

# 高含溴微污染水源水的三卤甲烷控制研究

付 静<sup>1</sup>, 封 玲<sup>2</sup>, 王小毛<sup>1</sup>, 杨宏伟<sup>1</sup>, 解跃峰<sup>1,3</sup>

(1. 清华大学环境学院 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 2. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 3. 美国宾州州立大学州府学院 环境系, 美国)

**摘 要:** 通过优化预处理工艺、强化混凝和消毒工艺, 控制高含溴微污染水源水消毒后的三卤甲烷, 找出使得水厂出厂水三卤甲烷达标的工艺组合。试验结果表明, 氯消毒时, 强化混凝工艺可去除4%~22%的三卤甲烷(pH值=6.72~8.22), 三卤甲烷各单项指标均达标, 但是除pH值=6.72外, 其他pH值条件下三卤甲烷综合(各单项指标实测浓度与各自限值的比值之和)均超标; 高锰酸钾预氧化或粉末活性炭吸附预处理对三卤甲烷的去除率为3%~18%, 原水经预处理和强化混凝后, 三卤甲烷综合仍然超标; 但当采用氯胺或二氧化氯消毒时, 在pH值为6.72~8.22条件下, 单独混凝工艺即可使消毒后三卤甲烷生成量<20 μg/L, 且三卤甲烷综合达标(其值为0.016~0.139)。因此, 对于采用高含溴微污染水源水的水厂, 推荐其采用二氧化氯或氯胺消毒来有效控制三卤甲烷的生成。

**关键词:** 高含溴微污染水源水; 三卤甲烷; 强化混凝; 预处理

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)21-0050-06

## Control of Trihalomethanes Formation in Micro-polluted Source Water with High Concentration of Bromine

FU Jing<sup>1</sup>, FENG Ling<sup>2</sup>, WANG Xiao-mao<sup>1</sup>, YANG Hong-wei<sup>1</sup>, XIE Yue-feng<sup>1,3</sup>

(1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3. Department of Environment, State College of Pennsylvania State University, USA)

**Abstract:** In order to make trihalomethanes meet the drinking water standard, the optimized pretreatment process and enhanced coagulation as well as optimized disinfection were used to control the formation of trihalomethanes in source water with high concentration of bromine. The results showed that enhanced coagulation and chlorine disinfection could remove 4%–22% of trihalomethanes (pH=6.72–8.22), each trihalomethane reached the standard, while the combined indicator of trihalomethanes exceeded relevant standards in any pH conditions except 6.72. In addition, after potassium permanganate oxidation or activated carbon adsorption pretreatment, the removal rate of trihalomethanes was 3%–18%, trihalomethanes in raw water still exceeded relevant standards after pretreatment and enhanced coagulation. However, when the pH varied from 6.72 to 8.22, the concentrations of trihalomethanes were lower than 20 μg/L and the combined indicator of trihalomethanes met standard (the value varied

from 0.016 to 0.139), through enhanced coagulation and chlorine dioxide or chloramine disinfection. Therefore, chlorine dioxide or chloramine disinfection was recommended to replace the chlorine disinfection to control trihalomethanes effectively for water treatment plant whose source water had high concentrations of bromine.

**Key words:** micro-polluted source water with high concentration of bromine; trihalomethanes; enhanced coagulation; pretreatment

由于消毒副产物(DBPs)具有潜在的致癌风险,近些年来对 DBPs 前体的控制研究逐渐成为饮用水处理领域的研究热点<sup>[1-2]</sup>。三卤甲烷(THMs)是饮用水中浓度最高的一类常规 DBPs,其主要包括三氯甲烷(TCM)、二氯一溴甲烷(BDCM)、一氯二溴甲烷(DBCM)和三溴甲烷(TBM)。目前,我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)要求水厂出厂水中 TCM、BDCM、DBCM 和 TBM 的限值分别为 60、60、100 和 100  $\mu\text{g/L}$ ,同时要求这 4 种物质的实测浓度与其各自限值的比值之和(文中称三卤甲烷综合<sup>[3]</sup>)不超过 1。然而有研究表明,有些采用传统工艺的水厂出现出厂水中 THMs 单项指标达标,但是三卤甲烷综合未达标的问题<sup>[4]</sup>,尤其采用高含溴水源的水厂更容易出现三卤甲烷综合超标的现象。这是由于含溴水体经消毒后会生成溴代三卤甲烷(Br-THMs),常规水处理工艺很难去除溴离子,导致经过水处理工艺后,Br-THMs 浓度有可能升高,而三卤甲烷综合涉及的 4 种 THMs 中,3 种均为 Br-THMs。

徐州微山湖水体就具有类似的问题,微山湖为徐州市西北地区饮用水水源,由于大力发展水产养殖业,导致大部分水体的有机物和溴离子浓度偏高,因此采用该水体为水源的水厂可能会出现三卤甲烷综合超标的现象。由于 Br-THMs 相比氯代三卤甲烷具有更高的致癌性和致畸性<sup>[5]</sup>,考虑到水厂出厂水水质达标的需求以及 Br-THMs 的毒性,亟需研究控制 Br-THMs 的方法。

已有一些研究人员针对三卤甲烷综合超标问题进行了研究,李金淦等<sup>[6]</sup>通过采用稳定二氧化氯预氧化和消毒工艺代替传统氯气消毒工艺实现三卤甲烷综合达标;黄辉等<sup>[7]</sup>研究发现预  $\text{O}_3$  与  $\text{O}_3/\text{GAC}$  (臭氧/颗粒活性炭)联用工艺能够使三卤甲烷综合明显降低,满足水质要求。笔者拟通过强化混凝、高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ )预氧化或粉末活性炭吸附预处理以及优化消毒方式来控制 THMs,使得三卤甲烷综合达标。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料

仪器:紫外可见分光光度计(UV-1800 型);岛津总有机碳分析仪;MY3000-6M 彩屏混凝试验搅拌仪;GC-ECD 检测器(Agilent 7890A),色谱柱(Agilent DB-1, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ );离子色谱(761 Compact IC);余氯仪(58700-00, HACH);余二氧化氯仪(58700-51, HACH)。

材料:聚合氯化铝(PAC);高锰酸钾(分析纯);颗粒活性炭研磨成的粉末活性炭(AC1);西陇粉末活性炭(AC2);京纯粉末活性炭(AC3);次氯酸钠;二氧化氯标准溶液(浓度为 1 000  $\mu\text{g/L}$ );甲基叔丁基醚(MTBE, 99.9% 高纯);0.45  $\mu\text{m}$  滤膜。

### 1.2 强化混凝试验

取原水水样,用盐酸溶液调节不同 pH 值(6.72、7.23、7.70、8.05、8.22)。采用 50 mg/L 聚合氯化铝(以聚合氯化铝的质量计)作为混凝剂,利用 MY3000-6M 彩屏混凝试验搅拌仪进行混凝,混凝结束后进行消毒试验。

### 1.3 预处理试验

取原水水样,用 HCl 调其 pH 值为 7.2,在其中加入 3 mg/L 的  $\text{KMnO}_4$  或 40 mg/L 的 AC1、AC2、AC3,放入恒温振荡摇床中反应,经过不同的反应时间(0.5、1、6 h)后取样进行混凝;混凝结束后进行消毒试验,此处消毒反应时间为 2 h。

### 1.4 消毒试验与 THMs 的测定

在水样中分别加入 2.5 mg/L(以总氯计)NaClO 溶液、0.93 mg/L 的  $\text{ClO}_2$  或 1.1 mg/L 氯胺(消毒剂投加依据:使消毒 2 h 后余氯和余氯胺为 0.5~1.0 mg/L,而余  $\text{ClO}_2$  为 0.1~0.3 mg/L)。投加氯胺的方式:先投加氯化铵溶液,再按照氯/氨(质量比)为 4 的比例投加 NaClO 溶液。除特别标明外,经不同反应时间(0.5、2、12、24 h)取样测定剩余消毒剂浓度,之后加入过量的硫代硫酸钠溶液测定 THMs。

THMs 分析方法参考美国 EPA 551.1,具体步骤

为:将 3 mL 加有内标 (100  $\mu\text{g/L}$  的溴氟苯) 的 MTBE 溶液和 8 g 无水硫酸钠加入到 25 mL 水样中,剧烈摇晃 3 min,静置 5 min,待分层后,取出上层有机相进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水处理工艺对常规水质指标的控制

本研究所用水样为微山湖原水,混凝前水质如下:  $\text{UV}_{254}$  为  $8.8 \text{ m}^{-1}$ 、DOC 为  $4.8 \text{ mg/L}$ 、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  为  $3.5 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Br}^-$  为  $0.4 \text{ mg/L}$ 、 $\text{F}^-$  为  $1.2 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Cl}^-$  为  $130 \text{ mg/L}$ ;混凝后水质如下:  $\text{UV}_{254}$  为  $6.1 \text{ m}^{-1}$ 、DOC 为  $3.9 \text{ mg/L}$ 、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  为  $3.6 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Br}^-$  为  $0.4 \text{ mg/L}$ 、 $\text{F}^-$  为  $1.0 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Cl}^-$  为  $160 \text{ mg/L}$ 。可知,微山湖原水混凝前后水质均为Ⅲ类地表水,混凝对  $\text{UV}_{254}$ 、DOC 和  $\text{F}^-$  的去除率分别为 31%、19% 和 12%, $\text{Cl}^-$  增加了 19%,而对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  和  $\text{Br}^-$  基本没有影响。

### 2.2 强化混凝对去除有机物及 THMs 的影响

#### 2.2.1 强化混凝对有机物的去除

试验结果表明,不同 pH 值下,强化混凝工艺能分别去除 5% ~ 25% 的 DOC 和 22% ~ 33% 的  $\text{UV}_{254}$ 。随着 pH 值的升高,DOC 去除率先下降后上升,而  $\text{UV}_{254}$  去除率先升高后趋于平缓。刘建广等<sup>[8]</sup>在 pH 值 = 6.0 和 7.1 条件下采用聚合氯化铝强化混凝处理微污染原水时,对 DOC 的去除率分别为 15% 和 26%,对  $\text{UV}_{254}$  的去除率均为 30% 左右,与本试验结果较为相似。

#### 2.2.2 强化混凝对 THMs 的影响

对直接氯消毒工艺和混凝/氯消毒工艺中的 THMs 进行分析,结果如图 1 所示。可知,TCM、BDCM、DBCM 和 TBM 的浓度均低于其对应的限值要求,混凝能去除 40% 的 TCM、11% 的 BDCM 和 7% 的 DBCM,混凝后 TBM 升高 10%。氯消毒过程中随着 pH 值的增大,THMs 逐渐增加。随着加氯时间的增加,THMs 逐渐增加。

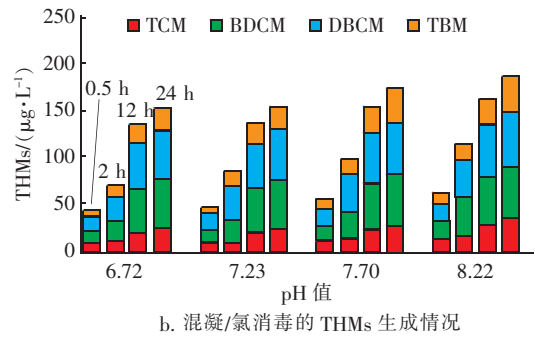
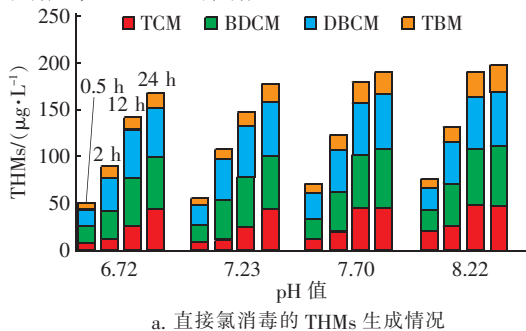


图 1 强化混凝对 THMs 的影响

Fig. 1 Effect of enhanced coagulation on THMs

由图 1 还可以看出,当加氯时间为 2 h 时,  $\text{THMs} < 150 \mu\text{g/L}$  且 THMs 单项指标均达标;而当加氯时间为 12 和 24 h 时,THMs 单项指标低于标准限值但接近限值,因此随着出厂水在管网中停留时间的增加,THMs 单项指标有可能超标。

强化混凝对 THMs 综合的影响情况如图 2 所示。两个工艺中 THMs 综合在加氯 0.5 h 时均达标,其余条件下几乎均大于 1;强化混凝对 THMs 综合的去除率为 9% ~ 27%。

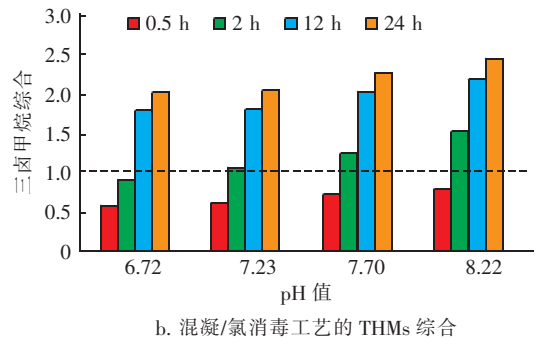
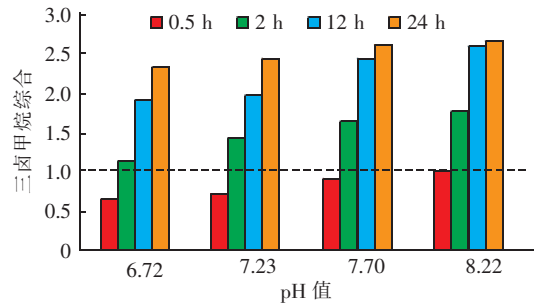


图 2 强化混凝对 THMs 综合的影响情况

Fig. 2 Effect of enhanced coagulation on the combined indicator of trihalomethanes

以加氯 2 h 为基准:直接氯消毒工艺中,在任何 pH 值条件下,氯消毒方式下的 THMs 单项指标均达

标,但是 THMs 综合均未达标,其值超出标准值 51%;而混凝/氯消毒工艺中,除了 pH 值 = 6.72 条件下 THMs 综合达标,其他 pH 值条件下 THMs 综合均未达标,其值超出标准值 23%,所以可在 pH 值 = 6.72 时进行氯消毒,但要注意 pH 值较低时  $\text{Cl}^-$  容易超标的问题。随着加氯时间的增加,两个工艺中 THMs 综合均超标。

因此,强化混凝工艺可去除一定量的 THMs(去除率为 4% ~ 22%),可使 THMs 单项指标低于标准限值,但不能保障 THMs 综合达标。

### 2.3 预处理和强化混凝对 THMs 的控制效果

由于只通过混凝工艺不能保障 THMs 综合达标,因此调整水处理工艺,原水先经过  $\text{KMnO}_4$  预氧化或粉末活性炭吸附预处理后再进行强化混凝、加氯消毒。经过不同反应时间后,取样检测 THMs 生成潜能,结果如图 3 所示。

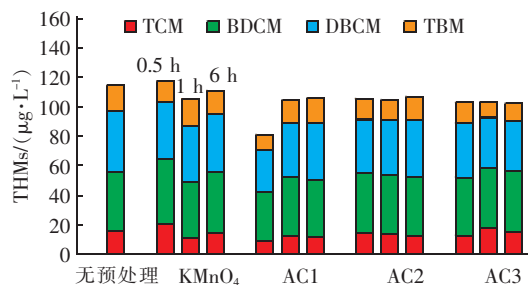


图3 预处理/混凝/氯消毒工艺的 THMs 生成情况

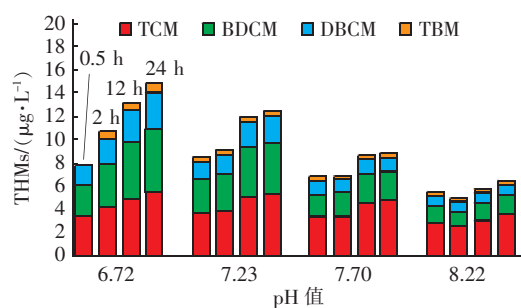
Fig.3 Formation of THMs in the pretreatment/coagulation/chlorine disinfection process

由图 3 可知,原水经  $\text{KMnO}_4$  预氧化或粉末活性炭吸附预处理后,THMs 生成量在 100 ~ 120  $\mu\text{g/L}$  之间,对 THMs 的去除率较无预处理时增大了 8% ~ 10%。这 4 种预处理工艺均对 THMs 有一定的去除效果,但是去除效果较差,而且相互间差别不大。

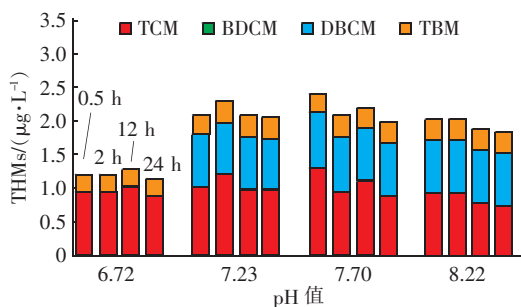
试验结果还表明,经过任何预处理方式后 THMs 综合均大于 1,且预处理时间变化对 THMs 综合基本无影响。所以原水经过  $\text{KMnO}_4$  预氧化或粉末活性炭吸附预处理后再进行混凝、消毒,能去除 3% ~ 18% 的三卤甲烷,但对 THMs 的控制效果仍然不好,并未使 THMs 综合达标。

### 2.4 不同消毒工艺中 THMs 的生成

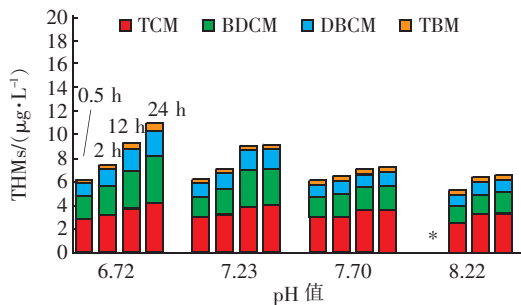
不同消毒工艺中 THMs 的生成情况见图 4(\* 是指氯胺消毒在 pH 值 = 8.22、反应 0.5 h 条件下,THMs 浓度为零)。



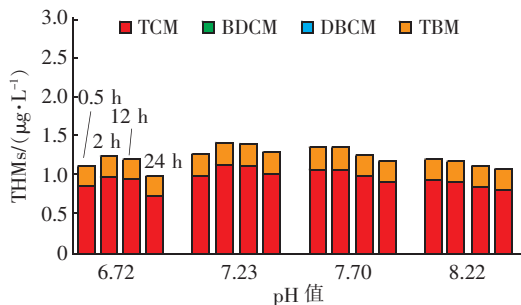
a. 氯胺消毒工艺中 THMs 生成情况



b.  $\text{ClO}_2$  消毒工艺中 THMs 生成情况



c. 混凝/氯胺消毒工艺中 THMs 生成情况



d. 混凝/ $\text{ClO}_2$  消毒工艺中 THMs 生成情况

图4 优化消毒对 THMs 的影响情况

Fig.4 Effect of disinfection optimization on THMs

由图 4 可知,直接消毒工艺和混凝/消毒工艺中,加氯胺消毒时 THMs 生成量均低于 16  $\mu\text{g/L}$ 、加  $\text{ClO}_2$  消毒时 THMs 生成量均低于 3  $\mu\text{g/L}$ ,THMs 生成量远小于加氯消毒时的,THMs 单项指标远低于标准限值。采用氯胺或  $\text{ClO}_2$  消毒时对三卤甲烷生成势的去除率相比氯消毒时分别增加了 87% 和



98%;且随着反应时间的增加,THMs变化不明显。在 $\text{ClO}_2$ 消毒过程中,随pH值的增大,THMs变化幅度很小,因此在 $\text{ClO}_2$ 消毒时不需调节pH值;氯胺消毒水样中THMs的生成量随pH值的增大而小幅降低。

图1、图3及图4中均有一定量的Br-THMs,引进溴结合因子(BIF)来表示溴在THMs中的结合比例。计算公式<sup>[9]</sup>如下:

$$\text{BIF}(\text{THMs}) = \frac{[\text{BDCM}] + 2[\text{DBCM}] + 3[\text{TBM}]}{[\text{TCM}] + [\text{BDCM}] + [\text{DBCM}] + [\text{TBM}]} \quad (1)$$

THMs的BIF值为0~3,BIF值越大表示溴在THMs中结合能力越强,反映溴代三卤甲烷所占比例越大。根据公式(1)计算得到混凝/氯消毒工艺、混凝/ $\text{ClO}_2$ 消毒工艺、混凝/氯胺消毒工艺、 $\text{KMnO}_4$ 预氧化/混凝/氯消毒工艺、AC1吸附/混凝/氯消毒工艺、AC2吸附/混凝/氯消毒工艺、AC3吸附/混凝/氯消毒工艺的BIF值分别为1.66、0.59、0.83、1.60、1.53、1.49、1.36。可知,混凝/ $\text{ClO}_2$ 消毒工艺中THMs的BIF值最小,为0.59;而混凝/氯消毒工艺中THMs的BIF值最大,为1.66。也就是说,混凝/ $\text{ClO}_2$ 消毒工艺中溴在THMs中结合比例较低,而混凝/氯消毒工艺中溴在THMs中结合比例较高。因此,加 $\text{ClO}_2$ 消毒有助于Br-THMs的控制。从BIF值大小看, $\text{ClO}_2$ 或氯胺消毒优于氯消毒。

试验结果还表明,在任何pH值条件下,直接消毒工艺和混凝/消毒工艺中 $\text{ClO}_2$ 或氯胺消毒方式下的THMs综合均远小于1,为0.016~0.139;且 $\text{ClO}_2$ 或氯胺消毒方式下的THMs综合基本不受反应时间和pH值的影响。可见,采用 $\text{ClO}_2$ 或氯胺消毒时强化混凝对THMs综合的控制作用不明显。从THMs综合的去除效果看, $\text{ClO}_2$ 或氯胺消毒优于氯消毒。

因此,实际水厂进行水处理时可以考虑用氯胺或 $\text{ClO}_2$ 替代 $\text{Cl}_2$ 消毒,但是要控制 $\text{ClO}_2$ 投加量,防止亚氯酸盐、氯酸盐超标<sup>[10]</sup>;也要注意对氯胺消毒过程中产生的含氮消毒副产物亚硝基二甲胺(NDMA)的控制<sup>[11]</sup>。

### 3 结论

① 高含溴水体经过强化混凝后,可以去除一定量的THMs,其去除率为4%~22%。

② 采用氯消毒时除了pH值=6.72条件下THMs综合达标,其他pH值下THMs综合均未达

标。因此,可以在pH值=6.72条件下进行氯消毒,但要注意pH值较低时 $\text{Cl}^-$ 容易超标的问题。而在任何pH值条件下, $\text{ClO}_2$ 或氯胺消毒方式下的THMs综合均达标且其值远小于1。

③ 由BIF值可知,氯消毒工艺中溴在THMs中的结合能力较高,此时水样的Br-THMs含量高且毒性增强,实际水厂采用氯消毒时应注意控制氯的投加量。

④ 在混凝工艺前加入 $\text{KMnO}_4$ 预氧化或粉末活性炭吸附预处理工艺时,能去除3%~18%的三卤甲烷,但加氯消毒后THMs综合均未达标。

⑤ 经过优化消毒后, $\text{ClO}_2$ 或氯胺消毒优于氯消毒, $\text{ClO}_2$ 或氯胺消毒时三卤甲烷生成量均低于20 $\mu\text{g/L}$ ,且THMs综合达标,为0.016~0.139。

### 参考文献:

- [1] 沈小星,方士,王薇. 饮用水消毒副产物的危害及控制工艺[J]. 水资源保护,2005,21(4):30-33.  
Shen Xiaoxing, Fang Shi, Wang Wei. Harmfulness and treatment of disinfection by-products in drinking water[J]. Water Resources Protection, 2005, 21(4):30-33 (in Chinese).
- [2] 赵建莉,王龙. 饮用水消毒副产物的危害及去除途径[J]. 水科学与工程,2008(1):51-54.  
Zhao Jianli, Wang Long. Harmfulness and removal method of disinfection by-products of drinking water[J]. Water Sciences and Engineering Technology, 2008(1):51-54 (in Chinese).
- [3] 解跃峰,付静,王小侗,等. 美国消毒副产物数据库对我国饮用水水质达标的借鉴作用——水质标准对三卤甲烷和卤乙酸达标的影响[J]. 给水排水,2013,39(11):42-47.  
Xie Yuefeng, Fu Jing, Wang Xiaomao, et al. Drinking water regulatory compliance assessment using a U. S. disinfection byproducts database—effects of drinking water standards on trihalomethanes and haloacetic acids[J]. Water & Wastewater Engineering, 2013, 39(11):42-47 (in Chinese).
- [4] 邓瑛,魏建荣,鄂学礼,等. 中国六城市饮用水中氯化消毒副产物分布的研究[J]. 卫生研究,2008,37(2):207-210.  
Deng Ying, Wei Jianrong, E Xueli, et al. Study for distribution level of disinfection byproducts in drinking water from six cities in China[J]. Journal of Hygiene

- Research, 2008, 37(2): 207–210 (in Chinese).
- [5] Liu S G, Zhu Z L, Qiu Y L, *et al.* Effect of ferric and bromide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination [J]. J Environ Sci, 2011, 23(5): 765–772.
- [6] 李金滢, 刘伟刚. 黄河下游地区饮用水消毒副产物控制技术研究[J]. 给水排水, 2016, 42(8): 23–26.  
Li Jinfu, Liu Weigang. Study on control technology of disinfection byproducts in water treatment process in down-stream area of Yellow River [J]. Water & Wastewater Engineering, 2016, 42(8): 23–26 (in Chinese).
- [7] 黄辉, 孙瑞林, 程志鹏, 等. 河流型水源水典型氯化消毒副产物及其前体物的强化去除工艺[J]. 环境工程学报, 2014, 8(5): 1888–1894.  
Huang Hui, Sun Ruilin, Cheng Zhipeng, *et al.* Enhanced processes for removal of typical chlorinated disinfection by-products and their precursors from river-type water source [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(5): 1888–1894 (in Chinese).
- [8] 刘建广, 张春阳, 尹萌萌, 等. 低温下强化混凝去除微污染源水中有机物的研究[J]. 中国农村水利水电, 2008(7): 52–55.  
Liu Jianguang, Zhang Chunyang, Yin Mengmeng, *et al.* Research on natural organic matter removal by enhanced coagulation for polluted source water treatment under low temperatures[J]. China Rural Water and Hydropower, 2008(7): 52–55 (in Chinese).
- [9] Mao Y Q, Wang X M, Guo X F, *et al.* Characterization of haloacetaldehyde and trihalomethane formation potentials during drinking water treatment[J]. Chemosphere, 2016, 159: 378–384.
- [10] 陈国光, 朱慧峰, 钱静汝. 消毒方式及消毒副产物控制研究[J]. 给水排水, 2014, 40(10): 9–13.  
Chen Guoguang, Zhu Huifeng, Qian Jingru. Study on the disinfection methods and disinfection byproducts control [J]. Water & Wastewater Engineering, 2014, 40(10): 9–13 (in Chinese).
- [11] 张民盛, 徐斌, 张天阳, 等. 南水北调丹江口水库水氯(胺)化消毒副产物产生特性与消毒工艺对比[J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3278–3284.  
Zhang Minsheng, Xu Bin, Zhang Tianyang, *et al.* Formation of disinfection by-products during chlor(am)ination of Danjiangkou reservoir water and comparison of disinfection processes [J]. Environment Science, 2015, 36(9): 3278–3284 (in Chinese).



作者简介:付静(1990—),女,河南漯河人,博士研究生,主要从事饮用水安全研究。

E-mail: fujing0520@126.com

收稿日期: 2019-03-12

节约每一滴水,

回收每一滴水,

让每一滴水多循环一次