

饮用水安全问题及净水技术发展

李圭白

(哈尔滨工业大学 哈尔滨 150090)

【摘要】 回顾了城市饮用水净水技术发展的历史足迹,即20世纪初的第一代工艺——常规工艺和20世纪70年代的第二代工艺——深度处理工艺,并提出了第三代工艺——以超滤为核心技术的组合工艺;提出了城市水源突发污染的技术对策——针对污染物投加多种药剂;介绍了30年来由哈尔滨工业大学引领开发的新饮用水净化技术——高锰酸钾及其复合剂净水技术。

【关键词】 城市用水的安全性;第三代净水工艺;超滤;水源突发污染及其对策;高锰酸钾及其复合剂

【中图分类号】 X52 【文献标识码】 A 【文章编号】 1009-1742(2012)07-0020-04

1 城市饮用水净化技术的发展历程

我国的水环境污染比较严重。对城市饮用水安全性的影响,主要有生物安全性和化学安全性两方面。近年水源水质污染突发事件频发,对城市饮用水安全造成重大威胁。随着水环境污染加剧,国内外饮用水卫生标准相应提高。2006年颁布的国标《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)已将水质指标由1986年的35项增加到106项。不断恶化的水源水质与不断提高的水质标准形成巨大矛盾,推动着饮用水净化技术的发展。

社会需求是科学技术发展的强大动力。下面沿着历史的足迹考察饮用水净化技术的发展。

过去城市居民饮用水卫生安全性得不到保障,致使水介烈性传染病(霍乱、痢疾、伤寒等)流行,这是人类面临的第一个饮用水重大安全性问题,即生物安全性问题。

20世纪初,研发出了混凝—沉淀—过滤—氯消毒净水工艺,使颗粒物得到去除,使致病细菌得到有效灭活,使传染病流行得到控制,可称为第一代工艺,又称常规工艺。20世纪中叶,水介病毒性传染病流行。研究发现降低水的浊度即可控制疾病流行,从而极大地提高了对浊度的重视和要求,推动了

第一代工艺发展。鉴于第一代工艺对人类的贡献,美国工程科学界将之从105项对20世纪作出重大贡献的工程技术中评出,且排名第四。

20世纪70年代,饮用水中发现种类众多对人体有毒害的微量有机污染物和氯化消毒副产物,这是又一个重大的安全性问题,即化学安全性问题。第一代工艺对水中天然有机物有一定去除作用,可一定程度减少氯化消毒副产物的生成,但对水中有毒害的微量有机物去除效果很差,所以有待于研发新的净水技术。

研究发现臭氧氧化和活性炭吸附去除水中有毒害的微量有机污染物效果较好,即第一代工艺+臭氧—颗粒活性炭,使水中有毒害的微量有机污染物得到去除,使氯化消毒副产物得到有效控制,称为深度处理或第二代工艺。在国外,第二代工艺已作为一种通用工艺推广,在我国第二代工艺也得到逐步推广。

20世纪末期,又出现了以“两虫”为代表的饮用水重大安全性问题——新的生物安全性问题。

“两虫”即贾第鞭毛虫和隐孢子虫,是致病原生动物,广泛分布于自然界,可寄生于人体和动物体内。贾第鞭毛虫包囊为卵圆形,长 $8\sim 12\mu\text{m}$,宽 $7\sim 10\mu\text{m}$;隐孢子虫卵囊为球形,尺寸为 $4\sim 6\mu\text{m}$ 。

【收稿日期】 2012-03-06

【作者简介】 李圭白(1931—),男,河南偃师县人,中国工程院院士,主要从事市政工程设计研究

上述包囊或卵囊随粪便排出,使水源水遭到污染。当水厂水处理发生故障时包囊或卵囊能穿透滤层,其抗氯性很强,氯难以将之杀死,且致病性又很强,世界各地都有其疾病爆发记录。1993年美国密尔瓦基市发生隐孢子虫病爆发,病例达40万。

藻类问题包括蓝、绿藻水华,使水生态系统遭到破坏;有的藻类能产生藻毒素,危害健康;有的能产生臭味。

有害水生物问题主要是剑水蚤、红虫大量繁殖。剑水蚤是能致病的麦地那拉线虫的宿主。

还有水的生物稳定性问题。水厂合格出厂水在输送和贮存过程中发生微生物繁殖现象,是不具有生物稳定性的水。“细菌总数”规定1 mL水中不超过100 CFU(菌落数)便认为是安全的,但只是相对安全。所以水中微生物越多,水的生物安全性便越低。随着水中微生物增多,水的生物安全性下降。

第二代工艺的颗粒活性炭层中繁殖大量微生物,其出水微生物显著增多,即第二代工艺提高了水的化学安全性,但水的生物安全性却降低了。

第一代和第二代工艺难以根本解决新的生物安全性问题,有待于开发新一代净水工艺。

水中致病生物的尺寸为病毒20 nm~数百 nm,细菌数百 nm~数 μm ,原生动物数 μm ~数十 μm ,藻类数 μm ~数百 μm 。

微滤膜孔径为100~200 nm,不足以完全截留细菌和病毒。超滤膜孔径为数 nm,纳滤膜为1 nm左右,能将水中微生物几乎全部除去,是提高生物安全性最有效的方法。纳滤膜价格贵,能耗高。超滤膜价格已降至可接受的水平,目前最适于城市水厂大规模应用。

采用超滤可以几乎完全去除水中的微生物,极大地提高了水的生物安全性,必将引起饮用水净化工艺的重大变革。

超滤在城市水厂中可取代第一代工艺:

水源水→超滤→消毒→出水

对浊度较高的水源水,超滤可设于第一代工艺之后:

水源水→混凝→沉淀→过滤→超滤→消毒→出水

对于微污染水源水,可投加粉末活性炭以及高锰酸钾及其复合剂:

粉末活性炭

↓

水源水→混凝→沉淀→过滤→超滤→消毒→出水

↑

KMnO₄及其复合剂

可在第二代工艺后设置超滤单元:

水源水→混凝→沉淀→过滤→臭氧→颗粒活性炭→超滤→消毒→出水

任何工程都要求技术上是可行的,经济上是合理的。膜通量关系到工程的建设费,也关系到工程的运行费。膜通量越高,建设费越小,但运行费(电费、物理清洗费、化学清洗费等)便越高,反之亦然。在资金偿还期内建设费和运行费之和最低的膜通量,就是最经济的膜通量。

零污染通量,就是在此通量下长期运行,跨膜压差不增大。超滤在零污染通量下工作,可不对膜进行化学清洗,使运行大为简化,费用大为降低。

城市水厂的水处理量大,每天常达数万至数十万立方米,特别要求工艺过程的稳定性。应尽量降低膜通量,使超滤在接近零污染通量下工作,增加工艺的稳定性,即宜采用低水头低通量的策略,这也特别有利于常规工艺改造。

山东东营南郊水厂超滤工程(10万 m³/d),在常规工艺后设超滤,采用30 L/(m²·h)通量,2009年12月5日投产,迄今已逾2年,只在初期进行过一次维护性化学清洗,至今再未进行化学清洗,膜通量已接近零污染通量。

生物安全性是饮用水安全保障的首要任务,近年来新发展起来的超滤已成为当前保障饮水生物安全性最有效的技术。

超滤能去除颗粒物和微生物,但对溶解性物质(无机物、中小分子有机物、氨氮等)去除效果较差,需增设膜前处理和膜后处理单元,构成组合工艺。为解决新的重大生物安全性问题,发展了第三代工艺——以超滤为核心技术的组合工艺:

原水→膜前处理单元→超滤处理单元→膜后处理单元→优质水

针对水中不同污染物,膜前可采用混凝、吸附、化学氧化、生物处理等不同处理方法。

超滤能将水中微生物几乎全部去除,所以原则上对膜后出水不必再进行消毒,但为防止二次污染,尚需向水中投加少量消毒剂,从而使消毒副产物的生成量显著减少。

2 水源突发污染及净水技术对策

水源突发污染有天然与人为两类。

水厂净水工艺都按常年水质(三类以上)选定,且95%为常规工艺。水源突发污染时,污染物种类、浓度以及变化、持续时间等都超出水厂设计依据,现有的水厂净水工艺难以应对,致使出水的污染物超标,甚至不得不停产,危害很大,已成为城市饮用水安全的重大课题。

在水源突发污染发生时,从净水技术角度比较有效可行的方法是针对污染物投加多种药剂。

建立和完善预警机制,与环保等部门联手提供污染物种类等信息。现今已有多种在线检测仪器,但仍有限,不可能将污染物一一检出。应开发生物毒性检测技术,如水生生物法、荧光细菌法等。

开发新的试验技术与装备。20世纪50年代的六联烧杯搅拌试验法,现今仍用于水司、学校、研究机构等的突发污染应急试验中,费人、费时、费力,已显过于陈旧,有待更新换代。

哈尔滨工业大学与有关单位联合开发的全自动微型实验台,采用连续流模式,小水量(0.5 L/h)运行,可同时投加多至9种药剂,计算机控制,1个箱体组装2个系统,1人操作24 h可完成80~90组试验,比旧法提高效率8~10倍。箱体总重200 kg,可车载至水源地或水源上游,特别适合突发污染应急试验要求。

悬浮物与微生物的污染突发事件常由暴雨、洪水引发。当浊度较高时,增大混凝剂投放,或投加有机高分子阳离子絮凝剂;当浊度很高时,投加聚丙烯酰胺比较有效。受到微生物突发污染时,大剂量预氧化比较有效。但上述措施实际上并不都能取得成功。

将超滤设置于第一代或第二代工艺之后的第三代工艺,应对该污染突发事件最为有效。因为超滤出水浊度一般都在0.1 NTU(nephelometric turbidity unit, 散射浊度单位)以下,且不受膜前浊度的影响。一旦膜前处理不成功,膜前水质恶化,超滤仍能保障出水浊度及微生物达标,所以是最可靠的应对突发污染(包括细菌战)的技术。

我国湖、库富营养化比较普遍,故藻类突发污染经常发生。在水源水体采用生物法(养殖滤食性鱼类等)、物理法(深层曝气法等)、化学法(投药等)控藻。在水厂内对原水进行预氧化,或投加高锰酸钾

及其复合剂等。也可采用气浮除藻,气浮比沉淀有更好的除藻效果。但当水中藻浓度高时,上述措施并不都能取得成功,常致使相当数量的藻类进入出水中,使水质恶化。

将超滤设置于第一代或第二代工艺之后,应对藻类突发污染最为有效。超滤能将藻类完全去除,一旦膜前处理不成功,超滤也能保证出水不含藻类,是应对藻类突发污染最可靠的技术。

水源水的臭和味突发污染有多种来源,其中藻臭比较常见。粉末活性炭是除臭除味的有效方法。臭氧氧化除臭效果很好,但只能用于有臭氧发生设备的水厂。高锰酸钾及其复合剂对部分臭味有很好的效果。粉末活性炭与高锰酸钾及其复合剂联用,两者在除臭除味方面有互补性,即用粉末活性炭效果较差的臭味物质,常可被高锰酸钾及其复合剂的氧化和吸附去除,反之亦然,所以可成为一种通用的除臭除味方法。颗粒活性炭除臭味,在活性炭投产前期效果很好,在后期成为生物炭时效果较差。

有毒有害有机物突发污染的原因主要是种类繁多的微量有毒有害有机物。粉末活性炭是去除微量有机污染物的有效方法。颗粒活性炭前期去除效果较好,后期效果较差,但仍有一定去除效果。臭氧氧化能去除大部分微量有机污染物,但只能用于有臭氧发生设置的水厂。高锰酸钾及其复合剂对许多微量有机污染物有去除作用,其中包括氧化作用和氧化生成的 MnO_2 胶体的吸附作用。高锰酸钾及其复合剂与粉末活性炭或颗粒活性炭联用,可达到臭氧与活性炭联用的除微量有机污染物效果。

在珠江和淮河流域,常于暴雨季节发生支流泄洪,导致在江河中形成高浓度氨氮和有机物污染团,导致氨氮突发污染,氨氮浓度有的高达10 mg/L左右,现有工艺皆难以应对。常规工艺能去除水中不超过1 mg/L的氨氮。深度处理工艺,因受水中溶解氧浓度的限制,能去除不超过2~3 mg/L的氨氮。生物预处理技术,如接触氧化池或曝气生物滤池,因不断曝气向水中充氧,可去除水中不超过3~4 mg/L的氨氮。超滤膜—粉末活性炭生物反应器,因粉末活性炭表面积大,生物量巨大,试验表明能去除高达10 mg/L左右的氨氮,是去除水中氨氮最有效的技术。

重金属突发污染发生时,许多重金属可用混凝法除去。向水中加碱,提高水的pH值,再配合混凝法,可去除许多重金属。向水中投加煤质活性炭,对

某些重金属有吸附去除作用。高锰酸盐复合剂技术可去除许多重金属。2010年,某江水中发现铊突发污染,迄今国内外尚无有效除铊技术,哈尔滨工业大学团队采用高锰酸盐复合剂技术,配合混凝法,利用其氧化、吸附、共沉淀作用,成功将铊降至水质标准以下,并在30余水厂推广,供水水量300万 m^3/d ,是一项世界领先技术。

3 高锰酸钾及其复合剂净水技术的发展

高锰酸钾及其复合剂净水技术是哈尔滨工业大学自20世纪80年代开发的一项饮用水净化技术。

20世纪中叶,高锰酸钾在西方被用于地下水除铁除锰及除臭除味。

20世纪80年代,哈尔滨工业大学首先将高锰酸钾用于净化微污染水源水,发现高锰酸钾能去除被其氧化的有机污染物,又能去除其不能氧化的有机污染物,后者靠生成的 MnO_2 的吸附作用而被去除。90年代,发现高锰酸钾优异的助凝作用,高锰酸钾能氧化去除胶体表面的有机物,同时生成的 MnO_2 又能作为絮体核心,强化絮凝效果。20世纪末,发明了高锰酸盐复合剂,其中辅剂可提高主剂高锰酸钾的净水效果。在多种情况下,高锰酸钾及其

复合剂的除臭除味都取得了成功,有时其效果还超过了粉末活性炭。研发出高锰酸钾及其复合剂与氯、氯胺、臭氧等的协同杀菌消毒及除藻技术;研发出高锰酸盐复合剂的除重金属技术;研发出高锰酸钾及其复合剂与粉末活性炭联用除污染及除臭除味技术;研发出高锰酸钾及其复合剂与颗粒活性炭联用除污染技术,其效果与臭氧—活性炭相当。开发出臭氧催化氧化高级氧化技术。利用过渡金属(Fe、Mn)的微界面引发臭氧生成自由基,氧化去除高稳定性有机物的技术,已在10多座水厂中应用。将高级氧化技术用于生产,迄今在国外未见报导。研究了高锰酸钾及其复合剂的氧化副产物是否有毒害作用。高锰酸钾自20世纪中叶起应用至今已超过60年。不论国外报导,还是在国内近30年小试、中试及生产应用过程中,都未发现生成对人体有毒害作用的氧化副产物,所以是迄今最安全的氧化剂,在国外被称为绿色氧化剂。

鉴于高锰酸钾作为氧化剂的安全性,已兴起研究和应用高锰酸钾的潮流,如用于去除水中内分泌干扰物等。高锰酸钾及其复合剂净水技术,预期会有广阔的发展和应用前景,值得关注。

Drinking water safety and the development of purification technology

Li Guibai

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

[Abstract] This paper briefly introduced the evolution of purification technology for drinking water over time. After description of the 1st generation processes in the beginning of the 20th century—conventional processes and the 2nd generation processes in 1970s—advanced treatment processes, a tertiary processes—UF (ultrafiltration) based on integrated processes was proposed. Moreover, reaction measures (dosing variety of reagents for different contaminants) for urban source water emergencies were illustrated in brief. A new technology of KMnO_4 and potassium permanganate composite (PPC) for drinking water purification which was developed by Harbin Institute of Technology (HIT) was concisely introduced.

[Key words] urban drinking water safety; tertiary purification processes; UF; source water emergencies and their reaction plan; KMnO_4 and PPC