

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.11.005

投氯方式对水厂控制藻类及消毒副产物生成的影响

田俊丽^{1,2}, 姜建伟³, 魏国强³, 尹 硕³, 穆雪平³, 徐 萍³,
毛 洁^{1,2}, 鲁金凤^{1,2}

(1. 南开大学 环境科学与工程学院, 天津 300071; 2. 天津市复杂跨介质污染环境技术重点实验室, 天津 300071; 3. 天津中法芥园水务有限公司, 天津 300121)

摘 要: 当前自来水厂为便于操作,在冬、夏不同季节采用投氯点位和投氯方式相同的模式,存在成本浪费、易引发高消毒副产物(DBPs)风险等问题。模拟处理南水北调引江水的天津某自来水厂“混凝—气浮—过滤—消毒”常规工艺,对比分析了单点、多点不同投氯方式分别在夏季高藻期和冬季低藻期除藻、灭菌及同步控制三卤甲烷、卤乙酸、卤乙腈、卤代硝基甲烷等DBPs的效能,以探寻最佳投氯方式。结果表明,在夏季高藻期,宜采用混凝前低剂量预氯化(投氯量为0.5 mg/L)+滤后加氨(0.3 mg/L)、加氯(投氯量为1.0 mg/L)的多点投氯方式;在冬季低藻期,可采用滤后加氨加氯(投氯量为1.1 mg/L)的单点投氯方式。

关键词: 南水北调引江水; 藻类控制; 投氯方式; 消毒副产物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)11-0030-05

Effect of Chlorine Dosing Mode on Algae Control and Disinfection By-products Formation in Waterworks

TIAN Jun-li^{1,2}, JIANG Jian-wei³, WEI Guo-qiang³, YIN Shuo³, MU Xue-ping³,
XU Ping³, MAO Jie^{1,2}, LU Jin-feng^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Environmental Technology for Complex Trans-media Pollution, Tianjin 300071, China; 3. Tianjin Sino-French Jieyuan Water Co. Ltd., Tianjin 300121, China)

Abstract: At present, many waterworks adopt the same mode of chlorine dosing points in different seasons to facilitate operation. It is costly, wasteful and poses a high risk of the disinfection by-products (DBPs) formation. Taking raw water from the South-to-North Water Diversion Project in Tianjin as the research object, the coagulation-air floatation-filtration-disinfection process of a waterworks was simulated. Comparative studies of single point chlorine and multi-point chlorine were conducted to explore their efficiency of controlling algae, killing germs and controlling DBPs (such as trihalomethanes, haloacetic acids, haloacetonitrile and halogenated nitromethanes) in high and low algal phases. The proposed solution of seasonal chlorine dosing processes is suggested: pre-chlorination before coagulation (chlorine dosage of 0.5 mg/L) + chlorination with ammonia after filtration (ammonia dosage of 0.3 mg/L,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52170002)

通信作者: 鲁金凤 E-mail: lujinfeng@nankai.edu.cn.

chlorine dosage of 1.0 mg/L) during the high algae period in summer, and single point chlorination with ammonia after filtration (chlorine dosage of 1.1 mg/L) during the low algae period in winter.

Key words: raw water from the South-to-North Water Diversion Project; algae control; chlorine dosing mode; disinfection by-products

藻类问题一直是以地表水为水源的自来水厂非常关注的问题^[1],特别是在夏季高藻期,会带来高浊度、土嗅素、二甲基异莰醇(2-MIB)等嗅味物质以及藻毒素问题。当前,很多自来水厂为了杀灭藻类、保障后续工艺的除藻效能,常常会在原水进入水厂后加入较高剂量的次氯酸钠进行“预氯化”杀藻、同步强化混凝。尽管研究者发现预氯化会与藻类生成较高浓度的具有“三致”效应的消毒副产物(DBPs),如三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)等^[2-3],但由于预氯化具有杀藻效果好、成本低、运行简便等优势,特别是对嗅味物质也有较好的降解效能,当前在很多水厂预氯化仍是应对季节性高藻问题的常用工艺,甚至在低藻期,一些水厂也保留了前加氯的方式来强化混凝效果。为了便于操作管理,很多水厂在冬、夏不同季节常采用同样的投氯方式和投氯量,这势必会带来高DBPs风险。另一方面,常年较高剂量的“预氯化”方式也不符合我国当前“低碳”要求,特别是对采用“气浮”工艺除藻有优势的水厂。新版《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)将出厂水中消毒剂的游离氯指标上限值从4 mg/L降为2 mg/L,DBPs从非常规指标转到每日都要检测的常规指标,表明高余氯带来的DBPs风险已经受到高度重视。而自来水厂为应对标准中新增加的土嗅素、2-MIB这两类藻类嗅味物质水质指标,预氯化、多点投氯的应用可能会更普遍,因此有必要开展投氯方式优化研究。

笔者以南水北调引江水为研究对象,考察了夏、冬不同季节单点和多点不同投氯方式下的藻类控制、灭菌效能,以及THMs、HAAs两类常见含碳消毒副产物(C-DBPs)和卤乙腈(HANs)、卤代硝基甲烷(HNMs)等含氮消毒副产物(N-DBPs)的生成情况,探寻夏(高藻期,7月—8月)、冬(低藻期11月—12月)季节性水质差异下的优化投氯方案,以期为自来水厂高效抑藻同步控制DBPs、保障饮用水安全提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 原水水质

试验用水均取自天津市某自来水厂,其水质见表1。水样取回后立即进行检测或预处理,剩余部分存放在4℃的冰箱中,试验时恢复到室温使用。

表1 原水水质

Tab.1 Quality of raw water

项 目	夏季高藻期	冬季低藻期
水温/°C	27.0 ~ 28.4	9.8 ~ 15.2
pH	7.87 ~ 7.97	8.22 ~ 8.37
浊度/NTU	0.76 ~ 1.07	0.50 ~ 0.65
COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	2.5 ~ 2.7	2.4 ~ 2.6
藻类计数/(10 ⁴ 个·L ⁻¹)	820 ~ 1 260	19 ~ 32
氨氮/(mg·L ⁻¹)	0.12 ~ 0.19	0.02 ~ 0.04
菌落总数/(CFU·mL ⁻¹)	350 ~ 430	140 ~ 210

1.2 水厂工艺

该水厂在进水池投加混凝剂,同时一次性投加次氯酸钠,经絮凝和气浮处理后澄清水进入滤池进行过滤,检测滤后出水余氯,保障出厂水余氯达到1.1 mg/L,若低于该设定标准则在滤后进行补氯,最后经接触池加氨后进入清水库,工艺流程见图1。

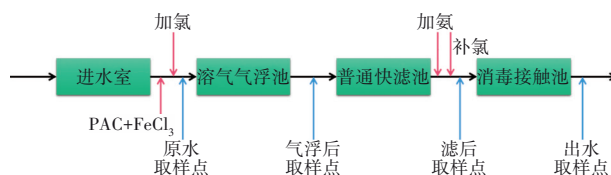


图1 水厂工艺流程

Fig.1 Flow chart of waterworks

对2018年出厂水监测指标进行相关性分析,结果表明,THMs与投氯量显著正相关,水温是影响藻类数量的重要因素。因此,连续监测2019年夏季高藻期和冬季低藻期不同投氯方式下藻类计数和菌落总数的去除规律,以及对DBPs的控制效果,以优选出适用于该水厂控制DBPs生成的技术。

1.3 试验方案

小试采用六联絮凝气浮装置及滤柱模拟实际水厂工艺开展,原水中投加3.0 mg/L的聚合氯化铝

(PAC)和5.0 mg/L的三氯化铁(FeCl_3)以应对复杂水质,进入絮凝气浮小试装置后先以240 r/min的速度搅拌30 s(速度梯度 $G=420 \text{ s}^{-1}$)。气浮过程分两阶段进行,第1阶段以180 r/min的速度搅拌2 min($G=165 \text{ s}^{-1}$),第2阶段以80 r/min的速度搅拌5 min($G=32 \text{ s}^{-1}$);之后进溶气1 min进行溶气气浮,10 min后出水至直径为25 mm、高为1 500 mm的有机玻璃滤柱过滤。滤柱采用石英砂、无烟煤双层滤料,石英砂滤料粒径为0.6~1.0 cm,滤层厚为600 mm;无烟煤滤料粒径为1.18~2.5 cm,厚度为400 mm;以厚200 mm卵石为承托层。滤后水加一定量的 NaClO 模拟消毒30 min,保证出厂水余氯为1.1 mg/L(与自来水厂实际余氯量要求一致)。加氨量根据余氯浓度确定,氯氨比为4:1。

设计单点投氯和多点投氯两种方式,单点投氯方式为滤后加氯加氨,考虑原水水质季节性波动较大,多点投氯模式为气浮前预氯化,滤后加氯加氨,具体投加量见表2。设置原水、气浮后、滤后和出水四个取样点位。取样后样品分别分成两份,一份用来直接测定藻类计数和菌落总数等常规指标;一份快速投加抗坏血酸溶液以淬灭余氯,并在4℃冰箱冷藏待测THMs、HAAs、HANs、HNMs等消毒副产物。

表2 不同投氯方式的氯、氨投加量

Tab.2 Dosage of chlorine and ammonia in different chlorination processes $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

投氯方式		预氯化 加氯量	加氯量		加氨量		出厂 余氯
			夏季	冬季	夏季	冬季	
单点投氯	L1	—	1.5	1.1	0.3	0.3	1.1
多点投氯	L2-a	0.3	1.1	1.0	0.3	0.3	1.1
	L2-b	0.5	1.0	0.8	0.3	0.3	1.1
	L2-c	1.0	0.6	0.7	0.3	0.3	1.1

1.4 检测指标和方法

余氯:3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法;藻类数量:显微计数法;菌落总数:平皿计数法; COD_{Mn} :酸性高锰酸钾法;THMs、HANs和HNMs:USEPA standard methods 551.1;HAAs:USEPA standard methods 552.3;DBPs:气相色谱法。

2 结果与讨论

2.1 夏季高藻期对常规指标及DBPs的控制

2.1.1 对常规水质指标的控制

夏季高浓度的藻类会增加混凝剂投加量,也会造成滤池堵塞;同时,藻类还会产生藻毒素、与氯反

应生成DBPs,给饮用水安全带来很高的风险性^[4]。在两种投氯方式下,出厂水浊度均能达到0.1 NTU以下, COD_{Mn} 不超过2.0 mg/L,满足新标准要求。对藻类的去除效果见表3。

表3 夏季高藻期不同投氯方式下各工艺段出水藻类数量

Tab.3 Change of algae number in different chlorination processes for the high algal bloom in summer $10^4 \text{ 个} \cdot \text{L}^{-1}$

投氯方式	原水	气浮后	滤后	出水
L1	860±4	120±2	4±0	4±0
L2-a	956±3	114±1	3±0	1±0
L2-b	920±5	106±0	3±0	0±0
L2-c	1 023±6	112±1	1±0	0±0

从表3可知,原水藻类变化范围为(860~1 100)× 10^4 个/L,经各单元处理后,藻类数量逐渐降低。其中,气浮对藻类的去除效果明显,平均去除率高达87.91%,但其出水藻类数量仍较高,这势必增加滤池的处理负担。值得注意的是,在L2-b和L2-c多点加氯方式下,出厂水中藻类被完全去除。

在L1、L2-a、L2-b和L2-c四种投氯方式下,原水菌落总数分别为(400±2)、(420±1)、(430±1)、(350±0) CFU/mL,气浮出水分别为(42±1)、<1、<1、(1±0) CFU/mL,滤后水和出厂水均低于1 CFU/mL,即单点和多点投氯的出厂水菌落总数均满足GB 5749—2022要求(<100 CFU/mL)。

总体来说,单点投氯方式并不能完全去除藻类,且气浮后仍能检测到菌落总数,残留的藻类和细菌会在管网中大量增殖,藻类和细菌的一些代谢产物也可能会造成用户的口感不佳,因此,从藻类和细菌的角度出发,多点加氯更能保障夏季高藻期的出水安全可靠。

2.1.2 对消毒副产物生成势的影响

夏季单点和多点投氯方式下,出厂水中检测到的DBPs主要包括三氯甲烷(TCM)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、二氯乙腈(DCAN)和三氯硝基甲烷(TCNM)。其中,TCM的生成量最多(见图2),但是两种方式最终出水的TCM生成量均未超过GB 5749—2022的限值(60 $\mu\text{g/L}$)。

在两种不同投氯方式下,THMs和HAAs的生成量分别是N-DBPs的20倍和10倍。与预氯化-氯胺消毒(L2)相比,氯胺消毒(L1)可使HAAs和N-DBPs生成量降低60%~90%左右,这与Bond等人^[5]的研

究结果一致,氯胺稳定性强、水解能力弱,产生的自由氯相对较少,而DBPs的生成主要是自由氯与前体物发生反应,因此DBPs的生成量大幅降低。随着预氯化投氯量的增加,出厂水消毒副产物生成量呈现上升趋势,并且在预氯化投加量为 1.0 mg/L 时,DBPs生成量急剧升高。而预氯化投加量从 0.3 mg/L 升高到 0.5 mg/L 时,消毒副产物生成量增幅较小,且投加量为 0.5 mg/L 时可将藻类完全去除。综上所述,夏季高藻期滤后投氯投氨的单点投氯方式虽然消毒副产物生成量少,但是除藻效果较差,未能有效保障出水饮用卫生安全;而多点投氯几乎可以将藻类全部去除,且其他出水指标良好,适宜的投加方式:预氯化投加量为 0.5 mg/L,滤后先投氨 0.3 mg/L、再投加氯 1.0 mg/L。

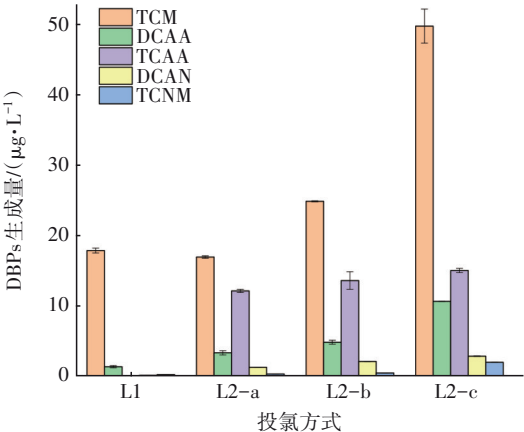


图 2 夏季高藻期不同投氯方式下出厂水的DBPs生成量
Fig.2 DBPs formation in different chlorine processes for the high algal bloom in summer

2.2 冬季低藻期对常规指标及DBPs的控制

2.2.1 对常规水质指标的去除

与夏季高藻期相比,冬季低藻期的藻类数量大幅降低,藻类带来的饮用水风险较低,但也保持在 $(20\sim32)\times10^4$ 个/L,且属于低温低浊水,混凝除藻的效能会受到一定影响,可能需通过预氯化强化混凝加以解决,这就需要探寻冬季低藻期最佳的投氯点位及氯化方式。两种投氯方式的出厂水浊度均能达到 0.1 NTU 以下, COD_{Mn} 不超过 1.5 mg/L, 满足于 GB 5749—2022 要求。原水经过气浮处理后,藻类数量明显下降,去除率在 57.14%~73.33%,平均去除率为 65.12%,而气浮后藻类数量下降幅度略小。随着预氯化投氯量的增加,藻类总去除率逐渐升高,4 种投氯方式的总去除率分别为 100%、96.67%、

100% 和 100%(见表 4)。

表 4 冬季低藻期不同投氯方式下各工艺段出水藻类数量
Tab.4 Algae concentration in different chlorination processes for the low algae period in winter

投氯方式	原水	气浮后	滤后	出水
L1	28±1	12±1	1±0	0±0
L2-a	30±2	12±1	3±0	1±0
L2-b	30±2	9±0	0±0	0±0
L2-c	30±2	8±1	1±0	0±0

在 4 种投氯方式下,原水菌落总数分别为 (210 ± 2) 、 (150 ± 1) 、 (150 ± 1) 、 (150 ± 1) CFU/mL,除 L1、L2-a 的气浮出水分别为 (9 ± 0) 、 (2 ± 0) CFU/mL 外,其他均未检出。可见,单点加氯和多点加氯的藻类及细菌去除率基本相同,考虑投氯量和生产成本,在冬季藻类含量较低时可以考虑采用单点加氯。

2.2.2 对消毒副产物生成势的影响

冬季单点和多点加氯方式下,在出厂水中检测到的 DBPs 包括 TCM、DCAA、TCAA、DCAN 和 TCNM (见图 3)。相较于夏季高藻期,出厂水中 C-DBPs 的生成量显著降低,N-DBPs 生成量略微升高。

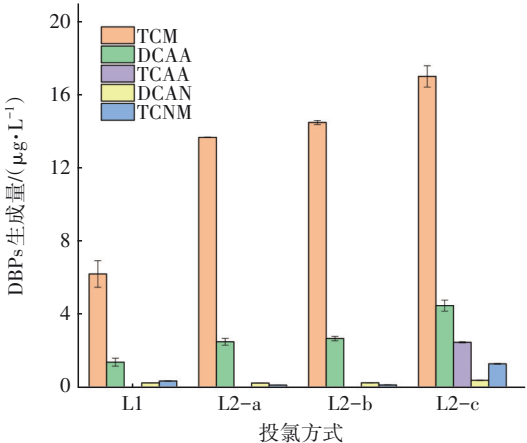


图 3 冬季低藻期不同投氯方式下出厂水DBPs生成量
Fig.3 DBPs formation in different chlorine processes for the low algae period in winter

从图 3 可以看出,采用单点加氯(L1)和低预氯化投量多点加氯(L2-a、L2-b)时,在出厂水中未检测到 TCAA。多点投氯方式下,冬季低藻期检出的消毒副产物中,TCM 的浓度仍最高,DCAA 和 TCNM 的浓度在低预氯化投量时相差不多,在较高预氯化投量(1.0 mg/L)下浓度大幅增加,并且检测到了 TCAA。有研究表明,TCNM 比 THMs、HAAs 等常规

C-DBPs有着更强的细胞毒性、遗传毒性和致突变性^[6-7],已被USEPA列入优先控制消毒副产物的最高等级。近期的研究还发现,HNMs会提高细菌的抗生素耐药性^[8],不仅引发了饮用水遗传毒性、细胞毒性方面的风险,还增加了流行病学方面的风险。高预氯化浓度导致TCNM大幅增加的原因可能是氧化生成了更多TCNM前体物,并进一步和氯反应生成了TCNM,这可能与臭氧氧化工艺不能降低TCNM生成潜能,反而大幅提高TCNM生成势的原因相似。基于此,预氯化工艺应采用较低的投氯量。

综上所述,在冬季低藻期滤后加氨加氯的单点氯化方式就能满足除藻、杀菌以及其他水质指标要求,而多点氯化并未体现出优势,因此,建议在冬季低藻期采用滤后加氨加氯的单点投氯方式,即滤后先加氨0.3 mg/L、再加氯1.1 mg/L。

3 结论

① 改变投氯点位对不同水质期南水北调引江水具有良好的适应性,出水满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)要求,在净化水质的同时,能够有效控制DBPs的生成。

② 在夏季高藻期宜采用多点投氯方式,即:混凝前预氯化(投氯量为0.5 mg/L)+滤后加氨(0.3 mg/L)、加氯(投氯量为1.0 mg/L),该投氯方式不仅可完全去除藻类、菌落总数,且DBPs浓度也较低。

③ 在冬季低藻期宜采用滤后先加氨再加氯的单点投氯方式,在投氯量为1.1 mg/L、加氨量为0.3 mg/L的条件下,可使水中的藻类完全被去除,且消毒副产物浓度低于10 µg/L。

参考文献:

- [1] 海涛,沙净,康雅. 南水北调通水后原水藻类变化对供水系统的影响[J]. 供水技术, 2017, 11(2): 29-31,35.
HAI Tao, SHA Jing, KANG Ya. Effect of algae on water supply system after the South to North Water Diversion Project [J]. Water Technology, 2017, 11(2): 29-31,35 (in Chinese).
- [2] 姜旭,赵慕南,纪峰,等. 东北地区原水氯化消毒副产物三氯甲烷生成模型预测[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2020, 52(11): 1-10.
- JIANG Xu, ZHAO Munan, JI Feng, *et al.* Prediction of chlorination disinfection by-product trichloromethane generation model of raw water in Northeast China [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2020, 52(11): 1-10 (in Chinese).
- [3] FU J, WANG X M, BAI W L, *et al.* Azo compound degradation kinetics and halonitromethane formation kinetics during chlorination [J]. Chemosphere, 2017, 174: 110-116.
- [4] 闫雨薇,翟洪艳,王雪娇. 臭氧/氯消毒中藻类有机物生成消毒副产物的特征[J]. 中国给水排水, 2020, 36(5): 7-13.
YAN Yuwei, ZHAI Hongyan, WANG Xuejiao. Formation characteristics of disinfection by-products from algal organic matter in ozonation/chlorine disinfection [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(5): 7-13 (in Chinese).
- [5] BOND T, KAMAL N H M, BONNISSEAU T, *et al.* Disinfection by-product formation from the chlorination and chloramination of amines [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 288-296.
- [6] DING S K, WANG F F, CHU W H, *et al.* Using UV/H₂O₂ pre-oxidation combined with an optimised disinfection scenario to control CX₃R-type disinfection by-product formation [J]. Water Research, 2019, 167: 115096.
- [7] 李冕,杨丹,张天阳,等. 不同离子对Dinoseb氯化降解及消毒副产物生成的影响[J]. 中国给水排水, 2021, 37(3):45-51.
LI Mian, YANG Dan, ZHANG Tianyang, *et al.* Effect of different ions on chlorination degradation of Dinoseb and formation of disinfection by-products [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(3):45-51 (in Chinese).
- [8] LI D, ZENG S Y, HE M, *et al.* Water disinfection byproducts induce antibiotic resistance—role of environmental pollutants in resistance phenomena [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50: 3193-3201.

作者简介:田俊丽(1997—),女,山西晋中人,硕士研究生,从事饮用水安全保障技术研究。

E-mail:13132115935@163.com

收稿日期:2023-02-13

修回日期:2022-04-24

(编辑:李德强)