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 μm 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,Email: 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	рН	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 级出水,该厂 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 a	and E.	coli	of	water	samples	with	various	\mathbf{SS}	concentration
---------	-------	--------	------	----	-------	---------	------	---------	---------------	---------------

项目	$SS/mg \cdot L^{-1}$									
	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1000 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:

 $c_{R}t = c_{0} [xe^{-k_{1}t} + (1 - x) e^{-k_{2}t}]$ (1) 式中 x 是快速反应部分的氯占总氯投加量的比 c_{0} (2)

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:

$$c_{\mathrm{R}}t = \int_{0}^{1} c_{0} \left[A_{1} \cdot \exp\left(-\frac{x}{t_{1}}\right) + A_{2} \cdot \exp\left(-\frac{x}{t_{2}}\right)\right] \cdot x \, dx$$

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 $t_1^{-1} > t_2^{-1}$; $A_1c_0 \ A_2c_0$ 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_Rt值的计算

 $c_{\rm R}t$ 值是消毒系统的主要设计参数,其中 $c_{\rm R}$ 代 表余氯浓度,以mg/L计;t代表接触时间,以min计; 两者的积 $c_{\rm R}t$ 值表示消毒过程的有效性. $c_{\rm R}t$ 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 $c_{\rm R}$ 线所围成的阴影部分面积(如图 1), $c_{\rm R}t$ 单位为min•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 $c_{\rm R}t$ 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 $c_{\rm R}t$ 值.



从图 2 可以看出,消毒曲线在 c_Rt 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.





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 HOCI 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:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{\left(1 + 0.23c_{\rm R}t\right)^3}$$
(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:

$$\frac{N}{N_0} = 1 \quad (c_{\rm R}t < b) \tag{4}$$

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

 $- lg(N/N_0) = n [lg(c_R t) - lgb]$ (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 lgb, lgb 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 $lg(c_Rt) + lg(N/N_0)$ 拟合后的 lgb > 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、lgb 对 SS 浓度做图,结果见图 5. 初期 lgb 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,lgb 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





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

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 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 $K_2 = 11.08 \ R_2^2 =$



图 6 消毒动力学分段拟合 Fig. 6 Segmental modeling of disinfection curves of chlorination

0.818, 依次类推得 K₃、K₄……, 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 $K(10^{-4}) \subseteq R^2$ Table 3 $K(10^{-4})$ and R^2 obtained by segmental modeling of disinfection curves

SS						t/min					
/mg • L ⁻¹	0	10	25	55	85	120	180	240	330	450	550
$6.13 \qquad \begin{array}{c} R^2 \\ K \end{array}$	R^2	20.08	0.82	0.67	0.50	0.33	0.01				
	50.08	11.04	4.26	2.33	1.44	0.77					
10.03 $\frac{R^2}{K}$	12 29	0.95	0.89	0.86	0.64	0.36	0.16	0.10			
	12. 56	6.44	3.28	2.22	1.34	0.75	0.47	0.28			
17 01	R^2	12 74	0.55	0.78	0.86	0.89	0.69	0.55	0.28	0.05	0.06
17.91 K	15.74	4.18	2.78	1.61	1.27	0.79	0.54	0.33	0.21	0.16	
$26.11 \qquad \begin{array}{c} R^2 \\ K \end{array}$	12 18	0.749	0.87	0.86	0.86	0.75	0.64	0.48	0.47	0.43	
	15.16	5.27	3.28	2.42	1.91	1.33	0. 98	0.70	0.52	0.37	
$34.60 \qquad \begin{array}{c} R^2 \\ K \end{array}$	10 10	0.42	0.89	0.96	0.91	0.78	0.65	0.46	0. 29		
	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			
42.44 K	4.07	2.79	2.08	1.97	1.90	1.55	1.25	0.98			
55 26	R^2	4 42	0.90	0.97	0.97	0.96					
55.50 K	Κ	4.42	2.45	2.24	2.08	1.99					
84. 67	R^2	2 02	0.92	0.97	0.90						
	K	5. 75	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

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⁻¹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 lgb.

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 (Cl₂)投量的增加,拖尾现象逐步降低.截距 lgb 的 大小反映了滞后效应,由图 8 可看出,lgb 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



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,

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,HOCI占较大比例,HOCI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 HOC1 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 $10 \sim 50 \text{ mg/L}$ 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 , Chevrefils 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 stiu 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.