

组合氯化消毒工艺的卤代消毒副产物生成特性

刘静, 陈超*, 张晓健

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 比较 4 种单独使用氯或组合氯化消毒工艺在较长管网停留时的卤代消毒副产物生成情况. 4 种工艺为单独游离氯消毒、氯胺消毒、清水池游离氯消毒后转氯胺的先氯后氨消毒、短时游离氯后转氯胺的顺序氯化消毒工艺. 结果表明, 游离氯消毒工艺在管网停留时间长时, 卤代消毒副产物会持续大量的生成, 而一氯胺消毒工艺生成的卤代消毒副产物量很低. 目前使用较为普遍的先氯后氨消毒工艺与游离氯消毒相比, 可以降低卤代消毒副产物的生成量, 管网停留 24 h 时, 三卤甲烷的生成量降低了 9.6%, 卤乙酸的生成量减低了 42%. 但是先氯后氨消毒工艺由于游离氯接触时间约为 2 h, 卤代消毒副产物已经大量生成. 短时游离氯后转氯胺的顺序氯化消毒工艺, 由于控制了游离氯的接触时间, 可以在保障消毒工艺灭活微生物效果的同时更为有效地控制卤代消毒副产物, 管网停留 24 h 时, 三卤甲烷的生成量与单独游离氯消毒工艺相比降低了 48%, 卤乙酸的生成量减低了 72%. 因此, 顺序氯化消毒工艺可以更好地控制卤代消毒副产物的生成, 提高水质安全性.

关键词: 氯消毒; 氯胺消毒; 组合氯化消毒; 消毒副产物; 三卤甲烷; 卤乙酸

中图分类号: X52 R123.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2538-05

Disinfection By-products Reduction of Combined Disinfection by Chlorine and Monochloramines in Distribution System

LIU Jing, CHEN Chao, ZHANG Xiao-jian

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Halogen disinfection by-products of four chlorinated disinfection processes with long contact time in distribution system was compared in the work. These four disinfection processes are free chlorine, monochloramines, free chlorine disinfection in clearwells while chloramines in distribution system, sequential chlorination disinfection with short-term free chlorine plus chloramines. According to the research, free chlorine generates most trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs) both in clearwells and distribution system, while monochloramines barely yield halogen DBPs. Free chlorine disinfection in clearwells while chloramines in distribution system could reduce 9.6% of THMs and 42% of HAAs in 24 h contact time of distribution system compared with free chlorine. But free chlorine has contacted with water for 2 h in this process, halogen DBPs have been yielded substantially. Process of sequential chlorination disinfection could control DBPs more effectively due to keeping a short contact time of free chlorine and water. 48% of THMs and 72% of HAAs are reduced in 24h compared with free chlorine. In conclusion, sequential chlorination disinfection is a more effective disinfection process for controlling DBPs and water safety.

Key words: chlorine disinfection; chloramines disinfection; combined disinfection; disinfection byproduct; trihalomethanes (THMs); haloacetic acids (HAAs)

氯是最早用于生产实际的消毒剂, 近年来氯胺、二氧化氯、臭氧和紫外消毒 (UV) 等也逐渐应用于饮用水的消毒处理工艺中. 但不同的消毒剂各有优缺点, 氯消毒剂灭活细菌和病毒的效果较好, 而且可以保持一定的剩余浓度, 但卤代消毒副产物 (disinfection by-products) 会带来健康风险^[1]. 氯胺的消毒副产物生成较少, 但是灭活效果较差^[2]; 臭氧和紫外消毒不能保持剩余消毒剂浓度, 而二氧化氯则会产生氯酸盐和亚氯酸盐副产物等^[1,3]. 因此 2 种或多种消毒技术顺序使用或同时使用的组合消毒工艺的研究和应用逐渐增多. 而国内外的水处理经验表明, 氯消毒工艺仍然是目前国内外水处理工艺中最重要和最核心的消毒工艺^[4,5]. 以氯消毒工艺为主、氯胺消毒工艺为辅的组合氯化消毒工艺是既可以提

高微生物安全性, 又降低消毒副产物生成量的有效方法.

卤代消毒副产物的生成是氯消毒工艺的重要问题之一, 在单独游离氯消毒工艺中, 由于剩余消毒剂和管网水中的有机物反应, 消毒副产物在管网中会持续生成^[6]. Nieminski 等^[7]通过模拟某实际水厂出水在管网中的停留过程, 评估了在管网系统中消毒副产物生成的情况. 水厂出水余氯控制在 0.4~2.8 mg/L, 则在 24 h 接触时间内, 三卤甲烷 (THMs) 的生成量会增加 50%~100%, 而 24 h THMs 的生成情况

收稿日期: 2008-10-15; 修订日期: 2008-11-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2006AA06Z301)

作者简介: 刘静 (1981~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水消毒处理理论与技术, E-mail: liujing99@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: chen-water@tsinghua.edu.cn

实质上可以反映 7 d 的 THMs 生成潜能. 24 h 接触时间内, 卤乙酸(HAAs)的生成量比水厂出水中含量增加 100%. 因此如果采用游离氯来维持管网剩余消毒剂, 则 THMs 和 HAAs 会大量增加, THMs 在管网中的生成量会接近 7 d 的 THMs 生成潜能.

与游离氯相比, 一氯胺消毒生成 THMs 和 HAAs 的量都很少. 本课题组已经开发的短时游离氯后转氯胺的顺序氯化消毒工艺, 利用游离氯灭活微生物迅速, 氯胺消毒副产物生成量低的优点, 安全经济地实现了病原微生物和消毒副产物的双重控制. 实验室和中试研究结果表明, 在微生物灭活控制方面顺序氯化消毒工艺在通常 pH 和温度下对微生物灭活具有协同作用; 在消毒副产物控制方面, 经过 2 h 的清水池接触时间, 顺序氯化消毒工艺比传统消毒减少 35.8% ~ 77.0% 的三卤甲烷生成量和 36.6% ~ 54.8% 的卤乙酸生成量^[8,9].

本研究主要比较了单独的游离氯消毒、一氯胺消毒、顺序氯化消毒 10 min 转氯胺和清水池游离氯消毒后出水转氯胺的先氯后氨消毒 4 种消毒工艺, 在较长管网接触时间内卤代消毒副产物(主要是 THMs 和 HAAs)生成特性和消毒副产物生成潜能.

1 材料与方法

1.1 消毒剂制备

单独消毒采用的消毒剂包括游离氯(HOCl/OCl^-)和一氯胺(NH_2Cl). 其中游离氯采用浓次氯酸钠溶液(> 5%, 有效氯浓度约为 30 g/L)稀释配制; 一氯胺是将次氯酸钠溶液和硫酸铵溶液按照 Cl₂:N 质量比 4:1, 在 pH=9 的条件下, 冰浴(1℃)搅拌反应 15 min 配制^[10]. 配置好后采用 N, N'-二乙基对苯二胺-硫酸亚铁铵滴定法(DPD-FAS)测定游离氯和一氯胺的浓度.

短时游离氯后转氯胺的顺序氯化消毒工艺的消毒剂投加方式为: 先投加一定浓度的游离氯进行消毒, 在较短的消毒接触时间(本研究中为 10 min)后向反应系统中投加一定浓度的硫酸铵溶液(使反应中的 Cl₂:N 质量比为 4:1), 将游离氯转化为氯胺(主要是一氯胺)继续消毒. 先氯后氨工艺的消毒剂投加方式和顺序氯化消毒工艺类似, 先投加一定浓度的游离氯进行消毒, 在清水池接触时间(2 h)后投加硫酸铵溶液, 将游离氯消毒转化为氯胺消毒.

1.2 消毒水样制备

腐殖酸、富里酸等天然有机物被认为是消毒副产物生成贡献最大的前体物^[11]. 因此, 在试验研

究中通常采用这一类物质作为消毒副产物前体物的模拟替代物质. 在本试验中采用 Sigma 公司进口的腐殖酸(CAS Number 1415-93-6). 水样配置方法如下: 称取 1 g 腐殖酸混合物, 溶于 1 L 的水中(水浴 50℃ 加热 12 h 溶解), 12 h 后用 0.45 μm 微膜过滤.

配好的腐殖酸溶液用总有机碳(TOC)仪确定浓度, 使用时稀释为 TOC=5 mg/L 的溶液.

1.3 消毒副产物测试

(1) 三卤甲烷测试 三卤甲烷是易挥发的卤代烃, 研究采用顶空气相色谱法测试三卤甲烷. 先将定量的待测水样移取到带聚四氟乙烯硅胶垫和开口拧盖的顶空瓶中, 保持瓶中液相上方有一定比例的自由空间; 将顶空瓶放入 40℃ 水浴平衡 1 h, 使得顶空气体和液相达到平衡; 然后用进样针穿透瓶垫, 抽取 30 μL 气体进样; 根据色谱保留时间定性, 外标法峰高定量^[12].

(2) 卤乙酸测试 卤乙酸沸点较高, 所以采用甲醇作酯化剂, 生成沸点较低的卤乙酸甲酯, 以便于色谱分析. 以甲基叔丁基醚为萃取剂, 在酸性条件下加盐强化萃取, 使卤乙酸随萃取剂甲基叔丁基醚从水中分离出来, 然后取其醚层, 加入硫酸酸化的甲醇溶液, 在 50℃ 水浴中酯化生成卤乙酸甲酯, 最后加盐萃取卤乙酸甲酯, 进行气相色谱分析^[13].

1.4 消毒副产物生成潜能测试

消毒副产物生成潜能(DBP Formation Potential), 国内也有学者译为消毒副产物生成势, 已经列入了美国环保局和美国公共卫生协会的标准分析方法^[10,14]. 测试的基本原则就是投加足量的氯, 在充分长的时间内让水中的消毒副产物前体物完全反应生成消毒副产物, 然后检测生成的消毒副产物的量, 来表征水中潜在的全部前体物.

具体作法是: 准备 3 个以上的平行水样, 调节其 pH 为 7.0±0.2, 加入一定浓度梯度的过量游离氯, 在(25±2)℃ 的温度下培养 7 d, 选择剩余游离氯浓度为 3~5 mg/L 的水样测定其中的消毒副产物生产量.

DBPFP 测试方法中的培养时间长达 7 d, 不方便使用. 刘文君^[15]、王丽花等^[16]研究了北京密云水库原水的氯化反应, 发现在 5 mg/L 的氯投加量情况下, 反应 72 h 后消毒副产物的生成量接近一个稳定值. 因此本研究中以投氯量 20 mg/L, 避光反应 72 h 后的消毒副产物生成量, 作为消毒副产物生成潜能 DBPFP.

2 结果与分析

2.1 余氯衰减分析

剩余消毒剂是消毒工艺中的重要参数, 游离氯和氯胺由于氧化能力不同, 与水中腐殖酸的反应速度也不同. 游离氯、一氯胺、顺序氯化 10 min 转氯胺消毒工艺和先氯后氨消毒工艺对所配腐殖酸水样消毒后剩余消毒剂曲线如图 1 和图 2 所示.

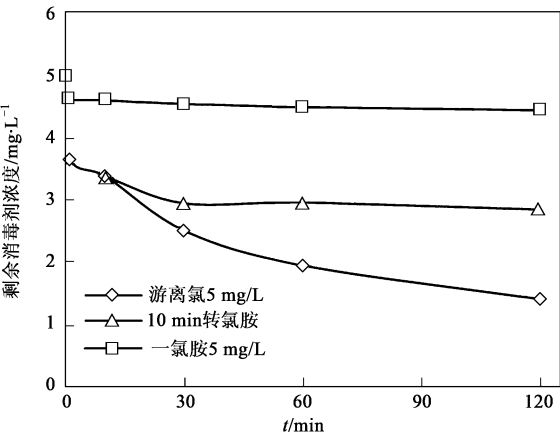


图 1 2 h 内游离氯、一氯胺和顺序氯化消毒工艺的消毒剂消耗曲线
Fig. 1 Residual chlorine of free chlorine, monochloramines and sequential chlorine disinfection in 2 h

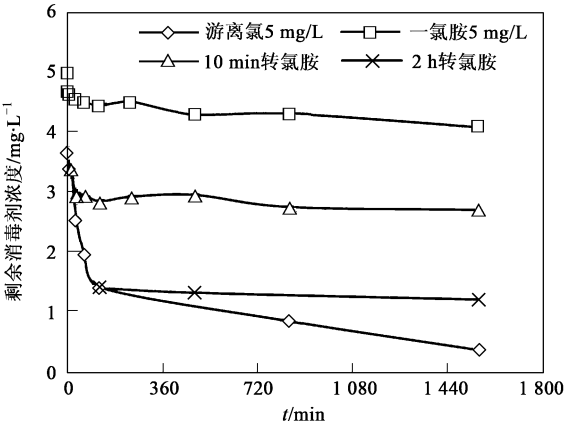


图 2 26 h 内游离氯、一氯胺和顺序氯化消毒工艺的消毒剂消耗曲线
Fig. 2 Residual chlorine of free chlorine, monochloramines and sequential chlorine disinfection in 26 h

由图 1 和图 2 可知, 游离氯在 2 h 的停留时间内持续消耗, 再经过 24 h 的停留时间后由初始的 5 mg/L 衰减到 0.5 mg/L 以下; 而氯胺消毒剂则在消毒过程中衰减很少, 经过 24 h 停留时间后仍保持在 4 mg/L 左右. 顺序氯化消毒 10 min 转氯胺工艺的消毒

剂消耗曲线则近似为游离氯和一氯胺消耗曲线的叠加, 在工艺加氨转化为氯胺消毒后也保持了和一氯胺消耗相同的消耗过程.

2.2 THMs 和 HAAs 生成规律

研究主要测试了 THMs 和 HAAs 2 类消毒副产物, 由于受试水样为腐殖酸和超纯水的配水, 没有溴离子的影响, 所以生成的三卤甲烷主要为三氯甲烷、卤乙酸主要为二氯乙酸和三氯乙酸.

由图 3、图 4 可以看出, 游离氯消毒生成的 THMs 和 HAAs 随着时间的增长持续增加, 在开始的 2 h 内增加速度很快, 水样停留时间为 4 h 后生成量增长速率变缓. 氯胺消毒工艺仅生成很少的 THMs 和 20 $\mu\text{g/L}$ 左右的 HAAs, 且生成的 HAAs 是在反应开始时就生成了, 随着时间的增长生成量不再增加. 因此将游离氯消毒改为氯胺消毒后可以大量降低卤代消毒副产物的生成量.

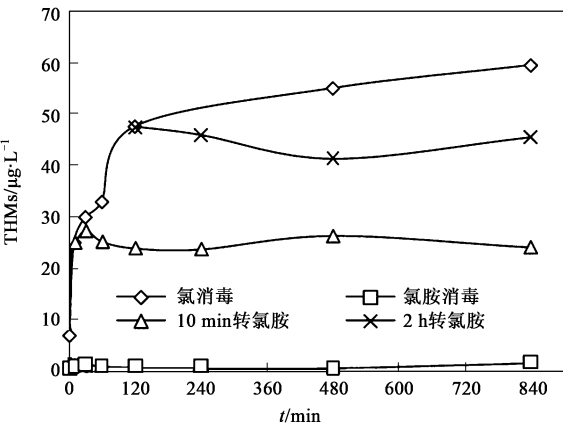


图 3 顺序氯化消毒工艺长时间作用生成 THMs 的曲线
Fig. 3 THMs yield of sequential chlorine disinfection with long contact time

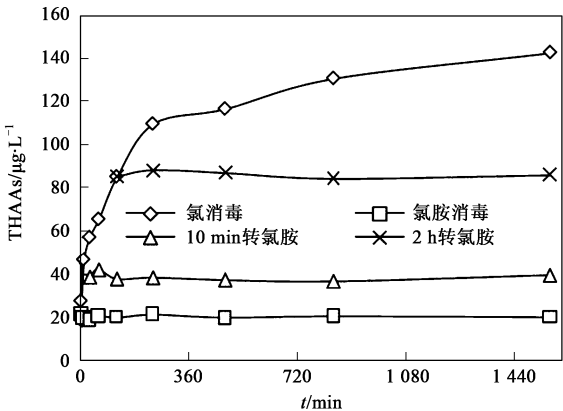
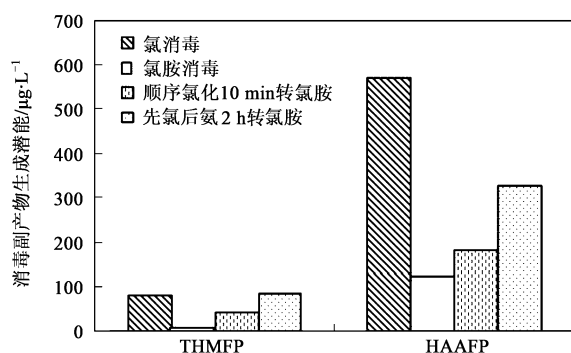


图 4 顺序氯化消毒工艺长时间作用生成总 HAAs 的曲线
Fig. 4 HAAs yield of sequential chlorine disinfection with long contact time

顺序氯化 10 min 转氯胺、先氯后氨 2 h 转氯胺工艺由于转化后均为氯胺消毒,所以消毒副产物生成量约为游离氯接触时间段内的消毒副产物生成量,转为氯胺消毒后不再生成新的 THMs 和 HAAs。顺序氯化消毒 10 min 转氯胺工艺,由于游离氯接触时间短,在 2 h 接触时间生成的 THMs 比单独游离氯降低了 50%,HAAs 降低了 55%;管网停留 24 h 后生成的 THMs 比单独游离氯降低了 48%,HAAs 降低了 72%。先氯后氨 2h 转氯胺的消毒工艺可以减少部分消毒副产物生成量,但是其副产物生成量远高于顺序氯化 10 min 转氯胺工艺。这是因为 2 h 的时间内,消毒副产物已经大量形成。以卤乙酸为例,4 h 时先氯后氨工艺的卤乙酸生成量比游离氯消毒降低了 23%,26 h 时降低了 42%。

2.3 消毒副产物生成潜能

更长接触时间消毒过程中产生的消毒副产物的量可以用消毒副产物生成潜能来表征。研究比较了游离氯、一氯胺、顺序氯化消毒工艺 10 min 转氯胺、先氯后氨 2 h 转氯胺 4 种消毒工艺的消毒副产物生成潜能,结果如图 5 所示。2 h 转氯胺的先氯后氨工艺生成消毒副产物的潜能接近于普通氯消毒,尤其是 THMs 的生成潜能二者接近,所以先氯后氨的消毒工艺在控制消毒副产物方面没有优势。



反应条件: TOC= 5 mg/L, 加消毒剂量 20 mg/L, 20℃ 避光反应 3 d

图 5 消毒副产物生成潜能

Fig. 5 DBP formation potential of different disinfection processes

顺序氯化消毒工艺降低 43% 的 THMFP 和 67.5% 的 HAAFP 的生成量,在控制消毒副产物方面较为有效。

游离氯生成消毒副产物的量随时间持续增加,从卤代消毒副产物控制角度来讲,加氨转化时间越早,生成的消毒副产物越少,图 6 为不同时间的卤乙酸生成量占该水样卤乙酸生成潜能的百分比。

综上,在城市的大型输配水管网中,饮用水的水力停留时间往往很长,因此使用游离氯消毒或是先

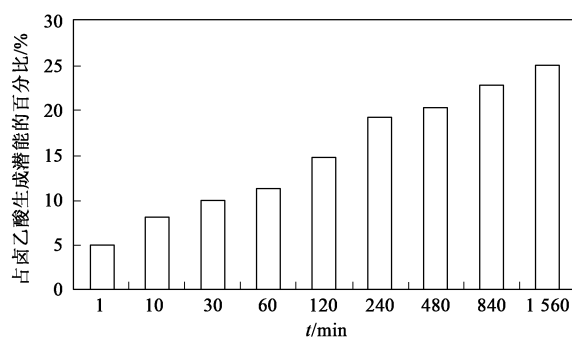


图 6 不同反应时间生成的卤乙酸占水样卤乙酸生成潜能的百分比

Fig. 6 Percentages of HAAs yields with different contact time among the total HAAs formation potential

氯后氨消毒工艺都不利于消毒副产物的控制。而短时游离氯后转氯胺的顺序氯化消毒工艺合理利用了游离氯和一氯胺的消毒特性,可以更好地达到微生物和消毒副产物安全双重控制。与其他的优化消毒方式如使用替代消毒剂二氧化氯、臭氧、UV 等相比,顺序氯化消毒工艺仅通过改变游离氯和氯胺的投加方式、接触时间等工艺参数对工艺进行优化,工艺实施容易,并在后续的清水池和管网停留时间内,该工艺的卤代消毒副产物的生成量不再增加。因此是一种更为合理、优化和有效的消毒工艺。

3 结论

(1) 游离氯是最传统的消毒剂,氯胺是最为常用的替代消毒剂。随着接触时间的延长,游离氯消毒工艺生成的 THMs 和 HAAs 会持续增加,卤代消毒副产物生成潜在在几种氯化消毒工艺中最高。氯胺在消毒过程中只生成少量的 THMs 和 HAAs,卤代消毒副产物生成潜在在几种氯化消毒工艺中最低。

(2) 清水池游离氯消毒后转氯胺的先氯后氨消毒工艺是目前使用较多的消毒工艺。在经过游离氯 2 h 清水池消毒和一氯胺 24 h 管网消毒后,与单独游离氯消毒相比,该工艺可以降低 9.6% THMs 和 42% HAAs。但是该工艺中游离氯消毒在清水池的接触时间为 2 h,卤代消毒副产物三卤甲烷和卤乙酸都会在 2 h 内大量生成,特别是三卤甲烷生成量已达单独游离氯消毒的 90% 以上。

(3) 短时游离氯后转氯胺的顺序氯化消毒工艺,由于控制了游离氯的接触时间,可以在保障消毒工艺灭活微生物效果的同时更为有效地控制卤代消毒副产物。管网停留 24 h 时,三卤甲烷的生成量与单独游离氯消毒工艺相比降低了 48%,卤乙酸的生成

量减低了 72%. 因此, 顺序氯化消毒工艺可以更好地控制卤代消毒副产物的生成, 提高水质安全性.

参考文献:

[1] White G C. Handbook of chlorination and altemative disinfectants [M]. (4th Edition). New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

[2] Diehl A C, Speitel Jr G E, Symons J M, *et al.* DBP fomation during chloramination [J]. J AWWA, 2000, **92**(6): 76-90.

[3] Glaze W H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation[J]. Ozone Sci Engrg, 1987, **9**(4): 335.

[4] USEPA. The community water systems survey [R]. American Washington DC: Office of Water, EPA, 1997.

[5] 王占生, 刘文君. 我国给水深度处理应用发展近况与存在问题[A]. 见: 全国给水深度处理研究会 2004 年年会论文集 [C]. 济南: 2004.

[6] Koch B, Krasner S W. Predicting the formation of DBPs by the simulated distribution system[J]. J AWWA, 1991, **83**(10): 62-70.

[7] Nieminski E C, Chaudhuri S. The occurrence of DBPs in Utah Drinking Waters [J]. J AWWA, 1993, **85**(9): 98-105

[8] 陈超. 控制消毒副产物的顺序氯化消毒及水处理工艺优化研究[D]. 北京: 清华大学, 2005.

[9] Chen C, Zhang X J, Zhu L X, *et al.* Disinfection by-products and their precursors in a water treatment plant in North china: seasonal changes and fraction analysis [J]. Sci Total Environ, 2008, **397** (6): 140-147.

[10] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater [S]. (19th Edition). American Washington DC: Pub. Health Assoc, 1995.

[11] Singer P C. Humic substances as precursors for potentially hamful disinfection by-products [J]. Water Sci Technol, 1999, **40** (9): 25-30.

[12] Xie Y F. Analyzing haloacetic acids using gas chromatography/mass spectrometry [J]. Water Res, 2001, **35** (6): 1599-1602.

[13] 贺北平, 秦竹, 王占生. 气相色谱法测定给水中三卤甲烷的方法[J]. 中国环境监测, 1997, **13**(4): 18-20.

[14] White D M, Garland D S. Natural organic matter and DBP formation potential in Alaskan water supplies[J]. Water Res, 2003, **37**(4): 939-947.

[15] 刘文君. 饮用水中可生物降解有机物和消毒副产物特性研究 [D]. 北京: 清华大学, 1999.

[16] 王丽花, 周鸿, 王占生, 等. 水源水中有机物特性及其氯化活性研究[J]. 环境科学学报, 2001, **21**(5): 573-576.