

• 水业导航 •

饮用水深度处理的必要性与发展趋势

清华大学环境学院 王占生 刘文君 董丽华

1 中国环境保护现状

我国改革开放 30 余年来, GDP 增长年均超过 10%, 已成为世界第二大经济体。但我国工、农业的增长基本上还是靠牺牲环境得来的。虽然国家一贯重视环保, 制定了一系列的法律(环境保护法、水污染防治法、大气污染防治法等)与各项规章制度, 对我国环境保护起到了一定的作用, 但时至今日我国环保形势依然严峻, 不容忽视!

我国《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 要求最高的是一级 A, 化学需氧量(COD) 限值是 50 mg/L, 但《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 规定最差的 V 类水体的排放限值是 40 mg/L, 即污水处理厂和工厂排出的合格排放水水质要差于最低等级水体(V 类) 的水质, 那么肯定会造成水体污染, 建立工厂越多、污水处理厂越多污染就越多, 环境遭到污染是必然的! 除非进一步严格排放标准, 才能保护好水体, 可这是需花大代价才能达到的。农村的分散农户, 没有什么污染, 但要农户集中起来建设乡镇, 有了给水、排水设施, 就有了污染, 就要建处理污染的设施! 有发展就会污染!

发展与污染是一对矛盾, 对任何体制国家都一样, 社会主义国家也不可避免, 问题是怎么解决这对矛盾, 发展快污染就突出, 发展慢污染就轻。

要推进产业结构升级, 淘汰或改造高污染企业, 就需要付出更多资金。

我国农业用氮肥、农药耗量大, 效率低, 流失严重; 养殖业产量大, 污水缺乏处理, 对土壤、地下水、地表水造成严重污染。

除了各种无机和有机污染以外, 我国的事态污染近几年呈爆发趋势, 总投资一万亿元的 7 555 个化工石化建设项目中, 81% 布设在江河水域、人口密集区等环境敏感区域。

日本为改善琵琶湖(1/5 太湖水体) 水源, 用了 25 年折合花费人民币约 1 000 亿元; 英国使泰晤士河变清、有鱼, 用了 50 年时间折合花费人民币约

3 000 亿元; 欧洲的莱茵河, 靠沿河各国努力用了 50~70 年, 折合花费人民币约 10 000 亿元。

由上可见, 环保任务艰巨, 消除污染是个长期的任务, 没有 30~50 年是不可能恢复原有生态的。

2 我国的水源水质情况

我国由于发展很快而环保滞后, 因此水源水质受到污染的程度比较严重。

2.1 水污染的来源

工业污染: 从最落后的化学作坊至最先进的化工企业, 工业生产排放大量未经处理的水、气、渣等有害废物, 严重破坏生物的生存环境和自然资源, 而且直接危害着人类的健康。

农业污染: 牲畜养殖场的大量粪便, 农田中的大量化肥、杀虫剂、除草剂等, 其 COD 的污染占全国的 40%。

城市生活污染: 城市人口激增, 有的至今尚无污水处理厂, 有的虽然有处理厂, 但是管道不配套, 导致大量污水直接排入河道。

2.2 水体中污染物的种类

2.2.1 无机离子污染

重金属离子污染在我国某些地区, 如湘江、北江流域等地区比较严重。重金属离子一般在开矿、冶炼过程中排放。其中, 小矿开采、土法冶炼危害更大。

一旦发现重金属离子污染后, 只要加强厂内处理, 多数都能获得缓解。应注意的是各冶炼厂不认真处理, 跑、冒、滴、漏, 使出厂水中含有较高浓度重金属离子, 下游市政水厂又没有预警装置, 无法采取措施(如调 pH、化学沉淀), 也不便采取措施(要处理全部水量), 长期饮用, 积累在体内, 危害健康。

2.2.2 有机物污染

近几十年人类合成生产了几百万种有机物, 它们既造福于人类, 也造成种种疾病祸害人类, 如农药、杀虫剂、灭菌剂、除草剂、塑料添加剂等。

2.2.2.1 持久性有机污染物(POPs)

持久性有机污染物(POPs) 是指人类合成的能

持久存在于环境中、通过生物食物链(网)累积、并对人类健康及环境造成有害影响的化学物质。这些物质在环境中不易降解、存留时间较长,可以通过大气、水的输送而影响到区域和全球环境,并可通过食物链富集,最终严重影响人类健康。

2.2.2.2 内分泌干扰物(EDCs)

内分泌干扰物(EDCs)一般具有类似于激素的结构或功能,可以模拟激素的作用与受体相结合,从而干扰生物体的正常生理功能。内分泌干扰物质主要是农药、除草剂、灭菌剂、涂料、塑料增固剂等。典型代表污染物包括雌二醇、双酚A、壬基酚、邻苯二甲酸酯类等。

内分泌干扰物的危害包括:干扰生殖系统功能和生物体正常发育,生殖机能下降或出现异常生理现象;干扰免疫系统正常功能,降低生物体的免疫力,具有致癌性,容易诱发肿瘤;干扰神经系统正常功能与发育,损害神经系统导致行为失控等反常现象。

进入生物体的内分泌干扰物与生物体本身的激素竞争靶细胞上的受体,产生阻碍作用,影响内分泌系统与其他系统的互动作用。内分泌干扰物的长期作用可导致野生动物种群减少甚至灭绝,导致人类生殖系统癌变率增加和不育夫妇增加。

2.2.2.3 药品和个人护理用品(PPCPs)

药品和个人护理用品(PPCPs)作为一类新型的环境污染物自20世纪90年代开始引起公众关注。

PPCPs主要包括用于人类健康或化妆护理的各种处方药和非处方药,如抗生素、消炎药、解热药、镇痛药、抗惊厥和抗焦虑药、细胞生长抑制剂、消毒杀菌剂、激素和口服避孕药、脂类调节剂、香料、化妆品、防晒剂以及营养品等,也包括用于增强家畜生长或健康目的的类似产品等。

PPCPs会对活体组织或生物体有较强的生物活性,产生特定的生物学效应。长期暴露于水体,有可能使细菌病毒具有抗药性,这些微生物进入人体后将给人类带来潜在危险。国内外都曾报道,因滥用导致抗生素无效使病人死亡的案例。

在水环境中PPCPs通常易溶于水,但很难被降解和转化。近20年由于检测仪器的发展与进步,在一些国家的污水处理厂出水、地表水、地下水中都检出PPCPs,在饮用水中也有PPCPs被检出,

检出水平在 ng/L 级,我国也有相应的研究。

从目前国内外的研究结果分析,凡有深度处理工艺的水厂,遭受新兴污染物(包括POP_s, EDC_s, PPCP_s)威胁的风险较小,而没有深度处理的常规工艺受各种有机污染的风险较大。

3 我国自来水厂现有工艺的欠缺

当前我国环境污染形势已严重影响给水水源,主要污染物是溶解性有机污染物(杀虫剂、除草剂、塑化剂、药与个人防护用品等)。表征水源中主要污染物的综合水质指标是耗氧量(COD_{Mn})和由各种化学污染物组成的臭味。

水中臭味来源于自然界河道湖泊中藻类代谢产物、工业废水中未得到去除而剩余的致臭物质、城市污水中未得到去除的致臭物质、水中的氨氮、水处理过程加的氯等。臭味是这些物质的综合效应,让人口感不爽,生理上产生反感。臭味是市民可以直接感觉到的,因此也是投诉的重要原因。

我国现有的自来水厂95%以上仍然采用的是百年前的常规工艺:混凝沉淀—过滤—消毒老三套,主要是应对浊度、细菌、病毒的(可以去除悬浮物与胶体),对于百年后的水源中出现的溶解性小分子有机污染物、大量的氨氮、臭味物质去除有限。常规工艺只能去除30%左右的 COD_{Mn} 。

新的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定 COD_{Mn} 应小于 3 mg/L ,而不少地区水源水中 COD_{Mn} 在 $5\sim6\text{ mg/L}$,常规工艺无法达到标准要求。

常规工艺的把关技术是过滤。以砂子为滤料的过滤技术,可以去除大于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒,去除悬浮物与胶体,但不能保证去除溶解性有机污染物。

超滤膜过滤可截留相对分子质量10万以上的颗粒,可去除藻类($>1\text{ }\mu\text{m}$)、细菌、病毒($0.01\text{ }\mu\text{m}\sim1\text{ }\mu\text{m}$),保证出厂水的微生物安全。在截留大分子有机污染物的同时,也能去除少部分小分子有机污染物。

在水处理中,超滤可去除10% COD_{Mn} ,但理论上截留不了小于1万相对分子质量(相当粒径 5 nm)的有机物。

根据陶氏公司的资料与蒋仁甫研究员的整理,水中污染物的相对分子质量与分子尺寸的关系见图1。水中污染物的相对分子质量大都在10000以下,尺寸小于 $50\text{ }\text{\AA}$,即 5 nm 。要去除这些有机污

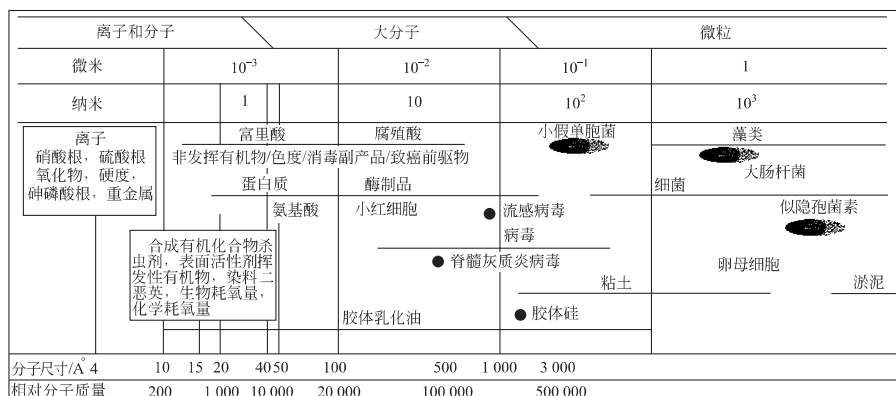


图1 水中污染物的相对分子质量与分子尺寸

染物,就要具有去除小于 5 nm 的技术。而我国对地表水源水中形成 TOC (总有机碳) 的污染物相对分子质量的分析,大都在 $3\ 000$ 以下,见表 1。

综合图 1 和表 1,传统工艺对于尺寸小于 5 nm 的有机污染物无法去除,针对当前水源水中主要污染物——溶解性有机污染物,传统工艺缺少氧化、吸附与膜过滤(纳滤、反渗透)技术。

4 水厂工艺改造

在水源水质不断恶化的条件下,要使自来水达到新的水质标准要求,必须将常规工艺改造成深度处理工艺,增加去除溶解性有机污染、臭味与氨氮的能力。水厂工艺的改造首先应是强化常规处理,即投加氧化剂、吸附剂,不增加构筑物;其次,是增设臭氧氧化、活性炭吸附、生物预处理等深度处理技术。

深度处理技术可以分为以下几类。

4.1 投加氧化剂

加氯或投加高锰酸钾、臭氧、过氧化氢、二氧化氯等氧化剂取代氯,使氯的消毒副产物减少,可以改善水的混凝条件,将粘附在胶体表面的有机物氧化,使胶体容易凝聚下沉。

4.2 活性炭吸附

以往采用的活性炭,以微孔占绝大多数,应属于气相炭,而水处理用炭要吸附水中一定分子质量的

有机污染物,要求炭的次微孔发达,平均孔径 $1.2\sim 3.2\text{ nm}$,生物炭则要求大孔(孔径 $> 0.1\ \mu\text{m}$)多一些,以便微生物进入。

原有的活性炭原材料只选择一种煤,因此它的孔径分布有一定的局限性。应选择具有不同孔径的煤作炭源,将其混合、磨粉、压块成型,进炉炭化、活化,然后再破碎筛分,此类炭称为压块破碎炭,它具有合理的孔

径(大孔、中孔、微孔)分布,能高效地吸附水中污染物。活性炭的孔隙功能见图 2。

尺寸(nm) mm	1 10^{-6}	10 10^{-5}	10^2 10^{-4}	10^3 10^{-3}	10^4 10^{-2}	10^5 10^{-1}	10^6 10^0
孔隙 (半径)	微孔		中孔	大孔			
功能	分子筛	调湿					
	吸附小分子	吸附大分子		担载细菌、微生物			
	担载触媒、药剂						
	离子交换			绝热、隔音			

图2 活性炭孔隙功能

按蒋仁甫研究员的研究结果,建议最能有效去除污染物的活性炭孔径(D)与污染物粒径(d)之比 $D/d=3\sim 6$,以去除 5 nm 的污染物的 6 倍计,则炭孔径需 30 nm 为宜。从图 2 可见,活性炭的次微孔及中孔(半径 $2\sim 50\text{ nm}$)最适宜吸附有机污染物。试验结果表明,活性炭对相对分子量 $1\ 000\sim 3\ 000$ 的污染物去除效果最好。

综上所述,活性炭吸附可作为去除有机污染物的把关技术!

4.3 生物预处理

如原水中氨氮高,则采用生物预处理去除。

水中氨氮可在混凝沉淀过程中去除 20% 左右,

表 1 我国地表水源中有机污染物相对分子质量分析

水源	<500 比例/%	$500\sim 1\ 000$ 比例/%	$1\ 000\sim 3\ 000$ 比例/%	$3\ 000\sim 10\ 000$ 比例/%	$>10\ 000$ 比例/%	DOC/mg/L
淮河水(蚌埠段)	18.30	24.78	16.86	12.69	25.59	8.35
绍兴青甸湖	30.00	15.60	26.00	12.40	16.00	5.57
北京密云水库	40.09	45.69	13.68	1.89	1.41	2.12
太湖原水	33.9	8.7	31.9	25.5		

在砂滤池中去除 30%~50% (不预加氯时), 在生物炭池中去除 30%~50%, 最后加氯过程还可部分去除。一般情况下, 如有臭氧—生物活性炭技术, 当氨氮介于 2~3 mg/L 时, 仍可不设生物预处理。

4.4 臭氧—生物活性炭

国内外常用臭氧—生物活性炭联合技术, 欧洲在上世纪七八十年代已普遍使用。

4.4.1 臭氧的作用

(1) 能将较大分子有机物降解到较小分子, 更易被后续活性炭吸附, 还可将小分子有机物直接降解至 H_2O 与 CO_2 。

(2) 可使难生物降解有机物 (NBDOC) 转化为易生物降解有机物 (BDOC), 便于活性炭上生物膜进一步降解。

(3) 可充氧, 使后续炭池水中溶解氧 (DO) 达过饱和状态 (达 12 mg/L), 为炭表面微生物创造良好的生长环境, 充分发挥生物降解作用。

宏观上, 可以加强脱色、脱臭、杀菌等作用。

4.4.2 投加臭氧的问题

(1) 某些副产物有毒有害, 如溴酸盐、甲醛。

(2) 氧化有机氮成无机氮, 氨氮会增高。

(3) 氧化后小分子有机物增加, 使生物可同化有机碳 (AOC) 增加 (如臭氧单独使用, 则会增加管网水生物不稳定性)。

如果采用臭氧—生物活性炭, 后续生物活性炭技术可以解决或部分解决上述问题。

4.4.3 生物活性炭的作用

(1) 活性炭可吸附易吸附的有机物。

(2) 颗粒活性炭上聚集氧气和有机物, 利于生物膜生长, 降解易降解的有机物。

生物活性炭具有吸附、生物作用, 因此, 它去除的有机污染物量多, 持续时间长。与臭氧联用, 生物活性炭可使用 3~4 年。

4.4.4 生物活性炭的问题

(1) 受污染物吸附容量的限制, 活性炭去除有机污染物效果会随着使用时间的增长而下降, 到一定时限, 需及时再生; 活性炭如单独使用, 其工作周期 0.5~1 年, 就需再生, 再生活性炭的费用约是新活性炭炭价的 1/3。

(2) 由于炭粒径较大, 且有微生物膜生长在炭

表面, 炭池出水中易携带微生物。

(3) 活性炭上的微生物因冬季水温低而生物作用下降, 去除效率会降低。

4.4.5 臭氧—生物活性炭存在问题的解决方法

(1) 原水中 Br^- 浓度过高 ($>100 \mu g/L$) 时投加臭氧会引起出水中消毒副产物溴酸盐 (BrO_3^-) 超标 ($>10 \mu g/L$)。控制 BrO_3^- 的产生有多种方法, 如减少臭氧投加量、调低 pH, 投加氨氮、 $FeSO_4$ 、 H_2O_2 等。行之有效的方法有:

① 少投加 O_3 , 并使 O_3 池出水中剩余 O_3 浓度控制在 0.1 mg/L。 BrO_3^- 产生量与水中剩余 O_3 浓度有关。

② 先投加 H_2O_2 , 使 O_3 与 H_2O_2 反应生成 $\cdot OH$ (OH 自由基), $\cdot OH$ 与有机物反应无选择性, 可以控制 BrO_3^- 在限值之内。高级氧化能比单独 O_3 氧化多去除 COD_{Mn} 5% 左右。

黄河下游济南原水 $Br^- > 100 \mu g/L$, 投加 H_2O_2 后 BrO_3^- 可控制在限值以下。济南市供排水监测中心与清华大学通过试验研究发现 $H_2O_2 : O_3$ 摩尔比为 1.5~1 较佳, H_2O_2 约 1 万元/t, 投加 H_2O_2 的费用约 0.03 元/ m^3 。

③ 投加硫酸铵。上海黄浦江水中 Br^- 浓度达 300~400 $\mu g/L$, 投加 O_3 后通常检测不到 BrO_3^- , 原因可能是水中有有机物多, 臭氧优先与有关有机物发生反应, 不能将 Br^- 氧化为 BrO_3^- 。当能检出 BrO_3^- 时, 投加硫酸铵 0.5 mg/L, 则可完全抑制 BrO_3^- 的生成。

济南黄河水厂研究发现水中氨氮大于 0.2 mg/L 时, 水中溴酸盐测不出。当氨氮很低时, 可投加 0.2 mg/L 硫酸铵, 就可控制溴酸盐。

(2) 生物活性炭池出水泄漏微生物, 增加消毒难度。可采用如下办法:

① 滤池、炭池加盖, 防止摇蚊下卵, 防止日光照射、水蚤生长。

② 适当增加炭池反冲洗次数, 甚至用出厂水 (含氯) 进行反冲洗。

③ 将滤池置于炭池后, 炭池出水可加助滤剂、消毒剂, 滤池滤料采用细滤料 ($d=0.5\sim1.2 mm$) 截留微生物。嘉兴南郊贯泾港水厂滤池设于生物炭池后, 经投加助滤剂, 出水浊度 $<0.1 NTU$, 2~8

μm 的颗粒数在 $0 \sim 30$ 个/ mL , 一般 < 10 个/ mL , 达到美国水厂建议 < 50 个/ mL 的要求, 有效避免微生物泄漏风险。

④ 生物炭池出水处设不锈钢网(200目)截留微生物。

⑤ 消毒技术改成紫外线与氯或氯胺联用, 紫外线能有效杀灭两虫与细菌、病毒, 氯或氯胺可维持管网的消毒剂余量。

综上所述, 臭氧—生物活性炭技术存在的问题是可以解决的。

4.5 膜技术

(1) 微滤(孔径约 $0.1 \mu\text{m}$)和超滤(孔径约 $0.01 \mu\text{m}$, 可截留相对分子质量 5 万 ~ 100 万)在给水厂可取代砂滤, 超滤可去除细菌、病毒等颗粒污染物, 但对溶解性小分子有机污染物和臭味物质不能去除, 可去除 COD_{Mn} 约 10% (主要去除 > 1 万相对分子质量的有机污染物)。

超滤的优点: ① 浊度可降至 0.1 NTU (低温低浊水适宜), 可去除两虫、细菌和病毒, 保证出厂水的生物安全性。② 不加任何化学药剂, 纯物理作用。③ 只需维持管网水的沿途消毒, 消毒剂量可降低。

(2) 纳滤可去除大于 300 相对分子质量的有机物、反渗透可去除大于 200 相对分子质量的有机物, 基本上有机物的污染都能去除。但由于存在膜价贵、使用年限短(约 3 年)、运行压力高、其浓缩水处置难等原因, 暂时尚不适用。

5 深度处理的发展趋势

5.1 地表水深度处理发展趋势

(1) 从我国目前经济发展状况分析, 针对水源受有机污染物的危害, 应采用: ① 活性炭作为把关技术; ② 臭氧—生物活性炭可作为主导推广技术, 必要时, 可设紫外消毒。

(2) 如果原水氨氮高、有机污染高, 可考虑采用嘉兴贯泾港水厂二期的工艺: 原水—混凝沉淀—生物滤池—臭氧—生物炭—砂滤—消毒—出水。该工艺中去除氨氮采用生物处理, 但置于沉淀池后, 这样可以充分发挥沉淀池的作用, 不致“越俎代庖”, 只需去除有机物与氨氮; 砂滤放在最后, 可以截留生物炭池泄露的微生物。

(3) 当经济发展到一定条件时, 可将砂滤改成超

滤, 或在臭氧—生物炭后增设超滤以保出厂水生物安全。如北京郭公庄水厂工艺: 原水—混凝沉淀—臭氧—生物炭—超滤—紫外—出水。其中, 臭氧—生物炭: 投资约 350 元/ m^3/d , 运行费用小于 0.2 元/ m^3 ; 超滤: 投资约 350 元/ m^3/d , 运行费用小于 0.2 元/ m^3 ; 紫外: 投资约 30 元/ m^3/d , 运行费用约 0.03 元/ m^3 。

(4) 国外深度处理发展情况。① 高级氧化——阿姆斯特丹 PWN 水厂工艺流程: 湖水—混凝—上向流过滤— $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ —活性炭池—活性炭池—出水。 UV : $0.9 \text{ kWh}/\text{m}^3$, H_2O_2 投加量: $4 \text{ mg}/\text{L}$ 。采用了高级氧化—活性炭吸附技术, 使农药去除率大于 80% , 减少了消毒副产物, 整个系统运行良好, 全面提高了水质。② 纳滤——法国 Mery-sur-Oise 水厂工艺流程: 进水—加药—Actiflo 澄清池—臭氧接触池—快速混合池—双层滤料(煤、砂)滤池—中间池—低压泵—卷式预过滤器—高压泵—纳滤装置(后处理脱 CO_2)— UV 反应器—投氯—混合池—清水池—出水。

由于杀虫剂浓度较高, 臭氧—生物活性炭还不能完全去除, 所以采用纳滤去除。出水水质: Actiflo 澄清池出口浊度为 1.1 NTU ; 滤池出口浊度为 0.05 NTU 。纳滤后 TOC 平均含量为 $0.18 \text{ mg}/\text{L}$, 杀虫剂低于分析仪器的下限 $50 \text{ ng}/\text{L}$, 钙离子的平均含量 $40 \text{ mg}/\text{L}$ 。工艺去除 95% 有机物、 100% 硫酸盐、 95% 杀虫剂、 50% 矿物质。

今后随着有机污染的进一步发展, 针对某种污染物(小分子质量), 当其他技术都不能去除时, 则可考虑采用高级氧化技术或纳滤、反渗透法。但纳滤、反渗透技术耗资高、浓缩水的处置还是问题, 尚有待经济发展与技术发展去解决。

5.2 地下水深度处理发展趋势

我国地下水普遍受到化肥、农药污染与工业废水污染, 致使耗氧量增加、溶解性总固体升高(硬度、硝酸盐增高)。一些地区水中含砷、含氟较高。砷、氟、含盐量都较难去除。一般情况下要用离子交换、电渗析、纳滤或反渗透等高投资技术。各地可根据当地水质情况、经济条件, 选择价格适宜的可靠技术, 可以采取不同的膜法。有的含盐量超标不高的地区, 可以处理部分原水, 然后与其他部分勾兑, 使污染物达到标准限值以下(处理 $1 \text{ m}^3/\text{d}$ 水约需 1000 元投资, 每 m^3 水成本约 1.0 元)。