



安全氯化消毒工艺的消毒副产物控制

张晓健¹, 陈超¹, 何文杰², 韩宏大², 胡建坤², 朱玲侠¹, 刘 静¹

(1.清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2.天津市自来水集团有限公司, 天津 300040)

摘要: 在天津市某水厂进行了新型安全氯化消毒工艺——短时游离氯后转氯胺的顺序消毒工艺的中试, 结果表明, 进水相同时安全氯化消毒工艺比传统的游离氯消毒工艺产生的三卤甲烷 1 减少了 35.8%-77.0%, 卤乙酸减少了 36.6%-54.8%。消毒接触池进水质越差, 短时游离氯后转氯胺的顺序消毒工艺在控制消毒副产物方面就越有优势。试验中还获得了含较高浓度溴离子原水的消毒副产物生成特性。

关键词: 氯消毒; 氯胺消毒; 消毒副产物; 三卤甲烷; 卤乙酸

Control of Disinfection Byproducts in Safe-Chlorine-disinfection Process

ZHANG Xiao-jian¹, CHEN Chao¹, HE Wen-jie², HAN Hong-da², HU Jian-kun², ZHU Ling-xia¹, LIU Jing¹

(1.Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2.Tianjin City Water Supply Group Co. Ltd., Tianjin 300040, China)

Abstract: Pilot-scale test was carried out for the new type combined chlorine disinfection-shortterm free chlorine plus chloramines disinfection process in a water treatment plant in Tianjin. The result shows that in the case of the same influent, trihalomethane and haloacetic acid produced in the safe-chlorine-disinfection process are respectively 35.8%-77.0% and 36.6%-54.8% lower than those in conventional free chlorine disinfection process. The poorer influent quality in disinfection contact tank results in the more advantages of the short-term free chlorine plus chloramines disinfection process in the control of disinfection byproducts. In the test, formation characteristics of disinfection byproducts is observed in raw water with higher bromide ion concentration.

Key words: chlorine disinfection; chloramines disinfection; disinfection byproduct; trihalomethane; haloacetic acid

经过长期研究, 提出了一种新型安全氯化消毒工艺——短时游离氯后转氯胺的顺序消毒工艺[1、2], 并已经申请专利。该工艺是先加氯进行游离氯消毒, 经过一个较短的接触时间(一般小于 15min)后再向水中加入氨, 把水中的游离氯转化为氯胺, 继续进行氯胺消毒, 并在清水池中保持足够长的消毒接触时间。在应用过程中, 应根据不同水质(如 pH 值、细菌学指标、消毒副产物前体物浓度或有机物含量等), 选择适当的加氯量、游离氯消毒时间和适当的氯氨比。清水池采用特殊的构造以满足调整短时游离氯消毒的接触时间和加氨后的混合要求。

该安全氯化消毒工艺的游离氯灭活水中细菌、病毒的速度快, 其 Ct 值 $<5(\text{mg} / \text{L}) \cdot \text{min}$, 游离氯在通常浓度下 5—15 min 就能达到较好的灭活效果, 且在消毒副产物尚未大量生成时再把游离氯转为氯胺继续消毒, 通过游离氯和氯胺的顺序消毒过程达到较好的消毒效果, 所产生的消毒副产物的量也较低。

该方法不同于目前有些水厂为了解决超大管网的余氯不足而采用的清水池前加氯、清水池出水加氨的氯胺消毒工艺。研究表明, 游离氯消毒在清水池停留时间 $\geq 120\text{min}$ 时会生成大量消毒副产物, 因而后一种方法达不到控制副产物的目的。

1 试验材料和方法

中试在天津某水厂进行, 原水取自北大港水库。

中试现场采用两套并联运行的工艺, 见图 1。

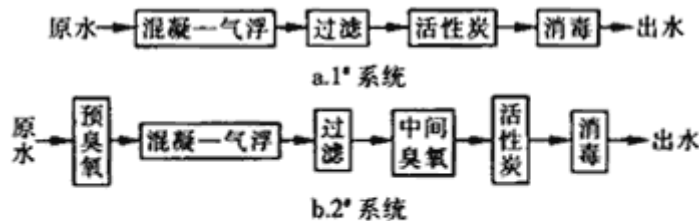


图1 中试的水处理工艺
Fig.1 Flow chart of treatment process on pilot-scale test

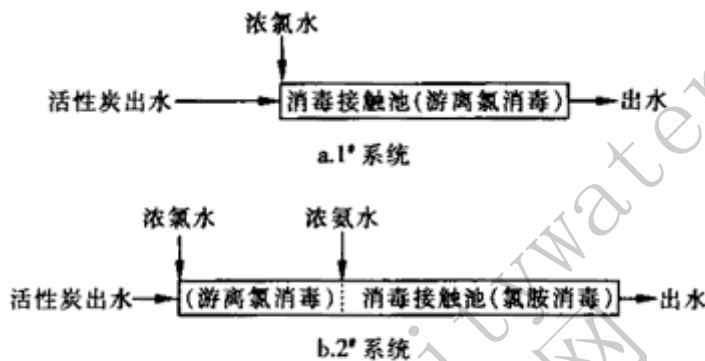


图2 两套系统的消毒工艺
Fig.2 Flow chart of disinfection process

1[#]系统采用传统的游离氯消毒，2[#]系统采用安全氯化消毒工艺。消毒用氯为水厂生产管线中的氯水(浓度为 600-1000 mg / L)，将储罐中的氯水标定后用计量泵准确投加；消毒用氨为分析纯的浓氨水稀释至 200mg / L并标定后用计量泵准确投加，氯氨比为 4：1。调节加氯加氨量，控制总接触时间为 120min，出水余氯为 1.0-1.5 mg / L，与水厂控制指标相同。

消毒接触池是两个容积为 2.5 m³的不锈钢水箱，单池进水流量为 1.25 m³ / h，水力停留时间为 120min。每个消毒接触池在进水端设置加氯阀，在水力停留时间为 5、10、15 min处设置 3 个加氨阀(根据需要的加氨接触时间，选择其中一个加氨)，中试选择在加氯 10 min后加氨。另外消毒接触池设置 6 个取样口，水力停留时间分别为 5、10、15、30、60、120 min。

主要水质指标及测定方法：余氯，DPD-硫酸亚铁铵滴定法^[3](可分别测定游离氯、三种氯胺)，邻联甲苯胺比色法(测总氯，与DPD法对照)；三卤甲烷：顶空气相色谱法^[4]；卤乙酸：衍生化气相色谱法^[4、5]。

2 两种消毒工艺的副产物生成量比较

原水经不同消毒工艺处理 120min 后的三卤甲烷生成量如表 1 所示。

表 1 三卤甲烷生成量比较
Tab.1 Comparison of THMs yield μg/L

水样	THMs	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃
砂滤 1A	80.38	11.70	24.15	23.09	21.44
砂滤 1B	19.64	3.24	6.39	7.09	2.92

砂滤 1C	18.51	4.26	3.44	5.29	5.52
碳滤-A	19.40	2.75	3.07	4.65	8.93
碳滤-B	15.36	0	0	2.82	12.54
2#接触池	12.45	2.18	0.16	2.34	7.77
1#接触池	53.98	5.78	8.45	14.58	25.17

注：以 1#系统砂滤出水为原水模拟常规消毒工艺，以 2#系统碳滤出水为原水模拟预氧化-常规-深度处理工艺。A 表示游离氯消毒，B 表示氯胺消毒，C 表示短时游离氯后转氯胺消毒工艺，投氯量均为 2.5mg/L，氯氨比为 4：1。

比较砂滤1A、1B、1C的数据可以发现，加氯消毒生成的THMs最高，采用安全氯化消毒工艺产生的THMs和氯胺消毒差别不大，比加氯消毒减少了 77.0%。

炭滤-A、炭滤-B和 2#接触池原水相同。安全氯化消毒工艺生成的THMs(12.45μg / L)比加氯消毒生成的THMs(19.40 μg / L)减少了 35.8%。而 1#、2#接触池出水相比，2#最终出水的THMs的浓度比 1#的减少了 76.9%。

同样条件下，卤乙酸生成量的比较见表 2。

表 2 卤乙酸生成量的比较

Tab.2 Comparison of HAAs yield μg/L

水样	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	DBAA	THAA
砂滤 1A	ND	2.12	8.72	12.61	18.61	42.06
砂滤 1B	ND	ND	2.75	6.69	4.36	13.80
砂滤 1C	ND	0.49	6.77	6.33	5.66	19.25
碳滤-A	ND	0.94	0.87	3.45	19.53	24.79
碳滤-B	ND	ND	0.78	1.88	9.75	12.41
2#接触池	ND	ND	0.62	2.43	12.60	15.65
1#接触池	ND	2.24	7.14	15.43	24.86	49.67

注：ND 表示未检出，其他符号含义同表 1。

比较砂滤1A、1B、1C的数据可以发现，加氯消毒生成的HAAs最高，氯胺消毒生成HAAs最低，采用安全氯化消毒工艺产生的THAA和氯胺消毒差别不大，比加氯消毒减少了 54.8%。

炭滤-A、炭滤—D和 2#接触池原水相同。安全氯化消毒工艺生成的HAAs(15.65 μg / L)比加氯消毒生成的HAAs(24.79μg / L)减少了 36.6%。C较 1#、2#接触池的出水，2#最终出水HAAs的浓度比 1#的减少了 68.5%。

从总体来看，过滤出水消毒生成副产物的浓度明显高于深度处理工艺。这说明进水水质越差，前体物浓度也越高，副产物生成量也越大；另一方面，经传统工艺处理后再消毒，安全氯化消毒工艺比单纯游离氯消毒减少THMs生成量约 77.0%、减少HAAs生成量约 54.8%，而深度处理后则分别减少了 35.8%和 36.6%，这说明处理水质越差，短时游离氯后转氧胺的消毒工艺在副产物控制方面就越有优势。

3 安全氯化消毒工艺副产物沿程变化

3.1 三卤甲烷

各取样口的三卤甲烷浓度变化见图3。

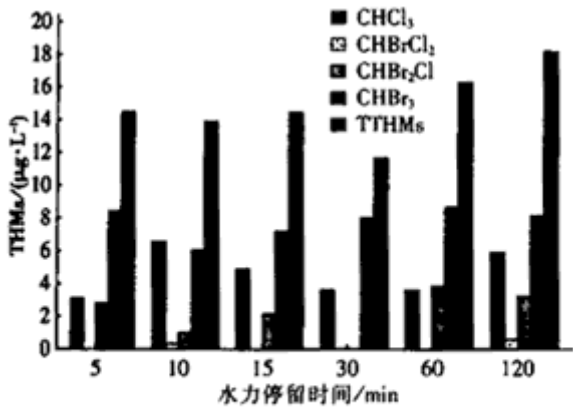


图3 三卤甲烷浓度沿程变化
Fig.3 Variation of THMs concentration along tank length

当向接触池中加氯时，三卤甲烷迅速生成并随时间延长而持续增长，5 min 后三卤甲烷浓度为 14.39 $\mu\text{g/L}$ ，10 min 时加氨转为一氯胺后三卤甲烷浓度基本保持稳定，呈现随时间缓慢上升的趋势，120 min 后三卤甲烷总浓度为 18.06 $\mu\text{g/L}$ 。

在 4 种三卤甲烷中，溴代三卤甲烷仍占主体，其比例随时间延长波动较大，没有明显规律。其中三溴甲烷比例最高(为 43%-69%)，二溴一氯甲烷次之(为 0-24%)，一溴二氯甲烷未检出，剩下的三氯甲烷占 22%-48%。

3.2 卤乙酸

各取样口的卤乙酸浓度变化见图4。

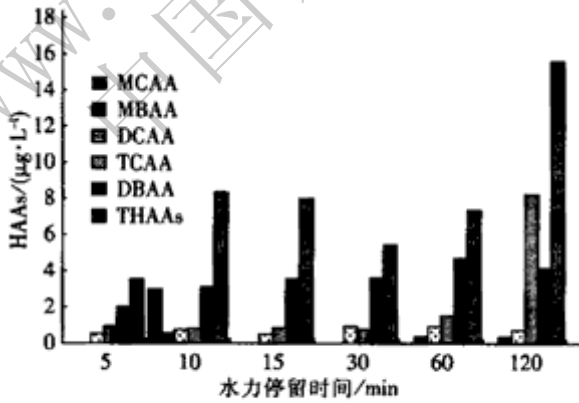


图4 卤乙酸浓度沿程变化
Fig.4 Variation of HAAs concentration along tank length

从总体来看，接触池的卤乙酸浓度略有波动，但仍呈现随时间缓慢上升的趋势，120min 后总卤乙酸浓度为 15.54 $\mu\text{g/L}$ 。在 5 种卤乙酸中，溴代卤乙酸占主体，除 120 min 时为 29%外，占总卤乙酸的比例基本稳定在 44%-69%。其中二溴乙酸浓度持续上升，所占比例呈随时间延长而升高的趋势；三氯乙酸浓度随时间延长而增加(120 min 后浓度为 8.22 $\mu\text{g/L}$)，占总卤乙酸的 53%；而一氯乙酸、一溴乙酸和二氯乙酸浓度较低。



4 讨论

2[#]接触池进水中溴离子浓度相对较高,而次氯酸可将溴离子迅速氧化成次溴酸,当次氯酸和次溴酸与前体物反应时,因次溴酸的反应活性大于次氯酸,故更容易生成溴代三卤甲烷^[3]。三卤甲烷的形成过程是次卤酸与前体物进行取代反应的过程,因此生成的三卤甲烷中,所占比例依次为:CHBr₃>CHBr₂Cl>CHCl₃≈CHBrCl₂。

在2[#]接触池中加氨后,氯与氨的反应快于与溴离子和有机物的反应,因此游离氯首先生成活性较小的氯胺,而且基本上是一氯胺。氯胺与溴离子和有机物的反应一般认为是先经过缓慢的水解反应生成次氯酸,因而在浓度和反应速度上都大大降低了消毒副产物的生成量。同时在这个体系中,氯胺仍能间接氧化溴离子生成次溴酸,因而溴代三卤甲烷浓度仍占主体。但是由于次溴酸的浓度降低,其副产物所占比例比单纯氯消毒时明显下降。

有关卤乙酸形成的机理报道较少,但是溴离子的存在对其的影响与对三卤甲烷的相同。研究表明,取代的卤素原子越多就越容易从前体物上断裂下来。因此在生成的卤乙酸中,所占比例依次为:DBAA>TCAA>DCAA>MBAA>MCAA。

在2[#]接触池中加氨后,由于游离氯首先生成活性较小的氯胺,因而在浓度和反应速度上都大大降低了消毒副产物的生成。同时在这个体系中,氯胺仍能间接氧化溴离子生成次溴酸,因而溴代卤乙酸仍占主体。但是由于次溴酸的浓度降低,其副产物所占比例比单纯氯消毒时明显下降。

5 结论与建议

在对1[#]系统砂滤出水进行消毒时,安全氯化消毒工艺比游离氯消毒工艺产生的三卤甲烷量减少77.0%,卤乙酸减少54.8%;在对2[#]系统活性炭滤池出水进行消毒时,安全氯化消毒工艺比游离氯消毒工艺产生的三卤甲烷量减少35.8%,卤乙酸减少36.6%。接触池进水水质越差,短时游离氯后转氯胺的消毒工艺在控制消毒副产物方面就越有优势。

2[#]接触池中溴离子浓度相对较高,故生成了较高浓度的溴代三卤甲烷和卤乙酸。

水中溴离子的存在会导致溴代消毒副产物的浓度升高,而且溴代消毒副产物的生理毒性普遍高于氯代消毒副产物。因此,建议进一步研究溴离子的影响和溴代消毒副产物的控制问题。

参考文献:

- [1] 王丽花,周鸿,王占生,等. 常规工艺对消毒副产物及前体物的去除[J]. 给水排水,2001, 27(4): 35—37.
- [2] 许葆玖. 给水处理理论[M]. 北京: 中国建筑工业出版社,2000.
- [3] Diehl Alicia C, Speitel Jr Gerald E, Symons James M, et al. DBP formation during chloramination[J]. American Water Works Association,2000,92(6): 76—90.
- [4] Standard methods for the examination of water and wastewater[S]. Am Pub Health Assoc, Washington DC, USA.
- [5] Xie Yuefeng, Rashid Inni, Zhou Haojiang, et al. Acidic methanol methylation for HAA analysis: Limitations and possible solutions[J]. American Water Works Association 2002, 94(11): 115—123.