

声 明

本人郑重声明我所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或其他人在其它单位已申请学位或为其它用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的所有贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了致谢。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

论文作者签名：廖亮

日期：2008.6.17

关于论文使用授权的说明

本人完全了解西安建筑科技大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或者其它复制手段保存论文。

（保密的论文在论文解密后应遵守此规定）

论文作者签名：廖亮

导师签名：廖亮

日期：2008.6.17

注：请将此页附在论文首页。

给水处理中亚硝酸盐来源分析及控制

专 业: 环境工程

硕士生: 廖 亮

导 师: 黄廷林 教授

摘 要

我国地表水和地下水的氮污染严重, 饮用水中亚硝酸盐问题已成为一个值得关注的问题。我国最新的生活饮用水卫生标准中虽然首次对亚硝酸盐指标限值作出了规定, 但仅为生活饮用水水质参考指标。因此仍然有必要研究亚硝酸盐在给水处理系统中的迁移转化规律, 以保障饮水健康安全。

本文对西安市第五水厂的亚硝酸盐问题进行了调查, 对输水过程中产生的亚硝酸盐进行了来源分析, 通过模拟水厂预加氯, 试验得出了预加氯不会使亚硝酸盐氮浓度升高的结论, 并且余氯控制在一定程度能够使亚硝酸盐氮浓度保持较低水平。余氯浓度过低而不足以抑制细菌的生长, 使输水管道中存在硝化反应, 通过对输水管道末端水中亚硝酸细菌和硝酸细菌测定表明, 亚硝酸细菌的数量较硝酸细菌多, 硝化反应是导致亚硝酸盐升高的主要原因。试验发现影响亚硝酸细菌成为优势菌种的因素有温度、pH、原水氨氮浓度和余氯等。

试验研究了常用氧化剂氯、高锰酸钾、二氧化氯, 以及氯与高锰酸钾联用对亚硝酸盐氮的去除效果, 得出了针对西安市第五水厂原水上述氧化剂的最佳投加量, 分别为 $6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2+2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。各氧化剂对亚硝酸盐氮的去除效果为: 二氧化氯>氯+高锰酸钾>氯>高锰酸钾, 研究了最佳投加量下 pH 值和氧化时间对亚硝酸盐氮去除率的影响。pH 值对氯和高锰酸钾单独去除亚硝酸盐氮时的影响较大, pH 值越大, 去除率越低, 而对二者联用时去除率的影响较小, 二氧化氯氧化能力受 pH 影响较小。接触时间不会对亚硝酸盐氮的去除造成很大影响。氯和二氧化氯在投加 0.5h 内即能去除水中的大部分亚硝酸盐氮, 高锰酸钾对亚硝酸盐氮的去除率随着氧化时间的增加而提高。试验表明氯和高锰酸钾联用对亚硝酸盐氮的去除效果要优于二者单独使用。

关键词: 预加氯; 亚硝酸盐; 硝化反应; 氧化去除

The Study on the Origin of the Nitrite in Waterworks and Control

Specialty: Environment Engineering

Postgraduate: Liao Liang

Supervisor: Prof. Huang Tinglin

Abstract

According to the nitrogen contamination in surface and ground water, nitrite became a problem of drinking water safety. Though the nitrite concentration was limited in the last standards for drinking water quality in our country, it was just a reference. It's still necessary to study the fate of nitrite in drinking water treatment for drinking water safety.

First part of this thesis was about the study on the occurrence and changes of NO_2^- -N in the drinking water distribution system. The main results of the experiment showed that the NO_2^- -N concentration hadn't been raised by simulating pre-chlorine disinfection. Keeping a dosage of the residual chlorine could make the NO_2^- -N concentration stabilize at a low level. The supposition of nitrification existing in water pipeline was proved. It was found that the amount of nitrite-oxidizing bacterium had been far larger than that of ammonia-oxidizing bacterium. The factors making nitrite-oxidizing bacterium become a dominant species included the temperature, pH, ammonia, residual chlorine etc.

The second part of this thesis was about the experiment in the removal of the NO_2^- -N in raw water from the fifth waterworks in Xi'an. The removal efficiency of the NO_2^- -N was researched by using different general oxidants such as chlorine, potassium permanganate, chlorine dioxide, and the synergistic treatment of chlorine and potassium permanganate. The sequence of those chemical agents' removal rate on nitrite from high to low respectively was chlorine dioxide, the synergistic treatment of chlorine and potassium permanganate, chlorine and potassium permanganate. The respective optimal dosages were $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $2+2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The increase of pH value made the removal rate decrease. However, pH value had little influence on the removal effect of chlorine dioxide and the synergistic treatment of chlorine and potassium permanganate. Reaction time also had little influence on the removal because the oxidation reaction carried out quickly, and most of the NO_2^- -N was oxidized in the first

0.5h. The result of the experiment showed the removal effect of using the synergistic treatment of chlorine and potassium permanganate was better than that of using both respectively.

In respect that there were problems of low removal efficiency or increase of nitrite in the drinking water treatment, the result of this thesis can help to ameliorate the water standard and technology of water treatment.

Keywords: pre-chlorine; nitrite; nitrification; oxidation treatment

目 录

第1章 绪论.....	1
1.1 研究背景和意义.....	1
1.2 国内外研究进展.....	4
1.2.1 亚硝酸盐与健康的关系.....	4
1.2.2 饮用水标准中的亚硝酸盐.....	6
1.2.3 三氮的迁移转化.....	8
1.2.4 亚硝酸盐进入给水系统前的迁移转化.....	9
1.2.5 亚硝酸盐在给水系统中的迁移转化.....	10
1.3 研究目的.....	13
1.4 研究内容.....	13
第2章 西安市第五水厂水质现状.....	14
2.1 水源地和生产工艺简介.....	14
2.2 地下水水质的影响因素.....	15
2.3 自来水厂亚硝酸盐问题.....	16
2.4 亚硝酸盐积累原因分析.....	17
2.5 原水亚硝酸盐含量情况.....	17
第3章 预加氯与亚硝酸盐的关系.....	18
3.1 试验设计.....	18
3.2 监测分析方法.....	18
3.2.1 氨氮分析方法.....	18
3.2.2 硝酸盐氮分析方法.....	18
3.2.3 亚硝酸盐氮分析方法.....	18
3.2.4 余氯分析方法.....	20
3.3 试验结果分析.....	22
3.3.1 加氯后水中三氮转化情况.....	22
3.3.2 原水三氮转化情况.....	23
3.3.3 余氯与亚硝酸盐的关系.....	24
3.4 硝化与反硝化作用的检验.....	25
3.4.1 亚硝化细菌的测定.....	25
3.4.2 硝化细菌的测定.....	26
3.4.3 反硝化细菌的测定.....	26

3.4.4 测定结果.....	27
3.5 影响硝化细菌生长因素分析	28
3.5.1 温度.....	28
3.5.2 pH.....	28
3.5.3 原水氨氮浓度.....	29
3.5.4 余氯.....	29
3.5.5 其他因素.....	29
3.6 本章小结	29
第 4 章 亚硝酸盐氮的氧化去除	31
4.1 水处理常用氧化剂	31
4.1.1 氯.....	31
4.1.2 高锰酸钾.....	32
4.1.3 二氧化氯.....	33
4.2 试验内容与方法	34
4.2.1 试验水样.....	34
4.2.2 氧化剂的制备.....	35
4.3 试验结果及分析	35

第1章 绪论

1.1 研究背景和意义

我国的安全饮水水质科学事业多年来得到了很大的发展和进步，但是由于水源水质以及水处理和输配水过程等方面的问题，某些污染物比如亚硝酸盐对饮水安全的影响可能更为严重，迫切需要投入更多的力量去研究。

近年来，随着人口的增长以及经济和工业化的迅速发展，生活和生产废水逐年增加，加重了对地表水和地下水等水体的污染。据2005年中国环境状况公报，国家环境监测网（简称国控网）七大水系的411个地表水监测断面中，Ⅰ～Ⅲ类、Ⅳ～Ⅴ类和劣Ⅴ类水质的断面比例分别为41%、32%和27%。其中，珠江、长江水质较好，辽河、淮河、黄河、松花江水质较差，海河污染严重。主要污染指标为氨氮、五日生化需氧量、高锰酸盐指数和石油类。我国氨氮排放量呈逐年上升的趋势，2005年全国氨氮排放量为149.8万t。除了地表水，全国多数城市地下水也受到一定程度的点状或面状污染，各地区污染情况如表1.1所示^[1]。

表1.1 我国地下水水质情况

地区	主要污染物	次要污染物
东北	硝酸盐、亚硝酸盐	铁、硫酸盐、氯化物
华北	总硬度、硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐	氯化物
西北	氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐	氯化物、氟化物
华东	氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐	总硬度、硫酸盐、氟化物
西南	亚硝酸盐、硝酸盐	硫酸盐、溶解性固体
中南华南	氨氮、亚硝酸盐、铁、锰	硫酸盐、氯化物

从上表的污染情况分析可以看到，近年来，我国各地地下水均有氨氮、硝酸盐和亚硝酸盐污染的问题，特别是我国陕西、山东、江苏、辽宁、上海、北京等地城市与乡村的地下水中检出硝酸盐的水平有明显上升的趋势。

地表水和地下水中氮污染主要是由于人类的工农业生产和其他社会活动造成的，主要来自以下几个方面：

（1）氮素化肥的施用

由于农田氮肥使用量的增加，地表水和地下水中氮化合物含量都在不同程度上呈现出上升趋势。大量的化肥进入农田后不能被农作物完全吸收，除一小部分可以通过挥发或脱氮返回大气圈外，绝大部分残留在土壤或经降水溶解进入地下，使地下水受到氮素的污染，导致地下水中氨氮的提高。据研究表明，使用于土壤

的肥料有 30%~50% 经土壤淋滤进入到地下水环境中,地下水中的硝酸盐与氮肥使用量呈线性关系^[2]。

(2) 污水灌溉

由于水资源的日益紧张短缺,出现了污水灌溉。近年来,不但污灌面积大幅度增加,而且污水水质发生了明显的变化,水中污染物浓度增高,有毒有害成分增加。利用污水灌溉虽然在一定程度上可以缓解农业用水和水资源短缺的矛盾,在利用污水中大量有机物作为肥料的同时,污水也得到了一定的净化。但是,如果灌溉不合理,不仅污染了农田环境,对土壤和农作物形成直接危害,甚至污染地下水,导致地下水中氮素的增加。污水灌溉已成为我国农村水环境恶化的主要原因之一。如北京一个污水灌溉区连续灌溉 3 年后,地下水中氨氮平均每年提高了 $1.04\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[3]。在关中盆地研究还发现人口越集中,工业越发达的城镇,地下水氮污染也越严重。

(3) 固体废物的淋滤下渗

固体废弃物和生活垃圾占用大片土地,已成为二次污染源,通过降雨的淋溶渗漏使污染物随水渗入地下含水层,对地下水形成污染。城市生活垃圾含氮量很高,根据对某水源地垃圾堆放场附近的水源井水质的监测表明,垃圾堆放的淋溶下渗对地下水有明显污染,井群周围地下水硝酸盐平均每年以 $2.6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的速度提高^[3]。而由于畜牧业、养殖业的迅速发展所造成的其周围畜禽粪便的大量堆积,引起区域性地下水水质污染更加严重。如美国农场每年由于禽畜粪便的堆积而进入环境中的氮约有 650 万 t。这些粪便垃圾中的氮经淋溶下渗作用进入到土壤后,再进一步进入到地下水中并转化为亚硝酸盐和硝酸盐,1kg 粪便垃圾会使 1t 水的硬度和硝酸盐氮分别升高 $4.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.16\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。所以农场或养殖场周围的地下水硝酸盐均明显超标,是潜在危险较大的污染源。

(4) 生活污水和含氮工业废水的渗漏

生活污水和工业废水对地下水的污染,主要是通过受污染的地表水测渗和渗坑、渗井、岩溶落水洞等直接下渗污染地下水或受污染的地表水作为二次污染源通过包气带介质途径来实现的。城市生活污水中含有大量的氮素(主要是氨氮),当有游离氧存在时在硝化细菌的影响下,会氧化成亚硝酸盐氮和硝酸盐氮,使地下水中指标值增高。在城市和工业集中的地区,往往形成比较集中的污染区,例如,宝鸡市区福临堡、石坝河、十里铺等地的 12 口潜水井硝酸盐氮含量均在 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上;西安则更严重,潜水中硝酸盐氮平均含量已达 $90\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,全市超标率约为 45%^[2]。这主要是由于在关中,生活污水和工业废水就地排放的现象到处可见。例如,宝鸡市向渭河排放污水和废水的有 14 个排污口,年排污 1560 万 t,咸阳市有 12 个排污口,年排污约 7000 万 t。

(5) 井群区的超量开采会造成区域性地下水位大幅度的下降,一方面地下水

水位降落漏斗的形成使得一定范围的包气带加厚,改变了地下水的水化学环境,使其处于氧化环境下。包气带是污染溶液下渗的必由之路,地下水位下降,污染物入渗途径加长,更加有利于入渗过程中各化学交替转化和硝化作用的进行;另一方面改变了地下水中的水动力学条件,加大了水力坡度,从而诱导区域严重污染的地下水侧向补给开采区,使开采区地下水中氨氮浓度升高。

目前,虽然亚硝酸盐问题值得关注,但是我国卫生部 2001 年颁布的《生活饮用水水质卫生规范》中没有亚硝酸盐的标准^[4],最新的《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)仅将亚硝酸盐列为饮用水水质参考标准,规定限制为 $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5],而在建设部颁布的城市供水行业 2000 年水质指标的非强制性水质目标中提及了亚硝酸盐的标准,规定为低于 $0.03\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6],可见有关亚硝酸盐的问题目前我国并没有统一的认识。而国外三大标准美国环保局(EPA)一级饮用水规则、世界卫生组织(WHO)《饮用水水质准则》、欧盟《饮用水指令》均制定了亚硝酸盐的标准。

表 1.2 国内外饮用水硝酸盐、亚硝酸盐标准对比

标准名称	硝酸盐	亚硝酸盐	备注
中国生活饮用水卫生标准 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	90/20	3.28/1	
生活饮用水水质卫生规范 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	90/20	无	
我国一类水司暂行水质目标 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	90/20	0.33/0.1	
美国饮用水标准 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 2002	45/10	3.28/1	
WHO《饮用水水质准则》($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 2003	50/11.3	3/0.91 (短期影响) 0.2/0.66 (长时间)	每一项浓度与它相应的指标值的比率的总和不能超过 1
欧盟《饮用水指令》($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 1998	50/11.3	0.5/0.15	成员国应确保[硝酸根浓度]/50+[亚硝酸根浓度]/3 $\leq$ 1,出厂水亚硝酸盐要满足小于 $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

表 1.2 给出的是我国卫生部颁布的《生活饮用水水质卫生规范》(2001)、《生活饮用水卫生标准》(2006)、建设部颁布的城市供水行业 2000 年水质指标(1993)、美国环保局(EPA)一级饮用水规则(2002)、世界卫生组织(WHO)《饮用水水质准则》(2003)、欧盟《饮用水指令》(1998)所给出的饮用水中硝酸盐与亚硝酸盐的标准^{[7][8][9]}。表中标准的数据用“ NO_3^- 浓度/ NO_3^- -N 浓度”以及“ NO_2^- 浓度/ NO_2^- -N 浓度”的形式给出。

鉴于我国地表水和地下水的氮污染特点,饮用水中亚硝酸盐问题已成为一个

值得关注的问题,而我国饮用水的相关标准和规范中对亚硝酸盐并没有统一的认识。研究亚硝酸盐与饮用水的关系,探求亚硝酸盐在给水处理中的迁移转化规律,一方面可以为制定饮用水亚硝酸盐指标提供理论依据,另一方面还可以为目前给水处理工艺的完善打下一定理论基础。

1.2 国内外研究进展

目前的研究主要是针对亚硝酸盐的暴露和毒性方面的研究,而对给水系统中亚硝酸盐的迁移转化规律的研究不多。由于亚硝酸盐与水质安全的关系和硝酸盐密切相关,所以以下结合硝酸盐来论述亚硝酸盐与水质安全关系的研究现状。

1.2.1 亚硝酸盐与健康的关系

硝酸盐和亚硝酸盐是一种广泛存在于土壤、水体(江、湖、河、海)和植物中、少量存在于气态水中的含氮化合物。硝酸盐主要用于化肥,如硝酸钾、硝酸铵等,在工业上亚硝酸盐主要用作食品添加剂和防腐剂^[10]。

由于硝酸盐、亚硝酸盐在工业上和食品加工方面的应用与人们的生活密切接触,因而成为引起食物中毒的常见毒物^[10]。近数十年来亚硝酸盐作为强致癌物亚硝基化合物的前体物也开始为世人所关注。

(1) 人体内亚硝酸盐来源

体外来源:亚硝酸盐的体外来源主要来自食物和饮水,如含亚硝酸盐的食盐,含亚硝酸盐的腌制肉制品、泡菜以及变质的蔬菜,含亚硝酸盐的苦井水、蒸锅水,添加亚硝酸盐的肉制品等。由于饮食习惯和地域的差异,其摄入量也有不同,一般情况下人体亚硝酸盐的摄入量很低,主要是由进入人体的硝酸盐还原而成。

内源性来源:人体内的亚硝酸盐主要来自摄入的硝酸盐在体内的转变。在正常情况下,由于胃酸抑制了细菌的生长,进入体内的硝酸盐几乎不转化为亚硝酸盐,但由于疾病导致胃酸缺乏或 pH 值上升,硝酸盐还原菌数量和活性增高,即有大量硝酸盐被还原为亚硝酸盐^[10]。

(2) 亚硝酸盐的急性毒性

亚硝酸盐的主要生物效应就是将正常的血红蛋白(Hb)氧化为不具有输送氧能力的高铁血红蛋白(metHb),从而降低血红蛋白给机体输送氧的能力。当 metHb 浓度达到正常 Hb 浓度的 10% 以上时就会成为高铁血红蛋白症(如黄痰症等),出现皮肤紫绀、头晕、恶心、心跳加速、呼吸困难、乏力、腹痛、腹泻等临床症状,更高浓度会引起窒息甚至死亡。正常 metHb 含量在人体中低于 2%,三个月以下的婴儿中低于 3%^[11]。婴儿的 Hb 要比儿童和成人更容易被氧化成 metHb,因为有很大比例胎儿时期的 Hb 保留到婴儿体内,而这些胎儿中遗留下来的 Hb 更容易被

氧化成 metHb, 另外, 婴儿体内缺乏用于将 metHb 还原为 Hb 的还原酶, 而且由于胃酸酸度不够, 胃中的细菌能将硝酸盐转化为亚硝酸盐^{[10][12][13]}, 因此亚硝酸盐对婴儿的影响更大。表 1.3 给出的是人体内 metHb 含量与对人体影响的关系^[14]。

表 1.3 人体内 metHb 含量与其健康效应的关系

metHb 在血液中的浓度水平	健康状况
1%	正常
<2%	正常
>2%	有血红蛋白症的临床表现
>10%	出现缺氧临床症状(血液暗红甚至褐色, 暴露到空气中才能变红)
≥60%	昏迷、窒息、死亡

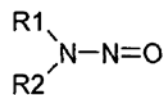
由于亚硝酸盐存在于食品和饮水中, 因此近年来有很多急性中毒事件都和亚硝酸盐有关。日常生活中引起亚硝酸盐中毒的主要原因有: 误将亚硝酸盐当食盐用, 如 2005 年四五月份, 湖南省连续发生 2 起亚硝酸盐引起的急性化学性食物中毒, 中毒人数计 68 人, 其原因就是将亚硝酸盐当成食盐使用; 食用亚硝酸盐含量较高的腌制肉制品、泡菜及变质的蔬菜可引起中毒, 如 2005 年 5 月 25 日, 太原太航招待所 20 多名客人为此感到身体不适, 经检查是因为早餐食用的泡菜中含有高含量的亚硝酸盐; 饮用含亚硝酸盐含量高的苦井水、蒸锅水, 如山东胃癌高发区的高陵水井中 NO_2^- 浓度最高达 0.536ppm; 食用加工时超量添加亚硝酸盐的肉制品。

(3) 亚硝酸盐的慢性毒性

关于亚硝酸盐的毒性, 一些动物试验还发现妊娠母鼠摄入含亚硝酸盐钠的饮用水后, 由于胚胎毒性而导致幼鼠在分娩前死亡、新生幼鼠体重降低等现象。成年鼠饮用含亚硝酸盐的水历时 24 个月, 变性血红蛋白水平有所提高, 但没有明显的毒害作用。硝酸盐和亚硝酸盐虽然没有发现直接致癌作用, 但在亚硝酸盐对于若干非哺乳动物测试系统中, 显示出致突变的作用^[10]。

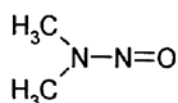
虽然亚硝酸盐没有直接致癌的作用, 但是它可以与胺类或者酰胺类化合物反应生成致癌的 N-亚硝基化合物。

N-亚硝基化合物(NNC)的基本结构如下:

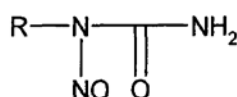


根据其化学结构, N-亚硝基化合物可分为 N-亚硝基胺及 N-亚硝基酰胺, 前者在体内经酶激活后成为致癌物, 后者不需要任何代谢激活既能在胃中直接诱

发肝癌。两者各举一例如下：



N-亚硝基二甲胺



N-烷基-N亚硝基脲

NNC 的合成必须有前体物 NO_2^- 及胺类或酰胺。 NO_2^- 在食物中、水中与二级胺、酰胺或类似氮氧化物发生反应，形成亚硝基化合物。胺类或酰胺则由摄入体内的肉、鱼、奶类蛋白质分解生成。日本胃癌发病率之所以高，与其常吃青鱼制品有很大的关系，动物实验也得到了类似的结果，如以青鱼制品经 NO_2^- 处理后，给大鼠灌胃可致胃腺瘤。有人报告同时摄入含 200mg NO_3^- 的萝卜和 500mg 氨基比林，不同时间取唾液并模拟胃内条件放置，在食后 30 分钟即可出现二甲基亚硝胺 (NDMA)。另有人给志愿者吃含 NO_2^- 的午餐肉和肉、蛋、奶匀浆，半小时后胃中检出亚硝基哌啶。以上证明胃内可合成 NNC^{[15][16][17][18]}。此外一些研究报告健康人摄入 NO_3^- 和胺类后在尿、粪、汗中出现 NNC。流行病学研究表明 11 个国家的每日 NO_3^- 摄入量与胃癌死亡率密切相关 ($r=0.88$)，哥伦比亚胃癌高发区的饮水、土壤、蔬菜及居民尿中的硝酸盐氮比低发区高，我国胃癌低发区水源中 NO_3^- 平均为 5.6ppm，明显低于高发区的 29.2ppm ($p<0.02$)。福建省长乐县胃癌高发区水源中 NO_3^- 达 150.3ppm，英国、匈牙利等国的胃癌高发区饮用水中也含较高 NO_3^- ^[10]。

(4) 硝酸盐、亚硝酸盐的代谢

硝酸盐摄入人体后将完全被小肠吸收，而亚硝酸盐则被胃和小肠吸收，部分亚硝酸盐在被吸收前先在胃中发生反应。硝酸盐被吸收后分布到个机体组织。25% 的硝酸盐进入唾液中，在唾液中 20% 变成亚硝酸盐。然后硝酸盐和亚硝酸盐被吞咽到胃中。除了在胃酸酸度很低的情况下，硝酸盐的细菌反硝化一般不发生在胃中^[11]。

体外和体内的研究表明，在硝酸盐还原酶的作用下，硝酸盐可以通过微生物和新陈代谢途径转化为亚硝酸盐。在人体唾液中，5% 的硝酸盐转化为亚硝酸盐，而在胃肠功能紊乱，胃酸缺乏的人体内，亚硝酸盐的浓度可以达到一个很高的水平 ($6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。3 个月以下的婴儿的胃酸 pH 值比成人高^[11]，这也是婴儿容易患高铁血红蛋白症的另一个原因。

1.2.2 饮用水标准中的亚硝酸盐

美国通过高铁血红蛋白病例的调查分析得出， $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 无不利影响浓度 (NOAEL, no-observed-adverse-effect lever) 为 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，而有不利影响最低浓度 (LOAEL, lowest-observed-adverse-effect lever) 约为 NOAEL 的 1~2 倍，即 10~

20mg·L⁻¹。根据硝酸盐的 NOAEL 值,美国环保局(EPA)定出 NO₃⁻-N 的最大污染物浓度(MCL, maximum Contaminant Lever)为 10mg·L⁻¹。EPA 还认为,亚硝酸盐的毒性是硝酸盐的 10 倍,于是得出 NO₂⁻-N 的 MCL 为 1mg·L⁻¹[7]。世界卫生组织(WHO)在确定化学物质的水质标准时,主要通过以下各式得出:

$$TDI=(NOAEL \text{ or } LOAEL)/UF \quad (1-1)$$

TDI: 日耐受摄入量 (tolerable daily intake)

UF: 不确定系数 (Uncertainty factor)

$$GV=(TDI \times bw \times P)/C \quad (1-2)$$

GV: 水质指导值 (guideline value)

bw: 体重 (body weight)

P: 从饮用水中摄入 TDI 的分配系数

C: 饮用水日摄入量

WHO 也通过高铁血红蛋白病例的调查分析得出,在 NO₃⁻浓度低于 50mg·L⁻¹ 时没有高铁血红蛋白病例报导,确定 NO₃⁻的水质指标为 50mg·L⁻¹。同样以亚硝酸盐毒性为硝酸盐的 10 倍为依据,确定 NO₂⁻-N(急性毒性)的水质标准为 3mg·L⁻¹。WHO 认为,硝酸盐和亚硝酸盐的水质标准不应该以硝酸盐氮的浓度计,而应以 NO₃⁻和 NO₂⁻本身的浓度计,因为它们才是与人类健康有关的化学物质实体。

WHO 还通过 (1-1)、(1-2) 两式制定出亚硝酸盐慢性毒性水质标准。其中 TDI 值采用的是世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会 (JECFA) 1995 年给出的每天可承受摄入量 (ADL, acceptable daily intakes),亚硝酸盐的 ADI=0.06mg/kg 体重。(1-2) 式中体重 bw=60kg,饮用水中亚硝酸盐的分配系数 P=10%,饮用水日摄入量 C=2L,则可计算如下:

$$GV = \frac{ADI \times bw \times P}{C} = \frac{0.06 \times 60 \times 0.1}{2} \approx 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

0.2mg·L⁻¹ 即为 WHO 制定的亚硝酸盐长期毒性水质标准。不过由于 ADI 值是 JECFA 通过动物试验以及不确定系数得出的,应用到人类则还需考虑其他一些因素,因此慢性中毒水质标准需谨慎提出,0.2mg·L⁻¹ 只是暂定值。

EPA、WHO 均规定,由于硝酸盐和亚硝酸盐共同存在于水中,二者浓度 (C) 与标准浓度 (GV) 比值之和应满足下式品[8]:

$$\frac{C_{\text{nitrite}}}{GV_{\text{nitrite}}} + \frac{C_{\text{nitrate}}}{GV_{\text{nitrate}}} \leq 1$$

另外美国流行病学研究数据表明母体对硝酸盐的摄取会影响子代,但是对影响机制不能给出确切的结论。动物实验表明,饮用水中硝酸盐和亚硝酸盐浓度还

达不到对繁殖造成毒性的暴露水平。美国调查数据表明,在低于 MCL 浓度水平下还没有发现高铁血红蛋白病例,不过其中有些病例缺乏硝酸盐浓度数据,而在其他国家低于 MCL 浓度水平下发现了高铁血红蛋白病例^[10]。

动物实验表明,影响生殖、生长发育的饮用水亚硝酸盐浓度比 MCL 高出很多。一些流行病学研究也尝试研究硝酸盐和亚硝酸盐对人类的影响。通过调查得到统计规律,饮用水硝酸盐浓度高的地区婴儿死亡率高,不过目前还没有证据证明这一统计规律。而且除了供水系统和母亲居住条件之外,还有其他一些不确定的环境因素造成影响,而且该调查设计样品个体数小,每个个体的资料也很有限,所以对这一统计规律还没有成熟的解释^[12]。

1.2.3 三氮的迁移转化

氮和含氮化合物是环境中十分重要的物质,在所有动物和植物的生命活动中具有重要意义。氮在环境中的循环如图 1.1 所示。

与亚硝酸盐相关的主要是无机三氮(氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐

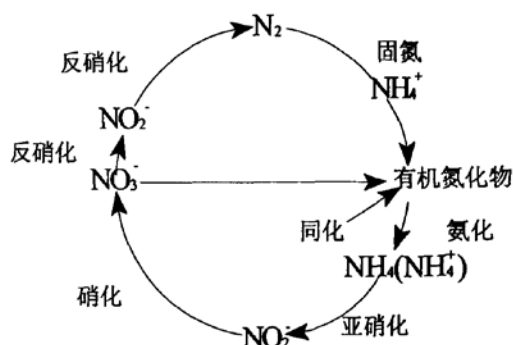


图 1.1 氮循环示意图

表 1.4 三种含氮化合物在原水中出现的意义

NH_4^+-N	NO_2^--N	NO_3^--N	意义
+	—	—	水新近被污染
+	+	—	新近被污染，分解正在进行
+	+	+	水以前被污染，已开始分解并任有新污染
—	+	+	水中污染物已分解，趋向自净
+	—	+	旧污染分解已完成，现又有新污染
—	+	—	污染已分解，但未完全自净或硝酸盐还原为亚硝酸盐
—	—	+	水中污染物都已分解并达到了净化
—	—	—	清洁水

注“+”表示在水中出现；“—”表示在水中不出现

由表 1.4 可知，根据原水中三氮出现情况的不同，水质呈现不同的污染特征。但只要水中有氨氮出现，则表示水体受到新的污染，水体自净尚未完成。

1.2.4 亚硝酸盐进入给水系统前的迁移转化

通常情况下，地下水和地表水中的亚硝酸盐含量较低，但会由于农业排放、垃圾倾倒以及人和动物的排污而达到较高的浓度水平。

环境水体中硝酸盐与亚硝酸盐的来源很多，如土质所含硝酸盐、亚硝酸盐的溶解，特别是深层地下水；人工化肥硝酸铵、硝酸钙、硝酸钾、硝酸钠和尿素等；生活污水、生活垃圾与人畜粪便等；食品、燃料、炼油等工厂排出大量的含氮废弃物，经过生物、化学转化后均形成硝酸盐进入水环境中；汽车、火车、轮船、飞机、锅炉、民用炉等燃烧石油类燃料、煤炭、天然气，可产生大量氮氧化物，这些二氧化氮气体经降水淋溶后可形成硝酸盐和亚硝酸盐降落到地面和水体中；硝酸盐与亚硝酸盐被广泛用在肉品和鱼的防腐和保存上，以使肉制品呈现红色和香味^[13]。

硝酸盐和亚硝酸盐易溶于水，也不挥发，在地下水中的迁移转化情况是这样的：在土壤中，在好氧条件下，肥料等所含的无机氮和废弃物所含的有机氮首先被土壤微生物分解产生氨基酸，继而经氨化成为氨氮，然后被硝化细菌氧化为亚硝酸盐和硝酸盐。硝酸盐的一部分被植物用于自身的生长，大部分都进入地下蓄土层，转移到地下水中，很少被降解和反硝化。而在厌氧条件下，硝酸盐则可能被反硝化为亚硝酸盐，最后降解为氮气。降水量、其他有机物以及其他一些物化条件也会影响硝酸盐的迁移转化^[21]。其不同形态的转化如图 1.2 所示。

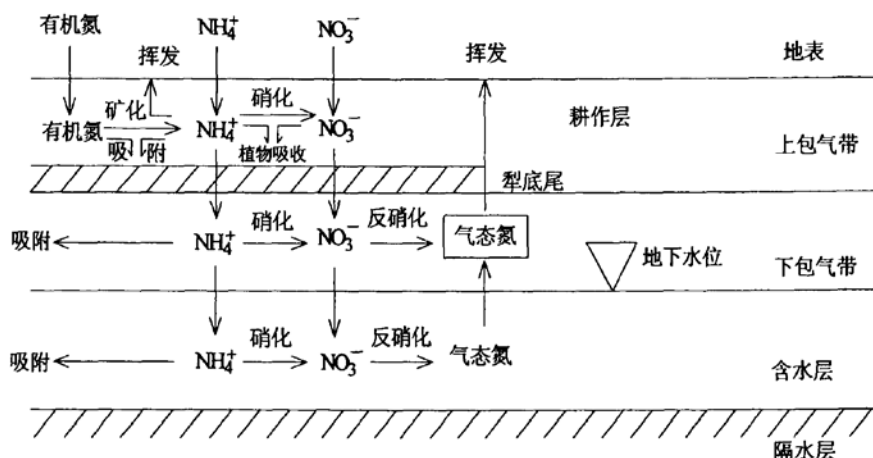


图 1.2 氮的形态及转化途径示意图

1.2.5 亚硝酸盐在给水系统中的迁移转化

从环境质量公报中知道我国七大重点流域地表水有机污染普遍，主要超标的污染指标就是氨氮和有机氮。凡是受到污染的水源普遍含有氨氮，在我国不论是水源还是饮用水中氨氮都是影响城镇供水水质安全保障的问题之一。尽管氨氮本身对人体的影响很小，但原水中含有氨氮会影响净水工艺，影响有机物和锰的去除，会在净水构筑物中孳生藻类，会影响水的感官性状指标。有机氮既为微生物提供营养物质，又是产生亚硝酸盐的来源之一。

陈忠林等在对南方某城市给水配水系统中亚硝酸盐状况调查中发现管网中亚硝酸盐变化有周期性和季节性，每年春夏之交属硝化现象较严重的季节，水源采用生物处理工艺后管网中亚硝酸盐浓度比未经生物处理时有较大幅度降低^[22]。刘东山，罗启芳在对某水源水和自来水三氮变化及迁移研究中发现，当水源水受到氮污染后，会直接影响自来水本身的质量，常规净水工艺生产出来的自来水仍含有一定量的氨氮、亚硝酸盐氮及硝酸盐氮。不同时期源水与自来水中的三氮分布规律与水体相似^[23]。

目前有很多关于微污染源水预处理方面的研究，主要的作用是去除水中的氨氮，使氨氮达标，但对于亚硝酸盐氮的去除作用不够^[24]。同济大学的张东、许建华、刘辉研究采用生物接触氧化技术预处理微污染源水，其生化池对氨氮的去除率为 60%~80%。亚硝酸盐氮的去除主要和原水氨氮的浓度、停留时间和水温有关，在原水氨氮浓度较低时，去除率为 20%~50%，而原水氨氮浓度较高时则亚硝酸盐氮反而会积累^[25]。梅翔、高廷耀在研究水源水生物处理工艺中亚硝酸盐的去除中提到，生物接触氧化技术能有效地去除微污染源水中的氨氮，但是在对氨氮进行硝化的过程中存在亚硝酸盐积累问题，导致亚硝酸盐总体的去除率

不高,去除率不超过 50%^[26]。

另一方面,饮用水脱氮技术的研究逐渐开展起来。离子交换、反渗透、电渗析、生物反硝化、化学和化学催化反硝化都可从水中脱除硝酸盐、亚硝酸盐,但目前比较实用的只有离子交换、生物反硝化、反渗透三种工艺。这几种工艺,从工业生产的角度看,投资和运行费用都还比较高;从研究的角度看,许多基本问题尚不够清楚,例如,在动力学研究方面基本上还是停留在半经验的基础上,所建立的动力学模型往往仅是对某个具体的反应器工作的反映,缺乏普遍的指导意义;又如脱硝工艺往往涉及到多个学科,影响因素很多,还存在二次污染的问题。因此还需要对硝酸盐、亚硝酸盐在给水处理系统中的迁移转化的规律等基础问题进行研究^[27]。

因此,从现阶段的研究现状来看,微污染源水处理中亚硝酸盐氮的去除难以达到很高的水平,而目前脱氮技术适用性不强,所以还有必要研究给水处理过程亚硝酸盐的迁移转化。

传统的给水处理工艺包括混凝、沉淀、过滤和消毒四个部分,是一套工艺成熟、运行稳定的处理系统,但是随着污染状况的改变,水源水质的变化,这些处理工艺也出现了新的问题,有学者也相应提出了一些改进措施。

混凝过程混凝剂的吸附作用可能会吸附一些水中的亚硝酸盐氮。沉淀池主要是物理沉降作用,对氨氮和亚硝酸盐氮的去除作用不大。但是,在不及时清淤或清淤效果不佳的沉淀池里,其淤泥中厌氧生物的活性较大,可能导致水中的硝酸盐氮在厌氧微生物的作用下被反硝化为亚硝酸盐氮,结果会导致水中亚硝酸盐氮浓度升高^[28]。

过滤和消毒过程对亚硝酸盐的迁移转化影响更大

(1) 过滤过程

过滤过程对氨氮的去除能力很小,但是有可能导致亚硝酸盐氮浓度的升高。滤料中繁殖的微生物主要是亚硝酸菌,硝化菌含量相对很少,使氨氮的无机化过程只停留在亚硝酸盐的阶段,造成亚硝酸盐的积累,导致出水中亚硝酸盐含量升高^[14]。

亚硝酸细菌对氨氮的氧化,一般是以生成羟胺中间物的形式进行的。在亚硝酸细菌具有活性的 pH 区域内,大部分氨氮是以铵离子形式存在,而带电的铵离子则难以透过细胞壁。但铵离子在辅酶的作用下与氧分子反应生成可以透过细胞壁的羟胺,在原生质内与其他成分共轭,放出大量能量而被氧化成亚硝酸盐氮。

黄晓东等对深圳水厂的调查中提出,近年来,深圳水库中亚硝酸盐氮的浓度经常超过 $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,加上水中氨氮的浓度也较高,出厂水中的亚硝酸盐浓度时常高于水源水。他们将滤池中的滤料高温杀菌后进行试验,发现出水亚硝酸盐氮浓度减小。这就说明在水厂滤池中存在明显的亚硝酸细菌的生物化学作用。亚硝酸

细菌利用水源水中的氨氮,使滤后水亚硝酸盐氮的浓度升高^[29]。有鉴于此,有学者提出了强化过滤的新概念。强化过滤是对普通滤池进行生物强化,有生物滤料与石英砂滤料组合而成,该工艺既可以起生物、过滤作用,又不增加任何新的设施,因而具有非常重要的意义。黄晓东等以页岩陶粒为生物膜载体,进行了近一年的深圳水库水生物预处理试验。试验期间水源水中的亚硝酸盐氮在 $0.2\sim 1.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氨氮在 $0.4\sim 1.7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 耗氧量在 $2.3\sim 4.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。试验结果表明生物陶粒对水中亚硝酸盐氮、氨氮和耗氧量的平均去除率分别为 90.8%、84.1% 和 21.4%。生物强化过滤的试验结果表明,它能有效地去除水中的氨氮、亚硝酸盐氮、有机物、Fe、Mn、浊度、色度等^[30]。

(2) 消毒过程

目前采用的消毒工艺主要有氯、二氧化氯、氯胺、臭氧和紫外消毒等^[31]。

氯消毒是目前最常规的消毒方式,它经济有效,使用方便,应用时间最久也最广泛,不过受污染水源经氯消毒后往往会产生三卤甲烷等有害健康的消毒副产物^[32]。

二氧化氯既是消毒剂又是氧化能力很强的氧化剂,对细胞壁有较强的吸附和穿透能力,对细菌、病毒等有很强的灭活能力,理论氧化能力是自由氯的 2.63 倍,出水二氧化氯余量不低于 $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,与氯消毒相比,具有以下特点:灭活范围广,能力强;有机副产物少、有害副作用小^{[32][33][34][35]};受 pH、有机物的影响小^{[36][37]}。二氧化氯消毒的缺点是本身有毒,消毒成本高。

氯胺消毒比起氯消毒有 3 个优点:减少了消毒过程中的 THM 产量,这是近 10 年来许多水厂改用氯胺消毒的主要原因;在管网中的持续时间长,能更有效地控制管网中残余的细菌繁殖;避免加氯引起的臭味问题。

臭氧很少作为唯一的消毒剂,一般都是与其他消毒方式联合使用,因为臭氧在水中不稳定,没有持续消毒能力^[38]。上述 4 种消毒剂杀生效率的优先次序为:臭氧>二氧化氯>氯>氯胺,而稳定性的优先次序则为:氯胺>二氧化氯>氯>臭氧。

紫外消毒主要通过紫外线对微生物病原体的辐射损伤和破坏核酸的功能使微生物致死,从而达到消毒的目的。紫外消毒在经济效益、消毒广谱性和环境影响等方面具有明显的优势,缺点是消毒之前需要严格预处理,没有剩余消毒能力,设备清洗维修困难,紫外灯管寿命短等等^{[39][40][41]}。

以上几种消毒方式中,最有可能造成亚硝酸盐氮浓度升高的是氯胺消毒。氯胺消毒工艺由于增加了水中的氮源,将可能提高给水系统中亚硝酸盐的含量。其中美国科罗拉多州的 Thoruton 市在评价氯胺的消毒效果时发现亚硝酸盐氮含量超标了 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在佛罗里达和南加州大都市水区都发现了同样的情况^[12]。

给水管网对亚硝酸盐迁移转化的影响:由于给水管网中的微生物的硝化作用,水流向管网末端的过程中,亚硝酸盐的浓度可能增加 $0.2\sim 1.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,甚至能够增

加 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[42]。管网中的细菌微生物主要是附着生长,即以生物膜的形式生长,固定生长的细菌能有效躲过管网余氯的杀伤作用。即使管网中有机物浓度较低,高水流速度仍能输送较多的营养到固定生长的生物膜表面,而且给水管网中的厌氧环境为反硝化细菌生长提供条件,所以管网也是影响亚硝酸盐迁移转化的重要因素^{[43][44]}。

1.3 研究目的

鉴于亚硝酸盐的毒性以及我国地表水和地下水的氮污染特点,饮用水中亚硝酸盐问题已成为一个值得关注的问题,而我国饮用水标准制定亚硝酸盐的标准仅为参考限制,虽然在有关行业标准中提出了亚硝酸盐指标,但并没有统一的认识。在给水处理的一些过程中,如微污染水源水预氯化和输送等过程,存在亚硝酸盐氮浓度增大的问题。

目前的研究虽然提到在常规给水处理过程中存在亚硝酸盐去除率不高,但并未系统研究消毒过程中亚硝酸盐迁移转化的规律和影响因素。所以本文研究的目的,是通过试验分析亚硝酸盐在自来水厂消毒过程中的形成原因及影响因素,研究亚硝酸盐的控制方法,为给水处理完善和相关标准的制定提供一定的理论依据。

1.4 研究内容

根据上述的研究目的,本文主要包含以下研究内容:

(1) 分析给水处理过程中亚硝酸盐产生的原因,通过静态试验模拟水厂预加氯消毒,考察其对亚硝酸盐迁移转化的影响。

(2) 研究输水管道中硝化反应和反硝化反应,分析输水管道中亚硝酸细菌和硝酸细菌的含量情况,找出亚硝酸盐积累的原因和影响因素。

(3) 研究给水处理中常用氧化剂:氯、高锰酸钾、二氧化氯及氯和高锰酸钾联用对亚硝酸盐氮的去除效果,比较不同投加量、pH 和氧化时间对去除率的影响,为控制给水处理中产生的亚硝酸盐提供理论依据。

第2章 西安市第五水厂水质现状

2.1 水源地和生产工艺简介

西安市第五水厂的水源为地下水，水源地位于西安市西北郊的沣河入渭处，水井主要傍沣河、渭河、太平河布置，分南北两线，北线29口水井，临渭河呈东西方向分布，水源以渭河侧渗和雨水补给为主，南线共有深井17口，沿太平河与北线几乎平行分布。共有水井45眼，属西安市第二大地下水源地。其中承压井18眼、混采井12眼、潜水井15眼。

潜水井深度一般在30~50米，水源主要来自隔水层上部的潜水层，该类型井水无论水质还是水量，受自然降雨和河流侧渗及周边环境的影响较大。深水井深度一般在80米以上，水源主要来自承压水。

承压水埋藏较深，充满在上、下两个具有稳定的粉质粘土隔水层之间，并且承受一定的压力。该类型井水的水量和水质受人为污染和自然因素的影响较小。

混采井深度一般与深水井相当，属多层采水，既开采承压水，也开采潜水水，这类井出水量一般较大且相对较为稳定，但其水质易受环境污染影响。

根据西安市自来水公司于2005年对地下水源地水质进行的全面调查，五厂原水部分水质指标如表2.1所示。

表 2.1 第五水厂原水水质部分指标

指标	单位	标准要求	最大值	平均值
浑浊度	NTU	≤ 3	4.3	1.0
pH	—	6.5~8.5	8.43	8.14
总硬度	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	≤ 450	399.55	220.17
硝酸盐	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	≤ 20	< 2	< 2
硫酸盐	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	≤ 250	164.67	90.62
溶解性总固体	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	≤ 1000	759	505
铁	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	≤ 0.3	0.95	0.18
锰	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	≤ 0.1	0.58	0.22
氨氮	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	≤ 0.2	0.52	0.061
耗氧量	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	≤ 3.0	1.95	1.56
亚硝酸盐氮	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	≤ 0.02	0.06	0.005

从上表可以看出：水源地主要水质问题是铁、锰含量较高，这是由于当地地质背景所致；其次为较多水井氨氮含量超标，个别水井亚硝酸盐含量超标，部分水井硫酸盐、总硬度等虽未超过国家标准，但含量较高，是由于水质污染所致。

第五水厂生产工艺较为简单，原水在水源地管理站预加氯处理后，经长度为14km 左右，DN1200 的输水管道输送至水厂清水库二次加氯消毒，加压后送往用户。生产工艺流程见图 2.1。

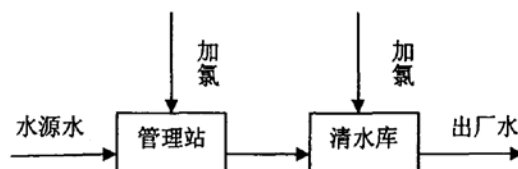


图 2.1 水厂生产工艺流程

2.2 地下水水质的影响因素

结合西安市第五水厂地下水水源地现状，分析其水质较差主要受以下几方面的影响：

（1）地质环境影响

西安市地区地矿资源丰富，由于受原生环境的影响，地下水流经含不同矿物质的地层，致使水中含有一定量的铁、锰、氟化物，成为地质背景影响项目。

（2）环境污染

部分指标如浑浊度、氨氮、总硬度等超标，主要是受到环境污染的影响。地下水水源地主要以周边河流和雨水补给为主。近几年，随着经济的飞速发展，城镇人口的急剧增长，工矿企业的增多，而市政设施建设的规模和速度滞后于城市的发展，导致水源地周围的河流不断的接纳周边大量未经处理的居民生活污水和企业排出的工业废水，造成水质污染。而被污染的地表水以直接或间接的方式渗入到潜水和承压水，致使地下水水质恶化。

同时，农业生产中大量使用农药化肥，残余成分随着降雨和地面漫流逐渐扩散，渗入到土壤里污染地下水。二十世纪中期，西安市北郊地区农业田大面积引用污水灌溉，当时所用污水主要是城市生活污水，危害性相对较小。90 年代后，随着工业生产的壮大和发展，特别是一些中小型企业生产废水不经任何处理直接排入管网，此时的污水成分相当复杂，而部分农民仍继续采用污水灌溉，有害成分以各种方式渗入地下水，影响地下水水质。

（3）过量开采地下水

近几年随着工农业和生活用水量的急剧增加，地下水的开采也是在大幅度的

增加。地下水超采改变了地下水动力条件,导致水文地球化学环境改变,还原环境转化为氧化环境,一些金属不溶物氧化成游离的金属离子,淋渗到地下水中,也会加剧污染河流对地下水的污染,等等,使地下水水质逐渐恶化。

(4) 水源地保护不利

水源地保护区内人类活动频繁,水源地保护不力,如任意堆放垃圾、未经处理直接排放污水和废水、建有许多大型禽类动物养殖场等,直接影响地下水水源地水质。

(5) 地下水流向、城市排污走向、侧渗河流流向的影响

西安市第五水厂地下水水源地主要位于城市偏西、偏北的地区。因受西安市东南高、西北低地势的影响,地下水和城市排污流向也因此随地势由东南流向西北流,跨越整个市区,地下水不可避免会受到一定程度的污染。此外,水源地位于河流的下游地区,在整个流域中,河流不断接纳周边居民的生活污水和工矿企业的生产废水,下游河段的水质污染最为严重,侧渗补给到地下水也造成了地下水的污染。

(6) 季节因素

受季节因素的影响,降水年内分配不均,西安市7至10月降水量可占年降水量的60%以上,因此河道径流的丰、枯水期水量变化也较大。冬春枯水期,河床水位低,流动性差,有时甚至发生地下水反渗的现象,河水中杂质的浓度高,并且直接会影响到地下水水质。而在夏秋季节,河道中水量大,河水流动性强,对地下水进行侧渗补给,相当于稀释了地下水中的污染物浓度。

(7) 水井的布置方式

一般由河道向地下水取水井渗流的过程中,土层中的泥沙可起到过滤的作用。而目前许多河流沿河道布置较近,取水量虽然大一些,但受污染的河水没有得到泥沙的有效过滤,水质相对较差。

2.3 自来水厂亚硝酸盐问题

随着春夏季节气温升高,加上水源地附近农业施肥和污水灌溉等人为活动的增多,使水源水质受到了一定的氨氮污染,原水中氨氮浓度较高($>1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。原水进入管理站预加氯系统后,通过提高氯的投加量($>4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)使氨氮浓度得到了一定的控制,但是由于输送管线较长,输送过程中氯耗较高,在进入清水库二次加氯前的输水管道末端基本检测不到余氯,对亚硝酸盐氮浓度的监测发现其在输水管道末端超过了 $0.03\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.4 亚硝酸盐积累原因分析

输水管道中的亚硝酸盐氮可能来自以下几个方面:

(1) 原水中亚硝酸盐氮含量较高, 预氯化不能将其完全去除, 进入输水管道后造成亚硝酸盐浓度升高;

(2) 原水在水源地管理站预氯化后, 经过输水管道进入水厂清水库前的输送距离较长, 由于液氯是强氧化剂, 可能会和原水中的氨氮发生反应, 并将其氧化为硝酸盐, 而亚硝酸盐是其中间产物, 氧化不完全会使亚硝酸盐浓度升高;

(3) 原水在高氨氮期间, 输水管道中氯耗过高, 导致管道末端余氯浓度不足, 不能抑制细菌的生长, 存在硝化作用把水中的氨氮转化为亚硝酸盐氮, 或者存在反硝化作用, 在厌氧条件下反硝化细菌将水中的硝酸盐氮还原为亚硝酸盐氮;

2.5 原水亚硝酸盐含量情况

通过对水源地各取水井水中亚硝酸盐含量的调查, 结果如表 2.2 所示。发现只有个别水井亚硝酸盐浓度超标, 最大值为 $0.06\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度仅为 $0.005\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 由于水厂取水采用的是各取水井的混合水, 所以排除了亚硝酸盐来自原水的可能性。

表 2.2 水源地各取水井亚硝酸盐含量

井号	亚硝酸盐浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	井号	亚硝酸盐浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	井号	亚硝酸盐浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	井号	亚硝酸盐浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	井号	亚硝酸盐浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1 号	0.006	10 号	0.002	19 号	0.001	28 号	0.005	38 号	0.006
2 号	0.02	10-1 号	0.002	20 号	0.06	29 号	0.001	39 号	0.001
3 号	0.004	11 号	0.003	21 号	0.003	30 号	0.001	40 号	0.009
4-1 号	0.01	12 号	0.004	22 号	0.004	31 号	0.001	41 号	0.003
4-2 号	0.002	13 号	0.001	23 号	0.001	32 号	0.002	42 号	0.002
6 号	0.006	14 号	0.008	24 号	0.004	33 号	0.003	43 号	0.001
7 号	0.003	16 号	0.002	25 号	0.001	34 号	0.002	44 号	0.003
8 号	0.005	17 号	0.002	26 号	0.009	35 号	0.001	45 号	0.001
9 号	0.005	18 号	0.002	27 号	0.001	37 号	0.002	—	—
平均值($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.005	最大值($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.06	最小值($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.001				

第3章 预加氯与亚硝酸盐的关系

通过对水源水质的调查排除了亚硝酸盐氮来自水源水的可能性,所以亚硝酸盐氮可能是由预氯化产生的。为了研究水厂预加氯与亚硝酸盐在输水管道中迁移转化的关系,需要做静态模拟试验。

3.1 试验设计

根据该水厂平均日产水量、输水管道的长度和管径计算出原水在预加氯后的到清水库前所需时间为 5 小时左右。试验水样取自水厂预加氯之前的原水,氨氮浓度约为 $1.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,过滤后加氯,搅拌混匀并密闭贮放于 5L 棕色瓶中,放置于室内环境,监测时从中取出少量水样分析余氯、氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的含量,分析其转化情况。

3.2 监测分析方法

本试验涉及的监测项目主要包括:氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和余氯,以下介绍各项的监测分析方法。

3.2.1 氨氮分析方法

氨氮的分析方法采用纳氏试剂比色法

3.2.2 硝酸盐氮分析方法

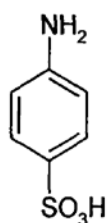
硝酸盐氮的分析方法采用紫外分光光度法

3.2.3 亚硝酸盐氮分析方法

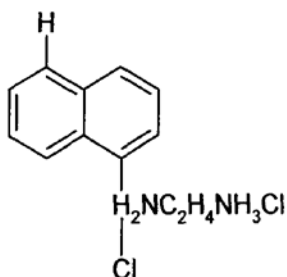
亚硝酸盐的分析方法有光度法(吸光光度法、紫外分光光度法和荧光光度法)、催化动力学法以及极谱法^[45]。何军在研究中还提到可以用紫外分光光度法同时分析测量硝酸盐氮和亚硝酸盐氮^[46]。

相对于饮用水中的氨氮和硝酸盐氮,亚硝酸盐氮的浓度要低得多,因此建立亚硝酸盐氮的准确测量方法显得尤为重要。对氨基苯磺酸与 α -萘胺比色法操作简单,测定结果稳定,测定精度能够满足分析要求,故本试验采用此分析方法。该分析方法的原理是利用重氮偶合反应。

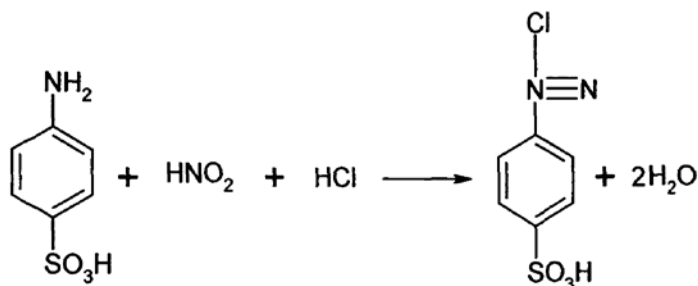
对位氨基苯磺酸结构式:



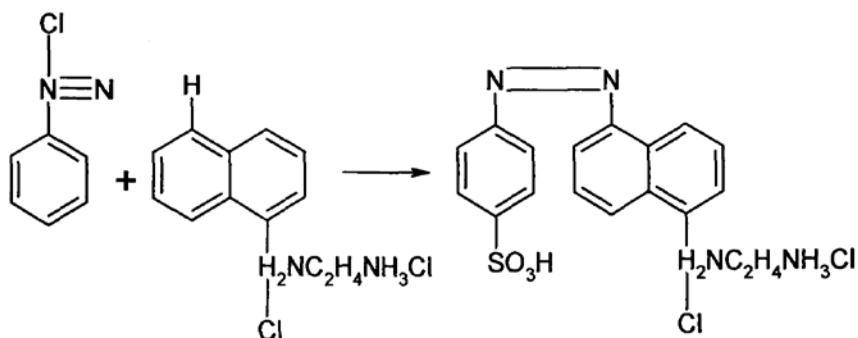
α -萘胺结构式为:



首先, 在酸性溶液中, NO_2^- 与对氨基苯磺酸发生重氮化反应:



然后再与 α -萘胺发生偶联反应, 生成红色偶氮染料:



这种红色产物颜色的深浅与亚硝酸盐的含量成正比, 因此可用分光光度计在其最大吸收波长 540nm 处进行比色定量测量。

显色剂的配制: 准确称取 2g 对氨基苯磺酸和 0.4g $\text{N}-(1\text{-萘基})\text{-乙二胺盐}$ 酸盐, 加 10mL 冰醋酸, 配制 200mL 的显色剂。

标样配制: 准确称取 1.232g 亚硝酸钠用去离子水溶解, 定容至 1000mL , 取 4mL 溶液稀释至 1000mL , 得到浓度为 $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准液。分别取标准液 0 、 1mL 、 3mL 、 5mL 、 7mL 、 10mL 稀释至 50mL , 每个加显色剂 2mL , 显色 30 分钟, 在 540nm 用分光光度计测量、记录吸光度, 并做平行试验一次。

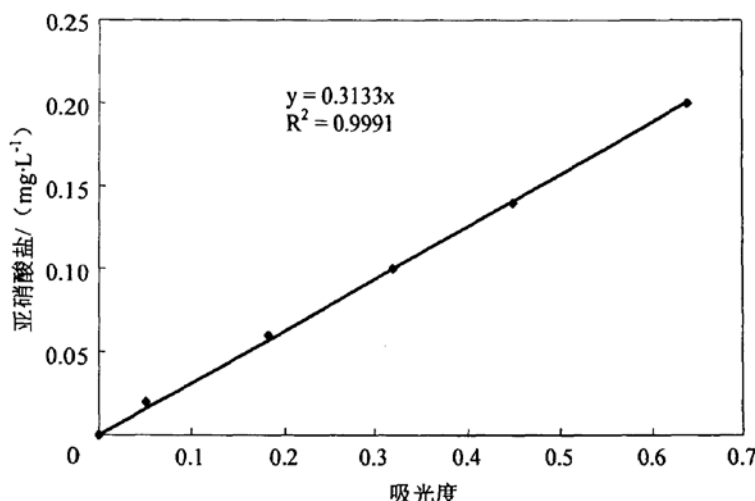


图 3.1 亚硝酸盐浓度测定标准曲线

测量工作曲线如图 3.1 所示。根据以上结果求平均值得出标准工作曲线：

$$y=0.3133x \quad (3-1)$$

式中 x 为样品中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度，单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ， y 为所测得的吸光度与空白吸光度的差值。

样品测量：取样 50mL，加显色剂 2mL，显色 30 分钟，在 540nm 用分光光度计测量、记录吸光度，将该吸光度值减掉空白试验吸光度值代入式 3-1 即可算出样品中亚硝酸盐氮的浓度。

3.2.4 余氯分析方法

余氯的分析方法有吸光光度法、碘离子选择电极间接法、气动电流法及色谱法等。中华人民共和国国家标准 GB5750—85《生活饮用水标准检验法》中测定余氯的方法有邻联苯胺（OT）目视比色法、邻联甲苯胺—亚硝酸盐比色法及 N，N—二乙基对苯二胺—硫酸亚铁铵容量法三种方法。第一种方法只能测水中总余氯及游离余氯，且铁、锰、亚硝酸盐含量高时产生干扰；第二种方法虽然能测化合余氯，但仅能测其总量，且此方法对实验温度要求严格。此外，这两种方法所用的邻联甲苯胺试剂可能有一定的潜在致癌性，国外已不使用。第三种方法除了可测定水中游离余氯外亦可测定各种化合余氯，但是操作过程中滴定终点受 pH 影响较大，不易控制，且操作步骤不够简便。本试验用 N，N—二乙基对苯二胺（DPD）作为显色剂，采用简便的比色法进行测定，DPD 试剂与水中游离余氯在 pH6.2~6.5 时迅速反应生成红色化合物。在少量碘离子的催化作用下，一氯胺也能与 DPD 反应而显色。在过量碘离子的存在下，二氯胺和三氯胺也能和 DPD 反应而显色。在加入 DPD 之前加入碘化物时，一部分三氯胺与游离性有效氯一起显色，通过变

换试剂的加入顺序可以测得三氯胺的浓度。

显色剂的配制：称取 1.0g 盐酸 N，N-二乙基对苯二胺 ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{HCl}$) 溶解于含 8mL (1+3) 硫酸溶液和 0.2g 乙二胺四乙酸二钠盐的无氯纯水中，并稀释至 1000mL。

磷酸盐缓冲溶液 (pH=6.5)：在纯水中依次溶解 24g 无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4)、46g 无水磷酸氢二钾 (KH_2PO_4)、0.8g EDTA-2Na、0.02g 氯化汞 (HgCl_2)，定容至 1000mL (加入 HgCl_2 是防止霉菌的生长，同时消除试剂中微量碘化物对游离余氯测定造成的干扰)。

标准测定：准确称取 0.8910g 优级纯高锰酸钾，用纯水溶解并定容至 1000mL，制得氯标准贮备液，此液浓度相当于 1mL=1.0mg 氯，临用时用纯水稀释成 1mL=10.0 μg 氯标准使用溶液。分别取标准液 0, 0.1mL、0.5mL、1mL、1.5mL、2.0mL、2.5mL、3mL 和 3.5mL 稀释至 10mL 比色管中，各加入 0.5mL 磷酸盐缓冲溶液，0.5mL DPD 溶液，混匀后于 515nm, 1cm 比色皿，比纯水为参比，测定吸光度绘制标准工作曲线，见图 3.2。

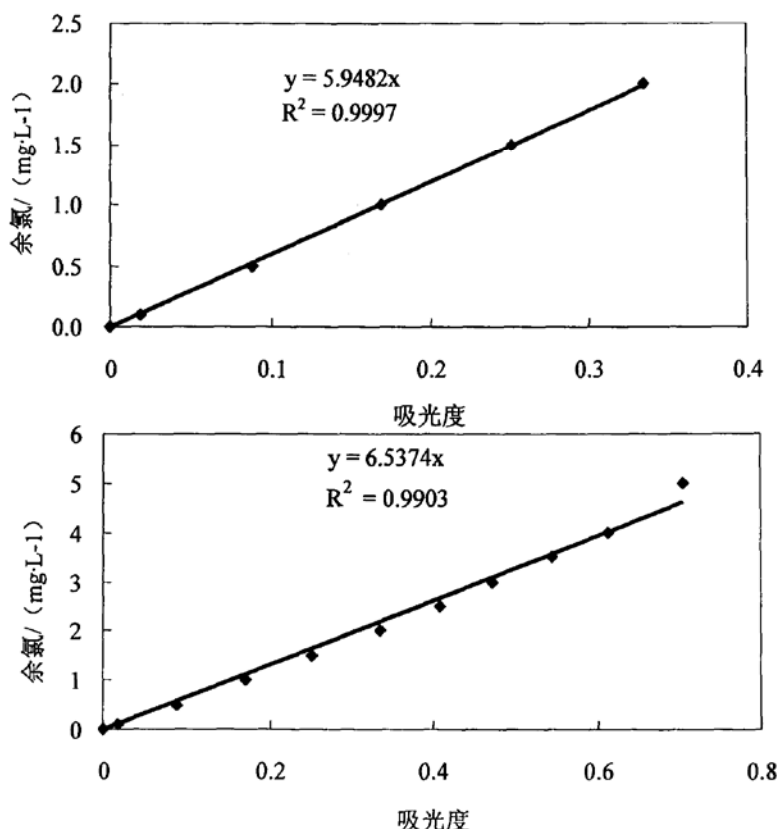


图 3.2 余氯浓度测定工作曲线

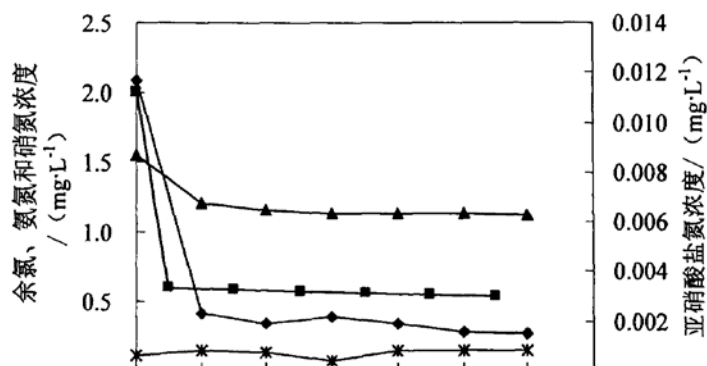
标准曲线在余氯浓度 $0\sim 2.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内相关系数为 0.9997; 在 $0\sim 5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内其相关系数为 0.9903。

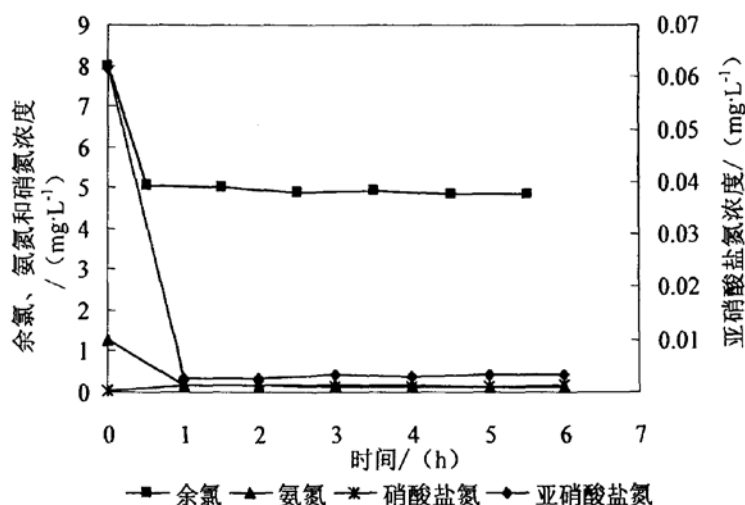
样品测量: 取 10mL 水样于比色管中, 测量方法同标准曲线的测定。

3.3 试验结果分析

3.3.1 加氯后水中三氮转化情况

氯投加量分别为 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 原水中余氯、氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的转化情况如图 3.3 所示。



图 3.3 加氯 2、4、8mg·L⁻¹ 各指标变化趋势

由以上图可知,原水氨氮浓度为 $1.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,亚硝酸盐氮浓度为 $0.02\sim 0.06\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,硝酸盐氮浓度为 $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。随着氯投加量的增加,原水中的氨氮和亚硝酸盐氮的浓度逐渐降低,硝酸盐氮的浓度变化趋势不明显,是因为原水中亚硝酸盐氮浓度较低,即使被氧化为硝酸盐氮的量也较少,也证明了氯并没有将氨氮氧化为硝酸盐氮,而是和氨氮反应生成了氯胺。氯在投加 0.5h 内即与原水中的大部分还原性物质发生反应,随着时间的增加其浓度降低的趋势较小。亚硝酸盐氮在投加氯 1h 内即得到了较大的去除,去除率随着氯投加量的增加而升高,氯投加量为 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时亚硝酸盐氮去除率为 87.2%,投加量为 $4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除率为 93.1%,投加量为 $8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除率为 94.7%,并且亚硝酸盐氮浓度在剩下的 5h 内保持在较低水平并稳定。

3.3.2 原水三氮转化情况

将未加氯的原水氨氮浓度约为 $1.55\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,亚硝酸盐氮浓度约为 $0.01\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,硝酸盐氮浓度为 $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,过滤后密闭贮存于 5L 棕色瓶中,每隔一定时间取少量水样检测其中氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的转化情况,如图 3.4 所示。从图中可见,原水中氨氮浓度从第 4 天开始有大幅的下降,到第 7 天时其浓度从初始的 $1.55\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右降低到 $0.83\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,亚硝酸盐氮浓度则在 2 天后开始迅速升高,由 $0.01\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 到第 10 天时上升到了将近 $0.09\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而硝酸盐氮浓度基本无变化。以上结果说明未加氯原水贮放过程中存在硝化反应将氨氮转化为亚硝酸盐氮。

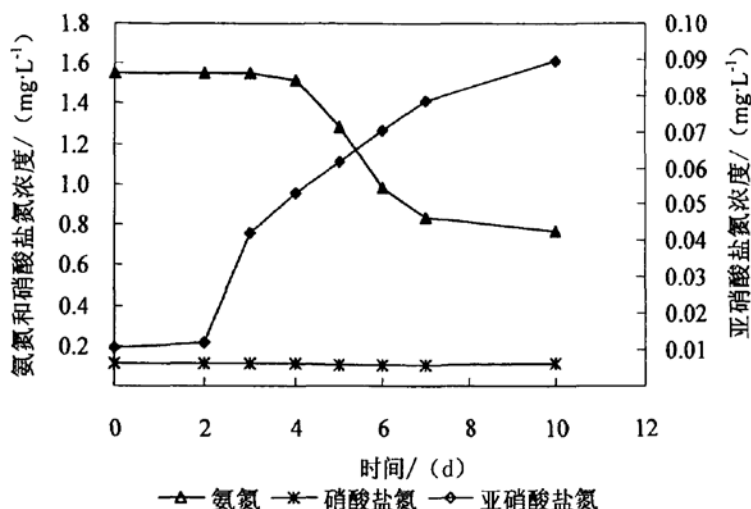
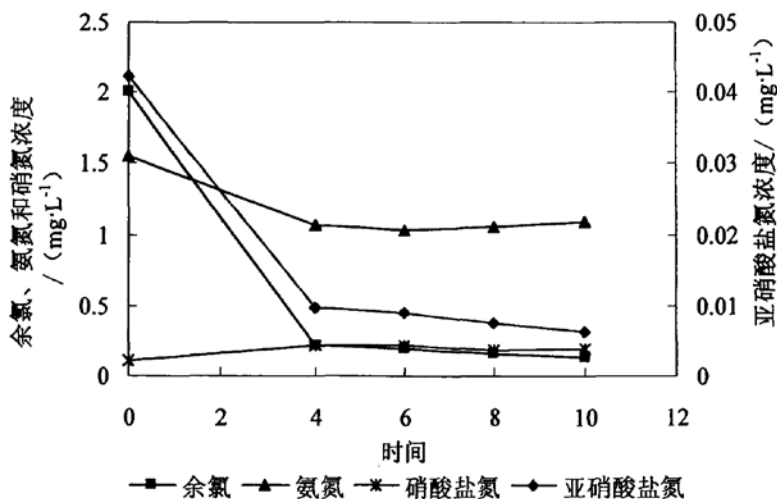


图 3.4 未加氯原水中三氮转化趋势

3.3.3 余氯与亚硝酸盐的关系

原水过滤后氯投加量为 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，密闭贮存于 5L 棕色瓶中较长时间，其中三氮转化情况如图 3.5 所示。

图 3.5 加氯 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 各指标变化趋势

从上图可知，贮存 10 天时间，余氯浓度仍为 $0.13\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右，亚硝酸盐氮的浓度保持在 $0.01\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下并稳定。在自来水厂实际生产过程中由于原水未过滤时水中杂质含量情况较为复杂，且预氯化后输水管线较长，管道中存在生物膜以及管壁腐蚀等因素，使氯耗较高，在进入清水库二次加氯前的输水管道末端基本检测不到余氯，出现亚硝酸盐氮浓度的升高，说明只要维持一定的余氯浓度就能够抑制水中的细菌生长，阻止硝化作用或反硝化作用的产生。

3.4 硝化与反硝化作用的检验

硝化反应是指氨氮经过微生物的作用被氧化成亚硝酸和硝酸的过程。它是由两类细菌分两个阶段完成的。一类为氨氧化菌，即亚硝酸细菌，它们把氨氮转化为亚硝酸盐；另一类是亚硝酸氧化菌，即硝酸细菌，它们将亚硝酸盐氧化为硝酸盐。硝酸盐的还原，即为反硝化作用，广义的反硝化作用，包括一切硝酸盐的还原作用，可以形成各种产物，如亚硝酸盐、氮、含氮有机物等，狭义的反硝化作用是专指硝酸盐的还原，最终产物是分子氮。反硝化细菌都是兼性细菌，在通气良好的条件下，利用氧完成其氧化作用，而在通气不良的条件下，则利用硝酸中的氧来完成氧化作用。由于硝酸细菌是一种化能自养细菌，在琼脂平板上不易生长，所以本文采用 MPN- Griess 法（最大可能数—Griess 试剂检测法）检测水中是否存在亚硝酸细菌和硝酸细菌及反硝化细菌，水样取自进入清水库二次加氯前的输水管道末端，去氯处理后使用。

MPN- Griess 法具体操作为：将水样作一系列 10 倍稀释，取不同稀释度的稀释液 1mL，无菌操作接种于装有已灭菌的选择性培养基试管内摇匀，每个稀释度接种 3-5 管。经一定时间培养，用 Griess 试剂检测培养后试管中的培养液。对于亚硝酸细菌而言，培养后有 NO_2^- 积累的试管表明有亚硝酸细菌生长，为阳性管；对于硝酸细菌而言，培养后培养基中 NO_2^- 消失表明有硝酸细菌生长，为阳性管。以不出现阳性管为临界计数，根据不同稀释度阳性管的数量，运用统计学方法对亚硝酸细菌和硝酸细菌的数量计数。

3.4.1 亚硝化细菌的测定

(1) 培养基

试剂	—	试剂	—
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.0g	NaH_2PO_4	0.25g
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.01g	K_2HPO_4	0.75g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.03g	CaCO_3	5.0g
蒸馏水	1000mL	pH	7.2

121℃灭菌 30min。

(2) 测定方法

将培养基分装于试管中，每管 9mL，每个样品约 19 管，接种水样 1mL 于装有培养基的试管中，每一稀释度重复 3 管，另取一管培养基接种 1mL 无菌水作为对照。于 25-28℃培养 2 周后，取培养液于白瓷比色板上，加入 Griess 试剂甲液和乙液各一滴，若有亚硝酸存在则呈红色，证明有亚硝化作用。

Griess 试剂配方如下:

甲液	对氨基苯磺酸	0.5g
	稀醋酸 (10%左右)	150mL
乙液	α -萘胺	0.1g
	蒸馏水	20mL
	稀醋酸 (10%左右)	150mL

3.4.2 硝化细菌的测定

(1) 培养基

试剂	—	试剂	—
NaNO_2	0.007g	Na_2CO_3	1.0g
NaH_2PO_4	0.25g	CaCO_3	1.0g
K_2HPO_4	0.75g	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.03g
MnSO_4	0.01g	pH	7.2
蒸馏水	1000mL	—	—

121℃灭菌 30min。

(2) 测定方法

接种方法同亚硝酸细菌, 于 25-28℃培养 4 周^[47]。在培养液中加入 (1+1) HCl2 滴使之酸化, 再加入数粒对氨基苯磺酸, 此过程中 NO_2^- 转化为 N_2 逸去。加入 Griess 试剂, 若不呈红色则证明培养液中不含 NO_2^- (由于显色剂二苯胺对 NO_2^- 和 NO_3^- 专一性不好, 与两者反应都会呈现蓝色, 因此要事先除去培养液中剩余的 NO_2^-)。然后取培养液少许于白瓷比色板上, 滴入浓硫酸及二苯胺试剂各 2 滴, 如有蓝色出现, 即证明有 NO_3^- 。

3.4.3 反硝化细菌的测定

(1) 培养基

试剂	—	试剂	—
酒石酸钾钠	20g	KNO_3	2g
K_2HPO_4	0.5g	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.2g
蒸馏水	1000mL	pH	7.2-7.5

121℃灭菌 30min。

(2) 测定方法

取 10mL 水样溶于 90mL 无菌水中, 即 10 倍稀释; 然后用无菌移液管依次稀

释成 10^{-2} , ..., 10^{-6} , 10^{-7} 的悬液。将不同稀释度的稀释液取 1mL 接至于装有 9mL 上述培养基的试管中, 重复 3 管, 接种前将悬液摇匀。28℃ 恒温下培养 15d 以上, 每天观察生长情况。检查试管是否混浊, 用 Griess 试剂检查培养液中是否已出现亚硝酸根。如果呈桃红或红色反应, 说明硝酸盐已在反硝化菌作用下生成亚硝酸盐, 即为正反应。如为负反应, 则就要检查培养液中是否还有硝酸根, 即置白瓷板凹窝中加浓硫酸和二苯胺试液各 2 滴, 然后滴入待测液 1~2 滴, 如有蓝色出现, 说明有硝酸根存在, 即未进行反硝化作用, 受检查管无反硝化菌存在, 如不出现蓝色, 则说明硝酸根已完全消失, 且作为硝化作用中间产物的亚硝酸根也已完全消失, 这证明受检查管的反硝化作用很强烈, 反硝化细菌大量存在。检测时应与空白管对照。最后按确定的数量指标, 计算样品中反硝化细菌的最可能值。

3.4.4 测定结果

亚硝酸细菌和硝酸细菌的试验结果见图 3.6 ($\text{cfu}\cdot\text{mL}^{-1}$ 表示每毫升样品中含有的细菌群落总数)。从一段时间内取样测得的结果看出亚硝酸细菌的数量均远大于硝酸细菌, 说明在输水管道中亚硝酸细菌较硝酸细菌为优势菌种。因此, 水中亚硝酸盐氮的积累速度大于其转化为硝酸盐氮的速度, 造成亚硝酸盐氮浓度的逐渐升高。而水样中均未检测出反硝化细菌, 说明输水管道中不存在反硝化作用, 亚硝酸盐的积累和反硝化作用无关。

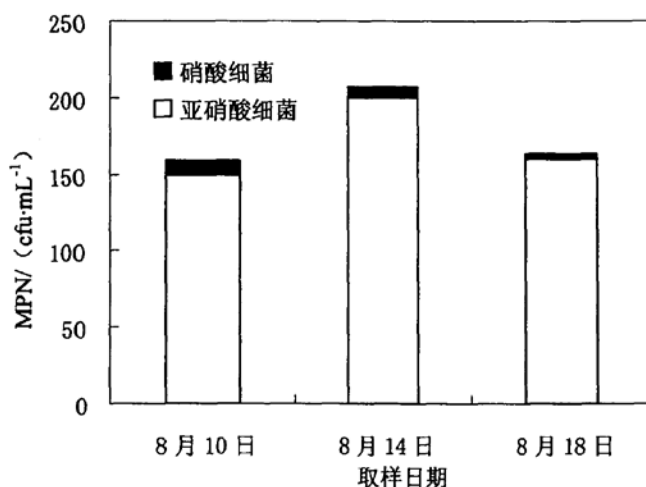


图 3.6 水样中亚硝酸细菌和硝酸细菌的最大可能数

3.5 影响硝化细菌生长因素分析

3.5.1 温度

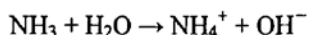
输水管道中产生的亚硝酸盐氮是微生物硝化反应的结果, 适合亚硝酸细菌和硝酸细菌生长繁殖的水温是保证反应顺利进行的重要因素。硝酸细菌的适宜生长温度是 20-30℃, 温度低于 15℃时, 硝化速率就会降低。亚硝酸细菌的适宜生长温度是 10-37℃, 当水温在 20~30℃时, 亚硝化反应形成的亚硝酸盐氮能够被完全氧化成硝酸盐氮, 而低于 20℃或高于 30℃时, 就会出现水中亚硝酸盐的积累。根据 2002~2004 年对地下水水源温度的调查, 结果如表 3.1 所示。试验水样取样时间为 8 月中旬, 处于第三季度, 平均水温为 18.7℃, 在输水管道末端取样过程对温度的测定也为 18.5℃左右, 恰好位于亚硝酸细菌的适宜生长温度范围内, 使水中亚硝酸细菌生长繁殖速度比硝酸细菌快, 造成水中亚硝酸盐氮的积累。

表 3.1 地下水水源水温取值范围

项 目	第一季度	第二季度	第三季度	第四季度
水温范围	7~17	12~21	17~23	12~21
平均值	14.6	17.3	18.7	18.3
最小值	7	12	17	12
最大值	17	21	23	21

3.5.2 pH

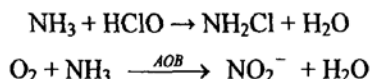
pH 值对亚硝酸盐的积累表现在两个方面: 一方面是亚硝酸细菌的生长对 pH 有具体的要求, pH 值的变化影响水中 H^+ 、 OH^- 的含量, 亚硝酸细菌和硝酸细菌生长所依赖的酶的弱酸碱基团吸附 H^+ 和 OH^- , 影响酶的活性, 继而影响菌种。亚硝酸细菌要求的最适 pH 在 7~8.5 之间, 而硝酸细菌为 6~7.5 之间, pH 值低于 7 则整个硝化反应受到抑制, pH 值升高到 8 以上则水中亚硝酸盐氮浓度升高, 硝化产物中亚硝酸比率增加, 出现亚硝酸盐氮的积累。另一方面, pH 对水中的游离氨浓度有重大影响, 其反应式如下:



显然, 分子态游离氨的浓度随 pH 值增大而显著增加。徐冬梅等认为亚硝酸盐氮积累最佳 pH 值为 7.4~8.3 之间^[48], 于德爽等认为亚硝酸盐氮积累的最佳 pH 值为 7.5~8.8^[49]。一般认为亚硝酸盐氮积累最佳 pH 值在 7.0~8.5 之间。根据 2002~2004 年对第五水厂水源 pH 值的调查发现, 其 pH 值取值范围为 7.54~8.48, 有利于亚硝酸盐氮的积累。

3.5.3 原水氨氮浓度

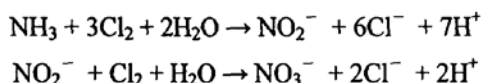
氨氮是亚硝化反应发生的物质基础,氨氮浓度越高,亚硝酸细菌越容易利用水中氨氮发生亚硝化反应,生成亚硝酸盐氮。其反应式如下:



此外,有研究表明水体中的游离氨对亚硝酸细菌和硝酸细菌的生长繁殖有抑制作用,硝化杆菌属比亚硝化单胞菌属(硝化过程中常见的两个菌属)更易受到游离氨的抑制,一般而言, $0.6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的游离氨几乎就可以全部抑制硝酸细菌的活性,从而使亚硝酸盐氮的氧化受阻,出现亚硝酸盐氮的积累。只有当游离氨达到 $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时才会对亚硝酸细菌的活性产生影响,当达到 $40\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 才会严重抑制亚硝酸盐氮的形成。

3.5.4 余氯

液氯是一种强氧化剂,在一定条件下可将水中的氨氮氧化成硝酸盐氮,而亚硝酸盐氮是其中间产物。具体反应如下:



通过试验表明,预加氯不会使水中的亚硝酸盐氮浓度升高,并且在原水中存在亚硝酸盐氮的情况下,由于氯可以和水中的亚硝酸盐氮发生氧化还原反应,将其氧化为硝酸盐氮。所以保持水中一定的余氯浓度,原水中亚硝酸盐氮的浓度不会升高,而且亚硝酸细菌和硝酸细菌的生长受到抑制,亚硝酸盐氮浓度也将保持在较低水平。

3.5.5 其他因素

此外,原水的其他水质指标、管道材质及使用年限、管壁生物膜等对硝化作用均有一定的影响,有待进一步研究。

3.6 本章小结

通过对预加氯的模拟试验表明,预加氯不会使水中亚硝酸盐氮浓度升高,余氯控制在一定程度能够使亚硝酸盐氮浓度保持较低水平并稳定,而未加氯的原水在贮存过程中,亚硝酸盐氮浓度会随时间增加而升高。

水厂在高氨氮期间预加氯浓度超过 $4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而水在进入清水库前余氯浓度经常低于检测限,说明在输水管道中的耗氯量较大,由于水厂采用间歇供水,水在

输水管道中的停留时间远大于计算得出的 5 小时，余氯浓度过低将不足以抑制细菌生长，存在硝化作用使水中的氨氮转化为亚硝酸盐氮。

细菌检测的结果表明输水管道末端亚硝酸细菌的数量要高于硝酸细菌，这是造成亚硝酸盐氮积累的直接原因，影响亚硝酸细菌成为优势菌种的因素有，温度，pH，原水氨氮浓度和余氯浓度等。

第4章 亚硝酸盐氮的氧化去除

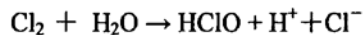
给水处理过程中亚硝酸盐氮在原水高氨氮期间升高,对安全供水构成了严重的威胁。针对西安市第五水厂原水水质和生产工艺特点,提出了利用水处理常用氧化剂对亚硝酸盐进行去除的方案,为有效控制给水系统中产生的亚硝酸盐氮提供技术支持和理论依据。

4.1 水处理常用氧化剂

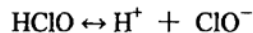
4.1.1 氯

氯是一种强氧化物质,分子式为 Cl_2 ,分子量 70.91,常温常压下呈黄绿色气体,较空气重 2.5 倍,具有强烈的刺激性和氯臭味。当加压至 6~7 个大气压时可液化,体积缩小 457 倍,可灌入钢瓶中贮存,故又称液氯。液氯比水重 1.5 倍,将液氯置于大气中,立即变成气体,将氯气通入水中得到氯水。氯由于价格低廉,使用方便,被国内外大多数水厂用来预氧化和消毒。

氯加入水中后,数秒内发生歧化反应,其中一个氯原子被还原成氯离子 Cl^- ,另一个氯原子被氧化成次氯酸 HClO 。



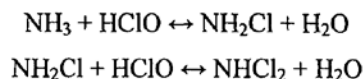
该反应在 20℃ 时的平衡常数 3.3×10^{-8} 。次氯酸是弱酸,随着 pH 值的降低,部分次氯酸在水中电离成次氯酸根和氢离子:

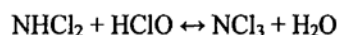


次氯酸 HClO 和次氯酸根 ClO^- 的反应是可逆的,反应进行的程度取决于温度和 pH 值,水的 pH 值越高,次氯酸根所占的比例越大。水温为 20℃、pH=7.5 时,次氯酸和次氯酸根的浓度相等; pH<7.5 时,次氯酸的浓度增大; pH>7.5 时,次氯酸根的浓度增大。

次氯酸和次氯酸根都有消毒能力,但次氯酸比次氯酸根的消毒能力大得多。这主要是因为细菌是单细胞生物,细胞壁上带有负电荷,而次氯酸是中性分子,能够扩散到细菌表面。次氯酸性质很不稳定,容易放出新生态氧 $[\text{O}]$,新生态氧与铵盐、硫化氢、氧化亚铁、亚硝酸盐以及有机物腐败后产生的物质相结合,对水中有机物和一些无机物等其氧化作用。

受氨氮污染的水体在加氯后,产生的次氯酸会与氨氮反应,生成氯胺,其反应如下:





上述反应的产物 NH_2Cl 、 NHCl_2 、 NCl_3 分别是一氯胺、二氯胺和三氯胺，统称为氯胺。它们在平衡状态下的含量比例取决于氯氮比、pH 值和温度。当 pH 值大于 9 时，一氯胺占优势；当 pH 值为 7.0 时，一氯胺和二氯胺同时存在，且近似等量；当 pH 值小于 6.5 时，主要是二氯胺；而三氯胺只有在 pH 值低于 4.5 时才存在。从消毒效果来看，水中有氯胺时，仍可理解为依靠次氯酸消毒。当水中的次氯酸的浓度降低到一定程度时，上述反应向左进行，继续产生消毒所需要的次氯酸。因此水中存在氯胺时，消毒作用比较缓慢，需要较长的接触时间。氯胺本身的氧化能力远低于次氯酸，其直接消毒作用也很弱，但是由于当水中次氯酸被消耗后，氯胺可以通过逆反应再生成次氯酸进行消毒，因此在计算水中消毒剂含量时，氯胺也计算在内，被称为化合性氯。

水中加氯量可以分为两部分，即需氯量和余氯量。需氯量指灭活水中微生物、氧化有机物和无机物等反应所消耗的氯的量；余氯量是指为了抑制水中残余病原微生物的再度繁殖而维持的管网中少量剩余氯的量。加氯量过多，会增加水的气味，还会增加水中消毒副产物的含量；加氯量过少，又不足以杀死并抑制水中的微生物，所以，合理控制加氯量对提供安全优质的自来水至关重要^[50]。我国现行的《城市水质标准》(CJ/T206—2005)规定：在与水接触 30min 后出厂水游离性余氯不应低于 $0.3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在管网末梢不应低于 $0.05\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。后者的余氯量虽仍具有消毒能力，但对再次污染的消毒尚嫌不够，所以可作为预示管网水再次受到污染的信号，这对于管线较长且有死水端和陈旧设备等情况尤为重要。

4.1.2 高锰酸钾

高锰酸钾 (KMnO_4) 是一种有结晶光泽的紫黑色固体，为红紫色斜方晶系，粒状或针状晶体，溶于水成深紫红色溶液，在水处理领域中得到了广泛的运用。

高锰酸钾氧化性较强，在水处理中有以下几个方面的运用：

(1) 用于水的预处理已去除溶解锰。它对锰和铁的作用比氯更为有效，且效率与这两种金属在水中的浓度无关^[51]。

(2) 高锰酸钾可以去除、控制水中有机物，在中性条件下对水体中的多种有机物具有光谱的去除率，效果明显优于酸性和碱性条件。这是因为高锰酸钾在中性条件下反应生成溶解度很低的二氧化锰，以水合二氧化锰胶体的形式由水中析出时去除水中的微污染物^[51]。

(3) 可去除水中致突变前驱物质或改变其结构，控制后氯化过程中氯酚等致突变物质的生成量，使水的致突变活性 (Ames 生物毒理性实验) 由阳性转变为阴性或接近阴性，大大提高饮用水的安全性^{[52][53]}。

(4) 通过破坏有机物对胶体的保护作用, 达到氧化助凝, 提高混凝的效果^[54]。

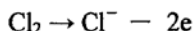
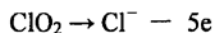
(5) 能氧化细菌体内活性基团, 使细菌微生物组织遭到破坏, 具有杀菌作用^[55]。虽然灭菌效果不如液氯, 但常用于生活饮用水的管道、贮水池及构筑物的消毒。它更适合于管网的日常消毒或小城镇的部分管网和农村管网的消毒^[51]。

使用高锰酸钾操作简便, 不必改变常规的净水工艺流程, 只需在投加混凝剂之前或同时投加高锰酸钾溶液。另外高锰酸钾具有除藻、除臭、脱色等多重功效, 至今未见到有关高锰酸钾能产生对人体有毒害作用氧化副产物的报道^[56], 是一种优良的水处理药剂。由于受到水色和水味的限制, 高锰酸钾的投加量往往不能太高, 造成消毒效果不太可靠, 并且高锰酸钾对霉菌的杀伤效果很差。单考虑消毒功能时, 仅适用于有机物较少和 pH 值较低的水质。高锰酸钾在饮用水消毒处理工艺中一般只用于辅助和紧急消毒。一种应用高锰酸钾的方式是将其作为加氯消毒之前的预处理, 可以氧化有机物和杀灭部分微生物, 降低整个消毒过程中三卤甲烷的生成和致突变活性。高锰酸钾可以和活性炭联用, 两者都有去除卤代物前驱物质的作用, 联用时对水中有机物的去除效率远高于其各自单独使用的效率。

4.1.3 二氧化氯

二氧化氯 (ClO_2) 常温下是一种黄绿色到橙色的气体, 有类似氯的刺激性气味, 冷水中溶解度为 $2.9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (4°C 时的溶解度), 热水中分解成 HClO_2 、 Cl_2 和 O_2 。二氧化氯易溶于水, 但不和水起化学反应, 在水中以分子状态存在。二氧化氯水溶液呈黄绿色, 极易挥发, 敞开存放时能被光分解^{[34][57]}。从 70 年代末开始, 欧美等发达国家将二氧化氯用于饮用水消毒, 目前, 国外一些国家已普遍使用二氧化氯作为消毒剂, 国内有数百家水厂进行了生产性试验, 深圳、抚顺等一些地方的水厂也已使用其作为预氧化和消毒。

二氧化氯具有很强的氧化能力, 是因为二氧化氯的氯的氧化数为 +4, 还原成氯化物时将可得到 5 个电子, 是氯的 2.5 倍。为了比较氯化化合物的氧化能力, 普遍采用“有效氯”定义^[58], 若将液氯有效氯含量定为 100%, 则二氧化氯的有效率为 263%, 即后者是前者的 2.63 倍。



二氧化氯可与多种有机、无机物质发生反应, 作为消毒剂使用时, 能同时去除水中其他物质。在水的消毒中有以下独特的优点^{[37][59][60]}:

(1) 氯以氧化、取代、加成等方式与许多有机物进行反应, 产生各种包括有害的有机卤代物, 而二氧化氯选择性的与有机物发生氧化反应, 能减少水中三卤甲烷等氯化副产物的形成。水中含氨时不与氨反应, 其氧化和消毒作用不受影响。

(2) 消毒效果受 pH 值的影响很小, 对水质 pH 的变化有较强的适应性, 特别适用于碱度较高的源水消毒。Benarde 研究指出, 在 pH 为 6.5 的水中 ClO_2 杀灭大肠杆菌能力与 Cl_2 相当, 但 pH 上升至 8.5 时, 前者比后者快 20 倍。

(3) 有广谱杀菌性。Ridenoury 研究证明, pH=7 的水中, 不到 $1.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的二氧化氯 5min 能杀灭一切肠道细菌, 如伤寒杆菌、付伤寒杆菌和痢疾杆菌等。另外, 二氧化氯还能分解水中藻毒素和肉毒杆菌毒素, 降毒效果比氯及氯胺都好。

(4) 二氧化氯能分解水中酚类、藻类及腐殖质等, 并能快速氧化 H_2S 及氨类恶臭物质, 除臭除味的效果明显。

(5) 二氧化氯可将已有机键形式存在的 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等氧化, 已形成沉淀去除, 脱色及除铁除锰效果好。

(6) 杀菌效果持续时间长。实验表明, $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的二氧化氯在 12h 内对异氧菌的杀灭率保持在 99% 以上, 作用时间长达 24h 时杀菌率才下降 86.3%。

二氧化氯作为水处理剂使用的缺点除成本较常规消毒方法高、必须在现场边生产边使用外, 还存在卫生学问题。毒理学研究表明, 二氧化氯是一种有毒化合物, 对肝功能、血液的组成、中枢神经系统等有一定的影响, 长期饮用含有高浓度二氧化氯的水可能损害肝、肾和中枢神经系统的功能及甲状腺功能。其消毒副产物亚氯酸盐和氯酸根也有一定的毒性, 亚氯酸盐可导致高铁血红蛋白和溶血性贫血。但大量的资料表明, 低剂量的二氧化氯 (小于 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 对动物和人体不会产生危害。经动物实验表明, 只有在接触高浓度 ClO_2 和 ClO^- 时, 才会对肌体产生不利影响, 如有人让小白鼠引用含亚氯酸盐 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水, 可使它们的血红蛋白含量明显减少; 引用含量为 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水就未引起这种变化。让大白鼠长期饮用含二氧化氯 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水, 两年后也未检查出对动物健康有害的作用^{[61][62]}。

4.2 试验内容与方法

为了研究上述氧化剂对亚硝酸盐氮的去除效果, 本文采用烧杯试验。在水样中分别投加氯、高锰酸钾、二氧化氯及氯与高锰酸钾联用, 找出投加量与亚硝酸盐氮去除率的关系, 确定去除亚硝酸盐氮的最佳氧化剂和最佳投加量。由于自来水管网的消毒接触时间一般为 0.5h, 所以本试验投加氧化剂反应时间也控制在半小时。

4.2.1 试验水样

试验水样为第五水厂水源水, 水温约为 18.5°C 左右, 氨氮浓度为 $1.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 亚硝酸盐氮浓度为 $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, pH 值约为 7.6。

4.2.2 氧化剂的制备

(1) 氯以次氯酸钠代替, 测定有效氯^[63]

(2) 二氧化氯的制备方法主要有化学法和分解法。本试验采用化学法, 以亚氯酸钠为原料^{[64][65]}, 反应式为:



分析方法为碘量法^[57]。

4.3 试验结果及分析

4.3.1 各种氧化剂最佳投加量

(1) 氯

采用不同投加量时氯氧化去除亚硝酸盐氮的试验结果如图 4.1 所示。

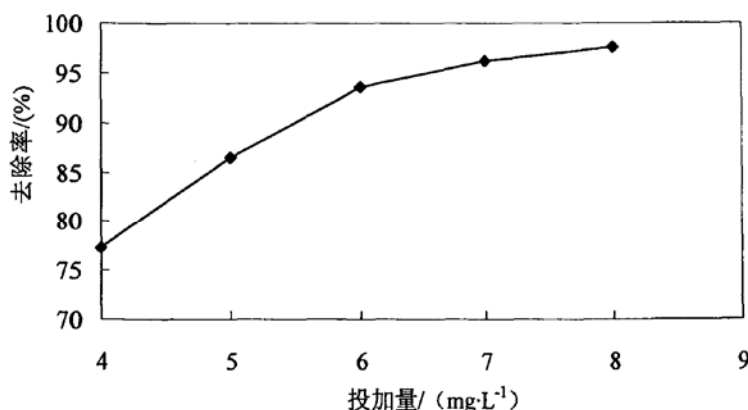


图 4.1 氯投加量对亚硝酸盐去除的影响

从上图可以看出, 亚硝酸盐氮的去除率随着氯的投加量提高其上升趋势较为明显。由于水样中存在氨氮和其他一些杂质, 使氯的投加总量较高, 其中氨氮浓度为 $1.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 大部分氯和氨氮反应生成氯胺。当氯的投加量从 $4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 $6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 亚硝酸盐氮去除率从 77.3% 提高到 93.6%, 提高了 16.3%; 而投加量从 $6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 $8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 亚硝酸盐氮去除率仅提高了 3.9%。因此可以认为本试验受试水样氯的最佳投加量为 $6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(2) 高锰酸钾

采用不同投加量时高锰酸钾氧化去除亚硝酸盐氮的试验结果如图 4.2 所示。

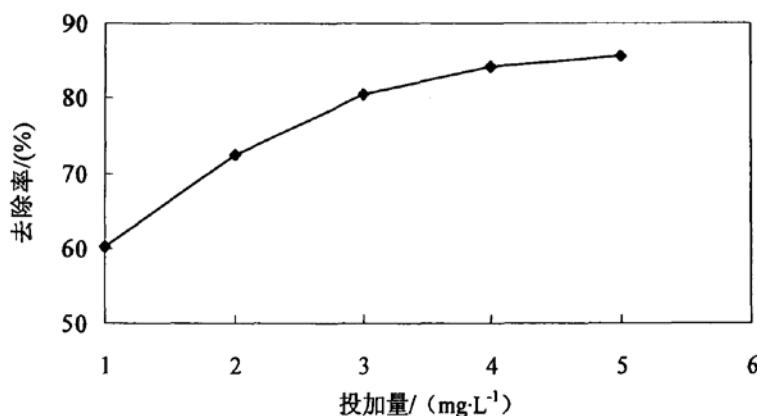


图 4.2 高锰酸钾投加量对亚硝酸盐去除的影响

由上图看出, 高锰酸钾投加总量较氯少, 但是对亚硝酸盐氮的整体去除效果较氯差。亚硝酸盐氮的去除率随着高锰酸钾投加量的增加而提高, 在 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时亚硝酸盐氮去除率为 80.5%, 投加量大于 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时亚硝酸盐氮去除率提升速度较为平缓, 因此可以认为本试验受试水样高锰酸钾的最佳投加量为 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(3) 二氧化氯

采用不同投加量时二氧化氯氧化去除亚硝酸盐氮的试验结果如 4.3 所示。

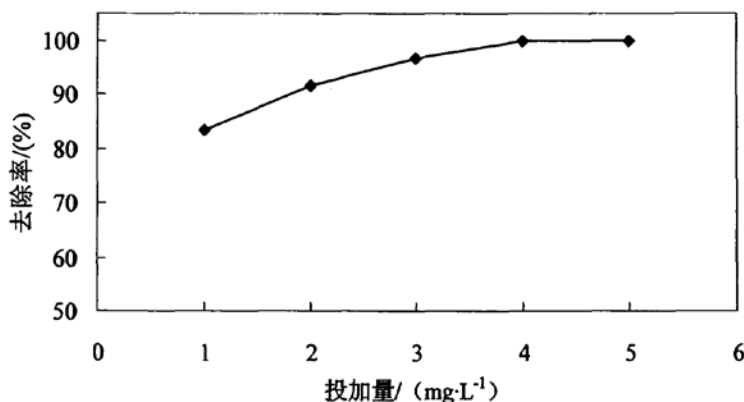


图 4.3 二氧化氯投加量对亚硝酸盐去除的影响

由上图可以看出, 二氧化氯在投加量较少时对亚硝酸盐氮的去除率也较氯和高锰酸钾高, 这是因为二氧化氯氧化性极强, 而且由于二氧化氯不与水中的氨氮发生反应, 所以对水中的亚硝酸盐氮的去除效率较高。投加量在 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时亚硝酸盐氮的去除率为 96.8%, 投加量提升至 $4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 水样中的亚硝酸盐氮已被完全去除。因此, 可以认为本试验受试水样二氧化氯的最佳投加量为 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(4) 氯与高锰酸钾联用

由于氯和高锰酸钾按最佳投加量单独处理亚硝酸盐氮时的投加量较高, 氯为

$6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 高锰酸钾为 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。氯投加量过高容易产生消毒副产物, 而高锰酸钾投加量大于 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时难以保证出厂水色度达标; 而使用二氧化氯消毒存在使用不便和成本较高等缺点, 所以本试验尝试使用氯和高锰酸钾联和投加, 考察不同投加量组合对亚硝酸盐氮的去除效果。氯和高锰酸钾投加量组合见表 4.1。

表 4.1 氯和高锰酸钾投加量组合

氧化剂	投加量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$				
氯	1	2	1	2	3
高锰酸钾	1	1	2	2	1

按上表中的投加量组合, 氯与高锰酸钾联用对亚硝酸盐氮的去除效果如图 4.4 所示。

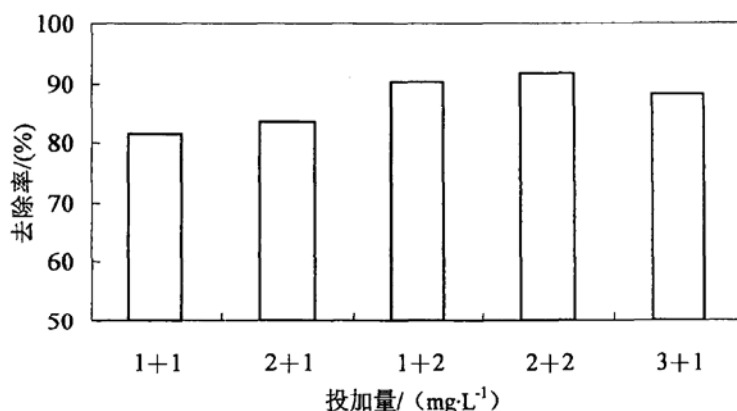


图 4.4 氯和高锰酸钾联用对亚硝酸盐氮的去除

由上图可以看出, 氯和高锰酸钾组合投加比二者单独处理时对亚硝酸盐氮的去除效果要好, 投加量为各 $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的去除率已达到 81.5%, 而单独投加总量为 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氯与高锰酸钾对亚硝酸盐氮的去除率仅为 70% 左右。亚硝酸盐氮的去除率随着投加量的增加而升高, 但是投加组合不同对亚硝酸盐氮的去除率也存在一定差别, 投加 $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯和 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高锰酸钾比投加 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯和 $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高锰酸钾的去除率高 6.9%, 氯和高锰酸钾投加量各为 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除率最高, 为 91.5%。因此可以认为本试验受试水样铝和高锰酸钾联用去除亚硝酸盐氮的最佳投加量为各 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

在投加总量相同的条件下, 氯与高锰酸钾联用对亚硝酸盐氮的去除效果要优于二者单独使用时的效果, 这可能是因为联用时对亚硝酸盐氮的去除具有协同作用。并且由于氯与高锰酸钾联用时较大的减少了氯的用量, 进而降低了消毒副产物的生成量, 提高了饮用水的化学安全性, 是解决水厂亚硝酸盐问题的有效方法。

4.3.2 pH 值的影响

用盐酸或氢氧化钠调节原水 pH 分别为 5.5、6.5、8.5、9.5，各种氧化剂按最佳投加量投加：氯为 $6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、高锰酸钾为 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、二氧化氯为 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、氯和高锰酸钾联用浓度为各 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，亚硝酸盐氮的去除效果如图 4.5 所示。

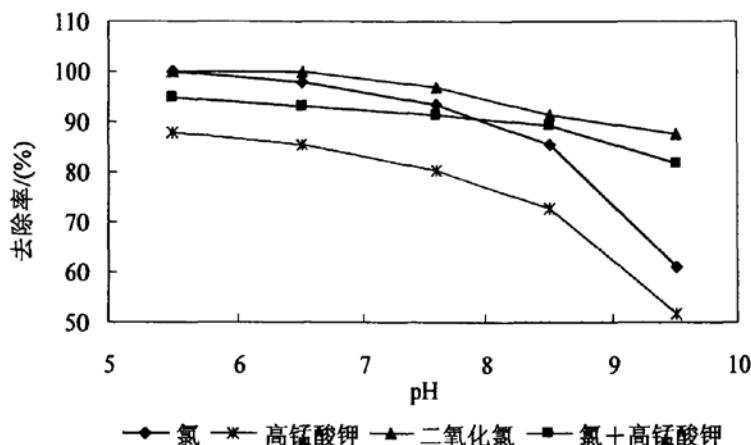


图 4.5 pH 值对各氧化剂去除亚硝酸盐氮的影响

由上图所示，在酸性条件下，各种氧化剂对亚硝酸盐氮的去除率均比在未调节 pH 值的原水中要高，并且随着 pH 值的增大，去除率逐渐降低。氯和高锰酸钾单独处理时在 pH 值大于 9 以后去除率较低，这是因为在酸性条件下水中的氯主要是以 HClO 的形式存在，而在碱性条件下水中的氯主要是以 ClO^- 的形式存在， HClO 的氧化性比 ClO^- 要高得多；高锰酸钾在酸性条件下是强氧化剂，能氧化水中大部分还原性物质，然而在中性和碱性条件下会分解成二氧化锰并放出活性氧，吸附能力增强，而氧化能力变弱。所以上述两种氧化剂对亚硝酸盐氮的去除效果受 pH 值的影响较大。二氧化氯受 pH 值的影响较小，氯和高锰酸钾联用时对亚硝酸盐氮的去除率随 pH 值升高而降低，但是其下降趋势较二者单独使用时小。

4.3.3 氧化时间的影响

按最佳投加量分别往原水中投加氯、高锰酸钾、二氧化氯及氯和高锰酸钾，随接触时间延长每 0.5h 取一次样测定水中亚硝酸盐氮，去除效果如图 4.6 所示。

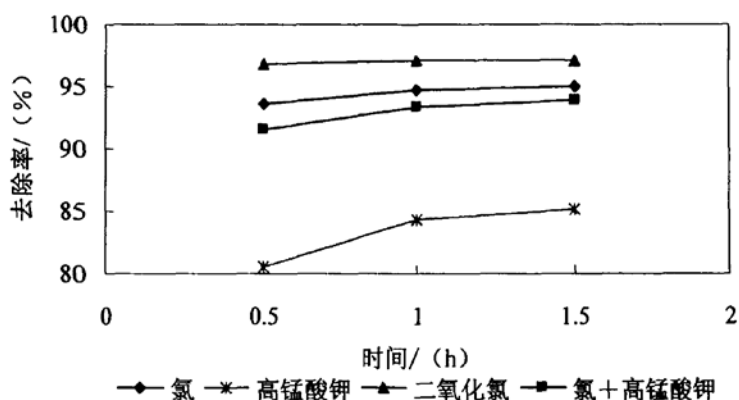


图 4.6 氧化时间对亚硝酸盐氮去除率的影响

由上图可以看出,随着氧化时间的增加,各种氧化剂对亚硝酸盐氮的去除率均有一定的提升,其中高锰酸钾去除率上升趋势较为明显,氧化时间 1h 较 0.5h 去除率提高了 3.8%;氯和二氧化氯随氧化时间对亚硝酸盐氮的去除率提升不大,是因为这两种氧化剂在水中反应较为迅速,在开始 0.5h 内就能够氧化水中大部分亚硝酸盐氮。

4.4 本章小结

(1) 针对一定水质的原水考察了氯、高锰酸钾、二氧化氯及氯和高锰酸钾联用对原水中亚硝酸盐氮的去除效果。原水氨氮浓度约为 $1.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 亚硝酸盐氮浓度约为 $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度为 18.5°C 。试验得出上述氧化剂的最佳投加量分别为 $6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 及各 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。氯和高锰酸钾单独投加的投加量较高, 二氧化氯对亚硝酸盐氮的去除效果较好, 但使用二氧化氯作为氧化剂有一定的缺点, 而氯与高锰酸钾联用时各自的投加量较少, 对亚硝酸盐氮的去除效果较好。

(2) 研究了 pH 值和氧化时间对亚硝酸盐氮去除率的影响。随着 pH 值的增大, 各氧化剂对亚硝酸盐氮的去除率均降低。氯和高锰酸钾单独处理时亚硝酸盐氮的去除率受 pH 值的影响较大, 联用时受 pH 值影响较小, 二氧化氯的氧化能力受 pH 值影响小。氧化接触时间对亚硝酸盐氮的去除率影响很小, 各氧化剂基本上在投加后 0.5h 内就能将绝大部分亚硝酸盐氮氧化去除, 高锰酸钾去除亚硝酸盐氮时随氧化时间延长去除率上升趋势较明显。

(3) 在投加总量相同的条件下, 氯与高锰酸钾联用对亚硝酸盐氮的去除效果要优于二者单独使用时的效果, 这可能是因为联用时对亚硝酸盐氮去除具有协同作用。并且由于氯与高锰酸钾联用时较大的减少了氯的用量, 进而降低了消毒副产物的生成量, 提高了饮用水的化学安全性。

第5章 结论和建议

5.1 结论

本文以给水处理过程亚硝酸盐氮的转化为研究对象,通过对自来水厂预加氯的模拟试验和各种氧化剂对亚硝酸盐氮去除率的研究,得出了以下结论:

(1) 预加氯不会使水中亚硝酸盐氮浓度升高,余氯控制在一定程度能够使亚硝酸盐氮浓度保持较低水平并稳定,而未加氯的原水在贮存过程中,亚硝酸盐氮浓度随时间增加而升高。该水厂在高氨氮期间预加氯浓度超过 $4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而水在进入清水库前余氯浓度经常低于检测限,说明在输水管道中的耗氯量较大,由于水厂采用间歇供水,水在输水管道中的停留时间远大于计算得出的 5 小时,余氯浓度过低将不足以抑制细菌生长,存在硝化作用使水中的氨氮转化为亚硝酸盐氮。

(2) 细菌检测的结果表明输水管道末端亚硝酸细菌的数量要高于硝酸细菌,这是造成亚硝酸盐氮积累的直接原因,影响亚硝酸细菌成为优势菌种的因素有温度, pH, 原水氨氮浓度和余氯浓度等。

(3) 针对一定水质的原水考察了氯、高锰酸钾、二氧化氯及氯和高锰酸钾联用对原水中亚硝酸盐氮的去除效果。原水氨氮浓度约为 $1.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,亚硝酸盐氮浓度约为 $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,温度为 18.5°C 。试验得出上述氧化剂的最佳投加量分别为 $6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 及各 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。各氧化剂对亚硝酸盐氮的去除效果为:二氧化氯>氯+高锰酸钾>氯>高锰酸钾。研究了 pH 值和氧化时间对亚硝酸盐氮去除率的影响。氯和高锰酸钾单独去除亚硝酸盐氮时受 pH 的影响较大,联用时受 pH 值影响较小,二氧化氯的氧化能力受 pH 值影响小。

(4) 由于预加氯不会使输水管道中亚硝酸盐氮浓度升高,在不改变水厂现有工艺的情况下,加大投氯量可以使管道中余氯浓度提高,是处理自来水厂亚硝酸盐问题的有效途径,但过高的加氯量会使生产成本增加,并有可能对水质产生其他的负面影响。在投加总量相同的条件下,氯与高锰酸钾联用对亚硝酸盐氮的去除效果要优于二者单独使用时的效果,并且联用时能够较大的减少了氯的用量,进而降低了消毒副产物的生成量,提高了饮用水的化学安全性。由于高锰酸钾单独使用时的投加量较高,容易产生出水色度高的问题,而使用二氧化氯作为氧化剂也有使用不便和成本较高等缺点,因此采用氯与高锰酸钾联用去除亚硝酸盐氮是一个行之有效的方法。

5.2 建议

(1) 在预加氯模拟试验中,采用的方法为静态贮放试验,而实际过程中水源水是在输水管道中处于一定流速的状态,因此建议在以后的试验中进行预加氯动态管网模拟试验。

(2) 影响输水管道中的亚硝酸细菌和硝酸细菌生长的因素除了温度、pH、氨氮和余氯之外,还有原水其他水质指标,管网材质及使用年限,管壁生物膜等,要了解这些因素的影响还需要进一步的收集资料 and 进行试验研究。

(3) 解决自来水管网的亚硝酸盐问题最根本的办法是控制水源氨氮污染,但是在目前实际条件下,应该在自来水厂中增加或强化处理工艺,去除原水中的氨氮。

致 谢

本文的研究工作是在导师黄廷林教授的指导下完成的。在三年的工作、学习、生活中，自始至终都得到了导师的悉心指导和细致关怀。导师渊博的学识，锐意进取的态度，严谨治学的作风深深地感染着我，使我受益终身。在遇到困难时，导师都给予了我极大的帮助，在此谨向导师表示最诚挚的敬意和衷心的感谢。

感谢西安市自来水公司水质监测部部长邸尚志，西安市第五水厂提供帮助的所有工作人员，是他们的密切配合才使得本文能够顺利完成。

感谢关心和帮助过我的所有老师、同学和朋友。

感谢我的家人在学习和生活中给予我的鼓励和支持。

廖亮

2008年6月

参考文献

- [1] 中国环境保护部网站,2005 年中国环境状况公报,
http://www.mep.gov.cn/plan/zkgb/05hjgb/200607/t20060727_91443.htm.
- [2] 易秀,薛澄泽.氮肥在壤土中的渗漏污染研究[J].农业环境保护,1993,12(6):50-52.
- [3] 董克虞.畜禽粪便对环境的污染及资源化途径[J].农业环境保护,1998,17(6):281-283.
- [4] 卫生部.生活饮用水水质卫生规范.北京:中华人民共和国卫生部,2001
- [5] 卫生部.生活饮用水卫生标准.北京:中华人民共和国卫生部,2006
- [6] 汪光焘.城市供水行业 2000 年技术进步发展规划[M].北京:中国建筑工业出版社,1993.
- [7] EPA Ground Water & Drinking Water Current Drinking Water Standards.htm List of Drinking Water Contaminants & MCLs. National Primary Drinking Water Regulations. EPA816-F-02-013, July 2002.
- [8] Guidelines for Drinking Water Quality, 3rd edition, chapter 8, chemical aspect, World Health Organization, 2003
- [9] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities.5.12.98.
- [10] 徐维光,任立.硝酸盐、亚硝酸盐的人体来源及其危害性[J].安徽预防医学杂志,1998,40(1):110-114.
- [11] Guidelines for Drinking Water Quality, 2nd edition. Addendum to Vol. 1. Recommendations. Geneva, World Health Organization, 1998:8-10.
- [12] 联合国环境规划署,世界卫生组织.硝酸盐、亚硝酸盐和 N-亚硝基化合物[M].北京:中国环境科学出版社,1987:23-28.
- [13] Cornblath, M, and Hartmann, A. F. Methemoglobinemia in young infants[J]. J. Pediatr. 33,421-425.
- [14] Anna. M. Fan AND Valerie. E. Steinberg. Health Implications of Nitrate and Nitrite in Drinking Water: An Update on Methemoglobinemia Occurrence and Reproductive and Development Toxicity[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology. 1996,23:35-43.
- [15] 聂国.人体亚硝酸盐、硝酸盐的来源、代谢及体内亚硝化作用[J].国外医学卫生分册,1987,14(2):72.
- [16] 郭捷.浅谈 N-亚硝基化合物的危害性及其防治[J].科技交流,2000,12:34-35.
- [17] 张伯龄.人体 N-亚硝基化合物的暴露水平[J].劳动保护科学技术,1995,15(5):30-35.
- [18] 朱永平,余应年,陈星若.N-亚硝基化合物致癌性和物理化学行为相关性的研究[J].癌变·畸

- 变·突变,1996,8(5):283-286..
- [19] 王琳,王宝贞.优质饮用水净化技术[M].北京:科学出版社,2000:109-113.
- [20] 夏青,张旭辉.水质标准手册[M].北京:中国环境科学出版社,1990.
- [21] Health criteria and other supporting information. Geneva, World Health Organization, 1998:64-80.
- [22] 陈忠林,孙运磊,李国良等.南方某城市给水配水系统中亚硝酸盐状况调查[J].哈尔滨工业大学学报,2006,38(7):1047-1050
- [23] 刘东山,罗启芳.D 湖源水和自来水中三氮变化及迁移研究[J].卫生研究,2002,31(3):160-162.
- [24] 任智勇,齐岩松,李然.饮用水生物预处理除氮技术[J].城市环境与城市生态,2002,15(3):54-56.
- [25] 张东,许建华,刘辉.微污染原水的生物氧化预处理研究[J].中国给水排水,2000,12(16):6-9.
- [26] 梅翔,高廷耀.水源水生物处理工艺中亚硝酸盐氮的去除[J].环境科学与技术,2000,31(3):1-7.
- [27] 范彬,曲久辉,刘锁祥等.饮用水中硝酸盐的脱除[J].环境污染治理技术与设备,2000,1(3):44-50.
- [28] 张为民.影响饮用自来水亚硝酸盐指标的几个因素[J].食品科学,2003,8(24):234-236.
- [29] 黄晓东,谭为民,曹天洪等.自来水厂亚硝酸盐问题及处理方法试验研究[J].给水排水,1998,24(12):26-28.
- [30] 李德生,黄晓东,王占民.微污染源水净化新工艺-生物强化过滤[J].中国给水排水,2000,16(10):18~20.
- [31] 何德文,李金香.饮用水消毒技术研究进展[J].干旱环境监测,1999,13(1):16-19.
- [32] 严煦世,范瑾初.给水工程[M].北京:中国建筑工业出版社,1999:360-361.
- [33] 蒋兴锦.饮水的净化与消毒[M].北京:中国环境科学出版社,1989:162-165.
- [34] 张金松,尤作亮,孙昕等.饮用水二氧化氯净化技术[M].化学工业出版社,2003:198-211.
- [35] 许保玖,安鼎年.给水处理理论与设计[M].北京:中国建筑工业出版社,1992:404-410.
- [36] 陈楠.二氧化氯消毒饮水效果分析[J].疾病控制杂志,1998,2(3):212-213.
- [37] 路凯,陈亚妍,李世英等.二氧化氯特性及其饮水消毒的优缺点[J].国外医学卫生学分册,2000,27(6):364-367.
- [38] 靳俊伟,李东,林衍.臭氧消毒现状与发展[J].西川环境,2004,23(1):18-20.
- [39] 何志刚,周军党,郝志明.紫外线消毒技术的发展及其应用[J].工业安全与环保,2005,31(1):42-44.
- [40] 严敏,高乃云.紫外线消毒在给水处理中的应用[J].给水排水.2004,30(9):8-12.
- [41] 张立成,傅金祥.紫外线消毒工艺应用概况[J].中国给水排水.2002,18(2):38-40.
- [42] Katarina D. M. Pintar, Robin M. Slawson. Effect of temperature and disinfection strategies on

- ammonia-oxidizing bacteria in a bench-scale drinking water distribution system[J]. Water Research. 2003,37:1805-1817.
- [43] S. L. Percival, I. S. Knapp, R. G. J. Edyvean. Biofilms, mains water and stainless steel[J]. Wat Res. 1998, 32(7):2187-2201.
- [44] Mari T. T. Lipponen, Merja H. Suutari, Pertti J. Martikainen. Occurrence of nitrifying bacteria and nitrification in Finnish drinking water distribution systems[J]. Water Research. 2002,36:4319-4329.
- [45] 张晓林.环境中硝酸盐和亚硝酸盐测定方法研究进展[J].干旱环境监测.1995,9(1):18-25.
- [46] 何军.紫外分光光度法同时测定生活饮用水中的硝酸盐氮和亚硝酸盐氮.中国卫生检验杂志.2001,11(6):691-692.
- [47] 刘冰,侯春芳,付保荣.硝化细菌 MPN-Griess 检测方法的改进[J].现代仪器.2006,4:44-45.
- [48] 徐冬梅, 聂梅生, 金承基.亚硝酸型硝化试验研究[J].给水排水,1999,25(7):37-39.
- [49] 于德爽, 彭永臻, 张相忠等.中温短程硝化反硝化的影响因素研究[J].中国给水排水,2003,19(9): 40-42.
- [50] Clement, Jonathan A, Moderator. The Disinfectant Residual Dilemma[J]. American Water Works Association, 1996, 88(3).
- [51] 德格雷蒙公司编,王业俊等译.水处理手册[M].北京:中国建筑工业出版社,1983.
- [52] 李圭白,杨艳玲,马军等.高锰酸钾去除天然水中微量有机污染物机理探讨[J].大连铁道学院学报,1998,19(2):1-4.
- [53] 刘文军.给水处理消毒技术发展展望[J].给水排水,2004,30(1):2-5.
- [54] 苏兆斌,章诗芳.微污染富营养化水源水净化处理实验[J].净水技术,2002,21(3):10-12.
- [55] 万里平,赵立志.常用氧化剂性能研究[J].油气田环境保护,2003,13(2):5-7.
- [56] 周群英.微电解杀藻研究[J].上海环境科学,1998,17(1):28-29.
- [57] 黄君礼.新型水处理—二氧化氯技术及其应用[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [58] 许保玖.给水处理理论[M].北京:中国建筑工业出版社,2000.
- [59] 王学云.二氧化氯作为以用水消毒剂[J].净水技术,1998,2:30-31.
- [60] 陈学民,梅胜.二氧化氯消毒实验[J].兰州铁道学院学报,1998,17(4):37-43.
- [61] 黄君礼,李绍峰.饮用水消毒剂 ClO_2 的研究进展[J].哈尔滨建筑大学学报,2001,34(5):39-43.
- [62] 沈孝兵,黄志明.二氧化氯在饮用水消毒中的应用及其卫生学问题[C].首届上海二氧化氯及水处理技术国际研讨会,2001.
- [63] 次氯酸钠溶液(GB19106-2003)[J].化工标准·计量·质量,2003,6:21-26.
- [64] 宋仁元等译.水和废水标准检验法(第 15 版)[M].北京:中国建筑工业出版社,1985.
- [65] 万金泉.实验室制备二氧化氯的新方法[J].分析检验,2000(1):55.

附录 攻读硕士期间论文发表

黄廷林, 廖亮. 自来水厂亚硝酸盐问题的试验研究. (已投稿)