

饮用水处理技术研究进展

张红专^{1a,1b}, 高乃云², 张强^{1a}, 刘红林^{1a}, 余理智^{1a}

(1.上海师范大学 a.建筑工程学院, 上海 201418; b.生命与环境科学学院, 上海 200234;

2.同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要:人们在饮用水常规处理工艺的基础上, 针对不同的污染类型, 研究开发的新工艺和新技术归结起来主要有 3 个方向, 即: 强化常规处理、原水预处理、深度处理技术。强化常规处理包括新药剂、新材料的研制和新型工艺条件的研究。预处理方法按对污染物的去除途径可分为氧化法和吸附法。应用较广泛的深度处理技术有: 臭氧活性炭、生物活性炭、膜分离技术、光催化氧化法和超声技术。

关键词: 饮用水; 水处理; 预处理; 深度处理

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2455(2011)02-0001-05

Research progress of drinking water treatment process

Zhang Hong-zhuan^{1a,1b}, Gao Nai-yun², Zhang Qiang^{1a}, Liu Hong-Lin^{1a}, Yu li-Zhi^{1a}

(1a. School of Architectural Engineering, Shanghai Normal University, Shanghai 201418, China; 1b. School of Life and Environmental Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In view of the different types of pollution, the new processes and technologies developed based on the conventional drinking water treatment process can be summed up in three main directions, namely: enhanced conventional treatment, raw water pretreatment and advanced treatment. The enhanced conventional treatment includes the development of new reagents, new materials and the research on new process conditions. Pretreatment method, according to the means of pollutants removal, can be separated into oxidation method and adsorption method. The widely used advanced treatment technologies includes: ozone activated carbon, biological activated carbon, membrane separation technology, photo-catalytic oxidation method and ultrasound technology.

Keywords: drinking water; water treatment; pretreatment; advanced treatment

20世纪初, 饮用水处理技术基本形成了常规处理工艺的处理方法, 即混凝-沉淀或澄清-过滤-消毒。它是目前饮用水处理的主要工艺。常规处理工艺的主要去除对象是源水中的悬浮物、胶体杂质和细菌, 60 年代以前通过此工艺可轻易达到净化水质的目的。但是, 随着工业化的迅速发展, 城市化规模的不断扩大, 人们在生活和生产过程中排放出来的污染物使水源受污染的程度越来越严重; 同时, 随着水质分析技术逐渐改进, 水源和饮用水中能够测得的有机污染物逐渐增多, 人们在饮用水处理中碰到了新问题。

针对源水中出现的新污染问题, 从 20 世纪 70 年代以后, 人们开始着手对饮用水处理的新技术进行了研究, 并且已经有很多技术在实际生产中应用, 取得了较好的效果。

人们在饮用水常规处理工艺的基础上, 针对水源的不同污染类型, 研究开发的新工艺和新技术有很多, 但归结起来主要有 3 个方向, 即: 强化常规处理、原水预处理、深度处理技术。

基金项目: 国家高技术研究发展计划 863 项目(2008AA06A412);
上海师范大学一般科研项目(SK200751)

收稿日期: 2010-12-22; 修回日期: 2011-02-18

1 强化常规处理

1.1 新药剂新材料的研制

1.1.1 新型絮凝剂

新型混凝、絮凝剂和助凝、助滤剂的研制趋向于聚合物和复合物(如聚合氯化铝、聚合硫酸铝、聚合硫酸铁、聚合氯化铁);无机-有机的复合、聚合,也有铁盐-铝盐以及含有多种成分添加剂的聚合、复合物。

(1) 聚硅硫酸铝(PASS)。PASS 是一种无色透明的液体,含 Al_2O_3 的质量分数为 6%,分子式为 $\text{Al}(\text{OH})_{1.5}(\text{SiO}_2)_{0.1}(\text{SO}_4)_{0.65}$ 的复合铝-硅混凝剂,使用前稀释为 Al_2O_3 的质量分数为 1% 的溶液。PASS 属于含硅的阳离子型无机高分子絮凝剂,硅离子活性基团与胶体微粒表面间的范德华力和氢键作用使 PASS 具有较好的吸附架桥作用,其絮体较大而且密实。试验证明 PASS 对去除藻类及降低浊度和叶绿素 a 含量均有良好效果^[1]。

(2) 聚合硫酸铁/聚硅酸复合絮凝剂。这是一种以酸洗废液和硅酸钠为原料、氯化钾为氧化剂,加入少量添加剂,制得的高效无机高分子絮凝剂,具有优异的混凝效果、制备简单、成本低且无毒。该絮凝剂有很宽的 pH 值适宜范围($\text{pH} = 3 \sim 12$),絮体形成速度快而密实粗大、沉降快、余浊低。絮凝剂的合成中使用的添加剂对絮凝剂的混凝效果影响较大,该添加剂是一种以淀粉、葡萄糖等为原料的多羟基长链非离子型水溶性化合物,这些位于链上的羟基通过羟桥或氢键与聚硅酸、聚铁形成大相对分子质量的空间网,从而增强了絮凝剂的吸附和卷扫能力^[2]。是一种优良的聚合硫酸铁/聚硅酸复合絮凝剂的添加剂。

(3) 壳聚糖絮凝剂。这是一种高效絮凝剂,它除了对水中的 SS 有较好的絮凝作用^[3-5],还对水中的大部分 COD_Cr 、色度、重金属离子等有较好的去除作用,并且不会对环境产生二次污染^[6-10]。生产壳聚糖的主要原料是:虾、蟹壳、工业盐酸(30%)、工业烧碱(99%)和两种助剂^[11]。这类絮凝剂在国外已普遍用于水处理,美国主要用于给水及饮用水的净化,日本主要用于水处理和污泥处理,我国尚处于起步开发阶段。

(4) 高锰酸钾复合药剂(PPC)。PPC 是一种以高锰酸钾为主剂、其它多种药剂为辅剂组成的复合性药剂,具有较强的强化混凝、过滤效果^[12],其主

要机理是高锰酸钾主剂和辅剂在水处理中具有协同作用。PPC 对苯酚、4-氯酚及 2,4-二氯酚均有很高的去除效果,且延长时间和增加药剂投量均能增加其对酚类物质的去除效果,即表明 PPC 能有效降低水的有机污染程度,因此在实际应用中,可用 PPC 取代预氯化以去除水中的有机污染物^[13]。在低温低浊微污染水体中,用 PPC 作助凝、助滤剂可以强化混凝、过滤以去除水中的色度、浊度、微量有机物和抗原水浊度变化对滤池的冲击^[14]。

(5) 电解铝凝聚剂。应用可溶性电极铝产生氢氧化铝的电解法,称为电凝聚法。这种方法生成的氢氧化铝比从硫酸铝水解生成的活性大,对水中的有机物、无机物具有强大的凝聚作用,可广泛地应用于饮用水处理、工业用水预处理和污水处理^[15]。

1.1.2 改性滤料技术

传统滤料石英砂表面带负电荷,对于一些呈负离子状态的污染物因为电性相斥而没有去除能力。新型滤料的研制主要集中在对滤料的表面改性,即在滤料表面覆盖一层与其原始表面特性不同、与被去除物质相吸的物质,这层物质一般是金属氧化物、金属氢氧化物和正离子有机基团,这些物质可以强化滤料表面的吸附作用,其作用机理是表面静电作用和微孔的吸附作用。

针对不同的水质,新研制的改性滤料很多,William R. Knoke 采用 $\text{MnO}_x(\text{s})$ 涂层滤料,在有自由氯的情况下,通过非生物吸附和氧化过程,去除水中的溶解 Mn^{2+} ,被称为具有“天然锰砂”效果;高乃云研究的氧化铁涂层砂改性滤料除砷效果显著,去除率可达 95% 以上;Chen Jienan 等^[16]利用氢氧化铝涂层砂去除废水中的细菌,除菌有效使用期限可达 3~4 个月。

1.1.3 新型消毒剂

新型消毒剂有二氧化氯、臭氧、紫外线和一些复合消毒方法。

1.2 新型工艺条件的研究

新型工艺条件的研究主要包括:改造和发明新型处理构筑物(如高密度澄清池、活性滤池、V 型滤池等)、研究新的投药点和投药方式(如混凝变频加药系统)、以及寻找更合理的滤料级配(如混合滤料、均质滤料等)。

1.2.1 高密度澄清池

高密度澄清池与斜管沉淀池构造基本一致,区

别在于高密度澄清池将斜管沉淀池的活性污泥进行回流, 以加强絮凝体强度和沉淀效率, 其优点有: ① 处理效率高, 池体面积只有一般澄清池的 1/4; ② 由于污泥回流, 可节省混凝剂约 30%; ③ 污泥容易脱水; ④ 处理效果好, 澄清池出水浊度可达 0.2 ~ 1.0 NTU。

1.2.2 活性滤池

常规滤池主要功能是发挥滤料与脱稳颗粒的接触凝聚作用而去除浊度、细菌。如果滤料冲洗不干净, 滤料表面就会积泥, 当预加氯时抑制了滤料中生物的生长, 因此滤料层没有或较少生物降解作用。如果不预加氯, 滤料层中就会有生物作用, 滤池出水中氨氮有所降低, 亚硝酸盐氮增加就是具有亚硝酸盐菌的结果。强化过滤就是让滤料既能去浊, 又能降解有机物、氨氮、亚硝酸盐氮。这样, 就需要在滤料中培养生物膜, 既要有亚硝酸盐菌, 又要有硝酸盐菌使氨氮、亚硝酸盐氮都得到有效去除。

1.2.3 混凝变频加药系统

自动控制系统是利用流动电流原理, 用微电脑控制的在线胶体电荷测控系统, 由检测传感器、控制仪、变频控制系统、加药泵组成。以水中胶体混凝后 ξ 电位产生的流动电流为信号, 由 PID 调节变频器控制加药泵电机, 调整混凝剂加药量, 实现混凝剂的变频自动控制, 从而实现混凝处理的最佳工况。实践证明该系统能明显改善澄清池的出水水质, 节约 25% ~ 40% 的混凝剂, 大大减少混凝剂用量。

2 预处理技术

预处理方法按对污染物的去除途径可分为氧化法和吸附法。氧化法又可以分成化学氧化法和生物氧化法。

2.1 化学氧化预处理技术

化学氧化预处理技术是指依靠氧化剂的氧化能力, 分解破坏水中污染物的结构, 达到转化或分解污染物的目的。目前采用的氧化剂主要有氯气、二氧化氯、高锰酸钾、臭氧等。

预氯化氧化是在水源水输送过程中或进入常规处理工艺构筑物之前, 投加一定量氯气, 控制微生物和藻类在管道内或构筑物中的生长, 同时也可氧化一些有机物和提高混凝效果, 并减少混凝剂使用量。但是, 预氯化会导致大量卤化有机物的生成, 且不易被后续的常规处理工艺去除, 造成处理后水

的安全性下降, 因此应慎用。

采用二氧化氯 (ClO_2) 取代氯进行预氧化的显著优点是: 氧化能力比氯强, 适用 pH 值范围广, 氧化过程中 THMs 的生成量少, 并且在后续的管网系统中, 可以提供有效的消毒剂量。但因其生产工艺复杂、成本高、运输使用不方便, 国内很少采用。

高锰酸钾是强氧化剂, 能显著控制氯化消毒副产物, 使水中有机物浓度显著降低, 水的致突变活性由阳性转为阴性或接近阴性。

目前饮用水预处理技术正逐渐推广使用臭氧氧化的方法。预臭氧化不会产生有害卤代化合物, 也不会残留在水中, 由于臭氧具有很强的氧化能力, 它可以通过破坏有机污染物的分子结构以达到改变污染物性质的目的。高乃云进行了饮用水处理中预臭氧化与预氯化对比试验, 研究发现预臭氧化工艺对有机物的去除效果明显优于预氯化工艺, 其对 COD_{Mn} 的总去除率达 53.4%, 比预氯化工艺提高 10.2%; 预臭氧化能有效去除原水中大量的三卤甲烷前体; 预臭氧化工艺滤后出水 Ames 试验为阴性, 而预氯化工艺滤后出水 Ames 试验为阳性, 说明在致突变活性方面, 预臭氧化工艺滤后水更安全可靠^[17-18]。

2.2 生物预处理技术

在原水氨氮含量高的情况下, 生物预处理是一个很好的选择。常见的生物预处理包括生物流化床、生物接触氧化、生物陶粒滤池、塔式生物滤池和淹没式生物滤池等。

生物接触氧化预处理工艺是利用填料作为生物载体, 微生物在曝气充氧的条件下生长繁殖, 富集在填料表面上形成生物膜, 溶解性的有机污染物与生物膜接触过程中被吸附、分解和氧化, 氨氮被氧化或转化成高价态的硝氮。

饮用水的生物处理在欧洲应用较普遍, 我国目前正处于推广阶段。国内外的生物预处理工艺采用的反应器全是生物膜型的, 区别在于生物池内的填料, 填料是生物预处理工艺的关键要素之一。目前国内应用较广泛的填料有蜂窝状填料、软性填料、半软性填料和弹性立体填料等。

广州市自来水公司采用生物接触氧化法对受污染的珠江水源水进行生物预处理, 中试结果表明: 当填料负荷为 $1 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 、气水体积比为 2:1 时, 可去除氨氮 92%, 亚硝酸盐氮 80%, 生化需

氧量85%，藻类69%；处理效果好于塔式生物滤池，并可降低后续工艺矾耗、氯耗。

宁波市梅林水厂日产水量4万 m^3 ，生物接触氧化预处理姚江污染源水的生产实践表明：常温条件下，氨氮去除率70%~75%，有机物去除率达20%~30%，藻类去除率78%。

同济大学设计的深圳东深水源水生物预处理工程，规模达400万 m^3/d ，氨氮总去除率达84.3%。

2.3 吸附预处理技术

2.3.1 粉末活性炭吸附

粉末活性炭(PAC)的粒径为10~50 μm ，应用于去除水中色度和嗅味已有十多年历史，一般和混凝剂一起投加于源水中，经混合后吸附水中的有机和无机杂质，粘附在絮体上的炭粒大部分在沉淀池中成为污泥而被排除。

国内利用PAC去除污染物正处于研究之中，清华大学在对山西大同市册田水库污染物去除的研究中发现，当PAC投加量为50 mg/L 时，水库水中有机物(COD_{Mn})的去除率在60%~70%。鉴于PAC目前无很好的回收再生利用方法，只能作一次性使用，所以PAC作为预处理的费用相对较高，目前还难以推广应用。

2.3.2 粘土吸附

粘土，特别是改性粘土，对水中有机物具有吸附作用和交换作用，是较好的吸附材料。同时，通过投加粘土也能改善和提高后续混凝、沉淀效果。但大量粘土加入混凝池中，增加了沉淀池的排泥量，给生产运行带来一定困难。在某水库的粘土吸附研究中发现，当粘土投加量足够大时(大于100 mg/L)，水源水中有机物有较好的去除效果，但粘土对氨氮无明显去除作用。

3 深度处理

应用较广泛的深度处理技术有：臭氧活性炭、生物活性炭、膜分离、光催化氧化法和超声技术。

3.1 臭氧活性炭和生物活性炭

臭氧活性炭是采取先臭氧氧化后活性炭吸附，在活性炭吸附中又继续氧化，这样可以使活性炭的吸附作用发挥得更好。活性炭能有效地去除小分子有机物，而水中一般大分子有机物较多，所以活性炭孔的表面积将得不到充分利用，势必加速饱和，缩短周期。在炭前或炭层中投加臭氧后，一方面可使水中大分子转化为小分子，改变其分子结构形

态，提供了有机物进入较小孔隙的可能性，使大孔内与炭表面的有机物得到氧化分解，减轻了活性炭的负担，使活性炭可以充分吸附未被氧化的有机物，从而达到水质深度净化的目的。我国先后在南京炼油厂、胜利炼油厂、北京田村山水厂、燕山石化公司水厂等相继建成了臭氧活性炭处理设施，并且取得较好的处理效果。该工艺是当今世界饮用水处理的发展方向。

采用生物活性炭处理技术比单独采用活性炭吸附具有以下优点：①提高出水水质，可以增加水中溶解性有机物的去除效率；②延长活性炭的再生周期，减少运行费用；③水中氨氮可以被生物转化为硝酸盐，从而减少了后续氯化的投氯量，降低了三卤甲烷的生成量。

3.2 膜分离技术

膜分离技术因具有能耗低、效率高、操作简便及再生容易、无二次污染等优点，被喻为21世纪水处理的核心技术。

1987年美国在科罗拉多州的Keystone建成世界上第一座膜分离净水厂，水量为105 m^3/d 。目前，世界上已有100多家应用膜技术生产饮用水的大型水厂，在美国有42家，欧洲有33家，日本全国的膜滤制水能力达400多万 t 。1996年的资料表明：国外使用膜分离处理工艺(不包括反渗透)的净水厂生产的饮用水量为185500 m^3/d ；国内有广东东莞太平港自来水公司等8家水厂采用全自动微滤设备，产水量为24210 m^3/d 。

2000年10月3~6日，“饮用水及工业用水生产中的膜技术”国际会议在巴黎召开，会议就膜技术在水处理中的最新进展进行了广泛交流，讨论了与膜技术相关的大型水厂、工业水回用、膜污染与清洗等15个议题。

在我国应用膜分离技术生产饮用水主要限于瓶装和桶装水行业。同济大学范瑾初、董秉直等对此技术进行了长期的研究。

3.3 光催化氧化

光催化氧化是以纳米 TiO_2 、钛白粉作催化剂，利用光源的能量氧化水中有机物(包括细菌)等。对水中多种微量有机物、自来水中常见的多种氯化有机物均有良好的去除效果。经光催化氧化处理后，有机氯化物大量脱氯，毒性大大降低。光催化氧化的突出特点是氧化能力极强，至今已发现有3000

多种难降解有机化合物可以在紫外线照射下通过 TiO_2 迅速降解。美国、日本、加拿大等国已尝试将光催化氧化技术应用于水处理, 我国也已把此列为国家 863 研究专项。

3.4 超声技术

超声技术是利用声空化能量加速和控制化学反应, 提高反应效率的一种新技术。超声波能加快反应进程, 主要作用机理有空化效应、机械剪切效应、超声絮凝效应和自由基效应。超声能够破坏颗粒的双电层的球形对称, 使颗粒易于凝聚; 其高频振动在溶液中形成的空穴附近形成热点, 使进入空化泡中的水蒸气发生了分裂及链式反应, 形成 $\cdot\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 自由基, 强大的剪切力可使大分子主链上的碳键断裂, 从而起到降解高分子的作用, 自由基进入溶液促使物质氧化分解^[19-20]。因而, 超声技术与其它高级氧化法联用已成为降解水中有机污染物的一个新技术。它具有去除率高、反应时间短、提高废水的可生化性、设施简单、占地面积小等优点。

以上深度处理技术对于控制饮用水污染和提高水质都发挥了较好的作用, 但也有局限性, 例如活性炭, 由于生长有细菌的细小活性炭颗粒会在水力冲刷作用下, 流入最后的氯化处理, 而附着在活性炭颗粒上的细菌聚体比单个的细菌细胞对消毒剂有更大的抗性, 一般的氯化消毒往往难以杀死这些细菌。因此, 活性炭作为饮用水处理中氯化前最后一个处理工艺的卫生安全性问题应引起重视。

深度处理最新的研究倾向于几种技术的组合: 如臭氧活性炭-膜技术的组合工艺、超声-紫外联用技术(US-UV)、超声-过氧化氢联用技术(US- H_2O_2)、臭氧和过氧化氢混合物、紫外光和臭氧的联合工艺。

4 结语

在饮用水常规处理工艺的基础上, 针对不同的污染类型, 研究开发的新工艺和新技术归结起来主要有 3 个方向, 即: 强化常规处理、原水预处理、深度处理技术。其中强化常规处理包括新药剂、新材料的研制和新型工艺条件的研究; 预处理方法按对污染物的去除途径可分为氧化法和吸附法, 氧化法又可以分成为化学氧化法和生物氧化法; 应用较广泛的深度处理技术包括: 臭氧活性炭、生物活性炭、膜分离技术、光催化氧化法和超声技术。

参考文献:

- [1] 周勤, 肖锦. 混凝去除给水藻类的研究[J]. 上海环境科学, 2001, 20(6): 302-303.
- [2] 陈同云, 古绪鹏, 檀杰, 等. 高效复合絮凝剂的研制与性能研究[J]. 上海环境科学, 2001, 20(4): 178-179.
- [3] 邝钜炽, 张军. 壳聚糖混凝效果的实验研究[J]. 工业用水与废水, 2001, 32(2): 8-10.
- [4] 黄清谈. 壳聚糖——絮凝剂的后起之秀[J]. 牙膏工业, 1999, (2): 29-30.
- [5] 王吉龙, 邴和生, 樊大勇. 壳聚糖用于活性污泥絮凝沉降条件的研究[J]. 石化技术, 1998, 5(4): 222-223.
- [6] 蔡照胜, 杨春生, 王锦堂, 等. 季铵化壳聚糖及其絮凝六价铬性能的研究[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(2): 63-65.
- [7] 陈扬. 壳聚糖的制备工艺及作为脱色剂在水处理中的应用[J]. 西北纺织工学院学报, 1999, 13(3): 294-298.
- [8] 柴平海, 张文清, 金鑫荣. 甲壳素/壳聚糖开发和研究的新动向[J]. 化学通报, 1999, (7): 8-10.
- [9] 严淑兰, 陆大年. 壳聚糖的应用[J]. 陕西化工, 2000, 29(1): 11-15.
- [10] Wu Feng-Chin, Teng Ru-ling, Juang Ruey-shin. Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead-types of chitosan prepared from fishery wastes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 73(1): 63-75.
- [11] 曾德芳, 余刚, 张彭义, 等. 絮凝剂用壳聚糖的中试生产研究[J]. 环境科学, 2002, 23(1): 62-65.
- [12] 陈忠林. 高锰酸钾复合药剂强化混凝除浊除臭研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨建筑工业大学, 1997.
- [13] 张锦, 李圭白, 陈忠林, 等. 氯与高锰酸钾复合药剂对水中苯酚及氯酚的去除效果[J]. 环境化学, 2002, 21(1): 73-76.
- [14] 徐国仁, 李圭白, 陈洪涛, 等. 高锰酸钾复合药剂强化过滤效能研究[J]. 给水排水, 2001, 27(3): 30-32.
- [15] 张寿恺, 邱梅. 电解铝——一种新型的凝聚剂[J]. 给水排水, 2001, 27(4): 83-84.
- [16] Chen Jienan, Steve Truesdail, Lu Fuhua, et al. Long-term evaluation of aluminum hydroxide-coated sand for removal of bacteria from wastewater [J]. Water Research, 1998, 32(7): 2171-2179.
- [17] 张红专, 高乃云, 王海亮, 等. 给水预臭氧氧化与预氯化对比试验研究[J]. 给水排水, 2005, 31(4): 34-37.
- [18] 张红专, 高乃云, 汪晶, 等. 预臭氧氧化去除水中有机卤代物的效果研究[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2006, 35(5): 6-10.
- [19] 白晓慧. 超声波技术与污水污泥及难降解废水处理[J]. 工业水处理, 2000, 20(12): 8-10.
- [20] 陈伟, 范瑾初. 超声降解水体中有机污染物技术综述[J]. 上海环境科学, 1999, 18(10): 457-460.

作者简介: 张红专(1970-), 女, 讲师, 在读博士, 研究方向为水处理技术, (电话)021-64321933/57124068/54188696 (电子邮箱)lisazhang08@sina.com。