

饮用水 深度处理技术

● 王 琳 王宝贞 编著



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

饮用水深度处理技术

王 琳 王宝贞 编著

化 学 工 业 出 版 社

环境科学与工程出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

饮用水深度处理技术 / 王琳, 王宝贞编著. — 北京: 化学工业出版社, 2001.12
ISBN 7-5025-3492-X

I. 饮… II. ①王… ②王… III. 饮用水-给水处理
IV. TU991.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 081015 号

饮用水深度处理技术

王 琳 王宝贞 编著
责任编辑: 董 琳 刘兴春
责任校对: 郑 捷
封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64918013
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市燕山印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订
开本 850×1168 毫米 1/32 印张 13 字数 346 千字
2002 年 2 月第 1 版 2002 年 2 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-3492-X/X·117
定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

社会发展到今天，我国的国民经济得到迅速发展，而水源水质却已经退后了一类或两类，但城市自来水厂采用的仍然是已经使用了 100 多年的传统工艺。因此在现行的城市自来水厂常规水处理技术处理后的水中，仍含有许多有毒、有害的物质，微量有机污染物可检出数百种。这数百种有机污染物的个体浓度虽然都很低，单独看来没有不良影响，但它们在人体内积累，并产生协同效应，对人体的潜在的危害已经不是用单独物质的浓度限制所能控制的。

在众多的有机微污染物中，消毒副产物及其前质由于其致癌、致畸和致突变性，从 20 世纪 70 年代起就在美国的饮用水中成为优先控制指标，并规定在饮用水中总三卤甲烷（TTHMs）含量不超过 $100\mu\text{g/L}$ 。我国 1999 年颁布的饮用净水指标中规定三卤甲烷含量不能超过 $30\mu\text{g/L}$ ，2000 年颁布的生活饮用水水质标准中为 $60\mu\text{g/L}$ 。

本书分析了饮用水中消毒副产物的起因、典型消毒副产物的结构形式及其致突变的机理。有机微污染物除其众所周知的是致癌、致畸和致突变的“三致”物质之外，目前国际前沿的研究结果表明，某些有机微污染物具有致内分泌紊乱性，及由此引发的不孕症及甲状腺机能紊乱等作用。此类物质将直接关系到人类能否延续生存的问题。

饮用水处理技术中至今没有得到完善解决的问题和新产生的潜在威胁，必将促使相应技术的发展。因此在介绍国际在该领域的研

究进展和相关技术的基础上，结合实际工程介绍了消毒副产物去除的效能、机理和结果，并提出了就目前技术的发展水平来看比较有效的技术措施。

在本书的编写过程中借鉴和采用了范延臻和杨玉楠博士论文的许多内容，他们为本书的出版作出了重大贡献。

编著者

2001.7

目 录

1 绪论	1
1.1 给水技术的发展历史	1
1.1.1 过滤与疾病	1
1.1.2 沉淀和澄清	2
1.1.3 消毒	3
1.2 饮用水净化技术的发展	5
1.3 饮用水标准的发展	8
1.4 与消毒副产物及消毒副产物前质相关的问题	20
2 消毒副产物	24
2.1 卤仿等有机物的危害作用	24
2.2 致突变的化学机理	25
2.2.1 致突变物类型	27
2.2.2 致突变化学机理	29
2.2.3 DNA 修复	30
2.2.4 致突变性与致癌性之间的关系	30
2.2.5 饮用水中典型致突变性消毒副产物致突变性	31
2.3 致内分泌紊乱的消毒副产物及机理	34
2.3.1 致内分泌紊乱的消毒副产物	34
2.3.2 消毒副产物的作用机理	41
2.4 消毒副产物的形成	42
2.5 分子量分布对微量有机物-消毒副产物前质去除技术的影响	47
2.6 水中有机物与水处理工艺相关性分析	51
2.7 消毒副产物的控制技术综述	64
2.7.1 DBP 生成前质的去除	64
2.7.2 GAC 处理的效能	65
2.7.3 代用消毒剂（氧化剂）	65
2.7.4 DBP 形成后的去除	67

3 常规水处理技术的革新	69
3.1 涡旋混凝、低脉动沉淀技术的机理概述	69
3.1.1 旋转水流的混合作用	70
3.1.2 初级混凝池的初始絮凝作用	73
3.2 微涡旋在絮凝中的动力学作用	78
3.2.1 关于速度梯度理论的讨论	78
3.2.2 紊流涡旋在混凝中的作用	80
3.3 从沉淀动力学看沉淀池形式的选择	81
3.3.1 斜板沉淀池及其中水流脉动	81
3.3.2 其他形式的浅沉淀池	83
3.3.3 小间距斜板沉淀池	84
3.4 试验	86
3.4.1 试验工艺与测试手段	86
3.4.2 初级混凝反应器阻力规律	87
3.4.3 关于反应池过网准则数及阻力损失试验	88
3.5 结论	91
3.5.1 初级混凝器	91
3.5.2 小孔眼格网絮凝池	91
3.5.3 小间距斜板沉淀池	92
3.5.4 改造的新系统	93
3.5.5 经济分析	94
3.6 填料接触反应浮沉池的研究与应用	94
3.6.1 北方地表水质变化特点及净化性能	95
3.6.2 混凝反应机理的探讨及实践	96
3.6.3 浮沉池设计及构造型式	98
3.6.4 运行效果及技术经济评价	100
4 利用深度氧化法去除 DBP 的技术	104
4.1 概述	104
4.2 天然有机物的氧化	108
4.2.1 天然有机物的去除	108
4.2.2 色度和 UV 吸光度的去除	109
4.2.3 TOC 和 DOC 的减少	109
4.2.4 可生物降解性的提高	110

4.2.5	三卤甲烷生成势 (THMFP) 的减少	111
4.2.6	截留化合物的释出	111
4.3	微量致内分泌紊乱物质-有机微污染物的去除	112
4.4	国外利用深度氧化去除 DBP 的效能	118
4.4.1	欧洲的研究	118
4.4.2	美国的研究	122
4.5	臭氧-紫外线联合氧化实验	125
4.5.1	臭氧-紫外线联合氧化反应柱	125
4.5.2	分析方法	128
4.5.3	紫外线辐射对臭氧在水中分解的影响	131
5	活性炭-膜技术的中试研究	148
5.1	现有工艺及水质状况简介	148
5.2	试验工艺流程及装置	150
5.3	中试实验	151
5.3.1	实验方法	151
5.3.2	结果与讨论	152
5.4	色-质联机分析	157
5.4.1	水样的富集及色谱条件	157
5.4.2	结果与讨论	158
6	活性炭对水中有机物的吸附理论研究	164
6.1	活性炭的物理结构和表面化学性质	164
6.1.1	活性炭的物理结构	165
6.1.2	活性炭表面化学性质	165
6.2	活性炭对水中天然有机物的吸附	167
6.2.1	理论	167
6.2.2	结果与讨论	170
6.3	活性炭对二元溶液中痕量有机污染物的理想吸附	172
6.3.1	理论分析	173
6.3.2	实验方法	175
6.3.3	结果与讨论	176
6.4	活性炭对天然水体中微量有机污染物的理想吸附	182
6.4.1	理论分析	183
6.4.2	实验方法	185

6.4.3	实验结果与讨论	185
6.5	本章小结	187
7	活性炭的表面改性	189
7.1	活性炭的表面化学分析技术, 活化和表面改性	189
7.1.1	活性炭表面化学分析技术	189
7.1.2	活性炭活化技术	192
7.1.3	活性炭表面改性	192
7.2	活性炭表面改性的实验研究	196
7.2.1	表面改性及分析方法	196
7.2.2	结果与讨论	197
7.3	表面改性对活性炭吸附有机物性能的影响	199
7.3.1	实验方法	199
7.3.2	结果与讨论	200
7.4	表面改性对活性炭吸附重金属性能的影响	204
7.4.1	实验方法	205
7.4.2	结果与讨论	205
7.5	改性 GAC 及 ACF 去除水中有机污染物的静态实验研究	208
7.5.1	GAC 及 ACF 的表面改性 with 实验方法	208
7.5.2	结果与讨论	209
7.6	本章小结	215
8	活性炭的筛选	216
8.1	生物活性炭中活性炭的筛选	216
8.1.1	主要的实验仪器与实验装置	216
8.1.2	实验及分析方法	217
8.1.3	结果与讨论	218
8.2	天然有机物 (NOM) 的去除	220
8.2.1	对高锰酸钾指数的去除	220
8.2.2	对 UV ₂₅₄ 的去除	222
8.2.3	讨论	222
8.3	对微污染物的去除	226
8.3.1	流速对氯仿和四氯化碳的去除效果的影响	227
8.3.2	对三氯甲烷的去除	228
8.3.3	对四氯化碳的去除	228

8.3.4	讨论	230
8.4	运行前后活性炭物理化学参数的变化	231
8.4.1	碘值、亚甲蓝值和比表面积的变化	231
8.5	微生物对去除水中污染物的作用	233
8.6	本章小结	239
9	臭氧-生物活性炭技术去除水中微污染物的研究	241
9.1	臭氧-活性炭联用技术在实际工程中的工艺设计与研究	241
9.1.1	原水水质	241
9.1.2	处理工艺	242
9.2	臭氧-活性炭联用技术去除微污染有机物的研究	246
9.2.1	色谱-质谱联机检测	246
9.2.2	有机物去除的色-质联机分析结果	248
9.2.3	臭氧-活性炭工艺 COD_{Mn} 、 UV_{254} 检测	263
9.2.4	讨论	264
9.3	臭氧-活性炭联用技术对致突变性去除效果的研究	266
9.3.1	Ames 实验原理及方法	267
9.3.2	实验结果与分析	271
9.4	本章小结	275
10	膜技术	276
10.1	超滤膜技术的应用	276
10.1.1	可逆螺旋技术	277
10.1.2	可反冲洗的毛细技术	279
10.1.3	新型膜的优点	280
10.2	纳滤膜技术	282
10.2.1	纳滤膜的性能	282
10.2.2	纳滤膜去除有机物的机理	284
10.2.3	有机物去除的效果	286
10.2.4	日本膜净水工艺的中试研究	288
10.3	纳滤去除有机污染物的研究	292
10.4	NF膜对致突变性去除效果	294
10.5	配水管网的二次污染和生物稳定水	297
10.5.1	配水管网的二次污染	297
10.5.2	生物稳定水	299

10.6	纳滤膜出水的生物稳定性	301
10.6.1	试验设备和方法	301
10.6.2	结果和分析	303
10.7	膜技术今后的研究开发趋势	305
11	膜技术应用	310
11.1	Zenon 膜技术	310
11.1.1	膜技术工作方式	310
11.1.2	从地下水去除铁和锰	311
11.1.3	用于常规地表水过滤水厂的改扩建	312
11.1.4	去除色度和三卤甲烷前质	312
11.1.5	处理海水、苦咸水和井水的反渗透装置	313
11.1.6	ZeeWeed 独特的膜装置	313
11.2	用淹没式膜过滤生产饮用水的实例研究	314
11.2.1	淹没式膜设备	315
11.2.2	Rothesay 水厂	316
11.2.3	Collingwood 水厂	318
11.3	颗粒计数仪是淹没式膜设备的在线监测工具	320
11.3.1	ZeeWeed 膜装置-过程介绍	322
11.3.2	在 ZeeWeed 工艺水厂中颗粒计数仪的作用	322
11.3.3	采用 ZeeWeed 工艺的水厂为什么能有效地使用颗粒计 数仪	324
11.3.4	颗粒计数器对检测膜的完整性的有效性	327
11.4	法国 Mery-Sur-Oise 给水处理厂采用纳滤技术日产水 340000m ³ 实例	331
11.4.1	饮用水质的改善	332
11.4.2	在 Mery 水厂的纳滤	332
11.4.3	Mer-Sur-Oise 水厂的扩建	333
11.4.4	生产性运行实验的研究结果	338
12	消毒	342
12.1	介水传播的病原微生物的危害	343
12.2	水源与饮用水病原原生动动物及其去除技术	351
12.2.1	隐孢子虫检测技术	352
12.2.2	样品收集和浓缩	352

12.2.3 从背景中分离出隐孢子虫卵囊	353
12.2.4 孢囊和卵囊的测定方法	353
12.2.5 水源和原水中病原原生动物的含量	354
12.2.6 关于饮用水中隐孢子虫含量的标准	354
11.2.7 病原原生动物的去除	355
12.3 各种消毒方法	363
12.3.1 氯化消毒	365
12.3.2 二氧化氯消毒	365
12.3.3 原虫类的消毒	366
12.3.4 紫外线消毒效果的研究	367
12.3.5 膜法消毒效果的研究	370
12.4 膜法去除大肠杆菌噬菌体及细菌的研究	377
12.4.1 实验装置和方法	377
12.4.2 实验结果与分析	378
12.5 UF 膜去除细菌的试验研究	379
12.6 臭氧消毒	380
12.6.1 实验方法	381
12.6.2 结果与分析	382
参考文献	384

1 绪 论

1.1 给水技术的发展历史

人类自有史记载以来就一直寻求改善其饮用水质的途径，以保证饮用安全。

人类文明的起源与发展，与水的利用（包括饮用水的净化）和污水的治理是密不可分的。在 4000 年前印度人就利用木炭对水进行过滤，并将滤后水贮存于铜制容器中以保持其新鲜。埃及在 3500 年前就有最早的饮用水过滤装置。

意大利的威尼斯是世界上第一个大规模供应过滤水的城市。威尼斯是建在岛上的城市，它需依靠收集和贮存于水池中的雨水作为城市的饮用水水源。在这些水池的四周建有许多砂滤池，雨水通过砂层过滤后进入集中的贮水库，然后从这里取水供应城市。

第一座供给全城用水的大型滤池，建于 1804 年苏格兰的派斯利（Paisley），供水是用马车运送给用户的。1807 年在格拉斯哥（Glasgow）由一供水公司负责建成过滤水厂和供水管道，将过滤水用管道送至用户。

1829 年在伦敦设计和建造了慢砂滤池，其后在欧洲的 19 个城市，如苏格兰的爱丁堡，爱尔兰的都柏林，法国的马赛和南茨，德国的奥托那（Altone）和柏林等都建造了慢砂滤池水厂。美国 1872 年在纽约州的波基浦夕（Pough Keepsic）建成了第一座慢砂滤池水厂。

1.1.1 过滤与疾病

19 世纪过滤装置得到了改进，根据巴斯脱、考赫等人的研究，确定了疾病的病菌理论，1884 年考赫分离出霍乱病的致病剂——霍乱弧菌（*Vibro Cholera*）。

1892 年考赫对德国两座城市——奥托那和汉堡进行霍乱病的对比调研，确定出过滤对霍乱病的爆发有明显的控制作用。这两个城市都取用易北河（Elbe）的水作为饮用水源，其中奥托那取水水源地在汉堡市的下游，受污染更加严重。奥托那在取水之后进行过滤处理，而汉堡无过滤处理。霍乱流行病调查证明，奥托那市的霍乱发病率明显低于汉堡市，这证明过滤能有效地去除引起霍乱病的病原菌。

美国自 19 世纪中期后霍乱不再是个问题，但是伤寒仍每年继续造成成千上万人死亡。伤寒病是一种水传播疾病，其病原菌称为沙门氏伤寒菌（*Salmonella Typhi*）。

19 世纪 80~90 年代，在美国进行了过滤试验。马萨诸塞州卫生局在劳伦斯市建立了试验站。当时麻省理工学院（MIT）的 W.T.Sedgwick 教授主持了这项试验。这一研究成果对 20 世纪有重大影响，由此开发的化学混凝过滤技术能处理很浑浊的原水。

正当劳伦斯市进行过滤试验时，伤寒横扫整个城市，最严重的伤寒爆发地是使用梅瑞马克（Merrimac）河的河水作为水源的地区。为了控制伤寒流行病，在该市建造了砂滤池。过滤前后 5 年期间的调查结果表明，该市伤寒死亡率下降 79%。

1.1.2 沉淀和澄清

沉淀作为一种水处理形式已有数千年的实践历史。罗马的劳地齐亚（Laodicea）市就是最早应用沉淀水库来澄清浑浊供水的城市之一。大约在公元 260 年 Antiochus Theos 建造一条从开普勒河（Caprus River）到该市，长约 2000m 的供水渠，在引水渠的末端建有两个方型水池，分别为 15m×15m 和 5m×5m，用来沉淀混浊水。

19 世纪初苏格兰的佩斯科、格拉斯哥和法国的巴黎以及美国一些城市如弗吉尼亚州的林奇伯格（Lynchburg）都建造了沉淀水池。

使用混凝剂用来改进沉淀效果已有数百年的历史。世界公认的明矾混凝沉淀净水技术起源于中国。17 世纪末，西班牙的一位传

教士纳瓦瑞特 (Navarette) 描述了他目睹中国人如何使黄河水沉淀的情景：“他们往成瓶水中投入少许明矾，并摇晃水瓶。两小时后水变得清澈透明”。美国军队的 William Sibert 将军于 1914 年也有类似的记载，他看到人们用长杖搅拌加明矾使水澄清。“我们发现这根杖上钻有一些小孔，其中装有粉末状明矾，它们溶于水后便能澄清水。这意味着我们发现的这种明矾净水技术在中国已经应用了许多世纪。”

另一种最早使用的混凝剂是杏仁。古埃及人将破碎的杏仁擦抹在盛水容器的内壁，然后剧烈搅拌使杏仁沫与混浊水混合，3h 后水便得到澄清。

美国最早使用混凝剂的公用供水公司，是新泽西州的 Somerville 和 Ravitan 公司。该公司安装了混凝装置作为快速砂滤池的预处理单元。几乎与此同时，新泽西州新布朗斯维克市 Rutgers 大学的 P.T. Austern 和 F.A. Wilber 在美国首次进行了混凝的科学研究，研究确定了合理的明矾投量限，并且建议混凝沉淀不加过滤可能是一种可行的处理方法。他们还指出，明矾可以直接加在滤池中而不必设置中间混凝池。

19 世纪 90 年代中，在肯塔基州路易斯维尔 (Louisville) 的 Louisville 水公司将混凝与砂滤结合起来，大大减少其出水的浊度和细菌数。这一研究成果充实了水处理工艺的知识，根据俄亥俄河水水质，采用了沉淀预处理技术。

1.1.3 消毒

以各种形式对水的消毒，已经有数千年实践的历史，其中最常用的方法是将水煮沸。另外，杀菌剂从使用的年限看依次为铜、银、氯、臭氧和紫外线。

虽然 19 世纪出现的城市集中供水设施为数不少，但是健康与公共卫生状况并未得到显著的改善。例如 1900 年在美国约有 3000 余个集中供水系统，而在某些情况下它们实际上引起了疾病的爆发。用泵和管道输送的水一旦受到污染，就能够在其服务的城市或社区扩散病原菌。

最早提到用氯净化水是 1835 年在费城由 Robley Dunglinson 博士在其发表的“人类健康”一文中提出的。他提到使用少量的氯或一种氯化物可使沼泽的水变成可饮用的水。

最早记载臭氧的应用是 1939 年在德国，当时在实验室中复制成功臭氧发生的自然过程。最早用臭氧作为净水剂是 1893 年在荷兰。

John Snow 博士在 19 世纪 50 年代在伦敦爆发霍乱之后使用氯对宽街供水泵的供水进行消毒。1897 年 Sims Woodhead 在英格兰肯特郡 Maidstone 爆发伤寒病之后使用漂白粉液作为饮用水供水干管的消毒的临时措施。

第一座永久性的投氯消毒水厂于 1902 年建在比利时 Middlekerke 并开始投入使用。在该水厂中石灰的氯化物和过氯化铁通过点滴投加机在过滤前往水中投加。在 20 世纪初，英国开始对饮用水进行连续氯化消毒，在使用氯化消毒的地方，伤寒病死亡率大幅度下降。

欧洲饮用水氯化消毒的成功经验也被引进到美国，新泽西州的泽西市的水厂在 John L. Leal 博士的建议下率先采用了氯化消毒技术。该市的饮用水水源取自 Boonton 水库并且未进行过滤处理。该市居民担心从该水库取用的水的质量，因为他们认为该水库受到了上游城市所排放污水的污染，为此东泽西水公司选用消毒以取代建造滤池。其结果是令人鼓舞，出水的细菌总数显著减少而其费用远低于其他任何一种处理方法。

第一个有生产规模地应用液氯对水消毒是在 1912 年纽约西部供水公司在尼亚加拉大瀑布过滤水厂开始的，使用由 Georg OrNSTEIN 博士开发的液氯投加设备。

美国在应用氯化消毒之后，伤寒发病率大幅度减少，例如 1917~1918 两年，弗吉尼亚州的威灵（Wheeling West Virginia）伤寒发病率为（155~200）人/10 万人；1918 年来使用氯化消毒后，在 1919 年前 3 个月记载的伤寒病只有 7 例。在 1919 年 4 月份 3 周中断了投氯消毒就有 21 例病例，而以后恢复投氯消毒，在该年度的后 6 个月中只有 11 例病例。

在 20 世纪 20 年代，美国许多供水公司都对水进行了消毒处理。臭氧也是一种消毒剂，在 20 世纪初期作为消毒剂曾与氯竞争，但是氯很快成为占主导地位的消毒剂。

在 20 世纪初，美国也有些水公司尝试了应用紫外线（UV）进行水消毒。在 1916~1928 年期间美国 4 个供水公司采用 UV 消毒。第一个 UV 水消毒设备于 1916 年用于肯塔基州的 Henderson，这套设备一直运行到 1923 年；俄亥俄州的 Berea 市 1923 年安装了 UV 消毒设备，一直运行到 1936 年。

1999 年在中国香港召开的关于“21 世纪革新的水与废水处理技术的进展”国际会议中，丹麦的哈尔莫斯教授提出了“水的处理可以解释为从任何污染程度净化到满足需求的任何净化程度的净化方法”，“用于供水的处理工艺与用于废水的处理工艺的差别将消失”。这预示着水与废水处理技术已经发展的程度，尤其是深度氧化技术和膜技术的引入，提供满足需求的任何净化程度的水在技术上已经具有可实施性，关键是需要多大的资金和运行费用，即经济承受能力成为制约技术应用的关键。

1.2 饮用水净化技术的发展

饮用水的净化技术与工程设施，是保障人们饮水卫生和安全的措施，它是人类在与水源污染及由此引起的疾病所做的长期斗争中产生的，并随着水源水污染及由此引起的疾病的变化而不断发展和完善的。回顾从 1804 年在英国派斯利（Paisley）建成世界上第一座城市慢砂滤池水厂至今近 200 年来，饮用水净化技术可分为几个显著不同的阶段。第一阶段是从 19 世纪初到 20 世纪 60 年代。19 世纪，欧美一些城市由于排出的污水、粪便和垃圾等使地表水和地下水水源受到污染，造成霍乱、痢疾、伤寒等水传染疾病的多次大规模爆发和蔓延，夺去成千上万人的生命。这些惨痛的教训，促进了饮用水去除和消灭细菌技术的发展。其代表性的工艺流程是混凝沉淀→砂滤→投氯消毒，成为普通净水技术。其目的是去除浊度和杀灭水传染病菌。第二阶段是从 20