

工程实例

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2023. 24. 017

亚铁/ H_2O_2 高级氧化协同矿化技术用于水厂改造

王长平¹, 王凤鹭¹, 陈海松¹, 谭家昌¹, 范漳¹, 黄婷婷¹,
陈虹¹, 覃恺²

(1. 深圳市深水龙岗水务集团有限公司, 广东 深圳 518055; 2. 横岗自来水有限公司,
广东 深圳 518055)

摘要: 为强化常规处理工艺对臭味物质的去除,提高供水安全的保障能力,针对深圳市原水水质特征,设计了亚铁/过氧化氢(H_2O_2)高级氧化协同二氧化碳/石灰的水厂升级改造工艺,并用于深圳市H水厂的工艺改造。结果表明,改造后出厂水水质整体明显提升,2-甲基异莰醇(2-MIB)稳定达标,平均去除率提升1.2倍, UV_{254} 平均去除率提升1.0倍,化学稳定性指数(LSI、CCPP、AI、LR)显著提高。该改造工艺适应当地水质特点,工期短、投资少、不增加新建(构)筑物。本次改造投资成本为153.3元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$),实际运行新增药剂费约0.133元/ m^3 。

关键词: 臭味物质; 亚铁/过氧化氢高级氧化; 低碱度; 低硬度; 矿化

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)24-0100-06

Application of Ferrous Iron/ H_2O_2 Advanced Oxidation Co-mineralization Technology in Waterworks Renovation

WANG Chang-ping¹, WANG Feng-lu¹, CHEN Hai-song¹, TAN Jia-chang¹,
FAN Zhang¹, HUANG Ting-ting¹, CHEN Hong¹, QIN Kai²

(1. Shenzhen Shenshui Longgang Water Group Co. Ltd., Shenzhen 518055, China; 2. Henggang Water Supply Co. Ltd., Shenzhen 518055, China)

Abstract: In order to strengthen the removal of odor compounds by conventional treatment process and improve the guarantee ability of water supply safety, the waterworks upgrading process of ferrous iron/hydrogen peroxide (H_2O_2) advanced oxidation combined with carbon dioxide/lime was designed according to the characteristics of raw water quality in Shenzhen and applied to the process renovation of H waterworks. The results show that the overall effluent quality is obviously improved, 2-MIB reaches the standard stably with average removal rate increased by 1.2 times, the average removal rate of UV_{254} is increased by 1.0 times, and the chemical stability indexes (LSI, CCPP, AI and LR) are significantly improved. This renovation process adapts to the local water quality characteristics, with short construction period, less investment and no new structures. The investment cost of this transformation is 153.3 yuan/($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$), and the additional chemical consumption in actual operation is about 0.133 yuan/ m^3 .

Key words: odor compound; ferrous iron/hydrogen peroxide advanced oxidation; low-alkalinity; low-hardness; mineralization

随着生活水平的提高,人们对饮用水的品质要求也在不断提高。取用更优质的原水、采用更高的

质量标准和更严格的管控流程,为用户提供安全健康的饮用水,是展现城市发展水平、保障人民生活幸福的必要手段。2023年4月1日开始实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)更加关注感官指标、消毒副产物、风险变化,提高了部分指标限值,对供水水质和供水安全提出了更高要求。

“混凝—沉淀—过滤—消毒”的传统常规处理工艺对水质提升作用十分有限^[1],作为目前国内水厂应用最广泛的深度处理工艺——臭氧-生物活性炭工艺可较好地去除水中的有机污染物、臭味物质,减少消毒副产物的产生,改善饮用水的口感^[2-4]。然而该工艺建设和运行成本高、工艺流程长、运维管理复杂,不适合在老、旧、小水厂及经济不发达地区推广应用。为此,对深圳市H水厂进行了升级改造,以探索基于亚铁/过氧化氢(H₂O₂)高级氧化法和矿化技术的水质提升新工艺。

1 水厂概况

深圳市H水厂占地面积2.66 hm²,于1990年建成投产,设计规模为4×10⁴ m³/d,采用常规处理工艺,流程如图1所示。

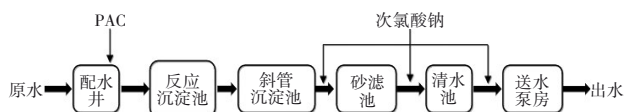


图1 改造前水厂工艺流程

Fig.1 Process flow chart before reconstruction

2 原水水质分析

2.1 化学稳定性差

该水厂原水为水库调蓄的东江原水,具有珠江下游水源低硬度、低碱度的特征,水质的化学稳定性差。未来西江水引入后,该厂处于两路原水供水交界面,水质化学稳定性问题更加突出。

这种水质会使管道受到侵(腐)蚀,缩小有效过水断面,降低输送能力和使用年限,导致供水能耗上升;管道侵(腐)蚀使用户“龙头水”的色度、浊度、细菌总数、铁、铬、铅离子等指标升高,配水管网有时甚至出现黄、红水以及“爆管”现象。该水厂供水片区“黄水”投诉占总投诉量的1/2以上,存在供水安全隐患^[5-6]。

经检测,该水厂原水pH为6.81~7.68,平均值为7.11;总碱度、总硬度的最低值分别为19.7、30.2 mg/L(均以CaCO₃计);钙离子最低值为13.4

mg/L。为分析水质化学稳定性,以朗格利尔饱和指数(LSI)、碳酸钙沉淀势(CCPP)、侵蚀指数(AI)和拉森比率(LR)作为综合判定指标^[7]。评价结果见表1。

表1 原水的化学稳定性评价标准

Tab.1 Evaluation criteria for chemical stability of raw water

| 指标 | 年平均值 | 化学稳定性评价标准 |
|------|--------|--|
| LSI | -2.33 | <0时水中所溶解的碳酸钙低于饱和量,倾向于溶解固态碳酸钙 |
| CCPP | -17.07 | <0时出现腐蚀,<-10时严重腐蚀 |
| AI | 9.72 | <10时对石棉水泥管具有较高的侵蚀性 |
| LR | 0.46 | LR值越低,水的腐蚀性就越小;Larson认为LR应处于0.2~0.3之间,以降低水的腐蚀性;Imran认为LR<0.5即可接受 |

该水厂原水LSI、CCPP、AI和LR指标平均值分别为-2.33、-17.07、9.72和0.46。根据水质稳定性的等级判断标准,该水厂原水化学稳定性较差,易出现管网腐蚀现象,需采取应对措施,提高碱度、硬度,改善化学稳定性。

2.2 存在嗅味物质超标风险

该原水存在富营养化现象,产嗅藻带来嗅味问题,存在以2-甲基异茨醇(2-MIB)为主的季节性嗅味物质污染。4月—10月原水2-MIB浓度出现异常,最高值为31.6 ng/L,原水部分指标如表2所示。同时,该水厂加药设施简陋,且无粉末活性炭投加系统,在应对季节性嗅味污染等问题时无保障,供水安全性低。

表2 部分原水水质指标

Tab.2 Part of raw water quality index

| 项目 | 平均值 | 最小值 | 最大值 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|
| 浊度/NTU | 4.23 | 2.11 | 7.49 |
| pH | 7.11 | 6.81 | 7.68 |
| 2-MIB/(ng·L ⁻¹) | 8.6 | 1.5 | 31.6 |
| 高锰酸盐指数/(mg·L ⁻¹) | 1.5 | 1.3 | 2.7 |
| UV ₂₅₄ /cm ⁻¹ | 0.023 | 0.018 | 0.047 |
| 铁/(mg·L ⁻¹) | 0.10 | 0.02 | 0.20 |
| 锰/(mg·L ⁻¹) | 0.02 | <0.02 | 0.09 |

3 改造方案

本次升级改造以提升供水水质、保障供水安全为目标,保持原有常规工艺单元设施基本不变,充分利用现有构筑物进行设备化改造。增加亚铁/H₂O₂高级氧化工艺投加系统、矿化工艺投加系统,对原砂滤池进行改造。改造后工艺流程见图2。

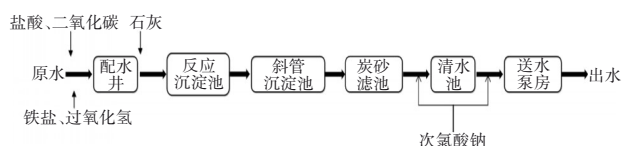


图2 改造后净水工艺流程

Fig.2 Water purification process flow after reconstruction

3.1 亚铁/ H_2O_2 高级氧化工艺投加系统

在应对臭味物质方面,可采用粉末活性炭吸附、预氧化及臭氧-生物活性炭等^[8-11]。其中预氧化工艺还可改善混凝效果,提高对有机物的去除率。目前预氧化主要使用次氯酸钠或高锰酸钾,需要较精确控制氧化剂的投加量。根据当地水源特征,本改造采用亚铁/ H_2O_2 高级氧化方法,在酸性条件下,以 Fe^{2+} 作为催化剂和 H_2O_2 发生链式反应,在反应体系中因活化产生大量 $\cdot\text{OH}$,从而进一步氧化降解污染物。亚铁/ H_2O_2 高级氧化可分解水中的2-MIB和土臭素(GSM),既破壁藻类又去除臭味物质,还可去除水中天然有机物,减少消毒副产物的前驱物。

前期的原水小试和动态连续流试验表明,当亚铁的投加量分别为2.0、2.5、3.0、3.5 mg/L时,投加量越高,去除效果越好。亚铁投加量为3.0 mg/L时,5 min可将初始浓度均为100 ng/L的2-MIB和GSM去除至10 ng/L以下,如图3所示。当2-MIB的初始浓度分别为100、50、30 ng/L,亚铁投加量分别为3.0、1.5、1.0 mg/L,亚铁与 H_2O_2 物质的量之比分别为1:1、1:2、1:3、1:4时,在物质的量之比 $>(1:2) \sim (1:3)$ 后的去除效果相差不大,见图4。当2-MIB和GSM的初始浓度均为100 ng/L时,反应5 min后,初始pH越大,臭味物质去除效果越差,见图5。因此,2-MIB和GSM初始浓度在100 ng/L以内,去除至10 ng/L以下所需的最适条件为:初始pH为 5.0 ± 0.2 ,亚铁与 H_2O_2 物质的量之比 $= (1:2) \sim (1:3)$,反应时间为5 min,亚铁投加量根据原水臭味物质浓度确定,一般为3.0 mg/L。

根据上述结果,结合水量和水质情况进行药剂投加方式和投加能力等工艺设计。新建预高级氧化投加系统,设计处理能力为 $4 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。采用管道混合器投药,新增盐酸、 H_2O_2 及硫酸亚铁3个管道混合器。考虑药剂的腐蚀性,选用耐腐蚀卸料泵、数字隔膜计量泵等,药剂储存为钢衬塑PE罐,均为1用1备。投加系统设有PLC控制柜,可根据原水流量比例自动投加。亚铁/ H_2O_2 高级氧化工艺投加系

统储量按7 d计。

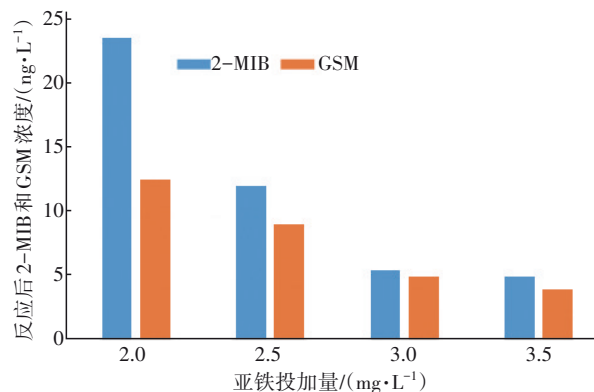


图3 不同亚铁投加量反应后2-MIB和GSM浓度

Fig.3 Concentration of 2-MIB and GSM after the reaction with different ferrous dosage

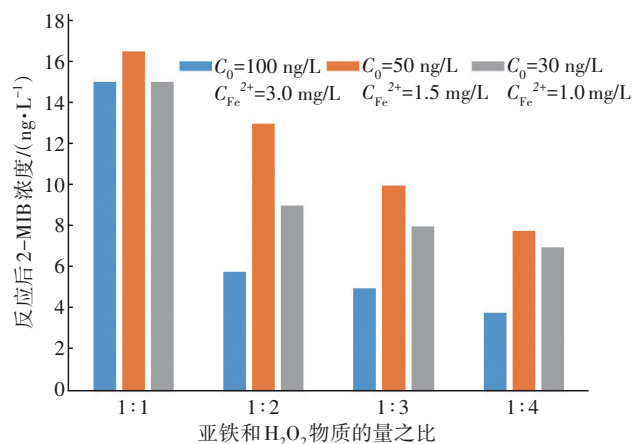
图4 不同亚铁与 H_2O_2 物质的量之比反应后的2-MIB浓度

Fig.4 Concentration of 2-MIB after the reaction of ferrous and hydrogen peroxide at different molar ratio

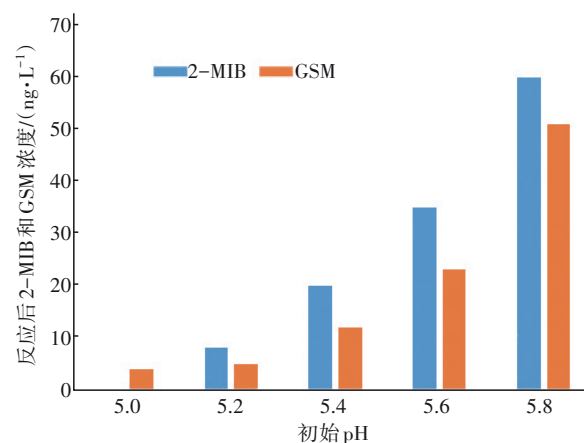


图5 不同初始pH反应后的2-MIB和GSM浓度

Fig.5 Concentration of 2-MIB and GSM after reaction at different initial pH

3.2 矿化工艺投加系统

针对低碱度、低硬度问题,一般的解决措施有两类:一是通过投加NaOH等碱剂处理,调节出厂水pH;二是在净水工艺前端加入石灰,提高出水碱度及硬度,改善水质化学稳定性。长期运行的实践经验表明,前者虽能使出水达到较高pH,但水质的化学稳定性未能显著改善,不能从根本上解决问题;后者虽能从根本上改善水质化学稳定性,但石灰投量过大,不仅影响混凝效果,还会导致出水铝浓度偏高。

基于前期大量研究及工程实践经验,矿化工艺主要有石灰多点投加工艺、CO₂-石灰联用工艺以及CO₂-石灰石联用工艺等。其中,多点石灰投加技术的化学稳定性偏低,CO₂-石灰石联用工艺基建投资大且运维成本高。与这两种方法相比,CO₂-石灰联用技术是由CO₂和石灰反应生成碳酸钙及碳酸氢钙,增加水体中碳酸氢根和钙离子等,提高水体硬度和碱度,提升自来水化学稳定性,这种方法的矿化效果和基建运维成本更具优势^[7,12-13]。

本改造采用CO₂-石灰联用矿化工艺,CO₂投加设置在配水井前,可与亚铁/H₂O₂高级氧化投加系统中的盐酸共同起到调节pH的作用。石灰投加设置在配水井后,还具有中和预高级氧化反应结束后酸性环境的作用。

新建二氧化碳投加系统的最大投加量为40 mg/L,投加点为原水管道,采用液态储存方式,投加时需连续汽化,使用pH计反馈调整二氧化碳气体流量,以实现pH的控制。新建石灰投加系统的最大投加量为40 mg/L,石灰堆积密度约0.5 t/m³,按单日最大投加量,储存量为22.4 m³,综合石灰投加量,料仓按照容积不少于30 m³进行选型。投加系统需能连续计量、输送、溶解及投加,投加管及投加泵等均为1用1备。投加系统设有PLC控制柜,日常运行通过调整配药浓度来满足投加泵工况,可根据原水流量比例自动投加。矿化工艺投加系统均采用全露天安装使用,室外料仓储罐应有抗击深圳地区台风防倾覆设计。系统储存量按7 d计。

3.3 砂滤池改造

该水厂原有砂滤池为虹吸滤池,共2座,每座2组(互联运行),每组5格,单格过滤面积均为10.5 m²。砾石承托层厚为0.2 m,粒径为4~8 mm;石英砂层为0.7 m,粒径为0.8~1.2 mm,设计滤速8 m/h。

为进一步提高饮用水的安全性,本次改造同时将砂滤池的滤砂进行部分替换,上层为0.6 m的8×30目原煤破碎炭,下层保留0.6 m的石英砂。另外,该滤池还起到淬灭预高级氧化工艺中过量H₂O₂的作用,保证反应及出水的安全性。同时,预高级氧化反应过程中产生的O₂可增加复合滤料滤池中的溶解氧,可能会强化活性炭中微生物作用,提高处理效果。

4 运行效果

改造后的工艺经过调试及试运行,出厂水水质稳定满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)。通过对比改造前后运行结果(见表3),在原水水质均值几乎一致的条件下,改造后的2-MIB的平均去除率达到78.82%,为改造前的2.2倍。同时,对有机物指标特别是UV₂₅₄的去除率也显著提高,这与高级氧化工艺对此类有机物的分解有关。

表3 改造前后出厂水水质指标对比

Tab.3 Comparison of water quality before and after reconstruction

| 项目 | 改造前指标范围 (平均去除率) | 改造后指标范围 (平均去除率) |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|
| 浊度/NTU | 0.06~0.20(97.24%) | 0.02~0.22(98.06%) |
| 2-MIB/(ng·L ⁻¹) | 未检出~19.2(35.24%) | 未检出~5.6(78.82%) |
| 高锰酸盐指数/ (mg·L ⁻¹) | 0.8~1.3(45.16%) | 0.6~1.0(58.40%) |
| UV ₂₅₄ /cm ⁻¹ | 0.013~0.036(25.59%) | 0.008~0.025(51.20%) |
| 铁/(mg·L ⁻¹) | <0.05~0.12(51.15%) | <0.05~0.09(58.51%) |
| 锰/(mg·L ⁻¹) | <0.02~0.03(45.00%) | <0.02~0.02(55.00%) |

工艺改造后,出厂水的稳定性指标如表4所示。

表4 改造前后出厂水水质稳定性指标对比

Tab.4 Comparison of water quality stability indexes before and after reconstruction

| 项目 | 改造前 | 改造后 |
|--|-----------|-----------|
| pH | 7.0~7.7 | 7.2~7.9 |
| 碱度(以CaCO ₃ 计)/(mg·L ⁻¹) | 26.5~31.5 | 76.5~85.6 |
| 硬度(以CaCO ₃ 计)/(mg·L ⁻¹) | 36.8~48.7 | 84.5~93.4 |
| 钙离子/(mg·L ⁻¹) | 32.7~33.6 | 79.8~90.2 |
| LSI | -2.01 | 0.38 |
| CCPP | -13.26 | 3.59 |
| AI | 8.96 | 11.26 |
| LR | 0.41 | 0.39 |

改造后出厂水的pH、碱度、硬度、钙离子等指标数值明显升高,且能保持稳定。LSI、CCPP、AI、LR均值分别为0.38、3.59、11.26、0.39,预示着较高的

水质稳定性;出厂水化学稳定性有效改善,为水质的整体提升提供了保障,同时,后续的管网输送、客服等供水服务环节压力显著降低,节省了运营成本。

5 工程经济分析

H水厂工艺改造总造价为613.2万元,单位工程投资成本为153.3元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$),约为臭氧-生物活性炭深度处理工艺投资成本的1/3^[14-15]。

亚铁/ H_2O_2 高级氧化工艺和矿化工艺投加系统新增药剂费为0.133元/ m^3 ,约为臭氧-生物活性炭深度处理工艺运行药剂成本的1/2。本次改造充分利用原有设施,无新增构筑物,仅进行设备化改造,最大限度节省了投资及用地,且无需停产施工,从施工至调试完成仅用时2个月。

6 结论

① 亚铁/ H_2O_2 高级氧化去除饮用水中嗅味物质工艺适用范围广,可用于不同浓度、不同水源嗅味物质的去除,且反应速度快、药剂投加量低。 CO_2 -石灰联合投加矿化工艺是改善供水水质化学稳定性的有效方法。

② H水厂制水工艺技术改造,将亚铁/ H_2O_2 高级氧化工艺、矿化工艺成功应用于生产实践,投资和运行成本低,可设备化改造,施工工期短,报建程序简单。出厂水水质满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022),对2-MIB的平均去除率提升1.2倍, UV_{254} 的去除率提升1.0倍;矿化水水质指标明显改善,化学稳定性得到有效控制,水质整体明显提升。

③ 此次改造实践为水质达标和实现自来水直饮提供了一种新方法,在安全健康饮用水新工艺方面可起到一定的引领、示范作用。

参考文献:

- [1] 马军,冯琦,刘勇. 给水处理面临的主要问题与技术发展对策[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2000, 33(2): 49-52.
MA Jun, FENG Qi, LIU Yong. Main problems in water treatment and strategies of technology development[J]. Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture, 2000, 33(2): 49-52(in Chinese).
- [2] 黄美心,邹苏红,张金松. 臭氧-生物活性炭技术在我国饮用水深度处理的研究进展[J]. 城镇供水, 2021(3): 46-50.
- [3] 张金松,张红亮,董文艺,等. O_3 -BAC对氯化消毒副产物的控制作用[J]. 中国给水排水, 2004, 20(2): 16-20.
ZHANG Jinsong, ZHANG Hongliang, DONG Wenyi, et al. Use of O_3 /BAC process for control of chlorine disinfection byproducts[J]. China Water & Wastewater, 2004, 20(2): 16-20(in Chinese).
- [4] 刘文君,杨宏伟,张丽萍,等. 高臭味、高溴离子引黄水库水臭氧-生物活性炭处理技术与示范[J]. 给水排水, 2012, 38(12): 9-14.
LIU Wenjun, YANG Hongwei, ZHANG Liping, et al. Integration and demonstration of the ozone-BAC optimized process to treat the high odor and high bromide ion concentration raw water from Yellow River[J]. Water & Wastewater Engineering, 2012, 38(12): 9-14(in Chinese).
- [5] 裘尚德,黄中,诸水顺,等. CO_2 和石灰联合投加控制管道腐蚀的影响研究[J]. 给水排水, 2013, 39(9): 96-98.
QIU Shangde, HUANG Zhong, ZHU Shuishun, et al. Study on the control of pipe corrosion by the combination of CO_2 and lime stone [J]. Water & Wastewater Engineering, 2013, 39(9): 96-98(in Chinese).
- [6] 代雪宁,李伟英,李悦,等. 中国南北两城市饮用水水质化学稳定性对比研究[J]. 中国给水排水, 2023, 39(1): 39-44.
DAI Xuening, LI Weiying, LI Yue, et al. Comparison of drinking water quality chemical stability between a northern city and a southern city in China [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(1): 39-44(in Chinese).
- [7] 李婷,王长平,黄婷婷,等. CO_2 -石灰联用技术在水厂低硬度原水处理中的应用及成效[J]. 净水技术, 2021, 40(12): 170-175.
LI Ting, WANG Changping, HUANG Tingting, et al. Application and performance of combined process of CO_2 -lime for low-hardness raw water treatment in WTP [J]. Water Purification Technology, 2021, 40(12): 170-175(in Chinese).
- [8] 顾玉蓉,李旭,董紫君,等. 深圳市某水库嗅味物质时

- 空分布及去除研究[J]. 给水排水, 2021, 47(s2): 6-10, 17.
- GU Yurong, LI Xu, DONG Zijun, *et al.* Time-space distribution of taste and odor compounds and their removal in a reservoir in Shenzhen [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2021, 47(s2): 6-10, 17 (in Chinese).
- [9] 黄孟斌,邵志昌,杨颂,等. 深圳市某水厂臭味物质全流程控制技术应用[J]. 净水技术, 2020, 39(11): 159-163.
- HUANG Mengbin, SHAO Zhichang, YANG Song, *et al.* Application of full-flow control technology for odorous substance in a water treatment plant in Shenzhen City[J]. *Water Purification Technology*, 2020, 39(11): 159-163 (in Chinese).
- [10] 何嘉莉,张晓娜,陈卓华,等. 自来水厂不同预处理方法对有机物的去除效果对比[J]. 给水排水, 2018, 44(7): 17-20.
- HE Jiali, ZHANG Xiaona, CHEN Zhuohua, *et al.* Comparison of removal effect of organics by different pretreatment methods in waterworks [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2018, 44(7): 17-20 (in Chinese).
- [11] 郭庆园,王春苗,于建伟,等. 饮用水中典型臭味问题及其研究进展[J]. 中国给水排水, 2020, 36(22): 82-88.
- GUO Qingyuan, WANG Chunmiao, YU Jianwei, *et al.* Research progress on typical taste and odor problems in drinking water[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(22): 82-88 (in Chinese).
- [12] 方伟. 城市供水系统水质化学稳定性及其控制方法研究[D]. 长沙:湖南大学, 2007.
- FANG Wei. The Research on Water Chemical Stabilization and Control Methods in the Urban Water Supply System [D]. Changsha: Hunan University, 2007 (in Chinese).
- [13] 刘怡. 二氧化碳与石灰联用再矿化工艺试验研究[D]. 长沙:湖南大学, 2011.
- LIU Yi. Experimental Study on Remineralization Process Coupled with Carbon Dioxide and Lime [D]. Changsha: Hunan University, 2011 (in Chinese).
- [14] 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).
- [15] 王海亮,周云. 上海市某水厂臭氧—生物活性炭技术的应用分析[J]. 中国给水排水, 2010, 26(22): 11-13.
- WANG Hailiang, ZHOU Yun. Application of ozonation/biological activated carbon technology in a WTP in Shanghai [J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(22): 11-13 (in Chinese).
-
- 作者简介:**王长平(1973-),男,黑龙江哈尔滨人,大学本科,高级工程师,主要从事给水处理技术研究与管理工。
- E-mail:** wangchangping@waterchina.com
- 收稿日期:** 2023-06-19
- 修回日期:** 2023-10-07

(编辑:衣春敏)

科学防御水旱灾害,有效促进人水和谐