

臭 氧 消 毒

中国建筑工程出版社

本书为国际臭氧学会1976年6月在美国芝加哥召开的第三次国际会议论文集，共收录32篇论文，中心议题是臭氧消毒，包括废水消毒、给水净化、生物学影响以及工业应用等内容。

本书可供给水排水、环境保护、工业卫生等专业的技术人员和大学有关专业的师生参考。

**FORUM
ON
OZONE DISINFECTION
PROCEEDINGS
SPONSORED BY
International
Ozone Institute**

* * *

**臭 氧 消 毒
国际臭氧学会
第三次国际会议论文集**

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本：850×1168毫米 1/32 印张：12½字数：336千字

1983年7月第一版 1983年7月第一次印刷

印数：1- 6,800 册 定价：1.55元

统一书号：15040·4452

前 言

人们对于饮用水中微量卤代有机物的影响以及废水消毒的必要性或合理性日益表示关切，促成了这次会议的召开。目前正在重新研究废水消毒的必要性，同时，赞成用臭氧处理饮用水的人越来越多，这说明就臭氧应用这一迅速发展的领域进行技术资料和经验交流是有益的。这次会议提出了32篇论文并进行了非正式的讨论，为二百多名研究人员、工程师、管理工作提供了交换技术情报和观点的机会。

不久以前人们还认为，废水消毒（要求有一定余氯水平）能显著改善河流水质。但仔细研究这一问题表明，普遍实施这种要求可能不必要，在经济上也是不合理的，同时对河流水质不一定有利。应当根据具体地点和排水的影响分别决定是否需要进行消毒。

广泛使用臭氧处理饮用水和特殊工业用水，是根据以往成功的运行经验——最先是在欧洲，尔后在加拿大和日本，最近则在美国。每座新水厂或每项新应用都遇到了独特的问题，解决问题则是靠发展新的技术。这次会议的目的是将这些问题及其解决办法介绍给在这一领域工作的其他科学家。

编者感谢伊利诺斯州工业技术研究所的工作人员，他们协助安排会议，审查文稿，并为召开会议和出版本文集做了大量细致的工作。

美国陆军医用生物研究和发展实验室的沃尔特·P·兰伯特上尉积极协助编辑讨论文稿，特致谢意。

我们对诸位作者在准备和及时提交文稿中所做的工作深表感谢。

E·G·福奇曼 R·G·赖斯 M·E·布朗宁

1976年11月

目 录

译者的话

前 言

第一部分 废 水 消 毒 (一)

1. 废水消毒: 反对氯化消毒的情况..... 1
2. 环境保护局对城市污水处理厂消毒要求的评价.....33
3. 臭氧污水消毒的技术发展水平.....38
4. 水质对废水臭氧消毒的影响.....47
5. 处理和消毒后废水内残存的污染指示生物.....73

第二部分 废 水 消 毒 (二)

6. 废水臭氧消毒最佳系统的设计.....84
7. 不用过滤工序的城市污水臭氧消毒.....94
8. 臭氧氧化用于野战医院污水的回用.....104
9. 消毒的经济学.....121
10. 臭氧消毒与氯消毒的成本估算对比.....134
11. 难处理有机物氧化用臭氧接触器的研制.....151

第三部分 废 水 消 毒 (三)

12. 臭氧对微量污染物的作用.....180
13. 臭氧杀灭小儿麻痹病毒的可能机理.....186
14. 废水臭氧氧化系统的化学和病毒学研究.....194
15. 已处理污水臭氧消毒的研究.....206
16. 二级处理出水的臭氧消毒.....214
17. 关于臭氧消毒政策.....221

第四部分 水净化与生物学影响

18. 关于水净化对生物的影响.....	227
19. 氯、氯化溴和臭氧对污水出水消毒作用的比较.....	229
20. 剩余臭氧对水生物的影响.....	250
21. 臭氧水处理在海产业的应用.....	257
22. 用臭氧和氯抑制以海水作冷却水的发电站冷凝器内细菌 粘液生长的效果比较.....	268
23. 水中氯代化合物的臭氧—紫外线氧化.....	277

第五部分 水 净 化

24. 马恩河畔纳伊努瓦西勒特朗水厂——世界上最大 最先进的用臭氧处理饮用水的自来水厂之一.....	291
25. 自然分解和传质对可溶性臭氧浓度的影响.....	297
26. 日本千叶水厂.....	311
27. 臭氧在工业锅炉给水制备中的应用.....	321
28. 用臭氧处理饮用水的一些做法.....	327

第六部分 工 业 应 用

29. 臭氧消毒在韦斯特利废水深度处理装置中的应用.....	341
30. 二氧化氯——一种“新选用的”废水氧化剂与消毒剂.....	358
31. 臭氧消毒装置的设计标准.....	370
32. 二级处理出水经臭氧和氯处理后的水质变化.....	377

第一部分 废水消毒 (一)

1. 废水消毒:反对氯化消毒的情况

C. 鲁兴 B.T. 莱南 D.R. 仁茨

(大芝加哥都市卫生区)

引 言

60年代中期以来,多数州已采用全州通用的出水细菌标准。由于采用了国家排污消除体制(NPDES),已要求多数城市污水处理厂必须符合联邦政府颁布的出水细菌标准。城市污水处理厂采用氯化法消毒以后,其出水一般可符合州和地方制订的这些标准。

虽然这些州当初采用这些细菌标准时就对氯化消毒存在着许多争议,但直到最近科学家、专门家和工程师们才重新提出采用氯化消毒是否明智的问题。

本文详细讨论的一个特殊事例说明,继续采用氯化消毒显然是不合理的。所讨论的是大芝加哥都市卫生区(行政区)所属的最大的处理厂,即西西南处理厂,其设计能力为1200百万加仑/日,自1972年7月以来对其二级处理出水一直是采用氯化消毒,以满足伊利诺斯州规定的细菌标准(400个粪便大肠菌/100毫升)。虽然氯化消毒有明显的缺点和危害,但也有独特的优点,因而仍用于行政区的其它两个主要处理厂(北方厂和卡卢麦特厂),乃至全国的许多厂。希望本文介绍的内容能够有助于在仍然采用氯

化法对出水消毒的地方，重新引起人们对这种作法进行深入评价的兴趣；也希望，在这种作法是既不需要，又不合理的地方，这些内容对于取消这种作法能有一些指导作用。

自1972年7月以来，大芝加哥都市卫生区所有处理厂的出水一直是采用氯化消毒。该区的政策过去是，现在仍然是支持氯化消毒这种作法，但要能够证明这种作法具有特殊的好处。

早在1972年，该区在伊利诺斯州污染控制委员会（IPCB）作证时就怀疑连续氯化的明智性和必要性，并推荐在水上娱乐季节氯化可能是较为可行的方法。但在1972年，IPCB采用了全年氯化的细菌标准，该标准于同年7月生效。

本文不想评论 IPCB 和伊利诺斯州环境保护局（IEPA）就1972年通过的出水氯化条例所采取的行动。确实，该区当时对这种条例表示失望，同时表示强烈反对，但考虑到当时的情况，同时确信不利于出水氯化的证据将逐渐取得优势，因而对 IPCB 的决定也深表谅解。

本讨论中交替使用消毒和氯化。本文讨论不是要推荐任何代替出水氯化的消毒剂或消毒方法，而是申明该区关于取消现行规定的论点。

IPCB 在广泛听取公众意见并深入研究科研、设计和法律团体提供的大量科学技术数据之后，颁布了第205号法规（伊利诺斯州水体保护法规和条例，第3章）^[1]。法规指定以下水域为“间接触水体”和“本地水生生物水体”：

1. 芝加哥卫生和航运运河；
2. 卡卢麦特-赛哥（Calumet-Sag）运河；
3. 小卡卢麦特河与大卡卢麦特河汇合处至卡卢麦特-赛哥运河；
4. 大卡卢麦特河；
5. 卡卢麦特河；
6. 芝加哥河南支流；
7. 芝加哥河北支流与北岸（North Shore）运河汇合处至其

与南支流汇合处；

8. 北岸运河。

以上水道绘于图1-1，它们是该区的主要水道，是该区根据1889年11月的立法，于二十世纪初期建成的人工水系，它们可使芝加哥市处理过的废水不再排入密执安湖，而是排入伊利诺斯河系。这些水道基本上是人工开凿的，主要用于排送处理过的废水及混合下水，同时担负芝加哥地区的商业运输任务。

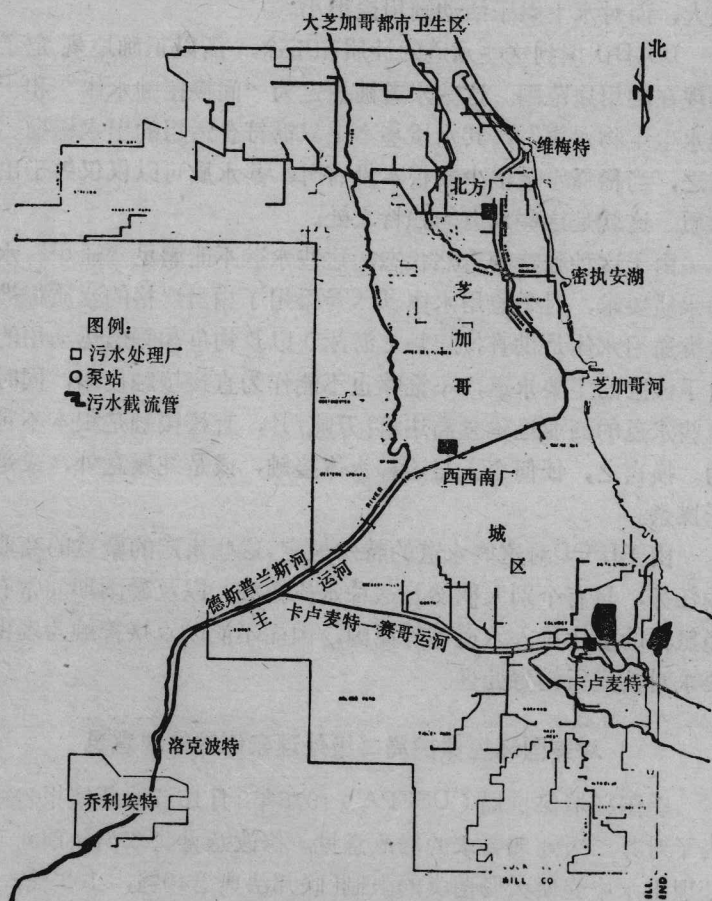


图 1-1 水道及主要污水处理厂

目前，该地区的主要处理厂（西西南、卡卢麦特和北方）在旱季排入这一水系的氯化二级处理出水已超过14亿加仑。按州允许的余氯标准1.0ppm 计算，则每日排入水系的氯和氯化物在5.4吨以上。在一年之中的某些时期，该水系对排入的出水几乎没有稀释能力，所以水系中主要是这些出水，几乎占90%。遇有暴雨，该地区的主要处理厂即超负荷，未经氯化的混合下水则自许多未加控制的溢流口直接排入水系。这些水系对商业运输用途很大，而对水上娱乐活动则用途很小。

IPCB认识到这些水道的性质和用途，所以正确地规定了它们现在的用途范围。这些水道被指定为“间接接触水体”和“本地水生生物水体”，其水质基本上只需符合适用的出水标准。换言之，当稀释水量很少或根本没有时，其水质可以仅仅等于出水水质。这就是这些水道的独特之处。

由于这种独特的自然状态，这些水道不能满足“通用”水体的水质要求，对于通用水体，IPCB采用了相当严格的水质标准。这类通用水体是供直接接触（游泳）以及钓鱼和划船运动用的。对于该区的主要水道，不推荐也不能作为直接接触使用，同时，这些水道的商业运输量高达2百万吨/月，直接接触是根本不可能的。换言之，任何个人与这种水体接触，或是纯属意外，或是出于谋杀。

由于IPCB对这些水道的特殊规定，这些水道的繁重的商业运输任务，只有个别人偶然与这种水体接触，以及暴雨期间常有未经氯化的废水排入水道等等原因，因而不能以直接接触为理由而要求对其进行消毒处理。

对美国环境保护局二级处理条例的修改意见

美国环境保护局（USEPA）1975年8月15日的环境报告中发表了对其二级处理要求的修改意见。修改意见将取消从前对二级处理出水中粪便大肠菌类的限制[联邦法典第40题，133篇，102节（c），40CFR，Part133，Section133.102(c)]，因而也就取

消了这类出水排放前的消毒要求。

这项修改意见影响很广，因为美国环保局不再经由其NPDES批准系统制定消毒要求。

USEPA建议取消出水消毒要求的理由引述如下^[2]：

1. “已有证据说明，生活污水氯化所形成余氯和某些含氯化合物在低浓度下对水生生物就是有毒的。”

2. “最近已经证明，氯化可能在二级处理出水中生成致癌化合物。”

3. “强制性消毒要求对废水处理费用和能源要求同样具有很大影响。考虑到大多数消毒剂制造时所需要的能量，即使按目前要求的水平消毒能耗也是巨大的。”

显然，USEPA的这份最新文件很适合二级处理出水的氯化，确实，USEPA的许多观点反应了六十年代各种政府机构提议进行消毒时一些科学家和卫生工程师所持的观点。这份文件还得到许多州和地方卫生机构的有力支持，包括蒙拿大、科罗拉多、俄克拉荷马、北达科他和纽约州的卫生机构，以及一些卫生管区，包括芝加哥都市卫生区。氯胺对水生物的毒性，氯化的费用，以及制造氯时的高能耗并不是新概念，但最近证实，出水氯化过程中生成可能致癌的含卤有机化合物，并且饮用水给水中已发现这种化合物，这使反对氯化的证据又增加了新的内容。

以上由 USEPA 阐明并由许多州卫生部门所赞同的反对氯化的全部理由，使人怀疑伊利诺斯州继续要求芝加哥都市卫生区对其主要处理厂的二级处理出水进行氯化是否明智。如前所述，IPCB不打算把这些处理厂出水所排入的水道作为直接接触水体。USEPA曾宣称：

“在没有直接的公共卫生利益（即人类接触的可能性甚微）的地方，因废水消毒要求而广泛使用氯，存在着潜在的问题。”另外，“由于对废水消毒提出过高，有时是不必要的要求，使得伴随废水用氯消毒所产生的某些问题扩大化了。”^[3]

这些说明显然非常适用于芝加哥地区的主要处理厂和人工水道，并且给下述论点增加了说服力，即对于很少与人接触而且不影响公共卫生的水体（芝加哥地区就是这种情况），进行氯化处理是不恰当的。

总之，USEPA 最近的这份文件把确定消毒要求的责任交给了州有关机构，并要求它们研究它们的消毒要求。至少，USEPA 最近的这份文件将要求伊利诺斯州环保局和污染控制委员会重新仔细评价它们提出的消毒要求。

氯胺化合物的毒性

氯（不论是氯气、次氯酸钠、二氧化氯还是其它形式）投入二级处理出水后，它很快与氨反应生成氯胺，如一氯胺和二氯胺。氯胺有杀菌性，但比游离氯低。由于一氯胺分解速度比游离氯慢得多，故常用来防止给水管线中的二次污染。废水中的余氯为1~10毫克/升。废水被地表水稀释以后，其中的余氯基本起不到杀菌作用。

因为芝加哥地区主要水系中的稀释水量很小，所以在出水排放口下游相当远的水道中仍维持有一定的余氯水平。例如，图1-2提供了北岸运河在北方污水处理厂排水口及其下游的余氯数据。图1-2清楚地表明，北岸运河中的余氯含量高达0.74毫克/升，直到欧文公园路仍有余氯。斯诺埃英克^[4]等人最近的深入研究表明，公共污水处理厂（POWTP）排入伊利诺斯州水域的余氯为1.05~5.17毫克/升。有关数据摘录于表1-1。

游离氯和化合氯（氯胺中的氯）的浓度低至0.002毫克/升时，对鱼和其它水生物仍有毒^[5,6]。密执安州电厂排放的冷凝器水^[7]和电厂脱氯排水中的氯就曾毒死过鱼^[8]。

如前所论，在处理厂的排水中，所有的氯很快就变成氯胺。充分的科学证据说明^[9,10,11,12]，在平均水质条件下，氯胺态的氯在0.05~1.2毫克/升时即对水生生物有毒。事实上，氯胺态氯和游离氯的毒性显然是相等的——如果不是更强的话。

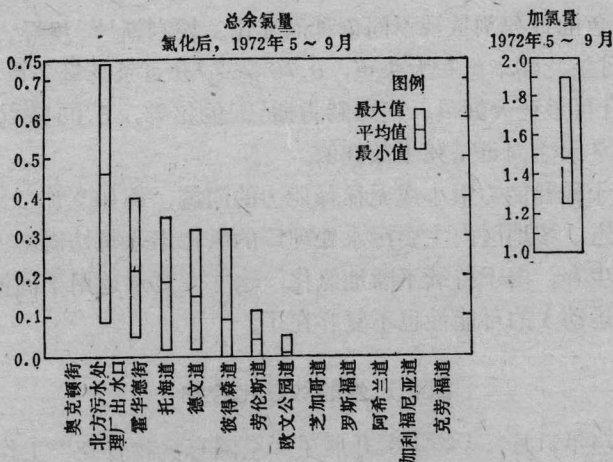


图 1-2 加氯量及芝加哥河系的总余氯量
(最大值、平均值、最小值, 毫克/升)

剩余氯及受纳河流的数据

(根据弗农·斯诺英克等人的资料整理)

表 1-1

污水处理厂	分析日期 (1973)	总余氯量 (游离氯, 一氯胺, 二氯胺) (毫克/升)	处理厂日 平均流量 (百万加仑/日)	受纳 河 流	10年7天的 河流最小 流量 (英尺 ³ /秒)
厄巴纳—香潘	4/5	1.80(0.05, 1.15, 0.10)	5	铜 治	0
兰图尔(东)	6/26	3.44(0.08, 2.81, 0.55)	3.2	大 溪	0
兰图尔(西北)	6/26	2.00(0.00, 1.55, 0.45)	0.3	桑加门渠	0
丹维尔②	4/12 6/26	5.17(0.15, 2.75, 2.27) 4.80(0.35, 3.60, 0.85)	9.5	弗米玲河	22.0
帕里斯(北)①	4/16	3.85(—, —, —)	—	休 格 溪	0
坎卡基	4/17	2.12(0.00, 1.44, 0.68)	7	坎卡基河	426
布雷德利	4/17	3.15(0.05, 2.70, 0.40)	2.2	坎卡基河	431
波旁内斯②	4/17	1.05(0.00, 1.05, 0.00)	0.7	坎卡基河	433
皮金(2号)	4/18	1.45(0.00, 1.33, 0.15)	0.3	利 克 溪	0
大皮奥里亚	6/25	1.20(0.00, 1.19, 0.01)	30	伊 利 诺 河	2966

- ① 由于排水口难以接近, 样品取自出水管入孔。
② 由于排水口难以接近, 样品取自氯接触池出水。

对鱼的致死剂量视不同鱼种而变化。埃利斯^[11]报导, 0.4毫克/升可杀死翻车鱼和大头鱼, 0.76 毫克/升可杀死柳条鱼, 1.2 毫克/升可杀死大鲤鱼。根据默肯斯^[12]的报导, 0.08 毫克/升的余氯在 7 天之内可杀死半数虹鳟。

对于稀释能力很小或无稀释能力的河流, 例如芝加哥地区的主要水道, 该地区内主要污水处理厂的氯化出水将妨碍绝大部分鱼类的生存。由于持续不断地氯化, 这些主要水道用于间接接触(钓鱼运动)的可能性也不复存在了。

氯化产生的致癌化合物

1974年11月, USEPA 开展了“全国有机物普查”工作, 以估价有机物在全国饮用水中的分布情况。检验了79个城市给水中存在的少量有机化学物质。“全国有机物普查”是在 USEPA 研究了辛辛那提、俄亥俄和新奥尔良、路易斯安那的饮用水, 发现其中含有若干可疑的致癌物质以后开始的。普查目的是通过测定饮用水中某些有机化合物的浓度、来源和潜在危险, 从而确定问题的严重程度。

搜集了六种具体化学物质的数据。这些化学物质都属于挥发性有机物, 其中四种是在氯化过程中形成的。这六种化学物质为氯仿, 溴二氯甲烷, 二溴氯甲烷, 溴仿, 四氯化碳和 1, 2-二氯甲烷; 前四种是由氯化形成的。

数据(环境新闻, 1975年4月18日)表明, 上述79个城市的初步处理水和成品水所含化学物质的浓度几乎在同一范围内。所有这79个城市的给水中都含有一些氯仿。分析过的样品中有半数含有25ppb 及以下的氯仿, 其浓度范围为 0.1~411ppb。

USEPA 的结论还说, 氯化工艺有助于生成所调查的六种挥发性有机物中的四种。例如, 这79个城市的原水分析表明, 30个城市没有这六种化学物质, 另外49个城市的浓度很低。然而, 分析处理后的水则发现, 每个城市都含有一种以上的这六种化学物质。

上面讨论的“全国有机物普查”是前述环保局报告的一部分依据，在这份报告中，环保局作为取消消毒要求的一个理由引证了这一事实：“最近已经证明，氯化可在水中形成致癌的化合物”。

关于氯化中形成致癌物质的这种“新”资料，使废水出水氯化的必要性和合理性面临着严重的危机。一种为保护公共卫生而设计的工艺，事实上却带来了公共卫生的问题，它不仅不能保护饮用水源反而会污染它们，这似乎是莫大的讽刺。虽然逐个鉴别这些化合物是新近完成的工作，但这些化合物的存在或关于其存在的知识却不是什么新东西。早在1932年1月，氯研究所的研究工程师恩斯陆^[13]就宣称：

“有充分的试验证据说明，与污水出水中所含化合物类似的许多有机化合物，其氯化后的最终产物与原来的物质性质截然不同。这种反应按其性质可归为氧化现象，它同时也可算作一种‘氯化’效应，反应结果产生含氯化合物，这与氧化的最终产物不同。许多迹象表明，这种氯化后的有机产物大多不能为生物所消化，而原来的物质则可做为这些生物的食物。不仅如此，即使在这种氯化产物高度稀释的条件下，它们对引入的生物仍有毒害的作用。”

出水氯化所致病毒的减少

有些人可能坚持认为，为了防止人类感染水传播的病毒，出水氯化仍然是需要的。然而，他们忽略了，已有大量证据说明，同去除病毒的目的相比，二级处理出水氯化所去除的病毒量是不够的。

二级处理出水中的悬浮物和浊度为病毒粒子提供了机械的保护，使其免于氯的灭活作用^[14]。文献[15,16,17,18,19]还清楚地表明，氯加入二级处理出水后其主要形式为氯胺，它对病毒几乎没有灭活作用。

因此，结论很明确，由于浊度对病毒的保护作用和氯胺杀灭

病毒的性能相当低，因而二级处理出水氯化对于减少病毒作用很小，或根本不起作用。所以，没有理由认为氯化可以减少病毒。

水传播的疾病

自 1854 年伦敦的约翰·斯诺^[20]发现流行病学和 1885 年芝加哥的流行性疾病^[21]以来，在生产和输配从细菌学角度来看是安全的饮用水方面取得了很大进展。对美国的公共给水而言，情况正是如此。伦敦和芝加哥的流行性疾病是由于市民们饮用了“未经处理的”污水^[20,21]。这种情况示于图 1-3，在 1885 年芝加哥的流行性疾病期间，“未经处理的”污水就在饮用水取水口(木笼)附近排出。1900~1922 年间^[21,22]，MSDGC 主持的卫生和航运运河及卡卢麦特——赛哥运河的修建和开航，使这种情况得到了改正，详见图 1-4。

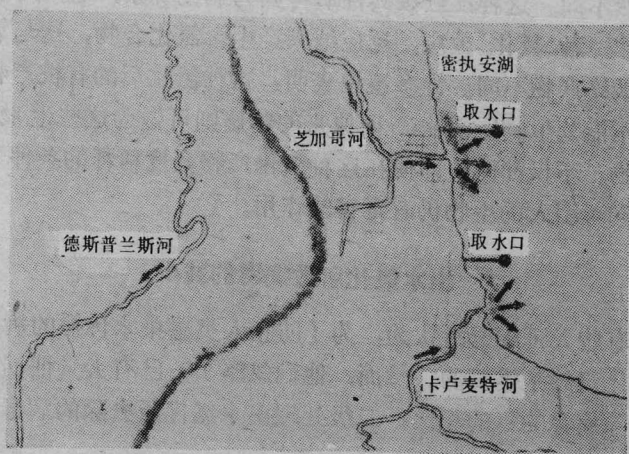


图 1-3 运河建造和芝加哥河系倒流以前的芝加哥水道 (1885)

由于缺少我们目前已有的这种高级水处理技术，芝加哥河流唯一的、最重要的方面仍然是把饮用水水源与“未经处理的”污水污染源隔离开来。其重要性是明显的，而且有事实根据。自从芝加哥河倒流以来，每次经证明是或怀疑是水传疾病的蔓延，



图 1-4 运河建造和芝加哥河系倒流以后的芝加哥水道
(1900~1907)

都有一共同的特点，这就是，所有患者都饮用了直接被“未经处理的”污水污染的水。在克拉克等人对报导的传染性肝炎蔓延所做的评述中，清楚地记载了这种共同特点^[23]。克拉克以表格形式摘录的数据列于表 1-2。伊莱亚森等人对水传播的疾病蔓延所进行的类似评述中，也证实了这种粪便直接污染的共同特点^[24]。这里应当说明，克拉克所作的评述包括1955~1956年印度新德里的流行病。值得注意的是，丹尼斯在他独立完成的一份报告中，针对新德里事件作了以下说明：

“1955年11月14~15日，原水中可能含有百分之五十的纳拉 (Nallah) 污水。”^[25]

1900年芝加哥河倒流以后不久，即在1908年9月，芝加哥联合货栈 (Union Stockyard) 和运输公司 (Transit Co.) 承接了巴布利河 (Bubbly Creek) 水处理厂^[26]，至此，在寻找从细菌学方面看是安全的饮用水的途径上，又跨过了一个新的里程碑。这个厂的原水来自巴布利河，其上游 39 号街和赫尔斯斯特德 (Halsted) 街处有一条 20英尺宽的下水道，因而它是一条名副其实的

水传播的传染性肝炎（根据N·A·克拉克和S·L·张的报导）表 1-2

年度	地 方	总 病 数 例	给水污染情况	水处理 情 况	污 染 证 据
1944	宾夕法尼亚州费城附近少年营	350	管井被75英尺以外的渗井污染	无	细菌；病毒物质
1945	宾州太德河上游一个小镇	52	取水口处河水受污水污染	市政处理	流行病
1952	宾州山区农业区	22①	管井被50英尺以外的渗井污染	无	细 菌
1952	田纳西州夏令营	102	下水道破裂，污水污染泉水	氯化	细菌；染色示踪
1956	阿拉斯加州北极内的两个村庄	21	许多自然水源被粪便污染	无	大多数试样中有大肠菌
1956	肯塔基州戴维斯郡	18	井被来自化粪池的污水污染	无	大多数试样中有大肠菌
1940	法国巴黎德军营地	84	下水道破坏，污水污染配水系统	市政处理	流行病
1945	瑞典萨纳托瑞姆	173	水道被脏水污染	无	细 菌
1944 ~45	瑞典北部山区旅馆	34	污水污染湖水	不完善	细 菌
1945	意大利美军营地	100	井水被粪便污染	无	细 菌
1946	德国城市的美军营地	31	原水被取水口附近的污水污染	市政处理	细 菌
1947	德国两个美军军械单位	26	欲作工业用的河水受污染	无	细 菌
1947 ~48	德国柏林美军营地	52	配水系统被污水污染	市政处理	细 菌
1950	香港英军营地	81	处理后的水被污水污染	市政处理	流行病
1955 ~56	印度，新德里	30000~50000	水源中有大量粪便	市政处理	水需要大量Cl ⁻ 离子，Cl ₂ 和明矾
1956 ~57	瑞典卡尔马县一工厂	46	井水被50英尺以内的污水污染	无	细 菌
1958	澳大利亚学生野餐地	6	河水被污水污染	无	细 菌

① 其中9例是井水造成的。