

江苏省自然科学基金项目 (编号BK20151161)

徐州工程学院学术著作出版资金资助项目

一种新型气浮—膜 生物组合工艺

刘 强 / 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

江苏省自然科学基金项目(编号 BK20151161)

徐州工程学院学术著作出版资金资助项目

一种新型气浮—膜生物组合工艺

刘 强/著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

近年来随着人口的急剧增长以及工农业生产的迅猛发展,我国的地表水水源普遍遭受不同程度的污染,有机物和营养物质浓度增高,藻类迅速繁殖,对饮用水常规处理工艺造成较大冲击,严重威胁饮用水安全。

将混凝、气浮、生物膜和膜分离技术进行有机组合,开发出气浮—膜生物组合工艺,对各项工艺参数进行优化,在此基础上采用该组合工艺处理某湖泊水,对其去除有机物、营养物质以及藻类的效果进行研究,同时关注其膜污染变化情况。试验结果表明:(1)组合工艺对有机物和营养物质具有良好的去除效果。当生物填料为活性炭时,组合工艺对浊度、色度、 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{—N}$ 、叶绿素 a 的平均去除率分别为 97.50%、81.50%、76.5%、63.40%、94.60%;当生物填料为多面球时,组合技术对浊度、色度、嗅味、 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{—N}$ 、叶绿素 a 的平均去除率分别为 97.8%、81.7%、71.4%、71.9%、61.4%和 94.6%;当生物填料为生物陶粒时,组合技术对浊度、色度、 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{—N}$ 和叶绿素 a 的平均去除率分别为 97.6%、80.6%、69.6%、64.1%和 94.4%。(2)得益于混凝、气浮和生物膜的参与,组合工艺表现出了良好的抗膜污染能力,跨膜压差(TMP)在整个试验期间的变化较为平缓。(3)对一体化气浮—膜生物组合工艺进行了成本分析,综合考虑建设成本和运行成本(装置自动化程度较高,暂不考虑人工费),组合工艺的最终处理成本为 1.21 元。

一体化气浮—膜生物组合工艺能够有效处理微污染地表水、提高饮用水的安全性,对于保障人体健康、促进社会经济的可持续发展具有重要意义。

图书在版编目(CIP)数据

一种新型气浮—膜生物组合工艺 / 刘强著. —徐州 :

中国矿业大学出版社, 2016.10

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3331 - 8

I. ①一… II. ①刘… III. ①生物膜(污水处理)—技术 IV. ①X703.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 263048 号

书 名 一种新型气浮—膜生物组合工艺

著 者 刘 强

责任编辑 褚建萍

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×960 1/16 印张 8.25 字数 200 千字

版次印次 2016 年 10 月第 1 版 2016 年 10 月第 1 次印刷

定 价 32.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

地表水(淡水)在我国饮用水水源中占极大的比重,其水质的优劣对饮用水安全具有极其重要的影响。

《2015 中国环境状况公报》数据表明,我国的地表水(淡水)资源仍然存在不同程度的有机污染。长江、黄河、珠江、松花江、淮河、海河、辽河等七大流域和浙闽片河流、西北诸河、西南诸河的 700 个国控断面中,Ⅰ类水质断面占 2.7%,Ⅱ类占 38.1%,Ⅲ类占 31.3%,Ⅳ类占 14.3%,Ⅴ类占 4.7%,劣Ⅴ类占 8.9%,主要污染指标为化学需氧量、五日生化需氧量和总磷。全国 62 个重点湖泊(水库)中,5 个湖泊(水库)水质为Ⅰ类,13 个为Ⅱ类,25 个为Ⅲ类,10 个为Ⅳ类,4 个为Ⅴ类,5 个为劣Ⅴ类,主要污染指标为总磷、化学需氧量和高锰酸盐指数。营养状况的监测结果表明,开展营养状态监测的 61 个湖泊(水库)中,贫营养的 6 个,中营养的 41 个,轻度富营养的 12 个,中度富营养的 2 个。太湖湖体平均为轻度富营养状态,北部沿岸区、湖心区和南部沿岸区均为轻度富营养状态,东部沿岸区为中度富营养状态;巢湖湖体平均为轻度富营养状态,其中西半湖和东半湖均为轻度富营养状态;滇池湖体平均为中度富营养状态,其中草海和外海均为中度富营养状态。

地表水特别是流速慢、水力停留时间长的湖泊(水库)水中有有机物和营养物质浓度的提高极易导致藻类暴发,而常规工艺处理含藻水的能力极为有限,主要表现为含藻水混凝效果差、絮体沉降速度慢、絮体易堵塞滤池、出厂水臭味严重、易产生消毒副产物,等等。因此,为保障饮用水安全,有必要开发新的工艺处理微污染含藻水。

本书介绍了一种新型气浮—膜生物组合工艺,该工艺包含混凝、气浮、生物膜和膜分离技术。采用该工艺处理徐州市某湖泊水,对其处理有机物、营养物质以及藻类的效果进行了试验研究,同时关注膜污染变化情况,希望能够为下一步

的工程化应用奠定基础,为进一步提高饮用水水质提供新的思路。

本书的出版得到了江苏省自然科学基金项目(编号 BK20151161)和徐州工程学院学术著作出版基金的共同资助,在此表示感谢!

由于作者本人水平有限,书中某些观点可能有失偏颇,错误也在所难免,在此诚恳希望得到读者的批评指正。

作 者

2016 年 2 月

目 录

1 绪论	1
1.1 我国地表水源污染现状	1
1.2 地表水源污染的危害	4
1.3 我国饮用水水质标准的变化趋势	7
1.4 微污染地表水处理技术研究进展	8
1.5 气浮—膜生物组合技术的提出	16
2 气浮—膜生物组合工艺的技术原理	17
2.1 混凝技术	17
2.2 气浮技术	30
2.3 生物膜技术	41
2.4 膜分离技术	67
3 气浮—膜生物组合工艺关键技术研究	78
3.1 材料与方法	78
3.2 结果与讨论	80
3.3 小结	88
4 “气浮—活性炭—膜”集成工艺处理微污染地表水的效能研究	89
4.1 材料与方法	89
4.2 结果与讨论	90
4.3 小结	97
5 “气浮—多面球—膜”集成工艺处理微污染湖泊水的效能研究	99
5.1 材料与方法	99
5.2 结果与讨论	100
5.3 小结	104

6	“气浮—生物陶粒—膜”集成工艺处理微污染湖泊水的效能研究	105
6.1	材料与方法	105
6.2	结果与讨论	106
6.3	小结	109
7	成本分析	111
7.1	建设成本	111
7.2	运行费用	112
7.3	总成本分析	112
	参考文献	113

1 绪 论

地表水(淡水)在我国饮用水水源中占极大的比重,其水质的优劣对饮用水安全具有极其重要的影响。

《2015 中国环境状况公报》最新数据表明,我国的地表水(淡水)资源仍然存在不同程度的污染。

1.1 我国地表水源污染现状

1.1.1 河流

2015 年,长江、黄河、珠江、松花江、淮河、海河、辽河等七大流域和浙闽片河流、西北诸河、西南诸河的 700 个国控断面中,Ⅰ类水质断面占 2.7%,比 2014 年下降 0.1 个百分点;Ⅱ类占 38.1%,比 2014 年上升 1.2 个百分点;Ⅲ类占 31.3%,比 2014 年下降 0.2 个百分点;Ⅳ类占 14.3%,比 2014 年下降 0.7 个百分点;Ⅴ类占 4.7%,比 2014 年下降 0.1 个百分点;劣Ⅴ类占 8.9%,主要集中在海河、淮河、辽河和黄河流域,比 2014 年下降 0.1 个百分点;主要污染指标为化学需氧量、五日生化需氧量和总磷。

1. 长江流域

160 个国控断面中,Ⅰ类水质断面占 3.8%,比 2014 年下降 0.6 个百分点;Ⅱ类占 55.0%,比 2014 年上升 4.1 个百分点;Ⅲ类占 30.6%,比 2014 年下降 2.1 个百分点;Ⅳ类占 6.2%,比 2014 年下降 0.7 个百分点;Ⅴ类占 1.2%,比 2014 年下降 0.7 个百分点;劣Ⅴ类占 3.1%,与 2014 年持平。

2. 黄河流域

62 个国控断面中,Ⅰ类水质断面占 1.6%,与 2014 年持平;Ⅱ类占 30.6%,比 2014 年下降 3.3 个百分点;Ⅲ类占 29.0%,比 2014 年上升 4.8 个百分点;Ⅳ类占 21.0%,比 2014 年上升 1.6 个百分点;Ⅴ类占 4.8%,比 2014 年下降 3.3 个百分点;劣Ⅴ类占 12.9%,与 2014 年持平。主要污染指标为总磷、 $\text{NH}_3\text{—N}$ 和五日生化需氧量。

3. 珠江流域

54 个国控断面中,Ⅰ类水质断面占 3.7%,比 2014 年下降 1.9 个百分点;Ⅱ类占 74.1%,与 2014 年持平;Ⅲ类占 16.7%,比 2014 年上升 1.9 个百分点;Ⅳ类占 1.8%,无Ⅴ类断面,劣Ⅴ类占 3.7%,均与 2014 年持平。

4. 松花江流域

86 个国控断面中,无Ⅰ类水质断面,与 2014 年持平;Ⅱ类占 8.1%,比 2014 年上升 1.2 个百分点;Ⅲ类占 57.0%,比 2014 年上升 1.8 个百分点;Ⅳ类占 26.7%,比 2014 年下降 2.0 个百分点;Ⅴ类占 2.3%,比 2014 年下降 2.3 个百分点;劣Ⅴ类占 5.8%,比 2014 年上升 1.2 个百分点。主要污染指标为高锰酸盐指数、化学需氧量和总磷。

5. 淮河流域

94 个国控断面中,无Ⅰ类水质断面,与 2014 年持平;Ⅱ类占 6.4%,比 2014 年下降 1.0 个百分点;Ⅲ类占 47.9%,比 2014 年下降 1.0 个百分点;Ⅳ类占 22.3%,比 2014 年上升 1.0 个百分点;Ⅴ类占 13.8%,比 2014 年上升 6.4 个百分点;劣Ⅴ类占 9.6%,比 2014 年下降 5.3 个百分点。主要污染指标为化学需氧量、五日生化需氧量和总磷。

6. 海河流域

64 个国控断面中,Ⅰ类水质断面占 4.7%,与 2014 年持平;Ⅱ类占 15.6%,比 2014 年上升 1.5 个百分点;Ⅲ类占 21.9%,比 2014 年上升 1.6 个百分点;Ⅳ类占 6.2%,比 2014 年下降 7.9 个百分点;Ⅴ类占 12.5%,比 2014 年上升 3.1 个百分点;劣Ⅴ类占 39.1%,比 2014 年上升 1.6 个百分点。主要污染指标为化学需氧量、 $\text{NH}_3\text{—N}$ 和总磷。

7. 辽河流域

55 个国控断面中,Ⅰ类水质断面占 1.8%,与 2014 年持平;Ⅱ类占 30.9%,与 2014 年下降 3.6 个百分点;Ⅲ类占 7.3%,比 2014 年上升 1.8 个百分点;Ⅳ类占 40.0%,与 2014 年持平;Ⅴ类占 5.5%,比 2014 年下降 5.4 个百分点;劣Ⅴ类占 14.5%,比 2014 年上升 7.2 个百分点。主要污染指标为五日生化需氧量、化学需氧量和 $\text{NH}_3\text{—N}$ 。

8. 浙闽片河流

45 个国控断面中,Ⅰ类水质断面占 4.4%,比 2014 年下降 2.3 个百分点;Ⅱ类占 31.1%,比 2014 年上升 4.4 个百分点;Ⅲ类占 53.3%,比 2014 年上升 2.2 个百分点;Ⅳ类占 8.9%,比 2014 年下降 2.2 个百分点;Ⅴ类占 2.2%,比 2014 年下降 2.2 个百分点;无劣Ⅴ类断面,与 2014 年持平。

9. 西北诸河

51 个国控断面中,Ⅰ类水质断面占 7.8%,比 2014 年上升 3.9 个百分点;Ⅱ类占 88.2%,比 2014 年上升 3.9 个百分点;无Ⅲ类水质断面,比 2014 年下降 9.8 个百分点;Ⅳ类占 2.0%,比 2014 年上升 2.0 个百分点;Ⅴ类占 2.0%,比 2014 年上升 2.0 个百分点;无劣Ⅴ类水质断面,比 2014 年下降 2.0 个百分点。

10. 西南诸河

29 个国控断面中,无Ⅰ类水质断面,与 2014 年持平;Ⅱ类占 72.4%,比 2014 年上升 4.7 个百分点;Ⅲ类占 24.1%,比 2014 年下降 1.7 个百分点;Ⅳ类占 3.4%,比 2014 年上升 3.4 个百分点;无Ⅴ类和劣Ⅴ类水质断面,均比 2014 年下降 3.2 个百分点。

1.1.2 湖泊(水库)

2015 年,全国 62 个重点湖泊(水库)中,5 个湖泊(水库)水质为Ⅰ类,比 2014 年减少 2 个;13 个为Ⅱ类,比 2014 年增加 2 个;25 个为Ⅲ类,比 2014 年增加 5 个;10 个为Ⅳ类,比 2014 年减少 5 个;4 个为Ⅴ类,5 个为劣Ⅴ类,均与 2014 年持平。主要污染指标为总磷、化学需氧量和高锰酸盐指数。

2015 年重点湖泊(水库)水质情况见表 1.1。

表 1.1 2015 年重点湖泊(水库)水质情况

水质状况	三湖	重要湖泊	重要水库
优	—	洱海、抚仙湖、泸沽湖、班公湖	崂山水库、大伙房水库、密云水库、石门水库、隔河岩水库、丹江口水库、松涛水库、黄龙滩水库、长潭水库、太平湖、千岛湖、漳河水库、东江水库、新丰江水库
良好	—	高邮湖、阳澄湖、南漪湖、南四湖、瓦埠湖、东平湖、菜子湖、斧头湖、升金湖、骆马湖、武昌湖、洪湖、梁子湖、镜泊湖	松花湖、富水水库、莲花水库、峡山水库、磨盘山水库、董铺水库、小浪底水库、察尔森水库、王瑶水库、大广坝水库、白莲河水库
轻度污染	太湖、巢湖	洪泽湖、龙感湖、小兴凯湖、兴凯湖、鄱阳湖、阳宗海、博斯腾湖	于桥水库、尼尔基水库
中度污染	—	淀山湖、贝尔湖、洞庭湖	—
重度污染	滇池	达赉湖、白洋淀、乌伦古湖、程海(天然背景值较高所致)	—

2015年,太湖湖体平均为Ⅳ类水质。20个国控点位中,Ⅲ类水质点位占20.0%,Ⅳ类占75.0%,Ⅴ类占5.0%。主要污染指标为化学需氧量和总磷。环湖河流34个国控断面中,无Ⅰ类水质断面,与2014年持平;Ⅱ类水质占2.9%,比2014年下降3.0个百分点;Ⅲ类水质占38.2%,与2014年持平;Ⅳ类水质占50.0%,比2014年上升17.6个百分点;Ⅴ类占2.9%,比2014年下降11.8个百分点;劣Ⅴ类占5.9%,比2014年下降2.9个百分点。

2015年,巢湖湖体平均为Ⅴ类水质。8个国控点位中,Ⅳ类和Ⅴ类点位各占50.0%,主要污染指标为总磷。环湖河流11个国控断面中,无Ⅰ类、Ⅳ类和Ⅴ类水质断面,Ⅱ类占9.1%,Ⅲ类占63.6%,劣Ⅴ类占27.3%,均与2014年持平。

2015年,滇池湖体平均为劣Ⅴ类水质。10个国控点位中,Ⅴ类点位占10.0%,劣Ⅴ类占90.0%,主要污染指标为化学需氧量、总磷和高锰酸盐指数。环湖河流16个国控断面中,无Ⅰ类水质断面,Ⅱ类占6.2%,均与2014年持平;Ⅲ类占12.5%,比2014年上升6.3个百分点;Ⅳ类占56.2%,比2014年上升37.4个百分点;Ⅴ类占12.5%,比2014年下降37.5个百分点;劣Ⅴ类占12.5%,比2014年下降6.3个百分点。

营养状况的监测结果表明,2015年开展营养状态监测的61个湖泊(水库)中,贫营养的6个,中营养的41个,轻度富营养的12个,中度富营养的2个。太湖湖体平均为轻度富营养状态,北部沿岸区、湖心区和南部沿岸区均为轻度富营养状态,东部沿岸区为中度富营养状态;巢湖湖体平均为轻度富营养状态,其中西半湖和东半湖均为轻度富营养状态;滇池湖体平均为中度富营养状态,其中草海和外海为中度富营养状态。

1.2 地表水源污染的危害

1.2.1 有机物的危害

地表水中的有机污染物可分为两类:一类是天然有机物(NOM),另一类是人工合成有机物(SOC)。NOM主要包括腐殖质、好氧有机物、藻类有机物和非溶解性有机物等,其中腐殖质占有有机物总量的60%~90%,是多种消毒副产物的前体物。SOC也叫有毒有机污染物,包括农药、商业用途的合成物及工业废弃物等,是水体中微量有机污染物的主要成分,一般具有生物富集性、难降解、在环境中有一定残留水平、三致(致突变、致畸变、致癌变)作用和毒性等特点。人类向水体排放污染物的过程中,一方面将大量的N、P等营养物质排入水体,造成水体的富营养化,藻类等急剧生长繁殖成为水华;另一方面也向湖泊水体中输

入了大量有毒、有害的微量有机污染物。

根据危害性质,微量有机污染物一般都属于持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)或内分泌干扰物(Endocrine Disruptors, EDs)。其中 POPs 指具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,能够在大气环境中长距离迁移并能沉积回地球,对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物质。

POPs 既有天然的,也有人工合成的,还有部分为工业副产品,其中以人工合成的居多。联合国环境规划署提出的第一批 12 种持久性有机污染物主要包括三类有机毒物,即农药[如艾氏剂(aldrin)、氯丹(chlorodane)、滴滴涕(DDT)等],工业化学品[如多氯联苯(PCBs)和六氯苯(HCB)],生产中的副产品[如二噁英(Dioxins)和呋喃(Furans)]。POPs 与湖泊富营养化通常同时存在且相互影响,湖泊富营养化会引起藻类生物量增加,藻类生物对 POPs 具有富集作用,但是没有降解作用。富集于藻类中的 POPs 一方面被其余动物如鱼类等吞食,富集其内,最终通过食物链进入人体内;另一方面,当藻类死亡后,富集于藻体中的 POPs 随藻类一起沉淀到沉积相,最后空气中的 POPs 减少,而沉积物中的 POPs 增加。持久性有机污染物可以在极低的浓度下对人体表现出毒害作用,比如世界上最毒的化合物之一二噁英,每人每日能容忍的摄入量仅为 1 pg/千克体重,目前已有许多研究发现,多种 POPs 对动物和人体的肝、肾、免疫系统、内分泌系统和生殖系统都有毒性作用,具有潜在的“三致”(致癌、致畸、致突变)效应。并且 POPs 一般难溶于水,具有高亲脂性,因而能够在脂肪中积累,并通过食物链的生物富集作用,在高级捕食者中成千上万倍地累积,POPs 生物富集因子一般都高达 4 000~70 000。因此,即使持久性有机污染物在环境中的浓度低于其起毒害作用的最小浓度,它也可以凭借其生物累积性通过食物链将其浓度放大,从而对人类健康造成巨大威胁。

EDs 是指环境中存在的能够干扰生物体内源激素的合成、释放、转运、结合、作用或清除,从而影响机体的内环境稳定、生殖、发育及行为的外源性物质。截至目前,已确定的环境内分泌干扰物约有 50~70 种,包括农药、二噁英(Dioxins)、多氯联苯(PCBs)、多环芳烃(PAHs)、二氯二苯三氯乙烷(DDT)及其代谢物二氯二苯二氯乙烯(DDE)、双酚 A(BPA)、烷基酚(壬基酚 NP 和辛基酚 OP)和酞酸酯类(PAEs)等。目前已被证实的 EDs 中农药及其代谢物占 60%以上,我国每年施用农药达 50 万~60 万 t,其中约 80%的农药直接进入环境,因此我国水环境受 EDs 污染较为严重。

EDs 大多数为脂溶性,且化学性质稳定,可通过食物链富集,进入机体以后生物半衰期较长,可在机体内长期蓄积。EDs 可通过食物链或直接接触等途径

进入人或动物体内,干扰机体内分泌系统功能,影响体内激素的合成、释放、转运、代谢及结合等过程,干扰血浆中正常激素水平的维持,从而对机体的生殖、发育、肿瘤发生、神经系统、免疫系统等产生多方面影响。太湖流域面积广阔,处于我国经济高度发达的中心,每年将承受大量的工农业废水,因此其受 POPs、EDs 等微量有机污染物等的污染较为严重。

地表水中的天然有机物会参与水中重金属的迁移和转化,增强胶体颗粒的负电性、稳定性和分散性,加速管网水中微生物的繁殖和消毒副产物的产生等;进入水体中的绝大部分有机物对人体有急性或慢性、直接或间接的致毒作用,有的还能累积在组织内部,改变组织细胞的 DNA 结构,对人体组织产生“三致”作用;某些有机物还能致使饮用水出现嗅味问题和色度问题。国内外的试验研究和实际生产结果均表明,常规工艺对微污染水源水中有机物尤其是溶解性有机物的去除效果较差,对 COD_{Mn} 的去除率仅为 20%~30%。对于很多给水厂而言,要满足出水 COD_{Mn} 不超过 3 mg/L 的限值要求尚有不小的难度。

1.2.2 藻类的危害

更重要的是,湖泊(或水库)中有机物和营养物质浓度的增加会导致水体的富营养化。所谓富营养化,是指湖泊、水库等缓流水体接纳过量的 N、P 等营养物质,使藻类及其他水生生物大量繁殖,致使水体透明度下降、溶解氧浓度降低,造成水体水质下降、水体功能及生态系统受到阻碍甚至破坏、老化速度加快的现象。

湖泊富营养化程度的增加会使得藻类大量繁殖,在适宜的气候条件下可能会发生大面积水华,引起水道堵塞、水体发臭、透明度降低等问题,给水资源的利用带来巨大的困难和经济损失。如 1990 年 7 月 6 日至 29 日,太湖水域整个梅梁湖被藻类覆盖,大量的藻类密集于梅园水厂取水口附近,阻碍了水厂的正常运行,致使无锡市自来水日减产 5 万 t,116 家工厂相继被迫停产或减产,直接经济损失 1.3 亿元,同时导致鱼类死亡 45 000 kg。

1. 影响水体感官性状

处于富营养化状态的水体,藻类会大量繁殖,使得水体色度增加、透明度降低。另外,富营养化水体易散发恶臭,现已查明藻类是主要的致臭物质,很多藻类在新陈代谢过程中散发出腥臭味,并向湖泊四周的空气中扩散,直接影响、烦扰人们的日常生活,给人不舒适的感觉。同时,异臭也会使饮用水产生异味,大大降低饮用水水质。

2. 影响水体生态环境

水体处于富营养化状态时,其正常的生态平衡会遭到破坏,优势藻类会大量

繁殖,会争夺水中的营养物质、降低水中溶解氧浓度、堵塞鱼鳃等,最终导致大型水生植物与水生动物种类的减少甚至灭绝。这种生物种类的变化会造成水体生态系统生物多样性的降低,系统稳定性变差,生态平衡遭到破坏。

3. 影响水体经济价值

藻类暴发时,藻类为了获得充足的阳光和二氧化碳进行光合作用而聚集于水体表面,相当于给水体覆盖了一层厚厚的膜,这会导致水体中下层的藻类难以接触到阳光,植物光合作用明显减弱,另外也会导致大气在水体表面的复氧能力下降,水中的溶解氧浓度降低,水体出现缺氧甚至厌氧状态,致使鱼、虾等水生动物死亡。存活的水生动物也会受到藻类代谢产物的影响,藻毒素等在其体内累积,使其经济利用价值降低。另外,深层水体的厌氧状态会加速底泥中营养物质的释放,造成富营养化水体的恶性循环;会使得氧化还原电位降低,底泥中铁、锰释出,出现“红水”或水体发黑现象,造成水源水质恶化。

4. 增加饮用水的处理难度

作为饮用水源的地表水体尤其是湖泊或水库一旦呈现富营养化状态,导致藻类暴发,会极大地影响水处理过程,增加处理难度,使得饮用水水质变差,饮用水安全性降低,主要表现在:① 含藻水的混凝较为困难,形成的絮体外观尺寸虽然较大,但结构较为松散且比重与水接近,难以实现快速沉淀。② 在沉淀过程中未能有效去除的藻类进入滤池后,会黏附在滤料表面,迅速堵塞滤池,严重缩短滤池的工作周期,同时也使得滤池反冲洗的难度增大。③ 由于尺寸较小,部分藻类还可穿透滤池,进入给水管网,致使饮用水中出现臭味等问题,影响饮用水水质。1989~1996年,合肥市、郑州市多次发生因藻类大量生长、自来水有明显鱼腥味而被迫停止供水。④ 某些藻类可以产生藻毒素,如蓝藻门的不定腔球藻、铜绿微囊藻、水华鱼腥藻等分泌藻青肱、肝毒素和神经毒素等毒性物质,直接危害人体及生物健康,而常规工艺对此处理能力有限。

1.3 我国饮用水水质标准的变化趋势

1959年,我国颁布了第一个饮用水水质标准,当时涉及的水质指标只有16项。

1976年,我国对该标准进行了修订,将水质指标增加到了23项。

1985年,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—85)颁布,该标准规定了35项水质指标,以浊度、细菌总数、大肠菌群和余氯作为主要参考指标。然而,随着现代经济社会的迅速发展以及人们生活水平的不断提高,该标准已经远远不能满足需求。

2001年,国家卫生部发布了《生活饮用水卫生规范》,水质指标由35项增加至96项,其中在常规检测项目中增加了铝和耗氧量(COD_{Mn}),这是改善饮用水质量的一项重要措施,是饮用水水质标准的重要进步;浑浊度限值由原来的3 NTU修改为1 NTU;在非常规指标中列入了62项,除10项为无机物外其他皆为有毒有害有机物,如消毒副产物、藻毒素等。虽然《生活饮用水卫生规范》相对于国家标准有着长足的进步,但其不足之处仍然比较明显:一方面,该标准在水质标准界定方面比较模糊,缺乏严格的可操作性;另一方面,该标准是由卫生部颁布的,还未上升为国标,对负责城市供水的建设部门而言,还未有一个相应的行业标准可依。

2006年,国家卫生部和国家标准化管理委员会联合发布了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)。该标准于2007年7月1日实施,自实施之日起《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—85)同时废止。新的国家标准中涉及的水质指标由GB 5749—85中的35项增加至106项。其中,毒理学指标中有机化合物由5项增加至53项;感官性状和一般理化指标由15项增加至20项,增加了耗氧量、 $\text{NH}_3\text{—N}$ 和铝。

纵观我国饮用水水质标准的变化趋势可知,水质指标的项目不断增加,新增项目主要涉及有机污染物。另外,相关水质指标的限值也在不断提高。

水质标准的上述变化趋势对我国的水处理技术水平提出了更高的要求。

1.4 微污染地表水处理技术研究进展

目前,我国对有机物与藻类的控制主要采用预处理(生物氧化、化学氧化、吸附)、强化混凝、深度处理(活性炭吸附、臭氧氧化、臭氧活性炭、生物活性炭、光催化氧化、吹脱法等)等。

1.4.1 化学氧化法

化学氧化法按照反应条件分为常温常压和高温高压两大类。常温常压的氧化法的种类有很多,如空气氧化法、氯氧化法、Fenton氧化法、臭氧氧化法、光氧化法和光催化氧化法等。高温高压法近年发展很快,有湿式催化氧化法、超临界氧化法、燃烧法等,主要用于高浓度难降解有机废液的处理。

1. 空气氧化法

空气氧化法就是在水中鼓入空气,利用空气中的氧气氧化水中的有害物质。从热力学上分析,空气氧化法具有以下特点:

(1) 电对 O_2/O^{2-} 的半反应中有 H^+ 或 OH^- 参加,因而氧化还原电势与 pH

值有关。

(2) 在常温常压和中性 pH 值条件下, 分子 O_2 为弱氧化剂, 反应性很低, 故常用来处理易氧化的污染物, 如 S^{2-} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等。

含硫废水来自于石油炼制厂、石油化工厂、皮革厂等的排放。在这些废水中, 硫化物一般以钠盐或铵盐形式存在, 如 $NaHS$ 、 Na_2S 、 NH_4HS 、 $(NH_4)_2S$ 等。

在除硫过程中一般同时向废水中注入空气和蒸汽(加热水温度到 $80 \sim 90^\circ C$), 硫化物可被氧化成无毒的硫代硫酸盐或硫酸盐:



由上述反应式可计算出, 理论上氧化 1 kg 硫化物生成硫代硫酸盐约需氧气 1 kg, 相当于需 $3.7 m^3$ 空气, 但由于少部分(10%)硫代硫酸盐会进一步氧化成硫酸盐, 使需氧量约增加到 $4.0 m^3$ 空气。实际上空气用量为理论值的 2~3 倍。

对于空气氧化除铁, 反应式为



考虑到水中的碱度作用, 总反应式可写为



按此式计算, 每氧化 1 mg/L 的 Fe^{2+} , 需 0.413 mg/L 的 O_2 。但分子氧在化学上是相当惰性的, 在常温常压下反应性很低。

空气氧化除锰的反应式为

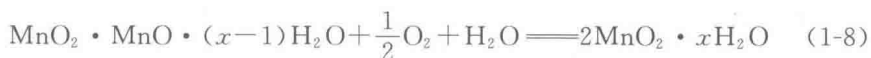


地下水除锰比除铁困难。实践证明, 要使 Mn^{2+} 被溶解氧氧化成 MnO_2 , 需将水的 pH 值提高到 9.5 以上。在相似条件下, Mn^{2+} 的氧化速率明显慢于 Fe^{2+} 。为了更有效地除锰, 需要寻找催化剂或更强的氧化剂。研究表明, MnO_2 对 Mn^{2+} 的氧化具有催化作用, 大致反应历程如下:

吸附:



氧化:



(3) 提高温度和氧分压, 可以增大氧化还原电势; 增加催化剂, 可以降低反应活化能, 都利于氧化反应的进行。

2. 氯氧化法

常用的含氯药剂有液氯、漂白粉、漂白精等, 各药剂的氧化能力用有效氯含

量表示。有效氯指化合价大于-1的具有氧化能力的那部分氯。作为比较基准,取液氯的有效氯含量为100%。

在所有含氯的氧化剂中,氯气是普遍使用的氧化剂,既可用做消毒剂,也可用于氧化有机物。

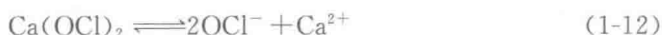
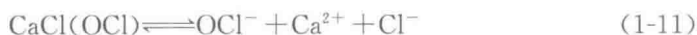
氯气加入水中发生水解反应生成次氯酸和盐酸:



次氯酸进一步在水中发生离解:



漂白粉和漂白精等在水溶液中生成次氯酸根离子:



氯的标准氧化还原电势较高,为1.359 V,次氯酸根的标准氧化还原电势也较高,为1.2 V,因此两者均具有很强的氧化能力。

3. 臭氧氧化法

臭氧的分子式为 O_3 ,是氧气的一种同素异形体,室温下是一种具有鱼腥味的淡紫色气体,具有特殊臭味。在标准状态下,密度为 2.144 kg/m^3 ,是氧气的1.5倍。

臭氧的氧化性很强,其氧化还原电势与pH值有关。在酸性溶液中, $E^\ominus = 2.07 \text{ V}$,其氧化性略次于氟。在碱性溶液中, $E^\ominus = 1.24 \text{ V}$,氧化能力略低于氯。

由于臭氧具有强的氧化性,可以氧化水中多种有机物和无机物,如酚、氰化物、有机硫化物、不饱和脂肪族及芳香族化合物等。在理想的反应条件下,臭氧可以把水溶液中大多数单质和化合物氧化到它们的最高氧化态,对水中有机物有强烈的氧化降解作用,还有强烈的消毒杀菌作用。近年来,随着一般公共用水污染日益严重,要求进行深度处理,国际上再次出现了以臭氧作为氧化剂的趋势。

目前臭氧的制备方法多采用无声放电法,生成的臭氧会分解为氧原子和氧气。因此,通过放电区域的氧,只有一部分能生成臭氧。当空气通过放电区域时,生成的臭氧只占空气的0.6%~1.2%(体积比)。因此,产生的臭氧通常含有一定的空气,称为臭氧化空气。

在生产中,多以空气为原料制备臭氧化空气。在臭氧化空气中,臭氧只占0.6%~1.2%。因此,当水温为 25°C 时,将臭氧化空气注入水中,臭氧的溶解度为3~7 mg/L。

臭氧不稳定,在常温常压下容易自行分解成氧气并放出能量:

