

饮用水氯胺辅助消毒的效果及有机卤化物含量变化

李为兵^{1,2}, 陈雪芳¹, 袁哲², 陈卫²

(1. 昆山市自来水集团有限公司, 江苏 昆山 215300; 2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 与氯消毒相比, 氯胺消毒能有效降低消毒副产物的生成量。昆山市在水厂清水池加氯消毒后, 将氯胺用作维持管网水质的辅助消毒剂, 使管网水质监测点的消毒剂余量和细菌总数合格率从 92.8% 上升到 99.5%, 管网消毒效果得到明显改善。在有机物含量较高的情况下, 与氯消毒相比, 采用氯胺辅助消毒可降低饮用水中可吸附有机卤素(AOX)含量达 48%, 因而在保证清水池和出厂水消毒效果的前提下, 应尽量降低清水池的投氯量, 以使氯消毒副产物含量控制在较低水平。通过对三卤甲烷、氯苯和卤乙酸等氯化消毒副产物含量的测定分析, 证实氯胺消毒可大幅降低饮用水中的有机卤化物含量, 这与对可吸附有机卤素的测定结果是一致的。

关键词: 氯胺辅助消毒; 消毒副产物; 有机卤化物; 可吸附有机卤素; 微库仑法

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2011)13-0005-04

Effect of Chloramine Auxiliary Disinfection and Organic Halide Content Change in Drinking Water

LI Wei-bing^{1,2}, CHEN Xue-fang¹, YUAN Zhe², CHEN Wei²

(1. Kunshan Water Supply Group Co. Ltd., Kunshan 215300, China; 2. School of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Compared with chlorine disinfection, chloramine disinfection can effectively reduce the formation of disinfection byproducts. After chlorination in clear water tank, chloramine is used as auxiliary disinfectant to maintain the water quality in water distribution network in Kunshan City. The qualified rate of water quality at monitoring points rises from 92.8% to 99.5%, and the disinfection effect in water distribution network is distinctly improved. When the organic content is high, using chloramine auxiliary disinfection can reduce adsorbable organic halogens in drinking water by 48% comparing with the chlorine disinfection. Under the premise of ensuring the disinfection effect of treated water and water in clear water tank, the chlorine dosage in clear water tank should be reduced as far as possible to control the chlorine disinfection byproduct at a low level. Through the analysis of content of disinfection byproducts, such as trihalomethanes, chlorobenzene and haloacetic acids, it is confirmed that the chloramine disinfection may largely reduce the organic halide content in drinking water, which is consistent with the determination result of adsorbable organic halogen compounds.

Key words: chloramine auxiliary disinfection; disinfection byproduct; organic halide; adsorbable organic halogens; microcoulometric method

由于杀菌能力较强、技术成熟, 氯消毒被水厂广泛采用。但氯与水中有机物反应会生成对人体有害

的有机卤化物, 且游离余氯在输水系统中的维持时间较短, 当管线较长时消毒效果不佳。

氯胺消毒的投加方式和氯消毒的相同,消毒效果虽弱于后者,但产生的氯臭味大大降低,对管网的腐蚀也比后者轻。当有机物较多时,采用氯胺消毒能降低水中消毒副产物含量。同时在输水管线较长时,可使管道中的余氯维持较长时间,起到较好的杀菌作用。因此,昆山市在水厂清水池加氯消毒后,将氯胺用作维持管网水质的辅助消毒剂。

通过测定可吸附有机卤素(AOX)可从总体上了解氯消毒副产物情况^[1]。可吸附有机卤素是指按规定方法测定与有机化合物结合的卤素总量,其值以氯计。微库仑法测定的AOX包括有机氯化物、有机溴化物,不包括无机卤化物,也不包括有机氟化物和碘化物^[2]。所谓可吸附性指AOX的检测方法为将样品酸化到pH值为2时加入活性炭振荡吸附有机卤化物,过滤洗去无机卤化物,将吸附了有机卤化物的活性炭在石英容器中通入氧气,于1 000℃高温下裂解,生成的卤化氢进入微库仑滴定池中跟银离子反应,通过定量分析而得到其浓度。

1 材料与方法

1.1 检测项目及方法

三卤甲烷、氯苯、卤乙酸等氯化消毒副产物:气相色谱法;AOX:水样经硝酸酸化后用活性炭吸附有机化合物,再用硝酸钠溶液洗涤分离无机卤化物,将吸附有机物的活性炭在氧气流中燃烧,最后用微库仑法测定卤化氢的质量浓度^[3]。

1.2 仪器与试剂

GC450型气相色谱仪,220-MS质谱仪,Multi X2000可吸附有机卤素测定仪,DF-3U过滤装置。

活性炭:碘值 $\geq 1\ 050\ \text{mg/g}$,粒径满足DIN 19603标准,氯空白值 $< 15\ \mu\text{g/g}$ 。

浓硝酸(1.42 g/mL),硝酸(0.010 mol/L),盐酸(0.100 mol/L),浓硫酸(1.84 g/mL),高纯氧气(99.99%)。

硝酸钠储备液:称取17 g硝酸钠溶解于水中,加入14 mL浓硝酸,用水定容至1 000 mL。

硝酸钠洗脱液:取50 mL硝酸钠储备液至1 000 mL容量瓶,用水定容至刻度。

亚硫酸钠溶液:移取8 mL溶液b到100 mL容量瓶中,用溶液a补充至刻度(常温下可保存30 d)。

溶液a:量取200 mL乙酸(99%)到1 000 mL容量瓶中,加500 mL水和4 mL浓硝酸,用水定容

(在密闭的冰箱中可保存6个月)。

溶液b1:称取4 g明胶,边搅拌边加入到400 mL水中,于80℃水中膨胀3 h后在35~45℃左右溶解,得到透明溶液。

溶液b2:溶解1.0 g麝香草酚和0.3 g百里酚蓝到500 mL甲醇中。

溶液b:待b1溶液冷却到35~45℃后,在搅拌的情况下慢慢将其加入b2溶液中,然后过滤到1 000 mL容量瓶中,用水定容至刻度(在密闭冰箱中可保存6个月)。

1.3 采样与样品预处理

1.3.1 采样

采样、运输和贮存均使用玻璃器皿。如样品含有氧化剂(如活性氯)时AOX的值会偏高,故采样后立即向100 mL水样中加入5 mL亚硫酸钠溶液。

当水样中存在难溶解的无机氯化物、生物细胞(如微生物、藻类)等时,用硝酸调节水样pH值在1.5~2.0之间,必要时放置8 h,玻璃瓶内应灌满水样,且不留气泡。采样后应尽快分析,如果需要贮存时应酸化水样,并在4℃下保存,但不能超过3 d。

1.3.2 氯消毒副产物检测

委托国家水质监测网无锡监测站对水样进行了3次检测,除三卤甲烷、氯苯、卤乙酸外其余氯消毒副产物均未检出。

1.3.3 AOX检测样品的处理

利用DF-3U过滤装置处理样品。

① 用镊子和玻璃棒取适量陶瓷棉塞入样品管,压紧。用填充设备倒入约50 mg活性炭,盖上适量陶瓷棉作塞子。

② 取适量已酸化的水样到DF-3U压力过滤器中,启动电源。

③ 压滤完成后关闭电源,打开上盖并加25 mL硝酸钠储备液洗脱。重新压滤完毕。

④ 取出样品管,放在滤纸上干燥10 min以备测定。

2 结果与讨论

2.1 消毒效果的比较

对2009年8月—2010年8月期间927.7 km²市域范围内128个市区和乡镇管网水质监测点的游离余氯(或总氯)和细菌总数监测结果(2次/月)进行统计分析,其中2009年8月—2010年3月管网采用液氯消毒,共监测2 048次;2010年4月—8月管

网采用氯胺消毒,共监测 1 280 次。结果如图 1 所示。

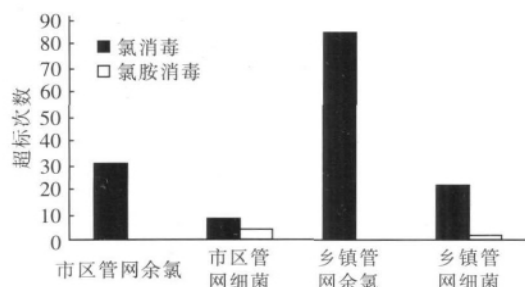


图 1 氯和氯胺的消毒效果比较

Fig. 1 Comparison of disinfection effect between chlorine and chloramine

由图 1 可知,采用氯胺辅助消毒后,管网余氯和细菌总数的超标次数大幅降低,合格率由氯消毒的 92.8% 上升到 99.5%,消毒效果得到明显改善。

2.2 消毒副产物含量的比较

分别测定了 AOX 和三卤甲烷、氯苯、卤乙酸等氯化消毒副产物的含量,从总量和具体分量上分析有机卤化物含量的变化。试验期间水厂活性炭池出水 COD_{Mn} 介于 1.64 ~ 3.2 mg/L 之间,平均为 2.65 mg/L。

2.2.1 AOX 含量的变化

通过测定 AOX 含量可从总体上了解氯消毒副产物的情况。结果见表 1。

表 1 AOX 检测结果

Tab. 1 Statistical result of AOX

项 目	均值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD/%
原水	14.9	42.7
沉淀水	10.9	49.1
砂滤水	9.9	47.4
主臭氧出水	12.9	28.9
炭滤水	12.3	36.5
氯消毒出厂水	51.7	45.0
氯胺消毒 1 出厂水	38.0	44.3
氯胺消毒 2 出厂水	19.7	47.2

注: 氯消毒的游离余氯含量为 1.2 mg/L,氯胺消毒 1 的总氯含量为 1.5 mg/L,氯胺消毒 2 的总氯含量为 1.7 mg/L。

由表 1 可知:采用氯消毒时,出厂水的 AOX 值比原水的增加了约 250%;而采用氯胺消毒时,出厂水的 AOX 值比原水的增加约 150%,产生的 AOX 量较氯消毒的低约 48%。

氯胺消毒的总氯含量由 1.5 mg/L 增加至 1.7 mg/L,水中的 AOX 含量进一步降低,只比原水增加约 32%。这是因为试验期间,虽然出厂水的氯胺投量增加,但清水池的投氯量反而调低了的缘故。因此,在保证清水池和出厂水消毒效果的前提下,尽量降低清水池的投氯量,可使消毒副产物浓度控制在较低水平。

2.2.2 三卤甲烷含量的变化

氯与水中的有机物反应可生成三卤甲烷等挥发性有机卤化物,若水中含有溴化物,还可生成溴仿等消毒副产物,其中一溴二氯甲烷的毒性很大。结果见表 2。

表 2 氯及氯胺消毒的出厂水三卤甲烷检测结果

Tab. 2 Test result of haloform in treated water by chlorine and chloramine disinfection

项 目	均值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD/%
氯消毒	三氯甲烷	3.3
	一氯二溴甲烷	20.2
	二氯一溴甲烷	12.0
	三溴甲烷	21.0
氯胺消毒	三氯甲烷	<1.0
	一氯二溴甲烷	11.0
	二氯一溴甲烷	3.0
	三溴甲烷	7.9

注: 氯消毒的游离余氯含量为 1.0 mg/L,氯胺消毒的总氯含量为 1.2 mg/L。

由表 2 可知,与氯消毒相比,氯胺消毒可降低饮用水中三卤甲烷含量(分别为 0.67、0.28)约 58%,这与对 AOX 的测定结果是一致的。

2.2.3 氯苯含量的变化

氯消毒还会产生有害的半挥发有机卤化物如氯苯等。检测结果表明,当游离余氯含量为 1.0 mg/L 时,出厂水中 1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、三氯苯的平均值分别为 2.6、7.1、0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$,相应的 RSD 为 26.1%、8.1%、42.6%;而采用 1.2 mg/L 的氯胺消毒时在出厂水中未检出氯苯。由此可知,采用氯胺消毒时出厂水中的氯苯类消毒副产物含量明显低于氯消毒的。

2.2.4 卤乙酸含量的变化

氯消毒产生的非挥发性卤乙酸因对生殖和发育产生毒性而受到人们的重视^[4]。在氯消毒出厂水中二氯乙酸和三氯乙酸含量分别为 5.8、3.9 $\mu\text{g}/\text{L}$,

(下转第 11 页)

与调试前相比,降低了约 9%;2010 年 7 月—10 月(即第二段调试)的电耗为 $0.241 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$,与调试前一年相比,电耗大约降低了 24%。

考虑到季节因素,将 2008 年、2009 年、2010 年这三年 7 月—10 月的同期数据进行对比,电耗分别为 0.310 、 0.263 、 $0.241 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$,与调试前及调试中的电耗相比,稳定运行阶段的电耗分别降低了 22% 和 8%。

4 结论

采用低氧控制策略,对河南某污水处理厂的 I 系列改良氧化沟进行了改造,经调试后 I 系列改良氧化沟的出水 COD 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度与调试前的接近,均稳定达到一级 A 排放标准,保证率为 100%,即低氧控制并没有对 COD 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除造成影响;但对氮、磷的去除效果得到明显改善,二级出水 TN 、 TP 平均值分别为 9.0 mg/L 和 0.19 mg/L ,基本达到一级 A 排放标准;能耗降至 $0.241 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$,和调试前相比则降低了 20% 以上。

(上接第 7 页)

相应的 RSD 分别为 25%、24.5%;而在氯胺消毒出厂水中未检出二氯乙酸,三氯乙酸测定值为 $1.0 \mu\text{g/L}$ 。

可见,氯胺消毒出厂水中的卤乙酸含量明显下降,其中三氯乙酸含量下降了约 74%。这也与对 AOX 的测定结果相一致。

3 结论

① 采用氯胺辅助消毒,管网水质监测点消毒剂余量和细菌总数的合格率从 92.8% 上升到 99.5%,管网消毒效果得到明显改善。

② 在有机物含量较高时,与氯消毒比较,采用氯胺辅助消毒可显著降低饮用水中可吸附有机卤素含量约 48%,因而在保证清水池和出厂水消毒效果的前提下,降低清水池的投氯量可使氯消毒副产物浓度控制在较低水平。

③ 通过测定水中三卤甲烷、氯苯和卤乙酸等氯化消毒副产物的含量,也证实氯胺消毒可大幅降

参考文献:

- [1] 祁鲁梁. 水处理工艺与运行管理实用手册[M]. 北京:中国石化出版社 2002.
- [2] 严俊泉,焦建文,陆晓岚,等. CAST 工艺运行优化和控制研究[J]. 中国给水排水 2010 26(9):46-49.
- [3] Janssen P M J,Meinema K, van der Roest H F. 生物除磷设计与运行手册[M]. 祝贵兵,彭永臻译. 北京:中国建筑工业出版社 2005.
- [4] 黄祖安. Carrousel 氧化沟脱氮除磷工艺的运行控制[J]. 中国给水排水 2003 19(12):101-102.
- [5] 路晓波,王佳伟,甘一萍,等. A/A/O 工艺全流程节能途径与对策[J]. 净水技术 2009 28(6):39-43 57.
- [6] 龙北生,孙大群,边德军,等. 采用两级 SBR 工艺优化除磷脱氮[J]. 给水排水 2003 29(11):34-37.

作者简介:鲍林林(1980-),女,吉林长春人,博士,副教授,主要从事污水深度处理及水环境修复技术研究。

E-mail: baolinlin226@gmail.com

收稿日期:2011-01-10

低饮用水中有机卤化物含量,这与对 AOX 的测定结果是一致的。

参考文献:

- [1] 中国城镇供水协会. 城市供水行业 2010 年技术进展发展规划及 2020 年远景目标[M]. 北京:中国建筑工业出版社 2005.
- [2] 国家环境保护局. 水质可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法[M]. 北京:中国环境科学出版社 1995.
- [3] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第 4 版)[M]. 北京:中国环境科学出版社 2002.
- [4] 向红,吕锡武. 饮用水中卤乙酸的生殖和发育毒性研究进展[J]. 卫生研究 2008 37(2):242-244.

作者简介:李为兵(1975-),男,四川北川人,博士研究生,高级工程师,研究方向为饮用水安全和水体生态修复。

E-mail: liweibing1116@163.com

收稿日期:2011-01-09