

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.03.006

氯胺消毒工艺中一氯胺生成效率的影响规律

李梦宇, 刘 志, 张天阳, 徐 斌

(同济大学环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室,
上海 200092)

摘 要: 以上海市某自来水厂滤后水为研究对象,系统考察了氯胺消毒过程中氮源种类、氯氮比、pH 值、反应时间、温度、 G 值和氯投加速率等因素对一氯胺浓度及消毒副产物 (DBPs) 生成量的影响。结果表明,氮源种类、 Cl_2/N 质量比和 pH 值为主要影响因素,其他为次要影响因素。与氯化铵、碳酸铵、醋酸铵和氨水这 4 种氮源相比,以硫酸铵为氮源可生成较高浓度的一氯胺;当 pH 值由 6.0 增大到 9.0 时,一氯胺浓度 (以 Cl_2 计) 由 2.611 mg/L 升高至 4.256 mg/L;随着 Cl_2/N 质量比由 2 : 1 逐渐增至 8 : 1,一氯胺浓度先升后降,并在 5 : 1 时达到最大值 3.831 mg/L。DBPs 浓度随 Cl_2/N 质量比、反应时间、温度和氯投加速率的增加而升高,随 G 值的增大而降低;而随着 pH 值由 6.0 增加到 9.0,DBPs 浓度先降低后略有增加。自来水厂氯胺消毒工艺中一氯胺生成的最佳工艺条件如下:以硫酸铵为氮源, Cl_2/N 质量比为 (4 : 1) ~ (5 : 1),pH 值为中性或碱性,反应时间为 2 h,温度为 25 ℃ 左右, G 值为 300 s^{-1} ,混匀慢速加氯。

关键词: 氯胺消毒; 一氯胺; 消毒副产物; 影响因素

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)03-0038-07

Impact Factors of Monochloramine Formation Efficiency during Chloramination Disinfection

LI Meng-yu, LIU Zhi, ZHANG Tian-yang, XU Bin

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Effects of nitrogen sources, mass ratio of chlorine to nitrogen, pH, reaction time, temperature, G value and chlorine dosing rate on monochloramine (NH_2Cl) concentration and disinfection by-products (DBPs) production in filtered water were systematically investigated in a drinking water treatment plant in Shanghai. It was found that nitrogen sources, mass ratio of chlorine to nitrogen and pH were the main impact factors, while others were the secondary impact factors. Compared to other four kinds of nitrogen sources [NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4Ac , and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$], a higher concentration of monochloramine was produced when $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was the nitrogen source. When pH increased from 6.0 to 9.0, the concentration of NH_2Cl (calculated by the amount of Cl_2) increased from 2.611 mg/L to 4.256 mg/L. As the mass ratio of chlorine to nitrogen increased from 2 : 1 to 8 : 1, the concentration of NH_2Cl increased first and then decreased, and it reached the maximum of 3.831 mg/L

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51778444,51808222); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07207004)
通信作者: 徐斌 E-mail: tjwenwu@tongji.edu.cn

at 5 : 1. The total concentration of DBPs increased with the increase of chlorine to nitrogen mass ratio, reaction time, temperature and chlorine dosing rate, and decreased with the increasing G value. However, DBPs concentration decreased first and then increased slightly as the pH value increased from 6.0 to 9.0. The optimum conditions for the formation of monochloramine in the chloramine disinfection process of the drinking water treatment plant were as follows: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ as the nitrogen source, Cl_2/N mass ratio of 4 : 1 to 5 : 1, neutral or alkaline pH, reaction time of 2 h, temperature of 25 $^\circ\text{C}$, G value of 300 s^{-1} and low chlorine dosing rate.

Key words: chloramine disinfection; monochloramine; disinfection by-products; impact factor

为预防水致疾病的发生和传播,消毒一直都是自来水厂最重要的环节之一。自1908年引入自由氯消毒以来,氯化消毒一直都是国内外饮用水处理过程中应用最广泛的一种消毒方式^[1]。与自由氯相比,氯胺在配水管网中的剩余物更加稳定,具有更持久的杀菌灭活效果,且其对细菌细胞膜的穿透力更强,能够更有效避免管网中微生物再生^[2-3];同时,与水中有机物反应产生的消毒副产物(DBPs)三卤甲烷、卤乙酸及其他卤代副产物明显减少,也可解决氯化消毒后水中存在的氯代芳烃(如氯酚)引起的嗅味问题等^[4-6]。为此,氯胺消毒较适用于水源有机物含量较高,出厂水消毒副产物存在超标风险,供水管网规模大、距离长等大型城市供水系统。当前氯胺消毒方式在我国上海、天津、深圳、成都等大型城市水厂普遍应用^[3]。氯胺在消毒过程中有一氯胺(NH_2Cl)、二氯胺(NHCl_2)和三氯胺(NCl_3)等3种形态,按消毒能力排序为: $\text{NHCl}_2 > \text{NH}_2\text{Cl} > \text{NCl}_3$, NHCl_2 和 NCl_3 嗅阈值低,易产生嗅味问题,只有 NH_2Cl 既可以达到良好的消毒效果,又对水质无明显不良影响,因此在自来水厂被普遍采用,如何提高一氯胺生成效率对于降低水厂成本、提升消毒效果具有重要意义^[7]。

自来水厂应用的一氯胺通常采用投加自由氯和无机氮混合反应生成的方式,事实上氯胺消毒过程中一氯胺受到多种因素的影响,水厂如果反应条件控制不利,将大大影响到氯胺的形态分布、有效一氯胺的生成效率等。已有文献报道在氯氮比为4 : 1的情况下,当pH值为5 ~ 8时,余氯基本上主要以 NH_2Cl 形态存在^[8]。然而,关于水质条件、无机氮种类、反应水力强度(G 值)控制、氯投加速率等重要工程应用影响因素的研究少见报道。为此,笔者针对以上因素进行了全面而系统的研究,选用氯化铵、

硫酸铵、醋酸铵、碳酸铵和氨水等5种化合物为氮源,探究了氮源种类、氯氮比、pH值、反应时间、温度、 G 值以及氯投加速率等因素对一氯胺生成效率的影响,同时探究了不同条件下DBPs的生成规律,以为自来水厂高效制备一氯胺及控制DBPs提供一定的理论依据与技术支持。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验所用水样取自上海某自来水厂滤后水,浊度为0.08 NTU,氨氮浓度为0.04 mg/L(与试验中的氨氮投加量相比,可忽略不计),DOC和TN浓度分别为2.925、2.677 mg/L, UV_{254} 、 UV_{272} 分别为0.044、0.033 cm^{-1} ,溴离子浓度为0.036 2 mg/L。

试验采用的氯化铵(NH_4Cl , $\geq 99.0\%$)、醋酸铵(NH_4Ac , $\geq 99.0\%$)、硫酸铵[(NH_4) $_2\text{SO}_4$, $\geq 99.0\%$]、碳酸铵[(NH_4) $_2\text{CO}_3$, $\geq 99.0\%$]、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$)均购自Sigma-Aldrich(美国)。含碳消毒副产物(C-DBPs)的分析标准品[包括三氯甲烷(CF)、二氯一溴甲烷(BDCM)、一氯二溴甲烷(DBCM)、三溴甲烷(TBM)、二氯丙酮(DCP)、三氯丙酮(TCP)等]、含氮消毒副产物(N-DBPs)的分析标准品[包括二氯乙腈(DCAN)、三氯乙腈(TCAN)、溴氯乙腈(BCAN)、二溴乙腈(DBAN)、三氯硝基甲烷(TCNM)等]均购于CanSyn Chemical Corp.(加拿大)。

1.2 试验方法

根据实验室配制一氯胺的标准方法,试验统一采用“先氨后氯”的投加顺序^[9]。向六联搅拌器烧杯中倒入1 L水样,加入氮源(1 mg/L,以N计,下同)和一定量的 NaClO (2.0 ~ 8.0 mg/L,以 Cl_2 计,下同),立即以设定好的 G 值进行机械搅拌,进行一系列试验。试验前水样采用0.45 μm 微孔滤膜过

滤,并加入磷酸盐缓冲液(10 mmol/L)缓冲,用稀 H_2SO_4 和 NaOH 溶液调节pH值(6.0~9.0)。NaClO投加速率由蠕动泵控制。在特定反应时间(0.5、1、2、4、6、8、12、24 h)从烧杯中取样,测定自由氯、总氯和一氯胺浓度。剩余样品用抗坏血酸淬灭,立即检测DBPs浓度。

1.3 分析项目与方法

DOC和TN浓度采用TOC-VCSH分析仪(岛津,日本)测定; UV_{254} 、 UV_{272} 采用紫外-可见分光光度计(SQ-4802,上海)测定;总氯和自由氯浓度采用DPD分光光度法在515 nm处测定;一氯胺浓度采用Monochlor F(哈希,美国)专用试剂包法在波长665 nm处测定,该方法可将一氯胺与二氯胺、三氯胺区分开来,准确定量一氯胺浓度^[10]。Monochlor F试剂中含有亚硝基铁氰化钠、氢氧化钠和苯酚,一氯胺与苯酚在亚硝基铁氰化钠的催化作用下反应生成中间体苯醌一元胺,该中间体可与苯酚继续反应生成绿色的靛酚,通过测定其在665 nm处的吸光度可得到准确的一氯胺浓度,在自由氯和其他形式化合氯共存下均不产生干扰。消毒副产物浓度参考EPA Methods 551.1采用MTBE液液萃取法通过GC-2010气相色谱仪(岛津,日本)测定^[11]。

2 结果与讨论

2.1 氮源种类对一氯胺及DBPs生成的影响

试验选用 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4Ac 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 五种氮源,控制起始氮源浓度均为1.0 mg/L,加氯量范围为2.0~8.0 mg/L,pH值为7.0,反应时间为2.0 h,温度为25.0℃,水力强度 G 值为 300 s^{-1} ,反应结束后测定 NH_2Cl 和DBPs浓度,结果如图1所示。从图1(a)可以看出,随着加氯量由2.0 mg/L增至5.0 mg/L,5种氮源生成的一氯胺浓度均逐渐增大;而当加氯量继续由5.0 mg/L增至8.0 mg/L时,一氯胺浓度反而有所降低,这与体系中发生的反应有关。氯投加量相同时,以 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为氮源生成的一氯胺浓度明显高于其他氮源,这与不同氮源之间的化学性质差异有关。 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 挥发性较强,不利于一氯胺生成, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 是 NH_4HCO_3 与 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 的混合物, NH_4Ac 为弱酸弱碱盐,稳定性较差,易水解为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 HAc , HCO_3^- 和 HAc 可通过酸催化反应促进一氯胺分解,如式(1)所示^[12]。5种氮源生成的一氯胺浓度均在氯投加量为5.0 mg/L时达到

峰值,以 NH_4Cl 为氮源生成的一氯胺浓度最高,为3.98 mg/L,其次为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3.83 mg/L)、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3.58 mg/L)、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (3.23 mg/L),以 NH_4Ac 为氮源生成的一氯胺浓度最低,为2.92 mg/L。当加氯量在2.0~7.0 mg/L时,以 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为氮源生成的一氯胺浓度较接近,而当加氯量增大至8.0 mg/L时,以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为氮源生成的一氯胺浓度明显更高。

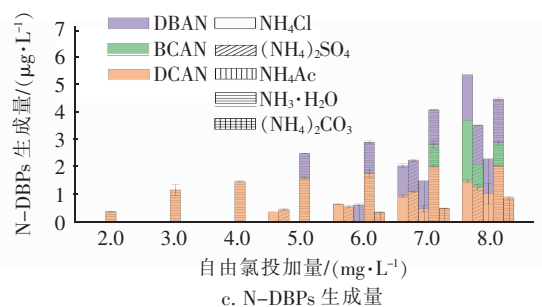
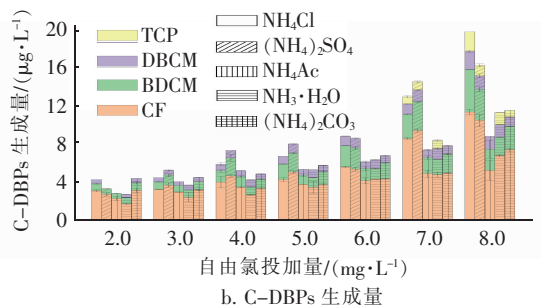
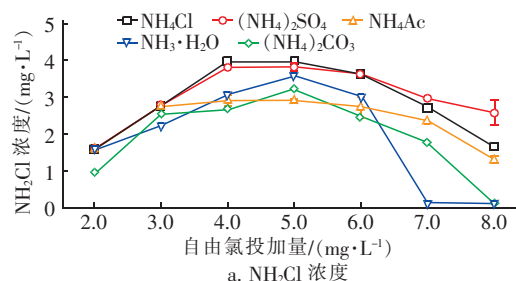
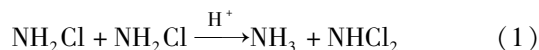


图1 氮源种类对一氯胺及DBPs生成的影响

Fig. 1 Effect of nitrogen source on NH_2Cl and DBPs formation

如图1(b)和(c)所示,反应后检测到的C-DBPs有CF、BDCM、DBCM和TCP,检测到的N-DBPs有DCAN、BCAN和DBAN。DBPs种类和生成量均随氯投加量的增大而增加,随着自由氯投加量由2.0 mg/L增大到8.0 mg/L,C-DBPs总量分别增加了359.2%(NH_4Cl)、386.6%[(NH_4) $_2$ SO_4]、210.7%(NH_4Ac)、315.2%($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、160.8%

$[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$; N-DBPs 总量分别由 0 增至 5.34 $\mu\text{g/L}$ (NH_4Cl)、由 0 增至 3.50 $\mu\text{g/L}$ ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、由 0 增至 2.27 $\mu\text{g/L}$ (NH_4Ac)、由 0.35 $\mu\text{g/L}$ 增至 4.44 $\mu\text{g/L}$ ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、由 0 增至 0.85 $\mu\text{g/L}$ ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)。经比较发现,当加氯量在 2.0~7.0 mg/L 范围时,以 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为氮源的 DBPs 生成量无明显差别,而当加氯量增大至 8.0 mg/L 时,以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为氮源生成的 C-DBPs 和 N-DBPs 浓度均低于以 NH_4Cl 为氮源时的。

根据上海自来水厂实际运行资料及药剂市场调查分析,以 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4Ac 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为氮源的药剂成本分别为 0.009 5、0.008 75、0.015 3、0.021 2、0.008 6 元/ m^3 左右,综合考虑药剂成本、稳定性、安全性及一氯胺和 DBPs 的生成情况,建议水厂采用氯胺消毒时优先选用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为氮源。

2.2 氯氮比对一氯胺及 DBPs 生成的影响

试验控制 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 起始浓度为 1.0 mg/L 、自由氯投加量为 2.0~8.0 mg/L 、反应时间为 2.0 h、温度为 25.0 $^\circ\text{C}$ 、G 值为 300 s^{-1} ,反应结束后测定 NH_2Cl 和 DBPs 浓度,结果如图 2 所示。

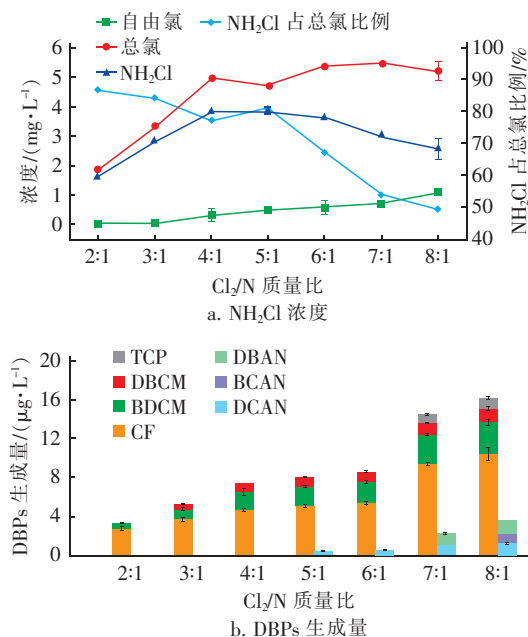
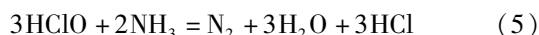


图2 Cl_2/N 质量比对一氯胺及 DBPs 生成的影响

Fig. 2 Effect of mass ratio of Cl_2/N on NH_2Cl and DBPs formation

由图 2(a) 可知,当 Cl_2/N 值(质量比,下同)由 2:1 增大到 8:1 时,自由氯浓度由 0.035 mg/L 持

续升高至 1.107 mg/L ,而总氯浓度先快速增大而后保持在 5.000 mg/L 左右, NH_2Cl 浓度先升高后降低,并在 Cl_2/N 值为 5:1 时达到最大,同时 NH_2Cl 占总氯的比例由 86.7% 降至 49.6%,这是由于当 Cl_2/N 值小于 5:1 时,生成 NH_2Cl 的反应[见式(2)]为体系中的主要反应, Cl_2/N 值高于 5:1 将促进 NHCl_2 的生成,氯还可将氨氮氧化为氮气, NH_2Cl 浓度逐渐降低[见式(3)和(5)]。考虑到 pH 值为中性,体系中几乎无三氯胺生成^[13]。



由图 2(b) 可知, Cl_2/N 值增大会促进 DBPs 的生成,在检测到的 7 种 DBPs 中,CF 和 BDCM 为主要成分,分别占 DBPs 总浓度的 53.0%~82.6%、16.4%~25.6%。因此,水厂采用氯胺消毒时,建议将氯氮质量比控制在(4:1)~(5:1),此时体系中的一氯胺浓度较高,且为余氯的主要形态。

2.3 pH 值对一氯胺及 DBPs 生成的影响

试验控制 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 起始浓度为 1.0 mg/L 、自由氯投加量为 5.0 mg/L 、pH 值为 6.0~9.0、反应时间为 2.0 h、温度为 25.0 $^\circ\text{C}$ 、G 值为 300 s^{-1} ,反应结束后测定 NH_2Cl 和 DBPs 浓度,结果见图 3。

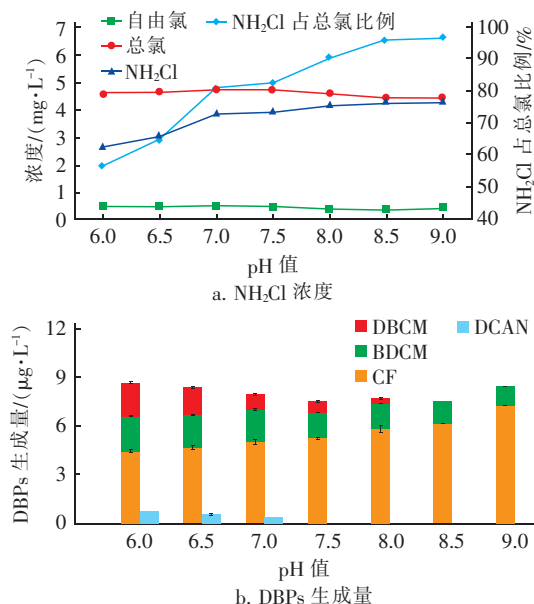


图3 pH 值对一氯胺及 DBPs 生成的影响

Fig. 3 Effect of pH value on NH_2Cl and DBPs formation

由图 3(a) 可知,当 pH 值在 6.0~9.0 范围内变

化时,自由氯和总氯浓度无明显变化。随着 pH 值由 6.0 升高至 7.0,一氯胺浓度由 2.611 mg/L 快速增大至 3.831 mg/L,而当 pH 值继续由 7.0 增至 9.0 时,一氯胺浓度增长缓慢。随着 pH 值由 6.0 升至 9.0, NH_2Cl 占总氯的比例由 56.8% 升至 96.8%,这是由于 pH 值较低时 NH_2Cl 更易发生水解和酸催化反应[见式(1)和(2)]^[13]。

由图 3(b)可知,当 pH 值在 6.0~9.0 范围内变化时,DBPs 总量无显著变化,在检测到的 4 种 DBPs 中,CF 和 BDCM 为主要成分,且随着 pH 值的升高,CF 占 DBPs 的比例增加了 61.7%,这是由于碱性条件下碱催化水解反应促进了 CF 的生成^[14]。随着 pH 值由 6.0 升高至 9.0,毒性较高的 DCAN 浓度持续下降直至检测不出,Lerch 等人的研究也得出了类似结果^[11]。由试验结果可知,pH 值为中性或碱性条件时,体系中的一氯胺浓度较高,且为余氯的主要形态,此时毒性较高的含氮 DBPs 生成量也较少。

2.4 反应时间对一氯胺及 DBPs 生成的影响

试验控制 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 起始浓度为 1.0 mg/L、自由氯投加量为 5.0 mg/L、pH 值为 7.0、反应时间的变化范围为 0.5~24 h、温度为 25.0 °C、G 值为 300 s^{-1} ,反应结束后测定 NH_2Cl 和 DBPs 浓度,结果如图 4 所示。

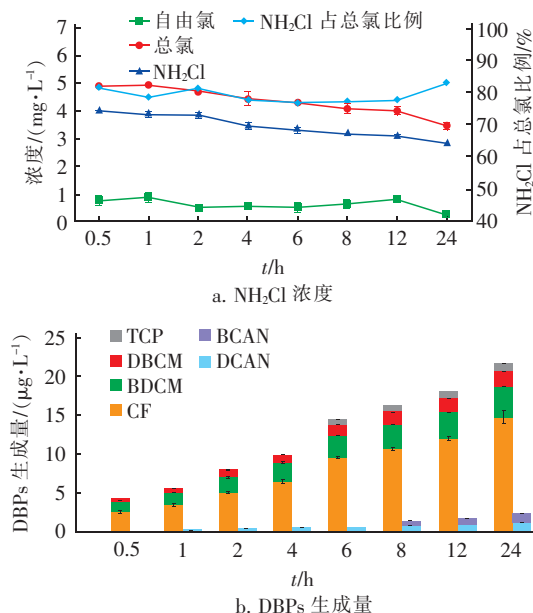


图 4 反应时间对一氯胺及 DBPs 生成的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on NH_2Cl and DBPs formation

由图 4(a)可知,随着反应时间由 0.5 h 增加到 24 h,总氯和一氯胺浓度明显降低,同时一氯胺占总

氯的比例始终保持在 80% 左右,而自由氯浓度变化相对较小,这与水中基质对氯的消耗及一氯胺分解有关。由图 4(b)可知,增加反应时间会促进 DBPs 的生成,且反应时间越长,生成 DBPs 的种类就越多。在检测到的 6 种 DBPs 中,CF 为主要成分,当反应时间在 0.5~24 h 内变化时,CF 占总 DBPs 的比例为 58.4%~74.1%。对比发现,反应 0.5~2.0 h 时,生成的一氯胺浓度均较高,DBPs 浓度相对较低,根据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求,氯胺消毒时间应不小于 2.0 h,因此,水厂采用氯胺消毒时反应时间控制在 2.0 h 为宜。

2.5 温度对一氯胺及 DBPs 生成的影响

试验控制 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 起始浓度为 1.0 mg/L、自由氯投加量为 5.0 mg/L、pH 值为 7.0、反应时间为 2.0 h、温度变化范围为 5~35 °C、G 值为 300 s^{-1} ,反应结束后测定 NH_2Cl 和 DBPs 浓度,结果见图 5。

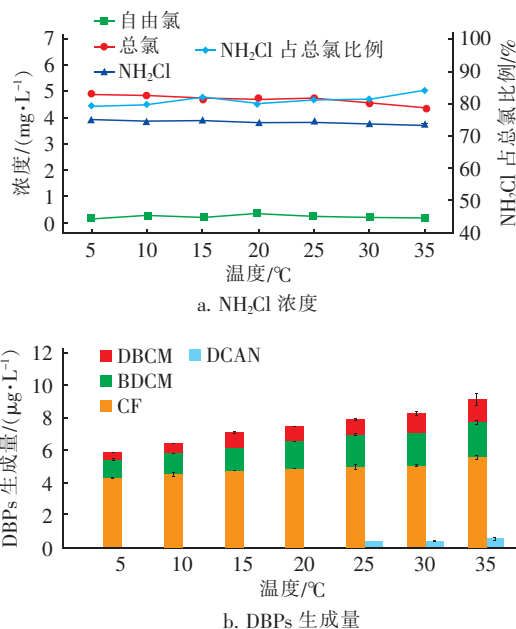


图 5 温度对一氯胺及 DBPs 生成的影响

Fig. 5 Effect of temperature on NH_2Cl and DBPs formation

由图 5(a)可知,温度对一氯胺的生成影响较小。随着反应温度由 5 °C 增至 35 °C,一氯胺浓度略微降低,这是由于高温对一氯胺的分解有一定的促进作用。总氯呈现出与一氯胺相似的变化规律,而自由氯浓度基本不变,一氯胺占总氯的比例也无明显变化,这是由一氯胺水解及自由氯分解等反应共同导致的。由图 5(b)可知,温度升高会促进 DBPs 的生成。随着温度由 5 °C 升高至 35 °C,CF、BDCM

和 DBCM 占 DBPs 的比例分别增加了 29.5%、90.0%、214.2%, DCAN 从 0 增至 0.575 $\mu\text{g/L}$, DBPs 总量增加了 64.7%。高温可改变 DBPs 前体物特性,降低消毒剂稳定性,也可降低反应活化能,影响平衡位置和反应速率,从而影响 DBPs 的生成^[15]。由试验结果可知,将温度控制在 25 $^{\circ}\text{C}$ 左右时,一氯胺占总氯的比例较高,此时体系中 DBPs 浓度也相对较低。

2.6 G 值对一氯胺及 DBPs 生成的影响

试验控制 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 起始浓度为 1.0 mg/L 、自由氯投加量为 5.0 mg/L 、pH 值为 7.0、反应时间为 2.0 h、温度为 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 、 G 值变化范围为 100 ~ 700 s^{-1} ,反应结束后测定 NH_2Cl 和 DBPs 浓度,结果如图 6 所示。

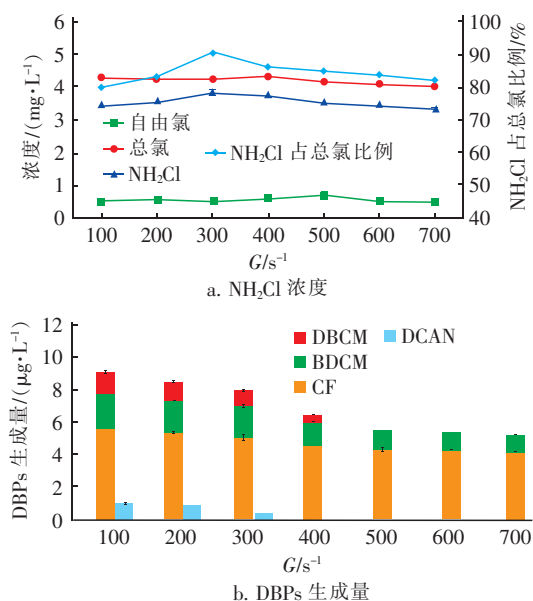


图6 G 值对一氯胺及 DBPs 生成的影响

Fig. 6 Effect of G value on NH_2Cl and DBPs formation

由图 6(a)可知,随着 G 值从 100 s^{-1} 增至 700 s^{-1} ,自由氯和总氯浓度均无显著变化,一氯胺浓度及其占总氯的比例均先增大后减小,当 G 值为 300 s^{-1} 时达到峰值,浓度为 3.831 mg/L ,占总氯的比例为 90.6%。由图 6(b)可知,DBPs 浓度随 G 值的增大而降低。随着 G 值从 100 s^{-1} 增至 300 s^{-1} ,CF、BDCM、DBCM 和 DCAN 浓度分别降低了 9.9%、7.2%、30.8%、60.5%,DBPs 总量降低了 17.3%。随着 G 值继续由 300 s^{-1} 增大至 700 s^{-1} ,DCAN 和 DBCM 浓度逐渐降至检测限以下。尽管随着 G 值的增大,DBPs 前体物与消毒剂接触得更加充分,从而

促进 DBPs 的生成,但同时也会加快 DBPs 的挥发,最终导致其浓度总体上呈现下降趋势。综合考虑一氯胺和 DBPs 生成情况,水厂在采用氯胺消毒时应尽量将 G 值控制在 300 s^{-1} 左右。

2.7 氯投加速率对一氯胺及 DBPs 生成的影响

试验控制 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 起始浓度为 1.0 mg/L 、自由氯投加量为 5.0 mg/L 、pH 值为 7.0、反应时间为 2.0 h、温度为 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 、 G 值为 300 s^{-1} 、氯投加速率变化范围为 3.3 mL/s 到一次性投加,反应结束后测定 NH_2Cl 和 DBPs 浓度,结果如图 7 所示。

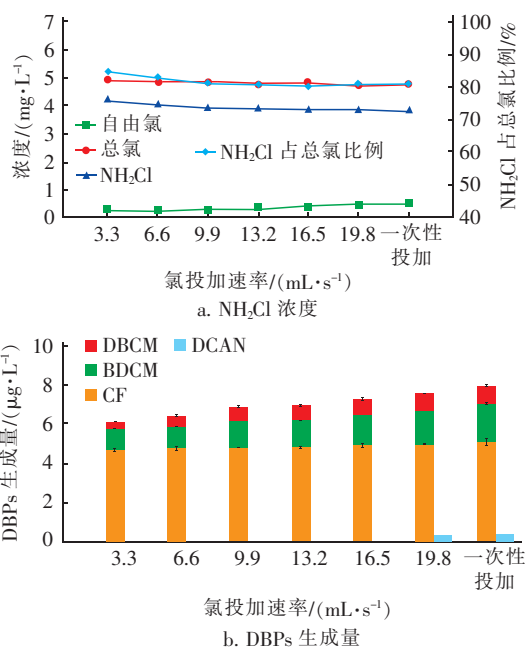


图7 氯投加速率对一氯胺及 DBPs 生成的影响

Fig. 7 Effect of chlorine dosing rate on NH_2Cl and DBPs formation

由图 7(a)可知,一氯胺和总氯浓度均随氯投加速率的增大而略有降低,分别由 4.162、4.910 mg/L 降至 3.831、4.725 mg/L ,这是由于氯投加较快时,投加的瞬间氯与水中氮源混合不均匀,局部氯氮比较大,生成 N_2 等物质[见式(5)],而自由氯浓度则由 0.222 mg/L 增大到 0.525 mg/L ,这可能是由于氯投加较快时,部分氯未能与氨氮充分反应而以自由氯形式存在。由图 7(b)可知,随着氯投加速率的增大,C-DBPs 和 N-DBPs 浓度均有所增加,DBPs 总量增加了 36.7%。Br-DBPs 中的 DBCM、BDCM 的增幅明显高于 CF,这是由于当 Br^- 与 Cl^- 同时存在时,更容易发生 Br 取代反应。因此,水厂采用氯胺消毒时应尽量混匀慢速投加氯,此时体系中一氯

胺浓度较高,且为余氯的主要形态。

3 结论

① 氯胺消毒过程中,氮源种类、 Cl_2/N 质量比和 pH 值是影响一氯胺和 DBPs 生成的主要因素。与氯化铵、碳酸铵、醋酸铵和氨水相比,以硫酸铵为氮源可生成较高浓度的一氯胺;当 pH 值由 6.0 增大到 9.0 时,一氯胺浓度由 2.611 mg/L 升高至 4.256 mg/L;随着氯氮质量比由 2:1 逐渐增至 8:1,一氯胺浓度先升后降,在氯氮质量比为 5:1 时达到最大值 3.831 mg/L。

② Cl_2/N 质量比在 (2:1) ~ (8:1) 范围内变化时,DBPs 浓度随 Cl_2/N 质量比的增大而增大;而随着 pH 值由 6.0 增加到 9.0,DBPs 浓度先降低后略有增加。

③ 综合考虑一氯胺和 DBPs 的生成情况,水厂在采用氯胺消毒时,以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为氮源、控制 Cl_2/N 质量比为 (4:1) ~ (5:1)、pH 值为中性或碱性、反应时间为 2 h、温度为 25 °C、G 值为 300 s^{-1} 、混匀慢速投加氯时,可以制得较高浓度的一氯胺,从而达到较为理想的消毒效果。

参考文献:

- [1] MCGUIRE M J. Eight revolutions in the history of US drinking water disinfection[J]. Journal AWWA, 2006, 98(3):123-149.
- [2] LIU S, GUNAWAN C, BARRAUD N, *et al.* Understanding, monitoring, and controlling biofilm growth in drinking water distribution systems [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(17): 8954-8976.
- [3] 汪雪姣. 氯胺消毒特性及其副产物的生成研究[D]. 上海:同济大学, 2008.
WANG Xuejiao. Study on Characteristics of Chloramine Disinfection and Byproducts Formation[D]. Shanghai: Tongji University, 2008 (in Chinese).
- [4] RODRÍGUEZ I, LLOMPART M P, CELA R. Solid-phase extraction of phenols[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 885(1/2):291-304.
- [5] HUA G, RECKHOW D A. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants[J]. Water Research, 2007, 41(8):1667-1678.
- [6] KRISTIANA I, GALLARD H, JOLL C, *et al.* The formation of halogen-specific TOX from chlorination and chloramination of natural organic matter isolates [J]. Water Research, 2009, 43(17):4177-4186.
- [7] WANG A Q, LIN Y L, XU B, *et al.* Factors affecting the water odor caused by chloramines during drinking water disinfection [J]. Science of the Total Environment, 2018, 639:687-694.
- [8] STEVENS A A, MOORE L A, MILTNER R J. Formation and control of non-trihalomethane disinfection by-products[J]. Journal AWWA, 1989, 81(8):54-60.
- [9] ZHANG T Y, LIN Y L, WANG A Q, *et al.* Formation of iodinated trihalomethanes during UV/chloramination with iodate as the iodine source [J]. Water Research, 2016, 98:199-205.
- [10] LEE W, WESTERHOFF P. Formation of organic chloramines during water disinfection - chlorination versus chloramination [J]. Water Research, 2009, 43(8):2233-2239.
- [11] LERCH R N, LIN C H, LEIGH N D. Reaction pathways of the diketone nitrile degradate of isoxaflutole with hypochlorite in water [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(5):1893-1899.
- [12] DIEHL A C, SPEITEL J G E, SYMONS J M, *et al.* DBP formation during chloramination [J]. Journal AWWA, 2000, 92(6):76-90.
- [13] VALENTINE R L, JAFVERT C T. General acid catalysis of monochloramine disproportionation [J]. Environmental Science & Technology, 1988, 22(6):691-696.
- [14] LIANG L, SINGER P C. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(13):2920-2928.
- [15] YANG X, SHANG C, WESTERHOFF P. Factors affecting formation of haloacetone nitriles, halo ketones, chloropicrin and cyanogen halides during chloramination [J]. Water Research, 2007, 41(6):1193-1200.

作者简介:李梦宇(1997-),女,河北定州人,硕士研究生,研究方向为饮用水处理技术。

E-mail:limengyu@tongji.edu.cn

收稿日期:2020-08-06

修回日期:2020-08-13

(编辑:刘贵春)