

水厂臭氧系统的实践

范翊 陆坤明

(深圳市自来水(集团)有限公司)

随着经济的发展,人们生活水平的不断提高,对饮用水水质的要求越来越严格。另一方面当前我国水源污染加剧趋势尚未得到遏止,在污染治理的同时,各种饮用水净化技术的应用和发展已势在必行。臭氧(O₃)由于其强氧化能力而获得了广泛应用。1906年法国尼斯市市政府对维苏比亚 Voyage 水厂创先进行 O₃ 处理。随后 O₃ 技术的应用发展迅速,到 80 年代初,世界上已有 1000 多家水厂使用 O₃ 及其联合工艺,尤其在欧洲水厂应用广泛。目前,世界上以空气制 O₃ 规模最大的是莫斯科东部水厂(Q = 120 万 m³/d), O₃ 产量为 200kg/h。而以纯氧制 O₃ 规模最大的水厂在美国拉斯维加斯, O₃ 产量为 480kg/h。在我国也已经开始了运用 O₃ 及其联合技术对生活饮用水进行深度处理。深圳市特区内的水厂目前多以深圳水库水为原水,近年来深圳水库水有机物污染加重。以“混凝沉淀→砂滤→加氯消毒”为代表的水厂常规处理工艺一般只能去除水中有机物的 20% ~ 30%。当前,对微污染水,常规工艺普遍应用前加氯工艺,增加了三卤甲烷(THMs)和其它卤化副产物。这些卤化有机化合物中,有许多是致癌物或诱变剂。近年来在欧美等国爆发了大规模的由隐孢子虫引发的水传染疾病。在水源受污染情况下,常规工艺处理后的生活饮用水水质安全性引起了供水界的关注。饮用水处理中 O₃ 的投加方式包括预氧化、中间氧化、最后消毒,在净水处理中可以起到如下作用:(1)去除无机物(2)辅助混凝-絮凝工艺(3)除藻(4)氧化天然有机物(5)氧化微量污染物(6)消毒。公司在东湖水厂(Q = 35 万 m³/d)改造扩建工程中采用了 O₃ 预处理工艺。

1 臭氧的基本性能及净水处理中的机理

1.1 臭氧(O₃)是氧(O₂)的同素异形体,纯净的 O₃ 常温常压下为蓝色气体,密度为 2.143kg/m³(0℃,760mmHg),与空气的密度比 1.657。O₃ 是一种具有刺激性气味的有毒气体,人在 O₃ 环境中工作的允许浓度值为 0.1PPm。O₃ 在水中的氧化还原电位为 2.076 伏,比氯(1.36 伏)高出 50% 以上,因此 O₃ 具有很强的氧化能力(仅次于氯),能氧化大部分有机物,能腐蚀金属。O₃ 在水中的深解度大于氧,采用一定的扩散方式, O₃ 对水的传质系数可达 90% 以上。

O₃ 极不稳定,会分解成 O₂,同时放出大量的热量。O₃ 在空气中分解消失的半衰期为 12h,在水中的分解速度比在空气中快得多,水中 O₃ 浓度为 3mg/L 时,常温常压下,其半衰期仅为 5 ~ 10min。

由于 O₃ 极不稳定,且无法储存,只能现场制备直接使用。O₃ 可通过 O₂ 制得,其热化学方程式如下:3O₂→2O₃ - 288.9KJ。工业用 O₃ 制备一般采用无声放电法:原料(O₂或空气)通过放电管间隙,气流中的一部分 O₂ 在高电压作用下激发为氧原子,氧原子和其它 O₂ 生成 O₃。这一过程中,在放电间隙将产生大量热量,它会加速 O₃ 的分解而影响产量,必须采取适

当的冷却措施。

1.2 臭氧在净水处理中的机理

O₃ 氧化有机物的原理是打开通过亲核作用或带有多余电子的原子核双碳键。其中主要有两个反应机理：(1) O₃ 直接与有机物反应，它是缓慢且有明显选择性的反应。(2) O₃ 通过 OH 与有机物反应，这一反应相当快，且没有选择性。通过这两个反应，O₃ 最终将有机物氧化成无机物 (H₂O, CO₂ 等) 或将大分子有机物分解成可生物降解的小分子有机物。此外，由于 O₃ 的强氧化性和易于通过微生物细胞膜扩散，所以 O₃ 有强大的杀藻和灭菌能力，能杀死水中细菌、大肠菌群、隐孢子虫、贾第虫孢囊、病毒。

2 水厂臭氧系统

2.1 臭氧系统的组成

O₃ 工艺的运用主要有如下三种形式：(1) O₃ 预处理。(2) O₃ 与颗粒活性炭过滤相结合的 O₃ 生物活性炭处理。(3) O₃ 消毒。无论采用何种 O₃ 工艺，水厂 O₃ 系统都由以下四个基本部分组成：(1) 水源 (2) O₃ 发生系统 (3) O₃ 接触池 (4) 尾气破坏系统。

气源主要有三种，一是使用成品纯液态氧，二是现场用空气制备纯气态氧，三是直接利用空气。为了提高 O₃ 的浓度，同时节省能耗，降低设备及管道尺寸，目前较先进的 O₃ 发生器多采用前两种方式制备 O₃。第三种方式适用于 O₃ 产量较小的场合。

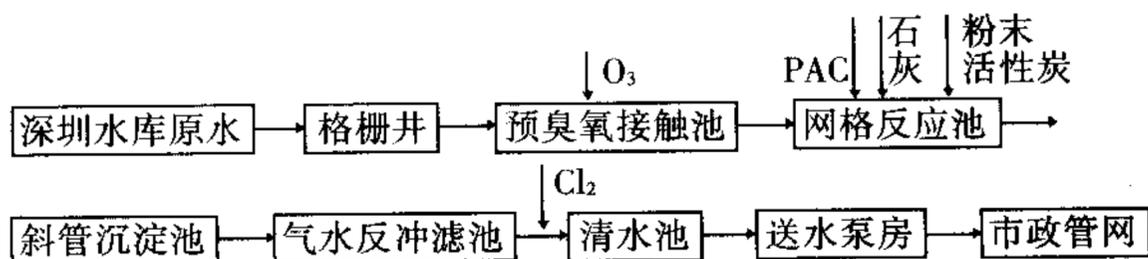
O₃ 的发生则是由 O₃ 发生器完成，目前使用最广的是管式发生器。影响 O₃ 发生器 O₃ 产量和浓度的主要因素有放电电压、放电频率、气体压力和冷却水温度。具体的说，O₃ 发生器的 O₃ 产量和浓度随放电电压和放电频率的提高而增加，随气体压力和冷却水温度的增高而降低。经实践证明，一般放电电压为 3000 ~ 9000V，放电频率为 800 ~ 1000Hz，供气压力 0.21 ~ 0.23MPa，冷却水温度要求小于 30℃ 为好。

O₃ 接触是指通过一定的方式使 O₃ 气体扩散到液体中并使之与液体全面接触和完成预期反应的过程。这一过程是通过 O₃ 接触池来完成。不同的工艺目标和相应的反应决定了接触池中接触器的形式和接触时间。接触器的形式主要包括微气泡扩散接触、涡轮扩散接触、水射器扩散接触以及接触填料扩散接触等形式。目前对原水使用较多的是水射器扩散接触，对清水则采用微气泡扩散接触方式较为普遍。

尾气破坏系统是收集接触器内排出的剩余 O₃ 气体并人为地分解成对环境无害的 O₂。尾气破坏主要有两种方法，一是化学触媒法，二是加热分解法。目前使用较的是加热分解法。

2.2 东湖水厂的预臭氧系统

东湖水厂在深圳特区内，以深圳水库水为原水，原规模 30 万 m³/d，改造扩建后规模为 35 万 m³/d。东湖水厂改造主要是完善常规处理工艺和以预 O₃ 化取代预氯化。其 O₃ 系统是完整的，具有一定代表性。现东湖水厂改造扩建工程已全部竣工，改造后水厂的工艺流程如下：



注：采用预臭氧工艺后，取消了取水口处投氯点

东湖水厂 O_3 系统气源部分建有一座液态氧储罐 ($V = 31.58m^3$), 采用液态氧, 利用蒸发器进行气化。

O_3 发生器三台, 产气量 $24kg/h$, 采用 Ozonia 公司产品, 型号: ZF06/60。 O_3 发生器正常情况下三台同时运行, 此时单台 O_3 产量 $8kg/h$, 重量浓度比 11% 。特殊情况(如检修)可运行两台, 此时单台 O_3 产量 $12kg/h$, 浓度 8% 。

预 O_3 接触池一座, 分两个流道。采用水射器扩散接触, O_3 投加量为 $1.0 \sim 1.5mg/L$, 接触时间 $T = 4$ 分钟。

尾气破坏器两台, 一用一备, 采用加热分解法, 型号 RB20, 处理气量正常时 $200kg/h$, 工作温度 $380^\circ C$ 。

东湖水厂 O_3 系统还配备了完善的检测系统。(1)检测 O_3 浓度, 包括发生器出气中 O_3 重量百分比浓度、接触池进出口处剩余 O_3 浓度、 O_3 车间和尾气车间的环境监测浓度。(2)检测压力, 有进气压力、发生器压力、尾气压力、冷却水压力、加压泵压力、水射器前后压力。(3)检测温度, 包括进气温度、尾气破坏温度、冷却水的进出水温度。(4)检测流量, 包括进气量、 O_3 气流量、各分配管的 O_3 气流量、预臭氧加压泵流量。另外, 测定进气露点、电功率等。

水厂的 O_3 系统在生产中要能正常运行, 施工、安装是一个非常重要的环节, 在东湖水厂的施工过程中我们初步总结出了如下应该注意的问题。

3 水厂臭氧系统在施工中应注意的问题

水厂 O_3 系统的施工首先必须遵守各项常规构(建)筑物的施工原则。但是由于 O_3 系统中原料 O_2 作为一种活跃的助燃剂, 存在爆炸的危险, 产物 O_3 具有强腐蚀性和对人的生理毒性, 所以 O_3 系统在施工安装中有许多不同于常规构(建)筑物施工之处, 需引起注意。以下仅就此不同之处进行说明。

3.1 水厂臭氧系统的土建施工

水厂 O_3 系统土建施工的重点在于 O_3 接触池。由于 O_3 的强腐蚀性和毒性, 在浇注、养护砼时应特别注意防止形成空鼓和出现裂缝, 以防 O_3 泄漏和腐蚀钢筋。出于同样原因, 普通构(建)筑物钢筋保护层厚度为 $25mm$, 而 O_3 接触池则要求 $50mm$ 。

O_3 接触池所有预埋件均要采用 316L 不锈钢。为满足安装的密封要求, 预埋件安装的水平度和垂直度要严格按设计要求执行。所有预埋件均要带有翼环, 以防在预埋件处气、水渗漏。由于预埋件为不锈钢材质, 固定时要注意材质不同而形成的电化学腐蚀问题。接触池人孔预埋件安装不同于普通构筑物, 最好采用成品法兰密封面。如满足不了要求而需自行加工时, 应采用机械加工, 保证接触面密封, 利于人孔盖板安装后的气密性。

接触池主体砼浇注完成后, 在用水泥砂浆抹面前, 除应按常规构筑物进行满水试验外, 还要进行气体密封性试验。由于国内目前没有专门针对臭氧接触池的气密性试验标准, 我们在施工中参照了 GBJ141-90《给水排水构筑物施工及验收规范》中消化池的气密性试验标准执行。

3.2 臭氧系统管道、设备的安装

O_3 系统的管道、设备都采用奥氏体不锈钢, 所接触的介质是空气、 O_2 、 O_3 , 属于要求较高的工业管道、设备, 应按相应的标准、规范来施工和验收。 O_3 系统中由于 O_2 和 O_3 的危险性, 在生产运行中要求管道和设备既不能有任何泄漏, 也不能含有任何颗粒、纤维、油脂, 所以臭氧系统管道、设备安装的最基本要求就是严格的密封和清洁。而要达到这一目的就必须

在管道的焊接、清洗、吹扫、检查上严格把关。

(1) 焊接

O₃ 系统管道的连接最好采用焊接。在施工中发现采用焊接和法兰连接几乎都没有泄漏情况，而管径 12mm 以下的不锈钢管和仪表连接管多采用丝口连接，出现了普遍的漏气现象，要经过反复调整才能解决这一问题。

O₃ 系统管道焊接不同于普通碳钢管道的焊接，它采用惰性气体保护手工钨极氩弧焊。由于 O₃ 系统的管道工作压力大于 0.1MPa，且输送的介质为易爆、有毒、氧化性很强的气体，故管道的施工必须严格遵照《压力管道安全管理与监察规定》、GB50236-98《现场设备、工业管道焊接工程施工及验收规范》中的相关条款进行。

施工安装单位必须持有劳动行政部门颁发的压力管道安装许可证。施焊人员必须持有有效的《锅炉压力容器焊工合格证》，其中要含有奥氏体不锈钢氩弧焊合格项目，没有上述两证的不得进行操作。

在焊接过程中要注意如下两个容易忽视的问题。(1) 焊丝应符合 GB4242《焊接用不锈钢》，对不同材质的不锈钢应采用相应的不锈钢焊丝。一般说来，不锈钢焊丝比母体不锈钢要高一个等级。(2) 焊接过程中要求不断向管内充氩气保护，所采用的氩气应符合 GB4842《氩气》的规定，纯度不低于 99.96%，并要保证有一定的通气量，否则会出现焊缝表面发黑，内部则发生晶间腐蚀。

对焊缝的检查，设计说明要求的是 10% X 射线探伤。考虑到实际情况，在施工中我们要求对所有焊缝（100%）实行 X 射线探伤。由具有资质的检测部门出具焊缝探伤报告，对 III 级、IV 级焊缝必须返工，任何焊缝的返工不得超过两次。

(2) 清洗、吹扫

管道清洗、吹扫往往在同一个工序中进行，但要注意在整个系统安装完成后还要分单元进行一次吹扫。

在安装过程中，管道内所有污物，包括油、脂、碳水化合物、水分、尘土、焊接飞溅物、油漆等必须全部清除。因为如果管道中油脂没有清洗干净，任何细小颗粒在高速气流带动下与管壁摩擦所产生的能量足以点燃管内的油脂残留物，导致管道爆炸。因此，清洗、吹扫工作必须引起高度重视。

管道的清洗、吹扫工作应在干净、通风的室内场地中进行。清洁剂要采用 99.8% 的乙醇，不能使用氯化物清洗，因为氯化物的残留物将影响发生器的工作。管道所有部分均要清洗、吹扫，不能留有任何死区。

在施工中我们总结出清洗、吹扫工作按如下程序执行效果良好。

① 对焊接好的管道分段清洗，封住管道一端倒入乙醇，灌满后浸泡 15 分钟，等油脂完全溶解后倒出清洁剂。

② 用钢丝缠紧不起毛的白布，蘸上乙醇通入管道后，反复擦拭管壁直至干净为止。

③ 使用无油压缩机将压缩空气吹入管道，直至除去溶剂和固体颗粒。

④ 采用不起毛的白布擦拭管壁后，用紫外光（波长 320-380nm）进行检查，不能出现碳氢化合物荧光。

⑤ 将已清洗的管道两端封住，做好标记，摆放在清洁、干燥的房间里。

为便于管道的清洗，管道上应留有一定的预留口，必须特别注意在焊接预留口时，不能对已清洗的管道造成污染。

(3) 检查

管道、设备安装完成后,必须做压力试验和密封性试验进行检查。压力试验又称之为强度试验。

压力试验时,用空压机压入无油空气(或惰性气体),缓慢增加压力至设计压力的 1.15 倍,然后用发泡剂检查所有接口,不泄漏为合格。

根据设计要求,密封性试验按如下进行。压力无油空气(或惰性气体)至系统操作压力,稳压 30 分钟,记下管道中的压力 p_1 和温度 t_1 ,12 小时后记下此时的 p_2 和 t_2 。分别换算成绝对压力 P_1 、 P_2 和绝对温度 T_1 、 T_2 。因为试验所用仪表精确度为 $\pm 1\%$,所以 P_1/T_1 与 P_2/T_2 之间的差值在 1% 以内为合格。

(4) 需注意的其它事项

① 不锈钢和碳钢必须分开作业,严禁在放有不锈钢管道和设备的地方加工、焊接碳钢构件;所使用的工具也要严格区分。

② 管道中由不锈钢和碳钢制作的构件之间,以及不同材质的法兰与阀门之间必须要有绝缘层。正确的隔离方法是在螺栓外套上塑料垫片和套筒。

③ 与 O_3 接触的材料(如法兰垫片等)要能防臭氧腐蚀。PTFE(聚四氟乙烯)、EDPM(乙烯丙烯二烯单体)、Viton(含氟橡胶)均能满足上述要求。

④ 搬运已清洗干净的管道时只能触摸管子外壁,若需接触内壁时,则必须戴上干净的手套。

⑤ 预 O_3 加压泵的进出口水管不宜采用水泥砂浆内防腐,以防水泥砂浆脱落。水厂所有构筑物 and 管道设备施工完成后,要特别注意做好清渣工作,以防堵塞扩散器。

4 臭氧系统的性能测试和工艺验证

4.1 性能测试

东湖水厂 O_3 系统安装、调试工作已全部结束,并在供货商的参与下进行了性能测试,主要测试指标是 O_3 发生器的 O_3 产量和单位能耗。测试结果如下:在 O_3 重量浓度比为 11% 的情况下,单台 O_3 发生器的 O_3 产量 $\geq 8\text{kg/h}$, O_3 的单位能耗 $\leq 9.8\text{Kwh/kg } O_3$,符合供货合同技术性能要求。

4.2 工艺验证

采用预 O_3 工艺后,为证明预 O_3 工艺作用和对水质的改善程度以及 O_3 产生的副产物,确立针对深圳水源的合适预 O_3 化技术参数和预 O_3 化后的常规处理工艺参数,尽可能以较低的生产成本,最大限度地保证优质、高效、安全供水,必须对东湖水厂的预 O_3 工艺进行验证。工艺验证的主要内容如下:

- ① 水质感官性指标。采用预 O_3 工艺后,浊度、色度、嗅、味与前加氯时的变化。
- ② 三氮(NH_3 、 NO_3^- 、 NO_2^-)的变化。
- ③ O_3 助凝效果。
- ④ 对隐孢子虫和贾第虫的灭活效果。
- ⑤ 除藻效果。
- ⑥ TOC、DOC 等水质指标的变化。
- ⑦ 出厂水中三卤甲烷(THMs)、总有机卤(TOX)的变化。
- ⑧ 投加 O_3 后产生的有害副产物醛类(甲醛、乙醛)和溴酸盐的检测和评价。

⑨ O_3 验证投加 O_3 后, 由于水中溶解氧含量增加, 是否会造成生物性指标 AOC(生物可同化有机碳)、细菌量和大肠菌群量升高。

此外, 还要确定 O_3 的利用率、运行成本以及管理的难易程度, 验证原水变化、 O_3 投加量和处理效果的关系。