

# 高藻期控制消毒副产物及其前体物的优化工艺组合

陈超<sup>1</sup>, 张晓健<sup>1</sup>, 朱玲侠<sup>1</sup>, 何文杰<sup>2</sup>, 韩宏大<sup>2</sup>

(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:** 为实现在控制藻类的同时减少副产物生成量, 比较了预氧化 + 常规工艺、预氧化 + 常规 + 深度处理 2 类共 7 种组合工艺对消毒副产物及其前体物的去除特性. 试验结果表明, 藻类是重要的前体物, 在本试验原水中, 藻类贡献了 20% 左右的卤乙酸盐和三卤甲烷前体物. 气浮工艺是高藻期除藻的核心工艺, 同时也可以去除一部分消毒副产物前体物. 臭氧、高锰酸钾也有很好的杀藻效果和前体物去除效果. 采用臭氧或高锰酸钾预氧化 + 常规 + 臭氧-活性炭工艺的组合同时对消毒副产物及其前体物的去除效果最佳. 顺序氯化工艺比游离氯消毒减少卤乙酸盐生成量 42.0% ~ 45.9%, 减少三卤甲烷生成量 22.5% ~ 71.4%.

**关键词:** 消毒副产物; 前体物; 工艺组合; 高藻期; 深度处理

中图分类号: X52; TU991.25 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)12-2722-05

## Optimal Process Combination for Control of Disinfection By-products and Precursors During High Algae Laden Period

CHEN Chao<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-jian<sup>1</sup>, ZHU Lin-xia<sup>1</sup>, HE Wen-jie<sup>2</sup>, HAN Hong-da<sup>2</sup>

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Tianjin Waterworks Group Co. Ltd., Tianjin 300040, China)

**Abstract:** Traditional pre-chlorination process would lead to high yield of DBPs during high algae laden period. It had been compared that the efficiency of control disinfection by-products and their precursors by two classes and total 7 kinds of process combination. Algae were proven to be important DBP precursor and it contributed about 20% of HAA and THM precursor. Air floatation was key process to remove algae and it could also reduce the precursor concentration in some degree. Ozone or potassium permanganate also had good efficiency on algae removal, and precursor as well. The best process combination for DBPs and their precursor removal is pre-oxidation of ozone or potassium permanganate plus conventional process plus ozone-BAC process. Sequential chlorination can reduce 42.0% ~ 45.9% HAA yield and 22.5% ~ 71.4% THM yield of free chlorination.

**Key words:** disinfection by-products; precursor; process combination; high algae laden period; advanced treatment

以湖泊、水库为水源的自来水厂在夏秋季节会遭遇藻类高发带来的处理困难问题, 高浓度藻类会导致有机物浓度增加, 降低混凝效果, 穿透滤池进入用户水龙头, 产生异嗅异味, 特别是微囊藻等蓝藻会分泌具有高毒性的藻毒素, 严重影响供水水质. 为了控制藻类高发给水处理带来的困难, 供水行业常采取在混合池甚至取水口处投加高浓度游离氯进行预杀藻, 但是这又会导致三卤甲烷、卤乙酸等消毒副产物的大量产生, 带来二次污染. 因此, 如何在控制藻类的同时降低副产物的生成量是国内外供水企业在高藻期运行的难题<sup>[1]</sup>.

水厂常用的预氯化工艺之所以能产生高浓度的消毒副产物, 是因为藻类有机体、藻类分泌物同时也是消毒副产物的前体物 (disinfection by-product precursor)<sup>[2,3]</sup>. 高浓度藻类会贡献大量的消毒副产物前体物, Graham 等<sup>[4]</sup>曾报道水中的藻类及其分泌物可以生成高浓度三卤甲烷. 我国的许多水厂在高藻期采用的预氯化剂量常常达到 4 ~ 5 mg/L, 会产生较

高浓度的三卤甲烷、卤乙酸, 有时甚至会超过水质标准.

在高藻期控制消毒副产物的途径主要是改进消毒工艺以及强化前处理工艺对藻类、有机物等前体物的去除. 传统的预氯化工艺会生成大量消毒副产物, 必须进行改进. 目前较多研究的替代杀藻技术, 如二氧化氯、臭氧、高锰酸钾等, 杀藻效果较好, 而且消毒副产物的生成量有限, 因而将得到广泛应用. 同时, 优化现有水处理工艺, 增加预处理和深度处理工艺, 减少前体物浓度, 不仅可以控制最终消毒时副产物的生成量, 而且可以提高水质和口感, 也是水处理工艺改进的方向<sup>[5]</sup>.

在以下 2 类工艺组合系列中: 预氧化 + 常规工艺、预氧化 + 常规 + 深度处理工艺, 研究了各种单元

收稿日期: 2006-12-22; 修订日期: 2007-01-29  
基金项目: 国家自然科学基金项目 (50238020); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601140)  
作者简介: 陈超 (1977 ~ ), 男, 博士, 主要研究方向为消毒与消毒副产物控制.

工艺及其组合对藻类和消毒副产物及其前体物的去除特性,提出了高藻期控制消毒副产物及其前体物的优化工艺组合,供不同原水水质和供水要求的水厂进行参考.

1 材料与方法

1.1 原水

中试试验于 2004-08 底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.原水水质如表 1 所示.

1.2 水处理工艺

现有的水处理工艺一般可以分为预氧化、常规、深度处理和消毒 4 部分.试验中选择了目前最有代表性的水处理技术,如图 1 所示.其中横向表示工艺间的串联或递进关系,纵向表示工艺间的并联或并列关系.

表 1 原水常规水质指标分析

Table 1 Source water quality of routine analysis

| 日期         | 浊度/NTU | 水温/℃ | pH   | 高锰酸盐指数/mg•L <sup>-1</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/mg•L <sup>-1</sup> | UV <sub>254</sub> /cm <sup>-1</sup> | 藻类×10 <sup>4</sup> /个•L <sup>-1</sup> |
|------------|--------|------|------|---------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 2004-08-23 | 8.3    | 28.2 | 8.51 | 3.92                      | 0.23                                               | 0.092                               | —                                     |
| 2004-08-24 | 7.1    | 28.1 | 8.44 | 3.84                      | —                                                  | 0.090                               | 1 765                                 |

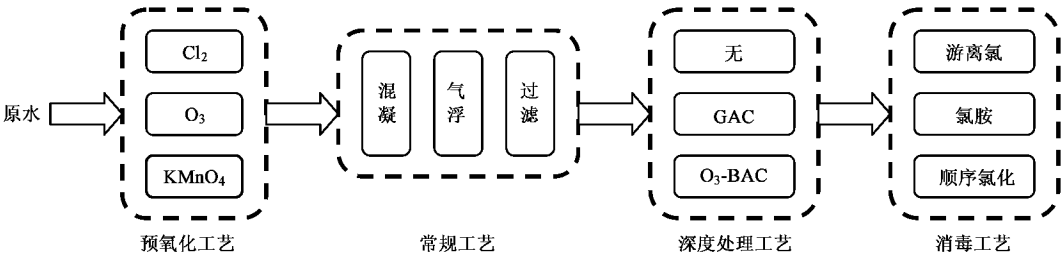


图 1 水处理工艺组合方式

Fig.1 Pattern of water treatment process combination

实际测试中选择的工艺组合如表 2 所示.

表 2 试验工艺组合

Table 2 Choice of process combination

| 编号 | 水处理工艺组合                                     | 消毒 <sup>1)</sup> |
|----|---------------------------------------------|------------------|
| 1  | 预氯化+常规+消毒                                   | 游离氯、氯胺、顺序氯化      |
| 2  | 预氯化+常规+GAC+消毒                               | 游离氯              |
| 3  | 预 O <sub>3</sub> +常规+消毒                     | 游离氯、氯胺、顺序氯化      |
| 4  | 预 O <sub>3</sub> +常规+GAC+消毒                 | 游离氯              |
| 5  | 预 O <sub>3</sub> +常规+O <sub>3</sub> -BAC+消毒 | 游离氯、氯胺、顺序氯化      |
| 6  | (预高锰酸盐+氯)+常规+消毒                             | 游离氯              |
| 7  | (预高锰酸盐+氯)+常规+O <sub>3</sub> -BAC+消毒         | 游离氯、氯胺、顺序氯化      |

1) 顺序氯化——短时游离氯后转氯胺的顺序氯化消毒工艺,ZL 200410042790.6<sup>[6]</sup>

为了保证数据的可比性,利用现场的 2 套中试装置,在 2d 中测试了不同工艺组合出水中消毒副产物及其前体物的浓度,分析各工艺组合对消毒副产物前体物的处理特性,寻找控制消毒副产物及其前体物的最佳工艺组合.其中组合 3、4 采用 1 号系统,6、7 采用 2 号系统,均在第 1 d 进行测试.组合 1、2 采用 1 号系统,组合 5 采用 2 号系统,在第 2 d 进行测试.2 d 的原水水质基本相同.各工艺参数如表 3

所示.

1.3 分析指标和方法

试验中主要测定了各工艺组合消毒工艺出水的卤乙酸和三卤甲烷,以及各组合中各工艺段出水的消毒副产物前体物,以生成潜能(FP)表示<sup>[7]</sup>.采用的分析指标和方法如表 4 所示.

此外,还初步测试了原水中的藻类对前体物的贡献.取 5L 原水,用约 40 张 0.45 μm 滤膜过滤完毕,将滤膜上截留的藻类用超纯水洗脱下来,而后收集定容至 500 mL,测定富集液的消毒副产物前体物浓度.由于溶解性有机物已经过滤去除,可认为仅是藻类和少数颗粒物的贡献.

2 结果与讨论

2.1 藻类对前体物的贡献

原水中的藻类浓度约为 1 765 × 10<sup>4</sup> 个/L,过滤富集 10 倍之后测定的副产物浓度及种类分布如图 2 所示.则原水中藻类产生的卤乙酸前体物浓度为 25.77 μg/L,三卤甲烷前体物浓度为 31.94 μg/L,为富集液中前体物浓度的十分之一,而试验期间实际

原水中的前体物平均浓度分别为 141.39  $\mu\text{g/L}$  和 154.89  $\mu\text{g/L}$ .也就是说,藻类贡献了约 18.2% 的卤乙酸前体物和 20.6% 的三卤甲烷前体物.

由于水中溴离子浓度不高,所以主要的消毒副产物物种是二氯乙酸、三氯乙酸和三氯甲烷.从图 2 中还可以看出,我国通常监测的 5 种卤乙酸:一氯乙

酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸、二溴乙酸,其浓度在全部 9 种卤乙酸浓度中所占的比例在 90% 以上,具有足够的代表性.此外,2 类主要消毒副产物,卤乙酸和三卤甲烷的总浓度大致相同,这与 Roberts 等<sup>[8]</sup>的报道结论一致.

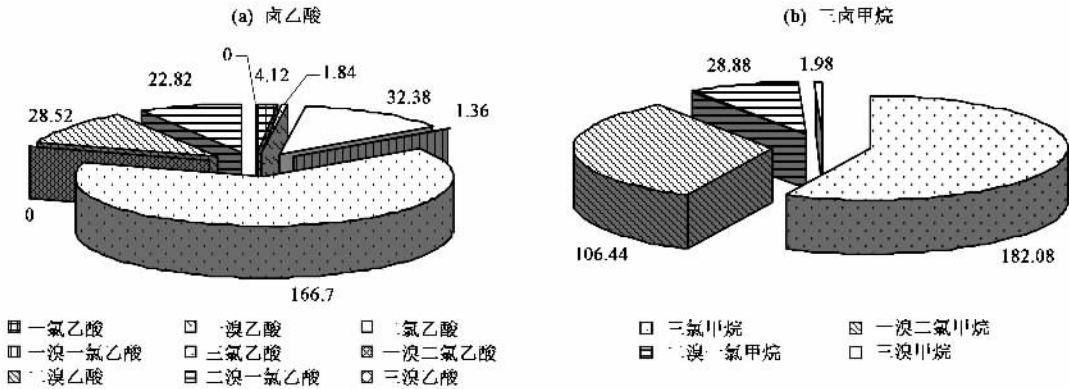
2.2 水处理工艺对消毒副产物前体物的控制

表 3 单元工艺参数

| Table 3 Parameters of each unit process |                                                                        |                                                                                                           |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 工艺                                      | 参数                                                                     | 备注                                                                                                        |
| 预臭氧                                     | 1.0 mg/L                                                               | AZONIA 臭氧发生器,空气气源                                                                                         |
| 预高锰酸盐                                   | 1.2 mg/L                                                               |                                                                                                           |
| 混凝                                      | $\text{FeCl}_3$ 6 ~ 8.58 mg/L, $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 6 ~ 8.58 mg/L |                                                                                                           |
| 气浮                                      | 回流比:8 L/min                                                            |                                                                                                           |
| 过滤                                      | 石英砂 + 无烟煤双层滤料,滤速 10 m/h,反冲洗周期 18 ~ 24 h                                | 无烟煤: $d = 1.2\text{ mm}$ , $H = 600\text{ mm}$<br>石英砂: $d = 0.5 \sim 1.0\text{ mm}$ , $H = 400\text{ mm}$ |
| 中间臭氧                                    | 2.5 mg/L                                                               | AZONIA 臭氧发生器,空气气源                                                                                         |
| 活性炭                                     | CJ15 粒状炭,滤速 4 m/h,反冲洗周期 7 ~ 10 d                                       | 活性炭: $\phi 1.5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ , $H = 1\,500\text{ mm}$<br>其中 2 号系统接种预培养菌种                  |
| 氯消毒                                     | 投氯量 3.0 ~ 3.5 mg/L,接触时间 120 min                                        | 控制出水余氯 1.0 ~ 1.5 mg/L                                                                                     |
| 顺序氯化消毒                                  | 投氯量 2.5 ~ 3.0 mg/L,转氯胺时间 10 min;投氯量 0.5 mg/L,总接触时间 120 min             | 控制出水余氯 1.0 ~ 1.5 mg/L                                                                                     |

表 4 水质测定指标及方法

| Table 4 Indices and analytical methods |              |                     |
|----------------------------------------|--------------|---------------------|
| 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、3 种氯胺      |
| 耗氧量                                    | 酸性高锰酸钾氧化法    |                     |
| 藻类                                     | 血球计数板显微观察法   |                     |
| 卤乙酸(HAA)                               | 衍生化气相色谱法     | 测定消毒出水 9 种卤乙酸含量     |
| 三卤甲烷(THM)                              | 顶空气相色谱法      | 测定消毒出水 4 种三卤甲烷含量    |
| 卤乙酸生成潜能(HAAFP)                         | 衍生化气相色谱法     | 测定工艺出水 9 种卤乙酸前体物含量  |
| 三卤甲烷生成潜能(THMFP)                        | 顶空气相色谱法      | 测定工艺出水 4 种三卤甲烷前体物含量 |



采用滤膜对藻类进行十倍富集,测试前体物含量,单位为  $\mu\text{g/L}$

图 2 藻类富集液的消毒副产物生成潜能

Fig.2 DBP formation potential of algae

7 种工艺组合对三卤甲烷和卤乙酸前体物的控制效果如图 3 所示.对不同工艺去除消毒副产物前

体物的机理在文献[9]中已经进行了讨论,这里重点阐述在高藻期内发现的新问题.

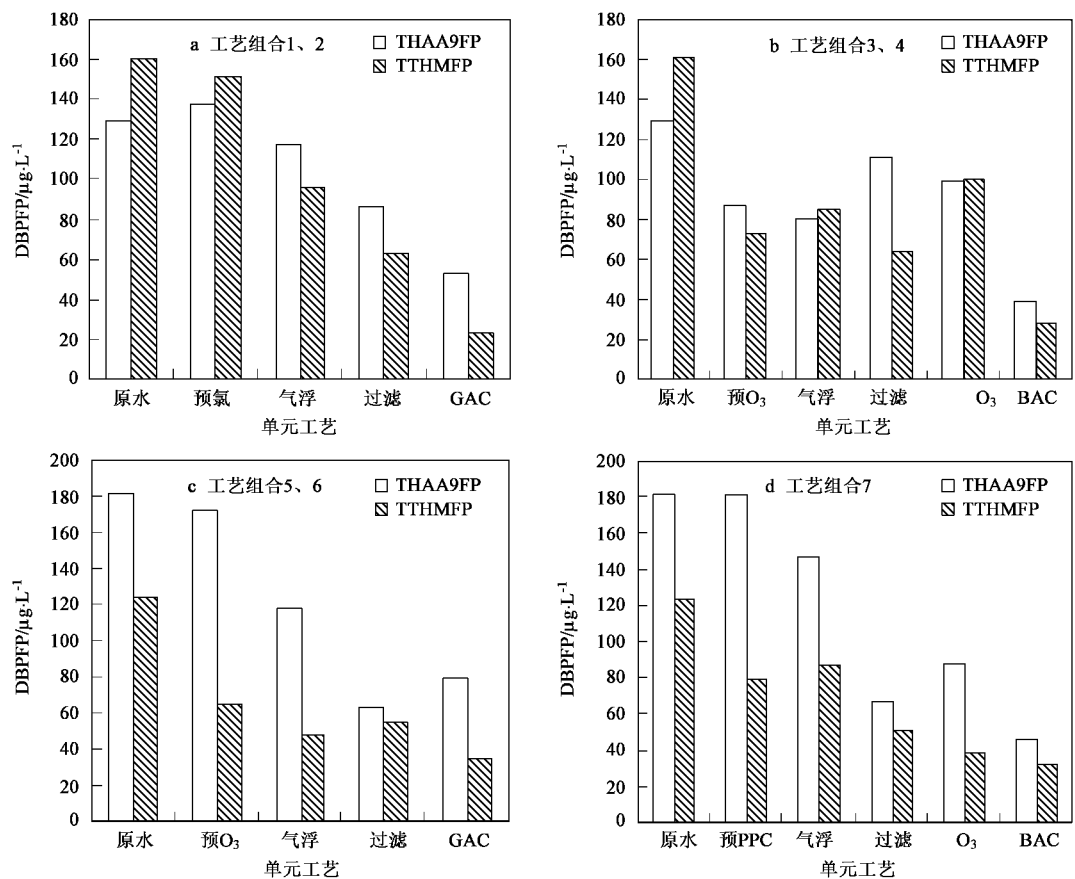


图 3 不同工艺组合对消毒副产物前体物的控制效果

Fig.3 Control of DBP precursor by different process combination

臭氧、高锰酸盐(PPC)都有良好的杀藻性能,本研究主要关注这些预氧化剂在杀藻的同时对消毒副产物前体物的去除效果.臭氧对卤乙酸、三卤甲烷2类副产物前体物的去除效果最高,分别为47%~53%和5%~33%;高锰酸盐对卤乙酸没有去除效果,对三卤甲烷前体物的去除率为36%;游离氯对2种前体物的去除率均在15%左右.

选择气浮工艺替代常规工艺中的沉淀工艺,以达到良好的除藻效果是我国采用湖泊、水库为水源的水厂进行改造的趋势<sup>[10]</sup>.目前在我国北方已有天津芥园水厂、山东潍坊眉村水厂、济南玉清水厂等采用或计划采用气浮工艺.在本课题的中试试验中,气浮工艺对藻类的去除率为75%~90%.气浮工艺同时也可以去除一部分消毒副产物前体物,其去除效果受到预氧化和混凝效果的影响,对卤乙酸前体物的去除率在8%~32%之间波动,对三卤甲烷前体物的去除率在-18%~37%之间波动.

过滤工艺对前体物的处理效果受到过滤周期的影响<sup>[9]</sup>.如图3所示,在过滤初期和中期(图3a~3c),由于滤料对有机物、藻类的截留,会明显减少过

滤出水中的卤乙酸和三卤甲烷前体物含量,去除率分别为26%~55%和25%~41%;但是在过滤后期(图3d),截留的有机物会逐渐脱附,藻类也会慢慢穿透滤池进入出水中,这会导致前体物浓度增加,2种副产物前体物分别会增加38%和14%.因此,有必要将消毒副产物前体物的增加和浊度变化、过滤压降等一起列入确定过滤周期的指标体系.

深度处理工艺在继续降低有机物浓度的同时,也会减少前体物的浓度.和预臭氧不同,中间臭氧会导致前体物浓度的增加,这与可生物同化有机碳(AOC)的变化规律类似,预臭氧会减少AOC的浓度,中间臭氧会导致AOC的增加<sup>[11]</sup>.这表明在预氧化、常规工艺去除大部分有机物之后,臭氧可以将剩余的难降解有机物分解,这种不完全氧化产生的较小分子量的中间产物,既是微生物可利用的营养基质,也是消毒副产物前体物.在这种情况下,后续的生物活性炭(BAC)的效果大大加强,最终卤乙酸和三卤甲烷前体物的浓度减少了47%~60%和18%~73%.而活性炭吸附(GAC)的效果和过滤工艺一样受到过滤周期的影响,在过滤后期也会出现

前体物浓度增加的现象。

### 2.3 消毒工艺生成消毒副产物

对 7 组工艺出水进行消毒处理,如图 4 所示,其中 FCD 代表游离氯消毒 (free chlorination disinfection), SCD 代表顺序氯化消毒 (sequential chlorination disinfection), CMD 代表氯胺消毒

(chloramination disinfection)。

从试验数据来看,各工艺组合不同消毒工艺的消毒副产物都没有超标,这是因为过滤出水中的前体物浓度已经不高,基本在 100  $\mu\text{g/L}$  以内,甚至低于消毒副产物的水质标准浓度,充分证明了优化处理工艺对控制最终消毒副产物的作用。

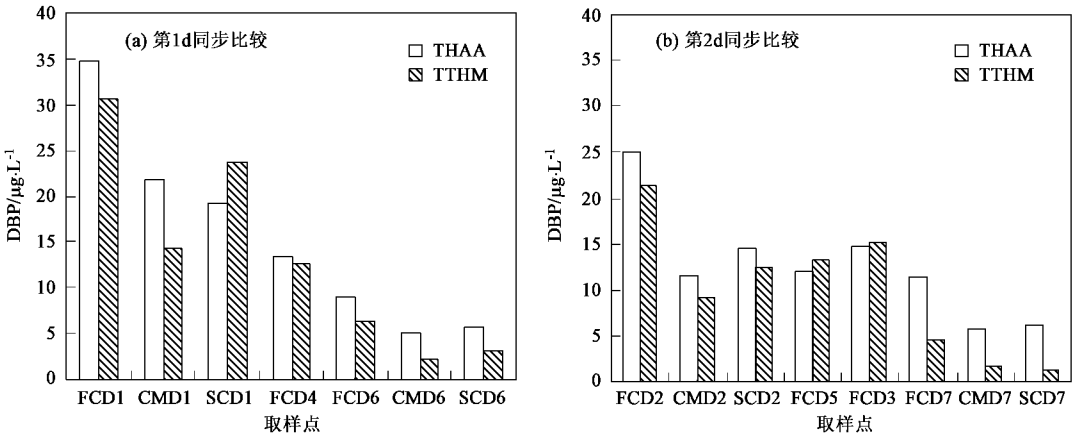


图 4 消毒工艺的副产物生成量比较  
Fig. 4 Comparison of DBP formation of different disinfection processes

而进一步比较 3 种消毒工艺的副产物生成量可以发现,游离氯消毒最高,顺序氯化消毒和氯胺消毒差别不大.顺序氯化工艺对消毒副产物的控制效果仍然明显,比游离氯消毒减少卤乙酸生成量 42.0% ~ 45.9%,减少三卤甲烷生成量 22.5% ~ 71.4%,而且消毒进水水质越差,短时游离氯后转氯胺的顺序氯化消毒工艺就越有优势。

### 3 结论

(1)对仅含藻类的富集液进行消毒副产物生成潜能测试表明,藻类是重要的前体物.在本试验原水中,藻类贡献了约 18.2%的卤乙酸前体物和 20.6%的三卤甲烷前体物.藻类对消毒副产物前体物的贡献应该引起重视,需要进一步深入进行定性定量研究。

(2)气浮工艺是高藻期除藻的核心工艺,臭氧、高锰酸钾(盐)也有很好的杀藻效果.气浮工艺在除藻同时也可以去除一部分消毒副产物前体物,其去除效果受到预氧化和混凝效果的影响,对卤乙酸前体物的去除率在 8% ~ 32% 之间波动,对三卤甲烷前体物的去除率在 - 18% ~ 37% 之间波动.预臭氧氧化对 2 种前体物的去除效果最高,预高锰酸盐和氯联合氧化次之,而预氯化则没有明显的效果。

(3)根据以上数据,各工艺组合按氯消毒出水中副产物生成量从少到多的顺序选优结果为:组合 6

> 组合 7 > 组合 4 = 组合 5 > 组合 3 > 组合 2 > 组合 1.采用预氧化 + 常规 + 臭氧-活性炭工艺的 2 种组合对消毒副产物及其前体物的去除效果最佳。

(4)游离氯消毒副产物生成量最高,顺序氯化消毒和氯胺消毒差别不大.顺序氯化工艺比游离氯消毒减少卤乙酸生成量 42.0% ~ 45.9%,减少三卤甲烷生成量 22.5% ~ 71.4%,而且消毒进水水质越差,顺序氯化消毒工艺就越有优势。

#### 参考文献:

- [1] 何文杰,李伟光,张晓健,等.安全饮用水保障技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2006.725 ~ 794.
- [2] Singer P C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products[J]. Water Science and Technology, 1999, 40 (9): 25 ~ 30.
- [3] 王丽花,周鸿,王占生,等.常规工艺对消毒副产物及前体物的去除[J]. 给水排水,2001,27(4):35 ~ 37.
- [4] Graham N, Wardlaw V E, Perry R, et al. The significance of algae as trihalomethane precursors[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(2): 83 ~ 89.
- [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[D].北京:清华大学,2005.
- [6] 张晓健,陈超,何文杰,等.短时游离氯后转氯胺的顺序水处理消毒方法[P].中国:ZL200410042790.6,2006.
- [7] 陈超,张晓健,何文杰,等.消毒副产物前体物研究的指标体系[J].中国给水排水,2006,22(4):9 ~ 12.
- [8] Roberts M G, Singer P C, Obolensky A. Comparing total HAA and total THM concentrations using ICR data[J]. American Water Works Association Journal, 2002, 94(1): 53 ~ 59.
- [9] 陈超,张晓健,朱玲侠,等.控制消毒副产物及其前体物的优化工艺组合[J].环境科学,2005,26(4):87 ~ 94.
- [10] 贾瑞宝,周善东.城市供水藻类污染控制研究[M].济南:山东大学出版社,2006.155 ~ 184.
- [11] 鲁巍.给水管网水质生物稳定性控制研究[D].北京:清华大学,2005.