

常规水处理过程中的卤乙酸浓度控制

李金燕, 贺生云

(宁夏大学土木与水利工程学院, 宁夏 银川 750021)

摘要 对北方某自来水厂常规水处理过程及饮用水体中的 4 种卤乙酸质量浓度进行了调查, 结果表明水体中只存在二氯乙酸和三氯乙酸, 其中三氯乙酸所占比例较大, 为 52% ~ 90%, 常规水处理工艺对二氯乙酸有较为明显的去除效果, 去除率在 15% 以上, 而对三氯乙酸没有明显的去除效果, 但总体而言其对卤乙酸有 10% 左右的去除率, 预氯化对卤乙酸的产生起主导性作用, 该处产生的卤乙酸占整个氯化过程产生的卤乙酸总量的 60% 以上, 因此常规工艺有必要从预氯化工艺着手加以改进, 来更好的控制卤乙酸的产生量。

关键词 常规工艺; 消毒副产物; 卤乙酸

中图分类号: X703

文献标识码: B

文章编号: 1004-693X(2007)03-0074-03

Concentration of haloacetic acids during conventional water treatment process

LI Jin-yan, HE Sheng-yun

(School of Civil Engineering and Water Conservancy, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract The investigation on the concentration of four haloacetic acids (HAAS) during conventional water treatment process in waterworks and in drinking waters in North China showed that there were only dichloroacetic acids (DCAA) and trichloroacetic acids (TCAA) in waters, and the proportion of TCAA was from 52% to 90%. The conventional treatment process has an obviously removal effect on DCAA, more than 15%, but has little removal effect on TCAA. In general, it has about 10% removal efficiency on total HAAS. Prechlorination may result in a great increase of HAAS in conventional treatment process, and the HAAS in the process count about 60% of the total HAAS. In the conventional process, the prechlorination process should be improved for better control of the production of HAAS.

Key words conventional process; disinfection byproduct; haloacetic acid

氯气在消毒过程中同水体中存在的部分天然有机物 (NOM) 发生反应, 产生消毒副产物 (DBPs), 如三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs) 等, 从而增加了饮用水的致癌风险^[1-3]。现有的研究表明, HAAs 的致癌风险占消毒副产物总致癌风险的 91.9% 以上^[3-4]。目前 HAAs 已引起国内外研究人员的高度重视, 国外一些发达国家已经对 HAAs 的浓度制定了相关的水质标准, 而我国有关 HAAs 的研究起步较晚, 对 HAAs 的监测工作还没有全面展开, 有关水体中 HAAs 质量浓度方面的数据资料还极其有限。本研究对北方某自来水厂饮用水中的 4 种 HAAs, 一氯乙酸 (MCAA)、二氯乙酸 (DCAA)、三氯乙酸 (TCAA) 以及一溴乙酸 (MBAA) 的浓度进行了检测,

同时对常规水处理工艺几个水处理单元出水中 4 种 HAAs 的质量浓度进行检测, 试图探索其在水处理过程中的形成和去除效果, 从而为控制 HAAs 浓度奠定基础, 并为进一步完善我国饮用水水质标准提供一些基础数据。

1 实验与方法

1.1 水厂工艺流程及样品的采集

水厂的实际水处理工艺为常规水处理工艺, 如图 1 所示。为了调查、研究该水厂水处理工艺段及饮用水中 HAAs 的质量浓度, 根据水厂的常规工艺流程确定了 5 个采样点: 原水、前加氯水 (混凝池出水)、沉淀池出水、后加氯水 (过滤池出水) 及距离厂

区 100 m 远接用户端的管网水,并分别于 2003 年 5 月、7 月、8 月、9 月在 5 个采样点采集水样。水样用棕色玻璃瓶采集,加入约 1 g 的硫代硫酸钠去除水中的余氯,采集好的水样,立即进行测定,如果不能立即进行测定,将其保存在 4℃ 的环境中。

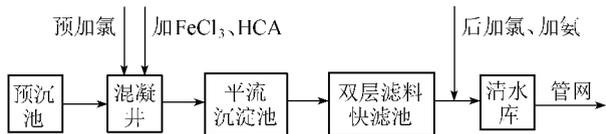


图 1 常规工艺流程

1.2 试验方法

该实验方法是以 US EPA 552.3 的实验方法为依据,在此基础上又做了许多改进,采用液-液微萃取衍生化毛细管气相色谱法进行分析检测。具体分析步骤:将 2 mL 优级纯的硫酸加入装有 30 mL 水样的样品瓶调节 pH 值到 0.5,迅速加入 13.5 g 硫酸钠晶体,加入 3 mL 含内标物的 MTBE 溶液,立即振荡,直至硫酸钠晶体完全溶解。静置 5 min,使 HAA 尽可能多的转移到有机相中。5 min 后立即萃取出上层的有机相至另一瓶中,加入 2.6 mL 新配制的 10% 的酸化甲醇溶液,进行衍生化。将萃取物置入 50℃ 的水浴锅内加热 2 h,至 HAA 全部衍生化为相应的卤乙酸甲酯。取出样品瓶,于 4℃ 的冰箱中冷却 10 min。随后加入 7 mL 质量浓度为 150 g/L 的硫酸钠溶液,移除下层水相,向样品瓶中加入 1 mL 的饱和碳酸氢钠溶液,振荡、放气并静置 3 min。再次萃取出样品瓶上层的有机相,用气相色谱仪进行测定。

1.3 分析仪器和条件

分析仪器为气相色谱-质谱联用仪 (USA Agilent 6890GC, 5973MSD); EASYpure UV 超纯水机 (Barnstead 公司)。色谱条件:进样口温度为 200℃,检测器温度为 280℃,电子能量为 70 eV,电子倍增电压为 1 824 V,柱头压为 108 kPa,溶剂延迟时间为 11 min。程序升温条件:初始温度为 35℃,保持 10 min 后,以 2℃·min⁻¹ 的速率升高至 65℃,保持 5 min,最后温度升高至 280℃,保持 3 min。色谱柱为 HP-5MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm, USA Agilent Technologies) 毛细色谱柱。载气为高纯氦气。测定时采用 SIM 模式定量测定,进样量为 1 μL。在以上分析条件下,将经过 2 次微萃取以后的 4 种 HAA 和内标物的混合标样按 1 μL 的量进样,得到了其定量和定时 GC-MS 总离子流色谱图,如图 2 所示。

1.4 物质的定量

通过仪器的自动积分程序,得到 4 种 HAA 的峰面积和固定浓度的内标物质的峰面积,然后以目

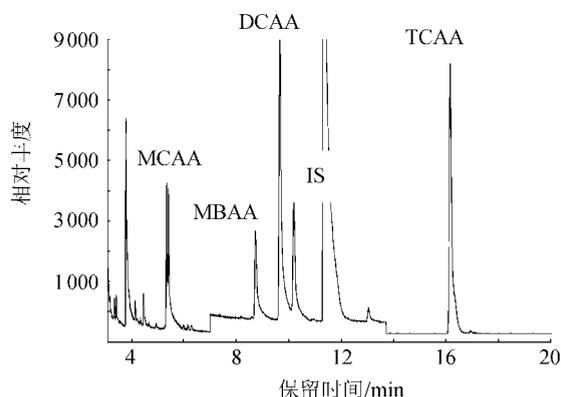


图 2 4 种 HAA 和内标物的 GC-MS 总离子流色谱

标物和内标物的浓度比为横坐标,目标物和内标物峰面积比为纵坐标绘制标准曲线,得到标准曲线方程式为 $y = ax$ 。4 种 HAA 的标准曲线的相关性均在 0.99 以上,环境水样中 4 种物质的定量都是依据标准曲线来定量的。

2 结果与讨论

本次检测的 HAA 主要有 4 种,即 MCAA、DCAA、TCAA 和 MBAA。检测结果表明,MCAA 和 MBAA 均没有被检测到,水体中只检测到了 DCAA 和 TCAA。

2.1 水处理工艺中 HAA 质量浓度的变化

该水厂不同水处理工艺段 HAA 质量浓度的变化规律如图 3 所示。由图 3 可以看出,常规水处理

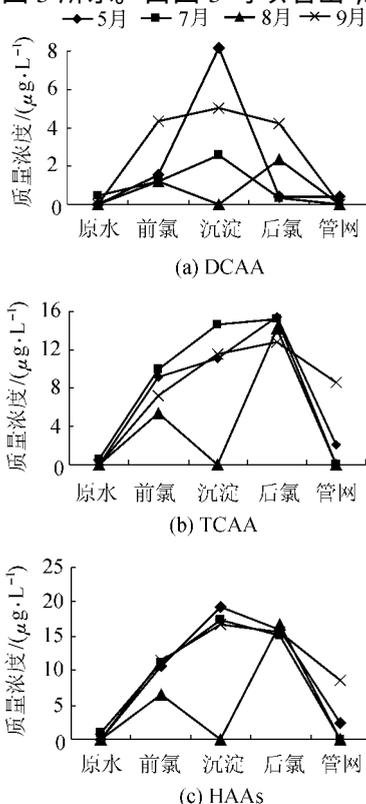


图 3 质量浓度在常规工艺中的变化

过程中, 水体中 DCAA、TCAA 以及总 HAA_s 的质量浓度在各月有相似的变化趋势。

由图 3(a) 可见 4 个月各采样点 DCAA 的质量浓度均低于 9 μg/L, 且有相似的变化趋势。预氯化过后水体中 DCAA 的浓度开始有明显的上升趋势, 直到沉淀过后的水体中 DCAA 的浓度达到峰值, 这主要是因为刚加完氯, 由于水力停留时间较短, 随接触时间的增长, 氯与水体中的天然有机物继续反应, 从而使得 DCAA 的质量浓度在沉淀后进一步增大, 但随后在过滤池出水的后加氯水体中 DCAA 的质量浓度才有所下降, 且下降幅度较大, 其间的水处理构筑物为双层快滤池, 由此可见常规工艺的双层快滤池对 DCAA 有较明显的去除效果, 去除率在 15% 以上。管网水中 DCAA 的质量浓度大都低于仪器的检测下限, 主要是因为随出厂距离的增加, 余氯量减少, 对细菌的抑制作用减弱, 而 DCAA 在室温下又是一种生物易降解的有机物^[5], 因此其质量浓度大幅度降低。

由图 3(b) 可见 TCAA 的质量浓度均低于 16 μg/L, 其在预氯化到后氯化的水处理工艺段中呈上升趋势, 原因同 DCAA, 同时也说明常规工艺的双层快滤池对 TCAA 没有去除效果。管网水中存在一定量的 TCAA, 这主要是因为室温下 TCAA 的生物降解性相对于 DCAA 而言有一定的难度^[5]。

由图 3(c) 可知, HAA_s 的总质量浓度均低于 25 μg/L, 且双层快滤池对 HAA_s 总含量有一定的去除效果, 但去除效果不明显, 去除率在 10% 左右, 这与国内外的研究结果是一致的。

2.2 预氯化对 HAA_s 产生的影响

为了增强絮凝效果, 抑制藻类、细菌的生长繁殖, 同时也为了加强对后续工艺的保护, 水厂采用了预氯化的预氧化手段。为了对管网水进行杀菌消毒, 同时在过滤池出水中采取了后氯化方式。前加氯量为 2mg/L 左右, 后加氯量为 3mg/L 左右, 氯化对消毒副产物的影响见表 1。

表 1 水体中卤乙酸的质量浓度 μg/L

时间	卤乙酸		时间	卤乙酸	
	预氯化	后氯化		预氯化	后氯化
2003-05	10.68	15.82	2003-08	6.60	16.65
2003-07	10.21	15.58	2003-09	11.46	15.66

从表 1 可见, 尽管预氯化的加氯量小于后氯化, 但预氯化所产生的 HAA_s 在大多工艺点占整个消毒过程中所产生的 HAA_s 的 60% 以上, 由此可见, 预氯化对 HAA_s 地产生起主导作用。由图 3 及表 1 可见, 尽管原水中不含 HAA_s, 但经过预氯化后会产生大量的 HAA_s, 而常规工艺又对其无法去除, 这对饮用水的安全性是非常不利的。因此, 尽管预氯化对饮用水处

理有许多有利的因素, 但其对水质安全性的不利影响也应该引起重视, 为此应该从预氧化方式着手, 寻求其他的预氧化手段来抑制 HAA_s 的生成。

2.3 HAA_s 含量比例分析

该水厂各处理单元中 MCAA 和 MBAA 都没有检测到, 只有 DCAA 和 TCAA, 由图 4 可见各采样点 TCAA 所占的比例较大。5 月份的前氯、后氯、管网水, 7 月份的前氯、沉淀、后氯水, 8 月份的前氯、后氯, 以及 9 月份的管网水中三氯乙酸的含量占总 HAA_s 含量的比例均在 80% ~ 90% 之间, 其余几个采样点水样中三氯乙酸含量比例也在 52% ~ 80%。这与 Dojlido J^[6] 所报道的未加臭氧氧化的水体中 HAA_s 的含量比例是一致的。

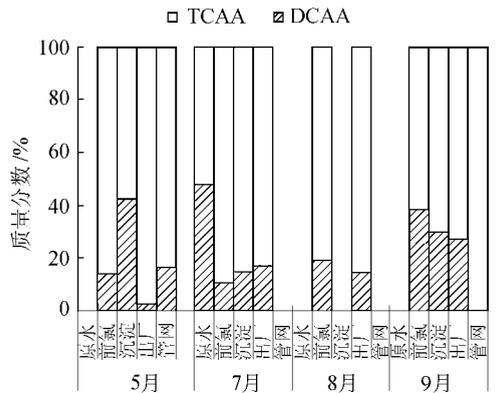


图 4 各工艺点卤乙酸含量比例

2.4 HAA_s 总含量与饮用水标准的对比

目前世界上广泛参考的关于饮用水中 HAA_s 的浓度标准是美国 EPA 所制定的标准, 即 5 种卤乙酸 MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、DBAA 的总质量浓度为 60 μg/L, 世界卫生组织也制定了相关标准, ρ(DCAA) 为 50 μg/L, ρ(TCAA) 为 100 μg/L^[7]。我国目前还没有关于 HAA_s 的饮用水水质标准, 完全采纳了世界卫生组织推荐的指南值, 此值是美国指定的 5 种 HAA_s 总限定值的 2.5 倍。

由检测结果可知, 各采样点 HAA_s 的质量浓度均低于 25 μg/L, 此值低于美国环境保护局所订标准, 同时也低于我们国家提出的建议值, 但由于 HAA_s 的强致癌性, 其浓度问题仍需引起高度重视。值得注意的是, 在氯气消毒过程中, 溴离子会和次氯酸发生反应, 生成次溴酸:



次溴酸与水体中的天然有机物发生反应, 生成溴乙酸。研究表明次溴酸和有机物的反应性比次氯酸高, 在原水溴离子含量较高的情况下, 容易生成二溴和三溴乙酸^[8]。本次调查虽然没有检测出一溴乙酸, 但从氯乙酸的组成比例观测, 有可能生成二溴和三溴乙酸, 以后有必要进一步检测此两种物质。

(下转第 82 页)

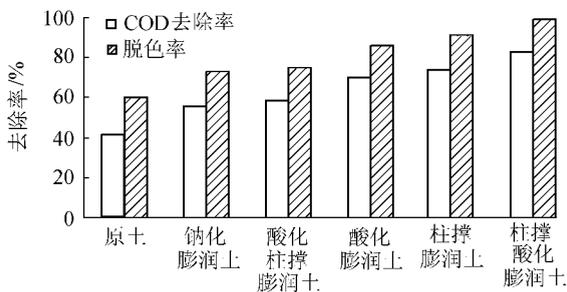


图3 不同改性膨润土对分散艳蓝染料废水处理效果的影响

为经酸化改性后的膨润土与原土相比,其孔道扩大,并削弱了原来的层间键力,在酸化改性的基础上,用正电荷的柱撑剂对其进行柱撑,这将再次显著提高其孔径及层间距等特性,随之其吸附性也显著提高,因此柱撑酸化膨润土的吸附效果最佳。

2.3 循环再生利用讨论

为了提高膨润土的利用率,尽可能地减少污染物的二次污染,简单讨论了膨润土再生利用的可能性,即将吸附了染料废水的膨润土在500℃下煅烧4h后,再用于吸附染料废水,比较处理前后吸附效果的差异,即可得出膨润土是否具有循环再利用性。通过试验发现,吸附了染料废水的膨润土在500℃

下煅烧4h后,可再次用于吸附染料废水,但吸附效果有轻微下降,说明膨润土有再利用的价值。

3 结 语

膨润土经不同改性后其膨胀性、吸附性及层间距和内部结构都发生了不同的变化,所以处理废水的效果也就不同。染料、染色废水的治理对于减少水体环境污染十分重要,因此探索和开发新型环保功能材料,对保护环境意义重大。由于酸化和柱撑改性法的特点是生产速度快、成本较低,工业上较容易实现,因此将在废水处理方面具有非常广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 曾秀琼. 无机-有机膨润土对活性艳红染料废水的处理[J]. 环境科学与技术, 2000(3): 30-32.
- [2] 冀静平, 祝万鹏, 孙欣. 膨润土的改性及对染料废水的处理研究[J]. 中国给水排水, 1998, 14(4): 7-9.
- [3] 曹明礼. 蒙脱石层间化合物的制备及其应用前景[J]. 材料导报, 2001, 15(4): 30-32.

(收稿日期 2005-09-17 编辑 高渭文)

(上接第76页)

3 结 论

a. 常规水处理工艺,对DCAA有较为明显的去除效果,去除率在15%以上,而对TCAA没有明显去除效果,但总体而言,其对HAAs有10%左右的去除率。

b. 预氯化对HAAs的产生起主导性作用,该阶段产生的HAAs占整个氯化过程产生HAAs的60%以上,常规工艺有必要从预氧化工艺着手加以改进,来控制HAAs的产生量。

c. 水体中只检测到DCAA和TCAA,其中TCAA所占比例较大,为52%~90%。

d. 各采样点水体中HAAs的浓度均没有超过美国EPA所订标准,同时也低于我国所提出的建议值,但由于HAAs的强致癌性,其浓度控制仍需引起高度重视。

参考文献:

- [1] COWMAN G, SINGER P. Effect of bromide ion on haloacetic acids speciation resulting from chlorination and chloramination

of aquatic humic substances[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(1): 16-24.

- [2] REIMAANN S, GROB K, FRANK H. Chloroacetic acids in rainwater[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(7): 2340-2344.
- [3] 张晓建, 李爽. 消毒副产物总致癌风险的首要指标参数——卤乙酸[J]. 给水排水, 2000, 26(8): 1-6.
- [4] MORRIS R, AUDET A, Angeliko I. Chlorination, chlorination by-products, and cancer: a meta-analysis[J]. Public Health, 1992, 82: 955-963.
- [5] BETHANY M, TIMOTHY M, RAYMOND M. Biodegradation of haloacetic acids by bacterial enrichment cultures. Chemosphere, 2003, 55(11): 915-925.
- [6] DOJLIDO J, EDWARD Zbiec Swietlik. Formation of haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw waterworks (Poland) [J]. Water Research, 1999, 33(14): 3111-3118.
- [7] FREDERICK W. D-DBP rule to set tight standards[J]. AWWA, 1993, 85(11): 22-30.
- [8] ABDUL G, RADWAN A, JAVEED M. Haloacetic acids (HAAs) formation in desalination processes from disinfectants [J]. Desalination, 2000, 129(3): 261-271.

(收稿日期 2005-09-30 编辑 舒建)