

城市污水厂尾水氯消毒及其余氯控制技术

王荣生¹ 黄翔峰² 谢浩¹ 史妍² 朱环² 吴志超²

(¹上海城市排水市南运营有限公司, 上海 201203)

(²同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 论述了城市污水消毒处理的必要性。预见在相当长一段时间内氯消毒将是我国城市污水消毒处理的重要方法。阐明了氯在杀死细菌的同时产生具有三致作用的消毒副产物,并且在尾水排入水体后,余氯会对水体生物体产生持续的毒性影响,为保护水生生物,需在氯化消毒后加以脱氯。对各种脱氯药剂进行分析,并指出氯化—脱氯工艺的不足,提出对于我国城市污水厂消毒工艺的建议。

关键词 污水消毒 氯消毒 余氯 毒性 脱氯

1 城市污水消毒处理的必要性与常用消毒方法

根据世界卫生组织 1996 年统计,在印度、孟加拉、巴西、秘鲁等第三世界国家的偏远地区,每天有非常多的婴儿或儿童死于通过水体传染的伤寒、霍乱、肝炎、肠胃炎等疾病^[1]。废水中含有数量庞大、种类繁多的微生物群,这些微生物有些是无害的,但相当部分是致病菌。人们所关心的生活污水中的生物体包括肠道细菌、病毒以及原生动物胞囊等。城市污水经二级处理后,水质已经改善,细菌含量也大幅度减少,但细菌的绝对数量仍很可观,并存在有病原菌的可能,必须在去除掉这些微生物以后,才可以安全地排入水

体或循环再用。仅经二级处理的生活污水对城市水体造成的影响引起了人们对健康和安全隐患的更多关注。消毒是灭活这些致病生物体的基本方法之一。

污水消毒的方式有氯消毒、二氧化氯消毒、臭氧、紫外线辐射等^[2,4]。选择适当的消毒剂的标准为:

- (1) 在正常操作条件下具有渗入并破坏传染性微生物的能力;
- (2) 安全可靠,便于处理、储存、运输;
- (3) 消毒后不存留有毒性和致畸性或致癌化合物;
- (4) 投资可行且运行维护费用低。

表 1 给出了几种常用消毒方法的优缺点比较。

1998 年对北美洲 20 000 座城市污水处理厂进

表 1 常用消毒方法的比较^[5]

消毒方法	主要优点	主要缺点
氯	价格便宜,药剂易得,技术成熟,工艺简单,投量准确,有后续消毒作用,不需要庞大的设备	对某些病毒、芽孢无效,残毒,产生臭味,产生消毒副产物(DBPs, Disinfection Byproducts),腐蚀性强
二氧化氯	杀菌效果好,不产生有害 DBPs,有除臭、氧化、漂白和脱色效果,投放简单、方便,不受 pH 影响	二氧化氯具有爆炸性、剧烈的腐蚀性,必须在现场制备,立即使用;制备含氯低的二氧化氯较复杂,其成本较其它消毒方法高
臭氧	接触时间短,除色、除臭效果好,可氧化铁、锰等物质,现场发生,使水中溶解氧增加,无毒,不受 pH 影响	投资大、费用较氯消毒高;水中 O ₃ 不稳定,控制和检测 O ₃ 均需一定的技术
紫外线	快速,无需化学药剂,不产生有毒物质,操作安全简单,运行、管理、劳务和维修费用低	消毒后水中无持续杀菌作用,每支灯管处理水量有限,且需定期清洗更换,成本也较高

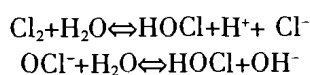
行的调查表明,接近60%的污水处理厂使用氯消毒,24%采用氯消毒并后续脱除余氯的操作方式,15%用紫外线消毒,仅有1%~2%用臭氧消毒工艺^[9]。可见,城市污水处理厂尾水消毒方法中,由于氯消毒历史最为悠久,且效果可靠、价格便宜而至今仍得到广泛应用。

我国在80年代建设的城市污水处理厂,大都有加氯消毒设施,包括加氯机、氯库、混合接触池等,但大都闲置,未得到充分利用。其主要原因为,我国的《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)对城市污水二级处理厂出水水质中的大肠菌群数及余氯量未作规定,仅对医院、兽医院等医疗机构含病原体污水的处理出水中大肠菌群数及余氯量作了明确要求。目前,国内有关城市污水处理厂尾水消毒技术的研究开展的不多。但可以预见,随着国民经济的不断发展和人民生活水平的不断提高,为了保护城市水环境,对城市污水处理厂尾水消毒的要求将越来越高。且在相当长的一段时间内,由于氯消毒效果可靠、价格便宜,还将是尾水消毒最重要的方法。

2 氯消毒技术与余氯的毒性

2.1 污水氯消毒的原理

向水中加入液氯或者次氯酸盐(如NaClO)溶液消毒时,在水中发生如下反应:



HOCl、OCl⁻之和称作有效自由氯,其中以HOCl消毒效果最好。排入水体时,氯会和水中的氨氮、有机氮反应生成消毒效果较差的无机氯胺和有机氯胺,称作化合氯。总余氯是指有效自由氯和有效化合氯之和。

氯的消毒效果受接触时间、投加量、水质(含氮化合物浓度、SS浓度)、温度、pH、以及控制系统的影响^[7]。

2.2 余氯的毒性

氯对致病微生物有很强的灭活作用,因而被广泛用于许多污水处理厂。然而,在氯化消毒杀灭水中病原微生物的同时,氯与水中的有机物反应,产生有诱变致癌作用的DBPs如三卤甲烷(THMs)等,THMs长期存在于水体,对人类和水生生物产生长期毒性影响^[9,10]。关于饮用水氯消毒副产物毒性的研究,国内外已有大量报道^[6,11],污水消毒后的尾水排入水体或作为回用水时,虽然因为水质与饮用水有

所不同,但所形成的消毒副产物对水体造成的潜在危害也是很大的。

尾水氯消毒后,将含有一定浓度的余氯,直接排入水体,无论是化合性或游离性余氯都将对鱼类或水生生物造成毒性影响。研究表明^[12],由于鱼类不同,对氯的敏感性也不一样,一般是在0.1~0.001 mg/L之间。水中余氯量只有0.014~0.029 mg/L时,金鱼接触96 h后,就会有50%死亡。水生无脊椎动物对氯的耐受力不如鱼类那么大,96 h的半致死量一般是0.1 mg/L。大型水蚤耐氯的繁殖限度为0.005 mg/L,当氯达到0.014 mg/L时即行死亡。当水中余氯为0.65~10.1 mg/L时,藻类只与其接触5~10 min(立即脱氯),其生长就会受到明显抑制。当水中余氯大于0.45 mg/L,浮游水生植物仅接触几秒钟也会使其长时间受到抑制。可见氯对水生动植物的影响很大。根据美国国家环保局(USEPA)规定,尾水排入的水体中总余氯的标准为小于0.011 mg/L(以Cl₂计)^[13]。

3 余氯的控制——脱氯技术进展

为了保护水中生物体免受消毒尾水中余氯的毒性影响,必须对排入水体的尾水余氯量进行严格控制,为满足美国国家环保局对尾水余氯的标准,美国许多污水处理厂安装了脱氯设施。

脱氯工艺将氯化消毒后废水中的总余氯去除,使尾水中余氯和消毒副产物的潜在毒性最小。典型的脱氯工艺是添加过量的二氧化硫等还原性药剂(如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠、焦亚硫酸钠)。另外,活性炭也是一种较好的脱氯剂。几种常用脱氯剂的比较见表2。

通常认为,脱氯反应是瞬时发生的,因而水中不会再有余氯。然而有研究表明,亚硫酸盐的脱氯反应是分两步进行的:90%的氯在与亚硫酸盐接触的前2 min内被去除,另外10%的脱氯反应速度缓慢,反应常数大约为0.026 min⁻¹^[3]。George R. Helz等人对两所污水厂的试验表明,含四价硫元素[S(IV)]的药剂的脱氯工艺去除了87%~98%的余氯,但其余2%~13%的余氯不仅减少得极为缓慢,也大大超出了USEPA的标准。由动力学依据推断,组成这些抗S(IV)的余氯的成分可能是被氯化的有机氯胺,它们具有很强的憎水性,对接纳水体的生物体十分有害^[14]。因为脱氯药剂对标准检测方法的干扰,过去人

脱氯药剂	反应方程式	药剂剂量 (质量比)	说明	应用情况
二氧化硫 (SO ₂)	SO ₂ +Cl ₂ +H ₂ O=2HCl+H ₂ SO ₄	0.90	二氧化硫气体有毒,使用中应注意安全	在美国作为主要的脱氯剂得到应用
亚硫酸钠 (Na ₂ SO ₃)	Na ₂ SO ₃ +Cl ₂ +H ₂ O=2HCl+Na ₂ SO ₄	1.77	脱氯后过量的药剂排入水体后,消耗溶解氧,造成水体缺氧	在美国应用于生产
亚硫酸氢钠 (NaHSO ₃)	NaHSO ₃ +Cl ₂ +H ₂ O=2HCl+NaHSO ₄	1.46		
硫代硫酸钠 (Na ₂ S ₂ O ₃)	Na ₂ S ₂ O ₃ +4Cl ₂ +5H ₂ O=8HCl+2NaHSO ₄	0.56	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O 比 Na ₂ S ₂ O ₃ 在水中溶解更快、较为便宜	在温哥华地区广泛使用
活性炭	C+2Cl ₂ +2H ₂ O=4HCl+CO ₂	0.085	工艺造价昂贵,仅在出水要求很高时使用	医院污水消毒中有采用

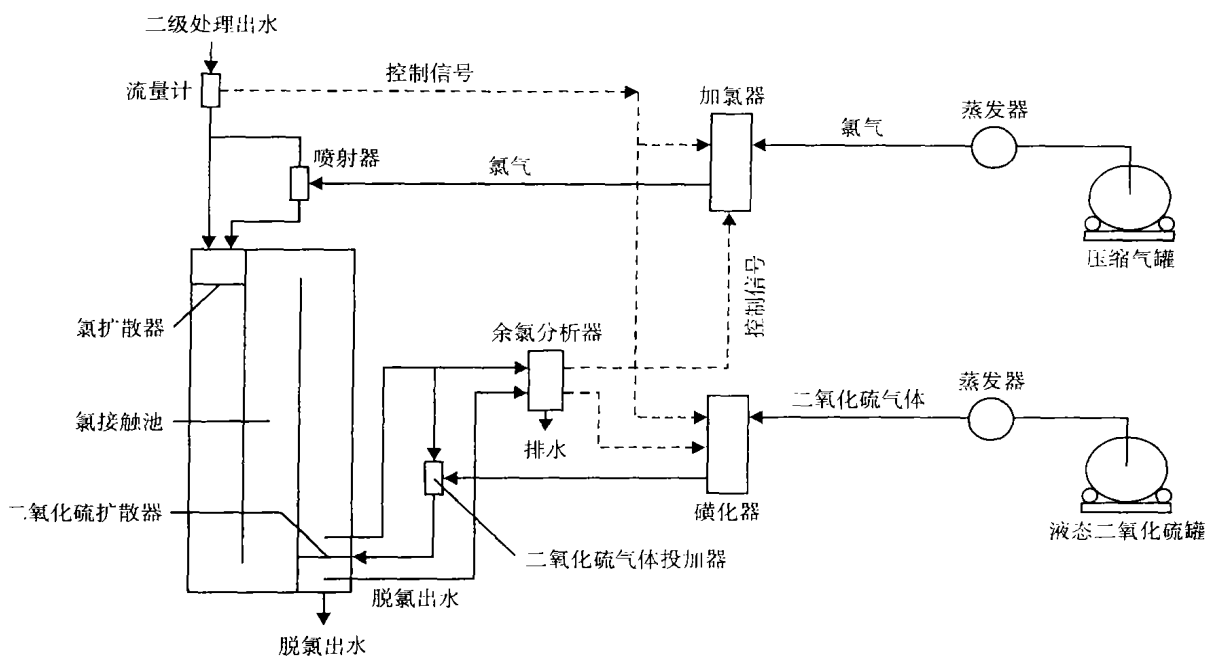


图1 氯消毒/脱氯工艺控制系统流程

们一直忽略了这些抗 S(IV) 的余氯^[13]。有机氯胺的存在,不仅使消毒效果变差^[15],还影响了脱氯过程的进行,使得脱氯效果无法达到预期目的。因此,国外很多学者开展了关于控制尾水中有机氯胺含量和脱氯机理的深入研究^[7,14,15]。

美国国家环保局从 1990 年开始要求城市污水处理厂在残留余氯方面达到以下标准:氯消毒池末端和脱氯后氯的残留量要分别达到 1.00 mg/L 以上和 0.10 mg/L 以下。由于脱氯过程脱氯剂的投加量与污水的流量和余氯量密切相关,为达到这一目标需要进行以下操作:

- (1) 测定污水流量和氯消毒池末端残留余氯;
- (2) 计算出所需次氯酸钠(或液氯)的投加量,

以满足氯消毒池末端所要求的余氯量;

(3) 计算出所需还原剂(SO₂等)的投加量,以满足脱氯池末端对余氯量的要求;

(4) 进行次氯酸钠和还原剂的投加;

(5) 尽可能快的重复上述步骤。

为了节省化学药剂的投加量并使过程控制条件的最优化,在氯消毒/脱氯过程中采用自动控制系统正逐渐受到重视。图1是美国国家环保局提出的氯气作为消毒剂 and 二氧化硫作为脱氯剂的典型工艺控制系统流程图。

目前,国内关于尾水脱氯技术的研究和应用很少,需要进一步加大研究力度。

4 结束语

城市污水处理厂尾水中的致病微生物严重威胁着人类的健康,城市污水二级处理出水消毒势在必行。将于2003年7月1日起执行的我国《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)规定城市污水处理厂出水的粪大肠菌群数的排放标准为 10^4 个/L(二级标准)。氯消毒效果可靠,价格便宜,在相当长的一段时间内,我国城市污水处理厂将采用这种消毒方法。氯消毒产生的副产物对水生环境产生长期的毒性影响,为了保护水生生物,必须对消毒尾水进行脱氯处理。我国应尽早建立起一套完整的对城市污水二级处理厂出水水质的细菌总数及余氯量的标准体系,通过法律法规的要求,使污水处理厂出水水质得以保障。关于脱氯处理的手段、动力学研究、工艺控制研究有待进一步开展。

5 参考文献

- [1] WHO. World water project. World Health Organization, 1996
- [2] USEPA. Wastewater Technology Fact Sheet Chlorine Disinfection. USEPA, 1999, 832-F-99-062
- [3] V Lazarova, P Savoye, M L Janex, et al. Advanced Wastewater Disinfection Technologies: State of the Art and Perspectives. Water Science Technology. 1999, 40(4-5): 203-213
- [4] Tracy Drake. Alternatives to Chlorination Sought for Wastewater Disinfection. Water Engineering & Management, 1995, 142(5): 11
- [5] Douglas Reed. Selecting Alternatives Chlorine. Pollution Engineering. 1998, 30(9): 48-51
- [6] 陈尧,王向东. 紫外线消毒技术在污水处理中的应用. 重庆环境科学, 2001, 23(3): 49-51
- [7] Manar K. Fayyad, Ahmad M. Al-Sheikh. Determination of N-Chloramines in As-Samra Chlorinated Wastewater and Their Effect on the Disinfection Process. Water Research, 2001, 35(5): 1304-1310
- [8] B Jiménez, A Chávez, C Hernández. Alternative Treatment for Wastewater Destined for Agricultural Use. Water Science Technology, 1999, 40(4-5): 355-362
- [9] Ernest R Blatchley III, Bruce A Hunt, Ravikrishna Duggirala, et al. Effects of Disinfectants on Wastewater Effluent Toxicity. Water Research. 1997, 31(7): 1581-1558
- [10] James R karr, Roy C Heidinger, Eileen Hi Helmer. Effects of Chlorine and Ammonia from Wastewater Treatment Facilities on Biotic Integrity. Journal WPCF. 1985, 57(9): 912-915
- [11] William H G, Julian B A, Richard J B, et al. Determining Health Risks Associated with Disinfectants and Disinfection By-products. Research Needs. Journal AWWA. 1993, (3): 53-56
- [12] Brungs W. Effects of Residual Chlorine on Aquatic Life. Journal WPCF. 1973, 45(10): 2180-2189
- [13] William A M, James S J, George R H. Detection of Sewage Organic Chlorination Products that are Resistant to Dechlorination with Sulfite. Environmental Science Technology. 1998, 32: 3640-3645
- [14] Helz R G, Nweke C A. Incompleteness of Wastewater Dechlorination. Environmental Science Technology. 1995, 29: 1018-1022
- [15] Roy L Wolfe. Interference in the Bactericidal properties of Inorganic Chloramines by Organic Nitrogen Compounds. Environmental Science Technology. 1985, 19: 1192-1195
- [16] 曹瑞钰. 氯消毒机理、危害及脱氯. 中国给水排水, 1995, 11(4): 36-39
- [17] USEPA. Wastewater Technology Fact Sheet Dechlorine. USEPA, 2000, 832-F-00-022

Technique Development on the Control of the Toxicity of the Residual Chlorine from Wastewater Disinfection

Wang Rongsheng Huang Xiangfeng Xie Hao Shi Yan Zhu Huan Wu Zhichao

Abstract This paper discussed the necessity of wastewater disinfection. It fingered that chlorine will be the most important disinfectant for a long time. But disinfection byproducts (DBPs) can be produced while chlorine inactivate the bacteria and the residual chlorine will be toxic to the aquatic microorganism persistently, so the dechlorination is necessary after chlorination. According to the analysis of several dechlorination reagents, the imperfection of dechlorination technology is presented. Furthermore it gave some advice on the wastewater disinfection in China.

Key words wastewater disinfection chlorination residual chlorine toxicity dechlorination