



基于表面修饰及孔结构调控的 活性炭饮用水处理强化技术

Strengthening Technology For Drinking Water Purification
Based On Surface Modification And
Pore Structure Regulation Of Activated Carbons

公绪金 著

中国建筑工业出版社

基于表面修饰及孔结构调控的 活性炭饮用水处理强化技术

Strengthening Technology For Drinking Water Purification Based On Surface Modification
And Pore Structure Regulation Of Activated Carbons

公绪金 著

中国建筑工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

基于表面修饰及孔结构调控的活性炭饮用水处理强化技术/
公绪金著. —北京: 中国建筑工业出版社, 2019.5
ISBN 978-7-112-23520-9

I. ①基… II. ①公… III. ①活性炭-饮用水-水处理
IV. ①TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 053612 号

责任编辑: 李笑然 王砾瑶

责任设计: 李志立

责任校对: 芦欣甜

基于表面修饰及孔结构调控的活性炭饮用水处理强化技术

公绪金 著

*

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京海淀三里河路 9 号)

各地新华书店、建筑书店经销

北京科地亚盟排版公司制版

北京建筑工业出版社印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 14½ 字数: 357 千字

2019 年 6 月第一版 2019 年 6 月第一次印刷

定价: 46.00 元

ISBN 978-7-112-23520-9

(33802)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

前 言

随着饮用水水源污染日益严重及水质标准的不断提高,饮用水深度处理技术受到广泛关注。其中,以生物增强活性炭(Bio-enhanced Activated Carbon-BEAC)技术为核心的饮用水深度处理工艺,将活性炭吸附和优势功能菌生物降解作用相结合,实现对水中复杂有机污染物有效去除的同时,可促进活性炭表面吸附点位的生物再生,有效延长活性炭的使用寿命;逐渐成为一种经济、高效、稳定的饮用水深度处理技术。

活性炭吸附、优势功能菌生物降解以及两者之间协同作用是 BEAC 工艺去除水中溶解性污染物的主导机理,吸附与生物降解协同效能的强化是保障 BEAC 工艺高效稳定运行的核心与关键所在。目前,强化吸附和生物降解协同效能的关键途径包括:(1)构建具有高效降解溶解性有机污染物的优势功能菌群,其相关基础及应用研究已较为深入,通过该途径进一步提高 BEAC 工艺效能则受限于作为功能菌载体的活性炭特性的限制。(2)合理调控活性炭表面微环境,定向裁制可保障 BEAC 工艺高效稳定运行的高效净水炭,同步提高活性炭吸附容量、生物降解效能及其协同作用。

因此,生物增强与活性炭性能调控的联合应用是进一步强化 BEAC 工艺效能的核心。但受到产业化现状的影响,目前我国城镇供水厂普遍采用的活性炭以微孔型吸附炭为主。以微孔型炭构建的 BEAC 工艺中生物降解与吸附的协同促进效能有限,影响了净水效能及炭寿命。尽管国内外研究者对微孔型活性炭的表面物化改性进行了大量而长期的研究,但相关成果多集中于对活性炭物化吸附效能的提升。因此,合理调控净水用活性炭的孔结构,为 BEAC 工艺提供更加高效的新材料,对有效提高工艺效能、降低运行成本、保障饮用水安全具有重要的推动意义和应用价值。但目前,基于调控活性炭表面微环境强化吸附与生物降解协同效能的研究尚属空白,活性炭孔结构分布调控对吸附、生物降解及两者之间的协同作用的影响机制尚不清晰,需要开展深入的研究。

本书作者在开展国家自然科学基金项目和“十二五”国家水体污染控制与治理科技重大专项的研究过程中发现:通过活性炭原位改性技术合理调控活性炭的孔结构,优化活性炭表面微环境,对于增强 BEAC 工艺的吸附效能、优势菌群表面固定化及生物降解效能、吸附点位生物再生作用有着积极的影响。基于此,本书开展了“基于孔结构调控强化生物增强活性炭吸附与生物降解效能研究”。研究以活性炭孔结构分布的调控为出发点,构建 BEAC 工艺研究体系,通过小试与中试研究方式,旨在明确活性炭孔结构调控对活性炭吸附效能、优势功能菌固定化特性及生物降解效能的影响;揭示活性炭吸附与优势功能菌生物降解协同作用的机理及关键影响因素;构建吸附与生物降解协同效能的量化体系与量化方法。相关研究成果将为我国供水行业以活性炭为核心的饮用水深度处理工艺提供新材料、新的理论基础和运行调控关键技术支撑。

全书共分为 5 章,包括活性炭饮用水处理技术概论、煤质净水炭吸附及生物增强特性原位同步调控、生物增强活性炭工艺吸附与生物降解协同效能量化、基于穿透曲线和性能指标变化特性的炭寿命评价和高效生物增强炭选用指标体系及评价方法。

特别感谢国家自然科学基金项目“基于孔结构调控强化生物增强活性炭吸附与生物降解协同效能的机理研究”(项目号: 51708162)、黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划“基于孔结构定向裁制强化生物增强活性炭效能的机理研究”(项目号: UNPY-SCT-2018131), 以及“十二五”水体污染控制与治理科技重大专项“净水厂用高效活性炭制备产业化: 适宜生物强化的活性炭”(项目号: 2011ZX07415-001)对本书的资助。

本书由公绪金执笔撰写全文书稿, 李煜姝(哈尔滨医科大学附属第一医院)和董玉奇(哈尔滨商业大学)负责全书的研究数据整理及文字校订工作。参与本书内容试验研究的有胡金华(郑州市规划勘测设计研究院)、姚鹏(中铁第四勘察设计院集团有限公司)、秦雯(广东工业大学)、张多英(黑龙江大学)、范文飙(哈尔滨市供水集团)和张欣然(中山大学)等。感谢哈尔滨工业大学李伟光教授和山西新华化工有限责任公司为本书提供的研究条件和技术支持。

本书作者在以活性炭为核心的饮用水深度处理技术研究领域开展了一定的基础及应用性研究, 在推动饮用水深度处理技术优化方面虽然尽了很多努力, 但仍赶不上净水科技发展的步伐, 书中必然存在不足之处, 敬请同行、读者和专家批评指正。

符号及参数缩略表

序号	符号/参数	全称或释义	单位
1	BEAC	生物增强活性炭深度处理工艺 Bio-enhanced Activated Carbon	
2	BAC	生物活性炭工艺 Biological Activated Carbon	
3	POPs	持久性污染物 Persistent Organic Pollutants	
4	EDCs	内分泌干扰物 Endocrine Disrupting Chemicals	
5	RSST	RSSCT 快速吸附柱试验 Rapid Small-Scale Column Tests	
6	NOM	天然有机物 Natural Organic Matters	
7	V_{IN}	碘吸附值	mg/g
8	V_{MB}	亚甲蓝吸附值	mg/g
9	V_{HA}	腐殖酸吸附值	mg/g
10	S_{BET}	比表面积	m^2/g
11	V_{total}	总孔容积	cm^3/g
12	V_{micro}	微孔容积	cm^3/g
13	V_{mes}	中孔容积	cm^3/g
14	V_{mar}	大孔容积	cm^3/g
15	SFC	神府煤	
16	DTC	大同煤	
17	PS	净水厂常用原煤破碎炭编号	
18	ZJ15	净水厂常用柱状活性炭编号	
19	HITLi 7 ^T	哈尔滨不动细菌 <i>Acinetobacter Harbinensis</i> sp., HITLi 7 ^T	
20	GY-1/2/3/4	活性炭孔结构调控改进工艺编号	
21	C-GY-1/2/3	经孔结构调控的煤质活性炭样品编号	
22	XHIT	XHIT 型活性炭	
23	GAC 柱	活性炭吸附过滤柱	
24	ΔDO_{DOC}	降解 DOC 所消耗 DO 理论量: $2.66mg\ O_2/mg \cdot DOC \times \Delta DOC$	mgO_2/L
25	ΔDO_N	降解 NH_4^+-N 所消耗 DO 理论量 $\Delta DO_N = 4.33mg\ O_2/mg \cdot NH_4^+-N \times \Delta NH_4^+-N$	mgO_2/L
26	ΔDO_{CS}	GAC 体系内活性炭吸附作用产生 DO 消耗量 $\Delta DO_{CS} = DO_{A1} - DO_{A2}$	mgO_2/L
27	$\Delta DO_{理论}$	BEAC 柱合计消耗 DO 理论量 $\Delta DO_{理论} (mgO_2/L) = \Delta DO_{DOC} + \Delta DO_N + \Delta DO_{CS}$	mgO_2/L
28	PADO	DO 利用效率 $PADO = 100 \times (\Delta DO_{DOC} + \Delta DO_N) / \Delta DO_{实际}$	%
29	C-XHIT	XHIT 型活性炭构建的 BAC 小试工艺	
30	C-PS	原煤破碎炭 PS 构建的 BAC 小试工艺	
31	C-ZJ15	柱状活性炭 ZJ15 构建的 BAC 小试工艺	
32	B-XHIT	XHIT 型活性炭构建的 BEAC 小试工艺	
33	B-PS	原煤破碎炭 PS 构建的 BEAC 小试工艺	

续表

序号	符号/参数	全称或释义	单位
34	B-ZJ15	柱状活性炭 ZJ15 构建的 BEAC 小试工艺	
35	KBV	通水倍数	$\text{m}^3 \cdot \text{水} / \text{kg} \cdot \text{炭}$
36	QC	以 COD_{Mn} 表征的有机污染物累积去除量	$\text{mg} \cdot \text{COD}_{\text{Mn}} / \text{kg} \cdot \text{炭}$
37	$\text{QC}_{\text{C-XHIT}}$	C-XHIT 体系的 COD_{Mn} 累积去除量	$\text{mg} \cdot \text{COD}_{\text{Mn}} / \text{kg} \cdot \text{炭}$
38	$\text{QC}_{\text{R-XHIT}}$	RSSCT 体系的 COD_{Mn} 累积吸附量	$\text{mg} \cdot \text{COD}_{\text{Mn}} / \text{kg} \cdot \text{炭}$
39	$\Delta \text{QC}_{\text{XHIT}}$	$\text{QC}_{\text{B-XHIT}} - \text{QC}_{\text{C-XHIT}}$	$\text{mg} \cdot \text{COD}_{\text{Mn}} / \text{kg} \cdot \text{炭}$
40	$\pi_{\text{B-1}}$	$\Delta \text{RQC}_{\text{B-XHIT}} / \Delta \text{RQC}_{\text{B-PS}}$	
41	$\pi_{\text{B-2}}$	$\Delta \text{RQC}_{\text{B-XHIT}} / \Delta \text{RQC}_{\text{B-ZJ15}}$	
42	$\text{COD}_{\text{C-}i}$	BAC 体系出水 COD_{Mn} 均值, i 为浓度值	mg / L
43	$\text{COD}_{\text{B-}i}$	BEAC 体系出水 COD_{Mn} 均值, i 为浓度值	mg / L
44	$\text{COD}_{\text{C/B-}i}$	$\text{COD}_{\text{C-}i}$ 或 $\text{COD}_{\text{B-}i}$	mg / L
45	$\text{KBV}_{\text{C-}i}$	BAC 体系达到 $\text{COD}_{\text{C-}i}$ 时的通水倍数	$\text{m}^3 \cdot \text{水} / \text{kg} \cdot \text{炭}$
46	$\text{KBV}_{\text{B-}i}$	BEAC 体系达到 $\text{COD}_{\text{B-}i}$ 时的通水倍数	$\text{m}^3 \cdot \text{水} / \text{kg} \cdot \text{炭}$
47	$\text{KBV}_{\text{C/B-}i}$	$\text{KBV}_{\text{C-}i}$ 或 $\text{KBV}_{\text{B-}i}$	$\text{mg} \cdot \text{COD}_{\text{Mn}} / \text{kg} \cdot \text{炭}$
48	$2^{\text{st}}\text{-KBV}_{\text{C-3.0}}$	BAC 体系再次达到 $\text{COD}_{\text{C-3.0}}$ 时的通水倍数	$\text{m}^3 \cdot \text{水} / \text{kg} \cdot \text{炭}$
49	$2^{\text{st}}\text{-KBV}_{\text{B-3.0}}$	BEAC 体系再次达到 $\text{COD}_{\text{B-3.0}}$ 时的通水倍数	$\text{m}^3 \cdot \text{水} / \text{kg} \cdot \text{炭}$
50	$2^{\text{st}}\text{-QC}_{\text{C-3.0}}$	BAC 体系再次达到 $\text{COD}_{\text{C-3.0}}$ 时的 QC 值	$\text{mg} \cdot \text{COD}_{\text{Mn}} / \text{kg} \cdot \text{炭}$
51	$2^{\text{st}}\text{-QC}_{\text{B-3.0}}$	BEAC 体系再次达到 $\text{COD}_{\text{B-3.0}}$ 时的 QC 值	$\text{mg} \cdot \text{COD}_{\text{Mn}} / \text{kg} \cdot \text{炭}$
52	$\text{QC}_{\text{C/B-}i}$	$\text{QC}_{\text{C-}i}$ 或 $\text{QC}_{\text{B-}i}$	$\text{mg} \cdot \text{COD}_{\text{Mn}} / \text{kg} \cdot \text{炭}$
53	P_{VTN}	碘吸附值单位贡献值	$\text{mg} \cdot \text{COD}_{\text{Mn}} / \text{mg} \cdot V_{\text{IN}}$
54	P_{VMB}	亚甲基蓝吸附值单位贡献值	$\text{mg} \cdot \text{COD}_{\text{Mn}} / \text{mg} \cdot V_{\text{MB}}$
55	P_{VHA}	腐殖酸吸附值单位贡献值	$\text{mg} \cdot \text{COD}_{\text{Mn}} / \text{mg} \cdot V_{\text{HA}}$
56	EBR	附性能指标再生效率 Efficiencies of Bio-regeneration	%
57	EBR_{VTN}	$100 \times (V_{\text{IN}}^{\text{B-XHIT}} - V_{\text{IN}}^{\text{C-XHIT}}) / V_{\text{IN}}^{\text{C-XHIT}}$	%
58	EBR_{VMB}	$100 \times (V_{\text{MB}}^{\text{B-XHIT}} - V_{\text{MB}}^{\text{C-XHIT}}) / V_{\text{MB}}^{\text{C-XHIT}}$	%
59	EBR_{VHA}	$100 \times (V_{\text{HA}}^{\text{B-XHIT}} - V_{\text{HA}}^{\text{C-XHIT}}) / V_{\text{HA}}^{\text{C-XHIT}}$	%
60	SUVA_{λ}	水中微量有机污染物的特征紫外吸光度 Specific UV Absorption	$\text{m}^{-1} / (\text{mg} \cdot \text{DOC} / \text{L})$
61	SUVA_{254}	特征紫外吸光度: $100 \times \text{UV}_{254} / \text{DOC}$	$\text{m}^{-1} / (\text{mg} \cdot \text{DOC} / \text{L})$
62	UV_{254}	紫外波长为 λ (254nm) 处紫外吸光度值	cm^{-1}
63	MST	基于生物增强工艺的理想模式炭	
64	QS	样本炭的标准化评分 Quantitative Score; $\text{QS} = \sum_{i=1}^{i=n} \text{QS}_i = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{V_i}{V_{i\text{-MST}}}$	无量纲单位
65	QS_i	每项性能指标对应的标准化评分	无量纲单位
66	$V_{i\text{-MST}}$	理想模式炭 MST 的性能指标值	
67	V_i	V_i 表示序号为 i 的性能指标值	
68	C-DBPs	不含氮的消毒副产物	
69	N-DBPs	含氮消毒副产物	

目 录

第 1 章 活性炭饮用水处理技术概论	1
1.1 我国水资源及水质净化现状	1
1.1.1 我国水资源水质状况	1
1.1.2 我国饮用水水质标准发展历程	2
1.1.3 我国城镇饮用水处理技术发展现状	4
1.2 以活性炭为核心的饮用水深度处理技术	6
1.2.1 活性炭微晶结构特性	6
1.2.2 活性炭吸附技术	7
1.2.3 臭氧—生物活性炭技术	9
1.2.4 生物增强活性炭技术	11
1.2.5 活性炭净水效能评价指标	14
1.3 活性炭材料孔结构调控技术研究进展	16
1.3.1 活性炭制备的关键过程	17
1.3.2 配煤法调控活性炭孔结构及吸附性能的主要机理	18
1.3.3 优化炭化/活化工艺调控孔结构研究进展	19
1.4 基于炭表面改性强化吸附效能的研究进展	22
1.4.1 基于表面改性的调控技术研究进展	22
1.4.2 活性炭吸附重金属机理	24
1.4.3 基于表面改性强化 Cr(VI) 吸附性能研究进展	25
1.4.4 基于表面改性强化砷离子吸附性能研究进展	27
第 2 章 煤质净水炭吸附及生物增强特性原位同步调控	31
2.1 煤质净水炭孔结构调控原则	31
2.1.1 微孔型净水炭面临的主要问题	31
2.1.2 高效净水活性炭孔结构调控目标参数的确定	33
2.2 净水高效煤质活性炭性能原位同步调控	37
2.2.1 基于炭素前体物复配强化性能指标探索	37
2.2.2 煤质净水炭孔结构原位同步调控技术路线	42
2.3 原位调控对煤质炭孔结构分布特性的影响	44
2.3.1 原位调控对比表面积与孔容积的影响	44
2.3.2 原位调控对中/微孔发育程度的影响	48
2.4 原位调控对煤质净化炭表面物化特性的影响	50
2.4.1 基本物理性状变化特性	50
2.4.2 炭表面有机官能团变化特征	51
2.5 孔结构调控对活性炭吸附性能指标的影响	52

2.5.1	中小分子量物质的吸附性能表征	52
2.5.2	大分子天然有机物吸附性能表征	54
2.6	孔结构调控对重/类金属离子吸附容量的影响	60
2.6.1	孔结构调控对 As 离子吸附效能的影响	60
2.6.2	氨氮离子吸附效能	64
2.7	原位调控净水炭的复合功能菌生物增强特性	66
2.7.1	复合功能菌群固定化及增殖效能	66
2.7.2	孔结构调控对固定化菌群生物降解活性的影响	69
2.8	适宜生物增强的高效活性炭选择及特性表征	72
第3章	生物增强活性炭工艺吸附与生物降解协同效能量化	76
3.1	小试试验装置及水源水质特性	76
3.1.1	小试试验装置	76
3.1.2	水源水水质特性表征	78
3.2	微量有机污染物控制效能	80
3.2.1	BAC 工艺微量有机污染物控制效能	80
3.2.2	BEAC 工艺微量有机污染物控制效能	81
3.3	芳香类有机污染物去除效能	83
3.3.1	BAC 工艺有机污染物去除效能	83
3.3.2	BEAC 工艺有机污染物去除效能	84
3.4	出水 3D-EEM 和 GC-MS 表征	85
3.4.1	BAC 工艺 3D-EEM 和 GC-MS 表征	85
3.4.2	BEAC 工艺 3D-EEM 和 GC-MS 表征	87
3.5	氨氮吸附效能	89
3.6	生物降解与吸附协同效能量化方法构建	92
3.6.1	XHIT 型炭微量污染物累积去除量	92
3.6.2	基于 RSSCT 的微量污染物累积吸附量估算	94
3.6.3	污染物累积去除量与累积吸附量相关性	97
3.6.4	吸附与生物降解协同效能量化	99
3.7	生物相特性与吸附/生物降解协同效能的相关性	101
3.7.1	炭表面生物相表征方法	101
3.7.2	功能菌菌量及活性的相关性分析	103
3.7.3	功能菌菌群变化特性	107
3.7.4	DO 利用效能与炭表面生物增强效能的相关性	109
第4章	基于穿透曲线和性能指标变化特性的炭寿命评价	114
4.1	常用活性炭性能评价指标及炭寿命评价方法	114
4.1.1	生物增强活性炭生物相变化特性表征方法	114
4.1.2	生物增强炭使用寿命量化评价方法	115
4.1.3	饱和活性炭再生效能评价方法	116
4.2	基于净水效能的 XHIT 使用寿命研究	118

4.2.1	COD _{Mn} 半数穿透点分析	119
4.2.2	首个水质周期的 COD _{Mn} 穿透点分析	122
4.2.3	XHIT 性炭的使用寿命及净水能力分析	124
4.2.4	XHIT 型炭使用寿命对比评价代表性指标	129
4.3	生物增强对吸附性能指标变化特性的影响	135
4.3.1	首个水质周期内 XHIT 吸附性能指标变化特性	136
4.3.2	功能菌复壮阶段吸附性能指标变化特性	140
4.4	吸附性能指标的单位贡献及原位生物再生	140
4.4.1	C-XHIT 体系吸附性能指标的单位贡献	140
4.4.2	B-XHIT 体系吸附性能指标的单位贡献	142
4.4.3	吸附性能指标原位生物再生效能量化	143
4.4.4	XHIT 与普通炭的 P 值及 EBR 值对比	145
4.4.5	孔结构及机械强度变化特征	147
4.5	基于吸附性能指标的炭寿命量化方法研究	149
4.5.1	腐殖酸吸附值限制值的估算	149
4.5.2	BAC 体系内 XHIT 型炭使用寿命分析	150
4.5.3	BEAC 体系内 XHIT 型炭使用寿命分析	152
4.5.4	评价方法对比及性能指标限制值修正	153
4.6	饱和炭热再生效能及再生炭性能评价	154
4.6.1	饱和炭热再生	154
4.6.2	再生炭性能指标表征	158
4.7	基于中试工艺的净水炭寿命影响因素分析	159
4.7.1	净水效能及 $KBV_{B1.5}/QC_{B1.5}$ 对比	160
4.7.2	DBPs 生成势及 GC-MS 分析	164
4.7.3	两级体系对性能指标单位贡献值的影响	167
4.7.4	两级体系生物量及活性对比	167
4.8	臭氧氧化对两级 BEAC 效能的影响	169
4.8.1	对 QC 及 QUV_{254} 的影响	169
4.8.2	对吸附性能指标的单位贡献的影响	172
4.8.3	对生物量及生物活性的影响	173
4.9	O ₃ -BEAC 工艺稳定期 106 项水质指标	174
第 5 章	高效生物增强炭选用指标体系及评价方法	179
5.1	吸附用活性炭常用评价指标	179
5.2	基于生物增强工艺的活性炭综合评价指标体系构建	180
5.2.1	活性炭基础性能指标的确定	181
5.2.2	活性炭样本的选取及基础性能指标的表征	182
5.2.3	理想模式炭的性能指标确定	183
5.2.4	活性炭样品性能指标的标准化评分	184
5.2.5	活性炭基础性能指标的权重分配	185

5.2.6	活性炭性能指标的加权综合评分	186
5.2.7	加权综合 <i>CQI</i> 评价指标体系的合理性分析	188
5.3	加权综合 <i>CQI</i> 评价指标体系的应用与完善	190
5.4	XHIT 型炭净水经济性指标分析	192
5.4.1	依据最大可处理水量的经济性指标核算	192
5.4.2	依据污染物去除总量的经济性指标核算	193
5.5	吸附与生物降解协同效能量化评价试验装置	195
附录 A	现行活性炭国家标准	201
附录 B	现行活性炭行业标准	203
附录 C	现行活性炭地方标准	204
参考文献		205

第 1 章 活性炭饮用水处理技术概论

1.1 我国水资源及水质净化现状

1.1.1 我国水资源水质状况

水资源是人类生产生活中不可替代的自然资源，水资源的总量及水质质量影响着人类社会的发展并相互制约。我国水资源总量丰富，位居世界第六位。《2016 年中国水资源公报》显示，全国水资源总量为 32466.4 亿 m³，全年全国总供水量为 6040.2 亿 m³，占全年水资源总量的 18.6%。其中，地表水源占 81.3%，地下水资源占 17.5%。2016 年生活用水总量为 821.6 亿 m³。但我国人均淡水占有量仅为世界平均水平的 25%，属于 21 个贫水和最缺水国家之一。到 2020 年，我国将缺水 300 多亿 m³[1]。《2016 年全国水利发展统计公报》数据显示，2005~2015 年，我国城镇供水管网平均年漏失率都在 15%左右，较高的漏失率也是造成水资源利用效率不足的重要原因。

除水资源人均总量不足和城镇供水管网高漏失率等突出问题外，水环境污染已经成为我国面临的主要环境问题之一，严重影响了饮用水水质安全和水资源的可持续开发利用[2]。持久性污染物（Persistent Organic Pollutants, POPs）和内分泌干扰物（Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs）、药品及个人护理品等水中新兴污染物的出现，进一步加剧了水源水水质的恶化，给饮用水供水安全保障带来了更为严峻的挑战。《2017 年中国生态环境状况公报》（表 1-1 至表 1-3）显示[3]，我国十大流域、重点湖泊水库以及地下水资源均受到不同程度的污染；部分城市河段及地下水资源污染严重；重点湖库的富营养化程度严重[3]。全国主要江河总体呈轻度污染，主要污染指标为化学需氧量、五日生化需氧量、总磷、高锰酸盐指数和氨氮。

2017 年我国主要流域水资源水质状况

表 1-1

流域名称	总体水质质量分布（%）					
	I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类	劣 V 类
长江流域	2.2	44.3	38.0	10.2	3.1	2.2
黄河	1.5	29.2	27.0	16.1	10.2	16.1
珠江	3.0	56.4	27.9	6.1	2.4	4.2
松花江	—	14.8	53.7	25.0	0.9	5.6
淮河	—	6.7	39.4	36.7	8.9	8.3
海河	1.9	20.5	19.3	13	12.4	32.9
辽河	2.8	23.6	22.6	24.5	7.5	18.9
浙闽片河流	2.4	40.8	45.6	7.2	3.2	0.8
西北诸河	12.9	77.4	6.4	1.6	1.6	—
西南诸河	—	79.4	15.9	3.2	—	1.6

生态环境状况公报显示：2017 年全国地表水 1940 个水质断面（点位）中，Ⅰ～Ⅲ类水质断面（点位）1317 个，占 67.9%；Ⅳ、Ⅴ类 462 个，占 23.8%；劣Ⅴ类 161 个；即约 8.3%的地表水源水丧失使用功能。2018 年 5 月的监测数据显示，全国 1894 个地表水国考断面（点位）总体呈轻度污染，Ⅰ类水质断面占 6.9%，Ⅱ类占 36.3%，Ⅲ类占 28.6%，Ⅳ类占 15.7%，Ⅴ类占 6.0%，劣Ⅴ类占 6.5%。主要污染指标为化学需氧量（ COD_{Cr} ），总磷、高锰酸盐指数（ COD_{Mn} ），五日生化需氧量（ BOD_5 ）和氨氮。

2017 年，109 个监测营养状态的湖泊（水库）中，贫营养的 9 个，中营养的 67 个，轻度富营养的 29 个，中度富营养的 4 个。约 30.28%的重点湖泊存在着富营养化；其中，滇池水质为重度污染、中度富营养状态。2018 年 5 月全国地表水水质显示，110 个重要湖泊和水库中，6 个湖泊为重度污染，6 个湖泊为中度污染，20 个湖库为轻度污染，主要污染指标为总磷、 COD_{Cr} 、 COD_{Mn} 、氟化物、pH 和 BOD_5 ；其余湖库水质优良。

2017 年 112 个重要湖泊（水库）水质状况 表 1-2

分类	水质状况（%）				营养化程度（%）		
水质状况	Ⅰ～Ⅲ类	Ⅳ类	Ⅴ类	劣Ⅴ	富营养	中营养	贫营养
比例	62.5	19.6	7.1	10.7	30.28	61.47	8.26

2017 年各流域片区地下水水质综合评价结果详见表 1-3。2017 年原国土资源部对全国 31 个省（区、市）223 个地市级行政区的 5100 个监测点（其中国家级监测点 1000 个）的地下水水质监测结果显示：水质为优良级、良好级、较好级、较差级和极差级的监测点分别占 8.8%、23.1%、1.5%、51.8%和 14.8%。

2017 年各流域片区地下水水质综合评价结果 表 1-3

流域	站点比例（%）			流域	站点比例（%）		
	良好以上	较差	极差		良好以上	较差	极差
松花江	11.2	81.4	7.4	淮河	24.4	67.3	8.2
辽河	8.8	81.0	10.2	长江	14.3	80.0	5.7
海河	31.4	52.8	15.7	内陆河	39.1	47.8	13.0
黄河	26.8	45.7	27.5	全国	24.4	60.9	14.6

水利部门流域地下水水质监测井主要分布于松辽平原、黄淮海平原、山西及西北地区盆地和平原、江汉平原重点区域，监测对象以浅层地下水为主，基本涵盖了地下水开发利用程度较大、污染较严重的地区。2145 个测站地下水质量综合评价结果显示：水质优良的测站比例为 0.9%，良好的测站比例为 23.5%，无较好测站，较差的测站比例为 60.9%，极差的测站比例为 14.6%。地下水主要超标指标为总硬度、锰、铁、溶解性总固体、“三氮”（亚硝酸盐氮、氨氮和硝酸盐氮）、硫酸盐、氟化物、氯化物等，部分地区存在一定程度的重金属和有毒有机物污染。

1.1.2 我国饮用水水质标准发展历程

生活饮用水卫生标准是为确保饮用水供水质量及供水安全，以国家法律形式对饮用水中影响人们健康的各类物理、化学和生物学方面的水质条件的限定。我国饮用水卫生标准的发展大致经历了以下主要阶段（表 1-4）。

水质标准演化历程

表 1-4

年度	标准名称	发布部门	说明
1954	《自来水水质暂行标准》	卫生部	1955 年 6 月起, 北京、天津、上海等 12 个城市开始试行
1956	《饮用水水质标准》(草案)	卫生部、国家建设委员会	浊度、色度、嗅味等 15 项感官性水质指标
1956	《集中式生活饮用水水源选择及水质评价暂行规定》	卫生部	对水源选择、水质评价原则以及水样采集和检验要求进行了规定
1959	《生活饮用水卫生规程》	卫生部、建筑工程部	包括水质指标, 水源选择和水源卫生防护三部分内容, 提出限值的水质指标增至 17 项
1976	《生活饮用水卫生标准》(试行) TJ 20—760	卫生部、国家建设委员会	该标准包括总则、水质标准、水源选择、水源卫生防护和水质检验五部分内容, 提出限值的水质指标增至 23 项
1985	《生活饮用水卫生标准》GB 5749—1985	卫生部	该标准中包括总则、水质标准和卫生要求、水源选择、水源卫生防护和水质检验五部分内容, 提出限值的水质指标增至 35 项
1993	《城市供水行业 2000 年技术进步发展规划》	原建设部	根据对全国 100 多个城市的调查, 制定了供水行业 2000 年水质目标, 共 88 项; 按供水企业不同分成 4 类, 分别提出不同的水质目标和检测要求
1999	《饮用净水水质标准》CJ 94—1999	质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会	2000 年 3 月 1 日实施, 本标准规定了饮用净水的水质标准。本标准适用于以自来水或符合生活饮用水水源水质标准的水为原水, 经深度净化后可直接供给用户饮用的管道供水和灌装水
2001	《生活饮用水卫生规范》	卫生部	规定了生活饮用水及其水源水水质卫生要求。制定了常规检测项目 34 项, 非常规检测项目 62 项, 共 96 项指标; 将浊度指标由 3NTU 提高到 1NTU
2005	《城市供水水质标准》CJ/T 206—2005	原建设部	城镇建设行业标准, 规定了城市公共集中式供水企业、自建设施供水和二次供水单位, 在其供水和管理范围内的供水水质应达到的要求。该标准共有 103 项控制指标, 其中常规检验项目有 42 项, 非常规检验项目有 61 项。对于水源水质和水质检验频率也有相应的规定
2006	《生活饮用水卫生标准》GB 5749—2006	原卫生部、国家标准化管理委员会	2012 年 7 月 1 日全面实施; 主要内容包括范围、规范性引用文件、术语和定义、生活饮用水水质卫生要求、水源水质卫生要求、集中式供水单位卫生要求、二次供水卫生要求、涉水产品卫生要求、水质监测、水质检验十部分内容, 包含水质指标 106 项, 其中常规指标 42 项, 非常规指标 64 项
2015	《水污染防治行动计划》(水十条)	2015 年 2 月, 中央政治局常务委员会会议审议通过。环保部所属环境保护部环境规划院编制	主要指标: 到 2020 年, 七大重点流域水质优良比例总体达到 70% 以上, 地级及以上城市建成区黑臭水体均控制在 10% 以内, 地级及以上城市集中式饮用水水源水质达到或优于Ⅲ类比例总体高于 93%, 全国地下水质量极差的比例控制在 15% 左右, 近岸海域水质优良(一、二类)比例达到 70% 左右。京津冀区域丧失使用功能(劣于Ⅴ类)的水体断面比例下降 15 个百分点左右, 长三角、珠三角区域力争消除丧失使用功能的水体。到 2030 年, 全国七大重点流域水质优良比例总体达到 75% 以上, 城市建成区黑臭水体总体得到消除, 城市集中式饮用水水源水质达到或优于Ⅲ类比例总体为 95% 左右

续表

年度	标准名称	发布部门	说明
2018	《上海市生活饮用水水质标准》 DB 31/T 1091—2018	上海市质量技术监督局	2018年10月1日起正式颁布实施，首个地方性水质标准。在国标GB 5749—2006基础上增加至111项水质指标，新增指标5项，提标40项。其中，浑浊度由不超过1NTU提升至不超过0.5NTU；菌落总数由原指标的100CFU/mL提高到了50CFU/mL；三卤甲烷、卤乙酸等消毒副产物的浓度标准也消减至原来的一半，由1缩至0.5。同时指标的考核范围由原来的出厂水覆盖到了二次供水，第一次明确了二次供水的指标，跟市民日常生活用水关系更加密切

随着社会经济的发展，人们生活水平的提高以及环境污染的日益严重，1985年发布的《生活饮用水卫生标准》已不能满足保障人民群众健康的需要，虽然之间有不少行业标准出现，但是都不属于强制性标准，所以出现了饮用水卫生标准与行业规范不统一的现象。

为保障饮用水供水安全，提高居民饮用水质量，国家卫生部、原建设部、水利部、国土资源部、国家环境保护总局等于2006年12月29日共同颁布了《生活饮用水卫生标准》GB 5749—2006，相比《生活饮用水卫生标准》GB 5749—1985主要变化如下：（1）水质指标由35项增加至106项，新增71项，修订8项；（2）删除了水源选择和水源卫生防护两部分内容；（3）简化了供水部门的水质检测规定；（4）《生活饮用水卫生标准》GB 5749—2006对水中多种微量污染物的控制更加严格，尤其是有机污染物（包括新兴污染物）、重金属离子和消毒副产物；（5）增加了附录A。《生活饮用水卫生标准》GB 5749—2006具有以下三个特点：一是加强了对水质有机物、微生物和水质消毒等方面的要求；二是统一了城镇和农村饮用水卫生标准；三是新标准中水质项目和指标值的选择，充分考虑了我国实际情况，并参考了世界卫生组织的《饮用水水质准则》，以及欧盟、美国、俄罗斯和日本等国饮用水标准。2015年出台的《水污染防治行动计划》（“水十条”）亦明确指出应重点推广饮用水净化技术，加快研发深度处理工艺，促进饮用水安全保障水平持续提升。GB 5749—2006标准和“水十条”的颁布实施对提高饮用水供水安全、保障社会经济的持续发展具有重要的意义，同时也对饮用水处理技术以及净水厂的工艺提升提出了紧迫的任务。2018年6月23日，全国第一部生活饮用水水质地方标准——《上海市生活饮用水水质标准》DB 31/T 1091—2018正式发布，10月1日起正式实施。上海地标在现有国家标准基础上，向国际一流标准看齐，指标新增5项，达到111项，并对原有的40项指标进行了大幅提升。

1.1.3 我国城镇饮用水处理技术发展现状

饮用水处理的方法是根据水源水质和用水对象对水质的要求而确定的。在逐渐认识到饮用水存在水质污染和危害的同时，饮用水净化技术的研究和推广应用逐渐成为社会生活及经济活动的焦点。到18世纪时，通过过滤去除水中颗粒物已成为使水澄清的有效手段，第一个市政水过滤厂于1832年在苏格兰的派斯里投入运行。19世纪末20世纪初，急性水源性疾病，如霍乱、伤寒，带动了过滤技术及加氯消毒厂的发展与普及。20世纪初，饮

用水净化技术基本形成现在被人们普遍称之为“常规处理工艺”的处理方法，即混凝、沉淀或澄清、过滤和消毒。常规处理工艺以去除水中浊度、悬浮物、胶体、色度、微生物等为目的，它对水中有机物尤其是溶解性有机物去除能力有限^[4]。受经济技术水平的影响，常规处理工艺至今仍被世界大多数国家所采用。自 1970 年以后水质科学领域的技术进步和人们对水质健康的日益关注，促进了水处理技术领域的快速发展，尤其是针对重金属、POPs、新型有机污染物的水处理技术得到了较好的发展。为针对不断增加的有机物污染问题，以颗粒活性炭和粉末活性炭为核心的吸附过滤技术逐渐走向成熟。

20 世纪末，随着饮用水卫生标准的不断提高，水处理技术在控制病原微生物、有机污染物、消毒副产物（Disinfection By-products, DBPs）、EDCs、POPs 等方面可靠度不断提升；促进了饮用水深度处理技术的快速发展，为进一步提高供水水质提供了新的技术。其中，颗粒活性炭过滤技术、臭氧—生物活性炭技术（O₃-Biological Activated Carbon, O₃-BAC）、生物增强活性炭技术（Bio-enhanced Activated Carbon, BEAC）、膜处理技术（包括纳滤、微滤、反渗透及电渗析等）、离子交换技术、高级氧化（如高锰酸盐氧化技术、光催化氧化技术等）及生物预处理技术等已成为饮用水深度处理的成熟技术。但各种深度处理技术均存在一定的局限性，表 1-5 所示为常用水处理工艺对水中典型溶解性污染物的去除效果对比。目前我国 90% 以上的城镇净水厂仍普遍采用常规处理工艺，出水水质常不能满足新的 106 项水质标准。因此，针对复杂的水污染现状，开发与水源水质相适应的经济、高效、稳定的饮用水深度处理技术，对于保证饮用水供水安全具有重要的理论意义与应用价值。科学研究和工程实践表明，通过增强常规处理和深度处理工艺的有机结合是实现保障供水水质及供水安全的关键^[4-5]。

水处理工艺对水中典型溶解性污染物的去除效果 表 1-5

处理技术 典型污染物	曝气 分离	混凝/ 沉淀 或气 浮/ 过滤	改性 滤料 过滤	石灰 软化	化学 氧化 与消 毒	膜过滤			离子交换		吸附			生物处理技术	
						纳滤	反渗 透	电解/ 电渗析	阴离 子	阳离 子	颗粒 活性炭 及其改 性材料	粉末 活性炭	活性 氧化 铝	臭氧— 生物 活性炭	生物 增强 活性炭
挥发性有机物	√										√	√		√	√
合成有机物							√				√	√		√	√
杀虫剂/除草剂						√	√				√	√		√	√
溶解性有机物		√				√	√				√	√		√	√
DBPs						√	√				√	√		√	√
病原微生物		√			√	√	√				√	√		√	√
颜色		√			√	√	√				√	√		√	√
臭味	√				√						√	√		√	√
总溶解性固体							√	√							
氯化物							√	√							
硫酸盐						√	√	√							
硝酸盐							√	√	√						√
亚硝酸盐							√	√	√						√
铁		√	√	√						√					
锰		√	√	√						√					

续表

处理技术 典型污染物	曝气 分离	混凝/ 沉淀 或气 浮/ 过滤	改性 滤料 过滤	石灰 软化	化学 氧化 与消 毒	膜过滤			离子交换		吸附			生物处理技术	
						纳滤	反渗 透	电解/ 电渗析	阴离 子	阳离 子	颗粒 活性炭 及其改 性材料	粉末 活性炭	活性 氧化 铝	臭氧— 生物 活性炭	生物 增强 活性炭
氨氮															√
硬度				√		√	√	√		√					
浊度		√	√								√	√		√	√
三价砷		√ _o		√ _o			√	√	√		√*		√		
五价砷		√		√			√	√	√		√*		√		
六价铬		√		√			√	√		√	√*				
三价铬		√		√			√	√		√	√*				

注：√：有效处理方法；√_o：氧化剂与此工艺联合应用时有效；√*：定向改性时有效，但吸附容量有限。

1.2 以活性炭为核心的饮用水深度处理技术

1.2.1 活性炭微晶结构特性

活性炭是一种具有微晶结构的多孔性材料，但是其微晶结构不同于石墨所具有的层状微晶结构，两者之间存在着较为明显的不同。石墨形成了芳香族平面分子的六角形网状结构，以三维有序排列进行层状堆积（图 1-1a）。目前，对于活性炭所具有的无定形结构存在较大的争议，但基本共识大体一致，即：微晶的各层以六碳圆环为母体，是由数层平行碳网平面组成的微晶群、未组成平行层的单个网状平面（图 1-1b）以及无规则碳三部分组成。

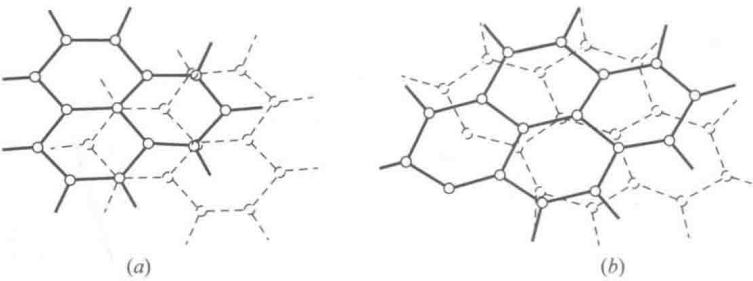


图 1-1 活性炭与石墨微晶结构的重叠状态
(a) 石墨微晶结构；(b) 活性炭微晶结构

活性炭具有高度发达的孔隙结构和由其内部的微孔结构所构成的巨大的比表面积。活性炭的孔结构是由高度发育的孔壁结构形成的，孔结构的实质是微晶结构中弯曲的和变形的芳环层或带之间形成的间隙。国际理论和应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC）根据孔径（ D ）的不同，将活性炭的孔结构分成三级，即微孔（ $D < 20\text{nm}$ ）、中孔（ $2\text{nm} < D < 50\text{nm}$ ）和大孔（ $D > 50\text{nm}$ ）。