控制消毒副产物及前体物的优化工艺组合

陈超¹, 张晓健¹, 朱玲侠¹, 何文杰², 韩宏大², 胡建坤²

(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:为实现对消毒副产物的控制, 比较了新开发的顺序氯化消毒工艺与传统氯消毒工艺在常规工艺、常规+深度处理工艺、预氧化+常规+深度处理工艺中对消毒副产物及其前体物的去除特性. 与传统的氯消毒相比, 顺序氯化消毒工艺可以有效减少消毒副产物的生成量, THMs 减少 35.8%~77.0%, HAAs 减少 36.6%~54.8%; 而且消毒进水水质越差, 短时游离氯后转氯胺的消毒工艺就越有优势. 对最简单的传统工艺进行顺序氯化消毒产生 THMs 和 HAAs 为 18.51 $\mu\text{g/L}$ 和 19.25 $\mu\text{g/L}$, 低于采用最复杂工艺: 预臭氧氧化+常规+臭氧-活性炭工艺进行传统氯消毒的副产物生成量 (THMs 19.40 $\mu\text{g/L}$, HAAs 24.70 $\mu\text{g/L}$). 对消毒副产物前体物去除和副产物控制有明显效果的前处理工艺是臭氧-活性炭工艺和预臭氧氧化. 建议采用传统工艺的水厂改造时优先考虑顺序氯化消毒工艺和臭氧-活性炭工艺.

关键词: 消毒; 顺序氯化消毒; 消毒副产物; 前体物; 工艺组合

中图分类号: R123.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2005)04-0087-08

Optimal Process Combination for Control of Disinfection By-Products and Precursors

CHEN Chao¹, ZHANG Xiao-jian¹, ZHU Ling-xia¹, HE Wen-jie², HAN Hong-da², HU Jian-kun²

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

Abstract: It is compared that the efficiency of control disinfection by-products and their precursors by sequential-chlorination disinfection and traditional free chlorination disinfection following different processes combination. Compared with traditional chlorination, sequential chlorination, i. e. short-term free chlorine plus chloramine disinfection can lower 35.8%~77.0% of trihalomethane formation and 36.6%~54.8% of haloacetic acids formation. Moreover, the poorer the influent quality is, the more advantages sequential chlorination disinfection have over free chlorination disinfection. The formation of trihalomethane and haloacetic acids by sequential chlorination following the simplest traditional process is even less than their formation by free chlorination following the most complex process, pre-ozonation plus traditional one and ozonation-active carbon process. The results show that ozonation-active carbon process and pre-ozonation have better efficiency on control of disinfection by-products and their precursors. We recommend that water plants apply the sequential chlorination disinfection and ozonation-active carbon process.

Key words: disinfection; sequential chlorination; disinfection by-products; precursor; process combination

水中某些有机物能与消毒剂反应生成对人体有损害作用的有机物, 这些有机物被称为前体物 (disinfection by-product precursor), 国内有些学者也译为前质^[1,2]. 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增加前体物去除. 传统的游离氯消毒工艺和很多水厂采用的预氯化工艺会生成大量消毒副产物, 必须进行改进. 目前研究较多的替代消毒技术, 如二氧化氯、臭氧、紫外等, 由于有效控制消毒副产物的生成而受到青睐, 但是由于成本相对较高, 操作复杂和无法保证管网剩余消毒剂等因素限制了在我国大型水厂中的应用.

为了经济有效地控制消毒副产物生成, 满足实际生产需要, 本研究提出了一种新型氯化消毒工艺——短时游离氯后转氯胺的顺序氯化消毒工艺^[3~5], 并已经申请国家专利 (专利申请号

200410042790.6). 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. 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. 在常规工艺、常规+深度处理工艺、预氧化+常规+深度处理工艺 3 个工艺组合系列中, 研究了该顺序氯化消毒工艺与传统氯消毒工艺对消毒副产物及其前体物的去除

收稿日期: 2004-07-14; 修订日期: 2004-11-09

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601140); 国家自然科学基金课题 (50238020)

作者简介: 陈超 (1977~), 男, 山东东平人, 博士研究生, 主要研究方向为给水排水消毒理论与技术.

特性,供不同原水水质和供水要求的水厂进行参考.

1 方法和材料

1.1 原水

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,均为通过引黄济津工程引来的黄河水.由于河水在北大港水库中存放时间较长,水质较差.

1.2 水处理工艺

试验中选择了最有代表性的工艺组合,如工艺(1)~(7)所示.

(1) 常规工艺

(2) 常规 + 深度处理(GAC)工艺

(3) 常规 + 深度处理(O₃-GAC)工艺

(4) 预氧化(O₃) + 常规工艺

(5) 预氧化(高锰酸盐) + 常规工艺

(6) 预氧化(O₃) + 常规 + 深度处理(O₃-GAC)工艺

(7) 预氧化(高锰酸盐) + 常规 + 深度处理(GAC)工艺

为了保证数据的可对比性,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 1、2 组合采用 1 号系统,4、6 采用 2 号系统,均在第 1d 进行测试.组合 5、7 采用 1 号系统,组合 3 采用 2 号系统,在第 2d 进行测试.2d 的原水水质基本相同.各工艺参数如表 1 所示.

表 1 工艺参数

Table 1 Parameters of each 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	FeCl ₃ 6~8.58 mg/L, Na ₂ SiO ₃ 6~8.58mg/L	
气浮	回流比:8L/min	
过滤	石英砂 + 无烟煤双层滤料,滤速 10m/h,反冲洗周期 18~24h	无烟煤:d = 1.2mm, H = 600mm 石英砂:d = 0.5~1.0mm, H = 400mm
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 4m/h,反冲洗周期 7~10d	活性炭:Φ1.5mm × 5mm, H = 1500mm C2、C4 接种预培养菌种
氯消毒	投氯量 3.0~3.5mg/L,接触时间 120min	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 10min; 投氯量 0.5mg/L,总接触时间 120min	控制出水余氯 1.0~1.5 mg/L

1.3 分析指标和方法

试验中主要测定了各组合消毒工艺出水的三卤甲烷和卤乙酸,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.采用的分析指标和方法如表 2 所示.

2 数据处理

2.1 常规工艺

图 1~图 9 中取样点以工艺英文简称表示,RAW:原水;C&AF:混凝-气浮;FLTR:过滤;Pre-O₃:预氧化(臭氧);MidO₃:中间氧化;KMnO₄:预氧化(高锰酸盐);GAC:活性炭;FCD:游离氯消毒;SCD:顺序氯化消毒.消毒(FCD、SCD)数据为 120min 接触时间后产生的消毒副产物含量而非此时前体物含量.

原水中前体物浓度很高,三卤甲烷前体物浓度

表 2 水质测定指标及方法

Table 2 Analytical indices and 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、三种氯胺
氨氮	纳氏试剂分光光度法	
三卤甲烷	顶空气相色谱法	测定消毒出水副产物含量
卤乙酸	衍生化气相色谱法	测定消毒出水副产物含量
三卤甲烷生成潜能	顶空气相色谱法	测定工艺出水副产物前体物含量
卤乙酸生成潜能	衍生化气相色谱法	测定工艺出水副产物前体物含量

为 $407.21\mu\text{g/L}$, 卤乙酸前体物浓度为 $236.12\mu\text{g/L}$, 如图 1 所示。

图 1 常规工艺对消毒副产物及其前体的控制效果

Fig. 1 Control of DBPs and precursors by conventional processes

图 2 常规 + 活性炭处理工艺对消毒副产物及其前体的控制效果

Fig. 2 Control of DBPs and precursors by conventional + GAC processes

$\mu\text{g/L}$. 采用氯消毒 120min 后生成三卤甲烷 $53.98\mu\text{g/L}$ 、卤乙酸 $49.67\mu\text{g/L}$ 。

2.3 常规 + 深度处理(臭氧-活性炭)工艺

气浮工艺对三卤甲烷和卤乙酸前体物基本无去除效果,过滤后三卤甲烷前体物降低了 35.9%, 卤乙酸降低了 8.5%。常规工艺处理后三卤甲烷前体物的浓度高达 $261.20\mu\text{g/L}$, 卤乙酸前体物浓度为 $216.08\mu\text{g/L}$ 。采用传统的氯消毒 120min 后生成三卤甲烷 $80.37\mu\text{g/L}$ 、卤乙酸 $42.06\mu\text{g/L}$, 采用顺序氯化消毒工艺生成三卤甲烷 $18.51\mu\text{g/L}$ 、卤乙酸 $19.25\mu\text{g/L}$ 。

2.2 常规 + 深度处理(活性炭)工艺

由图 2 可以看出,活性炭工艺对三卤甲烷和卤乙酸前体物的处理规律相反。

三卤甲烷前体物比过滤后增加了 $126.22\mu\text{g/L}$, 卤乙酸前体物减少了 $52.76\mu\text{g/L}$ 。2 号炭池出水中前者的浓度高达 $387.42\mu\text{g/L}$, 后者浓度为 163.32

图 3 中原水的三卤甲烷前体物浓度与图 1 相比有大幅下降,可能是水质波动或取样误差所致,但卤乙酸前体物相差不多。

图3 常规+臭氧活性炭处理工艺对消毒副产物及其前体的控制效果

Fig. 3 Control of DBPs and precursors by conventional + O₃-GAC process

气浮工艺处理后三卤甲烷和卤乙酸前体物均有明显下降,前者降低了22.3%,后者降低了18.0%。过滤后三卤甲烷前体物浓度有大幅上升,显示滤池中截留的有机物中有较多的前体物;而卤乙酸浓度基本无变化。臭氧处理后三卤甲烷前体物比过滤后降低了46.1%,卤乙酸前体物略有降低。同时臭氧处理大大提高了活性炭对前体物的去除效果,GAC出水三卤甲烷前体物浓度进一步降低到160.11 $\mu\text{g}/\text{L}$,卤乙酸前体物浓度降低为62.61 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

由于原水中前体物较低,GAC出水后进行传统氯消毒和顺序氯化消毒处理产生的副产物浓度相差不大。氯消毒后生成三卤甲烷27.17 $\mu\text{g}/\text{L}$,卤乙酸14.80 $\mu\text{g}/\text{L}$;顺序氯化消毒后生成的副产物分别为20.61 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和14.72 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.4 预氧化(臭氧)+常规工艺

臭氧处理后前体物浓度明显下降,三卤甲烷前体物浓度降低了23.5%,卤乙酸前体物浓度降低了9.1%,如图4所示。

图4 预臭氧氧化+常规工艺对消毒副产物及其前体的控制效果

Fig. 4 Control of DBPs and precursors by pre-ozonation + conventional processes

气浮处理后三卤甲烷前体物浓度降低了27.9%,卤乙酸前体物浓度下降了7.5%。过滤后三卤甲烷前体物浓度比气浮增加29.94 $\mu\text{g}/\text{L}$,而卤乙酸前体物下降了19.46 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。经过传统氯消毒后生成三卤甲烷36.98 $\mu\text{g}/\text{L}$,卤乙酸34.72 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.5 预氧化(高锰酸盐)+常规工艺

如图5所示,高锰酸盐处理后前体物浓度有所上升,三卤甲烷前体物浓度增加了120.41 $\mu\text{g}/\text{L}$,卤

乙酸前体物浓度略有上升。

气浮处理后三卤甲烷前体物浓度降低了121.91 $\mu\text{g}/\text{L}$,卤乙酸前体物浓度下降了34.18 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。过滤后前体物浓度进一步降低,分别减少了42.76 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和24.52 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。过滤后三卤甲烷前体物浓度为203.19 $\mu\text{g}/\text{L}$,卤乙酸浓度为187.19 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。经过传统氯消毒后生成三卤甲烷26.08 $\mu\text{g}/\text{L}$,卤乙酸35.48 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

图 5 预高锰酸盐氧化 + 常规工艺对消毒副产物及其前体物的控制效果

Fig. 5 Control of DBPs and precursors by pre-manganate + conventional processes

2.6 预氧化(臭氧) + 常规 + 深度处理(臭氧-活性炭)工艺

与预臭氧 + 常规工艺相比,中间臭氧处理后三卤甲烷前体物浓度有所上升,增加了 $49.66\mu\text{g/L}$; 卤

乙酸前体物浓度进一步下降,减少了 $10.68\mu\text{g/L}$,如图 6 所示.活性炭处理后均有明显降低,其中三卤甲烷前体物浓度减少了 $119.99\mu\text{g/L}$,卤乙酸前体物浓度减少了 $59.46\mu\text{g/L}$.

图 6 预臭氧氧化 + 常规 + 深度处理(臭氧-活性炭)工艺对消毒副产物及其前体物的控制效果

Fig. 6 Control of DBPs and precursors by preozonation + conventional process + O_3 -GAC

GAC 出水经过传统氯消毒后生成三卤甲烷 $19.40\mu\text{g/L}$, 卤乙酸 $24.70\mu\text{g/L}$. 采用顺序氯化消毒工艺后生成三卤甲烷 $12.47\mu\text{g/L}$, 卤乙酸 $15.65\mu\text{g/L}$.

2.7 预氧化(高锰酸盐) + 常规 + 深度处理(活性炭)工艺

图 7 是预氧化(高锰酸盐) + 常规 + 深度处理(活性炭)处理工艺中消毒副产物前体物的变化规律以及最终消毒生成的三卤甲烷和卤乙酸的浓度数据.

与预高锰酸盐 + 常规工艺相比,活性炭出水中三卤甲烷前体物浓度有大幅增长,增加了 $118.15\mu\text{g/L}$, 卤乙酸前体物浓度略有减少. GAC 出水经过传统氯消毒后生成三卤甲烷 $26.08\mu\text{g/L}$, 卤

乙酸 $36.48\mu\text{g/L}$.

3 讨论

3.1 混凝-气浮工艺

混凝-气浮工艺主要适宜于去除粒径较大的颗粒物、藻类,但并不能有效去除消毒副产物前体物^[6]. 研究表明,消毒副产物前体物主要是较小分子量的有机物,其中主要是分子质量在 3000 u 以下的疏水性有机物,如腐植酸和富里酸^[7]. 从上述试验数据可以看出,单独气浮工艺对三卤甲烷、卤乙酸前体物的去除没有一致的规律. 第 1d 的试验表明气浮对 2 种前体物基本无去除,而第 2d 的试验表明气浮工艺处理后三卤甲烷和卤乙酸前体物均有明显下降,前者降低了 22.3% , 后者降低了 18.0% . 除了取

图7 预高锰酸盐+常规+深度处理(活性炭)工艺对消毒副产物及其前体物的控制效果

Fig.7 Control of DBPs and precursors by pre-permanganate + conventional process + GAC

样和分析误差外,水质的波动也可能是影响因素之一,比较明确的规律尚需更多试验证实.此外,图4、图5表明,臭氧预氧化、高锰酸盐预氧化可以强化混凝-气浮工艺对消毒副产物的前体物去除.

3.2 过滤工艺

滤池中,前体物主要是通过滤池的吸附截留而去除的.过滤工艺对三卤甲烷前体物的去除受到工艺运行状态的影响.图1显示正常运行时三卤甲烷前体物降低了35.9%,卤乙酸前体物降低了8.5%.而图5则显示过滤后三卤甲烷前体物浓度有大幅上升,这是因为取样时已经接近过滤周期末,滤池中截留的藻类、有机物较多,所以前体物浓度增加.卤乙酸前体物浓度基本无变化,说明滤池中截留的有机物大多不是卤乙酸的前体物.

滤池中截留的藻类及其分泌物是三卤甲烷前体物的主要来源,对于卤乙酸前体物尚未见报道^[8].上述数据及分析也证明藻类及其分泌物对三卤甲烷前体物的贡献较大而对卤乙酸前体物的贡献较小.

3.3 活性炭工艺

普通活性炭易于吸附截留疏水性有机物,而经过长期运行后活性炭上附着了生物膜,则成为生物活性炭,有利于去除亲水性有机物.试验中活性炭滤池经过较长时间的运行已经形成了生物膜,可以认为是生物活性炭.

由图2、图7可以看出,没有臭氧时,单纯活性炭工艺对三卤甲烷和卤乙酸前体物的去除规律相反.活性炭处理后三卤甲烷前体物比过滤后有大幅增长,卤乙酸前体物则有所降低.其原因估计和过滤工艺相同,即活性炭截留的有机物、藻类以及其中生物膜所分泌的有机物,都是较强的三卤甲烷前体物而非卤乙酸前体物.此外,研究证实活性炭工艺是控

制已经形成的卤乙酸的最好工艺^[9,10].

3.4 臭氧-活性炭工艺

组合3数据表明,臭氧处理后三卤甲烷前体物降低率为46.1%,卤乙酸前体物略有降低.同时臭氧处理大大提高了活性炭对前体物的去除效果,活性炭出水三卤甲烷前体物浓度比臭氧处理后降低了15%,卤乙酸前体物浓度降低了67.5%.组合6数据表明,中间臭氧处理后三卤甲烷前体物浓度有所上升,增加了49.66µg/L;卤乙酸前体物浓度进一步下降,减少了10.68µg/L.活性炭处理后均有明显降低,其中三卤甲烷前体物浓度减少了119.99µg/L,卤乙酸前体物浓度减少了59.46µg/L.

臭氧氧化会将较大分子质量的有机物分子打断,增加了水中有机物的极性 or 亲水性,而这些有机物一般是容易生物降解的,在随后的活性炭工艺中容易去除^[11].另一方面,臭氧处理后水中溶解氧的增加也提高了微生物的降解能力.

3.5 预臭氧氧化工艺

臭氧处理后前体物浓度明显下降,三卤甲烷前体物浓度降低了23.5%,卤乙酸前体物浓度降低了9.1%.臭氧具有很强氧化性,与水中有机物反应对副产物控制具有双重性.一方面能够破坏前体物结构中的双键结构,而消毒副产物的生成反应也是基于卤素与双键的加成或取代反应,所以臭氧氧化减少了前体物含量.另外,臭氧与较大分子质量有机物反应并不彻底,会产生含醛、酮结构的较小分子质量的有机物,这些有机物又是较强的前体物^[11].

3.6 预高锰酸盐氧化工艺

高锰酸盐处理后前体物浓度有所上升,三卤甲烷前体物浓度增加了120.41µg/L,卤乙酸前体物浓度略有上升.高锰酸盐的主要成分是高锰酸钾.文献

报道发现一般高锰酸钾对有机物的侵袭主要限于后者的官能基团和复合键上,特别是只对有机物的特种官能基团进行选择氧化^[12].虽然尚未看到高锰酸盐处理后消毒副产物前体物增加的正式报道,但是由于高锰酸钾氧化一般不够彻底,有可能增加水

中有机物与氯进一步反应生成副产物的能力.

3.7 消毒工艺

将所有组合工艺消毒后的副产物生成数据进行汇总,如图 8、图 9 所示.

比较 2 种消毒工艺可以看出,与传统的氯消毒

图 8 相同原水的工艺组合三卤甲烷生成比较

Fig. 8 THMs formation comparison in disinfections with same raw water

图 9 相同原水的工艺组合卤乙酸生成比较

Fig. 9 HAAs formation comparison in disinfections with same raw water

相比,顺序氯化消毒工艺有效减少消毒副产物的生成量,三卤甲烷减少 35.8%~77.0%,卤乙酸减少 36.6%~54.8%.对最简单工艺(组合 1)进行顺序氯化消毒产生三卤甲烷 18.51 $\mu\text{g}/\text{L}$,卤乙酸 19.25 $\mu\text{g}/\text{L}$,低于采用最复杂工艺(组合 6)进行传统氯消毒的副产物生成量:三卤甲烷 19.40 $\mu\text{g}/\text{L}$,卤乙酸 24.70 $\mu\text{g}/\text{L}$.比较所有组合中消毒副产物的生成情况,消毒进水水质越差,前体物浓度越高,副产物生产量越大.说明消毒进水水质越差,短时游离氯后转氯胺的消毒工艺就越有优势^[5].

3.8 工艺组合

各工艺组合按出水进行传统氯消毒后消毒副产物生成量从少到多的顺序选优结果为:组合 6>组

合 3>组合 4>组合 7>组合 5>组合 2>组合 1

控制消毒副产物的最佳工艺无疑应该是预氧化(臭氧)+常规+深度(臭氧-活性炭)工艺.由于臭氧和活性炭工艺都能去除消毒副产物前体物,而且臭氧还能提高活性炭工艺的处理效果.其次的常规+臭氧-活性炭工艺也体现了臭氧与活性炭在控制消毒副产物前体物时的优势.在常规工艺中单纯增加臭氧处理也能提高对副产物前体物的去除效果,但与组合 6 相比较,出水氯消毒后 2 种副产物生成量增加了 90.6%和 40.6%.

与臭氧相比,高锰酸盐控制消毒副产物的效果一般.投加高锰酸盐会大幅增加三卤甲烷前体物浓度,卤乙酸前体物也有所增加.但高锰酸盐对后续工

艺有一定强化作用,经过常规工艺和活性炭工艺后副产物前体物有所降低。

没有预氧化和中间氧化工艺的组合时对消毒副产物的控制效果更次之。与常规工艺相比,活性炭工艺对消毒副产物前体物的去除效果比较明显。虽然数据表明三卤甲烷前体物浓度上升,但卤乙酸前体物浓度明显降低,最终的副产物生产量也有降低。

顺序氯化工艺对消毒副产物的控制效果非常明显,对最简单工艺(组合1)进行顺序氯化消毒产生三卤甲烷 $18.51\mu\text{g/L}$, 卤乙酸 $19.25\mu\text{g/L}$, 低于采用最复杂工艺(组合6)进行传统氯消毒的副产物生成量:三卤甲烷 $19.40\mu\text{g/L}$, 卤乙酸 $24.70\mu\text{g/L}$ 。

4 结论与建议

(1)原水中前体物浓度很高,三卤甲烷前体物浓度为 $407.21\mu\text{g/L}$, 卤乙酸前体物浓度为 $236.12\mu\text{g/L}$ 。

(2)各工艺组合按传统氯消毒后副产物生成量从少到多的顺序选优结果为:①预氧化(臭氧)+常规+深度处理(臭氧-活性炭)工艺,②常规+深度处理(臭氧-活性炭)工艺,③预氧化(臭氧)+常规工艺,④预氧化(高锰酸盐)+常规工艺+深度处理(活性炭)工艺,⑤预氧化(高锰酸盐)+常规工艺,⑥常规工艺+深度处理(活性炭)工艺,⑦常规工艺。

对消毒副产物前体物去除和副产物控制有明显效果的工艺是臭氧-活性炭工艺和预臭氧氧化,预高锰酸盐工艺也对总体工艺中前体物去除和副产物控制有辅助效果。

(3)与传统的氯消毒相比,顺序氯化消毒工艺可以有效减少消毒副产物的生成量,三卤甲烷减少 $35.8\% \sim 77.0\%$, 卤乙酸减少 $36.6\% \sim 54.8\%$ 。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。顺序氯化工艺对消毒副产物的控制效果非常明显,对最简单的传统工艺进行顺序氯化消毒产生三卤甲烷 $18.51\mu\text{g/L}$, 卤乙酸 $19.25\mu\text{g/L}$; 低于采用最复杂工艺:预臭氧氧化+常规+臭氧-活性炭工艺,进行传统氯消毒的副产物生

成量(三卤甲烷 $19.40\mu\text{g/L}$, 卤乙酸 $24.70\mu\text{g/L}$)。

(4)建议采用传统工艺的水厂改造时优先考虑顺序氯化消毒工艺和臭氧-活性炭工艺。

致谢:感谢参与863重大专项“北方地区安全饮用水保障技术”课题组的其它单位:天津自来水公司、哈尔滨工业大学、西安建筑科技大学、南开大学、中科院生态中心的研究人员对中试运行设备的共同维护。

参考文献:

- [1] Singer P C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products[J]. *Water Science and Technology*, 1999, **40** (9): 25~30.
- [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[J]. *给水排水*, 2001, **27**(4):35~37.
- [3] Chen Chao, Zhang Xiaojian. Reduction of disinfection by-products with short-term free chlorine plus chloramines disinfection process[A]. 4th World Water Congress[C]. Marrakech, Morocco, 2004. 9.
- [4] 张晓健,陈超,何文杰,等.安全氯化消毒工艺对消毒副产物的控制[J]. *中国给水排水*, 2004, **20** (9):13~16.
- [5] Zhang Xiaojian, Wang Lihua. Changes of disinfection by-products and precursors in drinking water[A]. IWA 2nd World Water Congress[C]. Germany:Berlin. 2001.
- [6] 张声. 活性炭深床浮滤池工艺特性研究[D]. 北京:清华大学, 2004.
- [7] 王丽花,周鸿,王占生,张晓健.水源水中有机物特性及其氯化活性研究[J]. *环境科学学报*, 2001, **21**(5):573~576.
- [8] Nigel J D Graham, Valerie E Wardlaw, Roger Perry, Jia-qian Jiang. The significance of algae as trihalomethane precursors[J]. *Water Science and Technology*, 1998, **37**(2):83~89.
- [9] Zhou Haojiang, Xie Yuefeng. Using BAC for HAA Removal, part 1: Batch study[J]. *American Water Works Association Journal*, 2002, **94**(4): 194~203.
- [10] Xie Yuefeng, Haojiang Zhou. Use of BAC for HAA removal——part 2, column study [J]. *American Water Works Association Journal*, 2002, **92**(5):126~137.
- [11] Camel C, Bermond A. The use of ozone and associated oxidation process in drinking water treatment[J]. *Water Research*, 1998, **32** (11): 3208~3222.
- [12] Jean Marie Colthurst, Philip C Singer. Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption[J]. *American Water Works Association Journal*, 1982, **74**(2): 78~83.