

悬浮颗粒对污水氯消毒“拖尾”现象的影响

梁咏梅, 刘超斌, 余永贞, 钱宇佳, 张丽, 刘伟*

(中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275)

摘要:利用动力学方法研究了悬浮颗粒对二级出水氯消毒灭活大肠杆菌“拖尾”现象的影响规律. SS 浓度越高, 消毒拖尾区出现越早, 灭活率越低. 双对数回归对比表明, SS 与灭活速度线性相关, 浓度从 6 mg/L 升高至 85 mg/L, 总的灭活速度降低约 10 倍. 采用多次拟合统计分析发现, SS 浓度在 10 ~ 55 mg/L 范围内, 悬浮颗粒浓度与拖尾区起始时间及起始点对数灭活率线性相关 ($R^2 > 0.99$). 在此范围内随 SS 浓度升高, 拖尾起始点的时间由 330 min 降低到 55 min, 对数灭活率由 5.8 降低至 0.8. 有效去除 SS 不仅能够提高拖尾区灭活率, 也可以提高消毒效率, 降低消毒池的投资和运行费用. 高氯投量及低 pH 值均能一定程度提高“拖尾”区灭活率.

关键词:二级出水; 消毒; 氯; 悬浮颗粒; 拖尾

中图分类号: X799.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)06-1470-08

Impacts of Suspended Solids on “Tailing” Phenomenon in Disinfection of Sewage with Chlorine

LANG Yong-me, LIU Chao-bin, YU Yong-zhen, QIAN Yu-jia, ZHANG Li, LIU Wei

(School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The impacts of suspended solids in secondary effluent on “tailing” phenomenon in disinfection of *E. coli* with chlorine were investigated using kinetic disinfection curves. Higher SS concentration led to earlier beginning of “tailing” region with lower inactivation level. Comparison between lg-lg regression analyses of disinfection curves demonstrated that the SS concentration correlated with overall inactivation rate, which decreased by 10 times while SS concentration increased from 6 to 85 mg/L. The results of segmental modeling of disinfection curves showed that the SS concentration (at a range of 10-55 mg/L) correlated with the starting time of “tailing” region as well as the log-kill at the starting point of tailing region ($R^2 > 0.99$). The starting time was shortened from 330 min to 55 min, and the log-kill dropped from 5.8 down to 0.8 with SS concentration increasing. Better removal of SS will improve the lg-kill of *E. coli* at tailing region and the inactivation rate, resulting in lower cost of construction and running. In addition, higher chlorine dosage and lower pH value could slightly enhance the log-kill in the “tailing” region.

Key words: secondary effluent; disinfection; chlorine; suspended solid; tailing

城市污水二级出水消毒剂可以采用氯气、臭氧、二氧化氯、双氧水、紫外光以及几种消毒方式联用. 悬浮颗粒对病菌产生保护作用导致消毒过程的“拖尾”现象, 即随着时间延长灭活率保持一定水平不变. 欧美国家城市污水处理几乎全部采用二级半或三级处理, 悬浮颗粒浓度较低, 消毒拖尾现象并不严重. 我国大部分生活污水处理厂采用氯类消毒剂消毒. 因为二级出水病菌绝对含量很高, 即使消毒效果达到 4 ~ 5 对数灭活率, 存活病菌的实际数量仍然巨大. 此类出水如果排入水体, 对水环境周边存在较大的水传播疾病暴发的潜在威胁.

悬浮颗粒对紫外光消毒的影响主要通过阻挡和吸收紫外光子而对病菌产生屏蔽效应. 地表水中天然悬浮颗粒尺度在 11 μm 以上对紫外光消毒产生显著屏蔽作用^[1]. 二级出水中的病毒、细菌等大部分粘附在悬浮颗粒上, 或者被悬浮颗粒包裹. 水中 SS 尺度 $> 7 \mu\text{m}$ 即对细菌有很好屏蔽紫外光作

用^[2~4]. 随 SS 浓度升高, 屏蔽作用增强^[5].

悬浮颗粒对化学消毒过程的影响主要是通过包裹、粘附阻挡消毒剂与病菌细胞接触^[6~9]. 近年来国外在氯消毒拖尾问题研究方面, 没有过多考虑二级出水的消毒模型, 而文献多数集中在三级处理后的数学模型建立上^[6~8], 用于消毒曲线拟合表征消毒效果. 国内有关城市污水的研究工作目前主要针对高效污水处理技术研究和推广, 有关污水消毒方面的研究较少, 针对固体颗粒保护效应机制, 解决拖尾现象对策方面的研究鲜有报道. 国内外在工艺参数、水质影响、特别是悬浮颗粒对拖尾影响的研究不多. 目前, 解决氯化消毒拖尾的方法是采用大剂量消

收稿日期: 2009-08-05; 修订日期: 2009-12-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50508045)

作者简介: 梁咏梅 (1977 ~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为水的安全消毒技术、饮用水金属污染控制、水的深度处理, E-mail: liangym@mail.sysu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: esslw@mail.sysu.edu.cn

毒剂来克服或掩盖颗粒保护效应^[10],这样一方面需要成倍提高消毒剂投量增加回用水成本,另外采用氯消毒会使回用水中卤素含量过高,影响水质,进入水体会破坏生态系统平衡,若后续采用脱氯处理则又会增加制水成本。

悬浮颗粒对氯消毒过程的影响通常受 2 种不同机制控制^[11]。一种是受粘附大肠菌群悬浮颗粒数量的影响,其数目越多,对大肠菌群的灭活效率越差;另一种是受悬浮颗粒尺寸控制,颗粒粒径越大,保护作用越显著^[12]。氯消毒曲线变化趋势与悬浮颗粒粒径的大小及浓度密切相关,悬浮颗粒(SS)浓度越高、粒径越大对氯消毒过程中细菌的保护作用越大,灭活效果越差,拖尾现象越严重。而二级出水 SS 粒径分布无法调控,只能通过调整工艺控制 SS 浓度,因此 SS 浓度对氯消毒拖尾的影响具有更重要的实际意义。

本实验利用动力学方法研究了城市污水处理厂二级出水中悬浮颗粒(SS)浓度对氯消毒灭活效果的影响规律,考察了氯投量、pH 对拖尾现象的影响。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

污水取自广州市某污水处理厂二级出水,该厂

采用工艺为 AB 法。水质检测数据如表 1,水温在 15 ~ 20℃。

表 1 试验用水样的水质指标
Table 1 Water quality of raw water

DOC /mg · L ⁻¹	pH	SS /mg · L ⁻¹	氨氮 /mg · L ⁻¹	大肠杆菌 /cells · L ⁻¹
6.505	7.00	26.11	0.203	2.2 × 10 ⁸

采用过滤、分散的方法配置实验所需的不同 SS 浓度水样。所需水样 SS 浓度大于原水样时,用一定量体积的原水样经过滤膜抽滤,再将滤膜上的颗粒重新分散到一定体积的未过滤的水样,使用前测定 SS、DOC、氨氮等。如水样 SS 浓度小于原水样时,用过滤、分散、振荡、摇匀后得到所需水样,保存备用。用 3 mol/L 的 NaOH 溶液、1 mol/L 的 HCl 溶液调节水样 pH。实验水样 SS 浓度分别为:6.13、10.03、17.93、26.11、34.60、42.44、55.36、84.67 mg/L。配水水样 DOC 受悬浮颗粒浓度影响较小,大肠杆菌浓度随 SS 浓度增加而升高,说明悬浮颗粒携带大肠杆菌较多,具体见表 2。

试验中溶液均采用分析纯试剂配制,包括 95% 乙醇和次氯酸钠溶液(天津市晶鑫化学试剂厂);碘化钾(天津市大茂试剂厂);N,N-二乙基对苯二胺硫

表 2 配水水样的 DOC 和大肠杆菌浓度

Table 2 DOC and *E. coli* of water samples with various SS concentration

项目	SS/mg · L ⁻¹							
	6.13	10.03	17.93	26.11	34.60	42.44	55.36	84.67
DOC/mg · L ⁻¹	6.413	6.431	6.486	6.505	6.510	6.534	6.550	6.583
大肠杆菌/cells · L ⁻¹	3.2 × 10 ⁶	8.1 × 10 ⁶	3.4 × 10 ⁷	2.2 × 10 ⁸	3.4 × 10 ⁸	4.5 × 10 ⁸	5.2 × 10 ⁸	6.8 × 10 ⁸

酸盐(天津市化学试剂研究所);乙二胺四乙酸二钠(沈阳市试剂三厂);无水磷酸氢二钠(天津市密欧化学试剂开发中心);无水磷酸二氢钾(天津市福晨化学试剂厂);浓盐酸(广州市东红化工厂);硫代硫酸钠、六水合硫酸亚铁铵、硫酸、氢氧化钠(广州市化学试剂厂)。

1.2 分析方法

实验中 SS 测定采用重量法,余氯测定采用 4500Cl F DPD/FAS 滴定法,NH₄⁺-N 采用纳氏试剂分光光度法,大肠菌群采用滤膜法。以上测定均采用文献[13]中的标准方法。pH 采用 DELTA 320pH 计测定;DOC 采用 TOC 分析仪(TOC-VCPh,岛津)测定。

1.3 试验方法

投加某一浓度次氯酸钠溶液到 1 000 mL 水样

进行消毒,从投加消毒剂始,在 0、10、25、55、85、120、180、240、330、450、550 min,移取 10 mL 消毒后水样到已加有硫代硫酸钠溶液的小试管内终止消毒,该水样待进一步检测大肠菌群用,另取 10 mL 消毒后水样滴定余氯。

2 结果与讨论

2.1 余氯拟合及 c_Rt 计算

2.1.1 余氯衰减拟合

根据大量试验对比筛选,本试验中余氯衰减均采用平行一级反应模型拟合^[6,14]。平行一级模型能够准确表征氯在污水中衰减的二段反应过程,其数学模型如下:

$$c_R t = c_0 [x e^{-k_1 t} + (1 - x) e^{-k_2 t}] \tag{1}$$

式中,x 是快速反应部分的氯占总氯投加量的比,c₀

为余氯的初始浓度, mg/L, 总余氯量 $c_R t$ 则相当于这两部分的余氯量总和, mg/L; k_1 、 k_2 为快速反应和慢速反应的速率常数, min^{-1} , 且 $k_1 > k_2$; t 为接触时间, min. $c_R t$ 值的定义见 2.1.2, 模型参数与实际中氯衰减过程相符. 用 Origin 软件拟合及积分式 (2) 得到 $c_R t$ 值:

$$c_R t = \int_0^t [A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + A_2 \cdot \exp(-x/t_2)] \cdot x \, dx \quad (2)$$

式中 A_1 、 A_2 、 t_1^{-1} 、 t_2^{-1} 为 4 个可调参数. A_1 为快速反应消耗的氯在总需氯量中的比例; A_2 为慢速反应消耗的氯在总需氯量中的比例, 且 $A_1 + A_2 = 1$; t_1^{-1} 表示快速反应速度, min^{-1} ; t_2^{-1} 表示慢速反应速度, min^{-1} , 且 $t_1^{-1} > t_2^{-1}$; $A_1 c_0$ 、 $A_2 c_0$ 为快速、慢速反应消耗的氯, mg/L.

实验水样 SS 浓度分别为: 6.13、10.03、17.93、26.11、34.60、42.44、55.36、84.67 mg/L, 氯初始投量均为 8 mg/L, 将各 SS 的实验数据进行余氯衰减拟合. 结果发现, 污水中氯衰减过程包括快速反应区和慢速反应区. 不同 SS 浓度下, 氯衰减曲线都呈现出先快后慢, 最后趋于稳定的规律. SS 浓度越大, 余氯衰减越快, 且同一反应时间消耗量越多. 这是由于 SS 浓度增加, 还原性成分相应增加, 大肠杆菌浓度升高, 需氯量大. 反应初期, 氯主要灭活自由分散微生物, 氧化还原性物质, 反应速度较快. 反应后期, 因有颗粒物的保护作用, 菌群不能快速有效灭活, 氯衰减速度缓慢.

2.1.2 $c_R t$ 值的计算

$c_R t$ 值是消毒系统的主要设计参数, 其中 c_R 代表余氯浓度, 以 mg/L 计; t 代表接触时间, 以 min 计; 两者的积 $c_R t$ 值表示消毒过程的有效性. $c_R t$ 的几何意义是消毒一段时间后, c 余氯轴、 t 时间轴、氯衰减曲线与 c_R 线所围成的阴影部分面积 (如图 1), $c_R t$ 单位为 $\text{min} \cdot \text{mg/L}$.

$c_R t$ 值求解公式见公式 (2). 利用 Origin 软件, 对实验数据进行拟合, 得出相应的参数 A_1 、 A_2 、 t_1^{-1} 、 t_2^{-1} 和 x 值, 就可以求出任意接触反应时间的 $c_R t$ 值.

图 2 为不同 SS 浓度污水的氯消毒动力学曲线. 各时间点 $c_R t$ 值采用平行一级反应模型公式 (1) 及 (2) 计算, 纵坐标采用大肠菌对数去除率对数值 $\lg(N/N_0)$ 以消除源水大肠杆菌浓度差异. SS 越大, 氯消耗速度越快. 部分曲线因一定时间后余氯为 0, 无法计算 $c_R t$ 值.

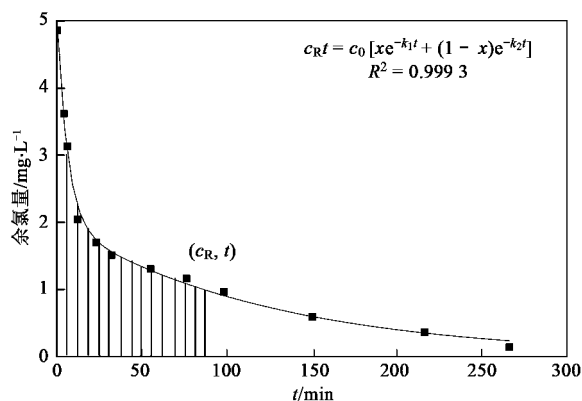


图 1 $c_R t$ 计算

Fig. 1 Calculation of $c_R t$

从图 2 可以看出, 消毒曲线在 $c_R t$ 增加到一定数值后偏离对数直线, 表明试验所取 SS 浓度范围内的污水消毒过程中均存在拖尾现象. SS 浓度对消毒效果有明显影响, SS 浓度越低, 消毒速度越快, 大肠杆菌灭活率越高. 随着 SS 浓度的增大, 消毒速度放缓, 且拖尾区灭活率下降. SS 浓度增加, 水中大肠杆菌浓度相应提高, 导致相同氯投量下灭活速度下降. 另外, SS 浓度升高对微生物的保护作用增强, 使得拖尾区灭活率降低显著.

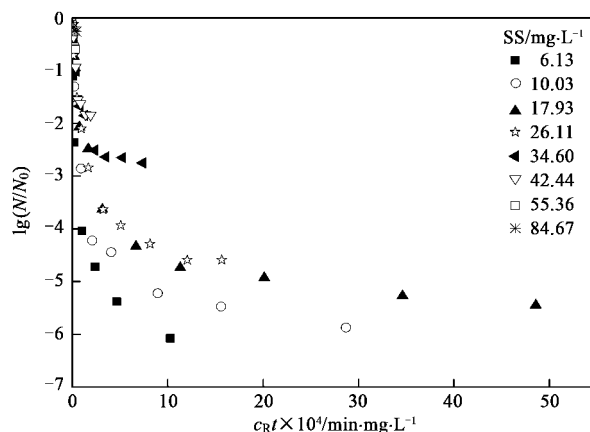


图 2 氯消毒动力学曲线

Fig. 2 Kinetic disinfection curves of chlorination

2.2 一级动力学曲线拟合

2.2.1 氯消毒过程模拟

典型的污水氯消毒动力学曲线如图 3 所示^[15]. 对污水消毒动力学进行拟合, 滞后效应和颗粒保护效应都必须考虑. 污水中含有较多还原性物质时, 一部分氯消毒剂被还原性物质消耗而没有发挥灭活作用. 消毒出现“滞后”现象, 动力学曲线可能会出现肩形区, 在此区域内投加消毒剂后微生物数量减少

不明显. 氯投量超过某一限值后, 随氯投量的增加, 微生物数量呈对数直线下降, 即进入一级反应区. 此区域内氯主要灭活分散的微生物. 随着消毒时间延长, 悬浮颗粒的保护效应趋于明显. 悬浮颗粒或者菌胶团主要会阻碍氯扩散到微生物体表面, 从而降低消毒效果. 通常认为, 颗粒物内部有大量大孔和微孔, 大肠菌群被包裹在这些孔径网路中. 氯以径向扩散方式渗透到这些孔径中^[16], 投量高时 HOCl 分子渗透到颗粒内部的几率增加, 提高了灭活大肠菌群的可能性.

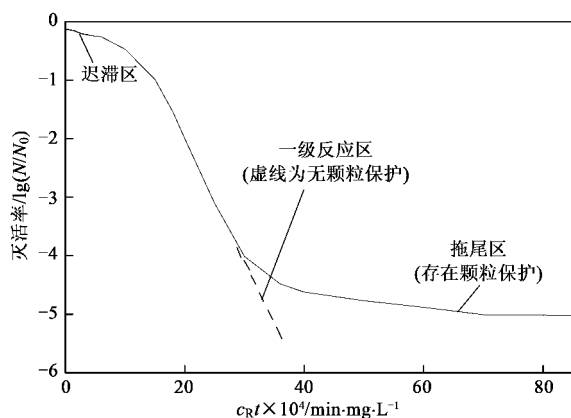


图3 典型污水氯消毒曲线

Fig. 3 Typical disinfection curve of chlorination

20 世纪 70 年代早期, Collins 等^[15,17]对多种废水进行了大量的消毒试验, 获得一级处理出水加氯消毒的经验方程, 大肠菌有机体的去除率在双对数纸上绘出遵从直线关系:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0.23c_R t)^3} \quad (3)$$

Collins 方程式一定程度上反映了拖尾效应.

由 Selleck 等^[18]提出及 White 修订^[19], 得出 Collins 对二级出水消毒原型公式的改进式, 对滞后和拖尾效应均有表现, 其公式为:

$$\frac{N}{N_0} = 1 \quad (c_R t < b) \quad (4)$$

$$\frac{N}{N_0} = [(c_R t)/b]^{-n} \quad (c_R t > b) \quad (5)$$

$$-\lg(N/N_0) = n[\lg(c_R t) - \lg b] \quad (6)$$

式中, c_R 为在 t 时间余氯; t 为接触时间; n 为灭活曲线的斜率; b 为 x 轴上的截距.

用式(5)对图 2 中曲线进行双对数回归拟合, 结果见图 4. 可以看出, 曲线在 x 轴的截距为 $\lg b$, $\lg b$ 值反映了滞后效应的强弱^[10]. 曲线斜率 n 的数值大小反映了消毒速率的快慢及其拖尾程度, 斜率 n 数

值越大其达到同一消毒对数级的速率越快, 进入拖尾区的界限越明显, 拖尾现象越小. 各 SS 浓度消毒曲线进行 $\lg(c_R t) - \lg(N/N_0)$ 拟合后的 $\lg b > 0$, 说明有滞后效应存在. 由斜率绝对值可知, 随着 SS 浓度的变大, 斜率逐步降低, 说明消毒速率随 SS 增加而下降, 且拖尾现象趋于严重.

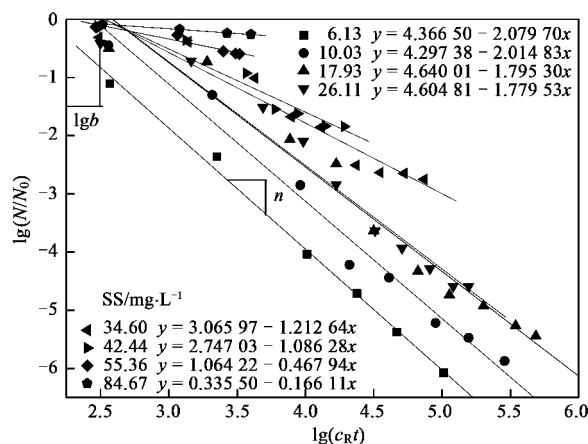


图4 消毒动力学曲线双对数拟合

Fig. 4 The lg-lg analysis of kinetic disinfection curves for chlorination

为清楚显示各常数与 SS 的关系, 将拟合曲线的斜率 n 、 $\lg b$ 对 SS 浓度做图, 结果见图 5. 初期 $\lg b$ 随着 SS 浓度的增大而小幅升高, 表明滞后现象有所加强. 当 SS 浓度达到 26.11 mg/L 后, $\lg b$ 值随 SS 的增大而略微降低. 这可能是由于 SS 浓度过大时, 氯消毒剂消耗快且颗粒物的包裹作用, 使得灭活率、灭活速率同时下降, 颗粒物对其包裹作用掩盖了滞后程度. 总体来说, SS 浓度变化对滞后现象影响不大. 斜率 n 随 SS 浓度升高而逐步下降, 存在较明显的相关关系, 说明消毒速度减慢或者拖尾程度加大. 当 SS 浓度从 6 mg/L 提高至 85 mg/L, n 值从 2 下降到 0.16, 说明消毒速度下降近 10 倍. 这与图 2 中反映现象一致. 即随 SS 浓度升高, 一级反应速度缓慢, 拖尾区起始范围变宽. 因此, 采用 Selleck 及 White 消毒模型拟合, 能够较好地反映消毒滞后效应和拖尾效应. 从图 5 可以推断, SS 浓度可能与一级反应区和拖尾区界限, 即拖尾区起始点存在一定相关关系. n 是双对数回归曲线斜率, 其数值大小同时代表了一级反应速度和拖尾程度两类信息, n 值越大一级反应速率越快、拖尾程度越低. 但 n 值并不能准确描述消毒曲线拖尾区起始点. 工程实践中, 一级反应区与拖尾区界限具有重要的实用意义. 如能了解某一氯投量下, 拖尾区起始时间与灭活率, 就可以通过精确调控反应时间, 达到准确掌握出水灭活率并控制

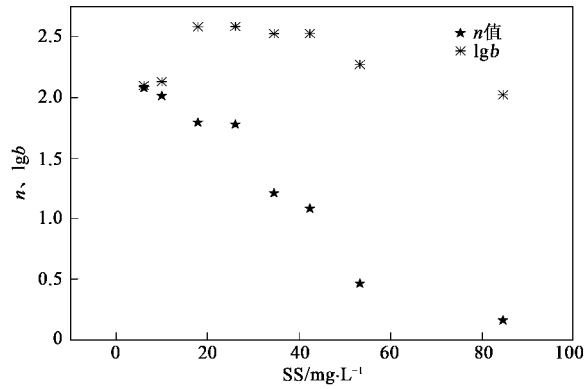


图5 滞后、拖尾程度与SS的关系

Fig.5 Variation of lag and tailing extent as the function of SS

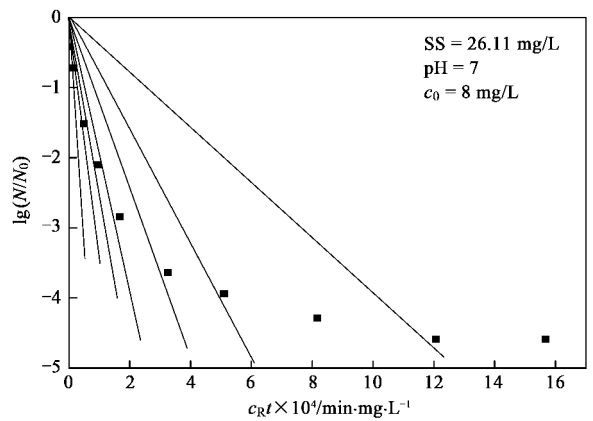


图6 消毒动力学分段拟合

Fig.6 Segmental modeling of disinfection curves of chlorination

运行成本的目的。

2.2.2 SS与拖尾起始点的数学统计法

为考察SS与拖尾区的关系及找出拖尾起始点,采用多次拟合和统计结合的方法.对图2不同SS浓度条件下,消毒曲线分别分段进行直线拟合,求不同阶段的斜率 K 值和拟合度 R^2 .如以图6中 $SS = 26.11 \text{ mg/L}$ 消毒曲线为例,曲线上前2个点生成一条线,该直线斜率 $K_1 = 30.08$ 、 $R_1^2 = 1$,然后再以前3个点拟合生成一条新直线,斜率 $K_2 = 11.08$ 、 $R_2^2 =$

0.818,依次类推得 K_3 、 $K_4 \dots\dots$,结果如表3所示.

由于不同的SS浓度所对应的 $c_R t$ 值消耗的不一样,即消毒一级反应的速率不一样,因此为了更好地表征拖尾起始点,表3中用时间代替 $c_R t$ 值以便找出拖尾区域.当 R^2 值发生较大变化时,说明曲线开始脱离一级反应区,拖尾区开始,因此选择该点作为不同SS浓度条件下的拖尾区起始点,见表3中框线部分所示.

表3 消毒动力学曲线分段拟合直线的 $K(10^{-4})$ 与 R^2

Table 3 $K(10^{-4})$ and R^2 obtained by segmental modeling of disinfection curves

SS /mg · L ⁻¹	t/min										
	0	10	25	55	85	120	180	240	330	450	550
6.13	R^2		0.82	0.67	0.50	0.33	0.01				
	K	30.08	11.04	4.26	2.33	1.44	0.77				
10.03	R^2		0.95	0.89	0.86	0.64	0.36	0.16	0.10		
	K		12.38	6.44	3.28	2.22	1.34	0.75	0.47	0.28	
17.91	R^2		0.55	0.78	0.86	0.89	0.69	0.55	0.28	0.05	0.06
	K		13.74	4.18	2.78	1.61	1.27	0.79	0.54	0.33	0.21
26.11	R^2		0.749	0.87	0.86	0.86	0.75	0.64	0.48	0.47	0.43
	K		13.18	5.27	3.28	2.42	1.91	1.33	0.98	0.70	0.52
34.60	R^2		0.42	0.89	0.96	0.91	0.78	0.65	0.46	0.29	
	K		10.10	3.16	2.45	2.21	1.78	1.29	0.96	0.69	0.52
42.44	R^2		0.95	0.95	0.98	0.90	0.80	0.63	0.64		
	K		4.67	2.79	2.08	1.97	1.90	1.55	1.25	0.98	
55.36	R^2		0.90	0.97	0.97	0.96					
	K		4.42	2.45	2.24	2.08	1.99				
84.67	R^2		0.92	0.97	0.90						
	K		3.93	2.36	2.12	1.72					

将表3数据相对SS浓度做图,见图7.可以看出,随着SS浓度从6.13 mg/L逐渐增大到84.67 mg/L,拖尾区起始点的对数灭活率从6.08降到0.27,由于二级出水SS要求为<30 mg/L,再研究SS>55.36 mg/L的情况已无实际意义.

值得注意的是,SS浓度在10.03~55.36 mg/L区间内时,SS浓度与拖尾区起始点 $\lg(N/N_0)$ 线性相关($R^2=0.99$).SS浓度>55.36 mg/L时,其灭活率低于一个对数级,相关性变差.这一现象很有意义,大多数城市二级出水的SS浓度都在这个范围,

此结果说明控制 SS 浓度可有效降低拖尾程度。

另外,SS 浓度与拖尾区开始时间也具有一定的线性相关($R^2 = 0.975\ 97$)。提高 SS 浓度出现拖尾起始点的时间由 330 min 降低到 55 min,即随着 SS 浓度的增大,拖尾区起始点提前,曲线越早脱离一级反应区。消毒前有效去除 SS 不仅能够提高拖尾区灭活率,也可能提供消毒效率,降低消毒池的投资和运行费用。

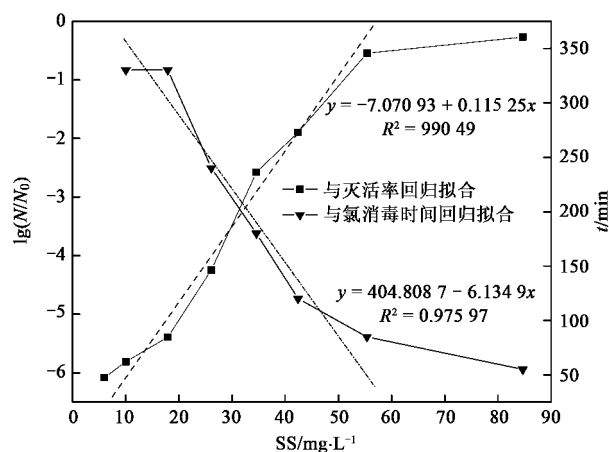


图 7 SS 浓度与拖尾区起始点的关系

Fig. 7 SS vs starting point of tailing region

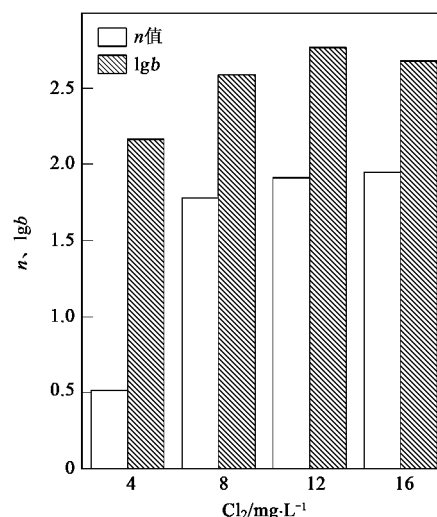
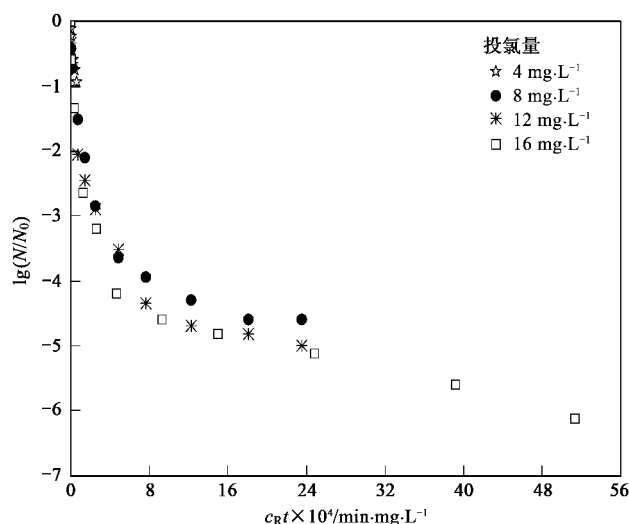


图 8 不同氯投量下的消毒曲线

Fig. 8 Disinfection curves at different chlorine dosage

度克服悬浮颗粒的保护作用,但对于颗粒物包裹作用较严重的病菌,仍然不能达到较好的灭活。

2.3.2 pH 对氯消毒拖尾的影响

氯初始投加量 8 mg/L, SS = 26.11 mg/L, 不同 pH 条件下的氯消毒动力学曲线见图 9。可以看出,

2.3 水质及工艺参数对拖尾的影响

影响消毒效果的氯投量对不同类型水质有其最适值且都能提高灭菌率^[10,20], pH 是平衡 HOCl 和 OCl⁻ 的重要因素^[8,10], 控制适宜的 pH 能有效提高消毒效果。因此,研究了投量、pH 控制氯消毒拖尾的影响,结果分别如图 8 和图 9 所示,并给出了控制消毒拖尾的优化条件。

2.3.1 投量对氯消毒拖尾的影响

图 8 为氯投量 4、8、12、16 mg/L 时消毒动力学曲线对比。并利用公式(5)及(6)对各曲线进行双对数回归分析斜率 n 与 $\lg b$ 。

从图 8 可知,不同浓度消毒剂的消毒曲线变化趋势一致,即随着时间的变化,消毒前一段时间消毒曲线成直线,随后慢慢偏离直线进入拖尾区。随着氯(Cl_2)投量的增加,拖尾现象逐步降低。截距 $\lg b$ 的大小反映了滞后效应,由图 8 可看出, $\lg b$ 变化虽随着投量的提高而小幅升高,说明提高氯投量对滞后效应有一定影响,但并不显著。可能是高投量氯增加了初期与还原性物质反应的消耗,稍微扩大了滞后效应。斜率 n 随投量增加显著增加,但在氯投量 > 8 mg/L 后,斜率增加速度变缓。继续提高氯投量至 16 mg/L,斜率增加不多。说明提高氯投量能够一定程

pH 对氯消毒曲线有明显影响,随着 pH 的提高,消毒曲线的一级反应速率降低,拖尾现象趋于严重。这是由于 pH 降低,次氯酸氧化还原电位升高,消毒作用增强。另外,氯在水中水解后的离子分配受 pH 影响较大,弱酸性条件下,HOCl 占较大比例,HOCl 更

易于接近负电荷的微生物,有利于消毒^[21].从双对数回归分析可知, $\lg b$ 值随 pH 增大而提高,滞后现象区域明显,说明次氯酸根 OCl^- 更易被还原性物质消耗而加大了消毒滞后效应. pH 越大, n 值越小,其灭活速率和灭活率都下降,拖尾程度加剧,这主要是

由于 HOCl 比例下降,消毒效率降低.另外,悬浮颗粒表面带负电,也不利于次氯酸根接触及发生径向扩散.在生产过程中,适当的 pH 有利于控制消毒曲线的拖尾现象,降低 pH 在一定程度上可以减弱拖尾程度.

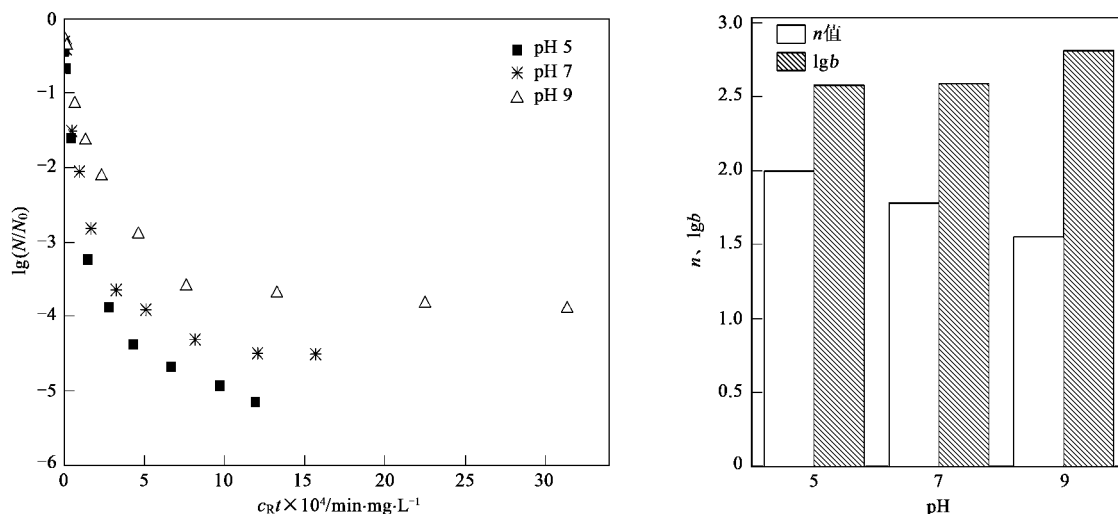


图9 不同 pH 氯消毒动力学曲线

Fig.9 Kinetic disinfection curves at various pH

3 结论

(1) 悬浮颗粒浓度与二级出水氯消毒“拖尾”现象直接相关,SS 在 6 ~ 85 mg/L 范围内浓度越大,拖尾区出现越早,灭活率越低.双对数回归法能够部分反映二级出水氯消毒滞后与拖尾效应,SS 浓度与一级灭活速度线性相关,SS 从 6 mg/L 升高至 85 mg/L,速度降低约 10 倍.但 SS 变化对滞后现象影响不大.

(2) SS 浓度与拖尾区起始点大肠菌群对数灭活率呈正相关关系,且在 10 ~ 50 mg/L 区间内有良好的线性 ($R^2 = 0.99$). SS 浓度与拖尾区开始时间也具有一定的线性相关 ($R^2 = 0.975\ 97$).提高 SS 浓度出现拖尾起始点的时间由 330 min 降低到 55 min,即随着 SS 浓度的增大,拖尾区起始点提前,曲线越早脱离一级反应区.

(3) 有效去除 SS 不仅能够提高拖尾区灭活率,也可以提高消毒效率,降低消毒池的投资和运行费用.提高氯投量及降低 pH 值均能在一定程度上提高“拖尾”区灭活率,降低拖尾程度.

参考文献:

[1] Cantwell R E, Hofmann R. Inactivation of indigenous coliform bacteria in unfiltered surface water by ultraviolet light [J]. Water

Res, 2008, **42**(10-11): 2729-2735.

- [2] Carson E, Chevretils J R, G, Barbeau B, *et al.* Impact of microparticles on UV disinfection of indigenous aerobic spores [J]. Water Res, 2007, **41**(19): 4546-4556.
- [3] Emerick R W, Loge F J, Ginn T, *et al.* Modeling the inactivation of particle-associated coliform bacteria [J]. Water Environ Res, 2000, **72**(4): 432-438.
- [4] Jolis D, Lam C, Pitt P. Particle effects on ultraviolet disinfection of coliform bacteria in recycled water [J]. Water Environ Res, 2001, **73**(2): 233-236.
- [5] Örmeci B, Linden K G. Comparison of UV and chlorine inactivation of particle and non-particle associated coliforms [J]. Water Sci Technol, 2002, **2**(5-6): 403-410.
- [6] Emerick R W, Loge F J, Ginn T, *et al.* Modeling the inactivation of particle-associated coliform bacteria [J]. Water Environ Res, 2000, **72**(4): 432-438.
- [7] Clark R M, Sivaganesan M. Predicting chlorine residuals in drinking water second order model [J]. J Water Res Pl-Asce, 2002, **128**(2): 152-161.
- [8] Dietrich J P, Basagaoglu H, Loge F J, *et al.* Preliminary assessment of transport processes influencing the penetration of chlorine into wastewater particles and the subsequent inactivation of particle-associated organisms [J]. Water Res, 2003, **37**(2): 139-149.
- [9] Bohrerova Z, Linden K G. Ultraviolet and chlorine disinfection of Mycobacterium in wastewater: effect of aggregation [J]. Water Environ Res, 2006, **78**(6): 565-571.
- [10] Tchobaniglous G, Burton F L, Stensel H D. Wastewater

- Engineering Treatment and Reuse [M]. (4th edition). New York: McGraw-Hill Inc, 2004. 1223-1254.
- [11] Hipsey M R. *In situ* evidence for the association of total coliforms and escherichia coli with suspended inorganic particles in an Australian reservoir [J]. Water Air Soil Pollut, 2006, **17**(2): 35-53.
- [12] Gideon P, Winwarda L M, Averyb T, *et al.* Chlorine disinfection of grey water for reuse: Effect of organics and particles [J]. Water Res, 2008, **42**(1-2): 483-491.
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [14] Haas C N, Karra S B. Kinetics of wastewater chlorine demand exertion [J]. J Water Pollut Control Fed, 1984, **56**(2): 170-173.
- [15] Collins H F, Selleck R E. Process kinetics of wastewater chlorination [R]. University of California Berkeley CA: Sanitary Engineering Research Laboratory, 1972. 1-12.
- [16] Borst M, Selvakumar A. Particle-associated microorganisms in storm water runoff [J]. Water Res, 2003, **37**(6)215-223.
- [17] Collins H F. Effects of initial mixing and residence time distribution on the efficiency of the wastewater chlorination Process [R]. Berkeley and Los Angeles CA: California State Department of Health Annual Symposium, 1970. 22-28.
- [18] Selleck R E, Saunier B M, Collins H F. Kinetics of bacterial deactivation with chlorine [J]. J Environ Eng Divis, 1978, **104**(99):1197-1212.
- [19] White G C. Handbook of chlorination and alternative disinfectants [M]. (4th edition). New York: A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc, 1999. 83-95.
- [20] Watson H E. A note on the variation of the rate of disinfection with change in the concentration of the disinfection [J]. J Hyg (British), 1908, **8**(2):121-126.
- [21] 李建政, 任南琪. 环境工程微生物学 [M]. 北京:化学工业出版社, 2004. 240-241.