

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.17.003

污水处理厂不同紫外/氯化组合工艺的消毒效能对比

张天阳^{1,2}, 魏海娟³, 姚杰³, 陈广³, 徐斌^{1,2}

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 3. 上海城投污水处理有限公司, 上海 201203)

摘要: 污水消毒对于保障生态和人体健康安全具有重要意义,特别是在近期新冠肺炎疫情的严峻形势下,污水消毒及安全排放备受关注。而一味通过提高消毒剂投加量来增强对致病微生物的杀灭效果,会导致高毒性消毒副产物(DBPs)产生量增加,从而对受纳水体带来新的安全风险。鉴于此,以上海市某城市污水处理厂二沉池出水为研究对象,进行了单独氯化、单独紫外、先紫外后氯化、紫外/氯化同时等不同消毒方法的对比分析。研究发现,先紫外后氯化消毒对粪大肠菌群具有更优的灭活效果,灭活率可达到 100%,对几种潜在致病菌属的灭活效果最为均衡,并且 DBPs 生成量更低,其中高毒性二氯乙腈浓度仅为单独氯化法和紫外/氯化同时消毒方式的 50% 左右,说明该方法在微生物灭活和 DBPs 协同控制方面具有显著优势。

关键词: 污水消毒; 氯化; 紫外; 微生物; 消毒副产物

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)17-0019-06

Comparison of Disinfection Efficiency of Different UV/Chlorination Combined Processes in Wastewater Treatment Plant

ZHANG Tian-yang^{1,2}, WEI Hai-juan³, YAO Jie³, CHEN Guang³, XU Bin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Yangtze Water Environment <Ministry of Education>, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Shanghai Chengtong Wastewater Treatment Co. Ltd., Shanghai 201203, China)

Abstract: Wastewater disinfection is of great significance to the protection of ecological and human health safety. Especially in the recent severe situation of COVID-19 epidemic, the wastewater disinfection and safe discharge have attracted much attention. However, blindly increasing the dosage of disinfectant to enhance the sterilization efficiency of pathogenic microorganisms will lead to an increase in the formation of highly toxic disinfection by-products (DBPs) and bring new safety risks to the receiving water bodies. The effluent samples from a secondary sedimentation tank of a wastewater treatment plant in Shanghai were disinfected by different methods including chlorination, UV, UV followed by chlorination and simultaneous UV and chlorination, and the disinfection performances were compared. The UV followed by chlorination disinfection had a higher inactivation rate of 100% for fecal coliforms, and its

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51808222、52070144); 上海城投污水处理有限公司科研计划项目[WS-KY(201906)003S]

通信作者: 徐斌 E-mail: tjwenwu@tongji.edu.cn

inactivation effects on several potential pathogenic bacteria were the most balanced. In addition, the yield of DBPs was lower, and the concentration of highly toxic dichloroacetonitrile was only about 50% of that of the chlorination disinfection and simultaneous UV and chlorination disinfection, indicating that the UV followed by chlorination disinfection method had significant advantages in the synergistic control of microbial inactivation and DBPs.

Key words: wastewater disinfection; chlorination; UV; microorganism; disinfection by-products

城市污水存在种类繁多、数量巨大的病原微生物,包括细菌、病毒、寄生虫和原生动物等^[1-3],不经处理直接排放对生态和人体健康均存在极大危害^[4],因此污水消毒过程尤为重要。目前国内外常用的污水消毒方法主要有紫外、液氯或次氯酸钠、臭氧以及组合式消毒等。其中紫外消毒具有良好杀菌效果,且不会产生“致癌、致畸、致突变”消毒副产物(DBPs),被越来越多地应用于污水厂消毒^[5],但在实际应用中其消毒效率易受浊度、接触时间等因素限制^[6],且微生物DNA经紫外线损伤后存在复活现象^[7]。次氯酸钠消毒剂已被证实对大肠埃希氏菌、耐热大肠菌、总大肠菌、细菌等具有很好的杀灭效果^[8],且使用储存方便、价格低廉、消毒持续时间长,已成为国内外污水厂常用消毒剂,但其易与水中有机物反应生成DBPs^[9-10]。与饮用水相比,污水中含有更多的含氮有机物,例如尿素、氨基酸、核酸等,加氯消毒更容易产生毒性更强的新兴含氮DBPs(N-DBPs),如卤乙腈、卤代硝基甲烷等^[11-13],而现行标准中却缺少相应的控制指标。

笔者以典型城市污水处理厂二沉池出水为研究对象,开展单独氯化、单独紫外、先紫外后氯化以及紫外/氯化同时这四种不同消毒工艺的对比研究,重点考察不同消毒方式对粪大肠菌群指标、微生物群落结构、出水余氯形态、消毒副产物及其前体有机物的影响规律,以期为污水处理厂消毒工艺的运行效果提升提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与材料

消毒副产物标准品 EPA551A 混标(包括:三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷)和 EPA551B 混标(包括:溴氯乙腈、二氯乙腈、二溴乙腈、三氯乙腈、1,1-二氯丙酮、1,1,1-三氯丙酮、三氯硝基甲烷)均购于美国 Sigma-Aldrich 公司;次氯酸钠、氢氧化钠、浓硫酸、磷酸二氢钾、硫代硫酸钠等

均为优级试剂,购自国药集团化学试剂有限公司(上海);甲基叔丁基醚(MTBE)为色谱纯试剂,购自 J. T. Baker 公司(美国);N,N-二乙基对苯二胺(DPD)和 Monochlor F 试剂包购自美国哈希公司。

1.2 实验水样及水质参数

实验水样采自于上海市某污水处理厂二沉池出水,在6h内运送到实验室并进行分析,水质参数如下:pH值为7.34,COD为13.4 mg/L,TN为5.29 mg/L,NH₃-N为0.08 mg/L,粪大肠菌群为4.6 × 10⁴ MPN/L。

1.3 实验方法

取上海市某污水处理厂二沉池出水调节pH值为7,分别取100 mL置于4个敞口无菌烧杯中,然后分别进行单独氯化、单独紫外、先紫外后氯化、紫外/氯化同时消毒实验。①单独氯化消毒:向水样中投加5 mg/L(以Cl₂计,下同)次氯酸钠消毒剂并混匀,反应时间控制为10 min;②单独紫外消毒:将水样置于254 nm的低压紫外汞灯下进行紫外照射,控制紫外辐照剂量为50 mJ/cm²、反应时间为10 min;③紫外/氯化同时消毒:向水样中投加5 mg/L的次氯酸钠消毒剂,搅拌10 s后迅速采用254 nm的低压紫外汞灯进行紫外照射,控制紫外辐照剂量为50 mJ/cm²、反应时间为10 min;④先紫外后氯化顺序消毒:先采用254 nm的低压紫外汞灯对水样进行紫外照射,控制紫外辐照剂量为50 mJ/cm²、反应时间为5 min,结束后迅速加入5 mg/L的次氯酸钠消毒剂搅拌均匀,控制反应时间为5 min。

向反应后的溶液中加入过量硫代硫酸钠还原剂终止次氯酸钠反应,分别取处理前后水样各100 mL,采用多管发酵法检测粪大肠菌群指标;另取处理前后水样各100 mL,用直径10 mm、孔径0.45 μm的微孔滤膜进行过滤,将过滤后的膜片剪碎置于无菌离心管中,送至专业生物基因测序公司进行DNA提取和16S rRNA测序;取0.45 μm微孔滤膜过滤

后的溶液 10 mL,置于 15 mL 带聚四氟乙烯衬垫的螺纹口样品瓶中,移取 2 mL 的 MTBE 溶液,振荡萃取一定时间后,静置分层,取上层有机液 0.7 mL 于样品瓶中,采用气相色谱(岛津 GC2010, RTX-5 柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm)分析 4 种不同消毒方式下 DBPs 的生成情况;三维荧光光谱采用 HORBA 荧光光度计(岛津 RF-6000)进行分析;此外,另取反应后未投加还原剂淬灭的水样进行余氯形态分析,采用 DPD 显色法测定总氯和自由氯浓度,采用 Monochlor F 试剂显色法测定一氯胺浓度。

2 结果分析与讨论

2.1 不同消毒方式对粪大肠菌群的灭活效能

在本实验条件下,经单独氯化消毒后,二沉池出水中的粪大肠菌群存活数为 1.3×10^3 MPN/L(如图 1 所示),满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级 B 标准要求;而经过另外 3 种消毒方式处理以后,粪大肠菌群存活数均低于 1.0×10^3 MPN/L,满足 GB 18918—2002 的一级 A 标准要求。单独氯化消毒对粪大肠菌群的灭活率最低,反应 10 min 后对数灭活率仅为 1.5-lg;单独紫外消毒对粪大肠菌群的灭活效果优于单独氯化消毒,灭活率为 2.0-lg。本研究所涉及的污水厂采用的是紫外/氯化同时消毒方式,其消毒效果比单独氯化消毒和单独紫外有进一步提升,对粪大肠菌群的灭活率可达到 2.5-lg。而当采用先紫外后氯化的消毒方式时,对粪大肠菌群的灭活率可提升至 100%,出水中未检出粪大肠菌群,消毒效果最彻底。

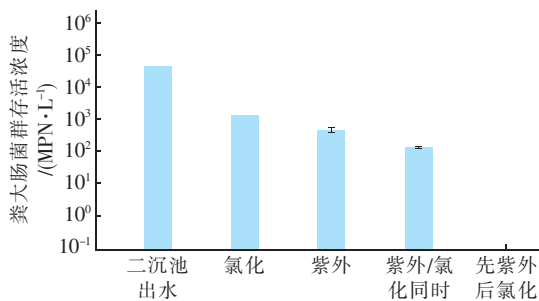


图 1 不同消毒工艺对二沉池出水中粪大肠菌群的灭活效果

Fig. 1 Inactivation effect of fecal coliforms in effluent from secondary sedimentation tank by different disinfection processes

尽管先投加次氯酸钠后迅速进行紫外照射(紫外/氯化同时消毒),很容易形成紫外/氯高级氧化反应体系,产生具有强氧化性的羟基自由基和氯自

由基^[14],但实验证明其在低剂量的实际工况和污水水质背景下的灭菌效果并不理想,其原因一方面可能是投加的次氯酸钠消毒剂在紫外照射下被快速光解,产生了部分损耗;另一方面,由于二沉池出水中有机物浓度较高(COD = 13.4 mg/L),导致产生的强氧化性自由基被快速消耗,使其失去与微生物接触氧化的机会。而次氯酸钠与有机物的反应速率慢于强氧化性自由基,将其后置可充分发挥紫外和次氯酸钠的杀菌灭活能力。

2.2 不同消毒方式对微生物群落结构的影响

污水厂出水中微生物群落结构复杂,除粪大肠菌群指示性微生物以外,还存在多种潜在致病微生物,值得关注。为探究不同消毒工艺对二沉池出水中微生物群落结构,特别是潜在致病菌群种的影响,本研究借助 16S rRNA 基因测序,对消毒前后水中微生物群落结构进行解析,结果如图 2 所示,可以看出,不同消毒方式处理后微生物群落结构有所差异。

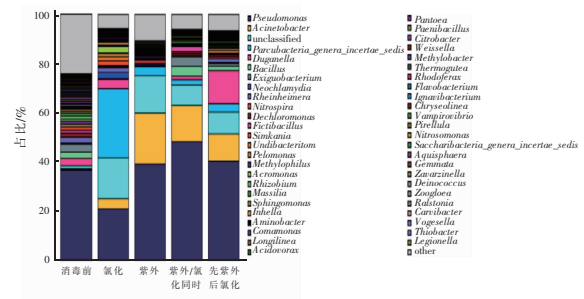


图 2 不同消毒工艺对二沉池出水中属水平微生物群落结构的影响

Fig. 2 Effect of different disinfection processes on microbial community structure in genus level of effluent from secondary sedimentation tank

本研究重点对比了几种典型潜在致病微生物菌属的变化特点,其中,单独氯化消毒后假单胞菌属(*Pseudomonas*)占比下降明显,为 20.87%;而其他三种消毒方式出水中假单胞菌属占比没有明显下降,而且其在紫外/氯化同时消毒出水中反而有所升高,达到 48.25%。与消毒前相比,四种消毒方式出水中不动杆菌属(*Acinetobacter*)占比均有上升,其中以单独紫外消毒最为显著,单独氯化消毒最不明显。芽孢杆菌属(*Bacillus*)在单独氯化消毒和单独紫外消毒后占比均显著降低,在先紫外后氯化顺序消毒出水中占比也有所下降,但在紫外/氯化同时消毒出水中占比却显著增加。而另一类气单胞菌属(*Aeromonas*)则在单独氯化消毒出水中占比显著升

高,而在其他三种消毒出水中占比都低于 0.1%。综上认为,先紫外后氯化顺序消毒方式对几种潜在致病菌属的总体灭活效果最为均衡。

2.3 不同消毒方式下 DBPs 的生成特性

加氯消毒在实现对水中微生物灭活的同时,氯也不可避免地与水中有机物反应产生“致癌、致畸、致突变”的 DBPs^[15-16]。图 3 为四种不同消毒工艺中 DBPs 的生成特性对比。研究发现,除单独紫外消毒不产生 DBPs 以外,其余三种消毒方式均检测到 DBPs 的生成,包括 5 种常规 C-DBPs (三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、二氯丙酮和三氯丙酮) 和 1 种新兴 N-DBPs (二氯乙腈)。由于污水消毒处理过程接触时间较短 (本研究中仅为 10 min), 因此出水 DBPs 浓度并不高。但考虑到次氯酸钠投加量较高 (5 mg/L, 以 Cl_2 计), 其排入受纳水体后仍会持续产生 DBPs, 因此仍需引起重视。由图 3 可知, 单独氯化消毒过程中 DBPs 生成量最高, 常规 C-DBPs 总量为 21 $\mu\text{g/L}$, 新兴 N-DBPs 即二氯乙腈的生成量为 1.17 $\mu\text{g/L}$; 紫外/氯化同时消毒与单独氯化消毒相比, 常规 C-DBPs 生成量略有降低, 为 18.8 $\mu\text{g/L}$, 二氯乙腈生成量基本不变; 而当采用先紫外后氯化消毒方式时, 常规 C-DBPs 生成量进一步降低, 同时二氯乙腈生成量显著下降, 仅为单

独氯化消毒和紫外/氯化同时消毒方式的 50% 左右。综合考虑先紫外后氯化消毒对粪大肠菌群和微生物群落的灭活效果, 确定该种消毒方式更适用于污水处理厂微生物灭活与消毒副产物的协同控制。

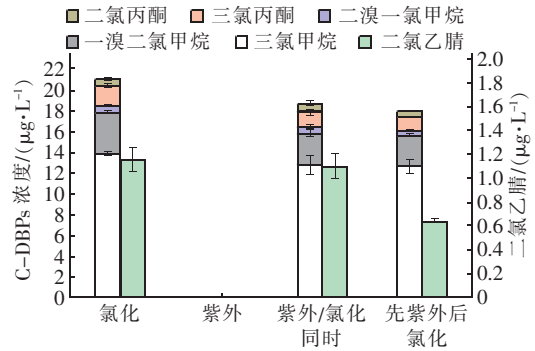


图 3 不同消毒工艺处理后 DBPs 的生成对比

Fig. 3 Comparison of DBPs production by different disinfection processes

2.4 不同消毒方式下有机物组分的变化规律

为进一步探究 DBPs 生成机理, 对二沉池出水中 DBPs 有机前体物组分进行了三维荧光解析, 结果如图 4 所示。其中, I、II 区代表芳香族蛋白质类物质, 如酪氨酸等; III 区代表富里酸类物质; IV 区代表溶解性微生物代谢产物类物质; V 区代表腐殖酸类物质^[17]。

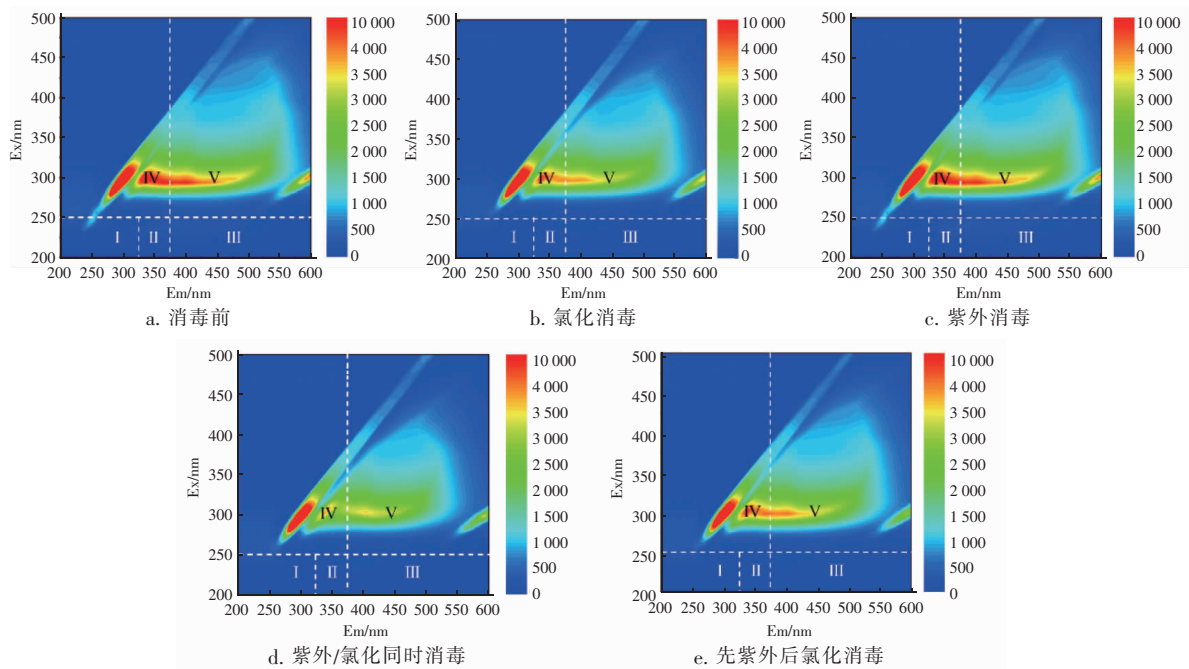


图 4 不同消毒方式处理后有机物三维荧光解析

Fig. 4 Three-dimensional fluorescence analysis of organic matters after different disinfection methods

研究发现,此次采样二沉池出水中溶解性微生物代谢产物与腐殖质类物质含量均较高,而芳香族蛋白质和富里酸类物质几乎没有。当采用单独氯化消毒处理后,水中溶解性微生物代谢产物和腐殖质类物质均有减少,说明次氯酸钠可同时两类物质氧化分解。而根据已有文献报道可知,腐殖质类物质正是典型的 DBPs 前体物^[10,18],因此导致较多 DBPs 的生成。然而,单独紫外消毒对水中有机物结构改变极为有限,溶解性微生物代谢产物和腐殖质类物质均没有明显变化。

当采用紫外/氯化同时消毒方式时,由于投加大量次氯酸钠后,在紫外照射下形成紫外/氯高级氧化体系,产生了强氧化性羟基自由基和氯自由基,导致水中有机物快速分解,具体表现为溶解性微生物代谢产物和腐殖质类物质均明显减少;而当采用先紫外后氯化消毒方式时,两种有机组分的减少情况与单独氯化消毒类似,明显弱于紫外/氯同时消毒方式,这使得更多的氧化剂有机会参与杀菌灭活过程,同时也减少了 DBPs 的生成。

2.5 出水余氯形态分析

二沉池出水经不同消毒工艺处理后,余氯形态如图5所示。

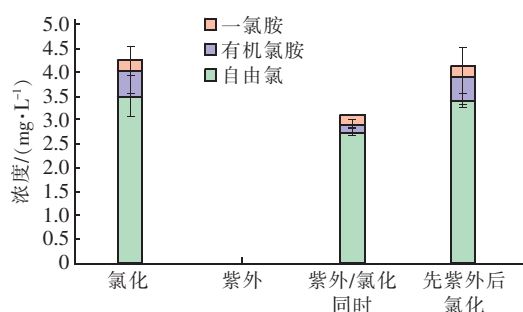


图5 不同消毒工艺处理后余氯形态分析

Fig. 5 Analysis of residual chlorine species after different disinfection processes

二沉池出水中投加次氯酸钠后,水中余氯形态以自由氯为主,但由于有机物和氨氮的存在,导致有部分化合氯生成。根据文献报道,在中性或弱碱性条件下,当水中氨氮浓度 <0.1 mg/L、加氯反应后总余氯浓度仍较高且以自由氯为主时,生成的化合氯中几乎没有二氯胺和三氯胺^[19]。因此,本研究中将这两种形态氯胺忽略,反应后总余氯中的化合氯仅包括一氯胺和有机氯胺,但这部分化合氯的消毒效果和 DBPs 生成风险较为有限。如图5所示,在紫

外/氯化同时消毒过程中,形成的高级氧化体系促进了大分子有机物的分解,也加速了次氯酸钠的消耗,而先紫外后氯化消毒对次氯酸钠的消耗则更少。因此,综合考虑微生物灭活、消毒副产物生成及氯耗情况,将次氯酸钠后置对二沉池出水消毒效果提升更有优势。

3 结论

对于污水厂二沉池出水,先紫外后氯化消毒相比单独氯化、单独紫外和紫外/氯化同时消毒,在相同次氯酸钠投加量、紫外辐照剂量和反应时间条件下,对粪大肠菌群具有更好的灭活效果,灭活率可达到100%,且对几种潜在致病菌属的总体灭活效果最为均衡。此外,二沉池出水投加次氯酸钠后,在10 min 接触时间内共有3种三卤甲烷、2种卤代丙酮和1种卤乙腈类 DBPs 产生,其浓度为 $\mu\text{g/L}$ 水平。在相同剂量和反应时间下,采用先紫外后氯化消毒方式后,不仅常规 C-DBPs 生成量有所下降,且毒性更强的二氯乙腈浓度仅为单独氯化 and 紫外/氯化同时消毒方式的50%左右。次氯酸钠在紫外照射下产生的高级氧化反应,使得紫外/氯化同时消毒方式更容易分解二沉池出水中的有机前体物,但相应的次氯酸钠消耗量也更大。综合对比分析,在污水处理厂消毒过程中,先紫外后氯化消毒方式在微生物和 DBPs 协同控制以及节约氯耗等方面更具优势。

参考文献:

- [1] FRIGON D, BISWAL B K, MAZZA A, et al. Biological and physicochemical wastewater treatment processes reduce the prevalence of virulent *Escherichia coli* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2013, 79(3): 835-844.
- [2] ZHANG C M, XU L M, XU P C, et al. Elimination of viruses from domestic wastewater: requirements and technologies [J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2016, 32(4): 69.
- [3] RAJAL V B, MCSWAIN B S, THOMPSON D E, et al. Molecular quantitative analysis of human viruses in California stormwater [J]. Water Research, 2007, 41(19): 4287-4298.
- [4] 陈婉如,李益洪,周兆浓. 污水处理厂出水消毒方式的探讨[J]. 广东工业大学学报, 2006, 23(3): 36-39.

- CHEN Wanru, LI Yihong, ZHOU Zhaonong. Research on disinfection method of effluent of wastewater treatment plant [J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2006, 23(3): 36–39 (in Chinese).
- [5] TAGHIPOUR F. Ultraviolet and ionizing radiation for microorganism inactivation [J]. Water Research, 2004, 38(18): 3940–3948.
- [6] LILTVED H, LANDFALD B. Effects of high intensity light on ultraviolet-irradiated and non-irradiated fish pathogenic bacteria [J]. Water Research, 2000, 34(2): 481–486.
- [7] OGUMA K, KATAYAMA H, MITANI H, *et al.* Determination of pyrimidine dimers in *Escherichia coli* and *Cryptosporidium parvum* during UV light inactivation, photoreactivation, and dark repair [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2001, 67(10): 4630–4637.
- [8] SICHEL C, GARCIA C, ANDRE K. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants [J]. Water Research, 2011, 45(19): 6371–6380.
- [9] TANG H L, CHEN Y C, REGAN J M, *et al.* Disinfection by-product formation potentials in wastewater effluents and their reductions in a wastewater treatment plant [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(6): 1515–1512.
- [10] KRASNER S W, WEINBERG H S, RICHARDSON S D, *et al.* Occurrence of a new generation of disinfection byproducts [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(23): 7175–7185.
- [11] PEHLIVANOGLU-MANTAS E, SEDLAK D L. Wastewater-derived dissolved organic nitrogen: analytical methods, characterization, and effects—a review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, 36(3): 261–285.
- [12] PLEWA M J, WAGNER E D, MUELLNER M G, *et al.* Comparative mammalian cell toxicity of N-DBPs and C-DBPs [J]. ACS Symposium Series, 2008, 995: 36–50.
- [13] FU L J, JOHNSON E M, NEWMAN L M. Prediction of the developmental toxicity hazard potential of halogenated drinking water disinfection by-products tested by the *in vitro* hydra assay [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1990, 11(3): 213–219.
- [14] FANG J, FU Y, SHANG C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(3): 1859–1868.
- [15] 郝晓地, 叶嘉洲, 刘然彬, 等. 污水厂出水中溶解性微生物代谢产物的产生及影响 [J]. 中国给水排水, 2020, 36(12): 37–44.
- HAO Xiaodi, YE Jiazhou, LIU Ranbin, *et al.* Production and effect of soluble microbial product (SMP) in effluent of wastewater treatment plant [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(12): 37–44 (in Chinese).
- [16] 闫雨薇, 翟洪艳, 王雪娇. 臭氧/氯消毒中藻类有机物生成消毒副产物的特征 [J]. 中国给水排水, 2020, 36(5): 7–13.
- YAN Yuwei, ZHAI Hongyan, WANG Xuejiao. Formation characteristics of disinfection by-products from algal organic matter in ozonation/chlorine disinfection [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(5): 7–13 (in Chinese).
- [17] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, *et al.* Fluorescence excitation – emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701–5710.
- [18] HUA G, KIM J, RECKHOW D A. Disinfection byproduct formation from lignin precursors [J]. Water Research, 2014, 63: 285–295.
- [19] SHANG C, BLATCHLEY E R. Differentiation and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(13): 2218–2223.
-
- 作者简介: 张天阳(1990–), 男, 山东淄博人, 工学博士, 副研究员, 研究方向为水处理消毒技术。
E-mail: tianyang1815@126.com
收稿日期: 2020–07–07
修回日期: 2020–08–13

(编辑: 刘贵春)