第 37卷 第 11期
2005年 11月

哈 尔 滨 工 业 大 学 学 报
JOURNAL OF HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Vol. 37 No. 11
Nov. 2005

氯胺消毒对消毒副产物的控制研究

焦中志[1], 陈忠林[1], 陈 杰[1], 刘丽君[2], 卢伟强[1], 李圭白[1]

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090, E-mail: zhonglinchen@vip.0451.com;
2. 深圳市水务集团, 深圳 518031)

摘 要: 采用氯胺消毒与自由氯相比能够降低二氯乙酸和三氯乙酸生成量,氯与氨氮比值降至 4∶1,总卤乙酸的生成量可以降低 69.1%,三卤甲烷的总量降低了 89%,减少了一种消毒副产物 ——二溴一氯甲烷. 氯胺消毒所生成的副产物与氯胺的投加量线性相关性好;氯胺消毒增加接触时间对消毒副产物的生成量影响小,三氯乙酸的生成量 4 h后基本稳定,二氯乙酸和三氯甲烷的生成量 24 h后基本趋于稳定;升高 pH有利于降低氯胺消毒副产物的生成量及副产物的种类,当 pH至 8时没有检测到一溴二氯甲烷,三卤甲烷的总量也比 pH = 7时减少 82.3%,二氯乙酸和三氯乙酸都降低,二氯乙酸减少程度比三氯乙酸减少的程度略大;采用氯胺消毒能够很好的控制自由氯消毒所产生的溴代消毒副产物.

关键词: 饮用水; 氯胺; 消毒; 消毒副产物; 卤乙酸; 三卤甲烷
中图分类号: TU991.25 **文献标识码**: A **文章编号**: 0367 - 6234(2005)11 - 1486 - 03

Control of disinfection by-products in drinking water by monochloramine disinfectant

JIAO Zhong-zhi[1], CHEN Zhong-lin[1], CHEN Jie[1], LIU Li-jun[2], LU Wei-qiang[1], LI Gui-bai[1]

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, E-mail: zhonglinchen@vip.0451.com; 2. Shenzhen Water Affairs Group Co., Ltd, Shenzhen 518031, China)

Abstract: Monochloramination could decrease the formation of dichloroacetic acid and richloroacetic acid compared with chlorination. The decrease of total haloacetic acid and trihalomethane is about 69.1% and 89%, respectively and no dibromochloromethane is detectable when the ratio of chlorine to ammonia is 4:1. Increasing the pH value is beneficial to decrease disinfection by-products. There was no bromodichloromethane detectable and the amount of trichloromethane decreased about 82.3% when the pH value of water was increased from 7 to 8. The formation amount of dichloroacetic acid and trichloroacetic acid also decreased with the rising pH value and dichloroacetic acid decreased more evidently than trichloroacetic acid. Monochloramination could control brominated by-products very well compared with chlorination.

Key words: drinking water; monochloramine; disinfection; disinfection by-product; haloacetic acid; trihalomethane

1974年 Rook[1]在饮用水中发现了三氯甲烷后,其他的研究人员也相继在饮用水中检测出三氯甲烷以及其他的大量有机卤代物[2]. 20世纪 80年代中期以来,饮用水氯消毒产生的另一类非挥发性消毒副产物卤乙酸引起了美国环保局的高度重视. 控制消毒副产物成为人们关注的热点[4~8].

1 实 验

1.1 氯胺的制备

氯胺的制备采用次氯酸钠溶液和氯化铵溶液按照氯与氨氮的比值为 4∶1,在 pH为 8.3 ±0.1的磷酸盐缓冲溶液中采用先加氯化铵后加次氯酸钠,混合 30 min后使用.

收稿日期: 2004 - 09 - 23.
基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目 (2002AA601120).
作者简介: 焦中志 (1976 -),男,博士研究生;
陈忠林 (1967 -),男,教授,博士生导师;
李圭白 (1931 -),男,教授,博士生导师,中国工程院院士.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2　消毒副产物的测定

三卤甲烷的测定采用吹扫 - 捕集和质谱进行定性和定量.

吹扫 - 捕集系统: Hewlett - Packard Purge and Trap Concentrater.

GC - MS系统: GCHP6890/MDHP5973MS.

气相色谱柱的工作条件:

$$35\ ℃(10\ min)\xrightarrow{6\ ℃/min}155\ ℃(20\ min)$$

进样口温度: 120 ℃;进样模式:分流比为 20∶1;吹扫时间: 11 min;捕集温度: < 30 ℃;烘烤温度: 225 ℃;烘烤时间: 10 min.

吹扫气体:高纯氮气. 质谱条件: EI源;电离电压: 70电子伏.

卤乙酸的测定采用美国 EPA552方法,采用甲基叔丁基醚做萃取剂进行液液萃取,用酸化的甲醇做酯化剂将卤乙酸进行衍生化以便于测定. 采用 GCHP6890 (电子捕获检测器) 对酯化后的卤乙酸进行分析,选用 1, 2——二溴丙烷做内标进行定量.

1.3　方法检出限

采用以上测定方法和条件,对几种消毒副产物的检出限列于表 1中.

2　结果和讨论

2.1　氯与氨氮对消毒副产物的影响

原水采用深圳某水厂进厂水经过 0.45 μm的滤膜过滤后进行加氯、氨氮的试验,试验原水的水质分析结果见表 2.

表 1　消毒副产物的方法检出限

化合物	检测限 / (μg · L^{-1})	化合物	检测限 / (μg · L^{-1})
三氯甲烷	1.0	三氯乙酸	0.24
一溴二氯甲烷	0.5	二氯乙酸	0.28
二溴一氯甲烷	0.5	一溴乙酸	0.37
三溴甲烷	0.5	二溴乙酸	0.18

表 2　试验原水的基本水质参数

项目	分析结果	项目	分析结果
浊度 /NTU	0.9	$CHCl_3$ / (mg · L^{-1})	0
色度	20	CCl_4 / (mg · L^{-1})	0
pH	7.2	氨氮 / (mg · L^{-1})	0.05
TOC / (mg · L^{-1})	2.34		

试验原水加入氯 5 mg/L,按 1∶0, 25∶1, 10∶1, 5∶1, 4∶1, 3∶1, 2∶1的氯氮比分别加入氨氮,反应时间为 24 h,然后测定产生消毒副产物的量,试验结果如图 1所示. 随着氯与氨氮比值的降低二氯乙酸和三氯乙酸生成量减少. 与单独自由氯消毒相比,氯氨氮比 = 4∶1时,总卤乙酸的生成量可以降低 69.1%,氯氨氮比 = 4∶1时,卤乙酸总量减少了 70.6%. 进一步降低氯氨氮比值对卤乙酸生成量的控制已没有明显的效果.

降低氯与氨氮的比值对三卤甲烷类消毒副产物的控制效果也很明显,不仅能够降低三卤甲烷的生成总量也能够减少三卤甲烷的生成种类:氯与氨氮的比值降至 4∶1时二溴一氯甲烷不再生成;当氯与氨氮的比值降至 4∶1以下,消毒副产物的总量与单独自由氯消毒相比降低了 89%,继续降低氯与氨氮的比值时,消毒副产物总量的下降幅度趋缓.

从以上的试验结果可以看出,采用氯胺代替自由氯消毒,可以大幅度降低三卤甲烷和卤乙酸的生成量,有效控制消毒副产物.

2.2　氯胺投加量对消毒副产物的影响

为了考察氯胺投加量与消毒副产物生成量之间的关系,采用已经制备好的氯胺溶液进行消毒副产物试验,氯胺的投加量为 1, 2, 5, 10, 15 mg/L,反应时间为 24 h,温度 25 ℃,试验结果如图 2所示. 氯胺投加量对卤乙酸的生成量影响非常明显,呈线性相关性. 把消毒副产物与氯胺投加量进行线性回归得:三卤甲烷的相关系数 r = 0.966 1;三氯乙酸的相关系数 r = 0.997 8;二氯乙酸的相关系数 r = 0.982 3;总卤乙酸的相关系数 r = 0.995 3.

2.3　氯胺接触时间对消毒副产物的影响

考察了在一定氯胺投量时接触时间对消毒副产物生成量的影响,结果如图 3所示.

氯胺的投加量为 5 mg/L,溶液的 pH为 7.5,试验结果表明三氯乙酸和三氯甲烷的生成量随着反应时间的延长而变化很小, 4 h后基本趋于稳定,二氯乙酸的生成量会随着反应时间延长而逐渐升高, 24 h后基本趋于稳定,可以认为管网中采用氯胺做二级消毒剂不会由于停留时间的加长而副产物大量升高,这样就避免了采用自由氯消毒时副产物生成量随接触时间延长而大幅度增加的弊端[3].

2.4　pH对消毒副产物的影响

试验考察了水样 pH对氯胺消毒过程中副产物生成量的影响,结果如图 4所示. 水样采用 0.45 um滤膜过滤后的水,投加 5 mg/L的氯胺,溶液的 pH通过磷酸盐缓冲溶液调解,反应时间 24 h. 升高 pH有利于降低消毒副产物,也可以减少消毒副产物的种类, pH从 7升高至 8就不再产生一溴二氯甲烷,三卤甲烷的总量减少 82.3%;二氯乙酸和三氯乙酸都随着 pH的升高而降低,但是二氯乙酸减少程度比三氯乙酸减少的程度略

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

大,因此采用氯胺消毒时升高 pH可以降低饮用水的化学风险.这个结果同氯胺的稳定性一致,因为升高 pH有利于氯胺的稳定性,氯胺与消毒副产物的前体物反应很弱,生成的副产物的量就少;由于存在的溴离子不能与氯胺反应生成次溴酸根,因此升高 pH也就减少了溴代物的生成量.

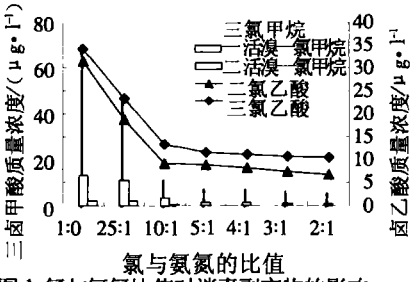

图 1 氯与氨氮比值对消毒副产物的影响

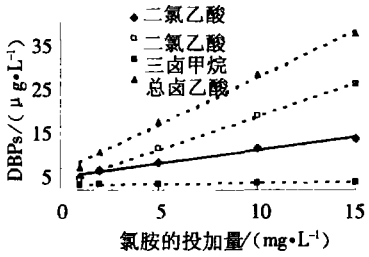

图 2 氯胺投加量与消毒副产物生成量的关系

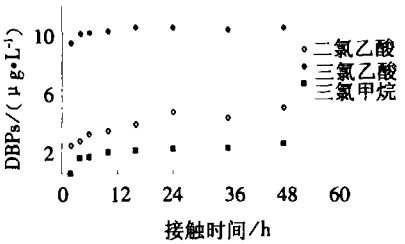

图 3 氯胺接触时间对消毒副产物的影响

2.5 氯胺对溴代消毒副产物的控制研究

溴是沿海地区普遍存在问题,由于次溴酸的取代能力比次氯酸的取代能力强很多,所以研究氯胺对溴代消毒副产物的控制对于保障沿海城市饮用水安全具有现实意义.对于含有溴离子的水样,采用氯消毒时四种三卤甲烷均有检出(图 5),随溴离子浓度的增加,消毒副产物总量会增加,其中三氯甲烷和一溴二氯甲烷的生成量减少,二溴一氯甲烷和三溴甲烷生成量则显著增加.

含有溴离子的水样采用氯胺消毒时四种三卤甲烷仅检出三氯甲烷和一溴二氯甲烷(图 6),消毒副产物的种类并没有随溴离子浓度的增加而增加,只有一溴二氯甲烷和三氯甲烷两类消毒副产物,消毒副产物总量的增加也很小.这主要是因为,溴离子很容易与氯发生反应生成次溴酸,次溴酸的取代能力是次氯酸的 25倍[9],所以增加溴离子浓度就会增加溴的取代物;对于氯胺消毒却由于氯与氮氨的结合要快于与溴离子的反应,次溴酸生成量较少,溴代产物也就很少.因此,对于含有较高浓度溴离子的饮用水,采用氯胺消毒更有利于将消毒副产物的种类和含量控制在较低水平.

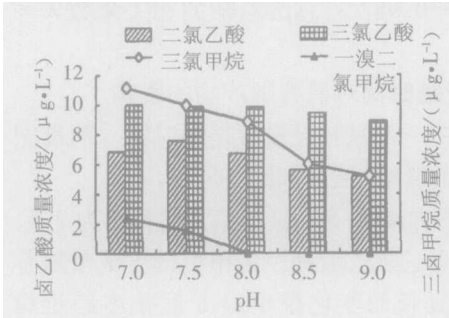

图 4 pH 对氯胺消毒副产物的影响

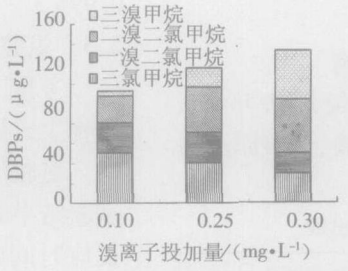

图 5 溴离子对氯消毒副产物的影响

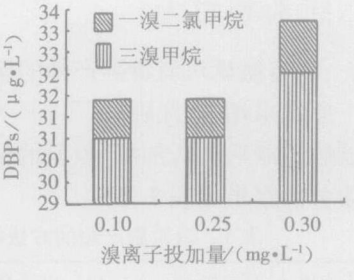

图 6 溴离子对氯消毒副产物的影响

3 结 论

1)采用氯胺消毒,氯与氨氮比值对消毒副产物生成量有重要影响.氯与氨氮比值的降低使二氯乙酸和三氯乙酸生成量减少,氯与氨氮比值降至 4∶1,总卤乙酸的生成量可以比自由氯消毒时降低 69.1%;继续降低氯与氨氮比值时,卤乙酸生成量的降低趋势变缓.与自由氯消毒相比,采用氯胺消毒能够明显降低消毒副产物的总量,氯与氨氮的比值降于 4以下,消毒副产物的总量降低了 89%,同时减少了一种消毒副产物——二溴一氯甲烷.

2)采用氯胺消毒,消毒副产物的生成量与氯胺的投加量线性正相关.

3)采用氯胺消毒,三氯乙酸和三氯甲烷生成量随着反应时间的延长而变化很小,4 h后基本趋于稳定,二氯乙酸的生成量会随着反应时间延长有缓慢升高,24 h后基本趋于稳定.

4)采用氯胺消毒,升高 pH有利于降低消毒副产物的生成量及副产物的种类,pH从 7升高至 8时一溴二氯甲烷的生成量低于检出限,三卤甲烷的总量减少 82.3%;二氯乙酸和三氯乙酸都随着水的 pH值升高而降低,且二氯乙酸减少程度比三氯乙酸减少的程度略大.

5)在水中含有溴离子的情况下,与自由氯消毒相比,采用氯胺消毒能够很好的控制溴代消毒副产物,仅生成少量的三氯甲烷和一溴二氯甲烷;消毒副产物的生成总量也比自由氯消毒时有大幅度降低.

(下转第 1495页)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

分析结果及其按权重由大到小序列于表 3、4 中,得到多元线性回归预测模型公式为

$$C = -0.994\,26 - 0.075\,84T_i - 0.012\,41T + 0.090\,37D - 0.044\,20F + 0.033\,78P, \quad (1)$$

$$C = 12.237\,46 - 0.044\,52T_i + 0.006\,71T + 0.009\,82D - 0.087\,18F - 0.096\,34P. \quad (2)$$

式 (1) 相关系数 $R^2 = 0.949\,79$,显著性水平 F为 $1.09E-28$;式 (2) 的相关系数 $R^2 = 0.7195\,7$, 显著性水平 F为 $1.71E-06$.

从统计分析结果可知,冬季和夏季影响室内空气甲醛浓度变化的 5种因素的程度不同. 由于冬季室内环境条件变化主要受到供热负荷的影响,室内温渡和含湿量是引起室内甲醛浓度波动的主要因素,其次是室内外温差和室外风力,且在统计结果中这 4种因素的 P值均 <0.05,具有统计学意义. 夏季室内环境变化 (除空调房间)主要受到室外自然环境影响,因此室外风力、室内外的温差和气压是影响甲醛浓度波动的主要因素,而且它们的 P值均 <0.05,具有统计学意义. 可见夏季室内温度和湿度不是影响甲醛浓度变化的重要因素.

表 3　冬季各影响因素重要性排序

自变量	D	T_i	ΔT	F	P
t	8.275 473	-3.670 63	-2.244 43	-2.225 11	0.870 801
F	64.483 45	13.473 52	5.037 47	4.951 11	0.758 294
P	$1.16E-10$	0.000 628	0.029 658	0.031 018	0.388 385

表 4　夏季各影响因素重要性排序

自变量	F	ΔT	P	T_i	D
t	-3.751 67	3.103 22	-2.107 16	-0.985 42	-0.367 31
F	14.075 03	9.629 97	4.440 12	0.971 05	0.134 92
P	0.000 89	0.004 57	0.044 90	0.333 50	0.716 364

5　结论与建议

实验研究表明,污染源一定的房间,甲醛浓度并不固定. 室内外环境因素的不断变化导致甲醛浓度的波动. 检测期间冬季甲醛浓度为 0.463～1.208 mg/m^3,夏季为 0.959 ～1.316 mg/m^3. 每天不同时间检测值有波动,不同日期的连续检测结果波动较大. 统计结果表明, 1)冬季甲醛浓度的波动性大于夏季. 冬季室内环境因素以温度和湿度影响为主,室外环境温度和风力的变化也不可忽视. 夏季与冬季相反,室外环境风力、温度和气压是甲醛浓度变化的重要因素,室内温度与湿度不是关键影响因素. 2)室内空气甲醛检测应考虑室内外环境对室内甲醛浓度的影响,在进行检测时应同时记录当时的室外气象环境状况,以保证检测结果的代表性和可比性.

参考文献:

[1] CHALOULAKOU A, MAVROIDIS I. Comparison of indoor and outdoor concentrations of a public school, evaluation of an Indoor Air Quality Model[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(11): 1769 - 1781.

[2] SINGH J. Impact of indoor air pollution on health. comfort and productivity of the occupants[J]. Aerobiologia, 1996, 12: 121 - 127.

[3] HINES A L, GHOSH T, SUDARSHAN K, *et al*. Indoor air qulity& control[M]. Engelwood: Prentice Hall, 1993.

[4] 王喜元. 民用建筑工程室内环境污染控制规范 - 辅导材料[M]. 北京: 中国计划出版社, 2002, 12 - 33.

[5] 卢崇飞, 高惠璇, 叶文虎. 环境数理统计学应用及程序[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.

(编辑　刘　彤)

(上接第 1488页)

参考文献:

[1] ROOK J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[J]. J Water Treat Exam, 1974, 23(2): 234 - 243.

[2] KRASNER. The occurrence of disinfection by - products in US drinking water [J]. J AWWA, 1975, 67: 634 - 647.

[3] BULL R J, KOPFLER F C. Health Effects of Disinfectants and Disinfection By - Products[A]. AWWARF, Denver, 1991.

[4] 王永华,袁　伟,舒宏新. 饮水中的挥发性卤代烃研究[J]. 环境科学学报, 1994, 14(2): 244 - 250.

[5] 田　颖,黄丽萍,李　华. 影响饮水中氯仿含量的主要因素[J]. 水处理技术, 2000, 26(6): 348 - 350.

[6] 黄晓东,王占生. 氯化反应条件对三氯甲烷生成量的影响[J]. 中国给水排水, 2002, 18(6): 14 - 17.

[7] 任月明,赵洪宾,张德明,等. 饮用水中 5种卤乙酸的检测方法研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(12): 1510 - 1513.

[8] 杨艳玲,孙丽欣,李 星,等. 高锰酸钾与氯胺联用强化消毒技术试验研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(1): 24 - 27.

[9] CHANG E E, LIN Y P, CHINAG P C. Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs[J]. CHEMOSPHERE 2001, 43: 1029 - 1034.

(编辑　姚向红)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net