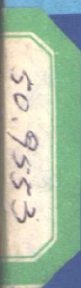


水的特种处理

许建华 杨人隽 王嘉宝 编著

同济大学出版社



5-0.9553
9009394

水的特种处理

许建华 杨人隽 王嘉宝

编 著

同济大学出版社

内 容 简 介

水的特种处理系统地叙述了污染原水的处理，臭氧和活性炭在水处理中的应用，水的除铁除锰及循环冷却水水质处理的基本理论、方法、设计计算和在工程中的实际应用。本书可供大、专院校给水排水和环境工程专业学生作为教材或教学参考书，也可以供工程技术人员参考。

责任编辑 冯时庆

封面设计 徐 繁

水的特种处理

许建华 杨人隽 王嘉宝 编著

同济大学出版社出版

(上海四平路 1239 号)

新华书店上海发行所发行

崇明永南印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张: 9 字数: 218 千字

1989 年 9 月第 1 版 1989 年 9 月第 1 次印刷

印数: 1—3,000 定价: 5.60 元

ISBN 7-5608-0359-8/X·2

前 言

鉴于当前水资源日趋紧缺和水体污染问题的普遍存在,积极开发利用各种水源,防治水污染和提高工业用水重复利用率,已成为保障我国国民经济顺利发展和保证人民饮水卫生安全的重要课题。越来越多的工程实际问题,需要用不同于常规水处理工艺的防治水污染、水的深度净化、水的除铁除锰和循环冷却水化学处理等水的特种处理工艺来妥善解决。

本书系统地阐述了污染原水的处理、臭氧和活性炭在水处理中的应用、水的除铁、除锰及循环冷却水水质处理的基本理论、基本概念和在工程上的实际应用等内容,旨在帮助读者在掌握基本理论的基础上,能应用解决有关工程实际问题。

王嘉宝老师曾编写《特种水处理》供我校教学应用。本书系总结多年教学实践,广泛吸收国内、外最新科技成就而重新编写而成。本书可作为高等院校给水排水工程和环境工程专业教材,也可供从事给排水科研和设计的工程技术人员参考。

本书由许建华主编。第一、三、五章由许建华编写,第二、四章由杨人隽编写。

编 者

1987年11月

目 录

第一章 污染源原水的处置净化对策	1
第一节 有效保护和充分利用水资源.....	1
第二节 饮用水水质与健康的关系.....	3
第三节 饮用水除污染的基本途径和方法.....	8
第四节 去除原水中污染物质的生物氧化方法.....	19
第二章 臭氧在水处理中的应用	30
第一节 概述.....	30
第二节 臭氧的生产.....	37
第三节 臭氧在水处理中的应用.....	57
第四节 臭氧的加注和接触设备.....	66
第五节 尾气处理.....	78
第六节 臭氧水处理系统的设计和计算.....	82
第三章 活性炭在水处理中的应用	92
第一节 概述.....	92
第二节 活性炭的吸附机理	102
第三节 活性炭在水处理中的应用	126
第四节 活性炭的再生	136
第五节 生物活性炭法净水技术	142
第四章 水的除铁和除锰	145
第一节 概述	145
第二节 除铁和除锰的化学基础知识	151
第三节 除铁和除锰的基本方法	184
第五章 循环冷却水的水质处理	208

第一节	概述.....	208
第二节	循环冷却水系统的结垢和腐蚀.....	219
第三节	循环冷却水系统的阻垢.....	251
第四节	循环冷却水系统的缓蚀.....	272

第一章 污染水源原水的处 置净化对策

第一节 有效保护和充分利用水资源

水,是人类生存和发展的不可缺少而数量有限的物质,是人类生活和生产活动中不可取代的、极为重要的宝贵资源。有效保护和充分利用水资源,是当今世界上受普遍重视的一个重大课题。

水是地球上最丰富的一种化合物,全球约有 $\frac{3}{4}$ 面积覆盖着水,地球上水的总体积约有 13 亿 8600 万 km^3 ,其中 96.5% 分布在海洋中,淡水只有 3500 万 km^3 左右。若扣除无法取用的冰川和高山顶上的冰冠,以及分布在盐碱湖和内海的水量,陆地上淡水湖和河流的水量不到地球上总水量的 1%。

降落到陆地上的雨、雪水, $\frac{1}{3}$ 左右为植物蒸腾或地面蒸发所消散,可供人们用于生活、生产的淡水资源平均每人每年约 1 万 m^3 。但是由于地球上人口分布与淡水资源分布不成比例,加上水源污染和使用过程中的浪费,世界上许多国家和地区存在着淡水资源紧张的情况,不少国家和地区不惜成本昂贵,设立海水淡化装置或采取其他措施来缓和淡水供应矛盾。随着经济不断发展,人们对淡水的需求量不断增加,不久的将来,淡水资源紧缺将成为世界各国普遍面临的严峻问题。

我国多年平均(1956~1979年)淡水资源总量为 27,210 亿 m^3 ,居世界第六位,但如按人均占有量计算,我国平均每人每年约 2670 m^3 ,只相当于世界人口平均占有量的 $\frac{1}{4}$ 。我国是淡水资源贫乏的国家,青岛、大连等许多城市严重缺水,

而许多地方又存在严重的用水浪费现象，不少地方由于不重视水源保护而形成水源污染和破坏现象，减少水资源的可供使用量。水资源的丰歉，将直接影响经济建设的发展和人民生活水平的提高，因此必须充分重视水资源的合理开发和利用，开源节流，有效解决城市用水问题。要采取各种有效措施来保护水资源和防治水源污染，合理开发一切可能利用的水源，抓好节约用水工作和提高工业用水的重复利用率，以有效解决生活和生产用水问题。

第二次世界大战结束后，特别是 60 年代以来，许多国家由于工业迅速发展和城市人口高度集中，大量含有各种有毒、有害物质的工业废水和生活污水，未经适当处理即排入天然水体，直接或间接地污染许多城市或工矿企业的给水水源。水源污染问题中，以有机污染的矛盾最为突出。原水中的氨氮、COD、BOD、TOC 和酚等浓度高，溶解氧少，甚至消耗殆尽，某些污染严重的水体经常出现黑臭的严重情况。有机污染严重的水源原水中，氨氮、蛋白氮等含量较高，水中大量有机耗氧物质不易在自来水厂常规净水工艺中净化达到饮用水卫生标准。以上海某些自来水厂为例，由于黄浦江原水污染较严重，在气温较高、且上游来水量较少的季节，由于水中氨氮等耗氧物质大量消耗溶解氧，常会出现黄浦江水黑臭现象，直接影响自来水厂加氯和净化效果，致使自来水的色度、铁、锰、酚、细菌和游离性余氯等指标不易符合饮用水卫生标准的要求。有些水厂在原水水质恶化期间采用折点氯化法净水工艺使水澄清净化，但耗氧量和调整水的 pH 值所需耗碱量甚高，增加制水成本。而更值得注意的是，大量加氯可能导致自来水中存在较多的氯仿等有机氯化物，一定程度上影响饮水的安全性。此外，值得重视的水体污染物还有合成洗涤剂、有机氯农药、多氯联苯(PCB)和

多环芳烃(PAH)等合成有机化合物, 以及氰化物、重金属类、放射性物质等有毒物质, 它们极难降解净化, 在水体中很难通过自净作用达到净化无害目的。随着对水的微量分析技术的发展, 应用气相色谱(GC)和质谱(MS)分析技术在水体原水和饮用水中检测出越来越多的有机、有毒化合物。同时, 通过流行病学调查研究, 和对污染物质毒理学的验证, 发现某些污染物与人类某些疾病发病率存在一定相关性。据估计, 世界上合成的有机化合物大约有 500 多万种, 随着不同的生产和使用过程进入人类的生活环境, 进入了食物链和生态循环系统, 并发现有 1100 多种化合物有致癌作用。据美国资料报导, 在世界各种水体中已检出的有机化合物总共有 2221 种, 饮用水中检出的有机化合物共有 765 种, 其中 27 种被认为或被怀疑为致癌物。长期饮用含有各种微量有机化合物的水可能对人体健康造成危害, 已逐渐引起国内外越来越广泛的关注和重视。

近十几年来, 在世界各地先后召开了一系列专门研究改善生活饮用水水质的国际会议, 讨论交流了关于水源污染的控制、开发饮用水资源、饮水与健康的关系、饮用水中病毒、氨等各种有毒、有害物质的去除方法及各种生物化学和物理化学的除污染工艺等。

第二节 饮用水水质与健康的关系

水源污染, 可能导致自来水中存在种类繁多的有机化合物和其他有毒、有害物质。经美国、日本和西欧各国的调查分析, 饮用水中的有机化合物大体上可分为天然的和人工合成的两大类。天然的有机化合物是由动物和植物自然分解而

形成的产物，主要是腐植酸。人工合成的有机化合物也可分为二大部份：一部份是在水处理过程中形成的，如有机物与氯可能化合形成三卤甲烷(THMs)，据报导，它占饮用水中合成有机化合物的绝大部分；另一部份则直接来自工业废水和农田排水等。近些年来，国内、外许多有关文献，着重报导饮用水中主要存在的合成有机化合物三卤甲烷的检测、毒性试验评价和去除方法等。

三卤甲烷类化合物中，各种物质的毒性通常是随着卤素原子数的增加而增强的，如氯代烃化合物的毒性是随着氯原子数递增而逐渐增强的：



但是，要对三卤甲烷作出其对人体健康危害的确切评价是很不容易的，而且还必须考虑到各不同物质之间的协同作用。

美国路易斯安那州的新奥尔良市，位于受污染的密西西比河下游。70年代初，曾发现该市居民中膀胱癌患者较多，有人怀疑这与自来水水质有关。1974年，在新奥尔良市卡洛尔顿水厂供应的自来水中，发现氯化消毒过程中形成的氯仿、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷及溴仿(总称三卤甲烷)等可能致癌的有机化合物，其中以氯仿为主要含有物。1975年，美国环境保护局(EPA)对全国80个城市的饮用水进行了有机污染物的调查研究，发现饮用水中普遍含有三卤甲烷，同时还发现有四氯化碳和1,2——二氯乙烷等。调查中发现原水经过预氯化处理后生成的三卤甲烷量，比不经预氯化处理所生成的量明显地高，这进一步证实饮用水中的大部份三卤甲烷是在水厂净水氯化过程中形成的。

1976~1977年，美国又对全国113个城镇的自来水进行有机卤化物的监测调查，调查结果整理如表1-1所示。

美国 113 个城镇自来水中的三卤甲烷

表 1-1

三卤甲烷种类		终了三卤甲烷 (水样不脱氯、 2~8°C 贮存 1~ 2 周后分析)	终了三卤甲烷 (水样不脱氯、 20~25°C 贮存 3~6 周后分析)	瞬时三卤甲烷 (水样取后立即 脱氯, 带回分 析)	终了三卤甲烷 (水样不脱氯, 带回分析)
三卤甲烷 ($\mu\text{g/L}$)	最高	457	784	293	695
	最低	未 检 出	未 检 出	未 检 出	未 检 出
	平均	68	117	53	100

从表 1-1 可以看出, 水样不脱氯带回分析测得的终了三卤甲烷含量, 比取样后立即脱氯分析测得的瞬时三卤甲烷含量增加很多(最高达 695mg/L), 即许多三卤甲烷是自来水中余氯与有机物在管网去用户途中继续化合形成的。自来水厂出厂水中的三卤甲烷限量, 应根据水厂内水的加氯接触时间长短来控制, 一般不宜高于 $50\sim 60\mu\text{g/L}$ 。

日本从 1975 年开始, 对饮用水中的有机卤化物进行调查, 对大阪府下属 20 个自来水管的原水和各净化流程水中三卤甲烷含量的检测表明, 除溴仿以外, 大部分的氯仿、二氯一溴甲烷和一氯二溴甲烷, 都是在加氯后的流程中形成的。

1977 年, 美国国家癌症研究所(NCI)从饮用水中的 309 种耐热生物活性物质中, 鉴定和分类出 23 种致癌物、30 种致突变物和 11 种促癌物。一些体外实验的初步研究报告指出: 城市自来水的浓缩物及其组份, 具有致突变和致癌作用。

我国北京、天津和上海三个城市的自来水公司, 曾于 1980 年对原水和自来水中的氯仿含量进行检测, 结果整理汇总如表 1-2 所示。

北京、天津和上海 1980 年自来水中氯仿含量 表1-2

城 市	水源类别	原水中氯仿($\mu\text{g/L}$)	自来水中余氯(mg/L)	自来水中氯仿($\mu\text{g/L}$)
北 京	地面水		0.75	102
	山泉水		1.0	25~32
	深井水		0.45~0.9	2.5~50(水厂水) 5.2~18.2(管网水)
天 津	河 水	大多数未检出,仅一次检出 3 ($\mu\text{g/L}$)	2.5~3	10~60 (折点加氯水、氯仿随加氯量增加)
	深井水		有	<10
上 海	黄浦江水	年平均 26	有	年平均 48 (折点加氯水、年平均 80)

从我国用 Ames 试验来检测水的致突变性研究结果来看,目前的常规净水工艺不能去除原水中的有机致突变物;相反,由于水厂加氯较多,净化处理后的自来水中还增加了新形成的致突变物质,自来水比原水的危险性有所增加。

从美国俄亥俄州的流行病学调查表明:男性白人的胃癌和膀胱癌的死亡率中,饮用地面水的比饮用地下水的比例较高。在美国 18 个回顾性流行病学调查中,发现饮用水水质与人类癌症死亡率之间呈正相关。美国新奥尔良地区男性癌症死亡率比全美国癌症死亡率高 32%。

我国已故的上海第一医科大学苏德隆教授,生前曾用流行病学方法对江苏启东、海门等地肝癌高发和低发地区的饮水情况作对比研究,发现饮用水污染情况与肝癌发病率之间呈正相关。一般说,饮用宅沟或盲沟水的肝癌发病率最高,饮用流动河水的次之;饮用井水的最低。

关于三卤甲烷的致癌性研究,早在 1945 年 Eschenbrenner 就已发现:每三天给老鼠喂饲 $0.145 \sim 2.32 \text{ mg/g} \cdot \text{d}$ 的剂量,四个月後,老鼠中出现肝癌。1976 年,美国国家癌

症研究所发表对大鼠和小鼠连续喂饲高剂量氯仿的实验研究报告，发现数月后会使老鼠诱发肝癌或肾上皮出现癌细胞。为了防止饮用水中的三卤甲烷可能危害人体健康，许多国家和卫生组织对饮用水中总三卤甲烷含量作了限定。1978年，美国环境保护局首先规定，饮用水中总三卤甲烷最高允许浓度为 $100\mu\text{g/L}$ 。我国1986年10月1日开始实施的生活饮用水卫生标准中，列出氯仿的试行标准为不超过 $60\mu\text{g/L}$ 。

根据所知资料，目前尚未能肯定三卤甲烷与人类癌症发病率有直接因果关系。国外有些卫生学家和毒理学家，对饮用水中三卤甲烷对人体健康的可能危害持否定看法，如美国职业安全和保健局(OSHA)毒物组主任、毒理学家Stokinger认为饮用水中存在微量氯仿，不会危害人体健康，他指出美国国家癌症研究所动物试验的致癌喂饲剂量很高（小鼠每日喂饲氯仿 477mg/kg ，大鼠每日喂饲 180mg/kg ，若将如此剂量外推于人，设一个美国人的体重按 70kg 计，则相当于每日摄入 $17\sim 34\text{g}$ 氯仿才有致癌危险，如果以美国环保局从80个城市饮用水调查中最高氯仿浓度 $311\mu\text{g/L}$ 计，则每人每日需饮水 $57,000\sim 114,000\text{L}$ ，这是不可能的。

综上所述，当前世界上对饮用水中三卤甲烷对人体危害性存在不同看法，是个有争论的问题，至今尚无确定的结论。

除了三卤甲烷外，美国曾发现自来水经加氯处理后，水中四氯化碳含量有所增加，经调查研究，证明四氯化碳来自液氯中。瑞典发现每公斤液氯中含有 $25\sim 100\text{mg}$ 的四氯化碳。四氯化碳也是值得注意的可能致癌物质。

受污染的原水中，可能存在能使机体致病的极小微生物——病毒，由于其抵抗力比大肠菌强数十倍，有余氯的自来水中也可能存在病毒，不易灭活，因此必须充分重视水中病

毒的检测及灭活等研究工作。水中病毒大多来自粪便，水中致人疾病的主要病毒有肠道病毒、甲型肝炎病毒和轮状病毒等。

第三节 饮用水除污染的基本途径和方法

生活饮用水的除污染技术，是在人类与水体污染不断斗争的过程中逐步发展完善的。19世纪，欧美一些城市因水源污染而多次爆发霍乱、伤寒、细菌性痢疾等介水传染病，为了有效控制这些传染病的蔓延，发展了过滤净水技术。20世纪，净水技术由单一的过滤逐步发展成混凝、沉淀、过滤和消毒的常规净水工艺流程。二次世界大战结束以来，随着科学和工业的发展，又给水体造成了有害物质逐年增多的新污染。有些微量有机污染物质可能给人类构成致癌、致畸、致变的威胁，由于常规净水工艺难以安全有效地去除某些污染物质，因此必须充分重视控制水源污染和研究发展饮用水除污染技术。饮用水的除污染主要可从以下几方面着手进行：

一、保护水源，控制污染

解决饮用水水源被污染的问题，首先应以制订污水排放标准，消除污染源着手，这是最经济有效的措施。

世界一些发达国家在保护水源，控制污染方面都先后采取了切实有效的措施。如：欧洲莱茵河，系一条国际性的河流，由于沿岸各国加强对排入河中的污水的净化工作，自1975年以来，河水水质获得显著的改善。

西德北莱茵—维斯特伐利亚州对水源的保护十分重视，为了保证水体不受污染，保护莱茵河和博登湖的水源水质，1980年重新制订了污水排放标准，调整了州立水体保护法规。1980年在污水处理方面采取了1738项技术改造措施，新建和扩建了污水处理设施，到1980年底，约有79.3%的

生活污水经生物处理，10% 进行一级处理。但这些 仍 不 能 满足水质的要求，今后还须逐年加以改善。

芬兰，70 年代以前，河道污染比较严重，70 年代有所改善。为了保护水源，自 1973 年以来投资建造了不少下水道和污水处理厂，使水体污染得到改善。

瑞士，格拉特(Glatt)河受到生活污水的污染，水体中含有大量的总有机碳、氨和悬浮物。因此，瑞士污水处理、给水和水源保护协会，研究建造污水处理厂作为水源保护的主要技术措施。

英国，19 世纪爆发工业革命，相继又成了世界上第一个受工业污染的国家。近些年来在水源污染综合防治方面作出了显著成绩，全国建成近万座污水处理厂，泰晤士(Thames)河的治理成就举世瞩目。

日本，重视整体环境效益，加强水污染控制，保护水源。大阪市的污水处理率达 95% 左右，自来水厂和污水处理厂产生的污泥干化脱水成泥饼或焚烧后填海淹埋，部份污水厂的污泥干化后经 1300~1400℃ 高温焚烧熔融成炭质，用作钢筋混凝土的骨料。

西德，鉴于有机化合物的污染，为了保证饮用水水质和保护水源，煤气-给水协会和欧洲共同体作出了有关的规定，水体中各种有机物单体含量不得超过 0.1μg/L，而三氯甲烷的极限值为 25μg/L。考虑到有机污染物可能造成地表水体水质的污染，对一些控制指标作了具体规定，详见表 1-3。

近几年来，我国采取了一系列积极发展城市污水处理事业，保护城市水源水质的措施。1982 年 2 月，国务院发布《征收排污费暂行办法》以来，各地普遍实行了排污收费的制度，对企业污染治理工作有很大促进作用。1984 年 6 月，我国发布了《水污染防治法》，对控制水污染和保护水源起了

立法保障作用。上海、北京等地近几年逐渐建起或正在兴建一些新的城市污水处理厂，以保护城市水源水质。

地表水水体水质标准(最高值)

表1-3

项 目	单 位	地表水水体(西德煤气 给水协会规定)	饮用水水质 (欧洲共同体规定)
溶解有机碳	mg/L	4	
碳氢化合物	μg/L	50	10
Tenside	μg/L	100	200
多环芳族	μg/L	1	0.2
挥发酚	μg/L	5	0.5
总有机氯	μg/L	50	1
亲脂性有机氯化物	μg/L	10	
有机氯农药+PCB	μg/L	2	0.5
各种单体物质	μg/L	1	0.1

• 标定值

二、连续监视水体污染情况

供水水源的水质必须随时保证安全，因此应有连续可靠的水体污染情况的监视设施。监视水体水质的目的是：

(一)便于及时发现有毒、有害物质侵入的险情，以便采取有效的解决方法；

(二)随时向净水部门提供原水水质情况，便于合理进行净水操作管理；

(三)为预测水体水质今后发展趋向，积累连续可靠的原始资料。

定期人工取样检测原水水质，能起一定的监视和积累资料作用，但难以及时发现水体污染的偶然情况。对于条件可能的自来水厂，应尽量设置自动连续的水质监测装置，或再建立地区性的水系水质共同监视网、生物监测站等。上海自来水公司下属的南市水厂，即在取水口附近设置了黄浦江水

质自动监测装置。日本有许多从同一水系取水的水厂各自设置原水水质自动监测装置，并建立联系，相互交换水质资料，组成水质共同监视网。

衡量水体污染程度，主要可用以下五个参数：溶解性总有机碳、氨氮、溶解氧饱和率、总含盐量和有机氯。水质自动监测的项目，主要有浑浊度、pH、水温、溶解氧、碱度、电导率、氯化物、氨氮等，有的还有酚、氰化物、六价铬和COD等。水质自动监测站通常每小时自动测定一次水质，通过遥测计将测定数据传回水质污染控制中心存贮积累，水厂自动加药等装置，就按计算机程序指令自动调整加药量。

日本东京都每月进行1~4次的河流水质测定调查，调查项目有：镉、氰、汞的含量等与人体健康有关的项目；BOD、DO、pH等与生活环境有关的项目；铜、锌、铬、锰的含量等特定项目以及浑浊度、氮、磷的含量等项。

欧洲一些主要河流上，都设有自动水质监视装置，除测定常规项目外，还普遍建立生物监视装置来防止水体的偶然突发污染事件可能对供水水质的影响，生物监视的所用试验生物大多是鱼，特别是红鲮鱼。荷兰水工研究院研制的生物监视装置中，设有并行的三格流水槽，原水在各水槽中顺流而过，每格槽中放养一条红鲮鱼，用光敏电阻、光电管等组成的电子装置，自动监视记录红鲮鱼进限制区的活动情况。水质正常情况下，通过电流脉冲来阻止红鲮鱼进入限制区；当水中出现毒物时，红鲮鱼显示不安，进入限制区的频率增高，并响起警报。二条以上红鲮鱼的失常行动所引起的警报就应引起重视。英国、比利时、法国、日本等国也都研制了类似的用鱼作为试验生物的生物监视装置，以监视水厂取水口附近的原水水质情况。