



一种新型安全氯化消毒工艺——顺序氯化消毒工艺的开发

张晓健¹, 陈超¹, 何文杰², 韩宏大², 朱玲侠¹, 王云¹, 刘静¹

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 天津市自来水集团有限公司, 天津 300040)

摘要: 本文介绍了一种新型安全氯化消毒工艺——“短时游离氯后转氯胺的顺序消毒工艺”。该顺序氯化消毒工艺综合利用了游离氯消毒灭活微生物迅速彻底, 氯胺消毒副产物生产量低的特点, 通过氯化消毒技术的组合, 安全经济地实现了消毒卫生学和消毒副产物指标的双重控制。中试试验研究表明, 该消毒工艺对细菌总数、异养菌平板计数、总大肠菌群指标的控制效果略好于传统游离氯消毒, 对脊髓灰质炎病毒和大肠杆菌 f2 噬菌体的灭活效果与游离氯相同。相同原水条件下, 顺序氯化消毒工艺比游离氯消毒工艺产生的三卤甲烷浓度减少 35.8%~77.0%; 卤乙酸减少 36.6%~54.8%。消毒进水水质越差, 顺序氯化消毒工艺在消毒副产物控制方面就越有优势。该工艺目前已经在两个大型自来水厂着手实施。

关键词: 消毒; 游离氯; 氯胺; 顺序氯化; 消毒副产物; 细菌; 病毒

1. 工艺原理

[1]传统的氯消毒工艺主要有 3 种: 游离氯消毒工艺消毒效果好, 但存在消毒副产物生成量高、健康风险大的不足; 此外游离氯在供水管网中的衰减速度快, 难以维持管网末梢足够的余氯。氯氨消毒工艺通常是在清水池前加氯, 出厂水处再加氨, 以维持管网水余氯, 并减少氯味, 但在加氯后已在清水池中形成较多的消毒副产物。个别水厂采用氯与氨同时投加, 以化合物氯胺进行消毒的工艺, 所生成的消毒副产物比游离氯消毒少, 但是氯胺的消毒效果较差^{[1]、[2]}。

清华大学环境科学与工程系开发了一种新型安全氯化消毒工艺——“短时游离氯后转氯胺的顺序氯化消毒工艺”, 并已经申请专利(申请号 200410042790.6)^{[3]、[4]}。在水厂消毒工艺中, 先加入氯进行游离氯消毒, 经过一个较短的接触时间(一般小于 15min)后再向水中加入氨, 把水中的游离氯转化为氯胺, 继续进行氯胺消毒, 并在清水池中保持足够的消毒接触时间。在使用中, 应根据水质的不同(如水温、pH、细菌学指标、消毒副产物前体物浓度或有机物含量), 选择适当的加氯量、游离氯消毒时间和适当比例的氨。清水池采用特殊的构造以满足调整短时游离氯消毒接触时间和池中加氨后的混合要求。

该顺序氯化消毒工艺的主要原理是: 游离氯灭活水中细菌病毒的速度快, 其 99%灭活病毒的 Ct 值小于 5mg/Lmin, 通常浓度下 5~15min 就能达到较好的灭活效果; 而游离氯消毒时生成消毒副产物需要一定的时间。氯胺的消毒效果较为持久, 但是比游离氯所需消毒时间长, 对病毒灭活效果不佳; 同时氯胺消毒生成的消毒副产物的量少, 速度慢。因此, 先采用较短时间的游离氯灭活大部分微生物, 在消毒副产物尚未大量生成时再把游离氯转为氯胺继续消毒, 通过游离氯和氯胺的顺序消毒过程达到较好的消毒效果, 所产生的消毒副产物的量也较低。该工艺综合利用了游离氯消毒灭活微生物迅速彻底, 氯胺消毒副产物生产量低的特点, 通过氯化消毒技术的组合, 安全经济地实现了微生物学和消毒副产物指标的双重控制。

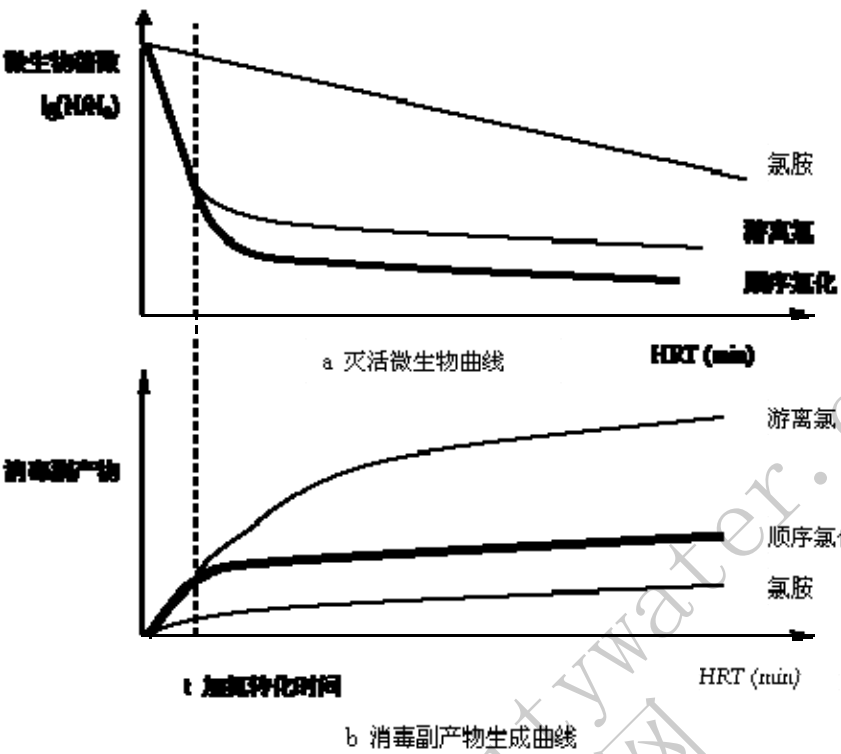


图 1 顺序氯化消毒原理图

2. 中试研究的方法与材料

实验室研究证明顺序氯化消毒工艺可以有效地实现对卫生学指标和消毒副产物指标的双重控制^{[5]、[6]}。其中短时游离氯和氯胺对多种指示微生物，如大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌、枯草杆菌黑色芽孢存在协同灭活作用。在对腐植酸配水进行氯化反应试验时，顺序氯化消毒生成的三卤甲烷和卤乙酸含量比游离氯消毒减少 50% 以上。这一实验室的研究结果在形成真正的生产工艺之前，需要进行中试试验来验证。

2.1 原水和水处理工艺

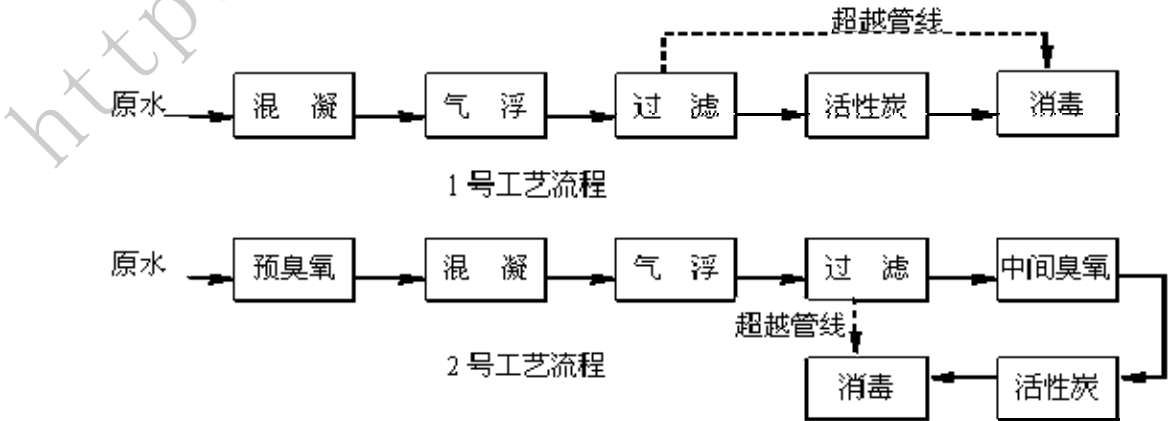


图 2 中试现场水处理工艺流程图

中试试验在天津市自来水公司某水厂进行，试验用原水和该水厂相同。现场采用两组并联运行的水处理工艺装置，每组处理规模为 5m³/h，工艺流程如图 2 所示。

2.2 消毒接触池

本章重点讨论消毒工艺，试验中研究的消毒工艺包括传统的游离氯消毒和顺序氯化消毒工艺，在副产物生成控制的比较中还测试了氯胺消毒的效果。不同的消毒工艺可以与不同前处理工艺连接，如过滤出水或活性炭出水。

消毒用氯采用水厂生产管线中的氯水，浓度大约为 600~1000 mg/L，事先将氯水储存在储罐中标定后用计量泵准确投加。消毒用氨采用分析纯的浓氨水配制，将浓度稀释至 200 mg/L并标定后用计量泵准确投加，氯氨比为 4：1。调节加氯加氨量，控制接触池 120 min出水余氯 1.0~1.5 mg/L，与水厂控制指标相同。消毒工艺装置如图 3 所示。



图 3 中试试验消毒装置图

消毒接触池是 2 个容积为 2.5 m³的不锈钢水箱，每池进水流量Q=1.25 m³/h，总的水力停留时间 120 min。每个消毒接触池在进水端即消毒接触池水力停留时间 0 min处设置加氯阀；在与加氯阀相距水力停留时间为 5、10、15 min处设置 3 个加氨阀，可以根据需要选择其中一个加氨。根据实验室研究结果和保证出水余氯满足 1.0~1.5mg/L的要求，此次中试试验选择加氨的时间为 10 min。另外消毒接触池设置 6 个取样口，水力停留时间分别为 5、10、15、30、60、120 min。

2.3 分析指标和方法

试验中采用的分析指标和方法如表 1 所示。

水质测定指标及方法^{[7],[8]} 表 1

指标	测试方法	备注
余氯	DPD-硫酸亚铁铵滴定法	可分别测定游离氯、三种氯胺
氨氮	纳氏试剂分光光度法	<>
细菌总数	平板计数法	营养琼脂
HPC（异养菌平板计数）	平板计数法	R2A 培养基，20℃培养 9d
总大肠菌群	滤膜法	
脊髓灰质炎病毒	加标富集—Vero 细胞感染法	委托军事医学科学院测试

大肠杆菌 ϕ_2 噬菌体	加标富集—噬菌斑法	委托军事医学科学院测试
三卤甲烷	顶空气相色谱法	
卤乙酸	衍生化气相色谱法	可测试美国环保局标准中的 5 种卤乙酸

3. 中试数据处理与讨论

3.1 消毒卫生学指标控制

3.1.1 细菌学指标控制

取 2 号流程活性炭出水进行游离氯和顺序氯化消毒工艺对细菌灭活效果的比较。测试了各水力停留时间时的余氯，中和余氯后测试了剩余的细菌总数、异养菌平板计数（HPC）和总大肠菌群，数据如表 2 所示。

消毒工艺对细菌学指标的控制效果

表 2

水力停留时间 (min)		0	5	10	15	30	60	120
游离氯	余氯/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.00	2.55	2.26	2.18	1.98	1.66	1.44
	细菌总数/ $\text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$	350	20	0	0	0	0	0
	HPC/ $\text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$	6900	30	0	2	0	6	2
	总大肠菌群/ $\text{CFU}\cdot\text{L}^{-1}$	650	25	0	0	0	0	0
顺序氯化	余氯/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2.5	1.91	1.75	1.65	1.60	1.36	1.23
	细菌总数/ $\text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$	350	20	2	1	1	0	0
	HPC/ $\text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$	6900	6	0	6	0	0	0
	总大肠菌群/ $\text{CFU}\cdot\text{L}^{-1}$	650	55	10	10	0	0	0

由于游离氯的消耗速度比氯胺快，为了保持 120min 接触时间后余氯保持基本一致并满足余氯为 1.0~1.5mg/L 的控制要求，游离氯消毒的投氯量为 3mg/L，顺序氯化消毒的投氯量为 2.5mg/L，10min 投加 0.5mg/L 氨使游离氯转化成一氯胺，氯氨比约为 4: 1。比较两种消毒工艺的余氯数据可以发现，转为氯胺后余氯消耗速度减慢，在满足最终余氯要求的条件下可减少消毒剂用量，因此增加的氨的费用可以被节省的氯的消耗所抵消。

由表 2 可知，两种消毒工艺对细菌总数、HPC、总大肠菌群的控制效果相当。120min 取样口细菌总数、总大肠菌群无检出，均达到我国水质标准的要求。HPC 也达到美国水质标准中 小于 500 CFU/mL 的要求。

游离氯灭活微生物速度较快，10min 后 3 种指标均未检出。但随水力停留时间延长，HPC 略有波动上升，最终出水中仍然有检出，可能是细菌聚集成团或者存在一定的修复机制而导致出水 HPC 略有上升^[4]。重复性试验也证实了该现象的存在。

相对而言，顺序氯化时细菌总数、总大肠菌群的灭活速度小于游离氯消毒，但是最终出水中三种指标均未检出，没有出现 HPC 读数增加的现象，显示顺序氯化消毒在灭菌效果上有一定优势，短时游离氯和后续氯胺存在协同消毒作用，这一现象得到了实验室研究的证实，具体机理探讨可参考文献^{[5]、[9]}。

3.1.2 病毒灭活试验

取中试 2 号流程活性炭出水，委托军事医学科学院进行游离氯和顺序氯化消毒工艺对病毒的灭活试验。将原水分分为对照组、加氯组和顺序氯化组，每组 10 L，向每组原水中加入一定量的标准病毒株。试验中向 后 2 组水样中加入消毒剂，消毒剂控制指标与水厂和中试试验中相同——120min 消毒时间后余氯满足 1.0~

1.5mg/L。由于脊髓灰质炎病毒测试复杂，消毒 20min 后取样中和消毒剂，只测试了剩余大肠杆菌 f_2 噬菌体。消毒 120min 后中和消毒剂，测试剩余大肠杆菌 f_2 噬菌体和脊髓灰质炎病毒浓度。数据如表 3 所示。

消毒工艺消毒灭活病毒效果 表 3

分组	大肠杆菌 f_2 噬菌体				脊髓灰质炎病毒 I 型	
	20min 消毒后 /PFU	杀灭率/%	120min 消毒后 /PFU	杀灭率/%	120min 消毒后 /PFU	杀灭率/%
对照组	3.76×10^6	—	3.05×10^6	—	8.0×10^7	—
游离氯消毒	0	>99.9999	0	>99.9999	0	>99.99999
顺序氯化消毒	0	>99.9999	0	>99.9999	0	>99.99999

*注： PFU 为病毒噬菌斑形成单位

由试验数据可见，游离氯消毒和顺序氯化消毒工艺对病毒的灭活效果没有差别。120min 消毒后，水中大肠杆菌 f_2 噬菌体、脊髓灰质炎病毒均没有检出，灭活率大于 99.9999% 和 99.99999%；两种消毒工艺消毒 20min 后水中大肠杆菌 f_2 噬菌体没有检出，灭活率大于 99.9999%。

目前我国水质标准对病毒的灭活没有明确要求。美国国家环保局对病毒灭活的要求是整体水处理工艺对肠道病毒的灭活率应达到 99.99%，其中采用前处理工艺时前处理工艺对病毒的去除率应大于 99%，消毒工艺的灭活率应大于 99%。根据这一标准，顺序氯化消毒工艺对病毒的灭活效果可以满足灭活病毒的要求。

3.2 消毒副产物指标控制

3.2.1 消毒工艺比较

为了更直接的比较消毒工艺副产物生成的情况，测试了相同消毒进水条件下不同消毒工艺处理 120min 后的副产物生产量，如图 3 所示。

消毒进水选择 1 号流程石英砂滤池出水以模拟常规工艺消毒，图中用 FLTR 表示。1 号流程活性炭池出水以模拟常规+活性炭工艺消毒，图中用 GAC 表示。2 号流程活性炭出水以模拟预氧化+常规+臭氧+活性炭处理工艺，图中用 O₃-BAC 表示。消毒工艺包括游离氯消毒（FCD），氯胺消毒（CMD）和顺序氯化消毒工艺（SCD），3 种消毒工艺投氯量均为 2.5mg/L，后 2 种消毒工艺中氯氨比均为 4：1。

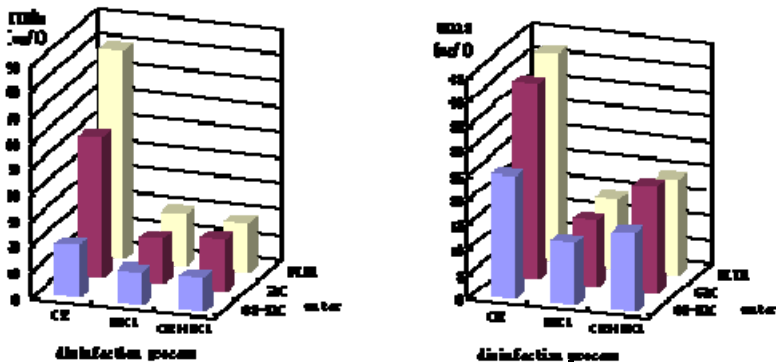


图 3 相同进水时不同消毒方法生成副产物比较



比较消毒工艺可以发现,在相同消毒进水的情况下,游离氯生成消毒副产物最多,顺序氯化略高于氯胺消毒。以过滤出水消毒数据为例,游离氯消毒生成的TTHMs和THAA₅最高,分别为80.37和42.06 μg/L。采用顺序氯化消毒工艺产生TTHMs 18.51 THAA₅ 19.25 μg/L。氯胺消毒和顺序氯化消毒差别不大。顺序氯化比游离氯消毒减少77.0%的THMs生成量和54.8%的HAAs生成量。在对臭氧—活性炭工艺出水进行消毒时,游离氯消毒生成THMs 19.40 μg/L, HAA₅ 24.79 μg/L。顺序氯化消毒工艺生成THMs 12.46 μg/L, HAA₅ 15.65 μg/L, 减少了35.8%。

而考虑消毒进水的差异时可以发现,过滤出水消毒生成副产物的浓度明显高于深度处理工艺,而且GAC出水消毒后生成副产物的量高于O₃—BAC出水。这说明,消毒进水水质越差,前体物浓度也越高,副产物生成量越大。另一方面,传统工艺处理后消毒时,顺序氯化消毒工艺比单纯游离氯消毒减少THMs 77.0%, HAAs 54.8%, 而深度处理后分别减少35.8%和36.6%。说明消毒进水水质越差,顺序氯化消毒工艺就越有优势。

3.2.2 顺序氯化消毒工艺中副产物生成特性

测试了2号流程接触池进行顺序氯化消毒时各取样口的消毒副产物,数据如图4所示。

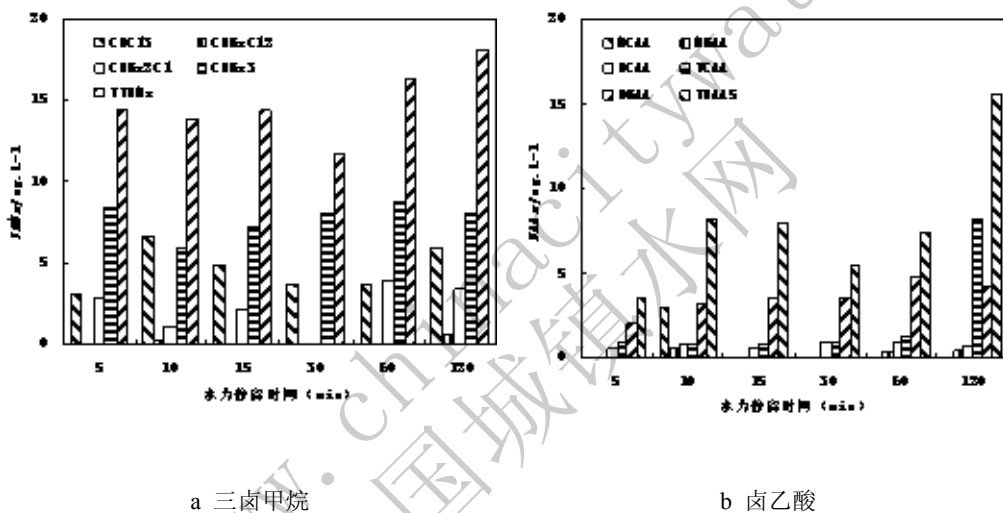


图4 顺序氯化消毒中消毒副产物浓度随水力停留时间变化

当向接触池中加游离氯时,两种副产物迅速生成并随时间延长而持续增长。5min 时三卤甲烷浓度为14.39 μg/L、HAA₅ 为3.56 μg/L, 10min 加氨转为一氯胺后三卤甲烷浓度基本保持稳定,呈现随时间缓慢上升的趋势,120min 后三卤甲烷总浓度为18.06 μg/L, 卤乙酸总浓度为15.54 μg/L。在4种三卤甲烷中,溴代三卤甲烷占主体,其比例随时间延长波动较大。其中三溴甲烷比例最高,为43~69%,二溴一氯甲烷次之,为0~24%,一溴二氯甲烷几乎无检出,剩下的三氯甲烷占22~48%。在五种卤乙酸中,溴代卤乙酸占主体,除120min 时比例为29%外,占总卤乙酸的比例基本稳定在44~69%。其中二溴乙酸浓度持续上升,所占比例呈随时间延长而升高的趋势。

4. 工程实施

顺序氯化消毒工艺的效果得到了实验室试验和中试试验研究的证明,并已经引起了多家自来水公司的重视。其中作为863课题“北方地区安全饮用水保障技术”的内容之一,天津市自来水公司将利用课题研究技术在芥园水厂原址建设一个50万吨/天生产规模的示范水厂,其中消毒技术将采用该顺序氯化消毒工艺。同时天津自来水公司还将在新建的50万吨/天生产规模的津滨水厂中采用该工艺。

顺序氯化消毒工艺在使用中,应根据水质的不同(如水温、pH、细菌学指标、消毒副产物前体物浓度



或有机物含量），选择适当的加氯量、游离氯消毒时间和适当比例的氨。清水池采用特殊的构造以满足调整短时游离氯消毒接触时间和池中加氨后的混合要求。

5. 结论与建议

本文介绍了一种新型安全氯化消毒工艺——“短时游离氯后转氯胺的顺序氯化消毒工艺”。该顺序氯化消毒工艺综合利用了游离氯消毒灭活微生物迅速彻底，氯胺消毒副产物生产量低的特点，通过氯化消毒技术的组合，安全经济地实现了消毒卫生学和消毒副产物指标的双重控制。

中试卫生学试验数据表明，顺序氯化消毒工艺的灭活效果略优于单纯氯消毒。出水中细菌总数、HPC和总大肠菌群无检出，说明游离氯后转氯胺消毒可能因为攻击的位点不同而存在一定程度的协同效应。游离氯消毒和安全氯化消毒工艺对病毒的灭活效果没有差别，120min消毒后，水中大肠杆菌 f_2 噬菌体、脊髓灰质炎病毒均没有检出，灭活率大于99.9999%，完全满足对消毒灭活病毒的要求。

比较消毒工艺可以发现，在相同消毒进水的条件下，游离氯生成消毒副产物最多，顺序氯化略高于氯胺消毒。相同原水条件下，顺序氯化消毒工艺比游离氯消毒工艺产生的三卤甲烷浓度减少35.8%~77.0%；卤乙酸减少36.6%~54.8%。消毒进水水质越差，顺序氯化消毒工艺相对游离氯消毒的减少率越高，该工艺在消毒副产物控制方面就越有优势。

该工艺目前已经在两个大型自来水厂着手实施。建议各自来水公司在进行新建水厂建设和改造时采用该顺序氯化消毒工艺。

参考文献

1. Chen Chao and Zhang Xiaojian, Reduction of disinfection by-products with short-term free chlorine plus chloramines disinfection process. 4th World Water Congress and Exhibition. Marrakech, Morocco. 2004.9.
2. 王丽花、周鸿、王占生、张晓健. 常规工艺对消毒副产物及前体物的去除. 给水排水. 2001, 27 (4): 35-37.
3. 张晓健、陈超、何文杰、韩宏大、胡建坤、王云. 安全氯化消毒工艺对消毒副产物的控制研究. 中国给水排水. 2004, 20 (9): 13-16.
4. 陈超、张晓健、何文杰、韩宏大、胡建坤、朱玲侠、刘静. 安全氯化消毒工艺的卫生学指标控制. 中国给水排水. 2005, 21 (10). (已接收).
5. 陈超. 控制消毒副产物的顺序氯化消毒及水处理工艺优化研究. 清华大学博士学位论文. 2005.6.
6. Zhang Xiaojian, Chen Chao, Zhu Lingxia, Wang Yun and Liu Jing. Sequential chlorination disinfection to control microorganism and disinfection by-products simultaneously. 1st IWA-ASPIRE Conference & Exhibition. Singapore. 2005.7.
7. Alicia C.Diehl, Gerald E.Speitel Jr., James M. Symons, Stuart W. Krasner, Cordelia J.Hwang and Sylvia E. Barrett (2000). DBP formation during chloramination. American Water Works Association. Journal, Denver, 92 (6), 76-90.
8. Standard methods for the examination of water and wastewater (1995). 19th edition, .Am. Pub. Health Assoc., Washington DC, USA.
9. 蔡宏道.现代环境卫生学. 北京: 人民卫生出版社. 1995.9.