

氯化消毒副产物的形成及其控制(I)

沈耀良

(苏州城建环保学院环保系,
苏州 215008)

王宝贞

(哈尔滨建筑大学市政与环境工程系,
哈尔滨 150001)

摘要 对氯化消毒过程中形成有害副产物的母体、副产物的形成途径、种类及其形成势和影响因素进行了分析介绍,探讨并提出了控制消毒副产物形成的主要方法和途径。

关键词 氯化 水和废水处理 消毒副产物 控制方法

1 前言

自七十年代中期发现经氯化消毒处理的出水中产生具有三致(致癌致畸致突变)的有害消毒副产物(DBPs)以来^[1],人们曾一度对氯化消毒这种应用历史悠久,并认为安全的处理方法产生了怀疑,甚至恐慌心理。为此,人们纷纷开始对氯化消毒工艺进行重新评价及更深入的研究,对氯化消毒副产物形成的机理、副产物的危害及其种类的研究,对氯化消毒工艺与副产物形成势之间相互关系的研究,对控制副产物生成方法及氯化消毒代用工艺的研究^[2-14]。此外,还开展了针对传统氯化消毒工艺所存在的问题而进行的氯化新工艺的研究^[15-18]。有关这方面的研究已被列入我国城市供水行业2000年技术进步发展规划^[19]。有关单位还开展了地表水及自来水中氯化消毒副产物调查研究工作以为处理出水中这些产物最大允许浓度(MLC)的制订提供依据^[20-18]。目前,WHO和许多国家相继制定了饮用水中三氯甲烷(THMs)的卫生标准^[21]。如美国、日本等规定饮用水中THMs的最大允许含量MLC为100 $\mu\text{g}/\text{l}$,1985年我国提出了THMs的暂行卫生为50 $\mu\text{g}/\text{l}$ 。考虑到各种有机致癌物的联合作用,美国环保局于1988年将该标准提高到50 $\mu\text{g}/\text{l}$ ^[20]。世界卫生组织(WHO)为此还

颁布了回用水质国家标准制定条例^[21]。

本文对氯化消毒过程中形成有害副产物的母体,副产物形成的途径、种类及形成势等进行分析探讨,并就目前人们关注的氯化副产物的控制及传统氯化工艺的改进问题提出笔者的一孔之见。

2 氯化消毒副产物的形成

氯化消毒作为一种保证处理出水微生物学指标以防止水致传染病的有效水处理方法,因其具有使用方便,货源充足,价格便宜等优点,在消毒工艺中已得到广泛的应用,并给社会带来了巨大环境经济效益。然而,自七十年代中期以来,人们发现了氯化消毒产生的不良效应,即氯化处理中氯可与源水中所含的多种有机物反应而形成有害人体健康的消毒副产物。为了解上述反应过程的基本机理以达到控制其形成或将其从处理出水中去除的目的,人们开展了越来越多的研究。

2.1 消毒副产物的母体及其形成过程

消毒副产物是氯化消毒过程中氯与被处理水中所存在的多种有机物发生反应而生成的。研究表明,腐殖酸(HA)和黄腐酸(FA)是地表水中有机质的主要成份,它们含有芳香类及酚类结构单元,而这些结构单元是氯化消毒过程中氯极与之发生反应的部位,因而HA和FA被认为是水氯化过程中

(收稿日期 1995-01-03)

沈耀良 副教授 博士

王宝贞 教授 国际水质协会(IAWQ)理事

形成三卤甲烷(THMs)类有害消毒副产物(DBPs)的主要母体物^[5,14,32]。作为广泛存在于自然界中的腐殖质的两种主要成份,它们的结构复杂,分子量较大,其中HA的分子量为几千到10万以上,FA的分子量较小,为500~2000以上。腐殖质的分子结构为 $C_{74}O_{16}N_6$,其中脂肪结构占37%,芳香结构占21%,前者由粘类化合物和多糖类等氧化而成,后者则由木质素等分解衍生出来^[3,23,33]。一般地表水中的HA和FA来自较低等的浮游生物、藻类及土壤中低分子量组分,这些物质中多含有酚羟基。黄君礼等人对水中腐殖酸等母体物对THMs类卤仿形成的影响研究表明,两个羟基(-OH)之间含有一个活性空位或三个活性空位碳原子的物质(如,间苯二酚、间苯三酚及3,5-二羟基苯甲酸,2,4-二羟基苯甲酸,2,4,6-三羟基苯甲酸和1,3-环己二酮)是氯化过程中形成THMs最有效的母体物^[14]。Langvik等人对湖泊水体中分离出来的HA和FA形成氯化消毒副产物的研究表明,单位重量有机质中HA组分在氯化处理过程中所形成的副产物的致变性比FA组分略强,而且前者所生成的是有极强致诱变力的氯化副产物MX(如2-氯-3-二氯甲基-4-羟基-丁烯酸)的含量也较后者高^[5],并指出木质素是在酸性条件下水氯化过程中形成MX之类致变有害副产物的主要母体物。目前,对HA和FA具体结构中各种组分单体间的连结方式尚缺乏深入的了解。Rook报道,Dragunov等人认为HA和FA中含有多羟基苯、多羟基苯甲酸、苯多甲酸、糖及少量的N基;Schnitzer等对HA和FA的降解单体分析表明,它们的结构中含有间苯二酚,1,2,3-苯三酚,邻苯二酚,5-甲基-1,3-苯二酚,2,6-二羟基甲苯,邻苯二甲基-1,3-苯二酚,邻苯二甲酸,间苯二甲酸及3,5-二羟基苯甲酸等^[34]。另有许多学者认为,水体中FA含有较多的酚羟基。以上所述HA和FA的分组中,

大部分都易与氯反应而生成副产物。图1~3分别为腐殖质、HA和FA的模拟结构^[3,34,14]。

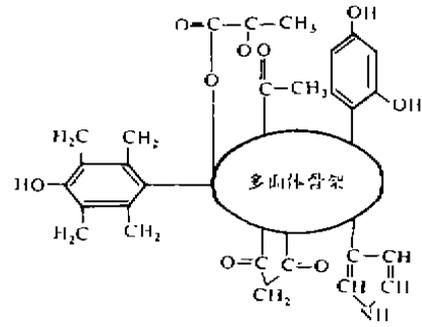


图1 腐殖质结构模拟图

氯化消毒副产物的形成过程是研究者所关心的问题,通过了解氯与被处理水中母体物之间的反应过程,可分析不同母体物结构与氯生成副产物的种类、数量及形成势,从而可采用有效的方法(如采用代用消毒剂、活性炭-臭氧联用工艺或改进氯化工艺)来达到控制其生成或降低其含量之目的。目前,已知的氯化消毒副产物已达500多种,其中大多数的含量水平在 $\mu\text{g/l}$ 级,而且尚未全面鉴定^[35]。就FA和HA单独氯化处理而言,目前已检出20多种短链氯代产物,其中三氯乙酸、氯仿、二氯乙酸和二氯丁二酸等四种氯代物的含量占有机卤化物(TOX)含量的53%左右^[36]。此外,还有少量的三氯乙醛(Cl_3CCHO)、氯乙酸(CH_2ClCOOH)、三氯丙酮($\text{Cl}_3\text{CCOCH}_3$)、二氯丙酮($\text{Cl}_2\text{HCCOCH}_3$)、二氯丙二酸($\text{HO}_2\text{CCCl}_2\text{CO}_2\text{H}$)、三氯硝基甲烷(Cl_3CNO_2)、2,2-二氯酸($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{CO}_2\text{H}$)等低含量的物质。不可忽视的一点是,目前检测出的MX是强致变性物质,它是水氯化过程中的一种中间产物^[5,7]。当投氯较高时,MX可与氯继续反应产生短链的低致变性物质(在中性pH条件下)。但当投氯量较低时,则随处理出水流出处理系统。目前检测出的几种MX的结构如图4所示^[5];

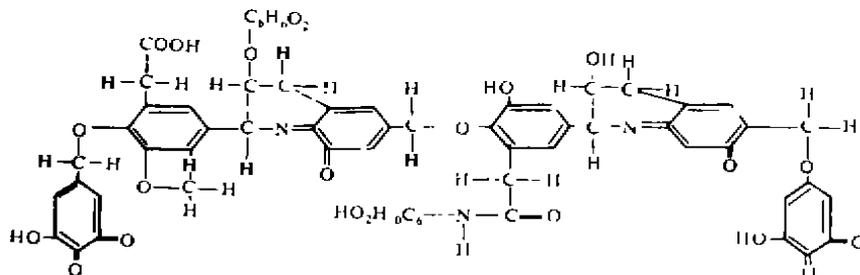


图2 腐殖酸(HA)的模拟结构

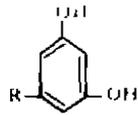


图3 黄腐酸(FA)的母体结构

(R 可为 H 或 OH, H (COOH 或其它复杂官能团))

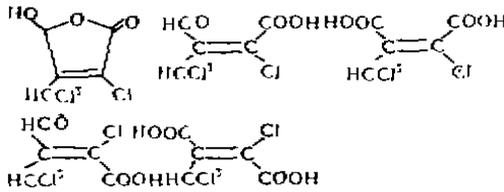


图4 MX 的几种结构

在水或废水的氯化消毒过程中,一旦氯投入水中后便可在极短的时间内水解及离解成次氯酸(HOCl)和次氯酸根离子(OCl⁻)。此外,天然水中一般含有少量的溴化物,其中溴离子可被氯氧化而成溴,而溴又水解并离解而产生次溴酸(HOBr)和次溴酸根离子(OBr⁻)。HOCl 与 OCl⁻ 和 HOBr 与 OBr⁻ 在不同的 pH 值下它们的含量分配是不同的,当 pH 在 7~10 之间时,OCl⁻ 和 OBr⁻ 将分别占它们总量的 80%~100%。因此,在碱性溶液中,它们以 OCl⁻ 和 OBr⁻ 的形式存在,它们是强亲电性物质,能与被处理水中的多种有机物发生反应而形成氯代或溴代有害副产物。它们尤其易于与含有两个间位羟基或羟基的酚类或酮类化合物发生反应,通过氯化取代、加成、开环、断链、水解、碱催化加成等步骤,最后形成卤代烃类物质。例如,当被处理水中所含母体物中具有互为间位的二羟基芳香环或—CO—CH₂—CO—这样的直链羰基时,氯很容易通过烯醇化而与之发生卤化反应,其反应过程可表示为图 5^[17]。

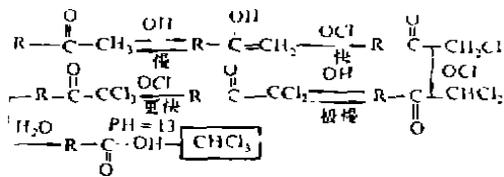


图5 酮类有机物的卤化过程

研究表明,上述反应在强酸(pH<2)和强碱(pH>11)条件下通过催化互变异构而加速卤代物的形成,如表 1 所示^[18]。黄君礼等人对氯化过程中腐殖酸形成氯仿的反应历程进行了研究。他们分别

用间苯二酚,间苯三酚,羟基芳香族和二酮类化合物及邻氯苯酚等模拟化合物进行了研究,结果表明,饮用水氯化中生成卤仿的最主要母体物是含有两个间位羟基或羟基的酚类、羧酸及酮类化合物,而苯、甲苯、二甲苯、乙苯、葡萄糖、D-果糖、蔗糖、己酸、脯氨酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、联苯三酚、乙醇、2-丙醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、苯乙烯、甲氧基苯、二乙醚、一氯代苯、醋酸乙酯等几乎不能生成卤仿。此外还表明,卤仿的生成量虽然随母体物含量和接触时间的增加而增加,但反应过程中净需氧量不随时间而改变^[14]。这说明,氯与 HA 的反应经历了由中间体向最终产物的逐步转化过程,如开环、断链、水解及碱催化等反应过程,而在发生这些反应之前的中间体形成过程中就得到足量的氯。Reckhow 等人表明,氯与 FA 反应生成副产物(以 HHM 为例)的过程见图 6^[19]。

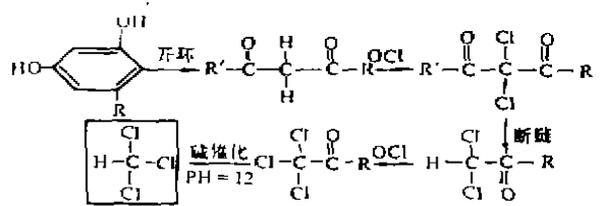


图6 FA 的卤化反应过程

2.2 消毒副产物的形成势

氯化消毒过程中副产物的形成势(DBPFP)受诸多因素的影响,其中有温度、pH、母体物的种类及其含量,水中溴化物的含量,投氯量及反应时间等。相对而言,pH 对副产物形成势的影响比温度更大,尤其是在 pH>10 时,卤仿的生成量将呈直线上升,如图 6 所示^[14]。因此,在氯化消毒过程中,将 pH 控制在中性以下,可大大减少卤仿的生成量。此外,氯化消毒过程的投氯量对 THM 的形成势亦有明显的影响,如图 7 所示^[18]。从图 8 中还可知,反应接触时间对 THM 的形成有较大的影响。由上述分析可知,由于副产物的形成要经历开环、断链、交替氯取代及水解和碱催化等几个过程,每个过程又要不同的反应条件,因而氯与母体物间的反应应属于反应速率控制反应^[10],反应时间的长短决定了反应产物的生成量,而反应过程中氯与母体物的接触方式(如混合程度等)对瞬时 THM 的生成量影响不大。影响副产物形成势的另一个因素是溴离子的

共存问题。由于一般水体中均含有一定量的溴化物,在氯化消毒过程中溴化物极易通过下述反应面被氧化产生 HOBr 和 OBr⁻,因而在一定程度上增加了 THM 的生成量,此外,不同的母体物种类对 THM 的形成势也有影响^[4]。Langvik 等人的研究表明,显然天然水体中 FA 的含量要比 HA 高得多,但后者形成的 DBPs(如 MX)却要比前者高^[5]。这说明 HA 比 FA 具有更强的 DBPs 形成势。国内研究表明,位于不同区域的同种母体物,其 DBPFP 也不同。如 FA 含量为 5 mg/l, pH 为 7.0 左右时,松花江水体中的 FA 与松花江底泥中的 FA 氯化(投氯量分别为 20 mg/L 和 19.8 mg/l)时形成的总 THM 有显著的差异,分别为 73.7 μg/L 和 7.1 μg/l,几乎相差 10 倍^[14]。因此,研究 DBPFP 时了解母体物的种类也是十分重要的。

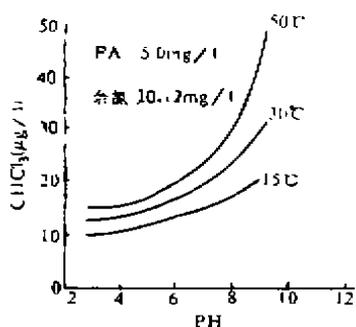


图7 pH和温度对氯仿形成的影响

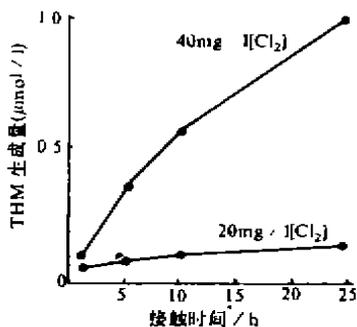


图8 投氯量对 THM 生成的影响

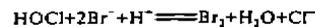


图9 溴化物在氯化消毒中的反应

目前,对 DBPFP(或 TTHMFP)预测模型的研究已受到人们的关注^[11,43,43]。预测模型的建立考虑了上述诸因素的作用。笔者通过研究,建立了不含溴化物的人工模拟水样的 TTHMFP 的预测模式为 $[\text{TTHMFP}] = k[\text{TOC}]^n[\text{Cl}_2]^m t^p$,其中 k 值与 pH 值及水温有关。通过研究确定了预测模式中的各项常数^[12]。Harrington 等人在对小型模拟自来水配水系统研究的基础上,建立了饮用水中 TTHMFP 的预测模式,其形式为: $[\text{TTHM}] = 0.000309 [(\text{TOC})(\text{UV}-254)]^{0.440} (\text{Cl}_2)^{0.409} t^{0.265} T^{1.01} (\text{pH}-2.6)^{0.715} \times (\text{Br}+1)^{0.036}$ (式中 TOC 为总有机碳 mg/l,代表母体物的含量;UV-254 为 254 nm 处的紫外光吸收值, l/cm^{-1} ; t 为反应时间 h; T 为水温 $^{\circ}\text{C}$; Cl_2 为投氯量 mg/l, Br 为溴化物浓度 mg/l; TTHM 的单位为 $\mu\text{mol/l}$)^[11]。Greiner 等人广泛研究的基础上,对 Harrington 模型进行了修正并建立不同 DBP 的预测模式(如 CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , DCAA^- 和 TCC^{2-} 等),并指出预测值与实际测定值之间存在偏差,应用下式加以校正。[(预测值-实际测定值)/实际测定值]×100

这种偏差的原因是预测模式所测 THM 低于实际测定值,因此如何减小偏差,有待进一步研究。哈尔滨建筑大学开展了饮用水卤仿形成潜力预测模式的研究工作,建立了不同母体物 THMFP 的预测模式,其形成 $[\text{THMFP}] = K[\text{TOC}]^n [\text{Cl}_2/\text{TOC}]^m [\text{Br}^-]^p \text{pH}^q$,其中 K 值取决于水温^[43]。显然,此模式是在一定反应时间的条件下建立的,因此并没有反映 DBPs 生成的连续过程。目前,有关这方面的研究还有待深入。(待续)

• DCAA 二氯乙酸

• TCAA 三氯乙酸