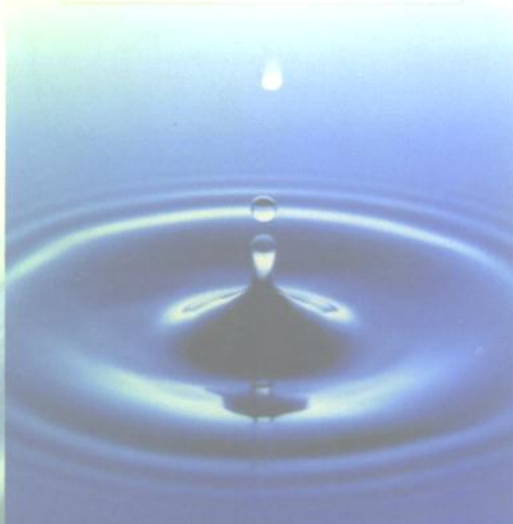


优质饮用水净化技术

王琳 王宝贞 编著 聂梅生 主审



科学出版社

TU99/2
W29

463805

优质饮用水净化技术

王琳 王宝贞 编著
聂梅生 主审

科学出版社

2000

内 容 简 介

本书总结了我国“八五”和“九五”科技攻关项目——“臭氧-生物活性炭”技术的大量科研成果,在分析了水在人体中的作用、水中微量元素对人体健康的影响,以及水中污染物对人体健康的危害后,提出了优质安全饮水的概念,重点介绍了国内外目前推广应用的膜技术,尤其是新型的纳滤膜工艺。在本书最后一章,作者不仅介绍了国内外大量技术数据,而且还从经济角度对不同的工艺进行了分析和评价,为其在我国的推广应用提供了参考。

本书理论与实践并重,既有较高的实用价值,又有较高的理论和学术水平;可作为环境工程、市政工程等学科的本科生参考书、研究生教材,以及相关的科研、设计等单位的参考书,同时也可供从事饮用水净化工作的工程技术人员和厂家参考。

图书在版编目(CIP)数据

优质饮用水净化技术/王琳,王宝贞编著.-北京:科学出版社,2000.

ISBN 7-03-008224-9

I. 优… II. 王… III. 饮用水-净化-技术 IV. TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 77220 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000 年 7 月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2000 年 7 月第一次印刷 印张:11

印数:1-3 000

字数:280 000

定价:20.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

目前,饮用水源污染日趋严重,污染物种类繁多,其中有机污染尤为严重,造成常规处理工艺出水不仅达不到安全的饮水标准,投氯消毒后反而引起三致物质等有毒害性的消毒副产物(DBP)的增加;供水管网的二次污染,病原微生物的增殖,致使供给用户的水不再是安全的饮用水,而是威胁和影响人体健康的水。另外,是否纯水(或称太空水)就是安全和有益于健康的饮用水呢?本书利用生理学的论据指出安全和有益于健康的水应是既无污染,又有人体必需的适量的 TDS 及微量元素的水。

大量的试验研究表明, O_3 与 BAC 的组合工艺是目前世界上去除有机污染的最通用和有效的深度净化工艺之一。利用 O_3 的强氧化能力,在适宜的 O_3 投量下,将水中的大分子难降解有机物分解成小分子的易于生物降解的和易于吸附的有机物,利用生物活性炭上的生物降解和同化作用及活性炭的吸附作用将其去除。在小试中还对国内外普遍关注的三卤甲烷的去除进行了研究,另外还研究了氨氮、硝酸盐和亚硝酸盐的去除规律及三氮的转化规律。通过我们的研究证明,紫外线消毒能有效地杀灭 BAC 柱出水的细菌。

近年来膜工艺在饮用水深度净化方面的应用发展迅速,应用膜法的饮用水深度净化水厂,其数目和规范正迅猛增加和扩大,应用最多的膜是微滤(MF)和超滤(UF),其次是纳滤(NF)。这些膜法水厂的运行效果证明,它们有许多优于 O_3 -BAC 工艺的优点,如更好的出水水质、较低的基建和运行费和易于运行。对于取用严重污染水源水的小规模水厂,宜于采用 UF-NF 处理工艺,它能生产高质量的饮用水,其 AOC 浓度 $< 20\mu\text{g/L}$,即使在不投氯消毒的情况下,也可防止在配水管网细菌增殖后造成的二次污染,它还能非常有效地去除病原菌、病毒和病原原生动物,如阴孢子虫卵囊和贾

第虫胞囊。

在众多的工艺中,如何为居民提供安全和卫生的水是问题的关键。家用净水器能否用?实验研究表明,以活性炭为主体的家用净水器中细菌大量繁殖,出水流出细菌数超标, NO_2^- -N 出水是进水的几倍至上百倍,去除三卤甲烷的有效过水能力为 $1.5 \sim 2\text{t}$ (吨),随后出水中三卤甲烷含量随过滤水量增加而不断升高,最后超出进水的几倍至十几倍。本书重点研究了 BAC+UF 型的净水器。这种净水器能有效地去除浊度、臭味,但去除 COD 的效果差,长期过滤出水 COD 出现负去除。这种净水器还能有效地去除病原菌、病毒和病原原生动物。

在对三个生产规模深度净化水厂的运行过程的实验研究表明,最有效、最安全的方法是集中式深度处理方法,即根据水源水质的不同,选择不同处理工艺,其出水不仅能满足 WHO 标准,而且能满足我国 2000 年规划中规定的 88 项水质标准及一些发达国家的饮用水水质标准。本书详细研究了工艺选择的重点控制参数 COD 的去除情况,以及用 GC/MS 技术检测的微量有机污染物的去除效果,还研究了生物炭床中微生物的种类和酶的活性,介绍了控制水中 TDS 的方法:木鱼石不仅能增加 TDS,而且能溶出对人体健康有益的微量元素和矿物质。

本书对各种深度净化技术(主要包括臭氧化、生物活性炭和各种膜法)进行了技术经济比较和分析论证。在处理工艺上主要控制的水质指标是颗粒物和有机物,经济指标包括基建费和运行费等。通过国外和国内不同类型和流程的饮用水深度净化水厂的技术经济比较确定,在我国对于小型水厂(处理能力 $< 1000\text{m}^3/\text{d}$),采用膜法(MF、UF 和/或 NF)比采用 O_3 -BAC 法经济可行;而对于较大、中型水厂(处理能力 $> 1 \times 10^4\text{m}^3/\text{d}$),采用 O_3 -BAC 工艺比较经济,但为了保证人们的安全和健康,建议在 O_3 +BAC 工艺之后加超滤(UF)系统和紫外线消毒。在饮用水生产和供应方面,应是安全第一,费用其次。

作 者

1999 年 10 月

目 录

前 言	
引 言	1
第一章 饮用水深度净化目的及研究内容	2
1-1 饮用水源污染与水质恶化	2
1-1-1 国内外水源污染情况	2
1-1-2 水污染对人体的危害及引起的疾病	3
1-2 饮用水常规处理技术的局限性	12
1-2-1 常规处理工艺与出厂水质	12
1-2-2 常规处理的局限性	14
1-3 配水管网的二次污染及控制	24
1-3-1 配水管道内附生物膜	24
1-3-2 配水管道内生物膜内病毒的生态及对余氯的抵御性	27
1-3-3 二次供水污染	29
1-4 饮水与人体健康	32
1-4-1 水的生理功能	32
1-4-2 饮水与人体健康的关系	33
1-4-3 微量元素的生理功能	36
1-4-4 人体所需元素的供给途径	36
1-5 饮用水深度净化的目的	37
1-6 饮用水除污染对策	38
第二章 饮用水深度净化常用材料及性能	41
2-1 活性炭的结构及性质	41
2-1-1 活性炭的组成	41
2-1-2 活性炭的孔隙结构	42

2-1-3	活性炭的表面化学性质	44
2-1-4	活性炭的吸附性能	44
2-1-5	影响活性炭吸附的因素	47
2-2	活性炭去除水中污染物的效能试验研究	48
2-2-1	实验研究的目的	48
2-2-2	实验流程	49
2-2-3	试验设备及装置	49
2-2-4	测试方法	51
2-2-5	有机物去除的色-质联机分析结果	54
2-3	臭氧深度氧化除污染效能与机理	61
2-3-1	臭氧同有机微污染物的反应	61
2-3-2	臭氧去除有机物	64
2-4	臭氧化-生物活性炭去除有机污染效能与机理	68
2-4-1	臭氧-活性炭的效能	68
2-4-2	生物活性炭	73
2-4-3	生物活性炭(BAC)去除有机物的效果	81
2-4-4	臭氧-生物活性炭(O ₃ -BAC)去除有机物的研究	84
2-4-5	臭氧化强化生物活性炭的吸附性能	88
2-4-6	去除潜在毒害物效果的比较	91
2-5	关于三卤甲烷的去除	93
2-5-1	三卤甲烷的来源及危害	93
2-5-2	臭氧化去除三卤甲烷	97
2-5-3	活性炭去除三卤甲烷	102
2-6	关于三氮的去除	109
2-7	原生动物的去除	114
2-8	小结	116
第三章	膜法净水处理	118
3-1	膜过滤净水工艺分类及其特性	118
3-2	反渗透膜的分离机理	119
3-2-1	毛细管流学说	119

3-2-2	溶解扩散理论	121
3-2-3	孔隙开闭学说	121
3-2-4	其他学说	121
3-3	反渗透的特点和应用	123
3-3-1	常用的反渗透膜的品种及性能	123
3-3-2	反渗透装置的主要性能参数	124
3-3-3	反渗透装置的运行工况条件	126
3-4	超滤膜	128
3-4-1	超滤的基本原理	128
3-4-2	超滤膜的形态结构	129
3-4-3	超滤膜的性能表征	130
3-4-4	超滤膜的特性	132
3-4-5	超滤膜的浓差极化与污垢的防止	134
3-5	微滤膜	135
3-6	MF 和 UF 的性能	138
3-6-1	MF 和 UF 去除各种污染物效能的研究	138
3-6-2	UF 和 MF 去除病毒的机理	140
3-6-3	UF 去除病毒的效果	140
3-6-4	细菌的去除	141
3-7	纳滤膜	142
3-7-1	机理	142
3-7-2	纳滤膜的性能	143
3-7-3	纳滤膜的特点	144
3-8	RO 和 NF 对水中污染物的去除	145
3-8-1	几种 NF 和 RO 膜组件去除无机离子的效能	145
3-8-2	RO 和 NF 膜去除无机离子的规律	148
3-9	NF 和 RO 去除有机物	148
3-9-1	有机物去除机理	148
3-9-2	有机物去除的效果	150
3-9-3	纳滤膜出水的微生物特性	152

3-10	膜工艺在饮用水净化中的实际应用	157
3-10-1	国外膜过滤净水厂的运行情况	158
3-10-2	日本膜净水工艺的中试研究	164
3-11	小结	170
第四章	家用净水器	172
4-1	目前国内家用净水器的几种类型	173
4-2	检测项目	174
4-2-1	细菌总数	174
4-2-2	亚硝酸盐氮	175
4-2-3	COD _{Mn}	175
4-2-4	THMs	176
4-2-5	病毒	178
4-3	流动出水水质检测	178
4-3-1	家用净水器出水水质影响因素	178
4-3-2	家用净水器细菌污染	179
4-3-3	硝酸盐氮 NO ₃ ⁻ -N、亚硝酸盐氮 NO ₂ ⁻ -N 的变化规律	180
4-3-4	三卤甲烷 (THMs)	183
4-4	活性炭-超滤型净水器净水研究	184
4-4-1	流程及实验装置	184
4-4-2	MF-GAC-UF 去除 COD _{Mn} 的实验	185
4-4-3	GAC-UF 法净水器中氮的转化规律	187
4-4-4	UF 膜去除 THMs 和 CCl ₄ 的研究	195
4-4-5	去除 THMs 和 CCl ₄ 小结	195
4-5	家用净水器去除水中的病原细菌、病毒和原生动物	195
4-5-1	家用净水器的结构	196
4-5-2	试验用的病原微生物	196
4-5-3	实验过程及结果	196
4-6	结论	199

第五章 深度处理技术	201
5-1 处理工艺选择	201
5-2 供水方式的选择	202
5-2-1 管网的选择	202
5-2-2 供水方式的选择	202
5-3 O_3 /BAC/石英砂过滤工艺的效能	203
5-3-1 进水水质	203
5-3-2 工艺流程	205
5-3-3 主要设备及参数	205
5-3-4 运行效果	207
5-3-5 O_3 +BAC 系统 BAC 上的微生物群落	214
5-3-6 酶的测定	219
5-4 利用木鱼石改善水质	220
5-4-1 木鱼石的成岩层位置与化学组成	220
5-4-2 木鱼石静态实验	222
5-4-3 木鱼石改善水质动态研究	225
5-4-4 结论	228
5-5 O_3 /BAC+木鱼石过滤系统的效能	229
5-5-1 进水水质	229
5-5-2 处理工艺	230
5-5-3 运行结果与讨论	234
5-5-4 结论	238
5-6 O_3 +BAC+UF 系统的运行效能	240
5-6-1 进水水质及出水水质	240
5-6-2 处理工艺	242
5-6-3 主要设备及工艺参数	242
5-6-4 运行结果	247
5-7 膜与臭氧化生物活性炭组合工艺的选择	250
5-7-1 工艺流程	251
5-7-2 分析方法	252

5-7-3	结果与讨论	252
5-7-4	结论	255
5-8	超滤膜生物反应器	255
5-8-1	硝酸盐的去除技术	256
5-8-2	超滤膜生物反应器技术	256
5-8-3	MBR 在饮用水处理中的应用	257
5-8-4	处理效能	259
5-8-5	结论	261
5-9	小结	261
第六章	经济技术分析.....	263
6-1	技术分析	263
6-2	经济分析	281
6-2-1	经济分析的基本方法——财务评价	282
6-2-2	国民经济评价.....	283
6-2-3	经济评价结论对项目取舍的影响	285
6-3	国外水处理的费用估算	285
6-3-1	法国膜过滤水处理厂基建和运行费用	285
6-3-2	北美膜过滤水厂和常规处理水厂费用估算	287
6-3-3	MF 和 UF 水厂特性与费用	297
6-4	臭氧-生物活性炭+膜的费用	304
6-4-1	臭氧氧化-生物活性炭工艺的费用	304
6-4-2	O ₃ +BAC 工艺水厂费用估算	308
6-4-3	O ₃ +BAC+木鱼石工艺费用估算	314
6-4-4	O ₃ +BAC+UF+O ₃ 工艺费用估算	316
6-4-5	我国饮用水深度处理水厂基建和运行费	317
6-5	小结	320
	参考文献.....	322
	后记.....	339

引 言

随着工业的迅速发展,人工合成的化合物已达 3500 万种,但同时也使大量含有各种有毒、有害物质的工业废水、生活污水未经处理或只经部分处理便排入天然水体,直接或间接地造成了饮用水水源的污染。此外,非点源污染,如农田径流、污染大气沉降,也会对饮用水源造成污染。以有机污染最为严重,一些有毒害的有机化合物对人类健康构成致癌、致畸、致突变的威胁。常规的“混凝沉淀→砂滤→投氯消毒”工艺非但不能有效地去除有机污染物,反而会形成消毒副产物(DBP)如三卤甲烷(THMs)等物质,而且也不能有效地去除水中的病原菌、病毒和病原寄生虫如贾第虫和阴孢子虫等。人们已广泛地接受了这一观点并不断地探求着各种其他的解决方法,即饮用水深度净化的方法。随之出现了集中式单管道系统优质供水、双管道系统分质供水、家用净水器等系统及技术与设备,但这样是不是就能有效地解决饮用水的有机污染和病原微生物等问题呢?本书就集中优质供水和分质供水的水质进行了分析,结合不同的工艺对区域或小区集中优质供水和分质供水的水质与经济指标,进行了综合分析,探讨从经济到技术更为科学与合理的集中式单管优质供水和双管分质供水的方案;同时对目前市场上的家用净水器效能进行分析,认为可以将其作为优质供水的一种补充手段。

第一章 饮用水深度净化

目的及研究内容

1-1 饮用水源污染与水质恶化

1-1-1 国内外水源污染情况

从人类最初的简单的沉淀净水方法到传统的水处理工艺,乃至发展到现在饮用水深度净化,每次饮用水处理技术的发展与进步,都与饮用水源污染的加重和随着人们生活水平的提高对饮用水质要求及相应的标准不断提高有关。

由于工业废水和生活污水向水体排放量的不断增加,以及农田径流、大气沉降等非点源污染,致使世界范围的水源污染日益加剧。以我国为例,仅1993年全国废水排放量就为 $355.6 \times 10^8 \text{t}$,其中工业废水排放量 $219.5 \times 10^8 \text{t}$,工业废水中化学需氧量 $622 \times 10^4 \text{t}$,氰化物排放量2480t,挥发酚排放量4996t,石油类排放量71399t^[1]。在七大水系和内陆河流水质评价的123个重点河段中,符合《地面水环境质量标准》规定的1、2类占25%,3类的占27%,4、5类占48%。其中在长江流域的50个重点监测河段中,符合1、2类的占37%,3类的占31%,属于4、5类的占32%,主要污染物为氨氮、高锰酸钾指数和挥发酚,部分河段铜、砷化物超标;淮河流域水污染较重,13个重点监测的河段中,符合1、2类标准的占18.3%,符合3类标准的占15.7%,属4、5类标准的占66%,主要污染物为高锰酸钾指数、氨氮和挥发酚;而辽河流域污染物普遍超标,在重点监测的河段中,符合3类标准的占13%,属4、5类标准的占87%^[1]。

城市地表水污染普遍严重,统计的 131 条流经城市的河流中,严重污染的 26 条,重度污染的 11 条,中度污染的 28 条。其中符合 1 类标准的 9 条,符合 2 类标准的 4 条,符合 3 类标准的 46 条,属 4、5 类标准的 72 条。主要污染物为石油类、氨氮、挥发酚、BOD 及 COD^[1]。

从《中国环境公报》公布的污染状况来看,我国饮用水源污染主要是以 COD_{Mn} 和 BOD₅ 为代表的有机污染。应用(GC/MS/DS)气相色谱/质谱仪联用系统对水中有机物进行分析,到目前为止,全世界已在水中测定出 2221 种有机化合物。在美国,水中鉴定出 767 种有机化学污染物,其中 109 种为致癌、促癌和致突变物质。受美国国立癌症研究所(NCI)等委托,MITRE 公司提出了被鉴定出的每个有机化合物的致癌、致突变情况,其中致癌物有 20 种,可疑致癌物 24 种,促癌或助癌物 18 种,致突变物质 47 种。在英国的河水中鉴定出 324 种有机化学污染物。我国上海黄浦江水中有有机物含量达 400 多种,吉林第二松花江测出有机化合物 317 种^[2]。可见,水中的有机污染不仅严重,而且种类繁多。

在国外,水源水受有机污染的现象也较为普遍。80 年代初期美国对七个地表水源进行调查发现^[3,4],水中总有机碳(TOC)的浓度为 5.8~16.7mg/L,三卤甲烷前驱物生成势为 313~1078μg/L。泰国曼谷所排放的各类污水没经过有效处理,造成了饮用水源的污染^[5]。日本的琵琶湖出现了富营养化^[6],水中含有大量的有机物,如 α-甲基异茨醇(α-MIB)和 1,10-二甲基-9-氢奈醇(土臭素)。由于卢哈奇河含有极高的蓝藻和溶解性有机物,美国佛罗里达州利县水厂^[7]的饮用水有异常的臭味,1975 年 5 月份藻类繁殖旺季,饮用水中嗅阈值达到 500~1000,9 月份 TOC 接近 50mg/L。

1-1-2 水污染对人体的危害及引起的疾病

1. 对人体的危害

饮用水的水质状况与人体健康的关系十分密切,而在以往的

表 1-1 某市饮用水中有机污染物的健康影响度^[2]

序 号	化合物 编 码	化合物 名 称	健康环境 目标值 ($\mu\text{g/L}$)	东湖源水自来水		长江源水自来水		汉江源水自来水	
				实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	健康影 响度	实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	健康影 响度	实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	健康影 响度
1	01A240	癸烷	1.4×10^4	0.756	0.000	1.683	0.000	0.542	0.000
2	01A240	十一烷	1.4×10^4	0.686	0.000				
3~18	01A240	十五烷~三十烷	1.4×10^4	16.7569(9)	0.001	30.018(11)	0.002	48.353(9)	0.004
19	01B180	二甲基环己烯	4.8×10^3			0.688	0.000		
20	01B181	1,3-二甲基环己烯	4.8×10^3					0.703	0.000
21	02A100	三氯甲烷	1.4×10^2	20.790	0.149	12.548	0.090	19.238	0.137
22	02A120	一溴二氯甲烷	4.0×10^2	12.047	0.030	5.576	0.014	8.113	0.020
23	02A140	二溴一氯甲烷	4.0×10^2	5.817	0.015	3.260	0.008	4.624	0.012
24	02B070	一溴三氯乙烷	7.4×10^3	0.580	0.000				
25	02B080	三氯乙烷	9.2×10^3	0.199	0.000	0.924	0.000		
26	05B100	乙基苯乙醇	1.6×10^2			1.570	0.020		
27	05C040	2,3-二甲基戊醇	4.0×10^2					1.834	0.005
28	07A140	苯甲醛	5.2×10^2	2.509	0.005	0.478	0.001	1.515	0.003
29	08A100	壬酸	5.1×10^1	3.886	0.003				
30	08A102	辛酸	5.1×10^1	0.118	0.002	0.389	0.008	0.066	0.001

31	08A103	癸酸	5.1×10^1	1.633	0.032				
32	08A104	十二烷酸	5.1×10^1	15.174	0.298	5.531	0.108	5.838	0.114
33	08A121	十四烷酸	5.1×10^1	4.073	0.080	4.918	0.096	7.018	0.138
34	08A122	十五烷酸	5.2×10^1	4.146	0.081	1.676	0.032	3.034	0.058
35	08A122	十六烷酸	5.2×10^1	8.147	0.157	4.494	0.086	1.572	0.030
36	08A122	十七烷酸	58.2×10^1			0.421	0.008		
37	08A123	十八烷酸	5.2×10^1	1.536	0.030	2.382	0.046	2.094	0.040
38	08A125	二十烷酸	5.2×10^1				3.552	0.068	
39	08A140	十八烯酸	3.0×10^1	8.563	0.285	6.414	0.214	4.626	0.154
40	08A200	邻苯二甲酸	1.8×10^3	3.329	0.002			1.642	0.001
41	08D282	邻苯二甲酸二乙酯	7.0×10^1	4.465	0.064	2.130	0.030	5.139	0.073
42	08D283	邻苯二甲酸二丁酯	7.0×10^1	4.486	0.064	5.047	0.072	9.698	0.139
43	08D295	邻苯二甲酸二辛酯	7.0×10^1	4.508	0.065	5.172	0.074	3.458	0.049
44	10C020	苯胺	2.6×10^2			0.711	0.003		
45	15A040	甲苯	5.2×10^1	1.596	0.031	1.267	0.024	0.382	0.007
46	15A060	乙苯	6.0×10^3			4.869	0.001	0.531	0.000
47	15A080	苯乙烯	5.8×10^3	4.624	0.001	5.880	0.001	0.701	0.001
48	15A100	丙苯	3.5×10^3	0.693	0.000				
49	15A160	联苯	1.4×10^1	0.905	0.065	0.576	0.004		

续表 1-1

序 号	化合物 编 码	化合物 名 称	健康环境 目标值 ($\mu\text{g/L}$)	东湖源水自来水		长江源水自来水		汉江源水自来水	
				实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	健康影 响度	实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	健康影 响度	实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	健康影 响度
50	15B081	1,2-二甲苯	6.0×10^3	5.067	0.001	2.045	0.000	0.592	0.000
51	15B082	1,3-二甲苯	6.0×10^3	0.748	0.000	1.928	0.000	0.127	0.000
52	15B083	1,4-二甲苯	6.0×10^3	1.979	0.000	5.768	0.001	1.203	0.000
53	15B100	1-甲基-4-乙基苯	6.0×10^3	1.098	0.000	1.703	0.000		
54	15B100	1-乙基苯	6.0×10^3	12.575	0.002	10.798	0.002	14.332	0.002
55	15B100	1,4-二甲基苯	6.0×10^3	7.401	0.001	4.380	0.001	29.284	0.005
56	15B100	1,1-二甲基-2-丁基苯	6.0×10^3	5.729	0.001	4.756	0.001	2.934	0.000
57	15B181	1,2,3-三甲苯	1.7×10^3	1.109	0.001				
58	15B182	1,2,4-三甲苯	1.7×10^3						
59	18A082	2,6-二乙基苯酚	1.0×10^0	0.176	0.176	0.117	0.117	0.056	0.056
60	18A144	2,6-二甲基苯酚	1.0×10^0	0.577	0.577	0.258	0.258	0.242	0.242
61	19B020	2,4,6-三氯苯酚	1.0×10^0						
62	21A020	苯	6.9×10^2	45.844	0.067	14.645	0.021	24.724	0.036