目	数值				
PPC 投量/(mg·L ⁻¹)	0.5	1	1.2	1.5	2
细菌存活率	-0.138	-0.148	-0.152	-0.17	-0.182
大肠菌存活率	-0.258	-0.31	-0.756	-0.898	-0.908
PPC 投量与细菌总数存活率回归关系	$y = -0.031x - 0.1196$ $R^2 = 0.9573$				
PPC 投量与总大肠菌群存活率回归关系	$y = -0.5016x - 0.004$ $R^2 = 0.7765$				

表 2 氯投量对细菌总数和总大肠菌群指标

去除效果的影响

Tab 2 Effect of different dosages of chlorine on reducing total count of bacteria and total coliforms group index in water

项目	数值			
Cl ₂ 投量/(mg·L ⁻¹)	2	3	4	4.5
细菌存活率	-0.136	-0.254	-0.422	-0.512
大肠菌存活率	-1	-1.55	-2.851	-7.02
氯投量与细菌总数存活率回归关系	$y = -0.1512x + 0.1793$ $R^2 = 0.9917$			
氯投量与总大肠菌群存活率回归关系	$y = -2.0944x + 3.9634$ $R^2 = 0.7273$			

由表 1 可见,PPC 投量和细菌存活率、总大肠菌群数存在一定的负相关性,随着 PPC 投量的增加,存活率下降,残余细菌和大肠菌数量不断减少。这是因为 PPC 中的主剂高锰酸钾本身是一种消毒剂,接触时间一定,消毒剂投量越大,消毒效果越彻底。因此,PPC 的投量越高,消毒效果越明显。

氯投量也与细菌存活率、总大肠菌群存活率存在一定的负相关性。因此在工艺参数一定的条件下,改变消毒剂的投量可直接影响消毒效果的好坏。

2.2 PPC和氯联用消毒效能判定

根据前期小试结果,确定 PPC和氯联合预处理中最佳投量配比为 PPC: 1.5 mg/L 和氯: 1.5 mg/L,可确保出水的化学安全性和除污染效果。因此中试选择 PPC: 1.5 mg/L、 Cl_2 : 1.5 mg/L 的混合体系,其灭活细菌达到 0.323 个对数级时计算结果为 0.904 < 1,说明 PPC 与氯联用在降低细菌总数指标上具有一定的协同作用。

而灭活大肠菌达到 7.02 个对数级时计算结果为 0.346 < 1,说明 PPC 与氯联用在降低总大肠菌群指标上具有很好的协同作用。

关于氯与 PPC 联用对微生物灭活的协同效应,分析其原因在于 PPC 中的高锰酸钾首先作用于微生物蛋白质,产生亚致死性损伤,使次氯酸更易进入微生物体内与 RNA 结合,从而导致微生物对次氯酸敏感性增强,达到更好的灭活效果。至于针对细菌总数和总大肠菌群表现出不同的协同性,分析其原因在于总大肠菌群数量相对较多,PPC 攻击点位相对增多,破坏微生物蛋白质机会也增多,而细菌总数数量偏低,与消毒剂接触碰撞几率相对较低,因此未取得较好的协同灭活效果。

2.3 对全流程消毒效能影响

PPC和氯联用对全流程消毒效能的影响见表 3。

表 3 PPC和氯联用对全流程消毒效果影响

Tab 3 Effect of combined use of PPC and chlorine on process disinfection efficiencies

项目	气浮出水		过滤出水	
	对细菌总数去除率/%	对总大肠菌群数去除率/%	对细菌总数去除率/%	对总大肠菌群数去除率/%
氯 3.0 mg/L	88	95	94	100
高锰酸盐复合药剂 1.5 mg/L + 氯 1.5 mg/L	75	100	92.5	100

结果表明,PPC和氯联合预处理技术对微生物去除具有一定的协同效应,即联合预处理技术能够与投药总量相同的预氯化保持相近的消毒效果,从而降低了氯投量。这是因为 PPC 作为多功能水处理药剂,其助凝、助滤功效能够提高对浊度和颗粒物等的去除率,而水中的微生物通常有相当一部分是附着在颗粒物表面的,在气浮单元和过滤过程中也

随之被去除。

2.4 对消毒副产物 (THMs)生成量影响

PPC和氯联用对 THMs 生成量的影响见图 2。

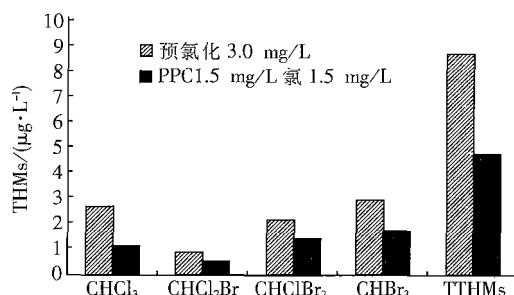


图 2 PPC和氯联用对 THMs 生成量影响

Fig 2 Effect of combined use of PPC and chlorine on THMs production

PPC和氯联合预处理与投药总量相同的预氯化相比,消毒效果相近,因而在达到相同消毒效果的前提下减少了氯的投量,使与消毒副产物前体物反应的氯量得到了控制。试验中发现,PPC和氯各 1.5 mg/L 联合预处理可使滤池出水的 THMs 生成量从 8.7 μg/L 降低至 4.7 μg/L,降低幅度达 45.9%,因此 PPC 和氯联合预处理技术在保证微生物安全性的同时也改善了化学安全性。

2.5 PPC和氯联合预处理对除污效果影响

PPC和氯联合预处理对除污效果的影响见表 4。

表 4 PPC和氯联合预处理对除污效果影响

Tab 4 Effect of combined use of PPC and chlorine on pollution removal

气浮出水	项目	浊度 / NTU	UV ₂₅₄ 去除率 / %	COD _{Mn} 去除率 / %
	预氯化 3 mg/L	1.33	5.5	15.3
	PPC: 1.5 mg/L、氯: 1.5 mg/L	0.734	24.7	27.2
过滤出水	项目	浊度 / NTU	UV ₂₅₄ 去除率 / %	COD _{Mn} 去除率 / %
	预氯化 3 mg/L	0.211	11.3	16.7
	PPC: 1.5 mg/L、氯: 1.5 mg/L	0.117	25.9	31.8

PPC和氯联合预处理中,通过对浊度和 UV₂₅₄、COD_{Mn} 等指标的考察,发现联合预处理技术较预氯化能够更好地去除浊度和有机污染物,在联合预处理中 PPC 的多功能除污效果不受影响,其助凝、助滤功效还保证了气浮、过滤单元出水的水质。与同等投量的预氯化相比,PPC 和氯联合预处理可使滤后水的 UV₂₅₄ 和 COD_{Mn} 的去除率分别提高 14.6% 和 15.1%,减少了进入后续消毒接触池的有机物含

量,因此也相对降低了后续工艺生成 THM s 的潜力。

3 结 论

PPC 和氯联合预处理对以细菌总数、总大肠菌群为表征指标的微生物的灭活表现为协同效应;

PPC 和氯联合预处理与投药总量相同的预氯化工艺相比,消毒效果相近,可使滤池出水的 THM s 生成量降低 45.9%;

PPC 和氯联合预处理可提高后续工艺除污染效果和全流程的消毒效果。

参考文献:

- [1] Ma J, Graham N. Controlling the formation of chloroform by permanganate preoxidation-destruction of precursor [J]. J Water SRT-Aqua, 1996, 45 (6): 308 - 309.
- [2] Virjenhoek E M. Removing particles and THM precursors

by enhanced coagulation [J]. J AWWA, 1998, 90 (4): 139 - 150.

- [3] 许国仁,马军,陈忠林,等. 高锰酸钾复合剂助凝生产性试验 [J]. 给水排水, 1995, 21 (9): 8 - 13
- [4] 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
- [5] Straub T M, Gerba C P, Zhou X, et al. Synergistic inactivation of Escherichia Coli and MS - 2 Coliphage by chloramine and cupric chloride [J]. Water Research, 1995, 29 (3): 811 - 818

作者简介:梁恒 (1979 -), 男, 吉林松原人, 博士研究生, 研究方向为饮用水化学预处理。

电话: (0451) 82291745

E - mail: liangheng@hit.edu.cn

收稿日期: 2005 - 06 - 05

· 征订启事 ·

欢迎订阅 2006 年《给水排水》(月刊)

欢迎投稿 刊登广告

邮发代号: 2 - 757 国外发行代号: M4425

《给水排水》杂志创刊于 1964 年,由中华人民共和国建设部主管,亚太建设科技信息研究院 (原建设部科技信息研究所)、中国建筑设计研究院、中国土木工程学会水工业分会主办,全国给水排水技术信息网协办。作为国内创刊最早,发行量最大,内容最全的水行业综合性期刊,忠实地记录了建国以来城市给排水,工业给排水,建筑给排水,施工、材料与设备,计算机技术,标准规范交流园地等大量兼具实践性、学术性和信息性的文章,并突出原创,一路引领学术潮流,涵养学术品牌,推动学术繁荣。

《给水排水》在水行业知名度最高,影响最大,被指定为唯一专业期刊参加了 2005 年 6 月 7 日建设部在国务院新闻办介绍中国水务及世界水大会等情况的发布会。

2006 年,我们将重点报道农村改水,建筑节水节能,流域污染控制,水质标准提高的对策等内容,欢迎投稿。

《给水排水》在海内外给排水专家的支持下,已成为产、学、研各界交流、学习和提高的平台。欢迎各建筑设计院、市政设计院、工业设计院、自来水公司、污水处理厂、运行管理部门、科研院所、建设安装单位、设备制造厂家等单位积极订阅 2006 年度《给水排水》杂志。

《给水排水》(月刊)为大 16 开本,每月 10 日出版,国内外公开发售。2006 年每册定价: 9.00 元,全年定价: 108.00 元。如错过邮局订阅,可向编辑部直接订阅。

地址:北京市西外车公庄大街 19 号 邮编: 100044

电话: 010 - 68302904 (发行), 68302907 (编辑), 88388759 (广告)

传真: 010 - 88388759, 68305036

E - mail: gsp@vip.163.com; tougao@waterwaswater.com

网址: <http://www.waterwaswater.com>