

控制饮用水处理工艺及配水管网中卤乙酸的研究

李爽 张晓健 刘文君 曹莉莉 王占生
(清华大学环境科学与工程系)
张素霞 金维荣 姜颖 吴卫革(北京市第九水厂)

摘 要 研究了北京市第九水厂处理工艺过程中卤乙酸的去除特性,并测定了五个水厂配水管网中卤乙酸的变化情况。结果表明:①传统水处理工艺对卤乙酸的去除率仅在 20%以下;活性炭对卤乙酸的去除效果较好,不同运行时期的炭床对其进水中的卤乙酸去除率为 50%~85%,去除的卤乙酸占预氯化后水厂进水中卤乙酸总量的 40%~70%,其去除作用包括活性炭的吸附和炭床中的生物分解,两者所去除的卤乙酸量基本相同。②配水管网中影响卤乙酸变化的因素较多,如清水池停留时间较短,出水余氯较高,则可能在管网前部继续生成卤乙酸,使其浓度升高;在管网末梢,余氯较低,在微生物的作用下卤乙酸浓度将降低。

关键词 水处理 消毒副产物 卤乙酸 配水系统 活性炭

饮用水加氯消毒由于成本低、效果好,一直是水处理中广泛采用的消毒剂,但也产生了许多副产物,如三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)等^[1、2]。THMs在饮用水中的含量一般高于HAAs,但某些种类HAAs的致癌风险却远远高于THMs。因此,研究卤乙酸在水处理工艺和配水管网中的变化是饮用水处理面临的重要问题。

卤乙酸主要包括五种:一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)和二溴乙酸(DBAA)。其中二氯乙酸和三氯乙酸有较大的致癌风险^[3],也是饮用水中卤乙酸的主要存在形式。

饮用水中卤乙酸除少量是由工业废水带入水源外,绝大部分是由氯与水中有机物反应生成的,其中预氯化会产生一部分卤乙酸;另外,由于其母体物主要是腐殖酸和富里酸,难于在常规处理工艺中被完全去除,因此在出厂加氯时还会产生一部分卤乙酸。预氯化产生的卤乙酸可以通过各个处理单元,包括传统的水处理单元(混凝—沉淀—过滤)和活性炭吸附处理单元等进行一定程度的去除;而出厂加氯产生的卤乙酸只能通过降低卤乙酸母体物含量的方法来进行控制。

1 实验条件与方法

在 1998 年 4 月份对北京市水处理工艺及配水管网中卤乙酸的变化进行了测定。为了研究水处理工艺中卤乙酸的变化情况,重点测定了第九水厂(两套处理工艺)的源水、进厂水、各处理工艺出水 and 出厂水。为了研究卤乙酸在配水管网中的变化情况,测定了五个水厂(第七水厂、第八水厂、第九水厂、城子水厂、田村山水厂)的出厂水、管网水(离出厂较近的主干管水)和管网末梢水(配水管网末端的用户水)的卤乙酸含量等水质参数。

这五个水厂很有代表性。从水源来说:既包括地表水源水厂(九厂、田村山、城子),也包括地下水源水厂(七厂、八厂);既包括水源水质较好的水厂(八厂、九厂),也包括水源水质较差的水厂(田村山、城子)。同时,各个水厂的处理工艺也有很大差别。九厂、田村山和城子水厂的处理工艺均含有活性炭过滤,目的是去除地表水中所含的有机物。而七厂和八厂由于水源是地下水,其处理仅为消毒。

1.1 测定条件

共取 25 个水样,每个水样各取一瓶,余氯和水温在采样现场测定,如表 1 所示。

表 1 水温和余氯量			
水厂	水样	水温 (℃)	总余氯 (mg/L)

第七水厂	出厂水	13	1.0
	管网水	13	0.6
	管网末梢水	13	0.3
第八水厂	出厂水	15	0.8
	管网水	15	0.5
	管网末梢水	15	0.3
第九水厂	出厂水	10	1.0
	管网水	10	0.8
	管网末梢水	10	0.2
田村山水厂	出厂水	15	0.8
	管网水	15	0.6
	管网末梢水	15	0.3
城子水厂	出厂水	14	1.1
	管网水	14	0.5
	管网末梢水	14	0.3

1.2 第九水厂工艺

第九水厂是现代化大型水厂，处理水量为 100×10⁴ t/d。厂内分一期和二期工程，处理流程基本相似，如图 1 所示。

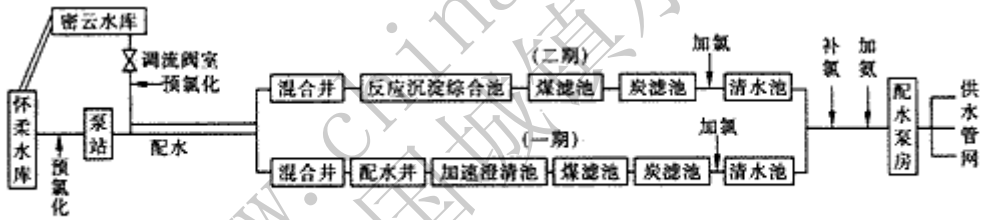


图 1 第九水厂工艺流程图

1.3 卤乙酸检测方法

采用微量萃取气相色谱毛细柱法测定，气相色谱仪型号为 HP 5890 II。

2 实验结果

① 对第九水厂的源水、进厂水、澄清池出水、活性炭滤池出水和出厂水中卤乙酸的含量进行测定，如表 2 所示(分一期和二期)。

表 2 第九水厂水处理工艺中卤乙酸的变化								
水样	MCAA	DCAA	TCAA	MBAA	DBAA	总 HAAs	去除率 ^① (%)	去除率 ^① (%)
密云水库水	0	0	1.649	0	0	1.649	-	-
一期进厂水	0	0.723	9.522	0	0	17.245	-	-
一期澄清池出水	0	6.708	7.446	0	0	14.154	17.9	17.9
一期煤砂滤池出水	0	6.122	7.719	0	0	13.841	2.2	1.8

一期炭滤池出水	0	1.046	0.910	0	0	1.956	85.9	68.9
一期出厂水	0	1.977	0.839	0	0	5.816	-	-
二期进厂水	0	6.267	8.527	0	0	14.794	-	-
二期沉淀池出水	0	5.577	7.209	0	0	12.786	13.6	13.6
二期煤砂滤池出水	0	5.380	7.175	0	0	12.555	1.8	1.6
二期炭滤池出水	0	1.864	4.903	0	0	6.767	46.1	39.1
二期出厂水	0	2.270	5.253	0	0	7.523	-	-

注 ①相对工艺进水 ②相对进厂水

② 测定了五个水厂的出厂水、管网水和管网末梢水的卤乙酸含量，如表 3 所示。

表 3 配水管网中卤乙酸的变化							
水厂	水样	MCAA	DCAA	TCAA	MBAA	DBAA	总 HAAs
第七水厂	出厂水	0	2.582	3.148	0	0	5.730
	管网水	0	2.487	3.008	0	0	5.495
	管网末梢水	0	2.208	2.976	0	0	5.184
	水	0	2.208	2.976	0	0	5.184
第八水厂	出厂水	0	0	0.716	0	0	0.716
	管网水	0	0	0.972	0	0	0.972
	管网末梢水	0	0.64	2.494	0	0	3.134
	水	0	0.64	2.494	0	0	3.134
第九水厂	出厂水	0	2.270	5.253	0	0	7.523
	管网水	0	3.677	7.192	0	0	10.869
	管网末梢水	0	3.443	4.436	0	0	7.879
	水	0	3.443	4.436	0	0	7.879
田村山水厂	出厂水	0	9.232	14.562	0	0	23.885
	管网水	0	5.816	6.543	0	0	15.359
	管网末梢水	0	8.108	11.197	0	0	19.305
	水	0	8.108	11.197	0	0	19.305
城子水厂	出厂水	0	10.538	17.448	0	0	27.986
	管网水	0	9.727	15.557	0	0	25.284
	管网末梢水	0	9.607	13.681	0	0	23.288
	水	0	9.607	13.681	0	0	23.288

3 结果分析

3.1 卤乙酸在水处理工艺中的变化

从表 2 中数据可以看出，密云水库水本身的卤乙酸含量很低，只测到 TCAA 为 1.649 μ g/L。这一现象可用以下原因来解释：密云水库水停留时间较长(约为 3 年)，整个水库相当于一个停留池，其中所含有机物被细菌大量利用和消耗掉。

水库水的卤乙酸含量虽然很低，但经过预氯化(加氯量为 1~1.5 mg/L)后，卤乙酸含量迅速上升，原因是氯与卤乙酸母体物反应生成卤乙酸，导致进水中卤乙酸含量提高。经过传统水处理工艺(澄清、过滤等)可以



去除小部分卤乙酸,但主要去除过程在活性炭滤池中完成。炭滤池出水在进入清水池前加氯(加氯量为 1.5~2 mg/L),由于水中仍存在一定量的卤乙酸母体物,导致出厂水中卤乙酸含量再次升高。水处理工艺中卤乙酸变化情况如图 2。

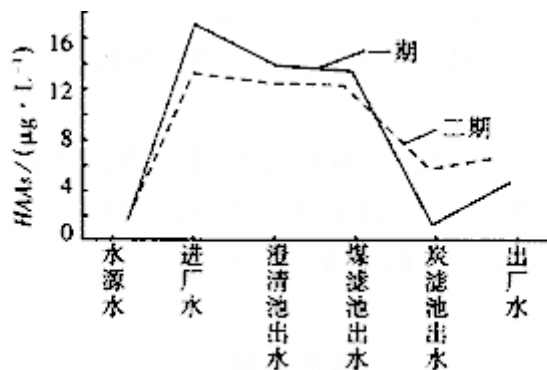


图 2 第九水厂一期和二期水处理工艺中卤乙酸的变化

根据以上数据,可以得到卤乙酸在水处理工艺中的变化规律:

- ① 水源水经过预氯化后,卤乙酸有明显的增长,一期进厂水增加了 9.46 倍,二期增长了 7.97 倍,表明即使对于卤乙酸含量很低的原水,因水中含有卤乙酸母体物,经过预氯化,卤乙酸含量将明显增加。
- ② 传统水处理工艺对卤乙酸的去除效率不高,一期去除率为 19.7%,二期去除率为 15.1%,基本在 20% 以内。其中混凝沉淀工艺所去除的比例较大,一期为 17.9%,二期 13.6%;煤砂滤池去除率非常低,分别为:一期 2.2%,二期 1.8%。说明单靠传统水处理工艺无法对卤乙酸进行有效去除。此外,澄清池的去除率优于混凝沉淀,其原因是澄清池工艺中接触絮凝作用更强。
- ③ 活性炭法是去除卤乙酸的有效方法,去除效率很高。不过一期和二期活性炭工艺的去除率有很大差别,一期为 85.9%,二期则为 46.1%。其原因是一期的活性炭于 1997 年 11 月新换,运行至测定时达 5 个月;二期的活性炭于 1995 年 6 月更换,运行至测定时已达 34 个月,二者均为同一种炭。根据对活性炭吸附卤乙酸特性的研究^[5]发现,即使对于水中只含有卤乙酸的情况,活性炭床(特指九厂)对卤乙酸的物理吸附饱和和时间最长也不超过三年。因此判断二期活性炭床对卤乙酸的去除已基本达到物理吸附的饱和状态,对卤乙酸的去除应主要是生物分解作用;一期炭床则是物理吸附和生物分解的综合作用。由此可以推断:在活性炭床对卤乙酸的去除中,物理吸附与生物分解的去除量基本相当,二者均起重要作用。
- ④ 无论是传统处理工艺还是活性炭滤池,都无法将卤乙酸母体物全部去除,活性炭出水加氯后卤乙酸将有所增长。

3.2 卤乙酸在配水管网中的变化

卤乙酸在管网中的变化规律受很多因素影响。从此次测定来看,卤乙酸在出厂→管网→用户的过程中,各厂的情况有很大差别,有一直上升的,有一直下降的,也有先上升后下降的,如图 3 所示。

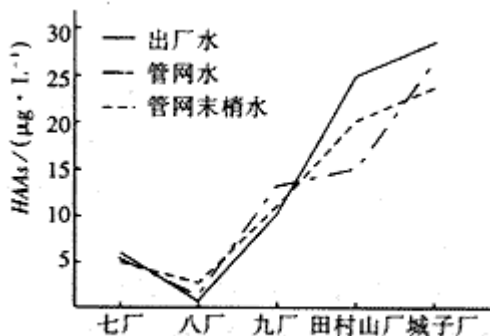


图 3 各水厂出厂水、管网水和管网末梢水中总 HAA5 的变化



对管网中卤乙酸浓度变化特性的分析如下:

① 九厂出水中卤乙酸先上升后下降。先上升的原因可能是由于清水池停留时间较短,出厂水余氯较高(1.0 mg/L),卤乙酸母体物与余氯继续反应所致;后下降的原因则是由于微生物的分解作用^[5]。

② 城子水厂和第七水厂配水管网中卤乙酸变化规律类似,都呈现略微下降的趋势。这种情况是因为在清水池中卤乙酸母体物已与氯充分反应生成了卤乙酸;在管网中因微生物的作用,卤乙酸浓度持续下降。

③ 八厂出水中卤乙酸一直在增加。原因可能是八厂水质较好,卤乙酸含量很低,在管网中卤乙酸母体物与余氯继续反应,而生物分解作用表现不明显。

④ 田村山水厂出水中卤乙酸先下降后上升。原因比较复杂,尚待进一步研究。

⑤ 对于原水水质较差的地表水源水厂(田村山、城子),配水管网中卤乙酸含量均明显高于原水水质较好者(九厂);地下水源水厂(七厂、八厂)出水中卤乙酸浓度则低于地表水源水厂。管网中卤乙酸浓度的变化幅度并不大。

根据以上分析,得到卤乙酸在配水管网中的变化规律:

① 配水管网中卤乙酸的变化受众多因素影响,需要综合考虑。

② 管网中卤乙酸的含量主要受水源水质和水厂处理工艺的影响,管网中卤乙酸浓度的变化幅度并不大。

③ 如果出厂加氯前水中仍有较多卤乙酸母体物,当清水池停留时间较短、出厂水余氯较高时,在管网前部会继续与氯生成卤乙酸,使其浓度升高。

④ 从管网到管网末梢,随着距离的增加,余氯逐渐减少,管网中能降解卤乙酸的微生物活动加剧,导致卤乙酸浓度下降。

4 结论

本文以第九水厂为代表,研究了水处理工艺中卤乙酸的变化,并对北京市五个有代表性的水厂管网中卤乙酸的含量进行了监测,分析了管网中卤乙酸的变化规律。得出以下结论:

① 水源水中卤乙酸的含量较低,但经过预氯化后卤乙酸有明显的增长,表明即使对于卤乙酸含量较低的原水,因水中含有卤乙酸母体物,预氯化后卤乙酸的含量将明显增加。

② 传统水处理工艺对卤乙酸的去除率在20%以内,效果不佳。活性炭法是去除卤乙酸的有效方法,不同运行时期的炭床对其进水中卤乙酸的去除率为50%~85%,其去除作用包括活性炭吸附和炭床中的生物分解,两者所去除的卤乙酸量基本相同。

③ 无论是传统处理工艺还是活性炭滤池都无法将卤乙酸母体物全部去除,活性炭滤池出水加氯后卤乙酸将有所增长。若在清水池停留时间较短,出厂水余氯较高,则在管网前部会继续生成卤乙酸,使其浓度升高。

④ 从管网到管网末梢,随着距离的增加,余氯逐渐减少,管网中微生物活动加剧,导致卤乙酸浓度下降。

⑤ 管网中卤乙酸的变化受众多因素的影响,其中最主要的影响因素为水源水质和水厂处理工艺,管网中卤乙酸的浓度变化幅度不大。

参考文献

- 1 Safe Drinking Water Act.Amendment,Regulation and Standard.1989
- 2 Stuart W Krasner.et al. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water.J AWWA,1989;81(8):41~53
- 3 Daniel Phillipe A,Meyerhofer Paul F.A Risk Assessment Approach to Selecting a Disinfection By-product Control Strategy.In:Vancouver B C ed.AWWA 1992 Annual Conference Proceeding.1992.291~301
- 4 张晓健,曹莉莉,李爽等.饮用水中活性炭吸附卤乙酸特性的研究.见:水工业与可持续发展 北京:



清华大学出版社, 1998 77~84

5 Chen Wei Jie.et al. Halogenated DBP concentrations in a distribution system.J AWWA,1998; 90(4):
151~163

http://www.chinacitywater.org
中国城镇水网