

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.17.012

# 城镇污水氯消毒CT值应用及除磷药剂的影响

张旻<sup>1</sup>, 徐瑛<sup>1</sup>, 缪绎<sup>2</sup>, 施昱<sup>2</sup>, 叶亮<sup>2</sup>, 王慕<sup>1</sup>,  
王琦<sup>1</sup>

(1. 无锡市政公用环境检测研究院有限公司, 江苏 无锡 214000; 2. 无锡市水务集团有限公司, 江苏 无锡 214000)

**摘要:** 浓时积(CT值)是一种指导消毒工艺的实用准则,不同的CT值通常对应不同消毒方式处理后微生物的去除率,通过CT值可以确定各污水处理厂相应的氯消毒参数。以出水总余氯计算拟合的CT值与粪大肠菌群对数去除率,CT值曲线相关性系数可达0.8。通过拟合得到的CT值曲线发现,要满足《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值》(DB 32/1072—2018)中出水粪大肠菌群数<1 000 个/L的要求,出水总余氯推荐控制在0.5 mg/L,有效氯投加浓度推荐控制在3~5 mg/L,而除磷药剂中若铁含量过高(>3%)则会抑制次氯酸钠的消毒效果,因此使用此类除磷药剂的污水处理厂需适当提高消毒药剂有效浓度。

**关键词:** 污水处理厂; 消毒; 次氯酸钠; CT值; 除磷药剂

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)17-0079-05

## Utilization of CT Value in Urban Sewage Chlorine Disinfection and the Impact of Phosphorus Removal Agents

ZHANG Min<sup>1</sup>, XU Ying<sup>1</sup>, MIAO Yi<sup>2</sup>, SHI Yu<sup>2</sup>, YE Liang<sup>2</sup>, WANG Mu<sup>1</sup>, WANG Qi<sup>1</sup>

(1. Wuxi Municipal Public Environmental Testing Research Institute Co. Ltd., Wuxi 214000, China; 2. Wuxi Water Group Co. Ltd., Wuxi 214000, China)

**Abstract:** The concentration time product (CT value) serves as a practical criterion for guiding the disinfection process. Different CT values are typically associated with varying levels of microorganism removal following different disinfection methods, and the corresponding chlorine disinfection parameters for each sewage treatment plant can be determined based on CT values. The fitted CT value and the logarithmic removal rate of fecal coliforms were determined based on the total residual chlorine in the effluent, yielding a correlation coefficient of 0.8 for the CT value curve. Based on the fitted CT value curve, it was recommended to control the total residual chlorine in the effluent at 0.5 mg/L, and the effective chlorine concentration should be maintained within a range of 3–5 mg/L, so as to comply with the effluent fecal coliforms requirement of less than 1 000 count/L as stipulated in *Discharge Standard of Main Water Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant & Key Industries of Taihu Area* (DB 32/1072–2018). However, if the iron content of phosphorus removal agents exceeded 3%, it would hinder the disinfection performance of sodium hypochlorite. Therefore, sewage treatment plants using such phosphorus removal agents should appropriately increase the effective concentration of disinfectants.

**Key words:** sewage treatment plant; disinfection; sodium hypochlorite; CT value; phosphorus removal agent

污水消毒是保障城镇污水处理厂出水安全的重要环节,新冠疫情后,污水厂的消毒工作进一步受到社会各界的重视。目前城镇污水处理厂常采用次氯酸钠加氯消毒,而为了确保消毒效果,应当保证一定的消毒药剂有效浓度和接触时间<sup>[1]</sup>。《室外排水设计标准》(GB 50014—2021)规定,出水水质达到一级A标准时,推荐加氯量为3~5 mg/L,消毒混合接触时间不应小于30 min;王慕等<sup>[2]</sup>分析了二沉池出水粪大肠菌群数的影响因素,发现二沉池出水粪大肠菌群对数去除率与消毒工艺中的有效氯浓度、接触时间和水温均具有正相关关系;赵琳<sup>[3]</sup>研究了30 min内有效氯浓度对灭活率的影响,结果表明,当有效氯浓度<2.5 mg/L时,灭活率随着有效氯浓度的增加而升高。目前对次氯酸钠消毒影响因素的研究多集中在接触时间和加氯量方面,而与出水余氯结合的相关性研究较少,若出水余氯过高,会直接影响后续生态环境,亦会增加所产生消毒副产物的风险<sup>[4]</sup>。

通过消毒一级动力学模型Chick定律<sup>[5]</sup>,引入CT值,即浓时积,其中C为接触时间结束时消毒剂残留浓度,单位为mg/L;T为消毒药剂和污水的接触时间,单位为min。不同的CT值通常对应不同消毒方式处理后的微生物去除率,通过CT值可确定各污水厂相应的氯消毒参数,以指导生产运行,但目前我国尚缺乏针对粪大肠菌群数达标的普适性CT值数据,因此有必要针对实际工艺运行与进水水质探索和总结出适宜的CT值,以指导城镇污水厂的生产运行,并探索其在应用过程中存在的影响因素。

笔者通过大量数据拟合出总余氯的CT值与粪大肠菌群对数去除率的关系,在传统文献调研次氯酸钠消毒影响因素(接触时间和加氯量)的基础上,结合出水总余氯进行分析,得到其相关性,通过小试和现场工程应用进行验证,并在工程化应用过程中探索除磷药剂的铁含量对次氯酸钠消毒的影响,旨在为污水处理厂次氯酸钠消毒的有效浓度和总余氯控制提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验水质

除了除磷药剂小试外,其余小试及现场验证的

研究对象均选取太湖流域某城镇污水处理厂接触消毒池的进水,该厂出水执行《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值》(DB 32/1072—2018)(以下简称DB 32)中的一、二级保护区标准,设计处理能力为 $25 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ,工艺流程如图1所示。接触消毒池采用次氯酸钠进行消毒,进水粪大肠菌群数为 $2.6 \times 10^5$ 个/L、水温为 $16.8^\circ\text{C}$ 、pH为7.25、氧化还原电位(ORP)为190 mV、浊度为1.02 NTU、COD为36 mg/L、氨氮为0.05 mg/L、总氮为9.8 mg/L。

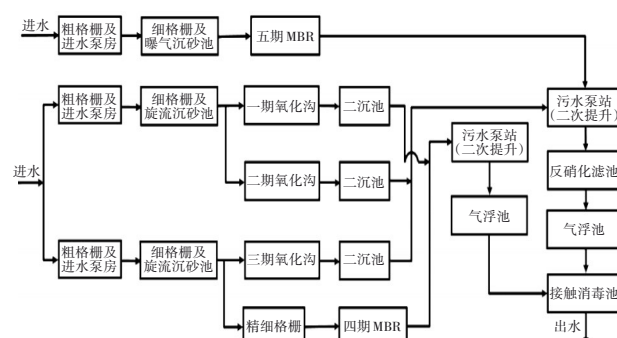


图1 某城镇污水处理厂工艺流程

Fig.1 Process flow of an urban sewage treatment plant

### 1.2 试验方案

次氯酸钠消毒CT值小试:①连续一年每月进行试验,试验用水经硫代硫酸钠脱氯后,检测粪大肠菌群数和总余氯;②对于污水处理厂现用的新鲜次氯酸钠,按《次氯酸钠》(GB/T 19106—2013)中的方法检测其有效氯含量,并配制成1 g/L稀释液待用;③将500 mL试验用水放入带盖棕色试剂瓶中,将浓度为1 g/L的次氯酸钠稀释液按设计有效氯浓度(1、2、4、6、8 mg/L)顺序加入,加盖摇匀,在设计接触时间(30、40、50、60、70 min)下反应,经硫代硫酸钠脱氯后,检测粪大肠菌群数和总余氯。

CT值工程应用试验方案:①取500 mL试验水于带盖棕色试剂瓶中,将浓度为1 g/L的次氯酸钠稀释液按现场消毒剂计量泵流量(200、350、500、600、750、900 L/h)顺序加入,加盖摇匀,接触30 min后,经硫代硫酸钠脱氯后检测粪大肠菌群数和总余氯;②现场验证试验中,在污水处理厂接触消毒池依次改变消毒剂计量泵流量(200、350、500、600、

750、900 L/h),在总排口采集相应流量下的出水样品,经硫代硫酸钠脱氯后检测粪大肠菌群数和总余氯。

除磷药剂影响因素试验方案:①选取两个气浮池进水为小试用水,进行除磷药剂试验。②3种聚合氯化铝铁除磷药剂铁离子含量分别为3.09%、3.14%、0.82%,编号分别为1号、2号、3号。现场除磷药剂有效浓度为133 mg/L,次氯酸钠有效浓度为60 mg/L。③设置4组试验,其中1组为对照组,不加除磷药剂,直接加次氯酸钠进行消毒;2、3、4组分别投加1号、2号、3号除磷药剂后混凝沉淀,取上清液加次氯酸钠进行消毒。在消毒接触时间为30和60 min时,取水样检测总余氯、浊度、pH和粪大肠菌群数。

### 1.3 试验设备及仪器

试验设备及仪器包括无菌采样瓶(含硫代硫酸钠)、程控定量封口机、隔水式恒温培养箱、便携式余氯仪、便携式多参数水质分析仪和浊度仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CT值与粪大肠菌群对数去除率的相关性

次氯酸钠消毒符合微生物灭活率消毒模型的一级动力学方程,常用的消毒动力学模型有Chick模型、Hom-Powerlaw模型、Rational模型等<sup>[6]</sup>。在分析粪大肠菌群灭活率时,选用Chick模型来解释,见式(1)。

$$\ln \frac{N}{N_0} = kCt = -kC_0/k' \times (1 - e^{-k't}) \quad (1)$$

式中: $C_0$ 为消毒剂有效氯浓度,mg/L; $k'$ 为消毒剂一级衰减常数, $\text{min}^{-1}$ ;  $t$ 为时间,min; $N$ 为在 $t$ 时刻的微生物浓度,MPN/L; $N_0$ 为初始微生物浓度,MPN/L; $k$ 为灭活速率常数。

当灭活一定数量的粪大肠菌群时,即 $\ln(N/N_0)$ 为一定时刻的灭活对数,此时所对应的CT为一个定值,即不同的CT值通常对应不同消毒方式处理后微生物的去除率,可定量评价污水消毒中化学消毒剂对微生物的灭活效果。

用总余氯浓度计算CT值,并且以粪大肠菌群对数去除率为纵坐标,CT值为横坐标,对数据进行线性拟合,结果如图2所示。可以看出,粪大肠菌群对数去除率与总余氯的CT值呈现一定的相关性,其拟合曲线的相关性系数为0.8,说明具有较高的拟合相关性。

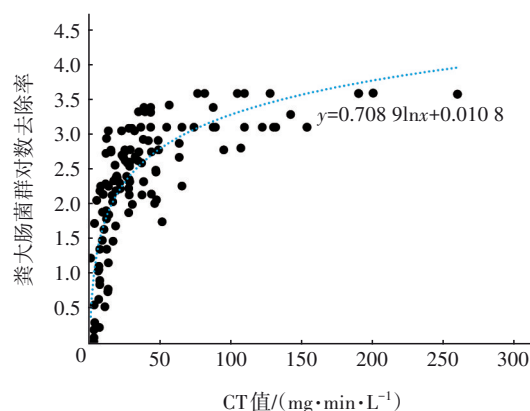


图2 总余氯CT值与粪大肠菌群对数去除率的相关性拟合曲线

Fig.2 Correlation fitting curve between the CT value of total residual chlorine and the logarithmic removal rate of fecal coliforms

根据污水厂日常积累数据可知,接触消毒池进水粪大肠菌群数存在一定的变化规律,波动范围约为 $10^4 \sim 10^5$ 个/L,该污水处理厂出水执行DB 32中的一、二级保护区标准,要求出水粪大肠菌群数 $< 1\,000$ 个/L,为保证出水水质稳定,将出水粪大肠菌群数设为100个/L,则推荐的总余氯CT值为16.44  $\text{mg} \cdot \text{min} / \text{L}$ 。若消毒接触时间以30 min计,其推荐的出水总余氯为0.5 mg/L;若消毒接触时间以60 min计,其推荐的出水总余氯为0.27 mg/L。

### 2.2 CT值工程应用验证

对拟合的CT值分别进行次氯酸钠消毒小试和现场工程应用验证,结果见表1。小试中,当试验水初始粪大肠菌群数为 $2.7 \times 10^5$ 个/L、实际消毒剂计量泵流量为300~350 L/h(折合有效氯浓度为4.0~4.7 mg/L)时,出水粪大肠菌群数为512个/L,满足排放标准中粪大肠菌群数 $< 1\,000$ 个/L的要求。但在现场工程运行的验证中,出水粪大肠菌群数 $> 24\,195$ 个/L,未达排放标准,且此时出水中未检测出明显的总余氯。而当消毒剂计量泵流量增加至700~750 L/h(折合有效氯浓度为9.3~10.0 mg/L)时,出水粪大肠菌群数为892个/L,满足排放标准,但此时出水总余氯浓度为0.74 mg/L,远小于小试中该次氯酸钠有效浓度下的总余氯浓度8.60 mg/L。

由于试验在冬季进行,因此在保证出水粪大肠菌群数稳定达标的情况下,有效氯浓度应控制在3~5 mg/L,折合成10%的次氯酸钠有效氯浓度为30~50 mg/L。温度升高时次氯酸钠有效氯浓度可适当



降低至 2~3 mg/L。

表 1 CT 值验证试验结果

Tab.1 Results of CT value validation test

消毒剂计 量泵流 量/(L· h <sup>-1</sup> )	折合有效 氯浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	小试		现场验证	
		总余氯/ (mg· L <sup>-1</sup> )	粪大肠 菌群数/ (个·L <sup>-1</sup> )	总余氯/ (mg· L <sup>-1</sup> )	粪大肠 菌群数/ (个·L <sup>-1</sup> )
150~200	2.0~2.7	0.65	1 696	0	>24 195
300~350	4.0~4.7	2.50	512	0.01	>24 195
450~500	6.0~6.7	3.75	52	0.52	9 208
550~600	7.3~8.0	5.70	0	0.67	3 681
700~750	9.3~10.0	8.60	1	0.74	892
900~950	12.0~12.7	9.20	0	1.35	10

现场工程验证和小试结果有一定偏差。分析原因主要是由于进水水质(现场试验原水和小试原水初始粪大肠菌群数在同一数量级)、混合程度、流态、流速和冲击等影响,而结合其他影响次氯酸钠消毒的因素和现场运行情况发现,在进行现场验证前,该污水处理厂更换了气浮池使用的除磷药剂,因此深入研究了除磷药剂对次氯酸钠消毒的影响。

2.3 除磷药剂对次氯酸钠消毒效果的影响

对气浮池进水(未投加除磷药剂)和出水(投加除磷药剂)进行次氯酸钠消毒小试,结果表明,当接触时间为 5 min 时,气浮池进水总余氯为 4.30 mg/L,出水总余氯为 2.14 mg/L;当接触时间为 10 min 时,气浮池进水总余氯为 3.40 mg/L,出水总余氯为 1.64 mg/L。在相同的次氯酸钠有效浓度和接触时间条件下,气浮池出水总余氯浓度小于进水。

进一步使用不同铁含量的除磷药剂进行小试,结果见表 2。原水粪大肠菌群数为 6.9×10<sup>5</sup> 个/L,pH 为 7.84,浊度为 1.44 NTU。分别取两个气浮池的进水投加不同铁含量除磷药剂混凝沉淀后,进行次氯酸钠消毒试验,在有效氯浓度为 6 mg/L 时,试验组 4 使用的除磷药剂铁离子含量为 0.82%,结果与试验组 1 的接近,总余氯的浓度均大于 2.20 mg/L;而试验组 2 和试验组 3 的粪大肠菌群数虽均能达标(<1 000 个/L),但总余氯浓度明显降低,这与现场验证的结果类似。当消毒接触时间为 60 min 时,气浮池 1 中试验组 1 的总余氯浓度>2.20 mg/L,试验组 2 和试验组 3 的总余氯浓度分别为 1.96 和 1.00 mg/L;气浮池 2 中试验组 1 的总余氯浓度>2.20 mg/L,试验组 2 和试验组 3 的总余氯浓度分别为 0.90 和 0.78 mg/L,证明试验组 2 和试验组 3 消耗了更多的次氯酸钠。而

试验组 2 和试验组 3 使用的除磷药剂铁含量分别为 3.09% 和 3.14%,明显高于试验组 4 使用的除磷药剂,因此可得出,除磷药剂中铁含量越高,消毒反应中消耗的次氯酸钠越多。

表 2 不同铁含量除磷药剂的影响

Tab.2 Effect of different iron content of phosphorus removal agents

项 目		消毒接 触时 间/min	总余氯/ (mg· L <sup>-1</sup> )	粪大肠菌 群数/ (个·L <sup>-1</sup> )	pH	浊度/ NTU
气浮池 1	试验组 1	30	>2.20	63	7.75	2.28
		60	>2.20	31	7.61	2.74
	试验组 2	30	>2.20	135	7.55	2.91
		60	1.96	51	7.49	7.96
	试验组 3	30	1.28	120	7.50	4.95
		60	1.00	20	7.45	4.37
	试验组 4	30	>2.20	20	7.39	5.39
		60	>2.20	20	7.38	9.67
气浮池 2	试验组 1	30	>2.20	31	7.47	2.51
		60	>2.20	10	7.46	2.39
	试验组 2	30	1.12	122	7.42	3.82
		60	0.90	20	7.44	4.61
	试验组 3	30	1.02	908	7.39	4.37
		60	0.78	52	7.40	4.30
	试验组 4	30	>2.20	20	7.36	2.31
		60	>2.20	10	7.37	2.06

图 3 为消毒处理后水样余氯检测显色情况(气浮池 2)。

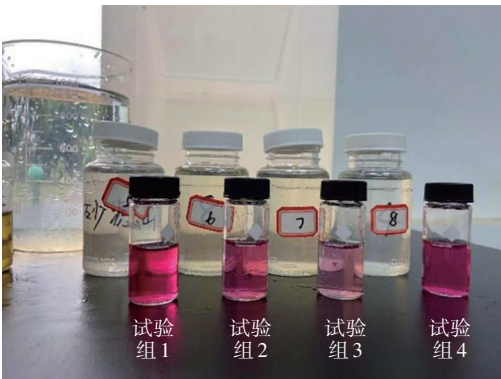


图 3 消毒处理后水样余氯检测显色情况

Fig.3 Color development of residual chlorine detection in water samples after disinfection treatment

从图 3 可以明显看出,试验组 2 和试验组 3 水样总余氯检测时的显色情况明显低于试验组 1 和试验组 4。这是由于强氧化性的次氯酸钠会将除磷药剂中的二价铁氧化成三价铁<sup>[7]</sup>。因此,在污水处理厂

实际生产中,其所使用除磷药剂的铁含量对次氯酸钠消毒的影响不可忽视,在选择药剂时需充分考虑药剂成分,当铁含量偏高(>3%)时,需适当提高次氯酸钠的有效浓度。

### 3 结论

① 以出水总余氯浓度计算拟合的CT值与粪大肠菌群对数去除率呈现较好的相关性,以总余氯拟合的CT值曲线相关性系数可达0.8。污水厂消毒池进水粪大肠菌群数存在一定的变化规律,波动范围约为 $10^4 \sim 10^5$ 个/L,计算得到其推荐的出水总余氯为0.5 mg/L,根据厂区消毒池的停留时间即可计算出水总余氯的推荐值。

② 除磷药剂的铁含量会对次氯酸钠消毒产生一定的影响,铁含量过高(>3%)会增大次氯酸钠的消耗,降低次氯酸钠的消毒效果。消毒前投加此类除磷药剂的污水处理厂需适当提高次氯酸钠有效浓度,以保证消毒效果。

### 参考文献:

- [1] 李激,王燕,熊红松,等. 城镇污水处理厂消毒设施运行调研与优化策略[J]. 中国给水排水,2020,36(8): 7-19.
- LI Ji, WANG Yan, XIONG Hongsong, *et al.* Investigation and optimization strategies on the operation of disinfection facilities in municipal WWTPs[J]. China Water & Wasterwater, 2020, 36 (8): 7-19(in Chinese).
- [2] 王慕,谈振娇,李激,等. 城镇污水处理厂次氯酸钠消毒效果的影响因素研究[J]. 中国给水排水,2021,37(1):22-27.
- WANG Mu, TAN Zhenjiao, LI Ji, *et al.* Influence factors of sodium hypochlorite disinfection performance in municipal wastewater treatment plant[J]. China Water & Wasterwater, 2021, 37(1): 22-27(in Chinese).
- [3] 赵琳. 紫外与次氯酸钠消毒效果及影响因素研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2014.
- ZHAO Lin. Study on Disinfection Effect and Influencing Factors of UV Disinfection and Sodium Hypochlorite Disinfection [D]. Xi' an: Xi' an University of Architecture and Technology, 2014(in Chinese).
- [4] 王荣生,黄翔峰,谢浩,等. 城市污水厂尾水氯消毒及余氯控制技术进展[J]. 贵州环保科技,2003,9(4): 16-20.
- WANG Rongsheng, HUANG Xiangfeng, XIE Hao, *et al.* Technical progress of tail water chlorine disinfection and residual chlorine control in municipal wastewater treatment plant [J]. Guizhou Environmental Protection Science and Technology, 2003, 9 (4) : 16-20 (in Chinese).
- [5] 李荣光,何文杰,黄廷林,等. 自由氯、一氯胺和二氧化氯对饮用水中粪肠球菌的消毒动力学研究[J]. 环境工程学报,2011,5(11):2423-2427.
- LI Rongguang, HE Wenjie, HUANG Tinglin, *et al.* Kinetics of free chlorine, monochloramines and chlorine dioxide disinfection of *Enterococcus faecalis* in drinking water [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(11): 2423-2427(in Chinese).
- [6] 王云,鲁巍,张晓健. 氯及氯胺灭活大肠杆菌的消毒动力学模型[J]. 环境科学,2005,26(5):100-104.
- WANG Yun, LU Wei, ZHANG Xiaojian. Modeling of inactivation kinetics of *E. coli* with free chlorine and monochloramine [J]. Environmental Science, 2005, 26 (5):100-104(in Chinese).
- [7] 吴思宇. 联合消毒法控制饮用水中二氧化氯消毒副产物的研究[D]. 广州:广州大学,2016.
- WU Siyu. Study on the Controls of By-products of Chlorine Dioxide in Drinking Water by Using Combined Disinfection [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2016(in Chinese).

作者简介:张旻(1991-),女,江苏无锡人,硕士,工程师,主要研究方向为城镇污水处理。

E-mail:835081383@qq.com

收稿日期:2022-08-17

修回日期:2022-12-12

(编辑:任莹莹)