

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.13.011

预氧化消毒方式对三卤甲烷控制的生产性试验

周立娇¹, 张怡然^{2,3}, 魏振彦^{2,3}, 徐 洋¹

(1. 中国石油天然气管道工程有限公司, 河北 廊坊 065000; 2. 天津泰达水业有限公司, 天津 300457; 3. 天津泰达津联自来水有限公司, 天津 300457)

摘 要: 以高温高藻期原水为处理对象,在天津某净水厂选择预臭氧—紫外线加单点加氯消毒、预臭氧—紫外线加两点加氯消毒、预加氯—紫外线加两点加氯消毒 3 种不同预氧化消毒方式进行生产性试验,考察 3 种工况下滤后水、出厂水及管网水中三卤甲烷 (THMs) 生成量、余氯、浊度等相关水质指标。结果表明,控制出厂水和管网水 THMs 最低的最佳预氧化消毒方式为预臭氧—紫外线加两点加氯消毒,在每年 7 月—9 月采用预臭氧—紫外线加两点加氯的预氧化消毒方式,预加氯—紫外线加单点加氯的预氧化消毒方式可用于 7 月—9 月之外的时段,当 7 月—9 月之间在应急情况下必须启动预加氯时,必须采取两点加氯的消毒方式。

关键词: 预氧化; 三卤甲烷; 消毒; 紫外线

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)13-0065-06

Productive Test of Trihalomethanes Control by Different Preoxidation Disinfection Processes

ZHOU Li-jiao¹, ZHANG Yi-ran^{2,3}, WEI Zhen-yan^{2,3}, XU Yang¹

(1. China Petroleum Pipeline Engineering Corporation, Langfang 065000, China; 2. Tianjin TEDA Water Industry Co. Ltd., Tianjin 300457, China; 3. Tianjin TEDA Tsinlien Water Supply Co. Ltd., Tianjin 300457, China)

Abstract: A productive test was carried out in a water treatment plant in Tianjin, in which raw water with high temperature and high algae concentration was treated by three preoxidation disinfection processes, namely preozonation/UV and single-point chlorine, preozonation/UV and two-points chlorine and prechlorination/UV and two-points chlorine. Production of trihalomethanes (THMs), residual chlorine and turbidity in filtered water, effluent and pipe network water under three different treatment conditions were investigated and analyzed. The optimal preoxidation disinfection process to obtain minimum THMs in the effluent and pipe network water was preozonation/UV and two-points chlorine disinfection process. The process was advised to be applied between July and September each year, while preozonation/UV and single-point chlorine disinfection process could be applied in the periods except July to September. When prechlorination must be applied between July and September in an emergency situation, the two-point chlorination process must be adopted.

Key words: preoxidation; trihalomethanes (THMs); disinfection; UV

目前世界上用于饮用水消毒的方法主要有游离氯、氯胺、二氧化氯、紫外线以及臭氧消毒。其中,氯化消毒方法是使用最早,且至今仍为许多国家广泛采用的消毒模式。1974年,Rook和Bellar等人^[1-2]分别从荷兰和美国的城市自来水中检出了致癌物氯仿等三卤甲烷(THMs)。此后,随着对消毒副产物(DBPs)研究的不断深入,又确认了饮用水中的大量有害氯化DBPs。这些研究一经报道,立刻引起了人们的普遍关注。

目前,许多净水厂采用化学预氧化作为预处理技术,以满足饮用水水质标准。在常用的预氧化剂中,臭氧具有改善絮凝、脱色、杀菌、除藻等显著作用^[3-6]。另外,臭氧能够将水中的很多有机污染物进行氧化分解,并可有效去除氯化DBPs^[7]。基于此,臭氧已经逐渐应用于原水的预氧化处理。

传统饮用水处理工艺中经常使用氯作为消毒剂^[8]。有研究表明^[9],通过改变消毒剂的投加地点、减少氯消毒剂的接触时间,可以有效降低THMs的生成。将传统的一次性投加氯的消毒方式变为分次投加,可以避免较高浓度的氯消毒剂和水长时间接触,理论上可以降低THMs的生成量。

笔者以高温高藻期原水为研究对象,在天津某净水厂进行生产性试验,以管网水余氯、THMs合格为目标,分析不同预氧化消毒方式下水厂滤后水、出厂水及管网运行中THMs的生成规律,旨在为合理调整生产、科学调度运行、保水质、降成本提供依据。

1 材料与方法

1.1 原水水质

试验原水水质:pH值为8.03~8.52,平均值为8.23;温度为26.4~29.2℃,平均值为28.0℃;浊度为3.12~11.10 NTU,平均值为6.67 NTU;色度为10度;COD_{Mn}为3.3~4.4 mg/L,平均值为3.8 mg/L;藻类数量为(2 108~2 504)×10⁴个/L,平均值为2 328×10⁴个/L;叶绿素a为7.1~13.0 μg/L,平均值为10.0 μg/L。可见,原水的浊度、温度、藻类数量相对较高,属于高温高藻期。

1.2 运行工艺

天津某净水厂改造后的一、二期工程采用预氧化+强化常规处理+紫外联合氯消毒工艺,三期工程采用预臭氧+强化常规处理+紫外线联合氯消毒工艺,如图1所示。改造后的一、二期工艺和三期工艺均采用紫外线联合氯消毒技术。其主要特点是紫

外线能够有效杀灭细菌、病毒、两虫等病原微生物,两者相互结合能够更好地发挥紫外线和氯的协同消毒作用,为饮用水提供多级消毒安全屏障,确保生活饮用水更加卫生、安全。该项技术在净水厂三期工程中的应用为国内供水行业首次采用^[10]。

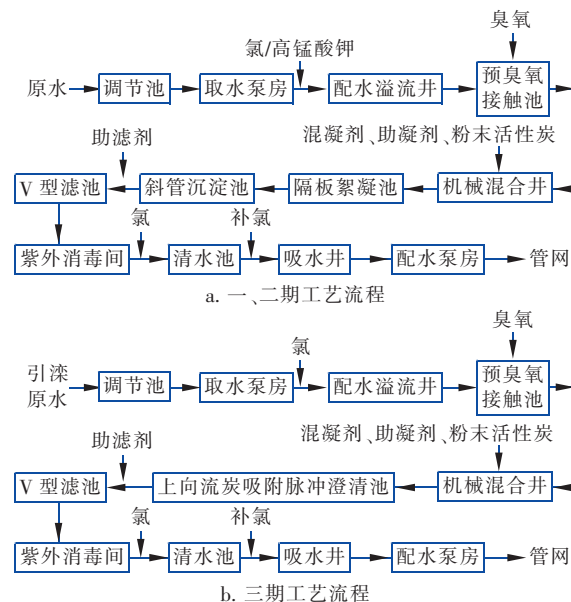


图1 净水厂工艺流程

Fig. 1 Process flow chart of water treatment plant

1.3 运行方式

为了探索降低THMs水平、保证管网末梢水质指标均达标的生产运行模式,在限定条件下,选择预臭氧—紫外线加单点加氯消毒、预臭氧—紫外线加两点加氯消毒以及预加氯—紫外线加两点加氯消毒3种方式进行生产性试验,考察不同模式下滤后水、出厂水及管网末梢水中THMs生成量、余氯、浊度及水量情况。第一阶段(8月9日—15日)采用预臭氧+紫外线加单点加氯消毒方式,出厂水余氯控制在0.7~0.9 mg/L;第二阶段(8月16日—23日)采用预臭氧+紫外线加两点加氯消毒方式,滤后加氯的余氯控制在0.2~0.4 mg/L,出厂水余氯控制在0.7~0.9 mg/L;第三阶段(8月24日—29日)采用预加氯+紫外线加两点加氯消毒方式,预氯化的投氯量(以有效氯计)为0.05~0.15 mg/L,滤后加氯的余氯控制在0.2~0.4 mg/L,出厂水中余氯控制在0.7~0.9 mg/L。

1.4 检测项目与方法

pH值采用玻璃电极法测定;浊度采用分光光度法测定;余氯采用DPD试剂法(GB/T 5750.11—

2006)测定;THMs 采用气相色谱法测定。

2 结果与讨论

2.1 不同预氧化消毒方式下THMs 的生成情况

2.1.1 滤后水和出厂水中 THMs 的变化

图2为不同预氧化消毒方式下水厂滤后水和出厂水THMs的变化。可知,采用预臭氧—紫外线加单点加氯方式时,原水经预臭氧后的THMs在0.01左右,滤后水经主加氯消毒后,增加到0.06~0.08,三期略高于二期,说明在此工况下,三期工艺THMs前体物质含量可能略高于二期;滤后水经清水池至出厂时THMs增至0.35~0.47,三期显著低于二期。根据该水厂的相关要求,有部分岳龙地下水(简称岳龙水)直接进入三期清水池与三期滤后水混合,共同形成三期出厂水,上述结果有可能是由于岳龙水的掺混稀释。从这一阶段THMs比值的增加趋势分析,高水平的主加氯量和清水池停留时间是THMs比值增加的主要影响因素。

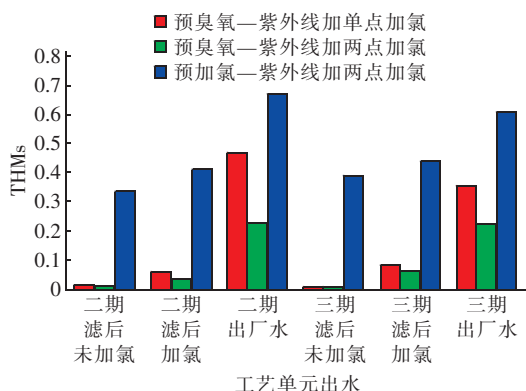


图2 不同预氧化消毒方式下水厂滤后水和出厂水 THMs 比值的变化的柱状图。

Fig. 2 Change of THMs of filtered water and treated water under different preoxidation disinfection processes

采用预臭氧—紫外线加两点加氯方式时,由于控制了主加氯量,滤后水余氯从1 mg/L左右降低至0.32 mg/L左右,使主加氯后形成的THMs控制在较好的范围内,在与单点加氯相同的清水池停留时间、出厂水余氯水平相近的条件下,出厂水THMs从预臭氧—紫外线加单点加氯的0.43下降到0.23,降低了46.5%。

由第一、二阶段的试验结果可知,多点加氯的THMs生成量明显低于单点加氯,较少的主加氯量避免了高浓度游离氯消毒剂和水的长时接触。同时也说明,在水厂运行过程中,THMs主要在主加氯

到出厂补氯过程中形成。

采用预加氯—紫外线加两点加氯方式时,原水经预加氯后的THMs相比前两种方式有了大幅提高,二期和三期滤后未加氯出水的THMs分别高达0.33和0.39。经主加氯后THMs又有小幅度升高,滤后加氯出水的THMs分别为0.41和0.44,该过程THMs增量不大的原因可能是前体物质已经在预加氯阶段提前完成了反应。虽然消毒采用的仍为两点加氯方式,但出厂水的THMs已累计增加到0.64,比前两阶段出厂水的THMs分别增加了48.8%和173.9%。此结果也证明,预臭氧化工艺能够有效控制THMs的生成。

由上述分析可知,THMs生成量最少的预氧化消毒方式为预臭氧—紫外线加两点加氯消毒。另外,在同种预氧化消毒方式下,水厂二期与三期工艺相比在THMs生成方面并无明显差别。

2.1.2 管网水与出厂水 THMs 相关性分析

为考察不同预氧化消毒方式下出厂水THMs水平与管网水THMs的相关性,分别选择具有代表性的最不利管网末梢作为考察点,不同预氧化消毒方式下管网末梢水中THMs的变化见图3。

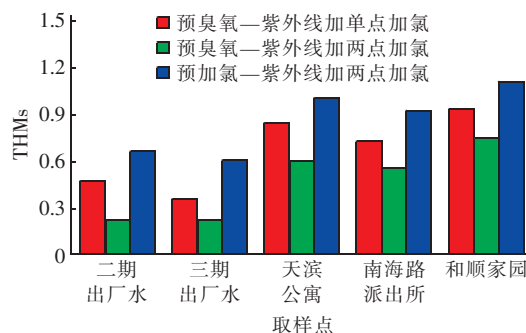


图3 不同预氧化消毒方式下管网末梢水 THMs 的变化的柱状图。

Fig. 3 Change of THMs of tap water under different preoxidation disinfection processes

由图3可以看出,在预臭氧—紫外线加单点加氯方式下,二期、三期出厂水的THMs分别为0.47和0.35,天滨公寓和南海路派出所(东区管网)的THMs分别为0.84和0.73;和顺家园(西区管网)的在0.93左右,接近国标上限值,存在超标风险。在预臭氧—紫外线加两点加氯方式下,出厂水的THMs在0.23左右,东区管网THMs在0.52~0.60之间,西区管网在0.75左右,两者均远低于1.0的国标限值。在预加氯—紫外线加两点加氯方式下,

出厂水的 THMs 在 0.64 ~ 0.71 之间,东区管网 THMs 在 0.92 ~ 1.01 之间,西区管网在 1.11 左右,数据接近或超过国标限值。由上述分析可知,在管网输配水过程中,THMs 增加最多的预氧化消毒方式为预加氯—紫外线加两点加氯消毒,最少的是预臭氧—紫外线加两点加氯消毒。

另外,从整体过程看,出厂到管网末梢的 THMs 增加量东区在 0.22 ~ 0.37 之间,西区在 0.53 左右(见表 1),沿南海路派出所—天滨公寓—和顺家园逐渐递增,进一步说明了水中 THMs 生成量与输水距离、管道停留时间密切相关。

表 1 不同预氧化消毒方式下管网末梢水 THMs 增加幅度

Tab. 1 Increase range of THMs of tap water under different preoxidation disinfection processes

项 目	天滨公寓	南海路派出所	和顺家园
预臭氧—紫外线加单点加氯	0.37	0.22	0.53
预臭氧—紫外线加两点加氯	0.33	0.28	0.52
预加氯—紫外线加两点加氯	0.30	0.17	0.54

2.2 不同预氧化消毒方式下余氯变化情况

2.2.1 滤后水和出厂水的余氯控制情况

THMs 的生成量不仅与投加方式密切相关,同时与水中余氯也有紧密的联系。图 4 为不同预氧化消毒方式下水厂滤后水和出厂水中余氯的变化。

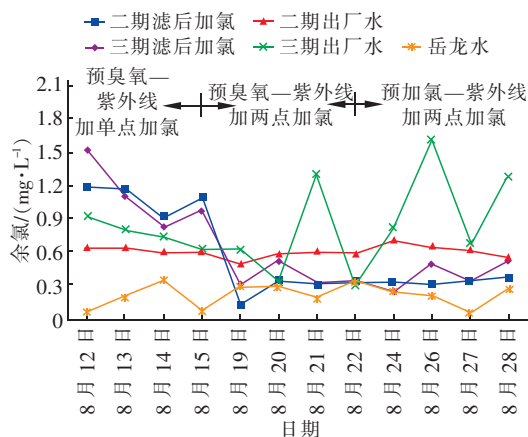


图 4 不同预氧化消毒方式下滤后水和出厂水余氯变化

Fig. 4 Change of residual chlorine of filtered water and treated water under different preoxidation disinfection processes

预臭氧—紫外线加单点加氯阶段,由于西区管网末梢的 THMs 在 8 月 12 日就达到了 1.05,通过调整方案使出厂水余氯控制范围由 0.7 ~ 0.9 mg/L 调整为 0.6 ~ 0.8 mg/L。从实际运行的情况来看,调

整后该阶段的运行比较稳定,主加氯后的余氯控制在 1.0 ~ 1.1 mg/L 之间,滤后余氯为 1.05 mg/L,出厂水为 0.6 mg/L。

预臭氧—紫外线加两点加氯阶段,滤后余氯从 1 mg/L 左右下降到 0.32 mg/L 左右,二期出厂水余氯控制在 0.58 mg/L 左右,范围在 0.48 ~ 0.69 mg/L。而三期出厂水余氯均值为 0.67 mg/L,但波动较大,范围在 0.28 ~ 1.3 mg/L 之间,这可能是由于出厂补氯投加点混合不均造成的。但是此阶段二期与三期出厂水的 THMs 水平并无明显差异,可能与加氯反应时间较短有关。

在预加氯—紫外线加两点加氯阶段,考虑三期与二期的工艺不同,将预加氯的余氯设定在 0.05 ~ 0.15 mg/L,滤后余氯的实际控制值与第二阶段相近,二期出厂水余氯控制在 0.60 mg/L 左右,范围在 0.54 ~ 0.64 mg/L 之间,运行平稳;而三期出厂水余氯均值为 1.19 mg/L,且波动较大,在 0.68 ~ 1.61 mg/L 之间,结合本阶段 THMs 数据超标的情况,提示可能与余氯的波动相关。结合岳龙水余氯情况,需要增强对三期出厂水补氯运行稳定性的控制。

一般认为,出厂水的 THMs 与余氯关系密切,但经过上述分析可知,在预臭氧—紫外线加两点加氯工艺中,出厂水余氯与 THMs 的正相关性未得到证实,在其他两种情形下是明显的正比关系。

2.2.2 管网水与出厂水的余氯相关性分析

图 5 为不同预氧化消毒方式下管网水与出厂水余氯的变化。由于余氯受运行因素影响较大,这里只选择了 3 种工艺中具有代表性的 3 ~ 4 d 数据。

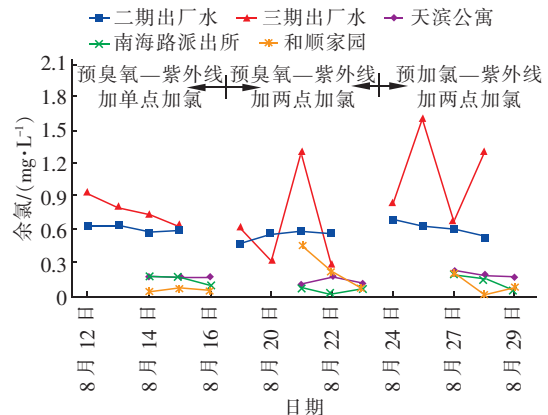


图 5 不同预氧化消毒方式下管网水与出厂水余氯变化

Fig. 5 Change of residual chlorine of pipe network water and treated water under different preoxidation disinfection processes

预臭氧—紫外线加单点加氯阶段,二期出厂水余氯为 0.59 ~ 0.64 mg/L,东区管网末梢水余氯在 0.10 ~ 0.18 mg/L 之间,三期出厂水余氯为 0.63 ~ 0.92 mg/L,西区管网末梢水余氯在 0.05 ~ 0.16 mg/L 之间。

预臭氧—紫外线加两点加氯阶段,二期出厂水余氯在 0.57 ~ 0.59 mg/L 之间,东区管网末梢余氯最小值为 0.02 mg/L,最不利点出现余氯过低现象,该阶段三期出厂水余氯在 0.28 ~ 1.30 mg/L 之间,波动超出试验控制要求。相应地,西区管网末梢水

余氯的波动范围也较大,在 0.06 ~ 0.46 mg/L 之间。

预加氯—紫外线加两点加氯阶段,二期出厂水余氯在 0.54 ~ 0.64 mg/L 之间,东区管网最不利点的余氯在 0.05 ~ 0.20 mg/L 之间,该阶段三期出厂水余氯在 0.68 ~ 1.61 mg/L 之间,上限波动超出试验控制要求,西区管网末梢余氯波动也较大。

将不同预氧化消毒方式下二期和三期出厂水,以及管网末梢水的余氯取平均值,并计算不同预氧化消毒方式下出厂到管网末梢的余氯降低量,结果见表 2。

表 2 不同预氧化消毒方式下出厂水和管网末梢水的余氯平均值及降低幅度

Tab. 2 Average value and reduction range of residual chlorine of treated water and tap water under different preoxidation

disinfection processes

mg · L⁻¹

项目	二期出厂水 平均值	三期出厂水 平均值	天滨公寓		南海路派出所		和顺家园	
			平均值	降低值	平均值	降低值	平均值	降低值
预臭氧—紫外线加单点加氯	0.59	0.72	0.18	0.41	0.15	0.42	0.06	0.72
预臭氧—紫外线加两点加氯	0.58	0.63	0.17	0.46	0.05	0.45	0.25	0.07
预加氯—紫外线加两点加氯	0.60	1.19	0.20	0.40	0.14	0.45	0.10	1.09

综合以上分析,控制管网 THMs 最低的预氧化消毒方式为预臭氧—紫外线加两点加氯,控制条件为:预臭氧投加量为 1.3 mg/L,滤后水紫外线消毒剂量为 40 mJ/cm²,主加氯余氯为 0.2 ~ 0.4 mg/L,二期出厂水余氯为 0.6 ~ 0.7 mg/L,三期出厂水余氯为 0.7 ~ 0.8 mg/L。以上运行条件基本能够控制出厂水的 THMs 在 0.3 以内,管网最不利点 THMs < 1.0,同时满足国标对管网末梢余氯 ≥ 0.05 mg/L 的要求。

3 结论

① 控制出厂水和管网水 THMs 最低的预氧化消毒方式为预臭氧—紫外线加两点加氯消毒,此方式下出厂水 THMs 比预臭氧—紫外线加单点加氯消毒和预加氯—紫外线加两点加氯消毒分别降低了 46.5% 和 64.1%。

② 在本试验水质条件下,净水厂可根据季节变化,在每年 7 月—9 月采用预臭氧—紫外线加两点加氯的预氧化消毒方式,控制二期出厂水余氯为 0.5 ~ 0.7 mg/L,三期出厂水余氯为 0.6 ~ 0.8 mg/L,基本能够保证管网余氯 ≥ 0.05 mg/L,同时保证出厂水 THMs ≤ 0.4,管网水 THMs < 1.0。

③ 预加氯—紫外线加单点加氯可用于 7 月—9 月之外的时段,若 7 月—9 月必须启动预加氯时,可采取两点加氯消毒,主加氯余氯控制在 0.2 ~ 0.4

mg/L、出厂水余氯二期控制在 0.5 ~ 0.6 mg/L、三期控制在 0.6 ~ 0.8 mg/L 为宜。

参考文献:

[1] ROOK J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters [J]. Journal of Water Treatment Examination, 1974, 23: 234 - 243.

[2] BELLAR T A, LICHTENBERG J, KRONER R C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters [J]. Journal AWWA, 1974, 66: 703 - 706.

[3] MIAN H R, HU G J, HEWAGE K, et al. Prioritization of unregulated disinfection by-products in drinking water distribution systems for human health risk mitigation: a critical review [J]. Water Research, 2018, 147 (15): 112 - 131.

[4] LI X F, MITCH W A. Drinking water disinfection byproducts (DBPs) and human health effects: multidisciplinary challenges and opportunities [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52 (4): 1681 - 1689.

[5] PLEWA M J, WAGNER E D, RICHARDSON S D. TIC-Tox: a preliminary discussion on identifying the forcing agents of DBP-mediated toxicity of disinfected water [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 58: 208 - 216.

[6] WAGNER E D, PLEAW M J. CHO cell cytotoxicity and

(下转第 76 页)