



移动扫码阅读

张宁吉,方敏,杨毅,等.液氯及次氯酸钠消毒对自来水中余氯及消毒副产物的影响[J].能源环境保护,2022,36(3):16-21.
ZHANG Ningji, FANG Min, YANG Yi, et al. Effects of chlorine and sodium hypochlorite disinfection on residual chlorine and disinfection by-products of tap water[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(3): 16-21.

液氯及次氯酸钠消毒对自来水中余氯及消毒副产物的影响

张宁吉^{1,2}, 方敏^{1,2}, 杨毅¹, 王保强²

(1.南京理工大学,江苏南京210094;2.南京江宁水务集团有限公司,江苏南京211100)

摘要:为避免液氯消毒带来的安全隐患,以江苏某国家级开发区水厂加氯消毒系统升级改造项为研究对象,采用次氯酸钠代替液氯作为消毒剂,从消毒剂消耗量、余氯及消毒副产物含量等方面进行了对比研究。结果表明:采用两种消毒剂对降低浊度及去除余氯的效果无显著性差异;在同等处理效果下,次氯酸钠和液氯的耗氯量均值分别为14.71 kg/kt和1.47 kg/kt;在分别采用液氯消毒剂和次氯酸钠消毒剂的条件下,三卤甲烷出厂水均值分别为379 μg/L和253 μg/L;与液氯消毒相比,次氯酸钠消毒工艺在一定程度上降低了消毒副产物的产生。

关键词:饮用水消毒;液氯;次氯酸钠;消毒副产物

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)03-0016-06

Effects of chlorine and sodium hypochlorite disinfection on residual chlorine and disinfection by-products of tap water

ZHANG Ningji^{1,2}, FANG Min^{1,2}, YANG Yi¹, WANG Baoqiang²

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

(2. Nanjing Jiangning Water Business Group Co., Ltd., Nanjing 211100, China)

Abstract: In order to avoid the potential safety hazards caused by liquid chlorine disinfection, the chlorination disinfection system upgrade project of a water plant in a national development zone in Jiangsu was taken as the research object. Sodium hypochlorite was used instead of liquid chlorine as disinfectant. The disinfectant consumption, residual chlorine and disinfection by-products using liquid chlorine and sodium hypochlorite were compared. The results showed that there was no significant difference in the effect of reducing turbidity and removing residual chlorine using these two disinfectants. With the same treatment effect, the average chlorine consumption of sodium hypochlorite and liquid chlorine were 14.71 kg/kt and 1.47 kg/kt, respectively. Disinfecting with liquid chlorine and sodium hypochlorite, the mean values of THMs were 379 μg/L and 253 μg/L, respectively. Compared with liquid chlorine disinfection, sodium hypochlorite disinfection process reduced the production of disinfection by-products.

Key Words: Disinfection of drinking water; Liquid chlorine; Sodium hypochlorite; Disinfection by-products

0 引言

江苏某国家级开发区水厂隶属于南京江宁水

务集团,位于江宁经济开发区双龙大道东侧,供水规模为30万t/d,主要供水服务范围包括江宁城区和江宁经济技术开发区。开发区水厂是一座净

水厂,主要包括过滤和消毒两个工艺环节。饮用水消毒对供水质量和人类健康至关重要^[1]。其中氯消毒剂(液氯、次氯酸钠等)在饮用水处理过程中,被用以杀灭细菌和病原体^[2-4]。

该水厂原先采用液氯消毒。氯气是常用消毒剂,它使用方便、成本低,却是一种具有较强毒性的危险气体,在运输、储存、使用过程中稍有不慎就极易发生泄漏,酿成重大安全责任事故^[5]。若遇到特殊节假日,对危险化学品进行管控,影响液氯采购运输的时效和整个消毒环节衔接。另外,开发区水厂日常储存液氯 20 t,根据《危险化学品重大危险源辨识》(GB 18218—2009)辨识,已构成危险化学品重大危险源。随着城市建设的发展,开发区水厂周边兴建了商场和居民区,该区域已经发展成了商业中心,人口密集,一旦出现氯气泄漏,人员难以迅速疏散,易发生重大安全事故。

与液氯相比,次氯酸钠消毒具有投加方便、安全性高及消毒持续性好等特点^[6]。近年来国外和我国供水行业纷纷将液氯改用次氯酸钠作为消毒剂,次氯酸钠消毒已成为未来饮用水消毒的主要发展方向^[7-8]。通过相关调研,开发区水厂开展加氯消毒系统升级改造项目,使用更安全可靠次氯酸钠替代液氯作为消毒剂,以降低自来水厂运行风险。本研究以开发区水厂加氯消毒系统升级改造项目为对象,比较分析分别采用液氯及次氯酸钠消毒对出厂水中余氯、浊度及消毒副产物的影响,以期水厂消毒提供合适、安全的消毒技术和理论指导。

1 试验材料和方法

1.1 水厂工艺简介

开发区水厂工艺运行构筑物主要有普通快滤池、反冲洗泵房、臭氧接触池、活性炭滤池、加氯间、清水池、二泵房、污泥浓缩池和污泥脱水间。主要工艺流程为双闸水源厂沉淀后水经 2 根 DN 1 400 管道(长约 18.5 km)送至开发区水厂,经滤池过滤后,再经臭氧-活性炭深度处理工艺处理并加氯消毒流入清水池,最后由二泵房加压送至城市管网。开发区水厂自 2019 年 10 月起,将原有液氯消毒工艺升级为次氯酸钠消毒工艺。

1.2 余氯、浊度及消毒副产物测定

利用 DPD 分光光度法(Pocket colorimeter J1-135, GB/T 5750.11—2006)对水中余氯进行定量分析。采用 HACH 浊度仪(GB/T 5750.4—2006)对

水中浑浊度测定分析。采用吹脱捕集/气相色谱-质谱法(7890A+5975C J1—057, GB/T 5750.8—2006)对水中三氯甲烷、三卤甲烷及一溴二氯甲烷定量分析。利用气相色谱法(GC-2010 J1-029, GB/T 5750.10—2006)对水中三氯乙醛定量分析。利用 SPSS22 统计分析软件对消毒副产物数据进行统计分析($P < 0.05$ 表示数据之间存在显著性差异)。

2 结果和讨论

2.1 液氯及次氯酸钠消毒对自来水浊度的影响

水厂原水水质情况见表 1。由表 1 可知,除微生物指标之外,其他水质均符合地表水 2 类水标准,表明水厂取水口水质较好。浊度是衡量自来水水质的常规指标之一。本研究对比了 2 种消毒工艺的浊度月平均值数据,监测时间内的水质在同一时间段基本保持一致,次氯酸钠消毒工艺出厂水余氯与采用液氯消毒的出厂水余氯无显著性差异(图 1)。采用液氯消毒浊度最高值 0.37 NTU,最低值 0.011 NTU,平均值 0.15 NTU;次氯酸钠消毒工艺出厂水浊度最高值 0.33 NTU,最低值 0.07 NTU,平均值 0.14 NTU。利用数据统计分析软件(SAS JMP Statistical Discovery Pro)进行二元正态密度分析,表明次氯酸钠消毒工艺对出厂水浊度有轻微改善。由图 1 可得,两种工艺在浊度控制上均符合国家水质标准。因此可认为,改用次氯酸钠消毒工艺对浊度指标影响较小。

表 1 水厂原水水质

指标	平均值	最高值	最低值
浊度/NTU	31.5	88.6	18.8
色度	10	10	10
臭和味	无	无	无
肉眼可见物	悬浮物	悬浮物	悬浮物
pH	7.91	7.99	7.82
耗氧量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.99	2.56	1.68
氨氮/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.15	0.20	0.08
亚硝酸盐氮/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.020	0.047	0.010
硝酸盐氮/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.5	1.6	1.4
溶解氧/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	9.9	10.8	9.4
总碱度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	105	109	97.1
菌落总数/($\text{CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$)	102	160	60
总大肠数/($\text{个} \cdot \text{L}^{-1}$)	6 723	16 000	2 400
耐热大肠数/($\text{个} \cdot \text{L}^{-1}$)	4 135	9 200	1 300

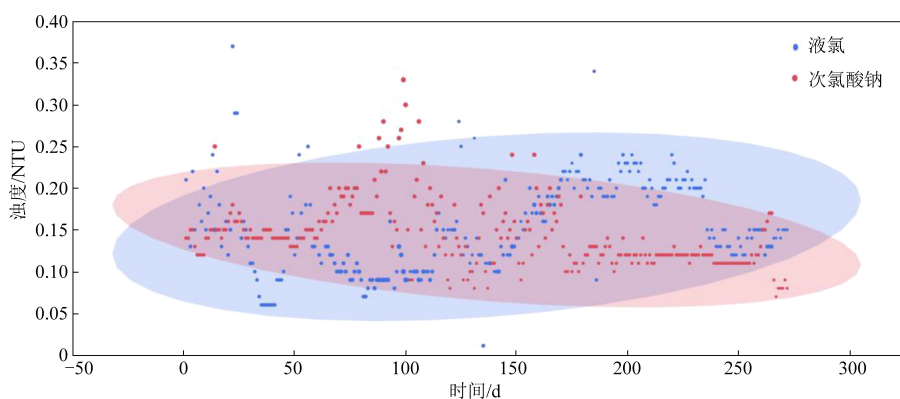


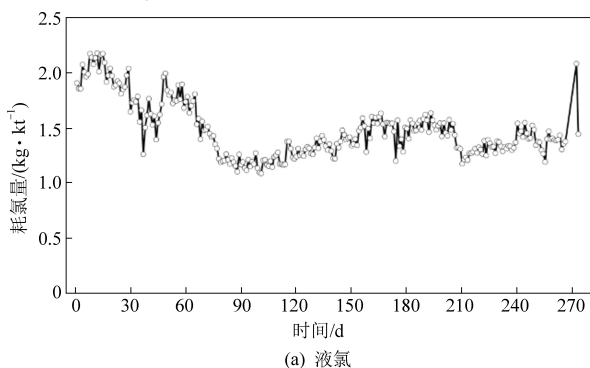
图1 液氯及次氯酸钠消毒对自来水浊度的影响

Fig.1 The influence of liquid chlorine and sodium hypochlorite disinfection of tap water

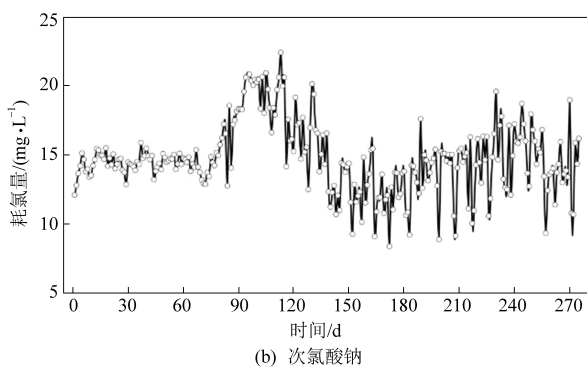
2.2 液氯及次氯酸钠消毒工艺耗氯量比较

本研究以江苏某国家级开发区水厂加氯消毒系统升级改造项目为对象,比较分析了液氯及次氯酸钠消毒方式的耗氯量。液氯及次氯酸钠消毒工艺运行时间为270 d,两种工艺耗氯量的数据汇总见图2。其中液氯消毒工艺耗氯量最低值为1.12 kg/kt,最高值为2.18 kg/kt,平均值为1.47 kg/kt(图2(a));次氯酸钠消毒工艺耗氯量最低值为8.40 kg/kt,最高值为22.44 kg/kt,平均值为14.71 kg/kt。通过研究发现,次氯酸钠消毒

工艺的耗氯量显著高于液氯消毒工艺。这是由于次氯酸钠的有效氯含量为10%,导致该消毒工艺消耗量较高。含氯药剂的有效杀菌能力可通过有效氯浓度体现,通过调节药剂投加量实现有效杀菌。与液氯相比,次氯酸钠消毒工艺耗氯量随着时间波动稍大。相较于液氯,次氯酸钠不稳定,光照条件下易分解,受水温、水质影响较大;其次,次氯酸钠溶液在消毒过程中很难产生游离态氯分子。这也是次氯酸钠消毒工艺耗氯量及波动大于液氯消毒工艺的影响因素。



(a) 液氯



(b) 次氯酸钠

图2 液氯及次氯酸钠消毒工艺耗氯量比较

Fig.2 Comparison of chlorine consumption between liquid chlorine and sodium hypochlorite disinfection process

2.3 液氯及次氯酸钠消毒对自来水余氯的影响

液氯与次氯酸钠工艺的消毒机理相似,主要是通过与水发生反应产生次氯酸,强氧化性的次氯酸分解生成自由基,利用次氯酸和自由基所具备的强氧化性而达到消毒杀菌的目的^[9-10]。本研究对比2种消毒工艺270 d的余氯监测数据,监测时间内的水质在同时间段基本保持一致,次氯酸钠消毒工艺出厂水余氯与采用液氯消毒的出厂水余氯无明显差异(图3)。采用液氯消毒时,余氯最高值0.74 mg/L,最低值0.39 mg/L,平均值0.57 mg/L;采用次氯酸钠消毒工艺出厂水余氯最高值0.73 mg/L,最低值0.4 mg/L,平均值0.57 mg/L,

出厂水中余氯达标率为100%,消毒性能总体较为稳定。利用SAS JMP Statistical Discovery Pro进行二元正态密度分析,发现2组余氯数据90%都落在椭圆里,且椭圆重叠度较高。这表明2种消毒工艺的余氯无显著变化,均符合国家饮用水中关于余氯的相关标准,也表明次氯酸钠消毒可满足余氯在系统中的持续性要求。

2.4 液氯及次氯酸钠消毒对自来水中消毒副产物的影响

2.4.1 液氯消毒对自来水消毒副产物的影响

液氯消毒剂应用于饮用水消毒具有悠久的历史,且方法成熟,已被世界各国广泛采用^[11]。然而

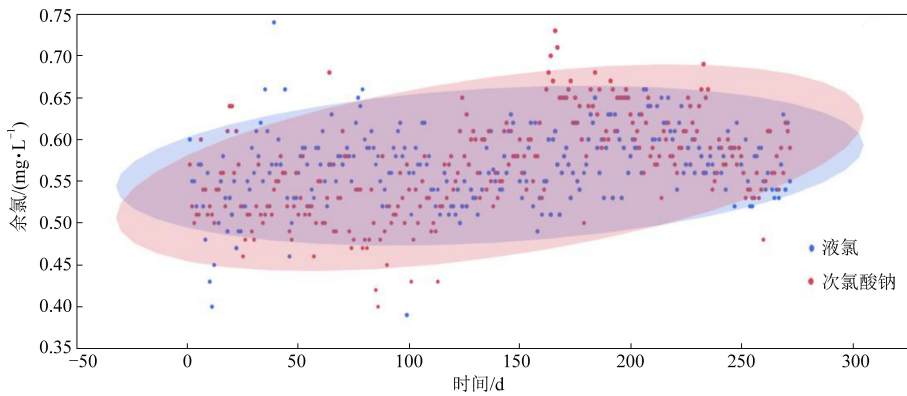


图3 液氯及次氯酸钠消毒对自来水余氯的影响

Fig.3 The influence of liquid chlorine and sodium hypochlorite disinfection on residual chlorine of tap water

液氯消毒仍然存在一些难以克服的问题。尽管液氯消毒可以有效杀灭饮用水中的病原细菌及病毒,但不可避免会生成各种消毒副产物^[12-13]。消毒副产物具有致畸、致癌和致突变的副作用从而引起人们的广泛关注^[14]。目前已知的消毒副产物多达500多种,其中三氯甲烷、三卤甲烷及三氯乙醛等被水厂作为常规消毒副产物的检测指

标^[7,15]。通过图4可以发现,液氯消毒体系中,消毒副产物三氯乙醛以及一溴二氯甲烷含量出厂前后并无显著变化;三氯甲烷和三卤甲烷有显著增加($P < 0.05$)。液氯消毒体系中,三氯甲烷过滤处理水(经过滤池后的滤后水)平均值134 $\mu\text{g/L}$,出厂水平均值168 $\mu\text{g/L}$,有显著性升高($P < 0.05$);一溴二氯甲烷过滤处理水平均值5 $\mu\text{g/L}$,出厂水

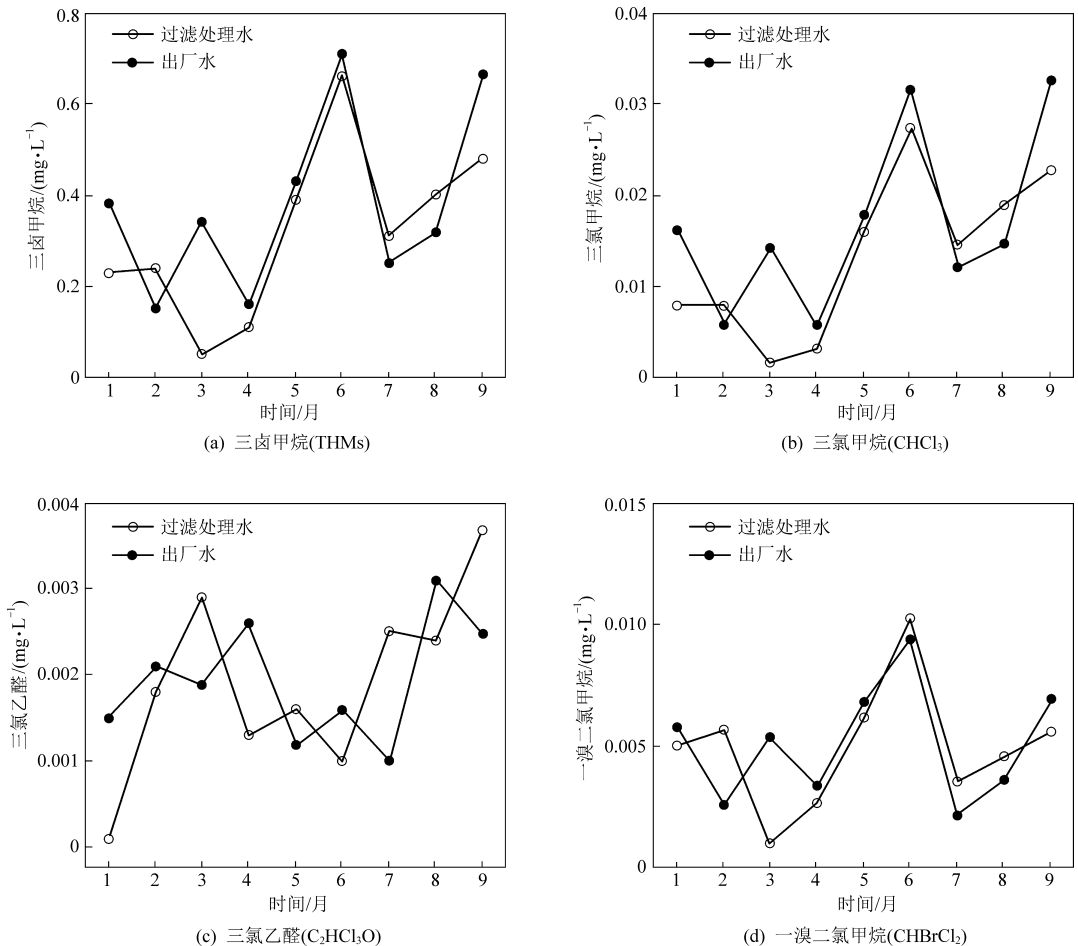


图4 液氯消毒对自来水消毒副产物的影响

Fig. 4 The influence of liquid chlorine disinfection on the by-products of tap water disinfection

平均值 $5.1 \mu\text{g/L}$, 无显著变化; 三卤甲烷过滤处理水平均值 $319 \mu\text{g/L}$, 出厂水平均值 $379 \mu\text{g/L}$, 有显著性提高 ($P < 0.05$); 三氯乙醛过滤处理水平均值 $1.92 \mu\text{g/L}$, 出厂水平均值 $1.94 \mu\text{g/L}$, 无显著变化。

2.4.2 次氯酸钠消毒对自来水消毒副产物的影响

图5表明, 次氯酸钠消毒工艺中, 与过滤处理后出水相比, 出厂水中消毒副产物三卤甲烷含量明显降低(图5(a)和图5(b)); 消毒副产物三氯乙醛以及一溴二氯甲烷含量出厂前后无明显变化

(图5(c)和图5(d))。次氯酸钠消毒工艺中, 三氯甲烷过滤处理水平均值 $177 \mu\text{g/L}$, 出厂水平均值 $97 \mu\text{g/L}$, 有显著性降低 ($P < 0.05$); 一溴二氯甲烷过滤处理水平均值 $5.8 \mu\text{g/L}$, 出厂水平均值 $4.7 \mu\text{g/L}$, 无显著变化; 三卤甲烷过滤处理水平均值 $417 \mu\text{g/L}$, 出厂水平均值 $253 \mu\text{g/L}$, 有显著性降低 ($P < 0.05$); 三氯乙醛过滤处理水平均值 $1.9 \mu\text{g/L}$, 出厂水平均值 $2.9 \mu\text{g/L}$, 无显著性变化。

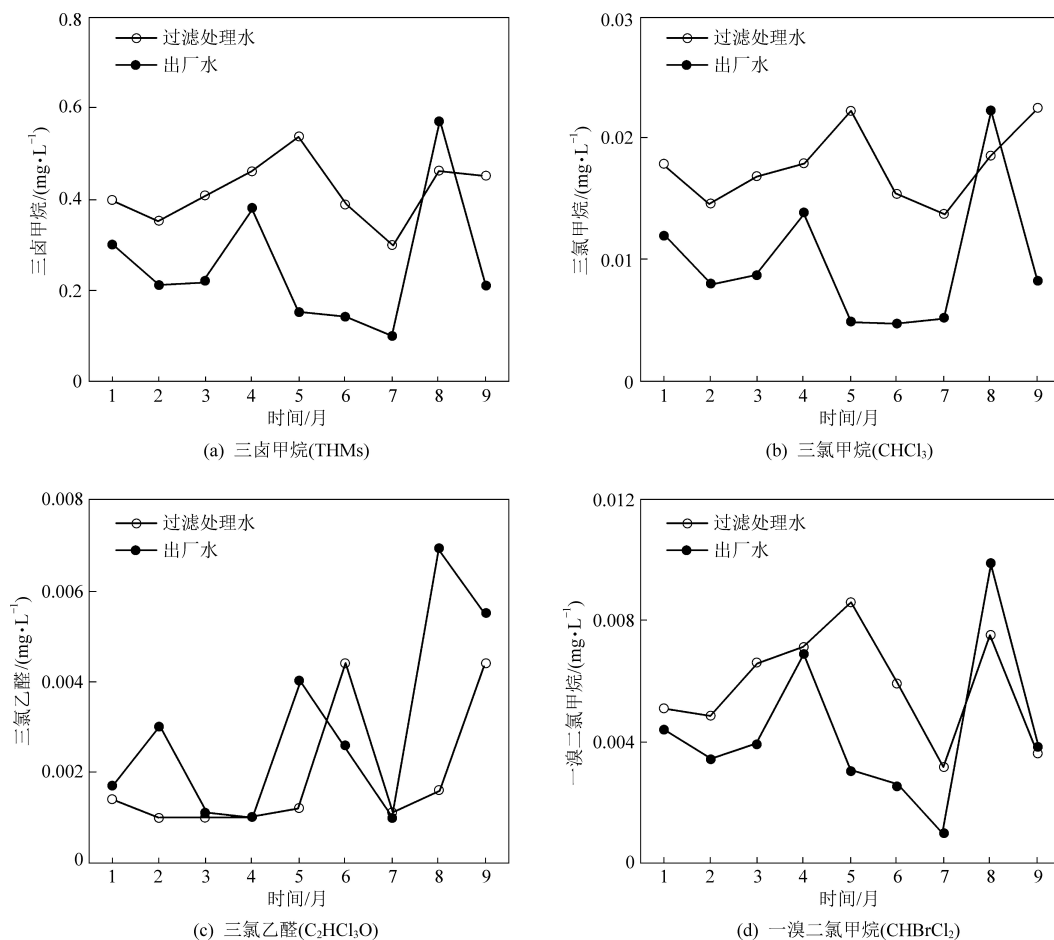


图5 次氯酸钠消毒对自来水消毒副产物的影响

Fig.5 The influence of sodium hypochlorite disinfection on the by-products of tap water disinfection

2.4.3 液氯及次氯酸钠消毒工艺对自来水消毒副产物产生比较分析

根据 GB 5749—2006 规定, 饮用水中三氯甲烷的质量浓度不得超过 $60 \mu\text{g/L}$ 、一溴二氯甲烷的质量浓度不得超过 $100 \mu\text{g/L}$ 、三卤甲烷的质量浓度不超过 1 mg/L 、三氯乙醛的质量浓度不超过 $10 \mu\text{g/L}$ 。对比数据, 2 种消毒方式中三氯甲烷含量均未超标, 其他指标均在限制范围内。采用次氯酸钠消毒可显著性降低三卤甲烷和三氯甲烷的生成 ($P < 0.05$), 对消毒副产物三氯乙醛和一溴二氯

甲烷并无显著影响; 该水厂采用次氯酸钠消毒替代液氯消毒, 可以在保证消毒效果的前提下, 一定程度上降低出水中消毒副产物的生成量, 降低水厂生产安全风险。前人研究分析了液氯和次氯酸钠消毒工艺的出厂水中消毒副产物的含量, 研究发现 2 种消毒工艺出厂水中的三卤甲烷等消毒副产物浓度均能控制在国家规定的标准范围以内, 且次氯酸钠消毒工艺出水的消毒副产物含量均低于液氯消毒工艺^[5-6]。液氯溶于水后会产生大量游离态分子氯, 其性质活泼, 极易与水中的有机物

发生卤代反应,生成消毒副产物^[7,9]。次氯酸钠溶于水后在水中产生的游离态分子氯很低,在消毒过程中一般难以发生因存在分子氯而引发的氯代化合反应,因此采用次氯酸钠消毒有利于减少消毒副产物的生成。

3 结 论

液氯和次氯酸钠的消毒机理相同,消毒过程中,次氯酸钠的耗氯量高于液氯,但前者对环境无污染,安全可靠,避免了氯气在运输、储备以及投加过程中可能造成的安全隐患。使用次氯酸钠消毒,出水余氯以及浊度指标均能达到国家标准,消毒效果良好。水厂采用次氯酸钠消毒替代液氯消毒,在保证消毒效果的前提下,出厂水中的消毒副产物含量未超过国家标准,可显著性降低三卤甲烷和三氯甲烷的生成,对三氯乙醛和一溴二氯甲烷的生成无显著性影响。水厂标准化的工艺技术加上良好的原水水质,这些因素都是水厂出水水质符合国家标准的重要原因。在保障自来水安全及降低副产物的前提下,最大化的降低消毒剂的用量及减少消毒成本也将成为今后重要的研究热点。

参考文献

- [1] 吴建江, 李晓云, 娄风. 水厂加氯消毒工艺改进实例 [J]. 净水技术, 2019, 38 (8): 135-138.
- [2] 姜巍巍, 胡涛, 金磊, 等. 中小水厂消毒工艺优化及副产物控制技术 [J]. 净水技术, 2019, 38 (10): 1-7.
- [3] Lu Ji, Guo Jian Hua. Disinfection spreads antimicrobial resistance [J]. Science, 2021, 371 (6528): 474.
- [4] Zhang S, Wang Y, Lu J, et al. Chlorine disinfection facilitates natural transformation through ROS-mediated oxidative stress [J]. The Isme Journal, 2021, 15: 2969-2985.
- [5] 赵慕南. 水厂常规氯消毒工艺的改造技术研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020: 1-80.
- [6] 毕爱军. 水厂液氯消毒系统技改工程设计 [J]. 给水排水, 2019, 45 (10): 26-31.
- [7] 王雪娇, 费娟, 丁震, 等. 次氯酸钠与液氯消毒效果及消毒副产物对比分析 [J]. 环境卫生学杂志, 2021, 11 (1): 83-86.
- [8] 朱有长, 刘敬雅, 赵尔格, 等. 饮用水消毒副产物比较分析与健康风险评估 [J]. 净水技术, 2019, 38 (5): 45-50.
- [9] 张建英. 饮用水氯化消毒副产物污染控制技术 & 健康风险评估的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006: 1-82.
- [10] 李述茂, 吴德礼. 液氯和次氯酸钠对饮用水消毒效果的生产性试验研究 [J]. 工业用水与废水, 2011, 42 (2): 14-17+75.
- [11] 张金松, 卢小艳. 饮用水消毒工艺及副产物控制技术发展 [J]. 给水排水, 2016 (9): 1-3.
- [12] Boccelli D L, Tryby M E, Uber J G. A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions [J]. Water Research, 2003, 37: 2654-2666.
- [13] Kurajica L, Bosnjak M U, Kinsela A S, et al. Effects of changing supply water quality on drinking water distribution networks: Changes in NOM optical properties, disinfection by-product formation, and Mn deposition and release [J]. Science of the Total Environment, 2021, 762: 144159.
- [14] R A Li, J A McDonald, A Sathasivan, et al. Disinfectant residual stability leading to disinfectant decay and by-product formation in drinking water distribution systems: A systematic review [J]. Water Research, 2019, 153: 335-348.
- [15] 程曦. 液氯和次氯酸钠消毒剂在供水管网中消毒效果的评估研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2020: 1-70.