

净水厂全流程控制三氯乙醛副产物技术应用研究

黄孟斌, 杨峰, 王长平, 赵海龙, 向伟, 范丹, 李羽颀
(深圳市深水宝安水务集团有限公司, 广东 深圳 518001)

摘要: 针对部分氯消毒水厂面临三氯乙醛副产物超标风险高的问题,以全面提升深圳市优质饮用水为目标,研发建立了三氯乙醛生成抑制为主、前体物和三氯乙醛去除为辅的多级屏障消毒副产物全流程控制技术,并在深圳市上南水厂进行技术示范。改造后的运行效果显著,出厂水三氯乙醛生成势的去除率提高27%,三氯乙醛平均浓度下降40%,耐氯菌检出率下降23.5%,出厂水消毒副产物稳定达标,达到保障供水水质安全的目的。

关键词: 优质饮用水; 三氯乙醛副产物; 全流程控制; 技术示范

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2020)02-0085-04

Research on Technical Control of Trichloroacetaldehyde By-products in the Whole Process of Waterworks

HUANG Meng-bin, YANG Feng, WANG Chang-ping, ZHAO Hai-long, XIANG Wei,
FAN Dan, LI Yu-qi

(Shenzhen Baoan Water Group Co. Ltd., Shenzhen 518001, China)

Abstract: In view of the high risk of excessive exposure to trichloroacetaldehyde by-products in some chlorine disinfection plants, the whole process multi-stage barrier control technology, which mainly control the formation of trichloroacetaldehyde and also supplement precursors controlling and trichloroacetaldehyde removal, was demonstrated in Shangnan Waterworks to comprehensively improve the safety of drinking water in Shenzhen. After transformation, the effluent disinfection by-products could stably meet the standard. The removal rate of effluent trichloroacetaldehyde formation potential was increased by 27%, the average concentration of trichloroacetaldehyde was decreased by 40%, the detection rate of chlorine-resistant bacteria was decreased by 23.5%, which achieved the purpose of ensuring water supply safety.

Key words: high quality drinking water; trichloroacetaldehyde by-product; whole process control; technical demonstration

随着氯化消毒剂的广泛使用,消毒副产物(DBPs)越来越引起人们的关注,国内外文献报道中DBPs已超过700种^[1],其中常见的是三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs),以三氯乙醛为主要代表的卤乙醛类消毒副产物具有更高的毒性,且三氯乙

醛在深圳地区具有较高的超标风险^[2]。

以三氯乙醛为主要控制目标,研究水厂以三氯乙醛生成抑制为主、前体物和三氯乙醛去除为辅的关键技术^[3],通过工艺优化选择和技术集成,在深圳市上南水厂进行示范应用,基本建立了以预处理、

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07406-004)

强化混凝、臭氧氧化、炭砂过滤、紫外/次氯酸钠消毒为多级屏障的消毒副产物全流程控制技术,出厂水三氯乙醛副产物控制得到了全面保障。

1 上南水厂现状

该水厂位于宝安区沙井街道,建于1985年,设计规模为 $10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,分4期建设,每期 $2.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,其中一、二期工艺相同,均采用孔室旋流反应池;三、四期工艺相同,均采用回转隔板反应池。净水工艺流程如图1所示。

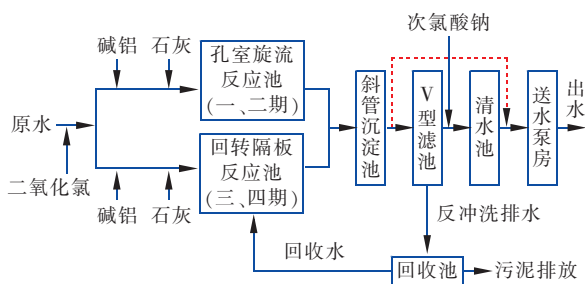


图1 上南水厂改造前工艺流程

Fig.1 Process flow chart before transformation of Shangnan Waterworks

2 水质现状及存在的问题

2.1 原水水质

原水以石岩水库水为主,水质受周边环境及季节影响,波动较大。近几年总磷、总氮、 BOD_5 长期不合格;氨氮、亚硝酸盐氮、COD较高;藻类、红虫等浮游类动植物危害较大,处理较困难。原水水质执行《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅲ类水质标准^[4]。

2.2 出厂水水质

出厂水基本能满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),但仍存在一定的问题:

① 嗅和味。原水藻类含量较高,藻类代谢易产生致嗅物。2014年、2015年石岩水库原水有2-甲基异莰醇异常升高的情况,导致出厂水出现异嗅异味。

② 耐氯菌。出厂水细菌仍时有检出,但未超标,2014年、2015年石岩水库原水均发生过耐氯菌滋生问题,常规消毒工艺对耐氯菌的灭活效果有限,其暴发易导致出厂水菌落总数超标,存在生物安全风险。

③ 三氯乙醛。2012年增加此检测项目后出厂水常有三氯乙醛超过集团公司内控标准的情况,

2013年后采取降低消毒剂投加量的措施,三氯乙醛超标情况有所缓解,但仍存在较高超标风险^[5]。

3 水处理前期试验

针对水厂存在的三氯乙醛氯化消毒副产物风险问题及原水水质特点,近3年进行了大量的控制技术试验研究,并筛选出适合上南水厂的改造工艺。

3.1 三氯乙醛前体物源头削减技术

① 前体物吸附技术:比选几种吸附剂的吸附效果(粉炭>硅藻土>膨润土),粉炭、硅藻土、膨润土最适投加量分别为30、30、70 mg/L,三氯乙醛生成势去除率分别为75.21%、50.19%、48.78%。

② 强化混凝沉淀:PAC、聚铁、三氯化铁的适宜投加量分别为2、4、6 mg/L,前体物去除率分别为50%、59.5%、61%。助凝剂能够提高前体物的去除效果,HCA、PAM最佳投加量分别为0.02、0.02~0.05 mg/L,提高去除率分别为24.8%、32.5%。

③ 化学预氧化: KMnO_4 和 ClO_2 能降低三氯乙醛生成势,降低率分别为21.86%和31.80%。

④ 炭砂滤柱比较:不同炭砂厚度滤柱对其生成势去除率为23.16%~63.53%,平均去除率为41.38%,且曝气炭砂滤柱对三氯乙醛生成势去除率平均提高5%,运行时间越长,效果越明显。

3.2 适于水厂的三氯乙醛副产物处理工艺

① 前体物去除

吸附+混凝沉淀:吸附联合混凝,对三氯乙醛前体物去除效果为粉炭>硅藻土>膨润土;粉炭联合混凝去除效果好,投加量为30 mg/L,三氯乙醛1 d生成量降低了14.26%,三氯乙醛生成势去除率提高了18.49%。

② 生成抑制工艺

通过优化氯的投加方式,总加氯相同,减少前加氯和多点投加能显著抑制三氯乙醛形成;优化 ClO_2 投加剂量,减少原水藻类胞内物质释放对三氯乙醛生成势的影响。

③ 臭氧炭砂滤池去除

炭滤池对三氯乙醛的去除效果不明显,将炭滤池改造为炭砂滤池,结合臭氧氧化,利用炭的吸附和微生物降解作用去除三氯乙醛。三氯乙醛的投加平均浓度为 $21.50 \mu\text{g/L}$,炭层高度为0.8~1.3 m,对三氯乙醛的平均去除率>98%,运行3个月,炭砂滤柱出水的三氯乙醛浓度 $<1.00 \mu\text{g/L}$ 。

④ 物理法消毒杀菌

紫外线消毒工艺可对炭砂滤池后细菌进行有效杀灭,不低于最低饮用水消毒剂量的紫外投加可缓解炭滤池生物泄漏的风险,且联合氯化消毒器的工艺,大大降低了氯化消毒副产物的生成,限制了出水三氯乙醛生成势的产生。

4 控制技术改造

针对水库水源水存在藻类、氨氮和有机物的季节性污染,存在微生物异常导致消毒效果不佳及三氯乙醛等副产物超标的风险,开展三氯乙醛副产物控制技术研究,在工艺流程改造中查找关键控制点,结合前期试验数据分析的基础上,提出如下水质提升改造内容:

针对一、二期常规净水工艺,总规模为 $5.0 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,优化预氧化方式,提升改造高纯二氧化氯发生系统,抑制三氯乙醛形成;强化及改造常规工艺、建设臭氧—活性炭深度处理设施,优化去除副产物及其前体物;优化消毒方式,新增紫外消毒设施,减少副产物产生,优化对耐氯菌的控制;水质恶化时,采用应急活性炭吸附控制措施。建立三氯乙醛形成抑制、前体物和三氯乙醛去除的全流程多屏障消毒副产物控制技术工艺流程,如图2所示。

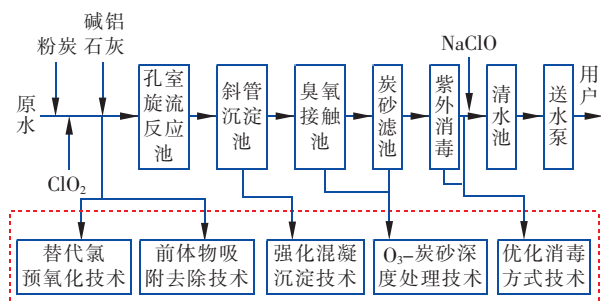


图2 改造后副产物控制技术工艺流程

Fig. 2 Flow chart of by-product control technology after transformation

5 控制技术工程设计

① 替代氯预氧化技术

采用高纯二氧化氯替代氯预氧化,投加量控制在 $0.3 \sim 0.6 \text{ mg/L}$,最大投加量为 1 mg/L (以二氧化氯计),建设两套 10 kg/h 高纯二氧化氯投加系统及配套设施,主要原料为硫酸、双氧水与氯酸钠混合液,同时配套一套消毒副产物在线监测及去除装置。

② 前体物吸附去除技术

在水厂进水处设置粉末活性炭投加系统,投加量一般为 $10 \sim 30 \text{ mg/L}$,投加浓度为 10% ,接触时间

保证 20 min 以上。增加一套石灰和粉炭投加设备,用于原水投加石灰、粉炭,并实现根据原水 pH 值变动,自动调整石灰量反馈投加。

③ 强化混凝沉淀技术

提高混凝剂 PAC 的投加量,并控制在 4 mg/L 以内,在混凝中段增设助凝剂 PAM 投加装置,投加量控制在 $0.02 \sim 0.1 \text{ mg/L}$;投加系统重新进行设计:共设 4 台泵,在一期、二期、三期、四期投加管线上设电磁流量计,用于实现精准自动投加,配套新增自控系统,投加泵依据原水流量比例开环控制投加。

④ 臭氧—炭砂深度处理技术

按照臭氧投加量为 $0.5 \sim 1.0 \text{ mg/L}$,建设两套臭氧发生投加系统。臭氧发生器系统主要组成: 1 kg/h 空气源臭氧发生器 2 套;空气深度处理系统 1 套;臭氧投加系统 1 套;尾气破坏器 2 套;配套检测仪器仪表。

臭氧接触池及提升井:臭氧投量为 1.0 mg/L ,按 $1:1$ 投加比例导入两个接触单元格内,通过微孔扩散器进行投加。

炭砂滤池改造:单格过滤面积为 28 m^2 ,砾石承托层厚为 0.1 m ,粒径为 $4 \sim 8 \text{ mm}$;石英砂滤料层厚为 0.5 m ,粒径为 $0.4 \sim 0.8 \text{ mm}$,煤质柱状颗粒活性炭厚为 0.8 m ,粒径为 8×30 目。新增两台水泵后实现 2 用 1 备,用于一、二期滤池反冲洗,流量分别为 415 、 690 、 $830 \text{ m}^3/\text{h}$, H 分别为 170 、 130 、 100 kPa , $P=37 \text{ kW}$,变频控制。冲洗方式:先气冲,再水冲;气冲强度为 $14 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$,历时 $2 \sim 4 \text{ min}$;水冲强度为 $12 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$,历时 $3 \sim 5 \text{ min}$ 。

⑤ 消毒系统优化

加氯点后移,并采用多点投加的方式,减少副产物生成;新增一、二期紫外管道消毒设备,协同次氯酸钠主消毒,有效保障滤后水消毒杀菌效果。主要包含 25 kW 紫外消毒器和 10 kW 紫外消毒器各一套,投加剂量均高于饮用水紫外消毒的最低标准 ($40 \text{ mJ}/\text{cm}^2$),管道出水透光率均为 97% 以上,自动机械清洗时间间隔为 1 次/h ,均为 100% 功率运行。

6 技术应用效果

① 通过强化混凝沉淀,降低沉后水的浊度,提高有机物的去除效果,为三氯乙醛等氯消毒副产物的控制提供屏障,沉后水浊度的降低,也为解决臭氧—生物活性炭滤池前置和后置问题,实现短流程深度处理工艺创造有利条件。

② 通过强化常规处理、增设深度处理工艺和紫外消毒系统,氯化消毒剂的投加单耗下降 8.4%,出厂水耐氯菌检出率下降 23.5%,三氯乙醛生成势的去除率提高了 27%,三氯乙醛平均浓度下降了 40%,有效地保障了供水水质安全。

7 结语

为了控制三氯乙醛消毒副产物,上南水厂工艺升级改造紧密结合水厂实际现状,优化选择合理工艺条件,在原有常规工艺基础上,增加 2 套高纯二氧化氯发生系统,新增臭氧发生器和投加装置,改砂滤池为炭砂滤池和配套相应的反冲洗系统,优化紫外线联合氯消毒剂主消毒模式。经实际工程改造和运行效果证实,方案合理可行,保障了出厂水三氯乙醛等氯消毒副产物稳定达标,可为同类型中小水厂消毒副产物控制技术改造提供示范和借鉴。

参考文献:

- [1] 许仕荣,刘凯,王长平,等. UV/H₂O₂ 工艺对三氯乙醛及其生成潜能的控制[J]. 安全与环境学报,2018,18(3):1064-1065.
- Xu Shirong, Liu Kai, Wang Changping, *et al.* Control effect of chloral hydrate and its formation potential by UV/H₂O₂ processing [J]. Journal of Safety and Environment, 2018, 18(3):1064-1065 (in Chinese).
- [2] 蔡广强,傅学敏,刘丽君,等. 超声预氧化—混凝沉淀工艺对三氯乙醛生成潜能的去除[J]. 给水排水, 2016, 42(增刊):5-8.
- Cai Guangqiang, Fu Xuemin, Liu Lijun, *et al.* Removal of chloral hydrate formation potential by ultrasonic pre-oxidation-coagulation sedimentation process[J]. Water & Wastewater Engineering, 2016, 42(S1):5-8 (in Chinese).
- [3] 蔡广强,卢小艳,刘丽君,等. 深圳市南山水厂氯消毒副产物控制技术研究[J]. 给水排水, 2018, 44(9):15-18.
- Cai Guangqiang, Lu Xiaoyan, Liu Lijun, *et al.* Research on chlorination disinfection by products control technology in Nanshan Water Treatment Plant in Shenzhen City[J]. Water & Wastewater Engineering, 2018, 44(9):15-18 (in Chinese).
- [4] 邵志昌,王长平,黄孟斌,等. 老旧水厂深度处理改造工程实践[J]. 中国给水排水, 2018, 34(2):81-85.
- Shao Zhichang, Wang Changping, Huang Mengbin, *et al.* Reconstruction practice of advanced treatment process in an aging waterworks [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(2):81-85 (in Chinese).
- [5] 刘凯,许仕荣,王长平,等. 预紫外/混凝沉淀控制低浊高藻水三氯乙醛生成潜能[J]. 中国给水排水, 2018, 34(15):29-34.
- Liu Kai, Xu Shirong, Wang Changping, *et al.* Control of chloral hydrate formation potential for low turbidity and high algae-laden water by UV pretreatment/coagulation sedimentation process [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(15):29-34 (in Chinese).



作者简介:黄孟斌(1990-),男,湖北咸宁人,硕士,工程师,主要从事饮用水工艺管理和技术研究工作。

E-mail:menbing2013@163.com

收稿日期:2019-09-26