



过氧乙酸污水消毒的中试研究

徐 垚,陈家斌,刘统才,纪睿成,徐 悦,张亚雷,周雪飞

(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] 消毒是污水处理的重要保障环节之一,但传统氯消毒工艺存在产生有害消毒副产物的潜在风险。首次采用新型消毒剂过氧乙酸(PAA)对我国市政污水处理厂出水进行消毒中试研究,考察了PAA在不同投加浓度和接触时间下的消毒效率及其对出水水质、消毒副产物的影响。结果表明,PAA可在较低投加量下获得较好的消毒效果,且投加量越大,接触时间越长,消毒效果越好;当PAA投加质量浓度为4 mg/L、接触时间为10 min时,其对粪大肠杆菌的对数灭活率达到3.20(即>99.9%)。虽然PAA消毒会对出水水质(COD、NH₃-N和TOC)产生轻微扰动,但并不影响出水水质达标。与传统NaClO消毒工艺相比,PAA用于污水消毒的过程中不会产生三卤甲烷(THMs)以及卤乙酸(HAAs)消毒副产物。

[关键词] 过氧乙酸;消毒;粪大肠杆菌;消毒副产物

[中图分类号] TU992;X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)10-0071-06

Investigation on disinfection efficiency of peracetic acid at a pilot scale

XU Yao, CHEN Jiabin, LIU Tongcai, JI Ruicheng, XU Yue, ZHANG Yalei, ZHOU Xuefei

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

Abstract: Disinfection is one of the important guarantee links for sewage treatment, but the traditional chlorine disinfection process has the potential risk of producing harmful disinfection by-products. A new type of disinfectant, peracetic acid (PAA) was used to conduct a pilot study on disinfection of the effluent of a municipal sewage treatment plant in China, and the disinfection efficiency of PAA under different dosage concentrations and contact time, and its influence on the quality of the effluent and the generation of disinfection by-products were investigated. The results showed that PAA could obtain a good disinfection efficiency at a low dosage, and the disinfection efficiency increased with the increasing dosage of PAA and the longer contact time. When the dosage of PAA was 4 mg/L, and the contact time was 10 minutes, its logarithmic inactivation rate of fecal *E. coli* could reach 3.20 (the removal rate greater than 99.9%). Although PAA disinfection caused slight fluctuations in the effluent quality (COD, NH₃-N and TOC), the effluent quality could still meet the standard. Compared with the traditional NaClO disinfection process, the PAA disinfection did not form disinfection by-products of trihalomethane (THMs) and haloacetic acid (HAAs).

Key words: peracetic acid; disinfection; fecal escherichia coli; disinfection by-products

消毒是污水处理中至关重要的一环,是保障再生水安全的必要环节^[1]。氯消毒自20世纪开始就成为常用的水处理消毒技术^[2-3],但氯消毒过程中会生成多种有害副产物,对人类健康构成潜在威胁^[4-6]。

过氧乙酸(PAA)是替代氯消毒的新型消毒剂,消毒过程中产生的有害副产物较少,被国际水协(IWA)认定是最具潜力的消毒剂之一^[7-11]。目前,PAA消毒

已经大规模使用,被意大利等欧洲国家广泛应用于污水消毒^[12]。1985年,PAA被美国环保局(EPA)注册为杀菌剂,适用于室内硬物表面的杀菌消毒。美国EPA于1999年和2012年先后发布报告称PAA可用于合流污水溢流及污水的消毒,美国污水厂随后也逐渐开始将PAA用于污水消毒^[11,13-14]。

目前,我国污水厂还没有采用PAA进行出水消毒

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2019YFD1100200);上海市青年科技启明星计划项目(20QC1401200)

的工程实践。由于不同国家污水水质的差异较大, PAA 是否同样适用于我国污水厂二级出水消毒尚未可知。因此, 本研究首次对国内市政污水厂二级出水进行消毒中试实验, 并与该污水厂采用的次氯酸钠消毒工艺进行比较, 分析二者对粪大肠杆菌的消毒效率、出水水质以及消毒副产物的影响, 以期 PAA 污水消毒技术在我国的推广应用奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

氨氮标准液 (GSB 05-1145-2000, 500 mg/L); 酒石酸钾钠、氢氧化钠, 均为分析纯, 购于国药集团; 纳氏试剂, 购于天津基准化学试剂有限公司; COD 消解试剂, 购于哈希上海有限公司; PAA, 购自上海神鹰康星化工有限公司, 密度为 1.053 kg/L, 有效质量分数为 15%。

1.2 试验水样

中试试验在苏州市某城镇生活污水处理厂进行, 试验周期为 5 个月, 装置示意图见图 1。

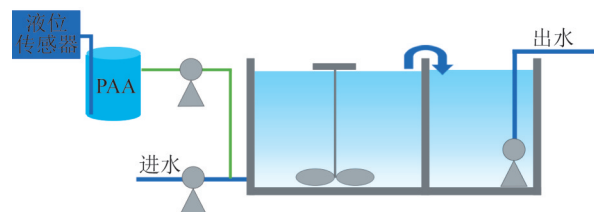


图 1 中试装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of pilot plant

该污水厂设计规模为 1.2 万 t/d, 实际处理水量为 1 万 t/d, 主体生物工艺采用 AAO, 出水采用 NaClO 消毒, 工艺流程见图 2。本研究消毒对象为纤维转盘滤池出水, 中试规模 100 t/d, 出水水质见表 1。

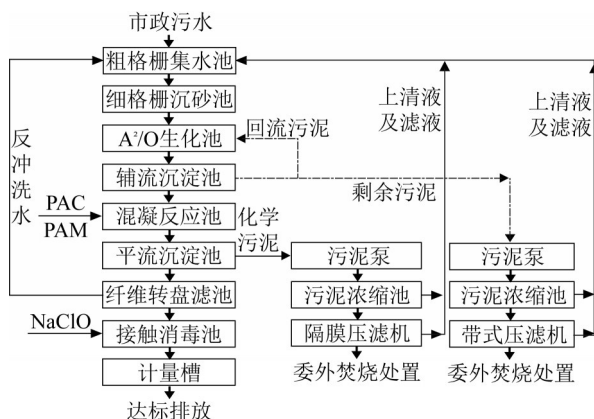


图 2 污水厂处理工艺

Fig. 2 Wastewater treatment process in WWTP

表 1 污水厂纤维转盘滤池出水水质

Table 1 Effluent quality of the fiber rotary disc filter of WWTP

水质指标	数值	水质指标	数值
pH	6.32~7.28	氨氮/(mg·L ⁻¹)	0.082~1.022
色度/倍	12.0~17.0	总氮/(mg·L ⁻¹)	4.12~12.65
SS/(mg·L ⁻¹)	3.00~8.00	总磷/(mg·L ⁻¹)	0.13~0.32
COD/(mg·L ⁻¹)	2~19	粪大肠杆菌/(CFU·L ⁻¹)	1.2×10 ⁵ ~4.5×10 ⁵

1.3 中试消毒试验

(1) 考察不同 PAA 投加浓度对消毒效率的影响, 通过调节计量泵控制 PAA 投加质量浓度依次为 2、4、6、8、10 mg/L, 消毒接触时间控制为 10 min, 各投加浓度稳定运行 24 h。

(2) 研究不同接触时间对消毒效率的影响, 通过调节进水量控制接触时间分别为 5、10、15 min, PAA 投加质量浓度控制在 4 mg/L, 各接触时间稳定运行 24 h。

(3) 基于前 2 组实验的运行条件, 分别控制 PAA 投加质量浓度为 4 mg/L、消毒接触时间为 10 min。在该工况下连续运行 5 个月, 对 PAA 中试装置出水以及污水厂氯消毒段出水进行连续监测, 监测内容包括 2 种消毒技术消毒前后 COD、TOC、氨氮、粪大肠杆菌和消毒副产物的变化情况。

1.4 分析及消毒效果评价方法

COD 使用哈希 COD 快速测定仪、TOC 采用哈希 TOC 分析仪、氨氮利用紫外可见分光光度计 (哈希 DR 6000) 测定。主要消毒副产物卤乙酸 (HAAs) 和三卤甲烷 (THMs) 采用气相色谱法测定, 具体步骤参考文献 [5]。粪大肠杆菌数采用滤膜法测定: 取一定量水样, 经 0.45 μm 微孔滤膜抽滤后, 细菌被截留在滤膜上, 将该滤膜贴于 M-FC 培养基上, 在 44.5 °C 培养箱中培养 24 h 后计数, 每个样品做 3 个稀释倍数, 每个稀释倍数做 3 个平行样。粪大肠杆菌对数灭活率的计算见式 (1)。

$$\text{粪大肠杆菌对数灭活率} = \lg(N_0/N) \quad (1)$$

式中: N_0 ——PAA 消毒前的粪大肠杆菌数;

N ——PAA 消毒后存活的粪大肠杆菌数。

2 结果与讨论

2.1 PAA 的消毒效率研究

2.1.1 PAA 投加浓度对消毒效率的影响

为考察 PAA 投加浓度对污水消毒效率的影响, 设定接触时间为 10 min, 改变 PAA 投加质量浓度分

别为2、4、6、8、10 mg/L,出水粪大肠菌数及对数灭活率的变化见图3。

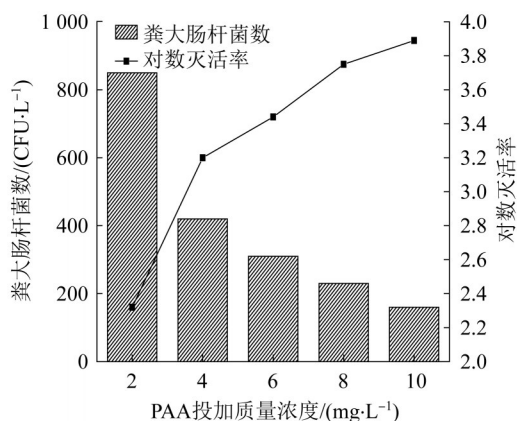


图3 PAA投加量对消毒效率的影响

Fig. 3 Influence of PAA dosage on disinfection efficiency

从图3可以看出,当PAA质量浓度由2 mg/L增加到10 mg/L时,出水中粪大肠杆菌数明显降低。当PAA投加质量浓度为2 mg/L时,出水粪大肠杆菌数就可以满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中一级A标准(粪大肠杆菌<1 000 CFU/L)。当PAA投加质量浓度分别为2、4、6、8、10 mg/L时,出水粪大肠杆菌的对数灭活率依次为2.32、3.20、3.44、3.75和3.89,说明PAA在投加质量浓度>4 mg/L下就有较好的消毒效率,对粪大肠杆菌的对数灭活率>3(即>99.9%)。PAA消毒过程中的分解产物主要是过氧化氢、氧气、水和乙酸。PAA的灭菌机理主要是通过氧化病毒外壳上的还原性基团[如巯基(—SH)、二硫键(S—S)]以及双键等使蛋白质变性凝固,进而破坏生物膜的选择透过功能,使PAA更容易进入病毒内部与核酸物质反应,从而致死病原微生物^[10,14-17]。

2.1.2 PAA接触时间对消毒效率的影响

为了考察PAA接触时间对污水消毒效率的影响,设定PAA的投加质量浓度为4 mg/L,改变接触时间分别为5、10、15 min,出水粪大肠菌数及对数灭活率的变化见图4。

由图4可知,当PAA投加质量浓度为4 mg/L时,消毒接触时间为5、10、15 min均可以将出水中粪大肠杆菌有效减少至1 000 CFU/L以下,满足GB 18918—2002中一级A标准。同时,随着接触时间增长,对数灭活率明显增加。此外,与传统氯消毒工艺相比,PAA消毒仅需要氯消毒工艺设计接触时间

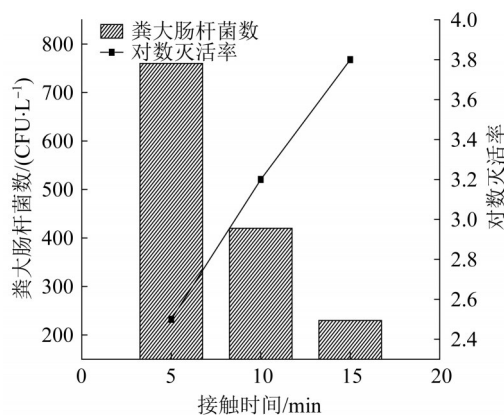


图4 PAA接触时间对消毒效率的影响

Fig. 4 Influence of PAA contact time on disinfection efficiency

(30 min)的1/3就可以达到99.9%以上的粪大肠杆菌灭活率。接触时间的大幅缩短无疑会较大程度地减少消毒单元土建占地面积和投资成本。

2.1.3 PAA与NaClO消毒效率对比

控制PAA投加质量浓度为4 mg/L、消毒接触时间为10 min,在该工况下连续运行5个月。连续监测PAA中试装置及污水厂氯消毒工艺(有效氯投加质量浓度6 mg/L,接触时间30 min)出水,粪大肠杆菌数的变化情况见图5。

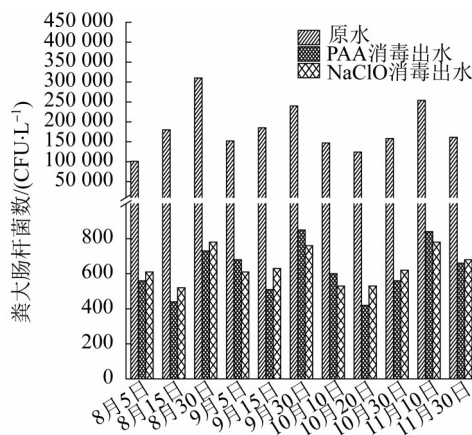


图5 PAA与NaClO消毒效率对比

Fig. 5 Comparison of disinfection efficiency between PAA and NaClO

由图5可知,当PAA投加质量浓度为4 mg/L、消毒接触时间为10 min时,PAA的消毒效果与NaClO有效氯投加质量浓度为6 mg/L、接触时间为30 min时的消毒效果无明显差异。通过计算可知,此工况下PAA的CT值为40 mg·min/L,仅为NaClO的22.22%。CT值作为消毒剂消毒能力的判断指标,

CT值越低表明PAA消毒效果越好。

2.2 PAA消毒对水质的影响

控制PAA投加质量浓度为4 mg/L、消毒接触时间为10 min,在该工况下连续运行5个月。对PAA

中试装置及污水厂氯消毒工艺(有效氯投加质量浓度6 mg/L、接触时间30 min)出水进行连续监测。监测内容包括消毒前后常规水质指标COD、TOC和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的变化情况,结果见图6。

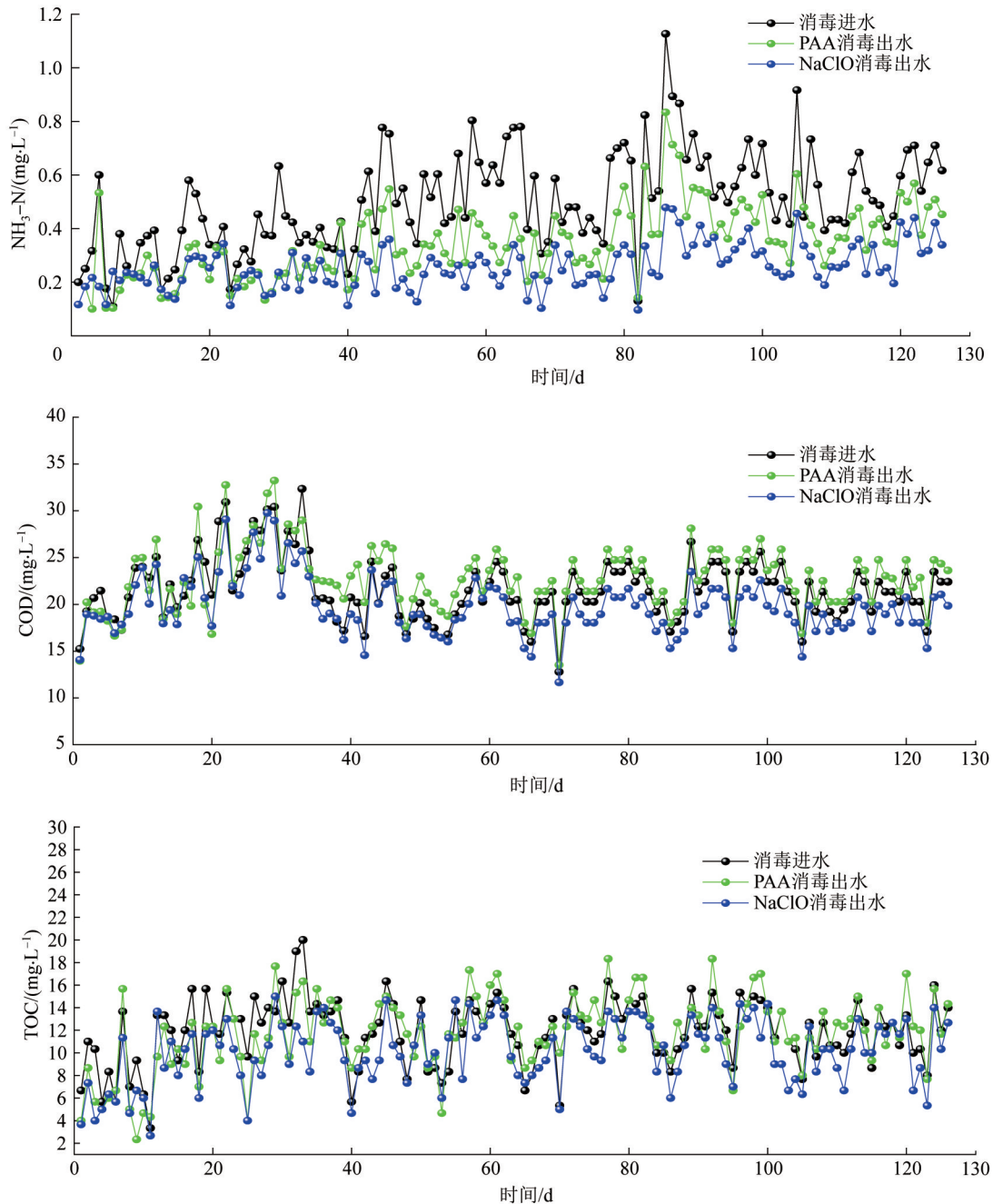


图6 PAA消毒对出水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、COD和TOC的影响

Fig. 6 Influence of PAA disinfection on $\text{NH}_3\text{-N}$, COD and TOC in effluent of WWTP

有研究表明,由于PAA分解过程中持续产生氧气,污水 BOD_5 测试结果不准确,因此多采用TOC的变化代替该指标^[15]。如图6所示,总体看来,PAA和

NaClO消毒均对出水氨氮有一定的去除作用,其中NaClO对氨氮的去除作用稍强于PAA,具体表现为整个监测周期内NaClO对出水氨氮的平均去除率为

44.8%,而PAA为30.1%;原因是NaClO加入废水后,其分解产物HClO能与氨氮反应生成氯胺^[18-19]。PAA消毒会对出水水质产生一定的影响,具体表现为COD和TOC存在小幅增加的风险。本试验采用的PAA溶液为混合液,包含PAA及乙酸等有机物,PAA与乙酸的质量比大约为1:1.5,即4 mg/L PAA约含有6 mg/L的乙酸背景;再考虑PAA的主要分解产物也为乙酸,最终出水中约含有10 mg/L乙酸。但是,结合PAA投加质量浓度较低以及GB 18918—2002中一级A标准中COD应低于50 mg/L的要求来看,PAA用于城市污水厂消毒是可行的。以本研究为例,从监测数据来看,当PAA投加质量浓度为4 mg/L时,PAA消毒对出水COD的影响在4 mg/L以内。这主要是由于强氧化性的PAA在消毒过程中也会氧化水中其他有机物,从而抵消一部分自身对出水COD和TOC增量的贡献。

2.3 PAA与NaClO消毒副产物的对比

三卤甲烷(THMs)以及卤乙酸(HAAs)是传统氯消毒最主要的2类消毒副产物^[20]。污水中的消毒副产物绝大部分是由污水中残留有机物在预氯化或消毒过程中与消毒剂反应生成^[21-22]。PAA和NaClO技术消毒前后出水中HAAs和THMs的变化见图7。

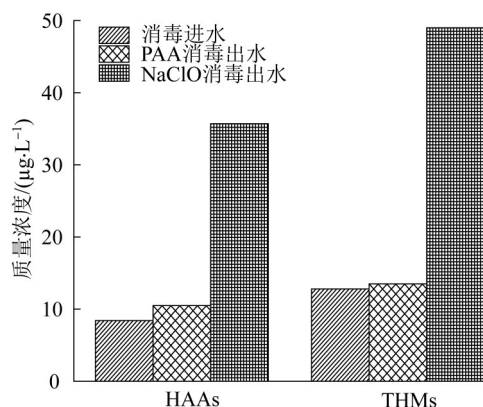


图7 PAA和NaClO的消毒副产物变化

Fig. 7 Changes of PAA and NaClO disinfection by-products

从图7可以看出,传统NaClO消毒会明显增加HAAs和THMs的质量浓度,其中HAAs由8.4 μg/L增加到35.7 μg/L,THMs由12.8 μg/L增加到49.0 μg/L。这与成嘉蕾^[20]的研究结果是一致的。氯消毒副产物是氯的活性基团与污水中溶解性有机物发生取代或加成反应的产物,而PAA消毒过程中的主要分解产

物为乙酸和水。通过对比发现,PAA消毒对出水中HAAs和THMs质量浓度的影响较小,说明PAA消毒过程基本不会产生HAAs和THMs,对水质安全具有更好的保障。

3 结论

PAA对污水厂出水消毒具有较优的效果,在较低投加量下即可获得较好的消毒效果,且投加量越大、接触时间越长,消毒效果越好。当PAA投加质量浓度为4 mg/L、消毒接触时间为10 min时,PAA对粪大肠杆菌的对数灭活率可达到3.20,即去除率大于99.9%。虽然PAA消毒会造成出水水质(COD、NH₄⁺-N和TOC)轻微波动,但仍远远优于GB 18918—2002一级A排放标准。同时,与传统NaClO消毒工艺相比,PAA消毒不会产生THMs和HAAs等消毒副产物。

参考文献

- [1] 程春燕,李海北,梁永兵,等. ClO₂消毒工艺对污水处理厂出水超级耐药基因的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(4): 1939-1945.
CHENG Chunyan, LI Haibei, LIANG Yongbing, et al. Effects of chlorine dioxide disinfection on the profile of the super antibiotic resistance genes in a wastewater treatment plant [J]. Environmental Science, 2021, 42(4): 1939-1945.
- [2] RAGAZZO P, CHIUCCHINI N, PICCOLO V, et al. Wastewater disinfection: Long-term laboratory and full-scale studies on peracetic acid in comparison with peracetic acid and chlorine [J]. Water Research, 2020, 184: 116169.
- [3] 楚文海,沈杰,栾鑫森,等. 疫情防控期间污水处理厂强化消毒下的水环境次生风险实证研究[J]. 给水排水, 2020, 56(6): 1-5.
CHU Wenhai, SHEN Jie, LUAN Xinshen, et al. Study on secondary risk of water environment under enhanced disinfection of wastewater treatment plant during epidemic prevention and control [J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 56(6): 1-5.
- [4] 吴飞. 次氯酸钠投加方式对污水处理消毒及氨氮去除的影响[J]. 生物化工, 2020, 6(2): 17-19.
WU Fei. Effect of different sodium hypochlorite dosing modes on disinfection and ammonia nitrogen removal of sewage treatment [J]. Biological Chemical Engineering, 2020, 6(2): 17-19.
- [5] 白洋,韩芸,刘超超,等. 污水再生消毒中三卤甲烷生成影响因素及预测模型[J]. 中国给水排水, 2019, 35(21): 81-85.
BAI Yang, HAN Yun, LIU Chaochao, et al. Influence factors and prediction model of trihalomethane formation during disinfection of reclaimed water [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(21): 81-85.
- [6] CREBELL R, CONTI L, MONARCA S, et al. Genotoxicity of the disinfection by-products resulting from peracetic acid- or hypochlorite-

- disinfected sewage wastewater[J]. *Water Research*, 2005, 39(6): 1105-1113.
- [7] 安瑞. 城市污水处理厂出水紫外消毒影响因素分析[J]. *给水排水*, 2016, 52(S1): 135-140.
- AN Rui. Analysis of influencing factors of ultraviolet disinfection of effluent water from municipal wastewater treatment plant[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2016, 52(S1): 135-140.
- [8] HONG Li. Global trends & challenges in water science, research and management[J]. *Water Intelligence Online*, 2018, 17: 9781780408378.
- [9] 郭美婷, 胡洪营, 李莉. 污水紫外线消毒工艺的影响因素研究[J]. *中国环境科学*, 2007, 27(4): 534-538.
- GUO Meiting, HU Hongying, LI Li. Studies on effecting factors of UV disinfection of wastewater[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(4): 534-538.
- [10] 赵军娜, 李子富, 周琪, 等. 超声波/紫外线一体化反应器用于污水消毒的中试研究[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(11): 6185-6189.
- ZHAO Junyi, LI Zifu, ZHOU Rong, et al. Pilot-scale study of integrated ultrasonic/ultraviolet reactor for sewage disinfection[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(11): 6185-6189.
- [11] 蔡美全. 微量药物污染物在氯和紫外/过氧乙酸消毒过程中的降解与转化规律研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
- CAI Meiquan. Degradation and transformation mechanisms of PhACs during chlorination and UV/peracetic acid disinfection[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2016.
- [12] FALSANISI D, GEHR R, SANTORO D, et al. Kinetics of PAA demand and its implications on disinfection of wastewaters[J]. *Water Quality Research Journal*, 2006, 41(4): 398-409.
- [13] EPA 815-R-99-014. Alternative disinfectants and oxidants guidance manual[S].
- [14] 朱昱敏, 张亚雷, 周雪飞, 等. 过氧乙酸在污水消毒中对病毒灭活的研究进展[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(12): 45-50.
- ZHU Yumin, ZHANG Yalei, ZHOU Xuefei, et al. Research progress of peracetic acid inactivation of virus in wastewater disinfection[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(12): 45-50.
- [15] DA SILVA W P, CARLOS T D, CAVALLINI G S, et al. Peracetic acid: Structural elucidation for applications in wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2020, 168: 115143.
- [16] RACHMADI A T, KITAJIMA M, KATO T, et al. Required chlorination doses to fulfill the credit value for disinfection of enteric viruses in water: A critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(4): 2068-2077.
- [17] AZAIZEH H, LINDEN K G, BARSTOW C, et al. Constructed wetlands combined with UV disinfection systems for removal of enteric pathogens and wastewater contaminants[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 67(3): 651-657.
- [18] 何敏, 许小燕, 牛璐瑶, 等. 次氯酸钠对污水处理厂二级出水消毒效果的影响因素探讨[J]. *净水技术*, 2019, 38(1): 7-11.
- HE Min, XU Xiaoyan, NIU Luyao, et al. Investigation on influencing factors of disinfection effect of sodium hypochlorite on secondary effluent of wastewater treatment plant[J]. *Water Purification Technology*, 2019, 38(1): 7-11.
- [19] 张景丽, 顾平, 张光辉. NaClO 和 PAA 对医院污水 MBR 污泥消毒的研究[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(3): 87-91.
- ZHANG Jingli, GU Ping, ZHANG Guanghui. Sodium hypochlorite and peracetic acid for disinfection of sludge from membrane bioreactor treating hospital wastewater[J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(3): 87-91.
- [20] 成嘉蕾. 城市污水再生氯消毒过程中消毒副产物的生成及工艺控制[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
- CHENG Jialei. Disinfection by-products formation and control during chlorine disinfection in municipal wastewater reclamation process[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014.
- [21] 成嘉蕾, 韩芸, 王冬梅, 等. 城市污水再生氯消毒过程中 HAAs 生成及迁移转化[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(9): 3731-3736.
- CHENG Jialei, HAN Yun, WANG Dongmei, et al. HAAs transformation in municipal wastewater reclamation process during chlorine disinfection[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(9): 3731-3736.
- [22] 梁光, 文李敏. ClO₂ 和 Cl₂ 对城市污水再生水消毒效果的比较[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(5): 103-105.
- LIANG Guang, WEN Limin. Disinfection of reclaimed water of urban sewage with ClO₂ and Cl₂[J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(5): 103-105.
- [作者简介] 徐垚(1991—), 博士研究生。E-mail: xuyao0415@tongji.edu.cn。通讯作者: 周雪飞, 教授。E-mail: zhouxuefei@tongji.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-08-09(修改稿)