

低温低浊期原水预氧化和消毒副产物控制优化研究

张怡然^{1,2}, 方自毅^{1,2}, 马文红^{1,2}, 李晨^{1,2}, 李建科^{1,2}, 于益群^{1,2}

(1. 天津泰达水业有限公司, 天津 300457; 2. 天津泰达津联自来水有限公司, 天津 300457)

摘要: 以低温低浊期引滦原水为处理对象,在天津某净水厂采用预氯化 and 预臭氧两种预氧化方式进行生产性优化试验。结果表明,预氯化 and 预臭氧去除浊度和有机物的效果无明显差别,产生的消毒副产物都远低于国标限值;但预臭氧对控制 THMs 的生成作用明显好于预氯化,前者比后者滤后水的 THMs 生成量低 91.7%,对应的出厂水低 58.5%;预氯化处理成本远低于预臭氧,后者约为前者的 3~5 倍。综合分析比较,引滦原水低温低浊期优选预氯化处理方式,预臭氧作为应急备用,可实现保证水质、优化运行和节能降耗的目标。

关键词: 预氯化; 预臭氧; 消毒副产物; 三卤甲烷; 卤乙酸

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)11-0044-05

Optimization of Preoxidation and DBPs Control of Low Temperature and Low Turbidity Raw Water

ZHANG Yi-ran^{1,2}, FANG Zi-yi^{1,2}, MA Wen-hong^{1,2}, LI Chen^{1,2}, LI Jian-ke^{1,2},
YU Yi-qun^{1,2}

(1. Tianjin TEDA Water Industry Co. Ltd., Tianjin 300457, China; 2. Tianjin TEDA Tsinlien Water Supply Co. Ltd., Tianjin 300457, China)

Abstract: A full-scale study was carried out to research processes of prechlorination and preozonation in treatment of low temperature and low turbidity raw water from the Luan River. The results showed that removal efficiencies of turbidity and organic matters were comparable between prechlorination and preozonation. Disinfection by-products (DBPs) generated by the two preoxidation processes were both far below the maximum contamination level (MCL) according to the *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2006). Preozonation had a more desirable control of THMs compared with prechlorination. Trihalomethanes (THMs) treated by preozonation, relative to prechlorination, was 91.7% lower in the filtered water and was 58.5% lower in effluent water. However, the cost of preozonation was 3 to 5 times higher than prechlorination. In conclusion, when temperature and turbidity is low, prechlorination is recommended for treatment of the Luan River raw water, while preozonation can be an effective alternative.

Key words: prechlorination; preozonation; disinfection by-products; trihalomethanes; haloacetic acids

天津市某净水厂以引滦水为主要水源水,原水水质随季节的变化而变化,按水温、浊度及藻类的特

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07404002)

通信作者: 方自毅 E-mail: jsb@tedawater.com.cn

征可分为高温高藻期、低温低浊期和常温常浊期^[1]。不同水质期,原水采用的预氧化方式和氧化剂用量是影响水处理效果以及水中消毒副产物指标的重要因素。

为加强和规范工艺运行管理,确保安全、稳定、优质、低耗供水,笔者以低温低浊期引滦原水为处理对象,在天津某净水厂进行生产性试验,以优化预氧化运行参数,在保证水质的基础上有效控制消毒副产物生成量并达到节能的目的,同时为引江水、引滦水的掺混水处理积累优化运行的经验。

1 试验材料与方法

1.1 原水水质

试验原水为滦河水,水质如下:pH 值为 7.90 ~ 8.83,平均为 8.35;温度为 3.9 ~ 10.3 °C,平均值为 6.4 °C;浊度为 3.15 ~ 9.82 NTU,平均值为 5.37 NTU;色度为 10 度;COD_{Mn}为 2.7 ~ 4.2 mg/L,平均值为 3.4 mg/L;藻类数为 (338 ~ 434) × 10⁴ 个/L,平均值为 386 × 10⁴ 个/L;叶绿素 a 为 3.3 ~ 10.1 μg/L,平均值为 6.7 μg/L。可见,原水 pH 值稳定在 8 左右,浊度、温度、藻类数量相对较低,属于低温低浊期水质。

1.2 试验方法

天津开发区某净水厂的生产工艺为“原水—预氧化—混凝—脉冲澄清—过滤—消毒”。在引滦原水低温低浊期,采用预氯化和预臭氧进行生产性试验,对比两种预氧化方式对常规水质指标(浊度、COD_{Mn})、消毒副产物(THMs、HAAs、溴酸盐等)的控制效果和运行成本,从而指导实际生产。

试验共分为 5 组,其中 A1 ~ A3 组采用预氯化方式,氯的投加量分别为 1.5、1.0、0.5 mg/L;B1、B2 组采用预臭氧方式,臭氧的投加量分别为 0.8、0.6 mg/L。

1.3 检测项目与方法

pH 值采用 pH 计测定;浊度采用浊度仪测定;COD_{Mn}采用酸性高锰酸钾滴定法测定;色度采用铂—钴标准比色法测定;THMs 和 HAAs 采用气相色谱法测定;溴离子和溴酸盐采用离子色谱仪测定,检出限为 1.000 μg/L。

2 结果与讨论

2.1 不同预氧化方式对常规水质指标的影响

2.1.1 对浊度的影响

浊度是饮用水的感官性状指标,随着浊度的降

低,吸附于胶体颗粒的有机物和溶解度较低的微量有机物也会相应降低,各种微生物和病毒也能随着浊度的去除而减少,因此尽可能降低出水浊度实际上已经超出了降低浊度本身的意义^[2]。测定了不同预氧化方式下原水和澄清池出水的浊度,结果如图 1 所示。

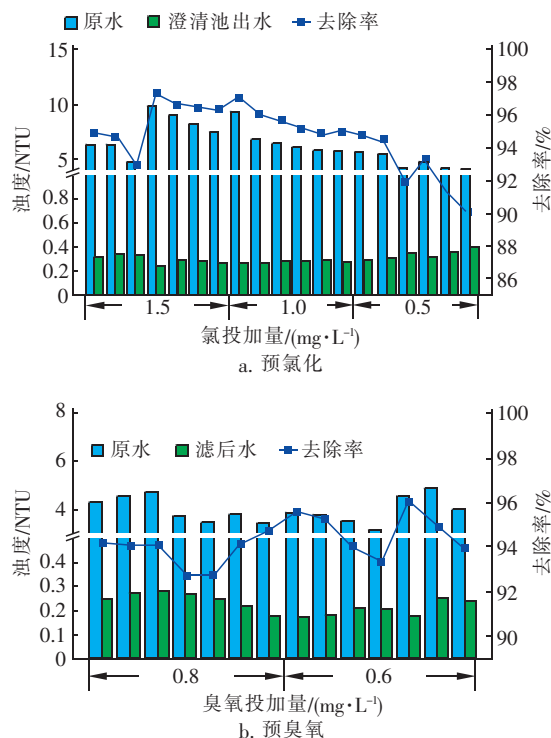


图1 预氯化和预臭氧对浊度的影响

Fig.1 Effect of prechlorination and preozonation on turbidity

由图 1(a)可知,采用预氯化方式时,澄清池出水浊度为 0.20 ~ 0.44 NTU,去除率随氯投加量的减少而降低,平均去除率为 94.7%。由图 1(b)可以看出,采用预臭氧方式时,澄清池出水浊度为 0.18 ~ 0.48 NTU,在两种臭氧投加量条件下对浊度的去除率变化不大,平均去除率为 94.3%。两种预氧化方式对浊度的去除效果基本相同,均能达到滤前水浊度 ≤ 1.0 NTU、滤后水浊度 ≤ 0.3 NTU、出厂水浊度 ≤ 0.3 NTU 的水质要求。

2.1.2 对 COD_{Mn} 的影响

天然有机物(NOM)普遍存在于自然水体中,是一类复杂的有机化合物,是 DBPs 生成的重要决定性物质。为了减少 THMs 和 HAAs 的生成,最好的途径之一就是在氯消毒前将有机前体物从原水中去除。

测定了不同预氧化方式下原水和滤后水的

COD_{Mn},结果如图2所示。

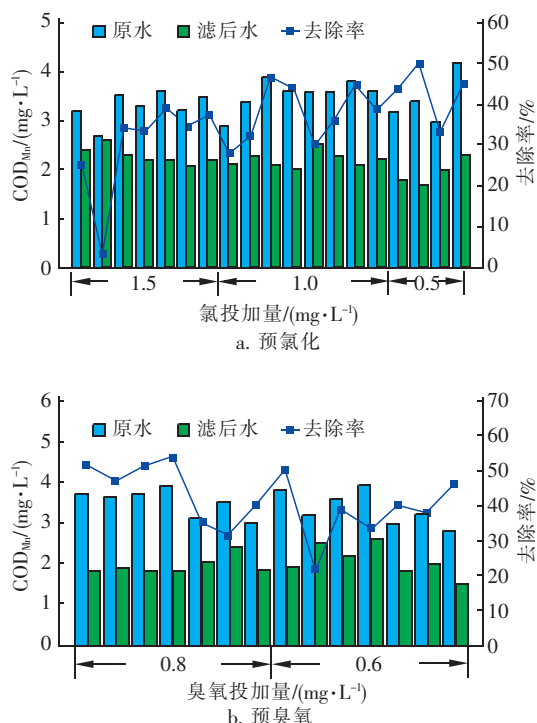


图2 预氯化 and 预臭氧对 COD_{Mn} 的影响

Fig. 2 Effect of prechlorination and preozonation on COD_{Mn}

由图2可知,采用预氯化方式时,COD_{Mn}去除率基本在25%~50%之间,平均去除率为36.5%;采用预臭氧方式时,COD_{Mn}去除率在21%~53%之间,平均去除率为41.6%。有研究表明,预臭氧与预氯化只是将大分子有机物氧化成了小分子有机物,并没有完全被去除掉。与其他季节相比,冬季水质黏度大、颗粒数目少、粒径小,使得水中颗粒沉降速度下降,浊度低,粘土等大颗粒物质含量少,水中杂质浓度小,导致部分絮体失去了碰撞的条件,颗粒接触、碰撞的几率低,不利于颗粒碰撞沉降,处理效果不好,处理后水中的细菌、病毒、腐殖酸以及蛋白质等小颗粒物质含量就多;而水中小颗粒絮凝以扩散作用为主,颗粒粒径越小,扩散作用越大。因此,温度低意味着小颗粒的扩散运动减弱,水分子的水化膜作用增强,水的黏性系数增大,分子热运动缓慢,胶体颗粒 ξ 电位升高,相互碰撞几率变低,胶体稳定性增强,致使水体难以处理^[3]。可以看出,在该水质期投加臭氧后处理效果并未得到明显改善。

2.2 不同预氧化方式对消毒副产物的影响

2.2.1 不同预氧化方式对 THMs 的影响

THMs 又称卤仿,是挥发性有机化合物,主要是

由于液氯与原水中的腐殖酸等有机物作用而生成,被归类为 DBPs,最常检测到的 THMs 包括氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷。国际肿瘤研究机构(IARC)已将氯仿和一溴二氯甲烷归类为致癌物质^[4]。测定了不同预氧化方式下滤后未加氯、滤后加氯和出厂水的 THMs 值,结果如图3所示。

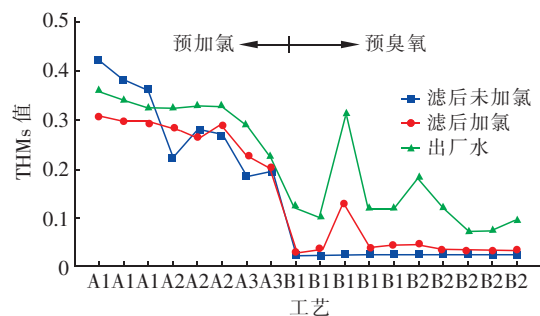


图3 预氯化 and 预臭氧对 THMs 值的影响

Fig. 3 Effect of prechlorination and preozonation on THMs ratio

由图3可知,采用预氯化 and 预臭氧方式时,滤后水和出厂水的 THMs 值均低于国标限值,且随着氯投加量的降低,THMs 的生成量呈下降趋势。预臭氧对控制 THMs 的生成作用明显高于预氯化,前者比后者滤后水的 THMs 生成量低 91.7%,对应的出厂水低 58.5%。预氧化时 THMs 值偶有增加,说明原水中腐殖质经氧化后会发生加成、取代和氧化反应。某些反应的中间产物,如含有羟基或羰基的芳香族化合物或羧酸、脂肪酮、三氯乙酰基化合物等,均可能经过氯化、脱羧、氧化或取代反应生成 THMs。预氯化虽然能够减少消毒副产物的前体物,但同时也生成了消毒副产物;而预臭氧能有效去除原水中的 THMs 前体物,使滤后水再经氯化消毒时,THMs 的生成量甚微^[5]。

预臭氧主要通过两个途径控制 THMs:一是直接去除 THMs 前体物;二是转化前体物质,从而利于后续工艺的协同去除^[6]。臭氧作用于水中有机物主要有两种途径:一种是在 pH 值较低的情况下直接氧化,即臭氧分子选择性地直接氧化水中含有不饱和键的有机物,其中主要是一些疏水性天然大分子有机物,如腐殖酸、富里酸等。在与不饱和活性基团反应过程中降解大分子有机物转化成小分子中间产物,如羟基酸类亲水性有机酸物质以及醛、酮等亲水性中性物质,而这些有机物不易再被氧化,但其结构易被后续生物处理工艺降解去除。另一种是在

pH 值较高情况下的间接氧化,臭氧部分分解产生羟基自由基与水中有机物作用,间接氧化具有非选择性,能够与多种有机物反应。此阶段原水 pH 值不高,因此臭氧主要是通过第一种途径,即臭氧分子直接选择氧化腐殖酸、富里酸等不饱和大分子天然有机物,从而产生分子质量较小的亲水性中间产物,同时只有极少数的有机物被彻底氧化去除^[7]。

2.2.2 不同预氧化方式对 HAAs 的影响

卤乙酸(HAAs)具有高沸点、致癌风险大的特点,其致癌性远远大于 THMs,二氯乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA)的致癌风险分别约为三氯甲烷的 50 和 100 倍。国标中建议将饮用水中卤乙酸浓度作为控制消毒副产物总致癌风险的首要指标参数,饮用水中最常检测到的是 DCAA 和 TCAA^[8]。测定不同预氧化方式下滤后未加氯、滤后加氯和出厂水的 DCAA 和 TCAA,预氯化结果见表 1。预臭氧方式下滤后未加氯、滤后加氯和出厂水的 DCAA 均小于 20 μg/L,对应的 TCAA 浓度均小于 60 μg/L。

表 1 预氯化方式下各单元出水的卤乙酸浓度

Tab.1 Change of HAAs at each unit by prechlorination

μg · L⁻¹

项目	DCAA			TCAA		
	滤后未加氯水	滤后加氯水	出厂水	滤后未加氯水	滤后加氯水	出厂水
A1	15.287	15.853	18.066	14.563	14.341	14.523
A1	16.047	15.538	18.047	13.673	13.856	13.773
A1	15.667	15.696	17.962	18.048	14.099	21.067
A2	12.123	12.476	12.899	12.546	12.653	13.082
A2	11.767	11.906	12.725	12.586	12.262	12.878
A2	11.945	12.192	12.812	12.566	12.576	12.870
A3	10.844	12.343	11.923	12.459	12.576	12.412
A3	14.272	14.541	15.037	12.920	13.011	13.218

采用预氯化 and 预臭氧方式,其滤后水和出厂水的 DCAA、TCAA 均低于国标限值,且随着氯投加量的减少,DCAA 和 TCAA 的生成量呈降低趋势。其他研究也表明,随着氯投加量的增加,HAAs 的生成量有所增加。氯投加量不仅影响 HAAs 的浓度水平,也影响水中其他化合物的种类。当氯和碳的比值<0.5 时,优先生成一些氧化程度较低的氯化物,如水合氯醛;而当氯和碳的比值增加时,则生成一些氧化程度较高的氯化物,如各种含氯脂肪酸和芳香化合物。腐殖酸和富里酸等大分子天然有机物是卤乙酸的主要前体物,腐殖酸氯化后的卤乙酸产率高

于相应的富里酸。此外,氨基酸也是卤乙酸的前体物,苯酚氯化后也有较高的三氯乙酸产率。

2.2.3 预臭氧对臭氧消毒副产物的影响

甲醛具有较高的毒性,在我国有毒化学品优先控制名单上甲醛高居第二位。WHO(1996)饮用水水质指标中规定甲醛含量不得超过 900 μg/L。日本 1992 年的饮用水标准更加严格,为 80 μg/L。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定甲醛含量不超过 900 μg/L。

美国国家环保局规定饮用水中溴酸根的最高浓度为 10 μg/L,期望值是不检出。2004 年世界卫生组织将《饮用水水质标准》中溴酸根限值从 25 μg/L 修订为 10 μg/L。2005 年,中国建设部颁布的行业标准《城市供水水质标准》(CJ/T 206—2005)规定溴酸根限值为 10 μg/L。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定溴酸盐含量<10 μg/L。

采用预臭氧方式时,测定不同臭氧投加量下滤后未加氯、滤后加氯和出厂水中溴酸盐和甲醛含量,结果均为未检出。但必须注意的是,在没有活性炭的条件下,一旦原水经预臭氧生成溴酸盐后,净水厂现有工艺对溴酸盐几乎没有去除效果。因此,溴酸盐依旧是出水水质的重要检测指标,一旦发现溴酸盐含量增大,则要调整工艺运行参数,减少溴酸盐的生成量,并采取投加适量活性炭等方法去除水中的溴酸盐,保障饮用水水质安全。

2.3 不同预氧化方式的成本分析

统计预氯化 and 预臭氧两种预氧化方式的经济成本,结果见表 2。

表 2 预氯化与预臭氧的成本分析

Tab.2 Cost analysis of prechlorination and preozonation

项目	总配水量/10 ³ m ³	总气量/kg	总电量/(kW · h)	成本单耗(气耗 + 电耗)/(元 · 10 ³ m ⁻³)
A1	563	844.5	480	4.11 + 0.77 = 4.88
A2	550	550	480	2.74 + 0.79 = 3.53
A3	477	238.5	480	1.37 + 0.91 = 2.28
B1	630	5 040	3 368 + 1 152	5.97 + 6.45 = 12.42
B2	716	4 300	4 360 + 1 344	4.48 + 7.17 = 11.65
注: 预臭氧总电量主要包括臭氧发生器和增压水泵电耗,预加氯总电量主要是指增压水泵电耗;液氯为 2.74 元/kg,液氧为 0.746 元/kg,电价为 0.9 元/(kW · h)。				

由表 2 可知,采用预氯化方式比预臭氧方式在制水成本上要低很多。预臭氧投加量为 0.6 mg/L 的成本为 11.65 元/km³,是预加氯投加量为 0.5

mg/L 的 5.1 倍。

3 结论

① 预氯化和预臭氧对浊度、 COD_{Mn} 的去除效果无明显差别。

② 预氯化产生的氯消毒副产物明显高于预臭氧,但都远低于国标限值,且预臭氧产生的溴酸盐、甲醛均未检出。

③ 预氯化处理成本远低于预臭氧,后者约为前者的 3~5 倍。

④ 对于低温低浊期的引滦原水优选预氯化处理方式,预臭氧作为应急备用。采用预氯化时氯投加量选择 0.5 mg/L,采用预臭氧时臭氧投加量选择 0.6 mg/L,可实现保证水质、优化运行和节能降耗的目标。

参考文献:

- [1] 何风华,孙宝盛,时宝衡,等. 高藻期引滦原水处理工艺的优化研究[J]. 中国给水排水,2009,25(17):88-90.
- [2] 查人光,徐兵. 低浊度控制与饮用水安全浅议[J]. 给水排水,2005,31(1):11-14.
- [3] 石宇. 强化混凝技术处理低温低浊水试验研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
- [4] 韩畅,刘绍刚,仇雁翎,等. 饮用水消毒副产物分析及相关研究进展[J]. 环境保护科学,2009,35(1):12-16.

- [5] 周鸿,陈超,张晓健. 某市常规水处理工艺对消毒副产物前体物的去除[J]. 环境与健康杂志,2006,23(5):433-435.
- [6] 赵亮,李星,杨艳玲. 臭氧预氧化技术在给水处理中的研究进展[J]. 供水技术,2009,3(4):6-10.
- [7] 张晓健,朱玲侠,陈超,等. 组合工艺控制有机物及消毒副产物前体物的特性研究[J]. 给水排水,2005,31(5):27-32.
- [8] 苗婷婷. 氯及臭氧消毒技术对城市污水水质的影响[D]. 北京:北京林业大学,2008.



作者简介:张怡然(1987-),女,山东枣庄人,博士,工程师,主要研究方向为水污染控制工程。

E-mail:zyrzmw@163.com

收稿日期:2016-12-18

