

饮用水深度处理技术进展

The development of advanced treatment technologies for drinking water

张朝晖,吕锡武

(东南大学 环境工程系,江苏 南京 210096)

摘要:由于饮用水水源污染物的复杂性和常规净水工艺的局限性,饮用水的健康问题已经引起了人们的广泛关注。详细介绍了我国目前饮用水水源的污染现状及饮用水深度处理技术的进展情况,提出了我国饮用水污染问题的解决途径。

关键词:深度处理技术;饮用水;水源污染

Abstract: With the existence of more and more pollutants in water source and the limitation of traditional clarification processes, healthy problem of drinking water has caused wide attention. This paper introduces the present situation of source water in China and discusses the development of advanced treatment technologies. The methods of controlling drinking water pollution are suggested.

Key words: advanced treatment technology; drinking water; source water pollution

中图分类号: TQ085⁺.41

文献标识码: B

文章编号: 1009 - 4032(2004)02 - 0041 - 04

1 我国饮用水水源的污染现状

据统计,我国城市污水年处理率仅为 25 % 左右,大量未经处理的工业废水和生活污水直接排入水体,致使 82 % 的水域和 93 % 的城市地下水源受到污染^[1],主要污染物为氨氮和有机物。由于过量的氮、磷随污水排入水体,致使水体的富营养化程度加剧,藻类大量繁殖。据报道,自 20 世纪 90 年代以来,我国太湖几乎年年出现蓝藻爆发,水体异常腥臭,严重阻碍了无锡 8 个自来水厂的正常运行,使全市 85 % 的供水受到威胁^[2]。滇池富营养化也很严重,13 个水质监测点均属劣 V 类,此外,巢湖、洪泽湖、武汉东湖等也均处于重度富营养化状态。藻类不仅会影响各水处理工艺单元的正常运行,更重要的是许多藻类(如蓝 - 绿藻)会释放出藻毒素,其中对人体危害最大的是微囊藻毒素,它专一作用于肝脏,是极强的促肿瘤剂。已有的调查结果表明,饮用含微量微囊藻毒素的地表水人群原发性肝癌的发病率明显高于饮用深井水的人群。传统的常规净水工艺虽然可以通过去除藻细胞而去掉一部分细胞固定的藻毒素,但对溶解于水中的藻毒素却无能为力或去除率很低,有时甚至由于处理流程中藻细胞破裂使毒素释放进入水中而造成去除率的负增长。美国 Carmichael

等人对 1996 - 1997 年间,美国和加拿大的部分市政供水水质的研究发现,水中 65 % 的微囊藻毒素未去除,水样中 1/3 的阳性样本超过 WHO 规定的 1.0 $\mu\text{g/L}$ 藻毒素标准^[3]。穆丽娜等人对太湖 3 个水厂的调查研究表明,在夏季蓝藻爆发季节,其出水都有不同程度的污染,最高时藻毒素的质量浓度达到 6.4 $\mu\text{g/L}$,远高于 WHO 的规定值^[4]。目前,许多国家都建立了饮用水微囊藻毒素的限制标准,我国也已将其列为非常规检测项目,最高允许值为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。

有机物污染是水源污染的又一大特点。我国水环境中微量有机物污染状况的初步调查表明:我国某些近海海域中有机氯农药残留严重,主要污染物为六六六,质量浓度高达 100 ng/L 。正丁基酚、壬基酚、双酚 - A、2,4 二氯酚及五氯酚等在所调查的各海域及内陆江河中都普遍存在。有机锡化合物(特别是三丁基锡和三苯基锡)在船舶密度较大的水域中含量都较高。我国的长江、嘉陵江中都检出了烷基酚聚环氧乙烷醚(NPEO)及其稳定的降解产物壬基酚(NP),污染水平与日本相近,高于欧美一些国家。此外,在钱塘江及其支流中也检出了邻苯二甲酸酯类(PAE);在黄浦江原水中检出了较高含量的非离子表面活性剂和壬基苯酚类;在作为北京的主要地面水源之一的官厅水库中,阿特拉津的残留质

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2002AA601130)

量浓度也已达到了 $3.9 \mu\text{g/L}$ [5,6]。

传统的常规净水工艺主要以去除水中悬浮及胶体物质为主,以出水的浊度、色度和细菌总数为工艺控制的主要目标,而对病原微生物的去除率仅为 50 %,氨氮为 10 %,对有机物的去除率也只有 10 %~50 %,平均 30 %左右。这种低净化能力使配水管网中残存的微生物有可能重新繁衍生殖,造成二次污染,严重时会导致水传播疾病的爆发。如广东省 1992 年发生伤寒、副伤寒爆发流行 7 宗,其中 4 宗都是由于饮用水污染引起的^[7];辽宁省 1990 - 1994 年发生的饮用水污染事故中,79.3 %是属于生物性污染^[8]。此外,由于常规工艺对水中致突变物质去除能力差,导致某些地方的饮用水具有明显的三致作用。上海、昆明、哈尔滨、沈阳、广州、深圳等地均报道了饮用水致突变的阳性结果,饮用水中均含有移码型直接致突变物。武汉地区以长江、汉江、东湖等水体为水源的自来水经水厂加氯处理后均生成了致突变物^[9]。新疆的塔什库尔干、伽师等地饮用水致突变试验也表明了水中含有对人体有明显致突变和潜在致癌风险的有机污染物^[10]。事实证明:在饮用水源污染日益严重的情况下,传统的常规工艺已经不能保障饮用水的安全、卫生。开发有效去除微量有机物和氨氮的新型水处理工艺,提供健康、优质的饮用水已成为刻不容缓的工作。

2 饮用水深度处理技术进展

大量的研究资料表明,在众多的给水深度处理技术中,膜分离技术,臭氧 - 生物活性炭联合技术及纳米二氧化钛光催化氧化技术是比较有发展潜力的。但它们也各有局限性,在应用时应视水质而定。

2.1 膜分离技术

20 世纪 80 年代,膜分离技术在国外就已经发展成为饮用水深度处理的核心技术。主要包括微滤、超滤、纳滤和反渗透等几种压力驱动膜工艺。

微滤膜和超滤膜是低压驱动膜,能有效去除水中的颗粒物、浊度、细菌和胞囊,但对有机物的去除能力较低。因此,必须与其他工艺相结合,如活性炭吸附或纳滤、反渗透等,才能保证出水水质。

与微滤和超滤相比,纳滤和反渗透则能去除更广泛的给水污染物,如消毒副产物(DBPs),合成有机物(SOCs)等。但反渗透膜分离技术在有效去除水中各种污染物的同时也将去除对人体有益的微量元

素和矿物质,长期饮用会引起人体新的“营养”失衡。因此,经反渗透处理的水必须再矿化,但即使这样,矿化水中的营养元素也无法和天然水相比。

纳滤介于反渗透和超滤之间,是在反渗透膜的基础上发展起来的。纳滤所需的操作压力要比反渗透低得多,因此,可比反渗透节约能耗 40 %~50 %。纳滤出水在保留水中对人体有益的某些小分子物质的同时,还能有效去除天然有机物、合成有机物(如表面活性剂、农药等)、三致物质、消毒副产物(三卤甲烷和卤甲烷)及其前体物和挥发性有机物,保证出水的生物稳定性。有关研究表明,纳滤膜对三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)和水合氯醛三种消毒副产物前体的平均截留率分别达到 97 %,94 %和 86 %,对主要消毒副产物三氯甲烷的去除率可达到 96 %,对农药如莠去津和西玛津的去除率都达到 90 %以上,对藻、藻毒素及致病菌的截留率均达到 100 %,对 Ames 致突变物也有较高的去除率,使 TA₉₈ 和 TA₁₀₀ 菌株在各试验剂量下的致突比小于 2,Ames 试验呈阴性^[11]。一般情况下,纳滤膜对 TOC 的去除率在 90 %以上,即使在 80 %的回收率下,纳滤出水的 TOC 仍比自来水低 50 %左右。因此,纳滤出水具有很好的生物稳定性,出水不需再矿化或稳定即可满足优质饮用水的要求。

纳滤技术已被列入“21 世纪水计划”,在饮用水处理方面具有不可比拟的优越性,在美国、日本和欧洲等受到水处理人士的广泛关注。巴黎市郊的 Mery Sur Qise 水厂是世界上处理水量最大的纳滤膜分离净水厂,其出水 TOC 低于 0.3 mg/L ,残余的微污染物绝大部分均低于分析检测限度,出水完全能满足欧共体新近颁布的水质指标,生物稳定性好,能有效防止输水管网中细菌的繁殖^[12]。纳滤技术在我国的应用还处于起步阶段,主要用于苦咸水的淡化和水质软化(如山东长岛南隍城纳滤工程),而针对饮用水中有机物深度处理还未见应用报道。从目前情况来看,纳滤技术在我国为进一步推广还存在一定困难,主要原因有:(1)传统的纳滤膜主要是针对水质软化开发的,而饮用水的深度处理则需要有效去除各种有机物,同时还能适当保留水中各种无机离子、硬度、碱度和微量元素,目前这方面的研究还有待深入;(2)我国目前纳滤技术还不过关,特别是对纳滤膜研究还处于试验室研究、开发阶段,尚无纳滤膜产品投放市场,工程上所需的纳滤膜组件只

能依靠进口。由于关税和代理商的过高利润,使得我国膜法水处理厂的基建费和运行费用都远高于国外。如 $100 \text{ m}^3/\text{d}$ 的处理规模,采用膜法进行深度净化时,美国的基建费单价为 $12\,450 \text{ 元}/\text{m}^3$,而我国则需要 $15\,000 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。同时,纳滤技术本身也还有一些问题亟待完善:如纳滤膜的污损、结垢问题,纳滤浓缩液的处置问题,这些都严重妨碍了纳滤技术在我国为进一步推广。但可以肯定的是,随着纳滤技术的不断发展、完善,其处理费用也必将大幅度下降,在不久的将来,纳滤技术必将作为一种关键技术普遍应用于我国的饮用水处理之中。

2.2 臭氧-生物活性炭技术

臭氧-生物活性炭技术是 20 世纪六七十年代首先从欧洲发展起来的一种饮用水深度处理技术。该工艺是采用臭氧氧化和生物活性炭滤池联用的方法,将臭氧化学氧化、活性炭物理化学吸附、生物氧化降解几种技术合为一体。其主要目的是去除原水中微量有机物和氯消毒副产物的前体物等有机指标,提高饮用水的安全性。

在生物活性炭吸附前进行臭氧预氧化,一方面可以初步氧化水中的有机物及其他还原性物质,以降低生物活性炭滤池的有机负荷;另一方面,臭氧预氧化可以使部分难生物降解有机物转变为易生物降解物质,从而提高生物活性炭滤池进水的可生化性。一般来说,臭氧化对水质的改变包括:形成羟基、羧基、羰基等官能团,有机物的极性和亲水性增强,双键和芳香性减少,平均分子量分布发生偏移(低分子量化合物增加)。经检测,臭氧化可使 AOC 的含量增加 $10\sim 20$ 倍,水质可生化性提高 $20\%\sim 30\%$ 。Takeuchi 等人在采用臭氧-生物活性炭工艺去除水中天然有机物的试验中发现,臭氧处理可使水样中的 BOD/COD 从原来的 0.12 上升到 0.35,使水质的可生化性大大改善^[14]。Kim 等人使用臭氧-生物活性炭处理地表水时,发现经臭氧处理后,水中可生物降解性 DOC 增加了 30% ^[15]。

臭氧-生物活性炭工艺是一较为理想的饮用水除污染工艺,对水中各种污染物均有良好的去除效果,如对臭味物质—二甲基己冰片的去除率达 $60\%\sim 100\%$,紫外消光度 $60\%\sim 70\%$,高锰酸盐指数 $40\%\sim 50\%$,三卤甲烷前体物 50% ,氨氮 $70\%\sim 80\%$ 。出水毛细色谱峰图总面积比进水减少 60% 左右,且可使 Ames 试验为阳性的水转为阴性。以我

国大庆石化总厂为例,其常规工艺处理后的饮用水经色谱/质谱联机分析,检测到 120 种有机污染物,其中含有 5 种美国环保署指定的重点污染物。加氯消毒后共检出 166 种,其中重点污染物 7 种。滤后水经臭氧-生物活性炭深度净化后,只有 22 种被检出,与原水相比,仅剩余约 10% 的有机组分,且均为无毒或低毒物质,浓度也很低,出水完全符合并优于国家饮用水卫生标准。西欧各饮用水厂的运行资料也表明,该工艺对有机物的去除能力增加了约 10 倍,活性炭的使用寿命延长了 6 倍,可达 3 年左右,克服了普通活性炭寿命短,需反复再生的缺陷,大大降低了工程造价。而且,由于我国目前已能生产性能稳定的臭氧发生器和专门用于水处理的优质活性炭,国内的臭氧-生物活性炭工艺制水成本比国外低得多,仅为美国的 $40\%\sim 70\%$ 。假定臭氧利用率为 80% ,投加量为 $2\sim 4 \text{ mg/L}$,活性炭采用 Z-15 型炭,一次使用期为 $1.5\sim 2$ 年,则在常规工艺后加设臭氧-生物活性炭单元只使整个处理流程的成本增加 $0.09\sim 0.11 \text{ 元/t}$,比膜法水处理工艺的费用便宜很多,是我国人民消费水平所能接受的。

臭氧-生物活性炭工艺于 1961 年在西德 Düsseldorf 市 Amstaad 水厂应用,随后在欧洲、北美等地得到大规模的推广和应用。目前,国外利用该技术建成的深度处理水厂已有 200 余座,如德国的缪尔海姆水厂,法国的梅里苏瓦兹水厂,瑞士的苏黎世里格湖水厂及日本的金町净水厂等。目前国内也有一些工程实例,如,上海周家渡水厂,大庆石化总厂,北京田村山水厂,南京炼油厂水厂和昆明水厂等,都取得了良好的处理效果。但国内学者在是否采用臭氧预氧化上还存在争议,主要是由于当原水中溴离子含量较高时,会生成可能具有致癌性的溴酸盐类副产物,而且这些副产物较难通过生物活性炭去除。因此,在实际应用中应根据水质情况进行科学的实验论证,从而选择合理的水处理工艺。

2.3 纳米二氧化钛光催化氧化技术

纳米二氧化钛光催化氧化技术是以纳米级 TiO_2 作为催化剂,在紫外光或太阳光的照射下,催化氧化水中污染物的新型水处理技术。纳米 TiO_2 是一种 n 型半导体材料,因其粒子尺寸小,比表面积大而表现出传统钛白粉所不具备的奇异功能。纳米粉晶的红外振动吸收峰同时发生红移和蓝移,表现出块体材料所不具备的量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应

和宏观量子隧道效应。由于纳米量级 TiO_2 的粒径较小而使得空间电荷层的影响可以忽略,电子与空穴的简单复合率降低,比表面积、表面自由能、表面结合能都有较大程度的增大,使表面形成缺陷能级, TiO_2 表面活性大大提高。纳米 TiO_2 光催化氧化技术对水中污染物的去除具有广泛的适用性,对水中的卤代脂肪烃、硝基芳烃、多环芳烃、杂环化合物、烃类、酚类、表面活性剂、农药等都能有效降解。实验表明,用 TiO_2 作催化剂,在光照下可使 60 种含氯有机化合物发生氧化还原反应,生成 CO_2 、 H_2O 和其他无害的无机物^[16]。

由于 TiO_2 纳米粉末催化剂在使用过程中易失活,凝聚,回收困难,严重限制了其在水处理领域的应用和发展。因此,近年来各国都展开了关于 TiO_2 负载技术的研究。目前,国内外研究中应用的载体主要有:玻璃、硅胶、海砂、陶瓷、活性炭、石英等,研究结果表明,对光能利用率及催化效率都有不同程度的提高。其中的 TiO_2 - 活性炭技术(即:将 TiO_2 纳米粉末附着于颗粒活性炭(GAC)载体上)近年来受到较多关注。该技术将 TiO_2 的光催化活性与活性炭的吸附性能结合于一体,一方面增强了活性炭的净化能力,使活性炭能将所吸附的有机物完全降解,不会产生二次污染,又能使活性炭在普通太阳光照射下即能恢复活性,极大地延长了活性炭的使用寿命。另一方面,活性炭载体的吸附能力又为光催化反应提高浓度环境,提高了反应速率。吸附反应的中间副产物还促使污染物完全净化。台湾的一项研究证明,对杀虫剂“残灭威”的光催化降解,在几种体系中, TiO_2/GAC 是最好的。具体顺序为: $\text{TiO}_2/\text{GAC}/\text{玻璃珠} > \text{沸石} > \text{TiO}_2/\text{沙砾} > \text{TiO}_2/\text{石英}$ ^[17]。

目前,日本、美国、加拿大等国家已尝试把纳米 TiO_2 光催化氧化技术用于水处理中,但大都处于实验室研究阶段。正如许多实用性纳米技术研究一样,许多研究者只谈到基于纳米催化材料的水处理技术具有“实用化的前景”而不能立即满足“实用化的要求”。到目前为止,该项技术的工程化、产业化实例尚未见报道,这预示着其应用研究任重道远。

3 结语

要解决我国的饮用水问题必须同时抓好两个方面:一是要严格控制饮用水源的污染,二是积极开发新型、高效、实用的水处理技术。从我国目前的经济

现状和技术水平来看,纳滤和深度氧化技术都还难以得到大范围的推广,相比之下,生物活性炭或臭氧-生物活性炭技术可能更适用,我国的一些工程实例也证明了生物活性炭技术的优越性,预计这一技术必将在我国得到不断推广。

参考文献:

- [1] 杨爱玲,朱颜明.城市地表饮用水源保护研究进展[J].地理科学,2000,20(1):72-77.
- [2] 沈建国.微囊藻毒素的污染现状、毒性机理和检测方法[J].预防医学情报杂志,2001,17(1):10-16.
- [3] 丁震,陈晓东,林萍.饮用水藻类和藻毒素污染控制与处理研究进展[J].实用预防医学,2001,8(6):478-480.
- [4] 穆丽娜,陈传炜,俞顺章.太湖水体微囊藻毒素含量调查及其处理方法研究[J].中国公共卫生,2000,16(9):803-804.
- [5] 周鸿,张晓健,王占生.水中内分泌干扰物在我国的研究进展[J].中国给水排水,2002,18(9):26-28.
- [6] 胡建英,杨敏.自来水及其水源中的内分泌干扰物质[J].净水技术,2001,20(3):3-6.
- [7] 王琳,王宝贞.优质饮用水净化技术[M].北京:科学出版社,2000.
- [8] 傅晖,李世凡.辽宁省饮水污染调查与分析[J].环境与健康,1997,(6):5-8.
- [9] 徐凤丹,范美云,宋瑞霞.我国典型地区饮水中致突变性表征[J].环境科学,1994,15(3):1-6.
- [10] 吕锡武,严煦世.饮用水水源污染现状与除污染技术的进展[J].城市环境与城市生态,1990,3(1):44-48.
- [11] Yasumoto Magara, Shoichi Kunikane, Masaki Itoh. Advanced membrane technology for application to water treatment[J]. Wat Sci Tech, 1998, 37(10):91-99.
- [12] 黄晓东,王占生.微污染水源水净化新技术[J].环境污染与防治,1998,20(3):35-38.
- [13] 杨浅晶.国外膜过滤型净水处理现状[J].水环境学会志,2001,18(2):10-14.
- [14] Tasushi takeuchi, Kazuhiro Mochiaki, Noiryuki Matsunobu, et al. Removal of organic substances from water by ozone treatment followed by biological activated carbon treatment[J]. Wat Sci Tech 1997, 35(7):171-178.
- [15] Woo Hang Kim, Wataru Nishijima, Eiji Shoto, et al. Competitive removal of dissolved organic carbon by adsorption and biodegradation on biological activated carbon[J]. Wat Sci Tech 1997, 35(7):147-153.
- [16] 马生明,王守伟,李志萍.纳米光催化氧化水处理技术进展[J].中国给水排水,2002,18(10):30-32.
- [17] 李素芹,何亚明,崔鹏飞.颗粒活性炭负载 TiO_2 薄膜的制备与性能研究[J].北京轻工业学院学报,2001,19(2):36-42.

收稿日期:2003-12-31;修回日期:2004-03-29

作者简介:张朝晖(1974-),女,黑龙江明水人,博士研究生,研究方向为饮用水微污染控制。