

氨氮浓度对次氯酸钠消毒中水的影响

祝明¹ 杨雅雯² 赵燕¹ 朱百泉¹ 李佳¹

(1. 中国肉类食品综合研究中心, 北京 100068; 2. 北京市劳动保护科学研究所, 北京 100054)

摘要 研究了氨氮浓度对次氯酸钠消毒中水的影响, 讨论了中水氨氮浓度、氯胺浓度、总余氯浓度、消毒接触时间和总大肠菌群指标的变化关系。结果表明, 氨氮随消毒接触时间呈先降低再升高的趋势, 中水氨氮浓度越高, 其变化幅度越小, 反之, 则变化幅度较大; 氯胺浓度随消毒接触时间的延长先升高再降低, 而总余氯量则逐渐降低, 并有一定的持续消毒作用; 此外, 总余氯随次氯酸钠投加量的增加呈先升高后降低再逐渐升高的趋势, 整个反应过程符合折点加氯消毒理论; 当次氯酸钠投加量与氨氮的比值(以后简称 Cl/N)为 25/1 时, 氨氮消耗掉的次氯酸钠量最多, 生成的总余氯量最少; 当 Cl/N 比大于 25/1 时, 消毒后中水氨氮浓度为零, 反之, 则随 Cl/N 比升高逐渐降低; 而当氨氮浓度相同时, 中水消毒达标的主要影响因素是水中总大肠菌群的数量。

关键词 氨氮 次氯酸钠 消毒 中水

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)12-2793-04

Effect of ammonia nitrogen concentration on sodium hypochlorite disinfection of reclaimed water

Zhu Ming¹ Yang Yawen² Zhao Yan¹ Zhu Baiquan¹ Li Jia¹

(1. China Meat Research Centre, Beijing 100068, China; 2. Beijing Municipal Institute of Labor Protection, Beijing 100054, China)

Abstract The effect of ammonia nitrogen on the disinfection of reclaimed water with using sodium hypochlorite as the disinfectant was studied. Other factors such as chloramine concentration, total chlorine concentration, reaction time were also considered. The results showed that the ammonia nitrogen concentration went up at the beginning, and then dropped. The higher initial ammonia nitrogen concentration, the lower its variation was. And the lower initial concentration, the higher variation was. And the concentration of chloramine went up at the beginning and then dropped till the end, and the chloramine had continual disinfection effect. The whole process was in accordance with break point chlorination disinfection theory. When the ratio of chlorine towards nitrogen was 25/1, ammonia nitrogen consumed the most sodium hypochlorite, and the total chlorine concentration was the lowest. When the ratio was higher than 25/1, the ammonia nitrogen concentration was under the detection limit. When the ratio was lower than 25/1, the ammonia nitrogen concentration decreased as the Cl/N increased. Under the same ammonia nitrogen concentration, the number of total coliforms was the key factor for the reclaimed water to meet disinfection standard.

Key words ammonia nitrogen; sodium hypochlorite; disinfection; reclaimed water

中水经处理后仍存在一定量的氨氮, 多以 NH_4^+ 或 NH_3 形式存在, 以氯作为消毒剂消毒时, 氯消毒剂可与水中氨或铵离子发生反应生产氯胺^[1-5], 该反应取决于 pH、温度、接触时间, 以及氯氨比。在大多数情况下, 占优势的 2 种化合物是一氯胺 (NH_2Cl) 和二氯胺 (NHCl_2), 在氯氨比达到 2.0 时, 出现的三氯化氮数量可忽略不计。氯胺也起消毒剂作用, 不过作用缓慢。

氨氮与水中的消毒剂发生反应^[6,7]将直接影响消毒剂投加量和灭菌效果。本文以中水为研究对象, 研究氨氮浓度对次氯酸钠消毒中水的影响, 掌握氨氮与次氯酸钠消毒剂的关系。

1 实验部分

1.1 实验用水

中水水质变化较大, 与中水水源、处理工艺、操作运行管理等密切相关^[8,9]。为保证实验结果准确, 实验用水取自北京市高碑店污水处理厂砂滤池

基金项目: 北京市 2010 水务财政专项资金类项目 (PXM2010-035219-105486)

收稿日期: 2010-08-03; 修订日期: 2010-09-07

作者简介: 祝明 (1979~), 女, 硕士, 工程师, 主要从事水处理研究工作。E-mail: cmrcen@126.com

出水,水质氨氮浓度 0~5 mg/L、COD 15~50 mg/L、BOD₅ 0~10 mg/L、浊度 1~5 NTU。

1.2 实验方法

向水样中投加一定量的次氯酸钠,监测氨氮、氯胺、总余氯和总大肠菌群等指标,研究各指标之间的相互影响关系,以及随反应时间的变化趋势。

1.3 分析项目与方法

实验中分析项目包括氨氮、氯胺、总余氯和总大肠菌群等指标,分析方法按照国家标准进行^[10]。

2 结果与讨论

2.1 氨氮、氯胺随消毒接触时间的变化关系

向水样中投加一定剂量次氯酸钠消毒剂,水中氨氮、一氯胺、二氯胺和总余氯浓度随接触时间的变化规律见图1。分别选择不同的水样及消毒剂投加量,氨氮随接触时间的变化规律见图2。

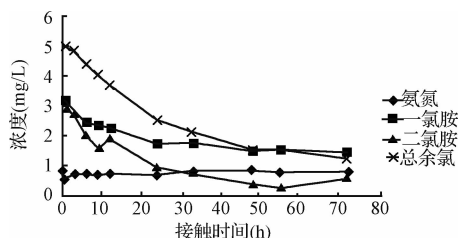


图1 氨氮、氯胺随消毒接触时间的变化

Fig. 1 Change of ammonia nitrogen and chloramine with contact time of disinfection

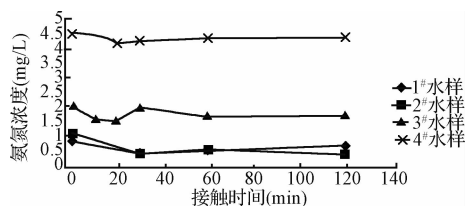


图2 氨氮浓度随消毒接触时间的变化

Fig. 2 Change of ammonia nitrogen concentration with contact time of disinfection

由图1和图2可看出,加入次氯酸钠后,氨氮与次氯酸钠迅速发生反应,生成一氯胺和二氯胺,氨氮浓度降低。随接触反应时间的延长,氨氮呈先降低再升高的趋势,一氯胺和二氯胺呈先升高再降低的趋势,总余氯呈持续下降的趋势;当水中氨氮浓度较高时,投加一定量消毒剂,氨氮浓度变化幅度较小;当水中氨氮浓度较低时,投加次氯酸钠后氨氮浓度变化幅度较大,且在加入消毒剂 30 min 时,水中氨氮浓度降至最低,随后氨氮逐渐增加,在反应时间超过 3 h 后,水中氨氮浓度基本趋于稳定。

分析原因,由于氨氮与次氯酸钠消毒剂之间发生反应生成氯胺,氨氮浓度迅速降低,氯胺浓度迅速升高;随着水中消毒剂量的消耗,反应式向逆方向进行,氯胺会分解重新生成氨氮和次氯酸,氨氮逐渐升高,氯胺逐渐降低;随着水中还原性物质对次氯酸的消耗,反应不断向逆反应方向进行,氨氮浓度逐渐升高并趋于平稳,氯胺浓度逐渐降低也趋于平稳。当氨氮浓度较低时,氨氮与次氯酸钠反应完全,上述过程较为明显;当氨氮浓度较高时,参与次氯酸钠反应的氨氮较少,因此反应不明显。

2.2 总余氯随氨氮浓度的变化关系

取不同氨氮浓度的中水,投加相同剂量的消毒剂 12 mg/L,接触反应 30 min 时,监测中水中的总余氯量,总余氯量随氨氮浓度的变化规律见图3。

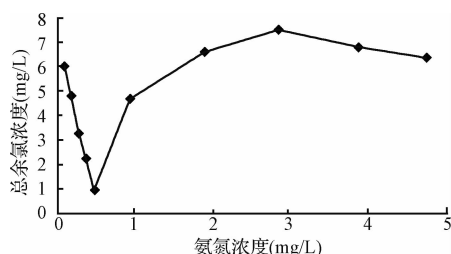


图3 总余氯随氨氮浓度的变化

Fig. 3 Change of total chlorine concentration with ammonia nitrogen concentration

从图3可看出,原水中氨氮浓度变化直接影响消毒后的总余氯含量,且总余氯浓度变化与氨氮之间不呈线性关系。总余氯随氨氮浓度的增加呈先降低,再升高趋势。

分析其原因:氨氮浓度低,次氯酸钠投加量与氨氮的比值(Cl/N)较高,少量次氯酸钠与氨氮发生完全反应,这部分氯被还原,氨氮被全部氧化,其余大部分次氯酸钠水解产生次氯酸,总余氯较高;随着氨氮的增加,Cl/N 比逐渐降低,参与反应被还原的氯越来越多,水解产生的次氯酸越来越少,总余氯逐渐降低;当氨氮增加到一定值时,Cl/N 比降至 25/1,基本全部次氯酸钠都参与反应,被还原,因此总余氯达到最低点;随后,当氨氮继续增加时,Cl/N 比进一步降低,氨氮不能被氯全部氧化,部分未氧化氨氮与次氯酸钠发生反应生产氯胺,氯胺是总余氯的一部分,由于参与氯胺反应的氨氮越来越多,因此总余氯逐渐升高。

2.3 消毒前后水中氨氮浓度随 Cl/N 比的变化关系

取不同氨氮浓度的中水,投加不同剂量的消毒剂,接触反应 30 min 时,监测水中氨氮浓度变化,详细数据见表1。

表 1 消毒前后氨氮浓度变化情况

Table 1 Concentration changes of ammonia nitrogen before and after disinfection					
实验组数	消毒剂投加量(mg/L)	消毒前氨氮浓度(mg/L)	消毒后氨氮浓度(mg/L)	氨氮去除量(mg/L)	氨氮去除率(%)
1	8	0.82	0.48	0.34	41.46
2	10	0.26	0	0.26	100
3	12	0.198	0	0.198	100
4	15	1.04	0.38	0.66	63.46
5	20	1.22	0.08	1.14	93.44

结合 2.2 的研究成果和表 1 中的实验数据可知,中水消毒后氨氮浓度与消毒前变化规律不一致,其变化趋势与次氯酸钠投加量无关,与 Cl/N 比变化关系密切。表 1 中第 2、3 组实验,Cl/N 比分别为 38.46 和 60.61,大于 25/1 时,消毒后中水氨氮浓度为零;第 1、4、5 组实验,Cl/N 比分别为 9.756、14.42 和 16.39,小于 25/1 时,消毒后中水氨氮浓度随 Cl/N 比升高而逐渐降低。

分析原因:当 Cl/N 比大于 25/1 时,氨氮与次氯酸钠发生完全反应,全部被氧化;当 Cl/N 比小于 25/1 时,部分氨氮被氧化,其余氨氮与次氯酸钠反应生产氯胺,氨氮与氯胺在水中形成一种平衡;Cl/N 比越小,参与反应被氧化的氨氮量越少,生成氯胺的氨氮量越多,因此水中氨氮浓度也越高。

2.4 中水折点加氯反应研究

向同一水样中投加不同剂量的消毒剂,研究接触反应 30、60、120 min 时总余氯的变化规律,见图 4。

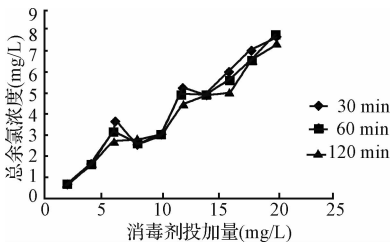


图 4 中水折点加氯消毒变化

Fig. 4 Change of disinfection of

reclaimed water by break point chlorination

从图 4 可知,接触反应 30、60、120 min 时,随消毒剂投加量的增加总余氯变化规律基本一致,呈先升高后降低再逐渐升高的趋势。整个反应过程符合折点加氯消毒理论^[2,11]。反应初期,总余氯逐渐增加,此时总余氯主要为氯胺;随着次氯酸钠投加量的继续增加,氯胺被氧化成一些不起消毒作用的化合物,总余氯逐渐降低,最后达到最低点——折点;继续增加次氯酸钠投加量时水中出现自由性余氯,使得总余氯再次逐渐升高。

2.5 总余氯、微生物指标随消毒接触时间的变化关系

取氨氮浓度相同,总大肠菌群不同的中水,投加不同剂量的消毒剂,水中总余氯浓度和总大肠菌群数随接触反应时间的变化情况见表 2。

由表 2 可见,在接触反应前 3 h 内,1[#]、2[#]、4[#]水样余氯浓度衰减较快,3[#]水样余氯浓度衰减较缓慢,这与原水水质情况及消毒剂投加量有关;接触反应 3 h 后,随着反应时间延长,衰减变化趋缓,水质总余氯浓度缓慢降低。总体变化趋势基本一致,即水中总余氯浓度随接触反应时间逐渐衰减,其衰减速率跟水质情况和消毒剂投加量有关。

中水标准(GB/T18920-2002)中规定:接触反应 30 min,水中总余氯不小于 1 mg/L,总大肠菌群不大于 3 个/L。表 2 中数据显示,接触反应 30 min 时,4 个水样总余氯浓度均大于 1 mg/L,但 3[#]、4[#]水样出现了总大肠菌群超标的现象。分析其原因:主要是与原水中总大肠菌群的数量有关,当原水中总大肠菌群在 10² 数量级时,接触反应 30 min,总余氯大于 1.0 mg/L,总大肠菌群达标;当原水中总大肠菌群超过 10³ 数量级时,接触反应 30 min,水中总余氯大于 1.0 mg/L,总大肠菌群会出现超标现象。

表 2 大肠菌群数变化情况

Table 2 Change of coliforms number

	监测时间(h)												
	0	0.5	1	2	3	6	9	12	24	33	48	55	72
1 [#] 水样总余氯(mg/L)	—	3.32	2.93	2.62	2.33	1.74	1.24	1.07	0.84	0.69	0.60	0.79	0.60
1 [#] 水样总大肠(个/L)	800	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
2 [#] 水样总余氯(mg/L)	—	3.65	3.40	3.07	2.66	2.05	1.67	1.14	1.09	0.91	0.89	0.79	0.79
2 [#] 水样总大肠(个/L)	800	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3 [#] 水样总余氯(mg/L)	—	5.04	4.96	4.91	4.86	4.40	4.03	3.72	2.55	2.11	1.59	1.49	1.24
3 [#] 水样总大肠(个/L)	4 900	80	23	33	23	2	7	2	2	2	2	2	2
4 [#] 水样总余氯(mg/L)	—	3.50	2.73	1.74	1.34	1.09	0.95	0.84	0.47	0.35	0.30	0.25	0.20
4 [#] 水样总大肠(个/L)	24 000	10	79	140	109	130	79	49	23	33	17	94	17

中水标准(GB/T 18920-2002)中规定:管网末端总余氯不小于0.2 mg/L。从表2可看出,当接触反应30 min时,总大肠菌群达标的水样,其管网末端也能达标;当原水水质中大肠菌群数含量较高时,接触反应30 min总大肠菌群数即超标的水样,其管网末端大肠菌群数也很难达到标准要求。

3 结论

(1)氨氮与次氯酸钠反应迅速,次氯酸钠被消耗,生成一氯胺和二氯胺,氨氮浓度降低。随接触时间的延长,氨氮浓度呈先降低再逐渐升高的趋势,一氯胺和二氯胺呈先升高再逐渐降低的趋势,总余氯呈持续下降的趋势;当水中氨氮浓度较高时,其氨氮浓度变化幅度较小;反之,则变化幅度较大。

(2)当Cl/N比为25/1时,由氨氮消耗掉的次氯酸钠量最多,生成的总余氯量最少;当Cl/N比逐渐小于或大于25/1时,其生成的总余氯逐渐增多。

(3)当Cl/N比大于25/1时,消毒后中水氨氮浓度为零;当Cl/N比小于25/1时,消毒后中水氨氮浓度随氯氮比升高逐渐降低。

(4)次氯酸钠消毒中水,其总余氯随消毒剂投加量增加呈先升高后降低再逐渐升高的趋势,整个反应过程符合折点加氯消毒理论。

(5)当氨氮浓度相同时,中水经消毒后能否达标主要取决于消毒前水中总大肠菌群的数量。本实验条件下,当中水消毒前总大肠菌群超过 10^3 数量级时,即使接触反应30 min总余氯达标(大于1.0 mg/L),其总大肠菌群也会出现超标现象。

(6)总余氯随消毒接触时间延长呈逐渐降低的趋势,并具有一定的持续消毒作用,即当接触反应30 min时总大肠菌群达标的水样,其管网末端也能达标。

参考文献

[1] [美]小沃尔特·J·韦伯.水质控制物理化学方法.北

京:中国建筑工业出版社,1980

[2] [美]梅特卡夫和埃迪公司.废水工程处理及回用.北京:化学工业出版社,2004

[3] Collins H. F. Effects of Initial Mixing and Residence Time Distribution on the Efficiency of the Wastewater Chlorination Process. The California State Department of Health Annual Symposium, Berkeley and Los Angeles, CA, 1970

[4] Collins H. F., Selleck R. E. Process Kinetics of Wastewater Chlorination. SERL Report 72-5, Sanitary Engineering Research Laboratory, University of California, Berkeley, CA, 1972

[5] Hart F. L. Improved hydraulic performance of chlorine contact chambers. Water Pollution Control Federation, 1979, 51 (12): 2868-2875

[6] 黄海明,肖贤明,晏波.折点氯化处理低浓度氨氮废水.水处理技术,2008,34(8):63-65

Huang Haiming, Xiao Xianming, Yan Bo. Study on opposite folded plate hybrid anaerobic reactor (OFPHAR) in treatment of sewage. Technology of Water Treatment, 2008, 34 (8): 63-65 (in Chinese)

[7] 张胜利,刘丹,曹臣.次氯酸钠氧化脱除废水中氨氮的研究.工业用水与废水,2009,40(3):23-26

Zhang Shengli, Liu Dan, Cao Chen. Removal of nitrogen-ammonia from wastewater by sodium hypochlorite oxidation. Industrial Water & Wastewater, 2009, 40(3): 23-26 (in Chinese)

[8] 梁学广.我国中水利用的现状及其对策.湖南农机,2007,(7):109-111

Liang Xueguang. Shallowly discusses the water use. Hunan Agricultural Machinery, 2007, (7): 109-111 (in Chinese)

[9] 翟苗苗,黄高平,刘永泉,等.北京市海淀区17个新建小区使用中水卫生现状调查.中国卫生监督杂志,2008,(3):52-55

[10] 国家环境总局.水和废水监测分析方法(第4版).北京:中国环境科学出版社,2002

[11] 严熙世,范瑾初.给水工程(第3版).北京:中国建筑工业出版社,1996