

水厂消毒工艺优化研究

许佳骏

(上海崇明自来水有限公司, 上海 202150)

摘要 随着《生活饮用水卫生指标》(GB 5749-2022)的发布, 多项消毒副产物指标从非常规指标调整到常规指标, 说明国家对于消毒副产物的重视进一步提升, 本文主要分析水厂各净水工序对 COD_{Mn} 和 TOC 的去除规律以及季节变化规律, 并进一步阐述了不同工序对于各类消毒副产物前体物及其生成势的季节变化情况, 在了解规律的基础上对消毒工艺进行优化, 分析在各种不同情况下消毒副产物的生成, 从而通过优化参数减少各类消毒副产物的生成。

关键词 深度处理; 前体物; 消毒工艺; 副产物

中图分类号: TU991; R123; X38

文献标志码: A

文章编号: 2097-3365(2024)12-0109-03

1 某水厂有机物指标变化规律

根据文献, 降低水中有机物能控制消毒副产物^[1], 因此水厂有机物指标的变化可以间接反映消毒副产物前体物的去除效果, COD_{Mn} 和 TOC 是代表水中有机物含量指标, 藻类分泌的有机物在消毒过程中也会导致消毒副产物超标风险增加^[2]。

1.1 COD_{Mn} 去除及变化规律

随着处理工艺的进行, COD_{Mn} 呈显著下降趋势。原水 COD_{Mn} 平均值为 2.03 mg/L, 经过混凝沉淀后, 平均值降至 1.39 mg/L, 混凝沉淀主要通过混凝剂的吸附架桥和电性中和等作用形成矾花, 去除水中悬浮颗粒和胶体等, 对 COD_{Mn} 的去除主要是混凝形成的矾花具有较大的比表面积, 可以有效吸附水中的溶解性有机物。砂滤池出水 and 后臭氧出水 COD_{Mn} 平均值分别降至 1.27 mg/L 和 1.15 mg/L, 砂滤池和后臭氧对溶解性有机物去除效果较低, 砂滤池的主要作用是进一步去除沉后水中悬浮固体, 后臭氧主要将水中大分子量有机物分解为小分子量有机物, 以利于后续炭滤池对有机物的去除。经生物活性炭滤池, COD_{Mn} 降至 0.8 mg/L 左右, 炭滤池可去除 0.4 mg/L 左右的 COD_{Mn} , 其主要是因为大分子量有机物在臭氧阶段被氧化成小分子量有机物, 炭滤池活性炭表面微生物较易利用小分子量有机物进行生长繁殖, 从而去除有机物^[3]。不同季节 COD_{Mn} 变化, 原水 COD_{Mn} 在 4—11 月有一定的波动。4—7 月原水 COD_{Mn} 随着时间增加而逐渐增加, 7—10 月原水 COD_{Mn} 浓度较高, 为 2.21 ~ 2.57 mg/L, 可能由于 7—10 月温度较高, 导致水库中藻类和微生物活动频繁, 进而释放出大量有机物。随后温度在 11 月急剧降低, COD_{Mn} 平均

值降低至为 1.41 mg/L。沉后水、滤后水和 O_3 后水中 COD_{Mn} 表现出与原水相似的变化趋势。炭后水和出厂水中 COD_{Mn} 变化不明显, 表明生物活性炭工艺可较好应对原水 COD_{Mn} 在较大范围内波动。

1.2 TOC 去除及变化规律

深度处理工艺对 TOC 去除规律: 不同处理单元 TOC 去除规律, 随着处理工艺的进行, TOC 呈显著下降趋势。原水 TOC 平均值为 2.49 mg/L, 经过混凝沉淀后, 平均值降至 1.77 mg/L。砂滤池出水和后臭氧出水 TOC 降幅不明显, 平均值分别降至 1.71 mg/L 和 1.52 mg/L, 经生物活性炭滤池, TOC 进一步降至 1.10 mg/L 左右, 炭滤池可去除 0.4 mg/L 左右的 TOC, 出厂水 TOC 维持在 0.87 ~ 1.33 mg/L。混凝沉淀阶段和深度处理炭滤池阶段对 TOC 的去除机理与 COD_{Mn} 相似。不同季节 TOC 变化, 原水 TOC 随着季节变化呈现一定的波动, 在 4 月份进水水样 TOC 最小, 为 2.06 mg/L, 随着温度升高, 7、8、9 月 TOC 逐渐升高, 9 月份 TOC 达到最高的 3.06 mg/L, 沉后水、滤后水、臭氧后水 TOC 随着原水 TOC 的季节性变化呈现正相关变化。但出厂水变化相对较小, 表明生物活性炭工艺可较好应对原水 TOC 在较大范围内波动。

2 某水厂含碳消毒副产物前体物变化规律

2.1 THM 前体物去除及变化规律

深度处理工艺对 THM 前体物去除规律: 不同处理单元氯化 THM 前体物去除规律, 在检测的 4 种 THMs 中, 不同处理单元出水氯化过程中检测出 3 种 THMs, 分别是 TCM、BDCM 和 DBCM。其中 TCM FP 浓度最高, 占

总 THM FP 浓度的 72% 以上。其次是 BDCM FP, 占总 THM FP 浓度的 10% ~ 29%。DBCM FP 浓度最低。随着处理工艺的进行, 氯化 TCM FP、BDCM FP 和 DBCM FP 均呈逐渐下降趋势。原水 TCM FP、BDCM FP 和 DBCM FP 平均值分别为 810 $\mu\text{g/L}$ 、113 $\mu\text{g/L}$ 和 9 $\mu\text{g/L}$, 经过混凝沉淀后, 平均值分别降至 535 $\mu\text{g/L}$ 、77 $\mu\text{g/L}$ 和 7 $\mu\text{g/L}$, 混凝沉淀可去除 22% ~ 34% 的 THM 前体物, 其去除机理与有机物相似。砂滤池出水 TCM FP、BDCM FP 和 DBCM FP 有少量降低, 分别为 424 $\mu\text{g/L}$ 、72 $\mu\text{g/L}$ 和 6 $\mu\text{g/L}$ 。与有机物去除规律不同的是, 经后臭氧氧化后, TCM FP、BDCM FP 和 DBCM FP 均有一定程度的升高, 其浓度分别升高至 557 $\mu\text{g/L}$ 、94 $\mu\text{g/L}$ 和 8 $\mu\text{g/L}$, 相对于滤后水三种 THM 生成势分别升高了 24%、23% 和 20%。主要由于臭氧将水中大分子量有机物氧化成小分子量有机物, 虽然有机物总量有少量降低, 但 THM 前体物主要是以小分子量有机物为主, 因此导致臭氧后水中 TCM FP、BDCM FP 和 DBCM FP 的升高, 且小分子量有机物贡献了主要的 TCM、BDCM 和 DBCM 的生成。随后, 经过生物活性炭滤池, 小分子量有机物被大量去除, TCM FP、BDCM FP 和 DBCM FP 降低至 114 $\mu\text{g/L}$ 、37 $\mu\text{g/L}$ 和 5 $\mu\text{g/L}$ 。出厂水 TCM FP 有少量上升, 其余基本不变。THM 前体物季节变化规律: 不同季节氯化 THM FP 变化, 原水氯化 THM FP 在 4—11 月有一定的波动, 表现出与有机物指标 (COD_{Mn} 、TOC) 相似的变化规律。随着温度的升高, 原水 THM FP 逐渐增加, 7—10 原水 TCM FP、BDCM FP 和 DBCM FP 浓度较高, 分别为 795 ~ 946 $\mu\text{g/L}$ 、113 ~ 155 $\mu\text{g/L}$ 、9 ~ 11 $\mu\text{g/L}$, 调查发现, 长三角地区水样中微囊藻毒素浓度较高, 它是氯化消毒过程中 DBPs 的重要来源^[4], 可能由于 7—10 月温度较高, 导致水库中藻类和微生物生长繁殖活动频繁, 进而释放出大量有机物, 进而导致 THM FP 的升高。随后温度在 11 月急剧降低, TCM FP、BDCM FP 和 DBCM FP 平均值分别降低至 786 $\mu\text{g/L}$ 、112 $\mu\text{g/L}$ 、8 $\mu\text{g/L}$ 。沉后水、滤后水和 O_3 后水中 THM FP 表现出与原水相似的变化趋势。其中炭后水和出厂水中 TCM FP 变化不明显, 而 TCM 是主要的 THM, 表明生物活性炭池可较好应对原水 THM 前体物在较大范围内波动, 出厂水 THM 较为稳定。

2.2 HAA 前体物去除及变化规律

深度处理工艺对 HAA 前体物去除规律: 不同处理单元氯化 HAA 前体物去除规律, 在检测的 9 种 HAAs 中, 不同处理单元出水氯化过程中检测出 5 种 HAAs, 分别是 CAA、DCAA、TCAA、BCAA 和 BDCAA。其中 DCAA FP 浓

度最高, 占总 HAA FP 浓度的 39% ~ 49%, 其次是 TCAA FP, 占总 HAA FP 浓度的 15% ~ 29%。5 种 HAA FP 大小顺序为 DCAA FP > TCAA FP > BCAA FP > CAA FP > BDCAA FP。随着处理工艺的进行, 氯化 HAA FP 呈逐渐下降趋势。原水 CAA FP、DCAA FP、TCAA FP、BCAA FP 和 BDCAA FP 平均值分别为 3.5 $\mu\text{g/L}$ 、13.3 $\mu\text{g/L}$ 、7.1 $\mu\text{g/L}$ 、4.1 $\mu\text{g/L}$ 和 2.6 $\mu\text{g/L}$, 经过混凝沉淀后, 平均值分别降至 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、6.7 $\mu\text{g/L}$ 、3.6 $\mu\text{g/L}$ 、2.2 $\mu\text{g/L}$ 和 1.3 $\mu\text{g/L}$, 混凝沉淀可去除 42% ~ 51% 的 HAA 前体物。砂滤池出水 CAA FP、DCAA FP、TCAA FP、BCAA FP 和 BDCAA FP 有少量降低, 分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、6.4 $\mu\text{g/L}$ 、3.8 $\mu\text{g/L}$ 、2.4 $\mu\text{g/L}$ 和 1.4 $\mu\text{g/L}$ 。经后臭氧氧化后, CAA FP、DCAA FP、TCAA FP、BCAA FP 和 BDCAA FP 也表现了一定程度的升高, 浓度分别升高至 2.1 $\mu\text{g/L}$ 、7.1 $\mu\text{g/L}$ 、3.5 $\mu\text{g/L}$ 、2.1 $\mu\text{g/L}$ 和 1.2 $\mu\text{g/L}$, 相对于滤后水 5 种 HAA FP 升高了 7% ~ 12%。随后, 经过生物活性炭滤池, 小分子量有机物被大量去除, CAA FP、DCAA FP、TCAA FP、BCAA FP 和 BDCAA FP 分别降低至 0.9 $\mu\text{g/L}$ 、2.2 $\mu\text{g/L}$ 、1.6 $\mu\text{g/L}$ 、0.6 $\mu\text{g/L}$ 和 0.4 $\mu\text{g/L}$ 。出厂水 HAA FP 浓度无明显变化, 维持在较低水平。HAA 前体物季节变化规律: 不同季节氯化 HAA FP 变化, 原水氯化 HAA FP 在 4—11 月表现出与有机物指标 (COD_{Mn} 、TOC) 相似的变化规律。4—9 月随着温度的升高, 原水 THM FP 逐渐增加; 7—10 原水 CAA FP、DCAA FP、TCAA FP、BCAA FP 和 BDCAA FP 浓度较高, 分别为 3.7 ~ 5.8 $\mu\text{g/L}$ 、13.7 ~ 16.6 $\mu\text{g/L}$ 、7.1 ~ 9.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.1 ~ 5.7 $\mu\text{g/L}$ 和 2.6 ~ 4.0 $\mu\text{g/L}$ 。随后温度在 11 月急剧降低, CAA FP、DCAA FP、TCAA FP、BCAA FP 和 BDCAA FP 平均值分别降低至 2.7 $\mu\text{g/L}$ 、12.6 $\mu\text{g/L}$ 、7.0 $\mu\text{g/L}$ 、3.8 $\mu\text{g/L}$ 和 2.4 $\mu\text{g/L}$ 。

3 水处理工艺消毒方式优化研究

国内外的标准中, 主要管控的是 THMs 和 HAAs^[5], 自从发现氯消毒会产生对人体有害的三卤甲烷后, 各类 DBPs 的生成和控制因其对饮水安全的重要意义, 在饮水处理中得到越来越多的重视^[6]对某水厂消毒方式进行优化, 取生物活性炭滤池出水, 投加氯胺消毒。消毒剂投加量影响实验, 氯胺投加量为 1.0 mg/L、1.5 mg/L、2.0 mg/L、2.5 mg/L、3.0 mg/L, 消毒时间控制为 60 min。消毒时间影响实验, 氯胺投加量为 2.0 mg/L, 消毒时间为 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min。CT 值影响实验, 氯胺投加量和消毒时间组合分别为 1.5 mg/L × 10 min、1.5 mg/L × 20 min、2.0 mg/L × 10 min、2.0 mg/L × 20 min。

实验结束后测定剩余氯胺含量,所有实验氯胺均只降低 0.1 mg/L,因此 CT 值为 14 min·mg/L、19 min·mg/L、28 min·mg/L、38 min·mg/L。有研究表明,THMs 生成潜能远大于 HAAs^[7]。

3.1 消毒剂投加量对消毒副产物生成的影响

氯胺投加量对含碳 DBP 生成的影响:不同氯胺投加量下 THM 生成,在 4 种 THM 中,检测到 3 种,分别为 TCM、BDCM 和 DBCM。其中 TCM 浓度最高,占总 THM 浓度的 56% 以上。其次是 BDCM FP, 占总 THM 浓度的 27% ~ 33%。DBCM 浓度最低。随着投加量的增加,TCM、BDCM 和 DBCM 均逐渐增加。当氯胺投加量由 1.0 mg/L 增加至 3.0 mg/L 时,TCM、BDCM 和 DBCM 浓度分别由 12.6 μg/L、7.5 μg/L、2.2 μg/L 增加至 27.3 μg/L、12.1 μg/L、4.0 μg/L。氯胺对 TCM 的生成影响最大,当氯胺投加量由 1.0 mg/L 增加至 3.0 mg/L 时,TCM 增加了 2.2 倍,而 BDCM 和 DBCM 分别增加了 1.6 倍和 1.8 倍。可见,在满足细菌、大肠菌等消毒要求的条件下,减少氯胺投加量可有效控制 THM 的生成。不同氯胺投加量下 HAA 生成,在 9 种 HAA 中,检测到 2 种,分别为 DCAA 和 TCAA。但 DCAA 和 TCAA 浓度均较低,DCAA 浓度高于 TCAA 浓度。与 THM 变化相似,随着投加量的增加,DCAA 和 TCAA 均逐渐增加。当氯胺投加量由 1.0 mg/L 增加至 3.0 mg/L 时,DCAA 和 TCAA 浓度分别由 0.22 μg/L 和 0.18 μg/L 增加至 0.58 μg/L 和 0.38 μg/L。DCAA 增加了 2.6 倍,TCAA 增加了 2.1 倍。可见,在满足细菌、大肠菌等消毒要求的条件下,减少氯胺投加量也可有效控制 HAA 的生成。

3.2 消毒时间对消毒副产物生成的影响

消毒时间对含碳 DBP 生成的影响。不同消毒时间下 THM 生成,在 4 种 THM 中,检测到 3 种,分别为 TCM、BDCM 和 DBCM。随着消毒时间的增加,TCM、BDCM 和 DBCM 均逐渐增加。当消毒时间由 10 min 增加至 60 min 时,TCM、BDCM 和 DBCM 浓度分别由 8.7 μg/L、2.7 μg/L、1.5 μg/L 增加至 20.8 μg/L、10.3 μg/L、3.6 μg/L。TCM、BDCM 和 DBCM 分别增加了 2.4 倍、3.8 倍和 2.4 倍。不同消毒时间下 HAA 生成,在 9 种 HAA 中,检测到 2 种,分别为 DCAA 和 TCAA。但 DCAA 和 TCAA 浓度均较低,DCAA 浓度高于 TCAA 浓度。与 THM 变化相似,随着消毒时间的增加,DCAA 和 TCAA 均逐渐增加。当消毒时间由 10 min 增加至 60 min 时,DCAA 和 TCAA 浓度分别由 0.19 μg/L 和 0.11 μg/L 增加至 0.45 μg/L 和 0.30 μg/L。DCAA 增加了 2.4 倍,TCAA 增加了 2.7 倍。

4 结论

1. 某水厂深度处理工艺对有机物的去除主要发生在混凝沉淀和炭滤池阶段,混凝沉淀 COD_{mn}、TOC 的去除率分别为 31.5%、29%,炭滤池后 COD_{mn}、TOC 的去除率分别达到 60.4%、56.0%。夏季有机物含量高于春秋季节。

2. 不同处理单元出水氯化过程中检测出 3 种 THMs (TCM、BDCM 和 DBCM) 和 5 种 HAAs (CAA、DCAA、TCAA、BCAA 和 BDCAA)。其中 TCM 是 THM 中含量最高的 DBP, 占总 THM FP 浓度的 72% 以上。DCAA 是 HAA 中含量最高的 DBP, 占总 HAA FP 浓度的 39% ~ 49%。氯胺化可降低含碳 DBP 的含量,THM 和 HAA 分别降低 1.8 ~ 2.6 倍和 3.8 ~ 5.1 倍。混凝沉淀可去除 22.4% ~ 49.4% 的含碳 DBP 前体物,但臭氧后 THM FP 增加了 19.5% ~ 23.9%,炭滤池可去除 43.1% ~ 79.6% 的含碳 DBP 前体物。不同季节含碳 DBP 表现出与有机物相似的变化规律。

3. DBP 随着消毒剂投加量的增加而增加,当氯胺投加量由 1.0 mg/L 增加至 3.0 mg/L 时,TCM、BDCM、DBCM、DCAA、TCAA 分别增加了 2.2、1.6、1.8、2.6、2.1 倍。减少消毒剂投加量,可有效控制 DBP 的生成。

4. DBP 随着消毒时间的增加而增加,当消毒时间由 10 min 增加至 60 min 时,TCM、BDCM、DBCM、DCAA、TCAA 分别增加了 2.4、3.8、2.4、2.4、2.7 倍。减少消毒时间,可有效控制 DBP 的生成。

5. DBP 随着 CT 值的增加而增加,当 CT 值由 14 min·mg/L 增加至 38 min·mg/L 时,TCM、BDCM、DBCM、DCAA、TCAA 分别增加了 1.5、3.3、1.2、1.9、1.5 倍。减少消毒 CT 值,可有效控制 DBP 的生成。

参考文献:

- [1] 张华军,李梓楠,高海燕,等.微污染水库原水的消毒副产物控制[J].净水技术,2021,40(04):139-148.
- [2] 周子翀,杨旭,肖融,等.应对高藻原水的水厂多点加氯技术原理与应用[J].中国给水排水,2021,37(12):109-115.
- [3] 王长平,王凤鹭.饮用水处理中氯消毒副产物全流程多级控制技术[J].净水技术,2023,42(s1):331-338.
- [4] 蔡安蓉,郭显强,等.不同剂量氯氧化对含藻源水有机物及消毒副产物的影响[J].三峡生态环境监测,2021,06(04):64-72.
- [5] 徐斌.饮用水消毒衍生的新兴水质问题及控制策略[J].净水技术,2022,41(06):1-6.
- [6] 楚文海,肖融,丁顺克,等.饮用水中的消毒副产物及其控制策略[J].环境科学,2021,42(11):5059-5074.
- [7] 任峰.水处理工艺对消毒副产物生成及其前体物控制[J].净水技术,2020,39(12):87-93.