

二氧化氯对剑水蚤类浮游动物的灭活与去除

赵志伟¹, 崔福义¹, 林涛¹, 刘国平²

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨绍和供水有限公司, 哈尔滨 150080)

摘要:进行了氯气和二氧化氯灭活剑水蚤的对比试验,并分析了 pH 值、有机物含量等对二氧化氯灭活剑水蚤的影响.在此基础上,对预氧化与混凝过程的协同除蚤效能进行了考察.结果表明,与氯气相比二氧化氯对剑水蚤具有更显著的灭活作用,在较低的投加量(1.0 mg/L)下,接触 30 min 就可以达到 100%的灭活率.当水体 pH 值为 5.7~8.0,灭活效果不受影响,但 pH 值为 9.8 可以导致灭活率降低 10%.有机物含量对灭活率产生显著影响,有机物含量增加,则灭活率降低.混凝烧杯试验表明,二氧化氯投加量为 0.9 mg/L 时,二氧化氯预氧化与混凝沉淀的协同作用将完全去除原水中的剑水蚤.

关键词:剑水蚤;水处理;二氧化氯;灭活

中图分类号:X52; TU991 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)08-1759-04

Inactivation and Removal of Chlorine Dioxide on Cyclops of Zooplankton

ZHAO Zhi-wei¹, CUI Fu-yi¹, LIN Tao¹, LIU Guo-ping²

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Harbin Shaohe Drinking Water Supply Co. LTD, Harbin 150080, China)

Abstract: Comparative experiments on the inactivation of cyclops by chlorine dioxide and chlorine were conducted. Batch experiments were performed in order to analyze the influence of pH value, organic precursor concentration on the rate of inactivation of cyclops with chlorine dioxide. In addition, the synergistic effect of different pre-oxidation followed by coagulation process on removal of cyclops in raw water was evaluated. It was found that chlorine dioxide possessed better inactivation effect than chlorine. Cyclops can be completely inactivated after 30 min of contact time by low dosage of chlorine dioxide (1.0 mg/L). The rate of inactivation was essentially the same at pH 5.7 and 8.0, and pH 9.8 resulted in the 10% of decrease in inactivation rate of cyclops than pH 5.7~8.0 in same contact time. The organic precursor concentration had negative effects on inactivation, and the higher the organic precursor concentration was, the lower inactivation rate of cyclops was achieved. The coagulation jar test showed that cyclops in the raw water could be completely removed by synergistic effect of chlorine dioxide pre-oxidation followed by coagulation process at chlorine dioxide dosage of 0.9 mg/L.

Key words: cyclops; water treatment; chlorine dioxide; inactivation

水体污染导致的富营养化使得剑水蚤类浮游动物在一些水源水中大量孳生,该现象已在许多城市水源,特别是水库、湖泊类水源水中出现.剑水蚤具有游动性,很容易穿透滤池进入管网,而且剑水蚤的抗氧化性较强,常规水处理的消毒工艺难以将其有效地杀灭,使得在我国一些大中城市的水厂清水池乃至管网水中都曾发现过剑水蚤^[1].成体剑水蚤体长可达 1~几个 mm,肉眼可见,它在管网水中的出现,不仅给用户带来了不良的感官影响,引起用户对水质信心的下降与恐慌,更为重要的是剑水蚤是诸如血吸虫、线虫等水中致病生物的中间宿主,从而成为传播疾病的重要媒介,给人们的用水安全带来了很大的威胁^[2].

常规水处理工艺中的混凝沉淀和过滤截留作用难以有效地去除原水中的剑水蚤,使其能够进入城市管网水中.为保证饮用水的安全性必须对剑水蚤进行有效地去除.这可以通过 2 方面实现:一是利用氧化剂对其进行彻底地杀灭;二是通过氧化作用来

降低其活性,在混凝沉淀和过滤工艺的协同作用下使之得到有效地去除^[3].可以说,利用氧化剂对其进行灭活或降低活性成为剑水蚤彻底去除的关键^[4].本实验研究了二氧化氯投加量、温度、pH 值和有机物含量对灭活效果的影响,在此基础上,考察了二氧化氯预氧化与混凝沉淀过程对剑水蚤的协同去除效果.

1 材料与方法

液氯由次氯酸钠溶液配制,二氧化氯按文献[5]描述的方法配制,二氧化氯纯度大于 99%,溶液一般稀释为 1 g/L 便于低浓度时投加,溶液用棕色瓶放置在黑暗处,使用前用 DPD 方法测定^[5].液氯和二氧化氯投加量按有效氯计算.

试验中的水蚤接种自宾县二龙山水库中的刘氏

收稿日期:2006-09-11;修订日期:2006-11-26

基金项目:国家“十五”重大科技专项项目(2002AA601140)

作者简介:赵志伟(1976~),男,博士研究生,讲师,主要研究方向为水污染控制, E-mail: zhzhw@hit.edu.cn

中剑水蚤,经实验室培养繁殖后供试验使用,试验水体中剑水蚤的密度在 10 个/L 左右.二氧化氯和液氯灭活试验在1 000 mL 烧杯中进行,每一试验组设置 5 个平行样.试验中以氢氧化钠和盐酸溶液调节水样所需要的酸碱度,有机物由腐殖酸配制而成并根据需要投加,试验前 pH 值、有机物含量、氧化剂投加量按需要控制.

2 结果与讨论

2.1 液氯和二氧化氯的灭活效果比较

试验以蒸馏水为底质,在 pH = 7.1 左右的中性条件下,对氧化剂 0.5 ~ 2.0 mg/L 投加量下除蚤性能进行了考察和比较,接触时间为 30 min.试验结果如图 1 所示,可以看出,二氧化氯和氯气对剑水蚤的灭活率皆随氧化剂投加量增加和接触时间延长而提高.总体上二氧化氯的灭活效果要强于氯气.接触 30 min 后,二氧化氯 1.0 mg/L 的投加量,灭活率可以达到 100%;而液氯却需要 2.0 mg/L 的投加量.

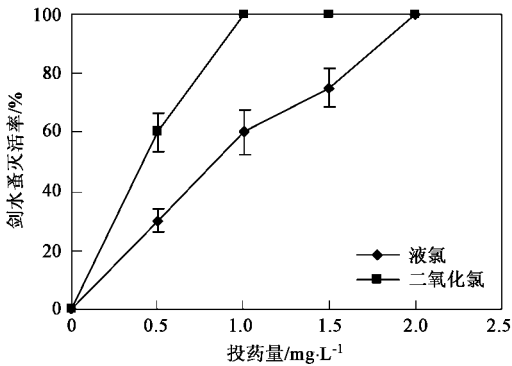


图 1 不同的投药量下剑水蚤的灭活率变化

Fig.1 Killing effect of different oxidant dosage on cyclops

2.2 pH 值对二氧化氯灭活性能的影响

为了考察在不同 pH 值下二氧化氯对剑水蚤灭活效果的变化情况,以蒸馏水为底质,对二氧化氯投量 1.0 mg/L 条件下的剑水蚤灭活率进行了考察.试验结果如图 2 所示.从图 2 可以看出,接触 30 min 后,pH 为 5.7 和 8.0 条件下剑水蚤灭活率同为 100%;pH 为 9.8 条件下的灭活率为 90%.因此,在 pH 为 5.7 ~ 8.0 范围内变化不会影响到二氧化氯对剑水蚤的灭活效果,而 pH = 9.8 却能够引起灭活率的显著降低. Liyanage 等进行了二氧化氯对隐孢子虫的灭活试验,并证实在二氧化氯杀灭隐孢子虫过程中起主要作用的是二氧化氯分子本身,而不是其分解产物(氯酸盐和亚氯酸盐)^[6].与氯气不同,二氧

化氯分子结构在水溶液中不随 pH 值变化^[7].然而一些研究表明,pH 值变化能够影响二氧化氯对微生物的杀灭效率,主要是由于当 pH 值高于 9 之后二氧化氯自身发生分解(见式 1)^[8,9].所以,试验中较高 pH 值条件下剑水蚤不能被全部灭活.

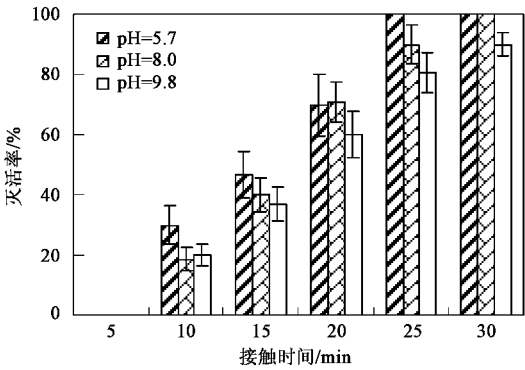
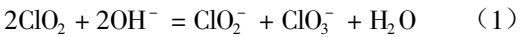


图 2 不同的 pH 值下剑水蚤的灭活率变化

Fig.2 Killing effect of disinfectant on cyclops at different pH value

2.3 有机物含量对二氧化氯灭活性能的影响

天然原水中含有一定量的有机物,它们的存在对饮用水处理工艺各环节都存在一定程度的影响.为此,试验在 pH = 7.0 的条件下,对二氧化氯投量 1.0 mg/L 下的灭活率变化情况进行了考察,结果如图 3 所示.由图 3 可以看出,二氧化氯对剑水蚤的灭活率随有机物含量的增加而降低.在蒸馏水的空白试验(高锰酸盐指数为 0.68 mg/L)和高锰酸盐指数为 8.18 mg/L 的试验中,接触 30 min 后,剑水蚤的灭活率由 100% 下降到了 81%.所以水中有机物的存在会消耗掉部分二氧化氯,使得作用于剑水蚤上的实际浓度减小.

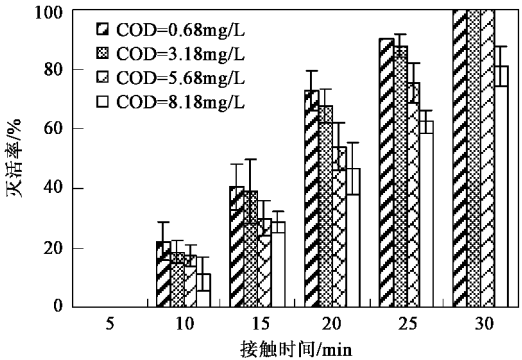


图 3 不同的有机物含量下剑水蚤灭活率的变化

Fig.3 Killing effect of disinfectant on cyclops at different organic matter content

2.4 天然原水的试验

以宾县水厂的实际生产用水为对象,对二氧化氯的灭蚤能力进行了研究,并与蒸馏水试验比较.水质条件如下:平均水温 6~8℃;pH 值 7.1~7.2;浊度 15~20 NTU;高锰酸盐指数 5~6 mg/L;平均浮游藻类生物总量为 4.38×10^6 个/L;剑水蚤含量为 15~20 个/L.试验结果如图 4 所示.与以蒸馏水为底质的灭活试验相比较,天然原水中剑水蚤灭活效果随二氧化氯投加量的变化存在以下差别:在二氧化氯投加量较低的条件下[见图 4(a)和 4(b)],原水中剑水蚤的灭活率显著低于以蒸馏水为底质的灭活试验,如在 0.5 mg/L 投加量下接触 30 min 后,2 种试验中剑水蚤的灭活率分别为 30% 和 60%.而随着二氧化氯投加量的增加这种差距在逐渐缩小,当投加 1.0 mg/L 时天然原水中剑水蚤灭活率可以达到 100% [见图 4(c)].这一结果与蒸馏试验结果相同.分析其原因:一是当浓度进一步增加,氧化原水中还原性

物质的二氧化氯占总投量的比例较小,因而二氧化氯的灭活过程受水体中还原性物质的影响程度减弱.此外,由于剑水蚤坚硬的体表结构对其具有良好保护作用,所以二氧化氯分子穿透剑水蚤体壁进入其体内是二氧化氯灭活过程的限制步骤,它需要有足够的有效二氧化氯浓度和作用时间来完成.正因为如此,原水中藻类、细菌、原生动物及有机物的竞争作用,使得在较低的投量下水中剩余有效二氧化氯的浓度较低因而灭活效果较差,从而导致氧化灭活能力的大大减弱,使生命力较强的剑水蚤在较低的投量下不能被有效灭活.而一旦剑水蚤的体表结构遭到完全破坏,二氧化氯就可能较容易地进入其体内与细胞内物质反应起到灭活作用.上述 2 方面原因使得在高投量下二氧化氯在水体中主要表现为对剑水蚤的氧化灭活.所以随着二氧化氯投量的提高,水体中大量有效二氧化氯的剩余,实际水源水中剑水蚤的灭活率迅速提高.

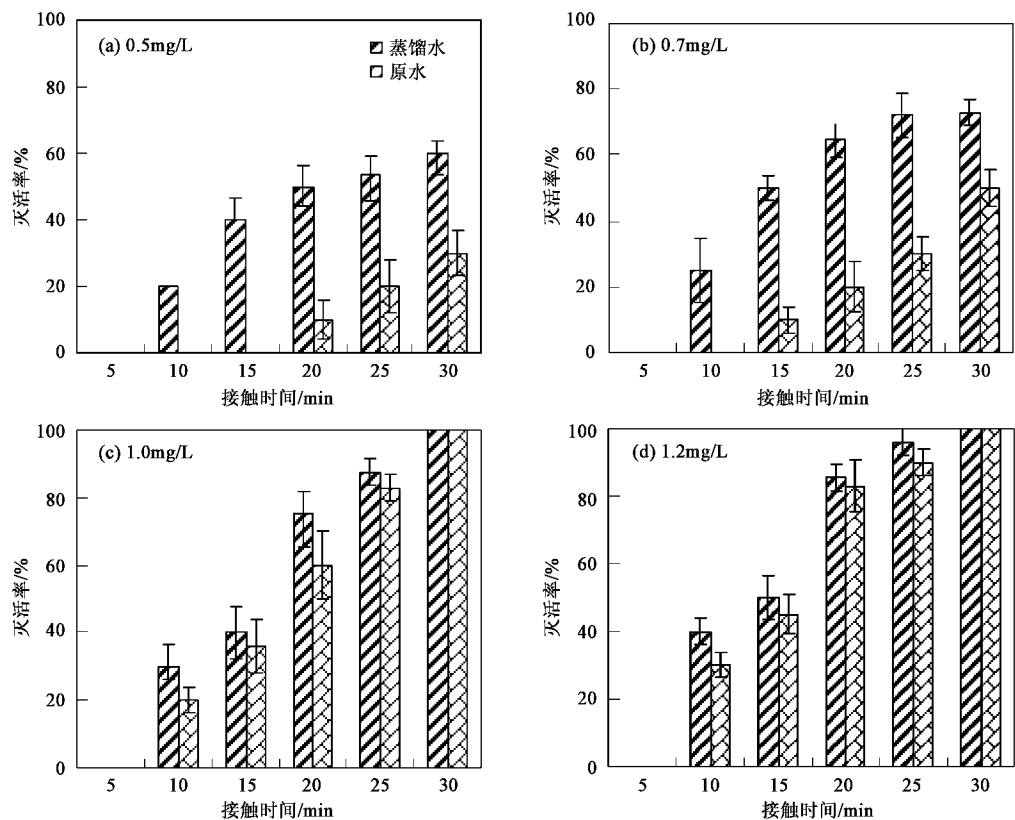


图 4 二氧化氯对天然原水中剑水蚤类浮游动物的灭活效果
Fig.4 Killing effect of chlorine dioxide on cyclops in raw water

3 二氧化氯预氧化与混凝沉淀过程的协同除蚤作用

在上述研究的基础上,对二氧化氯预氧化与混

凝沉淀过程的协同除蚤作用进行了初步考察,水质条件同天然原水试验.试验中二氧化氯与混凝剂同时投加,混凝剂为聚合氯化铝,投量 30 mg/L.搅拌 20

min 后,静沉 15 min,然后取上层清液对剑水蚤的去除情况进行考察.试验结果如图 5 所示.由图 5 可以看出:①未经氧化灭活的水蚤的去除率较低,仅为 10%,说明单纯混凝沉淀工艺难以完全除去剑水蚤;②二氧化氯预氧化的去除效果强于预氯化,仅需要 0.9 mg/L 的预氧化投加量,沉后水中就检测不到剑水蚤的存在;而液氯却需要 1.5mg/L 的投加量.这说明适当降低剑水蚤活性并与混凝沉淀工艺相结合,可以达到有效除蚤的目的.

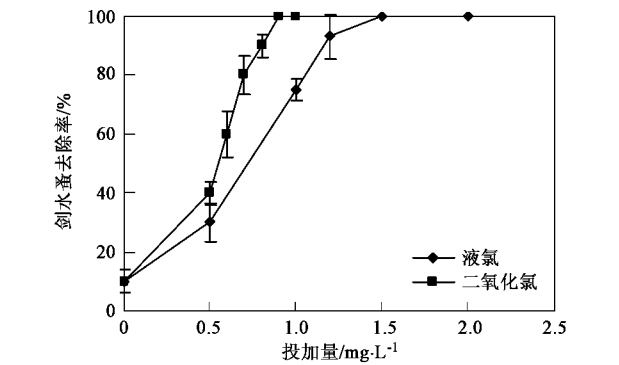


图 5 二氧化氯预氧化与混凝沉淀过程对剑水蚤的协同去除效果
Fig.5 Synergic removal effect on cyclops with chlorine dioxide pre-oxidation followed by flocculation-sedimentation process

4 结论

与氯气相比二氧化氯对剑水蚤具有更为显著的杀灭效果,而且 pH 值在 5.7 ~ 8.0 范围内变化不会影响其灭活效果,但随有机物含量的增加而杀灭率

显著降低.二氧化氯投加量 0.9 mg/L,二氧化氯预氧化与混凝沉淀工艺的协同作用可以完全去除水中生物活性降低的剑水蚤.

参考文献:

[1] 邢宏. 水处理工艺中剑水蚤的防治及水质生物评价[J]. 净水技术, 2004, 23(6): 16 ~ 17.

[2] 崔福义, 林涛, 马放, 等. 水源中水蚤类浮游动物的孳生与生态控制研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34(3): 399 ~ 403.

[3] 刘冬梅, 崔福义, 林涛, 等. 水中剑水蚤类浮游动物去除技术发展状况研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(4): 546 ~ 549.

[4] 崔福义, 林涛, 刘冬梅, 等. 氧化剂对剑水蚤类浮游动物的灭活效能及影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(2): 143 ~ 146.

[5] American Public Health Association (APHA). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. (20th ed). Washington, D C: American Public Health Association, 1998. 145 ~ 149.

[6] Liyanage L R J, Finch G R, Belosevic M. Sequential disinfection of Cryptosporidium parvum by ozone and chlorine dioxide[J]. Ozone Science and Engineering, 1997, 19(4): 409 ~ 423.

[7] Hoigné J, Bader H. Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OCIO) in water—I. Rate constants for inorganic and organic compounds [J]. Water Research, 1994, 64(3): 45 ~ 55.

[8] Huang J L, Wang L, Ren N Q, et al. Disinfection effect of chlorine dioxide on viruses, algae and animal plankton in water[J]. Water Research, 1997, 31(3): 455 ~ 460.

[9] Huang J L, Wang L, Ren N Q, et al. Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water[J]. Water Research, 1997, 31(3): 607 ~ 613.