

硫酸铵在饮用水消毒工艺中的应用研究

顾正领¹ 周雅珍² 蔡云龙¹ 陈国光³ 王 盛¹

(1 上海市自来水市南有限公司, 上海 200002; 2 上海市城市建设投资开发总公司, 上海 200020;

3 上海市供水调度监测中心, 上海 200002)

摘要 针对水厂采用氨瓶投加氨气存在的风险, 开展了液体硫酸铵替代液氨的试验。通过硫酸铵投加量、氯化消毒稳定性、硫酸铵溶液稳定性和结晶试验, 证明采用液体硫酸铵作为氯胺消毒助剂的氨源是适用与可行的; 根据生产情况和产品特点, 制定了液体硫酸铵投加工艺和质量标准; 徐泾水厂进行了 3% 液体硫酸铵(以氮计)投加生产性试验, 运行 1 年取得了良好的效果。

关键词 硫酸铵 氨气 饮用水 消毒助剂

饮用水氯胺消毒相比游离氯消毒有 3 个优势:

①减少了消毒过程中的 THM 生成量; ②在管网中的持续时间长, 能更有效地控制管网中细菌再生长; ③避免游离氯引起的臭味问题。针对上海市原水水质和管网特点, 不论采用黄浦江上游原水、长江原水还是内河原水, 出厂水基本采用氯胺消毒方式以维持管网水质的微生物安全。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 对饮用水采用氯胺消毒的出厂水、管网水氯胺浓度控制均有明确要求: 一氯胺(总氯)接触时间 ≥ 120 min, 出厂水中余氯限值 ≥ 0.5 mg/L 并 ≤ 3 mg/L, 管网末梢水中余氯量 ≥ 0.05 mg/L。长期以来, 供水企业采用氨气作为氨源, 并以液氨氨瓶的方式运输和使用, 存在较大的安全隐患。为迎接上海世博会的举办, 上海市供水企业开展了采用液体硫酸铵代替液氨的试验研究。

1 试验方法与净水工艺

1.1 材料

试验用水: 徐泾水厂生物活性炭池出水。

硫酸铵: 江苏太仓市新星轻工助剂公司提供的液体硫酸铵, 氮含量为 8% (质量分数为 37.7%), 密度为 1.22 g/mL。

主要设备: TA 6-1 程控混凝实验搅拌机、UV-3000PC 紫外分光光度计、AB304-S 分析天平, 辅助设备有刻度吸管、比色管、烧杯等器具。

氨氮测定方法为纳氏比色法, 余氯测定方法为

N,N-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法。

1.2 试验方法

(1) 硫酸铵投加量试验: 用蒸馏水将硫酸铵(N 含量 8%)稀释成 1 000 倍, 根据试验所需的投加量取相应体积的稀释液加入水中, 使用混凝实验搅拌机, 搅拌速度为 60 转/min, 搅拌时间为 1 min 后直接测定氨氮。

(2) 氯化消毒稳定性试验: 不同温度条件下投加 3.5 mg/L 的次氯酸钠, 氨氮投加量为 0.2~0.6 mg/L, 测定氨氮、余氯、pH 随时间的变化情况。

(3) 硫酸铵溶液稳定性试验: 将 8% 液体硫酸铵配置成不同的稀释液, 分别为原液、1:1、1:2、1:3、1:4。试验温度为 18℃, 置于密闭的透明玻璃容器内, 定时进行浓度测定。

(4) 硫酸铵溶液结晶试验: 将 8% 液体硫酸铵配置成不同的稀释液, 分别为原液、1:1、1:2、1:3。试验温度为 5℃, 分封闭和敞开两种条件下静置, 观察结晶现象。

1.3 生产性试验

徐泾水厂生产性试验处理水量为 4 万 m³/d, 工艺流程为: 原水→生物预处理→高锰酸钾预氧化→混凝沉淀→生物活性炭→氯胺消毒(加氨加氯)→消毒接触池→砂滤→清水池→出水。硫酸铵投加生产运行时间为 2010 年 3 月~2011 年 3 月, 全部为前加氨补充; 硫酸铵的氮含量为 3% (质量分数 14.1%), 密度 1.07 g/mL。氨氮以 0.3~0.5 mg/L 作为补充加氨的控制目标。

国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07419-004)。

2 结果与讨论

2.1 硫酸铵作为消毒助剂的适用性

硫酸铵, 又称硫铵, 英文名称 ammonium sulfate, 化学式 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 相对分子质量为 132.13。硫酸铵溶于水以硫酸根离子和氨根离子的形式存在, 当水中含有氢氧根离子时, 氨根离子与氢氧根离子生成氨和水。美国国家卫生基金会 (NSF, National Sanitation Foundation) 发布的标准《Drinking water treatment chemicals - Health effects》(2004) 中明确指出硫酸铵可以作为消毒与氧化产品在饮用水中使用。因此, 采用硫酸铵作为消毒助剂是可行的。

国家标准化管理委员会 2003 年 3 月 5 日以国标农轻[2003]20 号文批准, 食品级硫酸铵适用范围: “本标准适用于由合成氨与硫酸中和所得的硫酸铵、炼焦所制得的副产品硫酸铵。”因硫酸铵生产有多种方法, 供水企业使用硫酸铵应严格控制为上述两种工艺生产的硫酸铵。

2.2 硫酸铵消毒助剂投加小试

2.2.1 硫酸铵投加量

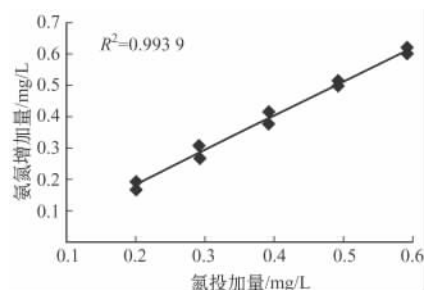
硫酸铵的投加量试验分为两组, 第 1 组试验用水中氨氮的初始值 $\leq 0.02 \text{ mg/L}$; 第 2 组试验用水中氨氮的初始值为 1 mg/L , 投加后水中氨氮的增加量结果见表 1。

表 1 硫酸铵投加量试验结果

8% 液体硫酸铵投加量/mL	氨投加量/mg/L	氨氮增加量/mg/L	
		1	2
0.002	0.195 2	0.17	0.19
0.003	0.292 8	0.27	0.30
0.004	0.390 4	0.38	0.41
0.005	0.488 0	0.50	0.51
0.006	0.585 6	0.62	0.60

由表 1 绘制的线性关系图可知 (见图 1), 液体硫酸铵投加量与水中氨氮的增加量呈良好的线性关系, 与水中氨氮初始值无关。生产过程中可以根据氨氮增加量确定液体硫酸铵的投加量。按照《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 中氨氮的标准限值为 0.5 mg/L , 结合净水生产过程中控制氨氮的含量确保余氯的稳定, 确定补充加氨后的氨氮 $0.3 \sim 0.5 \text{ mg/L}$ 作为试验投加目标。当出水氨氮

浓度需要增加 0.5 mg/L 时, 1 L 水需要投加 8% 液体硫酸氨约 5 mL 。



1 液体硫酸铵投加量与氨氮增加量的关系

2.2.2 氯化消毒稳定性

硫酸铵作为消毒助剂的氯胺消毒试验分两组: 第 1 组氨氮初始值 $< 0.02 \text{ mg/L}$; 第 2 组水中氨氮初始值为 1 mg/L ; 次氯酸钠 3.5 mg/L (以氯计), 水温 11°C , 室温 20°C , pH 7.1。试验结果见表 2。

表 2 氯化消毒稳定性试验结果

8% 液体硫酸铵投加量/mL	氨投加量/mg/L	余氯/mg/L	
		1	2
0.002	0.195 2	2.90	2.97
0.003	0.292 8	2.90	2.93
0.004	0.390 4	2.88	2.93
0.005	0.488 0	2.83	2.92
0.006	0.585 6	2.82	2.93

水处理过程中的加氯量分为两部分: 需氯量和余氯。需氯量指氧化水中有机物和还原性无机物等所消耗的部分。为抑制水中残余病原微生物的再度繁殖, 管网中尚需维持少量余氯。由表 2 可知, 在同等水质条件下, 投加定量次氯酸钠溶液所生成的余氯基本稳定, 与水中氨氮的初始值和投加量无关。

2.2.3 硫酸铵溶液稳定性

硫酸铵溶液稳定性试验结果见图 2。将 8% 液体硫酸铵配置成不同的稀释液, 分别为原液、 $1:1$ 、 $1:2$ 、 $1:3$ 、 $1:4$, 测定其含氮量分别为 8.03%、4.74%、3.20%、2.25%、2.10% 等 5 个梯度浓度的硫酸铵溶液, 储存放置 0 至 336 h (即 14 d), 氮含量基本维持不变, 说明液体硫酸铵溶液的性质非常稳定。

2.2.4 硫酸铵溶液结晶现象

试验结果显示, 封闭的管壁内部没有结晶现象; 敞开的管壁内有不同程度的结晶现象, 浓度越高结

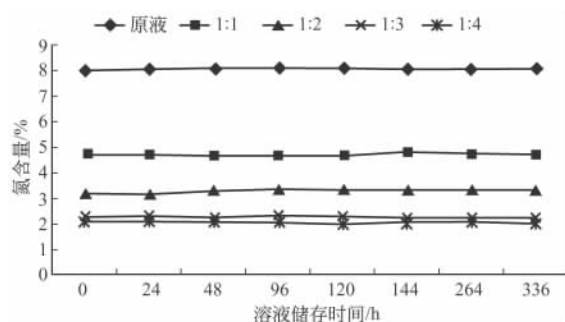


图2 硫酸铵溶液稳定性试验结果

晶越明显。硫酸铵易溶于水,呈弱酸性,20℃饱和溶解度为767 g/L,则质量分数43.4%;0℃饱和溶解度为676 g/L,则质量分数40.3%;据此推断:水温在5℃时,8%的硫酸铵溶液质量分数为37.7%,在饱和溶解度范围内,不应出现结晶现象。实际发生的硫酸铵结晶的原因有待深入研究。为解决低温下硫酸铵溶液结晶问题,工程应用上采取的主要措施有:①液体硫酸铵投加系统设计为封闭系统;②储存投加硫酸铵溶液含量设置为3%;③如果在生产运行中发现结晶,通过压力水冲洗即可解决。

2.3 投加硫酸铵消毒助剂的生产性试验

2.3.1 硫酸铵投加系统设计

(1) 加注量。以3%氮含量液体(14.1%质量分数,密度1.07 g/mL)计算:按出水中氨氮0.3~0.5 mg/L作为控制目标,投加量应为9.35~15.38 mL/m³;徐泾水厂日最高产水量4.4万m³,按最大投加量15.38 mL/m³计算,加注量为685.52 L/d;按最大时产水量2 000 m³/h计算,加注量为31.16 L/h。按30 d备用量计算,徐泾水厂采用3%液体硫酸铵溶液最大储存量约为20 m³。

(2) 投加工艺流程为槽车运输→待检桶→提升泵→储液桶→计量泵→投加。槽车将8%液体硫酸铵溶液输送至待检桶,检验合格后经提升泵提升至储液桶并加水混合配成3%液体硫酸铵,采用耐酸计量泵投加。根据加注量的需要,待检桶设1套,容积为5 m³;储液桶设2套(1备1用),容积为5 m³。

2.3.2 硫酸铵溶液质量检测

根据《硫酸铵》(GB 535—1995)、《化学试剂 硫酸铵》(GB 1396—1993)和《水处理剂 聚合氯化铝》(GB 15892—2009)提出饮用水消毒助剂硫酸铵质

表3 硫酸铵质量标准

指标	标准限制	检测方法
外观	无色透明至淡绿色或淡黄色液体	目测法
氮(N)含量(以干基计)/%	≥8.0	甲醛法/纳氏试剂比色法
游离酸(H ₂ SO ₄)/%	≤0.015	按 GB 535—1995 4.5 执行
铁(Fe)的质量分数/%	≤0.003 5	原子吸收分光光度法/二氮杂菲分光光度法
水不溶物的质量分数/%	≤0.01	重量法
砷(As)的质量分数/%	≤0.000 2	原子荧光法/二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法/砷斑法
铅(Pb)的质量分数/%	≤0.000 5	按 GB 15892—2009 5.7 执行
镉(Cd)的质量分数/%	≤0.000 1	按 GB 15892—2009 5.8 执行
汞(Hg)的质量分数/%	≤0.000 01	原子荧光法/双硫腺分光光度法/冷原子吸收法/无火焰原子吸收光谱法
六价铬(Cr ⁶⁺)的质量分数/%	≤0.000 5	按 GB 15892—2009 5.10 执行

量检测标准,见表3。

2.3.3 生产性试验效果

自2010年3月至2011年3月,液体硫酸铵连续生产运行结果显示:液体硫酸铵作为消毒助剂投加能有效保证消毒过程中的氨氮浓度,氯胺消毒效果优良,采用液体硫酸铵替代液氨作为消毒助剂是安全可行的。

3 结语

为保障供水安全,迎接2010年上海世博会,自2009年起,上海市各水厂逐步开展了采用次氯酸钠溶液代替氯气的工程改造,消除了水厂在氯瓶的运输、使用和存储过程中的氯气泄露风险。本次试验是在上海市供水调度监测中心的指导下完成,以液体硫酸铵代替液氨,作为消毒助剂氨源的投加取得良好的效果。该研究成果在上海市中心城区各水厂已全面推广应用,解决了水厂在氨瓶的运输、使用和存储过程中氨气泄露风险,为保障城市运行安全提供了技术支撑,有效保障了2010年上海世博会的安全供水。

○ E-mail:yunlongcai163@163.com

收稿日期:2012-04-23