

住房和城乡建设部文件

建城〔2009〕141号

关于印发《城市供水系统应急净水技术 指导手册（试行）》的通知

各省、自治区住房和城乡建设厅，重庆市市政管理委员会，北京市、天津市、上海市水务局，海南省水务厅，新疆生产建设兵团建设局：

为加强城市供水应急体系建设，进一步提高城市供水安全保障能力，在多年研究的基础上，我部组织编制了《城市供水系统应急净水技术指导手册（试行）》（以下简称《技术指导手册》）。现将《技术指导手册》印发给你们并请认真做好有关工作。

一、抓紧完善城市供水应急净水技术方案

各地要组织技术力量，参考《技术指导手册》汇总的应急净水技术，结合本地区水源水质情况，对有关应急净水技术、相关参数和适用范围进行复核验证，抓紧研究完善符合本地区水源水质特点的城市供水应急净水技术方案。

二、不断强化城市供水应急预案

各地要将确定的城市供水应急净水技术方案纳入城市供水应急预案，做好相关设备和药剂等应急净水物资的储备，增强水质检测能力，健全城市供水系统在应急情况下的运行管理制度，不断强化城市供水应急预案。督促各城市供水企业定期进行应急预案的演练，做到熟练运用应急净水技术，确保发生突发性水源污染事故时，能够及时响应、有效应对。

三、加快改善城市净水系统

各地要加强同环境保护等相关部门的协调，了解本地区源地周边地区的工业企业类型和主要污染源，指导城市供水企业加强对水源重点污染物的检测。重点城市和地表水源受有毒有害物质污染严重的城市，要根据水源水质状况和城市供水应急净水技术方案，加快改善城市水厂净水系统，将相关应急净水技术纳入水厂日常净水系统，提高水厂的水质净化能力，切实保障城市供水安全。

各地参考《技术指导手册》应对突发性水源污染事故时，

要因地制宜，选择适用的应急净水技术措施，并进行现场试验，在取得良好试验效果并确保供水安全的前提下予以应用。



抄送：国务院应急办，环境保护部、卫生部。

住房和城乡建设部办公厅秘书处 2009年8月20日印发

校对：城市建设司 王 欢

城市供水系统 应急净水技术指导手册

(试行)

住房和城乡建设部组织编制

二〇〇九年八月

目 录

前 言.....	1
1. 概述.....	2
1.1 水中污染物分类及饮用水相关标准.....	2
1.2 我国供水系统应急净水存在的主要问题.....	3
1.3 《技术指导手册》的主要内容.....	4
2. 应对可吸附污染物的应急吸附技术.....	6
2.1 活性炭对污染物的吸附特性.....	6
2.1.1 基本特性.....	6
2.1.2 影响吸附的主要因素.....	8
2.1.3 吸附速率.....	9
2.1.4 吸附容量.....	9
2.1.5 水源水质对吸附性能的影响.....	13
2.1.6 温度对粉末活性炭吸附性能的影响.....	15
2.2 粉末活性炭应急吸附工艺.....	16
2.2.1 粉末活性炭吸附工艺的主要特点.....	16
2.2.2 取水口投加粉末活性炭.....	17
2.2.3 水厂内投加粉末活性炭.....	17
2.2.4 粉末活性炭的选择.....	19
2.2.5 粉末活性炭投加系统.....	22
2.2.6 粉末活性炭应急处理的技术经济分析.....	28
2.3 颗粒活性炭改造炭砂滤池法.....	28
2.3.1 颗粒活性炭吸附工艺的主要特点.....	28
2.3.2 颗粒活性炭滤池的应急处理能力.....	29
2.3.3 颗粒活性炭的应用形式.....	32
2.3.4 颗粒活性炭应急处理的技术经济分析.....	34
2.4 粉末活性炭对具体污染物的吸附去除工艺参数.....	35
2.4.1 芳香族化合物.....	36
2.4.2 农药.....	39
2.4.3 氯代烃.....	42

4.5 有机物.....	68
5. 应对微生物污染的强化消毒技术.....	69
5.1 水中常见病原微生物.....	69
5.1.1 病原菌.....	69
5.1.2 病毒.....	71
5.1.3 病原性原生动物.....	72
5.2 强化消毒法应急处理技术.....	72
5.2.1 主要病原微生物的消毒灭活 Ct 值.....	72
5.2.2 水源水质的影响.....	73
5.3 病原原生动物控制技术.....	75
5.3.1 常规工艺.....	76
5.3.2 消毒工艺.....	76
5.4 其他水生生物控制措施.....	76
5.4.1 水蚤.....	76
5.4.2 水生真菌.....	77
6. 应对藻类暴发引起水质恶化的综合应急处理技术.....	78
6.1 藻类和藻毒素处理技术概述.....	78
6.2 二氧化氯氧化技术.....	80
6.2.1 除藻效能.....	81
6.2.2 藻毒素去除效能.....	82
6.2.3 二氧化氯氧化示范工程研究.....	84
6.3 高锰酸钾-粉末活性炭.....	89
6.3.1 实验材料.....	89
6.3.2 高锰酸钾和粉末活性炭除藻效能.....	90
6.3.3 粉末活性炭的除藻毒素效能.....	91
6.3.4 高锰酸钾-粉末活性炭强化常规处理的现场试验研究.....	92
6.4 气浮-粉末活性炭预处理工艺的现场试验.....	94
6.4.1 眉村水厂常规工艺运行特征.....	94
6.4.2 气浮-粉末活性炭预处理技术现场示范运行研究.....	96
6.4.3 气浮-粉末活性炭强化常规工艺运行效果.....	97

附录 1 饮用水水质标准的污染物项目和推荐应急处理技术汇总表.....	99
附录 2 粉末活性炭对污染物吸附性能测定的试验方案.....	112
附录 3 化学沉淀法对污染物去除性能研究的试验方案.....	120
附录 4 组合沉淀法对污染物去除性能研究的试验方案.....	128
附录 5 氧化法对还原性污染物的处理试验方案.....	134
附录 6 我国主要活性炭生产厂家.....	137
附录 7 我国主要粉末活性炭投加系统设备厂家.....	141
附录 8 我国主要混凝剂生产厂家.....	142
附录 9 我国主要高锰酸钾生产厂家.....	145

前 言

城市供水是城市的生命线。近年来,我国供水水源突发性污染事故频发,对城市供水安全造成严重威胁。按照国务院关于加强应急体系建设的总体部署,为健全城市供水应急技术体系,科学地指导各地的应急供水工作,住房和城乡建设部组织清华大学、全国多家供水企业、水质监测单位,开展了饮用水应急净水技术研究。这些研究成果汇总形成了《城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)》(以下简称《技术指导手册》)。

《技术指导手册》在国内外首次建立了由五类应急净水技术组成的城市供水应急处理技术体系。包括:应对可吸附有机污染物的活性炭吸附技术、应对金属非金属污染物的化学沉淀技术、应对还原性污染物的化学氧化技术、应对微生物污染的强化消毒技术、应对藻类暴发的综合应急处理技术。该技术体系基本上涵盖了可能威胁饮用水安全的各种污染物种类。

根据目前国内涉及饮用水水质的相关标准,除不需应急处理的综合性指标、非有毒有害物质项目之外,《技术指导手册》对 153 种有毒有害污染物进行了应急处理技术方面的分析,对其中的 112 种污染物提供了应急处理技术的验证性试验结果。其余 41 种属于水环境质量和国标附录中的项目,因供水行业通常不进行检测而没有开展试验。在 112 种试验项目中,获得了 101 种的应急处理技术及其工艺参数,确定了适宜的应急处理技术、工艺参数和最大应对超标倍数。

《技术指导手册》中的相关研究成果在城市供水系统应对无锡市饮用水危机、秦皇岛饮用水臭味事件、贵州都柳江砷污染事件等突发性水源污染事故中得到了应用,并取得了较好的效果。

《技术指导手册》中提出的应急净水技术是目前研究单位的研究成果,供各地在应对突发性水源污染时参考。各地参考本手册应对突发性水源污染事故时,要因地制宜,选择适用的应急净水技术措施,并进行现场试验,在取得良好试验效果并确保供水安全的前提下予以应用。

1. 概述

1.1 水中污染物分类及饮用水相关标准

水中污染物的项目繁多，类型复杂。按照污染物的性质，水中的污染物指标可以粗略分为感官性状指标、无机污染物、有机污染物、微生物、放射性污染物等五大类。其中影响感官性状指标的污染物来源较为复杂，有时往往难以确定种类。无机污染物又可细分为金属、非金属以及无机综合指标；有机污染物可以细分为有机综合指标、芳香族化合物、农药、氯代烃、消毒副产物、人工合成污染物等。微生物一般指细菌、放线菌、蓝细菌（蓝藻）、病毒、真菌等，广义的微生物还包括微型藻类和微型水生动物。放射性污染物一般来自核材料、放射性同位素的泄漏，以及特殊的地质条件，属于一个比较特殊的类别。

为了保护人民饮水安全，我国颁布了多项与饮用水相关的水质标准。其中涉及出厂水水质的标准包括：国家标准《生活饮用水卫生标准》（GB5749-2006）、建设部颁布的行业标准《城市供水水质标准》（CJ/T206-2005），此前颁布的国家标准《生活饮用水卫生标准》（GB5749-1985）和卫生部颁布的《生活饮用水卫生规范》（2001）已经废止；涉及水源水质的标准包括：国家标准《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）、国家标准《地下水质量标准》（GB/T 14848-93）。

国家标准《生活饮用水卫生标准》（GB5749-2006）是国家关于饮用水安全的强制性标准，于2006年12月29日发布，2007年7月1日正式实行。与原有的GB5749-1985相比，水质指标由35项增加至106项，增加了71项，修订了8项。其中微生物指标由2项增至6项，并修订了1项；饮用水消毒剂由1项增至4项；毒理指标中无机化合物由10项增至21项，并修订了4项；毒理指标中有机化合物由5项增至53项，并修订了1项；感官性状和一般化学指标由15项增至20项，并修订了1项，放射性指标修订了1项。该水质标准将水质指标分为水质常规指标（共38项）、消毒剂常规指标（共4项）和水质非常规指标（共64项），其中水质常规指标和消毒剂常规指标于2007年7月1日正式实施，水质非常规指标由各省根据情况确定实施期限，全部指标最迟于2012年7月1日实施。此外，该水质标准还包括一个资料性附录“生活饮用水水质参考指标及限值”，该附录涉及污染物28种，包括硝基苯、2-甲基异茨醇、土嗅素等，其限值

也对饮用水水质安全有指导意义。

国家标准《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)是国家关于水环境质量的强制性标准,于2002年4月28日发布,2002年6月1日正式实行。该标准项目共有109项,其中地表水环境质量标准基本项目24项,集中式生活饮用水地表水水源地补充项目5项、集中式生活饮用水地表水源地特定项目80项。该标准基本项目依据地表水水域环境功能和保护目标,按功能高低依次划分为五类,其中II、III类水体可以用作集中式生活饮用水地表水源地一级、二级保护区。

国家标准《地下水质量标准》(GB/T14848-1993)规定了地下水的质,于1993年12月30日发布,1994年10月1日正式实行。该标准项目共有39项,同样按功能高低依次将地下水分为五类,其中好于III类的地下水适用于集中式生活饮用水水源,IV类地下水在经过适当处理后可作生活饮用水。

建设部行业标准(CJ/T 206-2005)是原建设部于2005年颁布的行业标准,其水质指标和限值与后来颁布的国家标准《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)十分接近。

《生活饮用水卫生规范》(2001)是卫生部于2001年颁布的水质规范,作为原《生活饮用水卫生标准》(GB5749-85)实行16年之后第一步于国际水质标准接轨的水质标准,对于我国的饮用水水质标准更新起到了重要作用。该规范包括34项常规检验项目,62项非常规检验项目。该规范首次增加了新的有机物综合指标——耗氧量,对浊度的要求由原先的3NTU改为1NTU,并对镉、铅、四氯化碳作了较严的规定。

这些饮用水水质标准和供水水源水质标准中规定的水质项目累计有170多项,其中大多数是有毒有害和对人体健康有威胁的物质。这些污染物是饮用水处理过程中必须控制的对象。

各种污染物的基本信息、物化特性、环境影响、监测方法等基本特性可以参照相关文献资料,如世界卫生组织颁布的《饮用水水质准则》(第三版)、登陆中国环保网“突发性污染事故中危险品档案库”——www.ep.net.cn/msds获得。

1.2我国供水系统应急净水存在的主要问题

目前城市净水工艺普遍不具备应对水源突发性污染的处理能力。现有的水厂

常规处理工艺不能应对超过水源水质标准的原水,深度处理工艺也仅能应对部分超标有机污染物,现有水厂处理设施在设计中对水源突发性污染造成的超标污染物一般未留有充足的处理能力余量。

缺乏全面系统的应对突发性水源污染的城市供水应急净化处理技术。饮用水标准涉及的污染物指标有一百余种,应急技术体系与正常条件下长期采用的水处理技术相比,有其独特的技术特点。目前还缺乏针对对各种污染物,与水厂现有工艺与设备相结合,快速反应、便于实施、经济安全的供水应急处理技术和工艺参数。

1.3 《技术指导手册》的主要内容

《技术指导手册》的主要内容是城市供水系统应对水源受到不同类型突发性污染时的应急净水技术,根据污染物特性、应急处理技术要求,将应急处理技术体系分为以下六类关键技术,并分章节论述。

(1) 应对可吸附污染物的活性炭吸附技术,通过采用具有巨大比表面积的粉末活性炭、颗粒活性炭等吸附剂,将水中的污染物转移到吸附剂表面从水中去除,可用于处理大部分有机污染物。

(2) 应对金属和非金属污染物的化学沉淀技术,通过投加药剂(包括酸碱调整 pH 值、硫化物等),在适合条件下使污染物形成化学沉淀,并借助混凝剂形成的矾花加速沉淀,可用于处理大部分金属和部分非金属等无机污染物。

(3) 应对还原性污染物的化学氧化技术,通过投加氯、高锰酸盐、臭氧等氧化剂,将水中的还原性污染物氧化去除,可用于硫化物、氰化物和部分有机污染物。

(4) 应对微生物污染的强化消毒技术,通过增加前置预消毒延长消毒接触时间,加大主消毒消毒剂量,强化对颗粒物、有机物、氨氮的处理效果,提高出厂水和管网剩余消毒剂等措施,在发生微生物污染和传染病暴发的情况下确保城市供水安全。

(5) 应对藻类暴发引起水质恶化的综合应急处理技术,通过针对不同的藻类代谢产物和腐败产物采取相应的应急处理技术,并强化除藻处理措施,保障以湖泊、水库为水源的水厂在高藻期的供水安全。

放射性污染物的处理需要由辐射防护和处理的专业人员进行。受到污染的水

体一般不能继续使用,可采用化学沉淀等方法将污染物富集分离,水体可采用大量供水稀释的方法降低污染风险。在本文中不作专门讨论。

各种污染物的水质标准和推荐的应急处理技术汇总在附录 1 中。表中共列出了 179 种污染物指标(包括藻类、硫醇硫醚等 6 种非标准污染物),其中有 153 种属于有毒有害物质,需应急处理;另外 26 种属于非应急项目,包括感官和综合指标、混凝剂残余指标、消毒剂指标和放射性指标。

153 种应急处理项目中除硼、硝酸盐、总氮、氨氮之外均提出了应急处理技术。112 种应急处理项目进行了研究测试,未研究测试的 41 种多属于地表水环境质量标准,供水行业很少开展,测试方法尚未建立。在测试的项目中,有 101 种污染物可以被有效应急处理,并给出了相关工艺参数;有 11 种污染物的应急处理效果很差,有待一步研究其它可行的技术,同时也需要严加防范。

2. 应对可吸附污染物的应急吸附技术

活性炭是水处理中常用的吸附剂,根据活性炭的形态和使用方法,活性炭又分为粉末活性炭(Powdered Activated Carbon,英文简称PAC,中文简称粉末炭)和颗粒活性炭(Granular Activated Carbon,英文简称GAC,中文简称颗粒炭),在应急处理中可采用粉末炭投加法和炭砂滤池改造法两种技术。

对于粉末活性炭投加法,主要的技术参数是投加量和吸附时间,可以通过开展吸附容量试验和吸附速率试验来确定(试验方案可参考附录2)。同时还必须考虑水源水中其它污染物的竞争吸附、投加设备的操作偏差等因素,在确定实际投加量时要留有充足的安全余量。

对于颗粒活性炭改造炭砂滤池法,主要的技术参数是确定炭层对污染物的最大承受负荷和穿透时间。最大承受负荷可采用炭柱试验,根据不同进水浓度和滤速下的吸附带高度来确定。炭层穿透时间试验所需时间较长,在应急时期的短时期内无法完成,可根据静态吸附容量试验估算,并在事故中进行跟踪测定。

粉末活性炭吸附技术实施方便,对正常生产基本没有影响;而采用颗粒活性炭进行炭砂滤池改造工作量大,时间长,需停水改造,因此在应急实施中通常采用粉末活性炭吸附技术。

2.1 活性炭对污染物的吸附特性

2.1.1 基本特性

活性炭是通过把制炭原材料在几百摄氏度下炭化之后,再进行活化而制成的。炭化是在惰性气体氛围中进行,原材料经过热分解释放出挥发性组分而形成炭化产物,此时炭化产物的比表面积很小,每克炭只有几十平方米。如要制得具有发达孔隙及高比面积的活性炭,需要进一步将炭化产物活化。活化过程中,活性炭微晶间的强烈交联形成的发达微孔结构会被扩大形成许多大小不同的孔隙,这时巨大的表面积和复杂的孔隙结构也逐渐形成。

活化工艺是活性炭生产的关键工艺,主要分为化学品活化法和气体活化法。在化学品活化法中,利用氯化锌活化可以得到较多大孔,磷酸活化可使活性炭具有更细的微孔,氢氧化钾活化可获得非常高的多孔性,比表面积可达 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 。

在目前的活性炭生产上,气体活化法应用较广泛,以水蒸气、二氧化碳或水蒸气和二氧化碳的混合气为活化剂,在 800-1000℃ 高温下活化,便可制得细孔发达的活性炭,比表面积一般为 800-1300 m²/g。

活性炭的物理结构与石墨相似,是由排列成六角形的炭原子构成的片状体层层叠积而成,但活性炭不像石墨那样有规则。活性炭的主要特点在于其发达的孔隙结构。按照国际纯应用化学联合会(IUPAC)规定,根据孔隙直径的大小可以将活性炭的孔隙分为微孔(小于 4 nm)、中孔(介于 4 和 100 nm 之间)、以及大孔(大于 100 nm)。

在活性炭孔隙结构中,微孔、中孔和大孔的比例不同,尤其是微孔的含量不同,使炭吸附能力不同。一般活性炭微孔容积约为 0.15~0.90 mL/g,其表面积占活性炭总表面积的 95%以上,因此活性炭与其他吸附剂相比,具有微孔特别发达的特征。中孔的容积为 0.02~0.10 mL/g,表面积不超过单位重量吸附剂总面积的 5%。液相吸附时,如果吸附质分子直径较大,如着色成分分子直径多在 3 nm 以上,这时微孔几乎不起作用,中孔多则是很有利的,有些吸附质通过中孔作为通道扩散到微孔中去,因此吸附质的扩散速度受中孔多少的影响。大孔表面积只有 0.5~2 m²/g,占比表面积的比例不足 1%,它主要为吸附质提供扩散通道。

活性炭是一种多孔隙、非极性的吸附剂,具有巨大的表面积(800-1300 m²/g),其吸附作用主要来源于物理表面吸附作用,如范德华力等。活性炭对于非极性和弱极性、水溶性差的有机物有较好的吸附能力,例如芳香族、脂肪族有机物等;但是对于醇类、糖类等较强极性、水溶性较好的有机物,吸附性能较差,基本上无法有效去除。

表 2-1 给出了常见有机污染物被活性炭吸附难易程度的一般特性。

此外,活性炭在高温制备过程中,炭的表面形成了多种官能团,这些官能团对水中的部分无机离子有化学吸附作用,其作用机理是通过络合螯合作用,它的选择性较高,属单层吸附,并且脱附较为困难,但是由于活性炭上的官能团数量有限,因此活性炭对于金属离子的吸附作用难以实际使用。

活性炭吸附是从大体积系统中去除含量极微的目标物的重要技术,在水处理行业中有些十分广泛的应用。

表 2-1 不同种类有机物在活性炭上的吸附特性

容易吸附的有机物	难以吸附的有机物
1. 芳香溶剂类 苯、甲苯、硝基苯等	1. 醇类
2. 氯化芳香烃 多氯联苯、氯苯、氯萘等	2. 低分子酮、酸、醛
3. 酚和氯酚类	3. 糖类(含淀粉)
4. 多环芳烃类 二氢茈、苯并芘	4. 高分子有机物或胶体有机物
5. 农药及除草剂类 DDT、艾氏剂、氯丹、六六六、七氯等	5. 低分子脂肪类
6. 氯化烃 四氯化碳、氯烷基醚、六氯丁二烯等	
7. 高分子烃类 染料、石油类、胺类、腐殖质	

2.1.2 影响吸附的主要因素

(1) 吸附质的物理化学性状

吸附质的极性越弱, 则被活性炭吸附的性能越强。例如: 苯的被吸附性强, 苯酚的被吸附性比苯差。被吸附性还与吸附质的官能团有关, 即与这些化合物与活性炭的亲合力大小有关。

(2) 吸附质的分子大小

由于活性炭的主要吸附表面积集中在孔径小于 4 nm 的微孔区, 根据吸附质分子大小与活性炭吸附孔的匹配关系, 可以推断被活性炭吸附有效去除的物质的分子量 $M < 1000$ 。实测饮用水处理发现活性炭主要去除 $M < 1000$ 的物质, 其最大去除区间的分子量为 500~1000 (饮用水水源中分子量 < 500 部分主要为极性物质, 不易被活性炭吸附)。

(3) 平衡浓度

活性炭吸附的机理主要是物理吸附, 物理吸附是可逆吸附, 存在吸附的动平衡, 一般情况下, 气相或液相中平衡浓度越高, 固相上吸附容量也越高。对于单层吸附(如化学键合), 当表面吸附位全部被占据时, 为最大吸附容量。如是多层吸附, 随着液相吸附质浓度的增高, 吸附容量还可以继续增加。

(4) 温度影响

吸附过程中体系的总能量将下降，属放热过程。因此温度升高，吸附容量下降。温度的影响对气相吸附影响较大，因此气相吸附确定活性炭的吸附性能需在等温条件下测定。对液相吸附，温度的影响较小，通常在室温下测定，吸附过程中水温变化的幅度很小，对吸附性能的影响可以忽略。

在水处理领域，评价活性炭对某种污染物的去除性能需要考虑吸附速率和吸附容量两方面，前者需要得到吸附去除速率曲线，后者则需要得到吸附等温线方程。

2.1.3 吸附速率

典型的吸附速率曲线类似负指数曲线，初期吸附去除速率很大，随着吸附接近饱和，吸附速率逐渐下降，最终趋于零。为了便于表述，粉末炭吸附污染物的速率曲线可分为快速吸附、基本饱和、吸附平衡三个阶段。

以粉末炭对硝基苯的吸附为例（图 2-1），快速吸附阶段大约需要 30 分钟，可以达到约 70% 的吸附容量；2 小时可以达到基本饱和，达到最大吸附容量的 95% 以上。再继续延长吸附时间，吸附容量的增加很少。

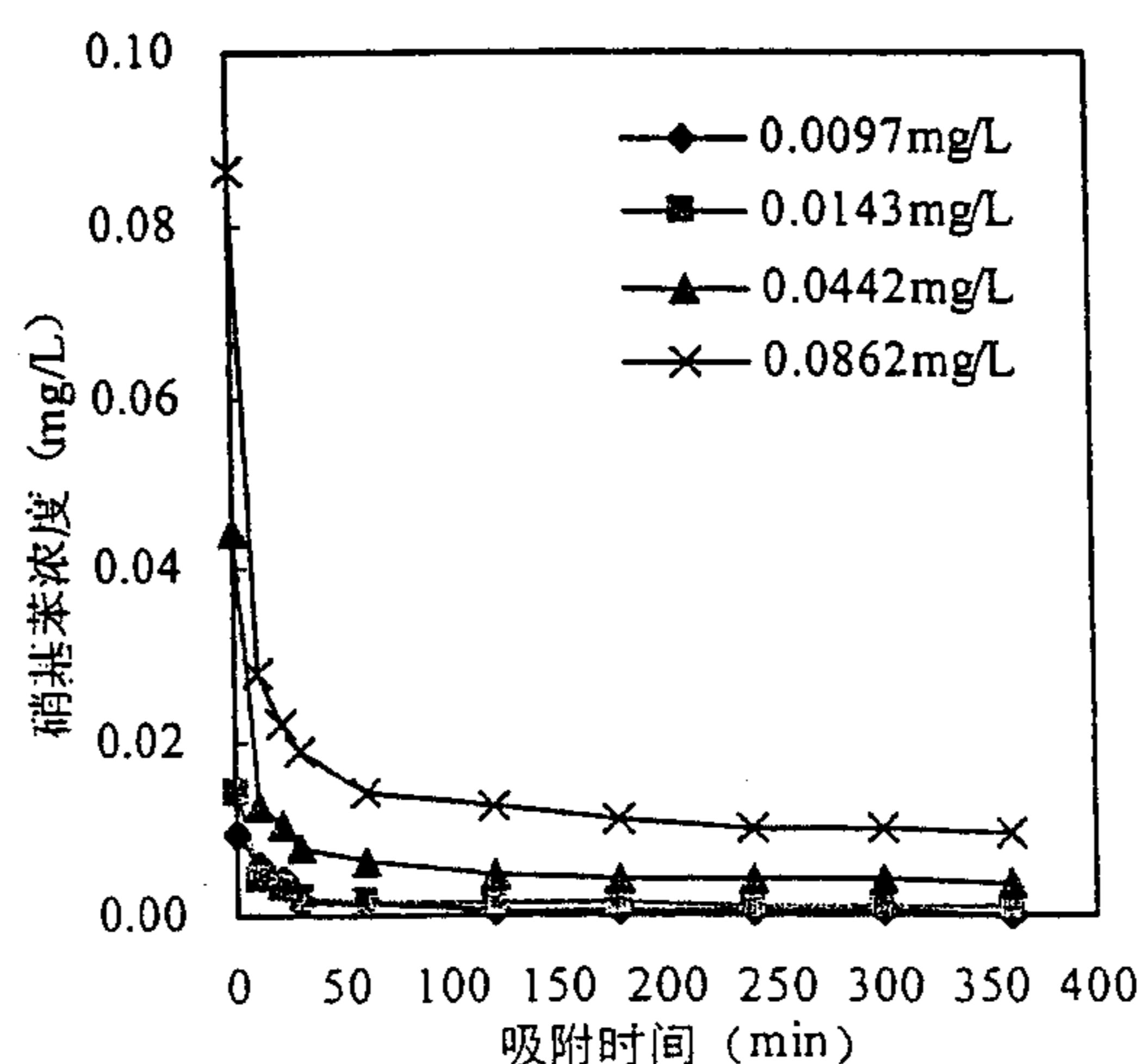


图 2-1 粉末活性炭对硝基苯的吸附效果（去离子水，粉末炭剂量为 5mg/L）

2.1.4 吸附容量

在一定温度条件下，活性炭的吸附容量，即达到吸附饱和时，单位质量活性炭的上吸附污染物的质量，与吸附饱和时污染物的浓度存在一定的关系，如图 2-2 所示。

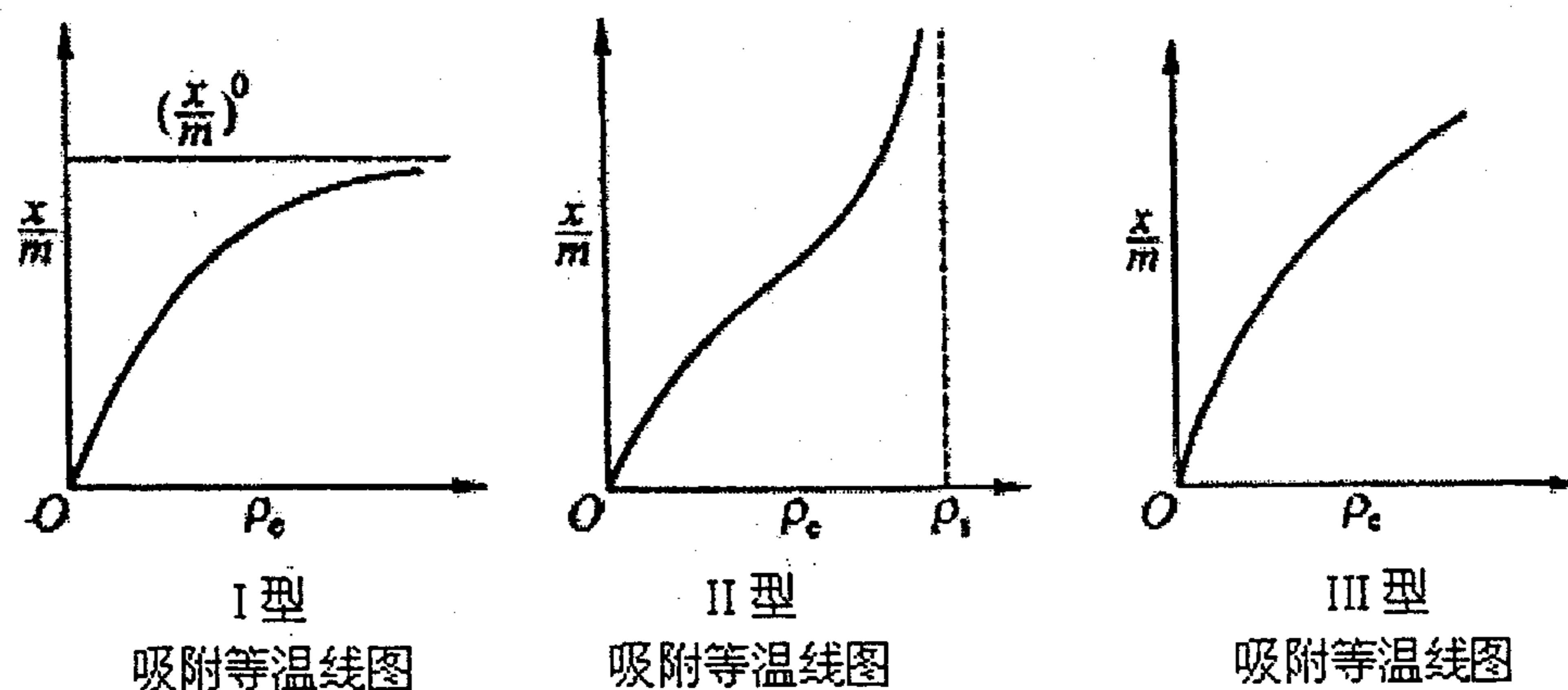


图 2-2 典型吸附等温线模式图

根据吸附等温线的不同形式,可以分别用下面三种吸附等温线的数学公式表达。

(1) 朗格谬尔 (Langmuir) 吸附等温式

朗格谬尔吸附等温线图形式如吸附等温线图中 I 型所示。其数学表达式是

$$\frac{x}{m} = \frac{b(x/m)^0 C_e}{1 + bC_e} \quad \text{式 2-1}$$

式中:

x/m ——吸附容量; $(x/m)^0$ ——最大吸附容量; C_e ——平衡浓度; b ——常数。

朗格谬尔吸附等温线式的形式吸附特性是:该公式是单层吸附理论公式,存在最大吸附容量(单层吸附位全部被吸附质占据)。

(2) BET(Branauer, Emmett and Teller) 等温式

BET 吸附等温线的形式如吸附等温线图中 II 型所示。其数学表达式是

$$\frac{x}{m} = \frac{bC_s(x/m)^0}{(C_s - C_e)[1 + (b-1)(C_e/C_s)]} \quad \text{式 2-2}$$

式中:

x/m ——吸附容量; $(x/m)^0$ ——最大吸附容量; C_s ——饱和浓度; C_e ——平衡浓度; b ——常数。

BET 吸附等温线式的形式吸附特性是:该公式是多层吸附理论公式,曲线中间有拐点,当平衡浓度趋近饱和浓度时, x/m 趋近无穷大,此时已到达饱和浓度,吸附质发生结晶或析出,吸附术语已失去原含义。此类型吸附在水处理这种稀溶液情况下不会遇到。

$$q = 0.1206C_e^{0.6166}$$

式中： q ——吸附平衡时单位质量的活性炭所吸附的硝基苯质量，mg/mg

C_e ——吸附平衡时试验水样中硝基苯浓度，mg/L

需要特别注意的是，由于弗兰德里希等温式是经验公式，任何一种污染物的吸附等温线的常数都和平衡浓度相关，具有一定的使用范围。对于饮用水应急处理而言，由于对数据的准确性要求很高，因此要求拟合该吸附等温线的数据必须包括平衡浓度在饮用水水质标准限值以下的数据，否则吸附等温线的拟合误差足以对应急处理的效果和剂量造成研究错判。

表 2-2 中列出了国外文献中部分常见有机物的弗兰德里希吸附等温线常数，但这些试验数据大多是在平衡浓度远高于饮用水水质标准的条件下得到的，因此根据这些吸附等温线得到的粉末活性炭处理剂量并不能保证最终平衡浓度达到饮用水水质标准。

表 2-2 国外资料部分常见有机物的弗兰德里希等温线常数

(资料数据仅供参考。应用时必须用实际炭样和水样进行试验，以获得特定的吸附性能)

化合物	K	1/n	化合物	K	1/n
七氯	1.22	0.95	四氯乙烯	0.051	0.51
艾氏剂	0.651	0.92	三氯乙烯	0.028	0.62
PCB-1232	0.63	0.73	甲苯	0.026	0.44
狄氏剂	0.606	0.51	苯酚	0.021	0.54
DDT(滴滴涕)	0.322	0.50	溴仿	0.020	0.52
氯丹	0.245	0.38	四氯化碳	0.011	0.83
PCB-1221	0.242	0.7	1,1,2,2-四氯乙烷	0.011	0.37
二氢茈	0.19	0.36	二氯一溴甲烷	0.0079	0.61
2,4-二氯酚	0.157	0.15	1,2-二氯丙烷	0.0059	0.60
1,2,4-三氯苯	0.157	0.31	1,1,2-三氯乙烷	0.0058	0.60
2,4-二硝基甲苯	0.146	0.31	1,2-二氯乙烷	0.0036	0.83
1,2-二氯苯	0.129	0.43	1,2-反二氯乙烯	0.0031	0.51
1,4-二氯苯	0.121	0.47	氯仿	0.0026	0.73
苯乙烯	0.12	0.47	1,1,1-三氯乙烷	0.0025	0.34
1,3-二氯苯	0.118	0.45	1,1-二氯乙烷	0.0018	0.53
氯苯	0.091	0.99	氯乙烷	0.00059	0.95
对二甲苯	0.085	0.19	N-二甲基亚硝胺	0.000068	6.6
乙苯	0.053	0.79			

注：表中 C_e 和 q_e 的单位分别为 mg/L 和 mg/mg 炭

以农药 DDT (滴滴涕) 为例，经验证性试验得到的吸附等温线参数为

(3) 弗兰德里希 (Freundlich) 等温式

弗兰德里希吸附等温线的形式如吸附等温线图中 III 型所示。其数学表达式是

$$q_e = \frac{x}{m} = KC_e^{1/n} \quad \text{式 2-3}$$

式中： q_e ——吸附容量； C_e ——平衡浓度； $K, 1/n$ ——常数。

弗兰德里希吸附等温线公式是经验公式。水处理中常遇到的是低浓度下的吸附，很少出现单层吸附饱和或多层吸附饱和的情况，因此弗兰德里希吸附等温线公式在水处理中应用最广泛。

吸附等温线可以通过测定不同粉末炭投加剂量下的平衡浓度得到。以粉末炭去除硝基苯为例（图 2-3），根据吸附速率曲线，以 120min 时的浓度作为吸附平衡浓度，将各组实验数据按照平衡吸附容量公式进行整理，则得到吸附等温线。

$$q_0 = \frac{V(C_0 - C_1)}{W} \quad \text{式 2-4}$$

式中： V ——水的体积； W ——投加活性炭的质量； C_0 ——初始浓度； C_1 ——吸附后浓度

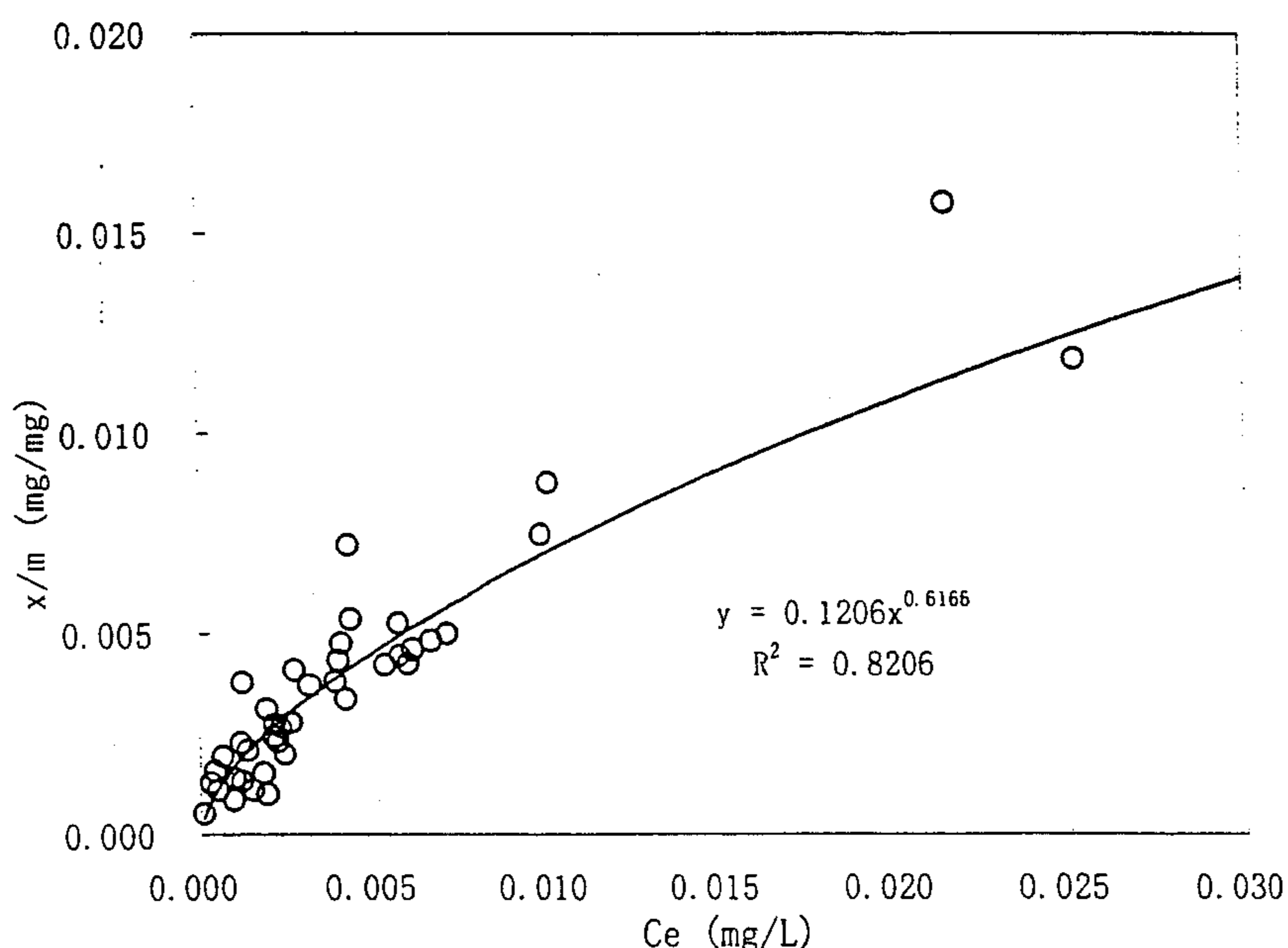


图 2-3 粉末活性炭对硝基苯的吸附等温线

可以看出，试验数据有良好的相关性 ($R^2=0.8206$)，该煤质粉末炭（太原新华化工厂产品）对硝基苯的吸附等温式可表达为：

$K=0.0398$, $1/n=0.4244$ (见附录 1); 而表 2-2 中的数据为 $K=0.322$, $1/n=0.50$, 参数相差很大。若需将超标 4 倍 (0.025mg/L) 的 DDT 处理达到标准的 20% (0.001mg/L), 根据表 2-2 中的数据得到的粉末炭投加量为 2.4mg/L ; 而根据此次试验得到的吸附等温线, 则需要投加 11.3mg/L 的粉末炭。

《技术指导手册》根据我国饮用水相关标准中的污染物限值, 通过水处理模拟试验获得了粉末炭对这些污染物的吸附性能数据, 拟合得到了这些污染物的弗兰德里希吸附等温线常数, 列在附录 1 中。

2.1.5 水源水质对吸附性能的影响

水源水质对吸附性能有较大的影响, 水中其他有机物的存在会与目标污染物形成竞争吸附, 导致目标污染物在活性炭上的吸附容量和吸附速率下降。

以粉末活性炭对硝基苯的去除为例, 图 2-3 是在松花江水源水和去离子水两种原水条件下, 不同初始浓度的硝基苯被粉末活性炭的吸附过程曲线。图 2-4 是在两种原水条件下的吸附等温线比较。

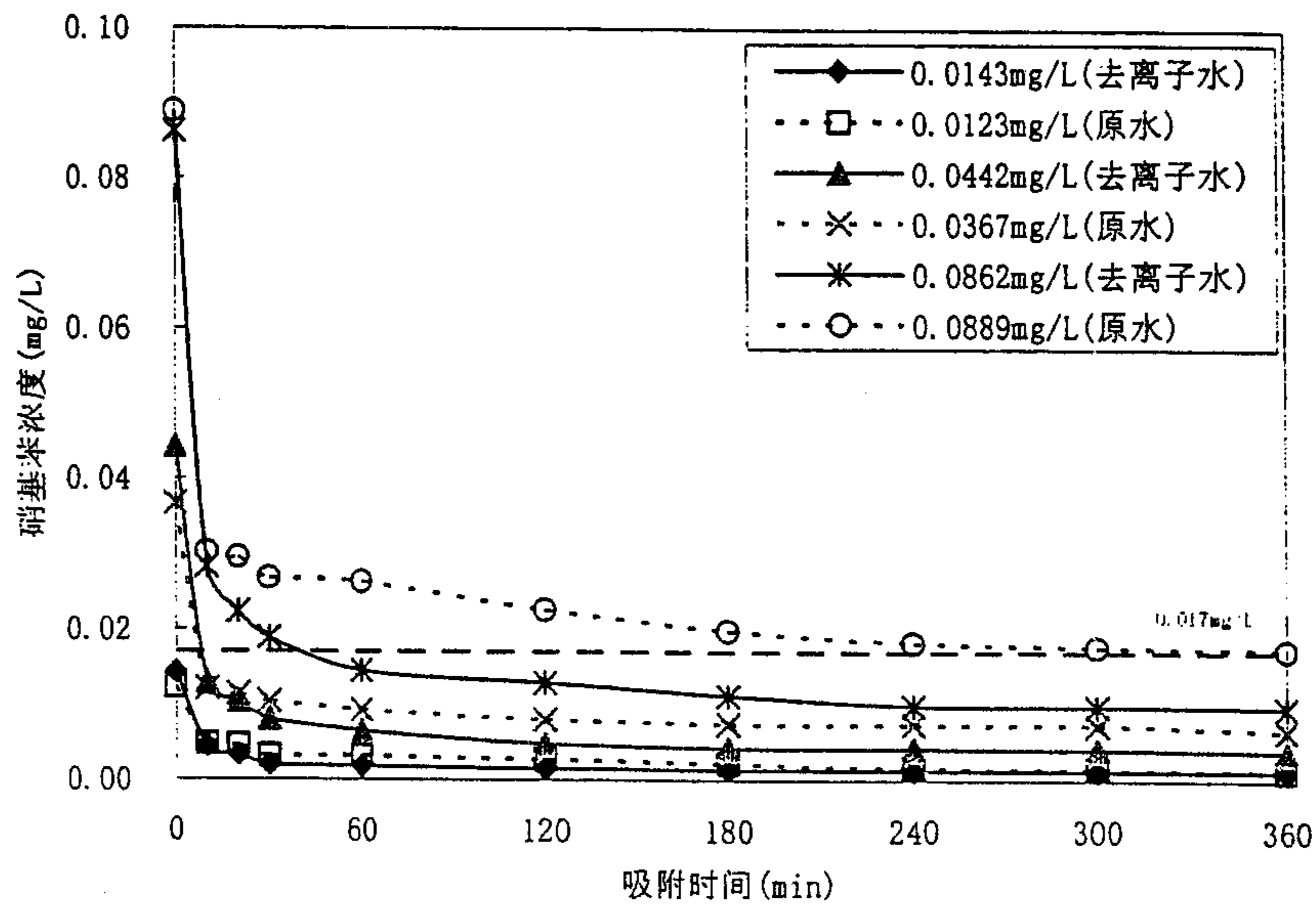


图 2-4 原水和去离子水配水中硝基苯去除效果和速率比较 (粉末炭=5mg/L)

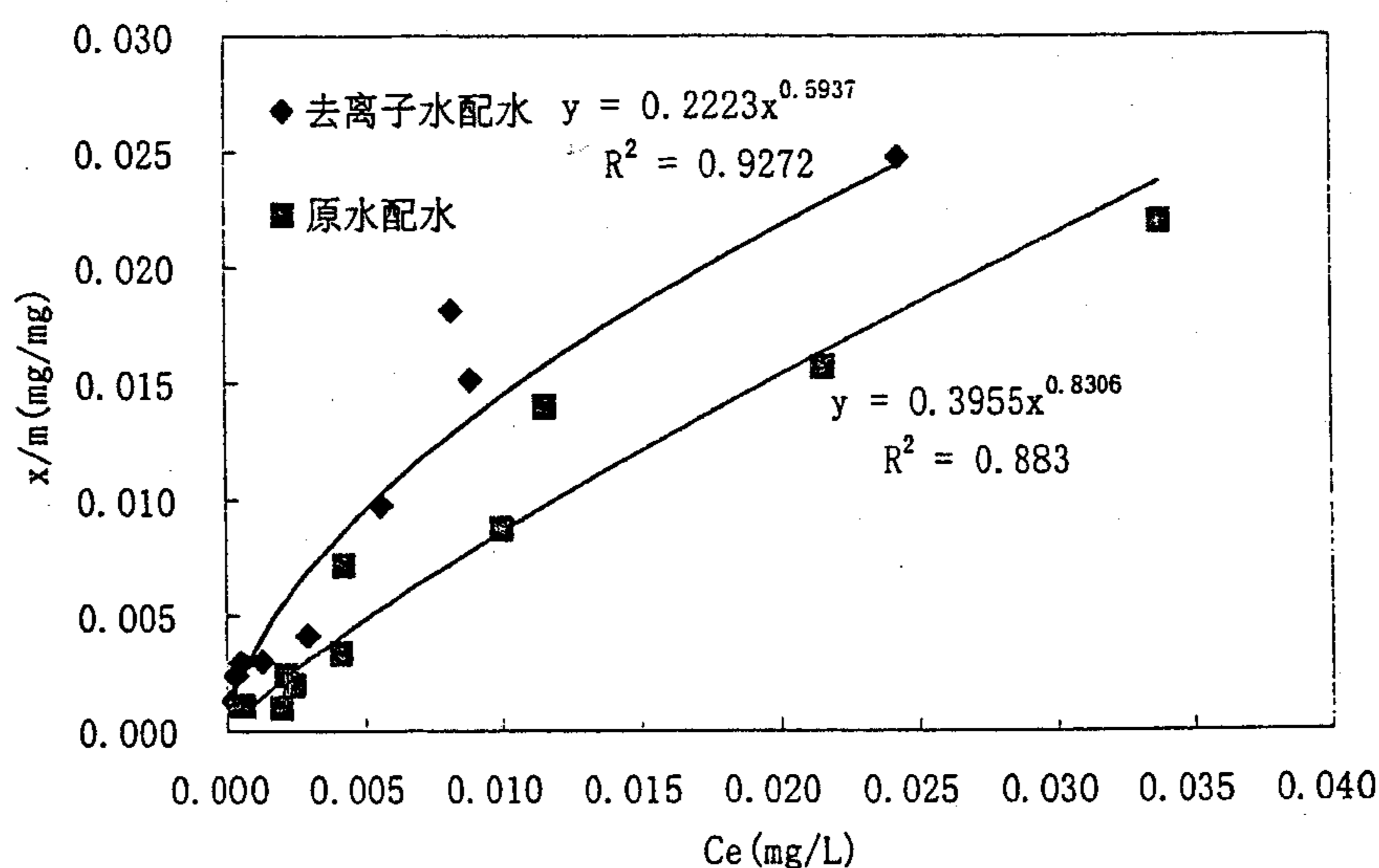


图 2-5 原水和去离子水配水中吸附等温线比较

由图 2-4 可以看出, 在配水硝基苯浓度相近, 粉末活性炭投加量一致的情况下, 原水中硝基苯去除率明显低于在去离子水中的去除率, 也就是说, 原水中有机物对粉末活性炭吸附硝基苯的效能有明显影响。

这种影响包括两个方面: 一是原水中有机物的存在降低了硝基苯的去除速率, 延长了硝基苯达到吸附平衡的时间。二是原水中有机物的存在还降低了对硝基苯的吸附容量。在平衡浓度为 0.002mg/L 时, 去离子水和原水条件下的吸附容量分别为 0.0055mg/mg 和 0.0022mg/mg; 在平衡浓度为 0.008mg/L 时, 两者的吸附容量分别为 0.0126mg/mg 和 0.0065mg/mg。在达到相同平衡浓度条件下, 原水条件下粉末炭对硝基苯的吸附容量仅相当于去离子水条件下的 40%~52%, 如图 2-5 所示。

产生这一现象的原因是因为, 在原水中的有机物(以耗氧量计, mg/L 量级)与硝基苯($\mu\text{g/L}$ 量级)之间有着竞争吸附作用。在吸附作用开始的初期, 活性炭内有充足的吸附位点来吸附硝基苯, 有机物对硝基苯的竞争作用不明显, 但随着吸附过程的延长, 有机物占据相当的吸附位点后, 竞争吸附的作用就开始明显, 原水条件下粉末炭对硝基苯的吸附能力开始明显低于去离子水。由于有机物浓度相对硝基苯浓度而言高得多, 因而会占据相当的活性炭吸附位点, 从而使得活性炭对硝基苯吸附容量下降。

2.1.6 温度对粉末活性炭吸附性能的影响

温度对从两个方面影响活性炭对污染物质的吸附：一方面，吸附是放热反应，吸附容量随着温度的升高会有所下降，但液相吸附时吸附热较小，所以影响也较小；另一方面，温度会影响污染物质在水中的溶解度，因此对吸附作用也会有所影响，影响的程度与污染物质在吸附操作温度范围内的溶解度变化有关。

不同温度下粉末活性炭对硝基苯的吸附过程曲线如图 2-6 所示。比较不同温度不同时间的去除率可以看出，温度对粉末炭吸附硝基苯的速率影响并不明显。

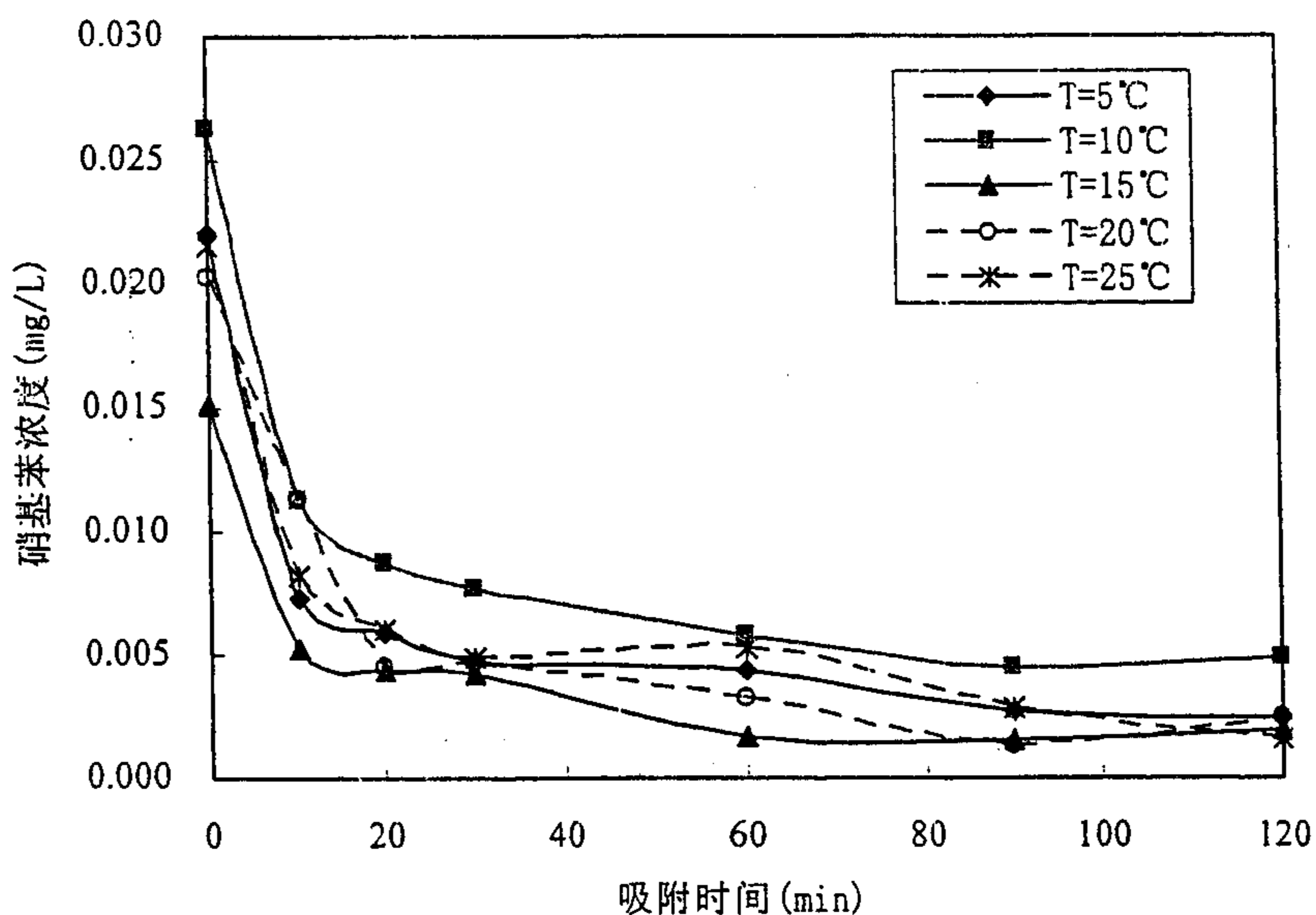


图 2-6 不同温度下粉末活性炭对硝基苯吸附过程的影响（去离子水配水试验）

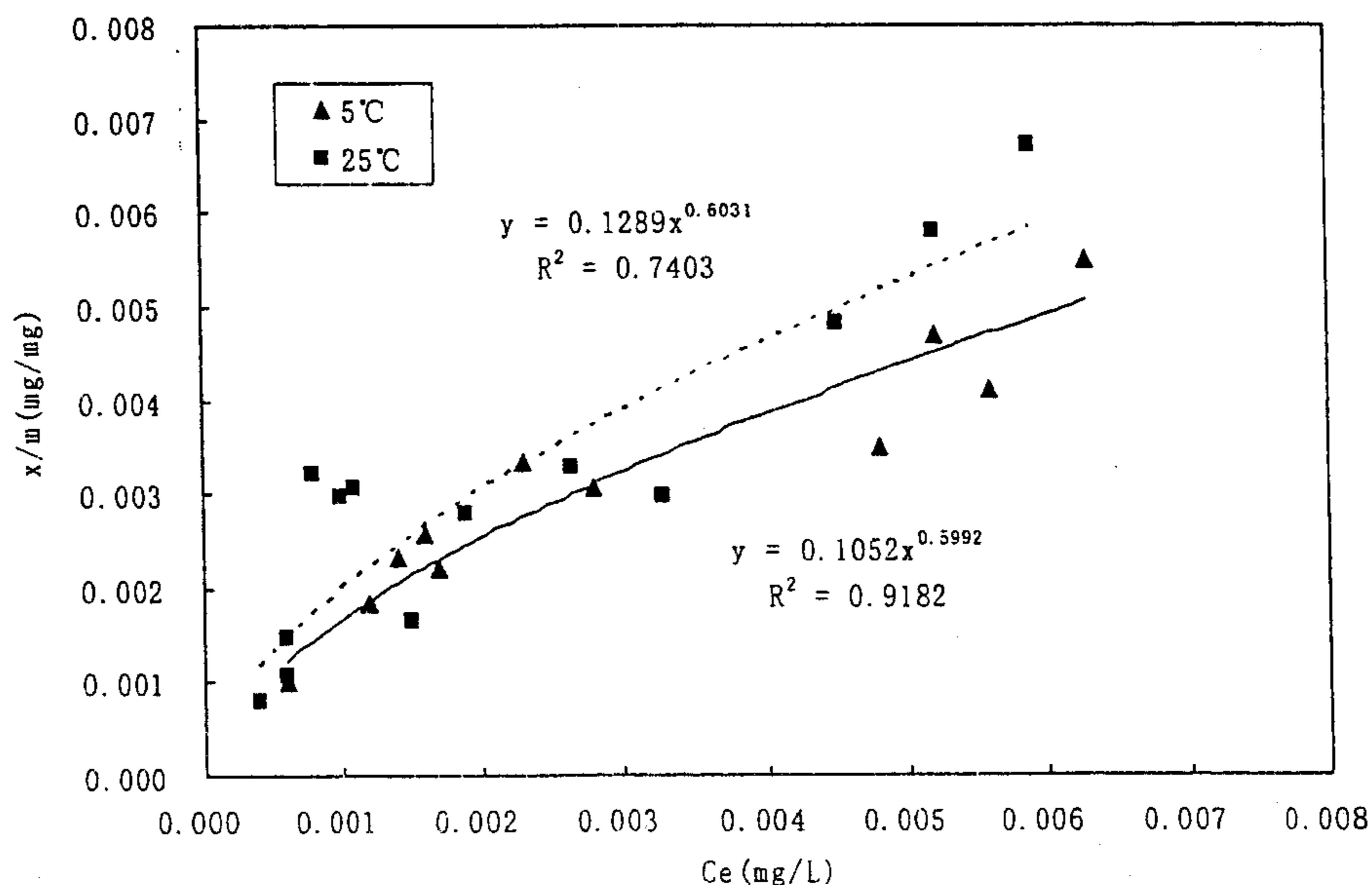


图 2-7 常温和低温吸附容量比较（去离子水配水试验）

不同温度下粉末活性炭对硝基苯的吸附等温线如图 2-7 所示。25℃ 的等温吸附线略高于 5℃ 的等温吸附线，但无明显差异。

上述结果表明，在水处理过程中，温度一般在 0~30℃ 范围内变化，温度变化的差异较小，因此温度对吸附性能的影响十分有限，一般情况下可以忽略。

2.2 粉末活性炭应急吸附工艺

2.2.1 粉末活性炭吸附工艺的主要特点

粉末活性炭的颗粒很细，直径多在几十微米，可以像药剂一样直接投入水中使用，吸附污染物后再从水中借助混凝—沉淀工艺分离，含污染物的粉末炭可随水厂污泥一起处理处置。受粉末炭投加设备、炭末对过滤工艺影响等条件的限制，粉末活性炭的最大投加能力为 80mg/L 左右，应急投加量一般采用 10-40mg/L。

粉末活性炭应急处理的优点是实施方便，使用灵活，可根据水质改变活性炭的投加量，在应对突发污染时可以采用大的投加剂量，几乎不影响产水能力。不足之处是部分细炭末被混凝沉淀去除的效果较差，会进入滤池，增加滤池负担，造成过滤周期缩短。对于采用粉末炭应急处理的水厂，必须采取强化混凝的措施，如增加混凝剂的投加量和采用助凝剂等。此外，已吸附有污染物的废弃炭随水厂沉淀池污泥排出，对此种污泥应妥善处置，防止发生二次污染。

粉末炭吸附需要一定的吸附时间（通常在 30min 以上），吸附时间越长，粉末炭的吸附性能发挥得越充分，吸附去除效果越好。根据吸附速率曲线，吸附过程可分为快速吸附、基本饱和、吸附平衡三个阶段。以粉末炭对硝基苯的吸附为例，快速吸附阶段大约需要 30 分钟，可以达到约 70% 的吸附容量；2 小时可以达到基本饱和，达到最大吸附容量的 95% 以上。

因此，较好的粉末炭投加方案是在水源地取水口处投加，充分利用从取水口到净水厂的管道输送时间进行吸附，尽可能延长吸附时间。对于取水口距净水厂距离很近的情况，也可以在净水厂内与混凝剂共同投加。但是水厂的混凝反应时间一般不到 30min，由于吸附时间短，粉末炭的吸附能力发挥不足，在这种情况下需要适当加大粉末炭的投加量。

2.2.2 取水口投加粉末活性炭

当取水口距离水厂有一定距离时，可以在取水口投加粉末活性炭，利用原水在管道的输送时间完成活性炭对污染物的吸附去除过程。当原水进入水厂后通过水厂的混凝、沉淀、过滤常规工艺去除粉末活性炭。取水口投加粉末活性炭工艺流程图 2-8 所示：

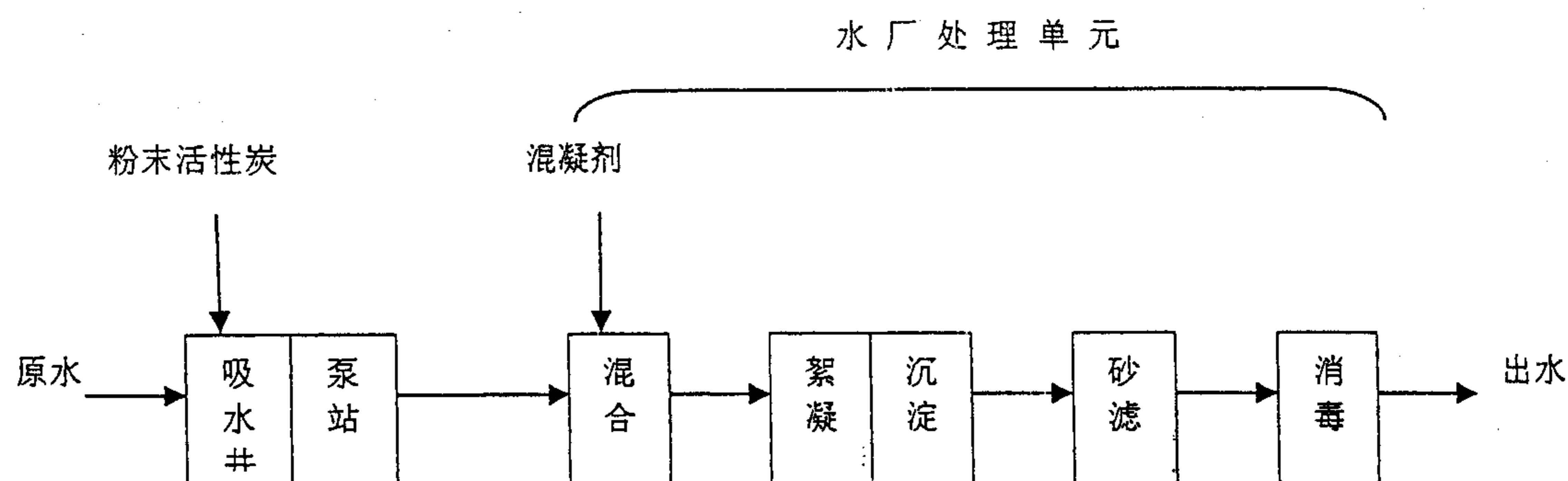


图 2-8 取水口投加粉末活性炭工艺流程图

取水口投加粉末活性炭的主要限制因素是取水口与净水厂之间的距离，这个距离最好满足 1~2 小时以上的输水时间。如从取水口到水厂的输水时间小于 30 分钟，需要增加粉末活性炭的投加量。

2.2.3 水厂内投加粉末活性炭

水厂内投加粉末活性炭可以在混合设备中进行，与混凝剂同时投加，利用混合絮凝时间与污染物接触，达到吸附去除污染物的效果。吸附了污染物的粉末活性炭可以在沉淀、过滤单元去除。水厂内投加粉末活性炭工艺流程如图 2-9 所示：

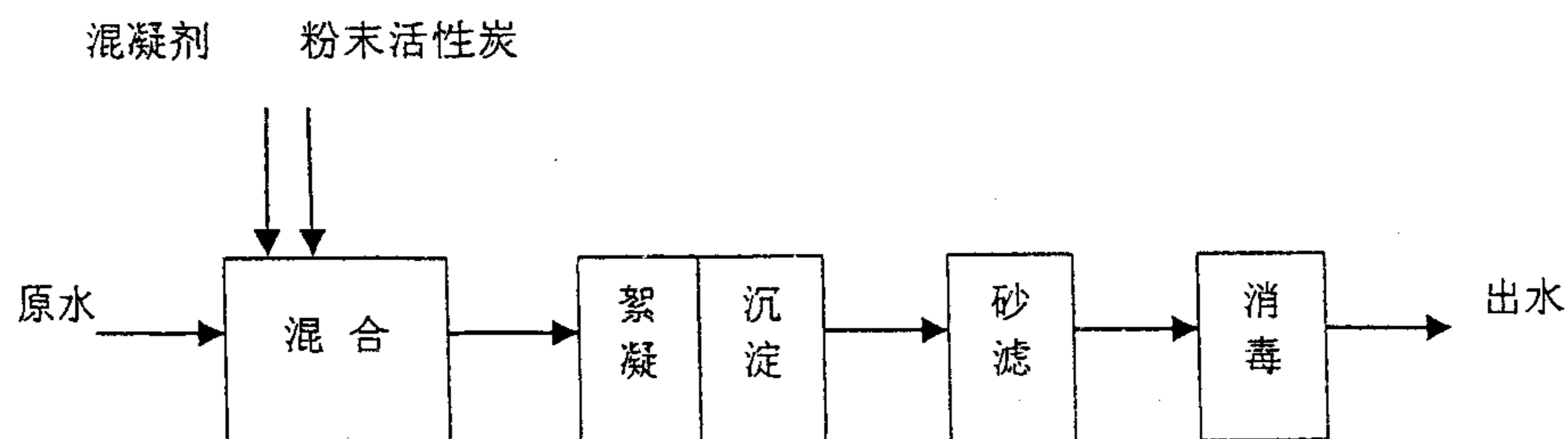


图 2-9 水厂内投加粉末活性炭工艺流程图

水厂内投加粉末活性炭可以作为不能在取水口投加粉末活性炭的一种替代措施。以去除硝基苯为例, 试验研究表明同时投加的混凝剂并不会对活性炭的吸附性能产生明显影响, 如图 2-10、2-11 所示。

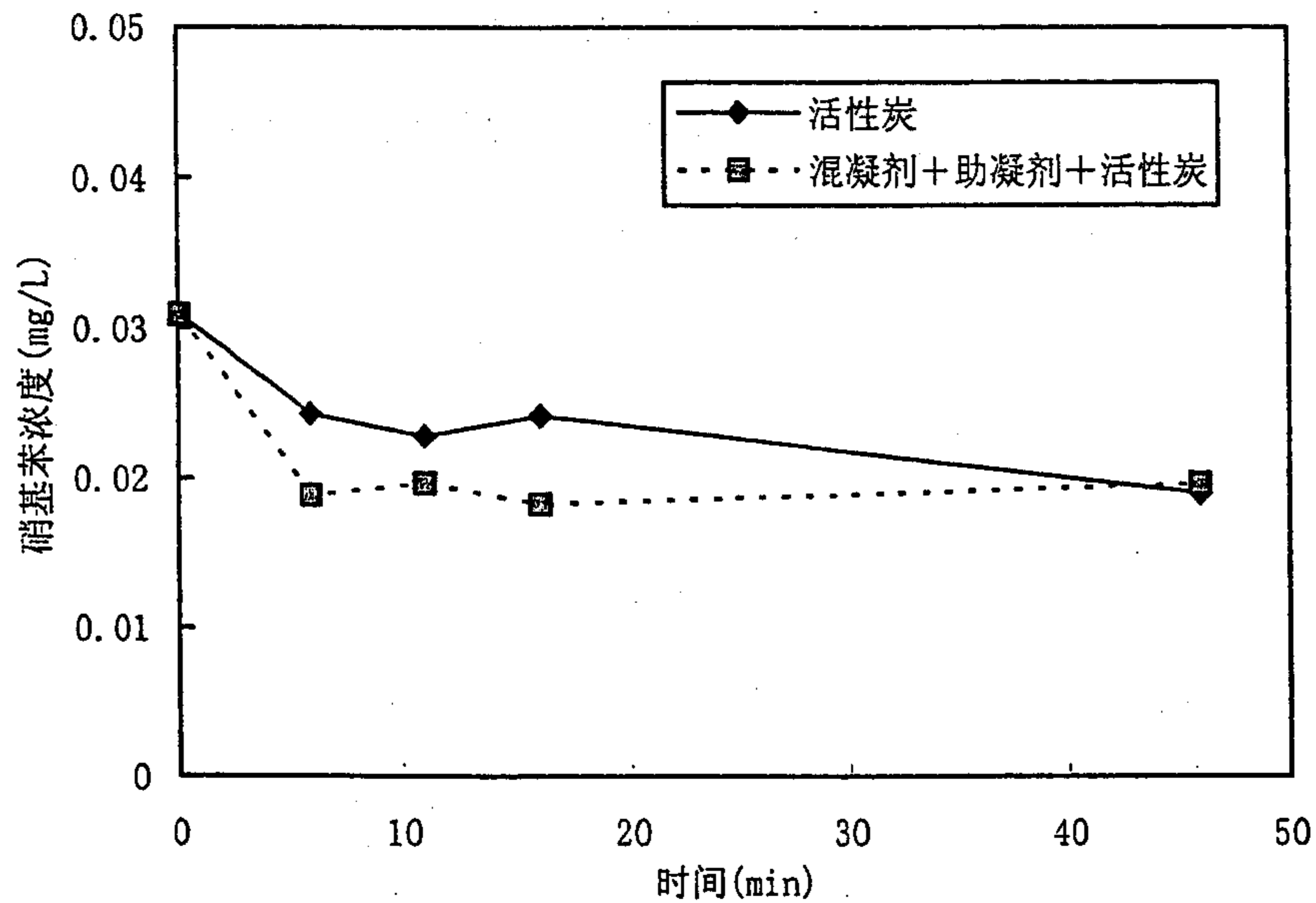


图 2-10 铝盐混凝工艺对活性炭吸附性能的影响

(注: 混凝剂为复合铝铁, 投加量 4 mg/L, 以铝计; 助凝剂为改性活化硅酸, 投加量 6 mg/L; 粉末炭投加量 5 mg/L)

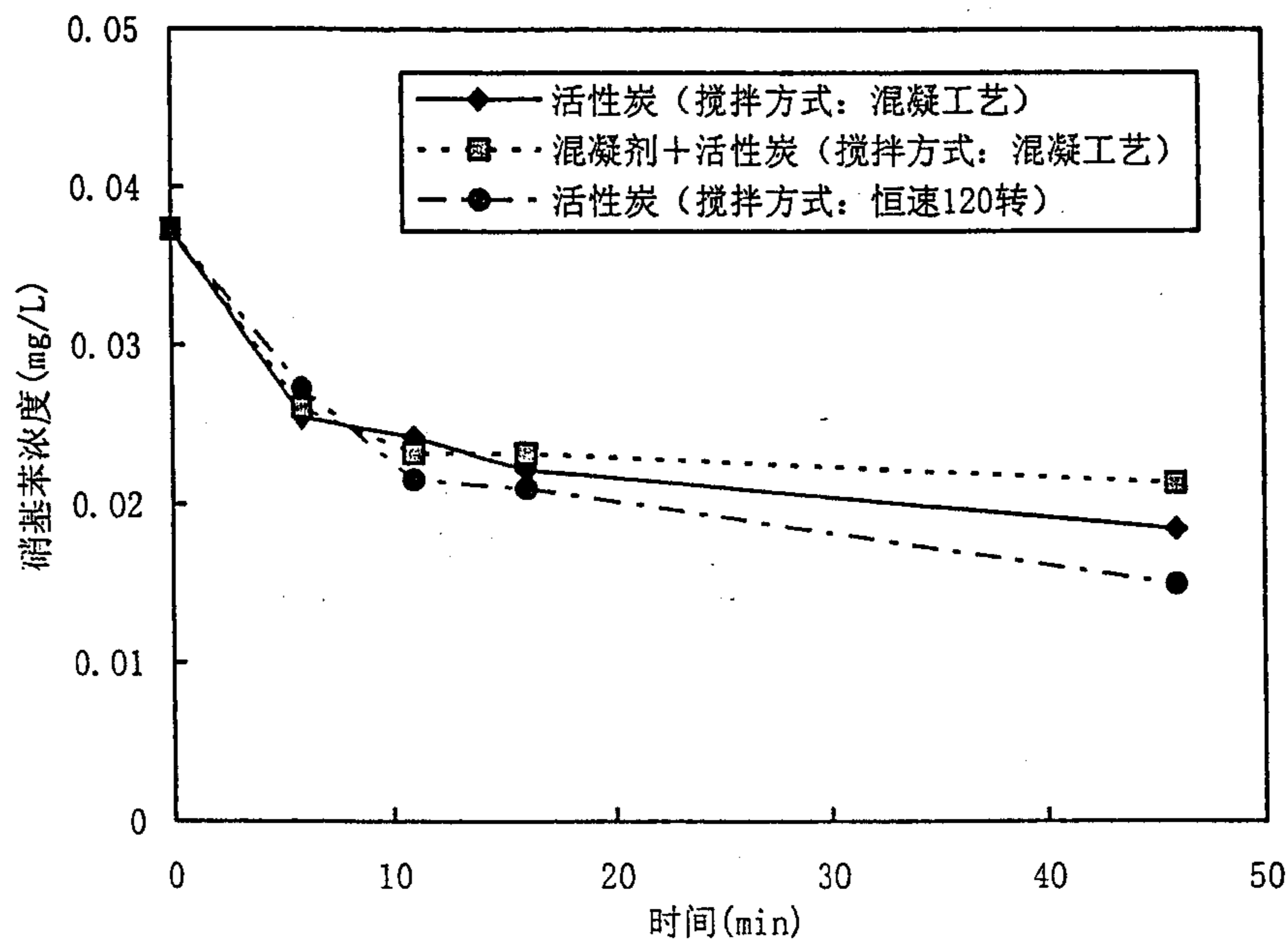


图 2-11 铁盐混凝工艺对活性炭吸附性能的影响

(注: 混凝剂为 FeCl_3 , 投加量 10 mg/L, 以 Fe 计; 无助凝剂; 粉末炭投加量为 5 mg/L)

从图中可以看出, 在混凝工艺开始到搅拌结束的 16 分钟内, 投加混凝剂(和

助凝剂)的同时投加粉末活性炭,活性炭对硝基苯的吸附性能与在同样的搅拌状态下而不投加混凝剂(和助凝剂)的情况下的吸附性能变化不大。这说明混凝剂所形成的矾花对传质影响不明显,对活性炭吸附硝基苯的能力影响不大。这个阶段正好处于粉末炭吸附硝基苯的“快速吸附作用期”。

在混凝工艺之后30分钟的沉淀过程阶段,在投加混凝剂(和助凝剂)的情况下粉末炭对硝基苯的去除能力略小于未投加混凝剂(和助凝剂)的情况。这是由于在沉淀过程中矾花包裹了粉末炭并沉降在反应容器底部,影响了硝基苯向活性炭表面的传质。

综上所述,混凝剂形成的矾花对粉末炭吸附硝基苯的传质没有明显影响,但由于受到混凝工艺的限制,总的吸附时间一般在半小时之内,虽然这个时间处于粉末炭吸附硝基苯的“主要吸附作用期”,但由于其后矾花将其包裹沉降与水流主体分离,难以继续发挥吸附硝基苯的能力,最终只发挥了总吸附能力的60~80%。因此,如果条件限制只能在水厂内投加粉末活性炭来吸附去除硝基苯,需根据实际条件适当增加粉末炭投加量,一般可为取水口投加量的1.5-2倍。

2.2.4 粉末活性炭的选择

目前市场上的粉末活性炭产品有木质炭、煤质炭两种,由于原料价格的差异,一般木质炭的价格较高。粉末炭根据其粒径大小有100目、200目、325目等不同规格,不同粒径的粉末炭价格差异不大。

粉末炭的吸附性能参数一般用碘值、亚甲蓝值等参数表示,选择活性炭应首先考察其碘值、亚甲蓝值而不是材质。

例如,对两种不同材质、不同碘值的粉末炭进行了硝基苯的吸附性能测试。吸附试验结果表明,具有较高碘值、亚甲蓝值的煤质粉末炭对硝基苯的吸附效果优于木质粉末炭(如图2-12所示),说明粉末炭的吸附参数而不是材质是决定吸附性能的主要参数,与一般认为木质活性炭的吸附性能优于煤质活性炭的观点不同。

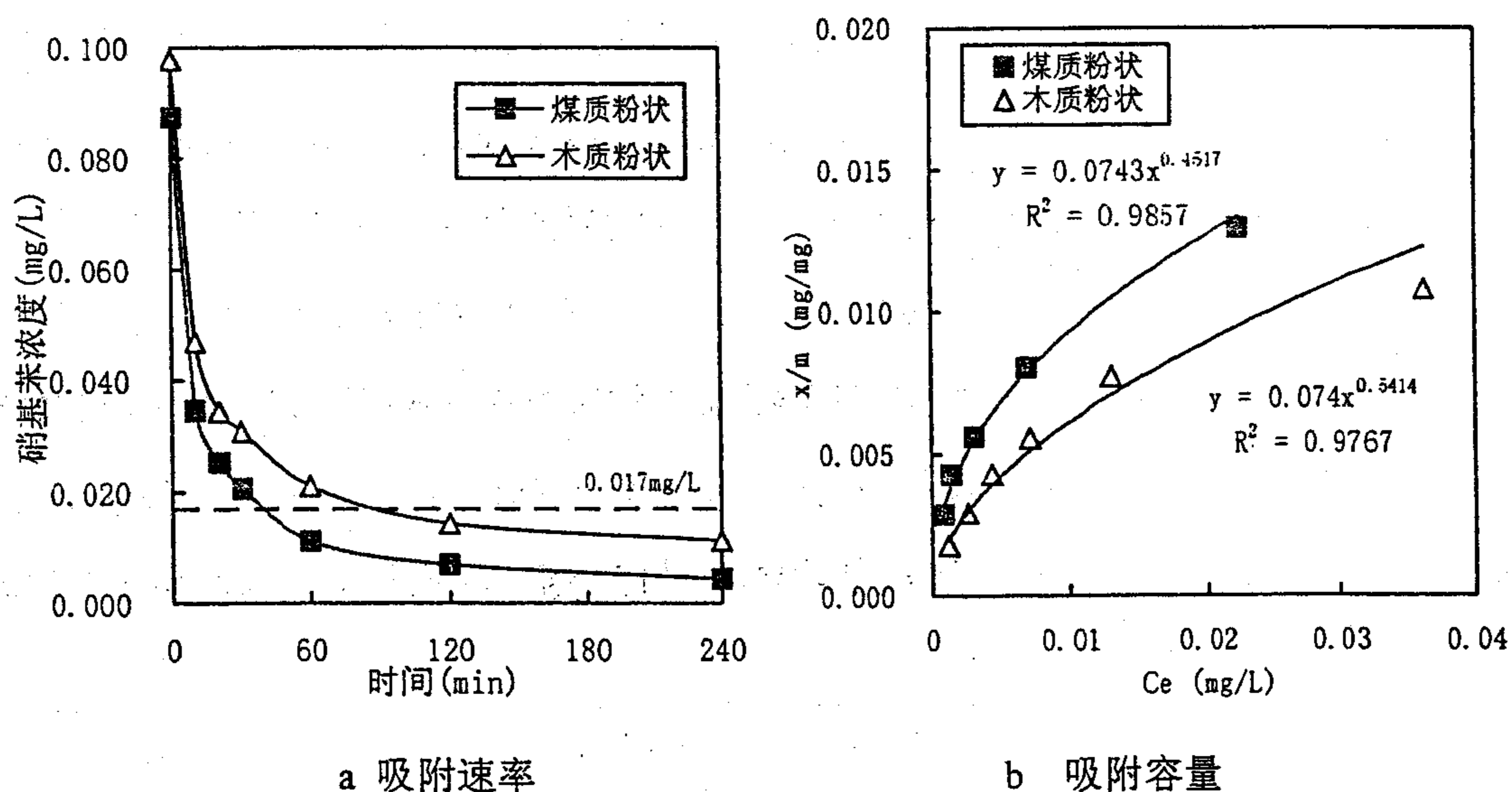


图 2-12 不同材质活性炭对硝基苯的吸附性能

(注: 煤质炭碘值 1020 mg/g, 亚甲蓝值 200 mg/g; 木质炭碘值 900 mg/g, 亚甲蓝值 105 mg/g; 投炭量均为 10 mg/L 去离子水配水)

粉末活性炭的粒径对吸附性能影响不大。

试验比较了不同粒径的粉末活性炭吸附硝基苯性能之间的差异, 将粉末活性炭进行了筛分, 形成了四种不同粒径的粉末炭, 分别是大于 200 目、介于 200 目和 325 目之间、小于 325 目以及未筛分炭。试验结果如图 2-13、2-14 所示。

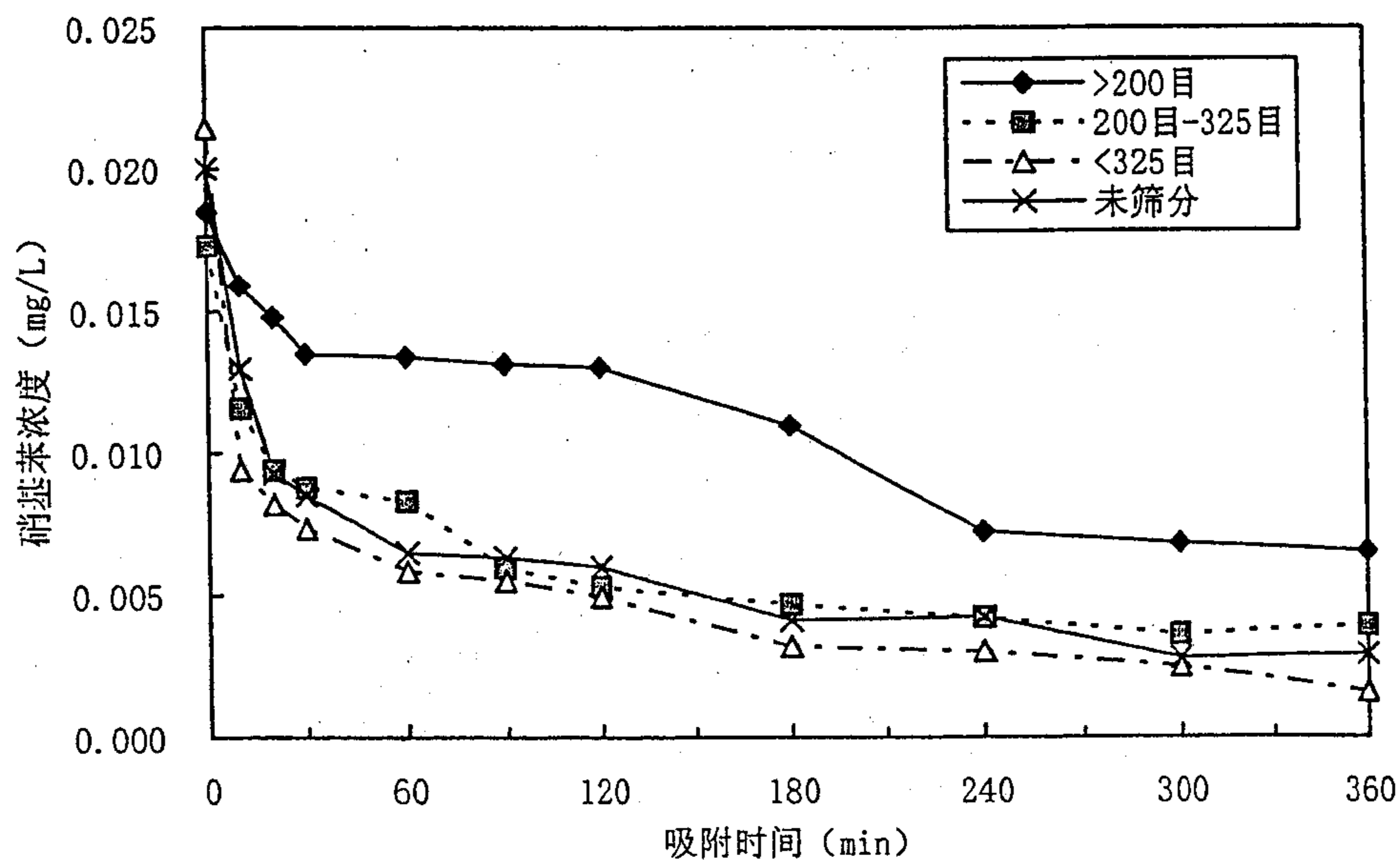


图 2-13 不同粒径粉末活性炭对硝基苯的吸附速率 (去离子水配水)

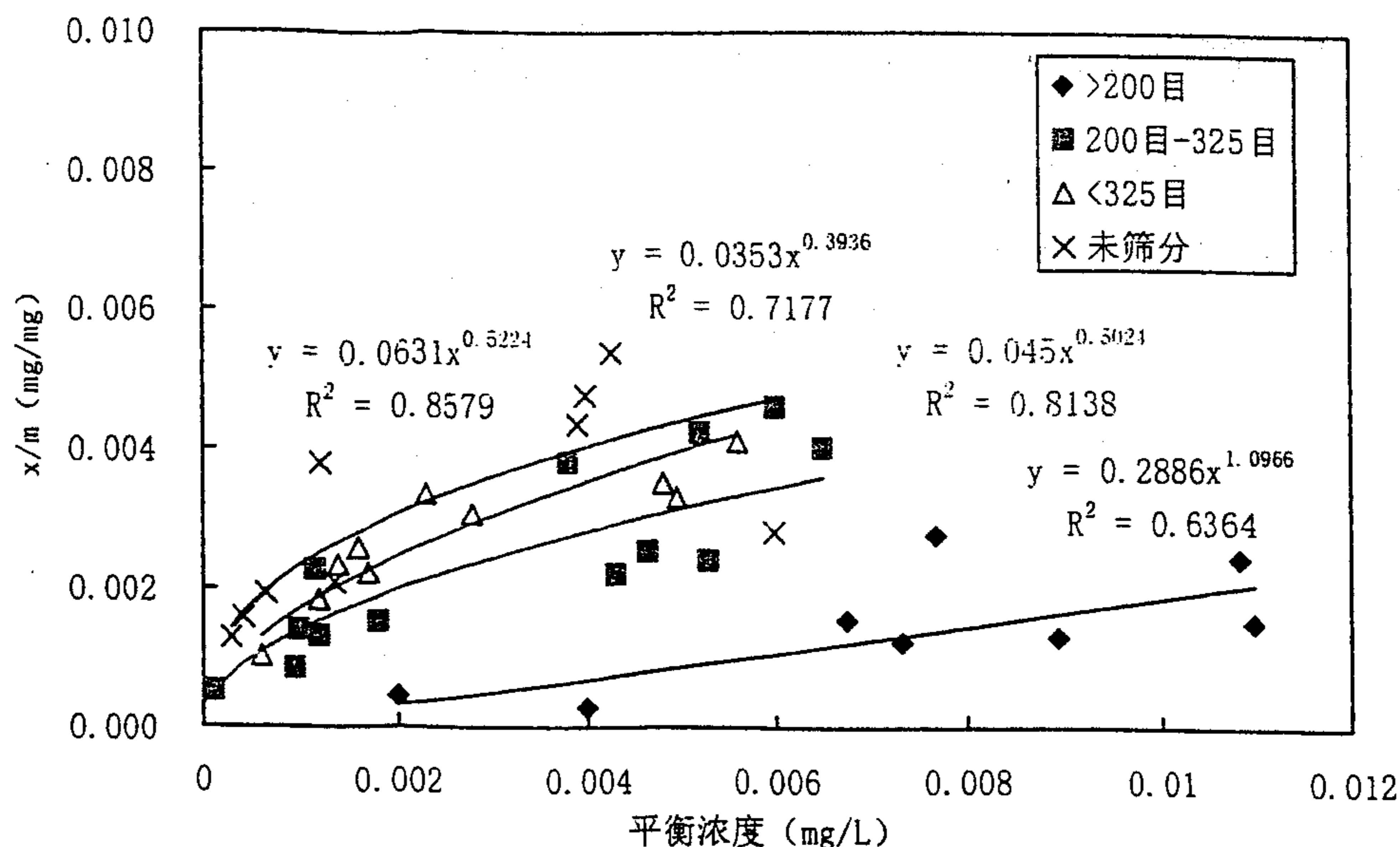


图 2-14 不同粒径粉末活性炭对硝基苯的吸附容量 (去离子水配水)

从上述试验结果中可以看出除粒径大于 200 目的粉末炭对硝基苯的吸附速率、吸附容量明显降低外, 其余三种粒径的粉末炭对硝基苯的吸附性能没有显著差异。进一步的分析表明, 大于 200 目的粉末炭吸附性能差的原因是其中含有更多杂质。证明活性炭的吸附性能和粒径关系不大, 因此选炭时可以考虑实际水力条件和混凝沉淀工艺对不同粒径粉末活性炭的分离去除效果来选用适当粒径的粉末活性炭。

目前还没有水处理用粉末活性炭的统一技术规程。在选用粉末活性炭时可以参照 GB/T13804-92 等标准的部分控制指标。

表 2-3 粉末活性炭性能参考指标

项目	GB/T13804-92、JWWAK113-1974 部分控制指标
碘值 (mg/L)	≥800~1000
亚甲兰值 (mg/g)	≥90~120
强度 (%)	≥85.0~90.0
充填密度 (g/cm ³)	≥0.32
粒度 (200 目通过率%)	≥80~90
干燥减量 (%)	≤10.0
pH 值	7.0~11.0
灼烧残渣 (%)	≤5

电导率	(s/cm)	<900
锌 Zn	(mg/L)	<50
氯化物	(%)	<0.5
铅 Pb	(mg/L)	<10
镉 Cd	(mg/L)	<1
砷 As	(mg/L)	<2

2.2.5 粉末活性炭投加系统

粉末活性炭投加方法主要可以分为干式投加法与湿式投加法。

干式投加法用干粉投加机等装置将粉末活性炭通过水射器直接投加到处理水中，主要设备单元一般包括储料间、上料单元、贮料仓、计量投加设备、自动控制系统五部分。湿式投加法先将粉末活性炭调制成 5%~10% 的炭浆液，再通过计量泵投加到水中，主要设备单元一般包括储料间、上料单元、贮料仓、炭浆混合设备、炭浆投加设备、自动控制系统六部分。也有厂家直接提供已经配制好得炭浆供用户使用。

干式投加法设备比较简单，占地面积较少，但设备易出故障，需要配备专门的维护人员。湿式投加法计量精确，混合均匀，但需要设专门的炭浆池，占地面积较大，设备也较复杂。

无论是干式投加还是湿式投加都可用采用调节器实现自动计量投加。粉末活性炭的计量投加设备系统见图 2-15 所示。

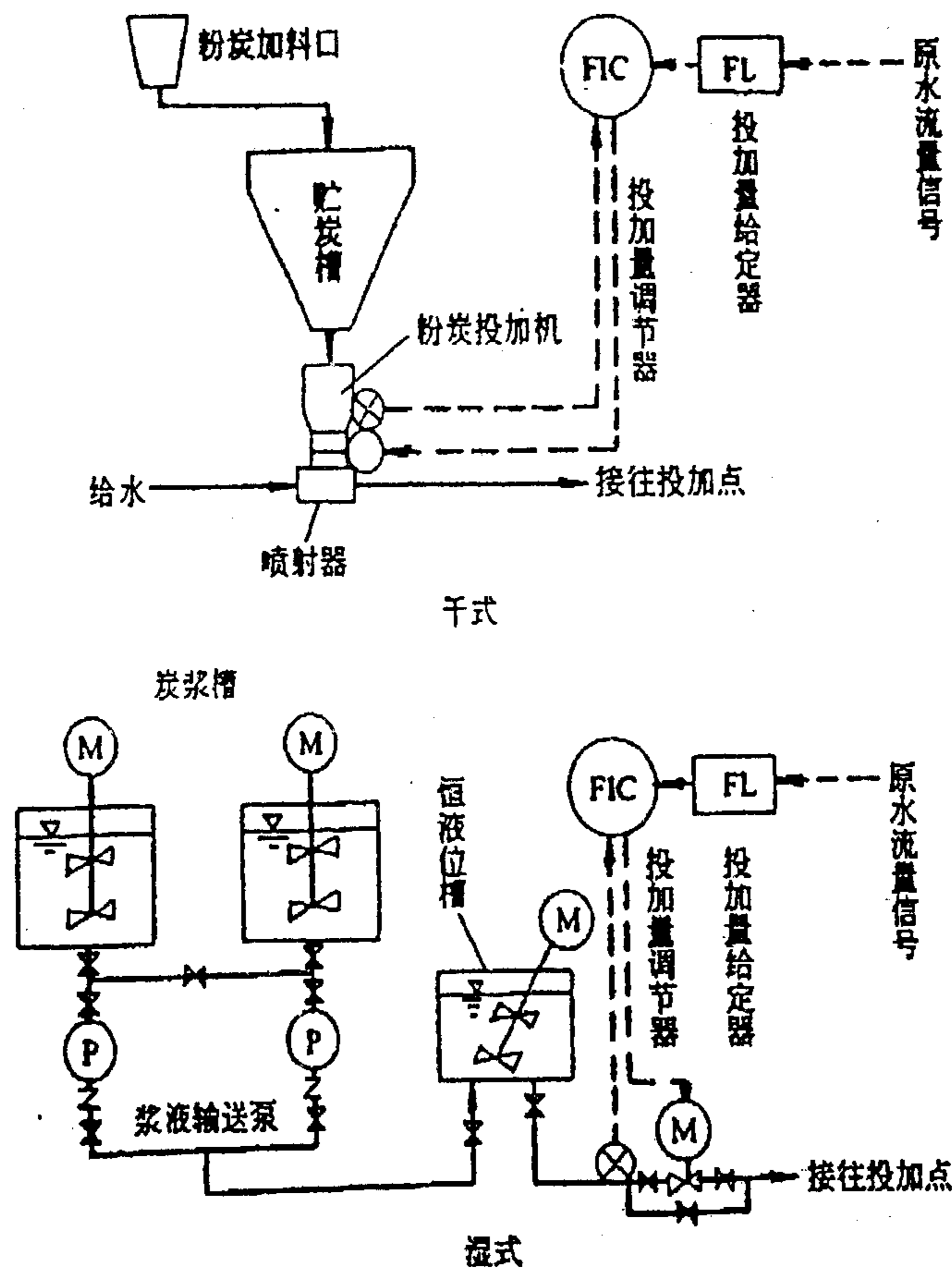


图 2-15 粉末活性炭投加系统示意图

国内市场供应的粉末活性炭包装有散装、500~1000 kg 的大包装、20~25 kg 的小包装等几种。散装原料由专用罐装车运输，通过罐车上自带的气力输送系统将粉末活性炭输送到贮料仓中，具有设备投资少、运行成本低、工人劳动强度小、操作环境无粉尘外泄等优点，对于大型水厂可以优先考虑使用，但要求水厂与活性炭生产厂家距离较近，方便运输。对于 20~25 kg 包装的粉末活性炭，一般通过人工拆包装或自动拆包装经机械上料，将活性炭输送到贮料仓中，具有粉末活性炭采购不受地域限制，购买数量灵活等特点，适用范围较广，但投加时劳动强度较大，设备防尘要求较高。500~1000 kg 包装的粉末活性炭应用特点介于上述两者之间，具有投资成本较少、运行费用不高、劳动强度小，粉尘外泄少、活性炭购买不受地域限制等特点，一般通过专用大型拆包机进料，适用于大中型水厂。个别厂家有湿式粉末炭（一定含水率的粉末炭）出售，投加时无粉尘问题，但储存期较短，并有防冻要求。

活性炭的拆包方式一般有：人工拆包和自动拆包两种。人工拆包由于劳动

强度大，工作环境差，通常只适用于短时、应急性投加，对于新建水厂和水厂改造不建议使用；自动拆包通常可与上料系统、贮料仓密封连接，实现自动控制和防尘防泄漏要求，工作环境好，劳动强度小。针对 20~25 kg 和 500~1000 kg 不同的包装可分为小包装自动拆包机和大包装自动拆包机两种，均有商品化生产。

不管干投还是湿投，或者是采用各种包装的粉末活性炭，一般在投加前都要先将粉末活性炭输送到贮料仓中。贮料仓大小的设计可以根据不同包装活性炭的特点和投加用量的时间来确定。贮料仓需要配备料位计，当炭仓内料位低于一定程度时能够报警提醒工人开启加料系统或者根据料位情况通过自动控制系统进行自动进料。由于粉末活性炭粒度小、密度小，易形成空穴和漏斗从而不利于下料，因此，贮炭仓还需要配备振打系统，以破坏空穴和漏斗，从而保证活性炭粉末在料仓内均衡移动。

不同的投加方式结合的不同进料方式，可以组成不同的粉末活性炭投加装置系统，设计单位可以考虑根据需求选择合适的投加方案进行设计。总体来说，一套优秀的粉末活性炭投加系统要求各个环节衔接流畅，整体密封性好，自动化程度高，能够控制粉尘外泄，整个装置故障率低。

下面介绍几种粉末活性炭投加系统的组合工艺。

(1) 小包装真空上料干式投加系统

该系统包括真空上料机、贮料仓、干粉投加机、水射器、自动控制系统等部分。

上料时将真空吸头插入粉末活性炭包，人工开启真空上料机上料，粉末活性炭料暂时储存在料仓 I 中。料仓 II 安装料位监视器，当料位低于设定值时，通过自动控制系统开启料仓 I 下端仓口粉末活性炭自流进料仓 II。料仓 II 连接干粉投加机，干粉投加机通过自控系统接收到取水量的瞬时流量信号并根据设定投加比例投加粉末活性炭到水射器中，水射器瞬时将粉末活性炭完全投加到取水管道中。

该系统设备简单，占地面积小，集成度高，整体密封性好，不足之处是干粉投加机需要专人维护。此外，本系统中的干粉投加机加上水射器即可作为一个临时性的粉末活性炭投加设备，可供未建设粉末活性炭投加系统的水厂在应急应对突发污染事故时临时使用。

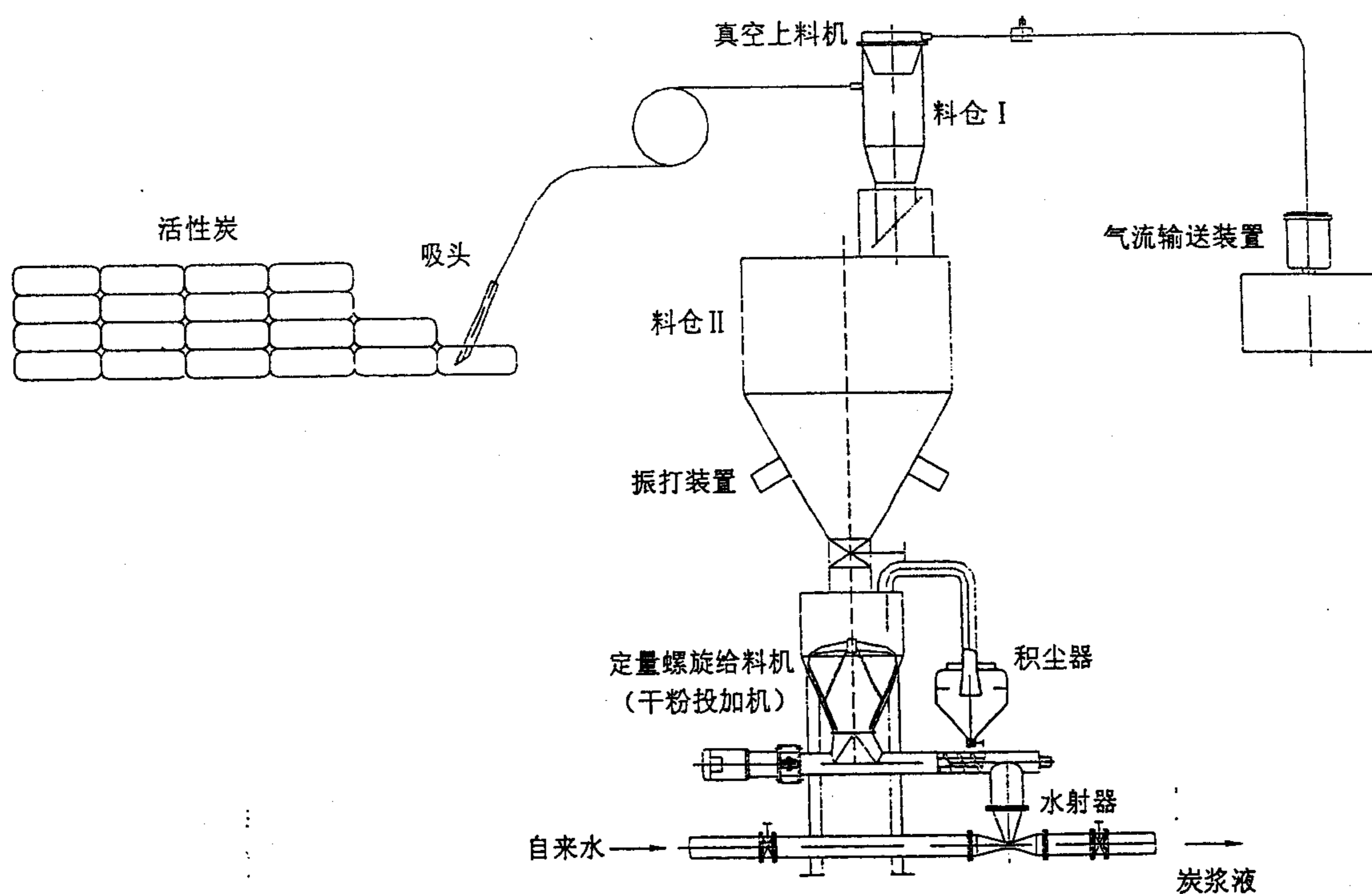


图 2-16 小包装真空上料干式投加系统示意图

(2) 小包装自动拆包湿式投加系统

该系统包括自动拆包机、粉炭螺旋输送机、炭浆制备设备、压力投加设备等部分。

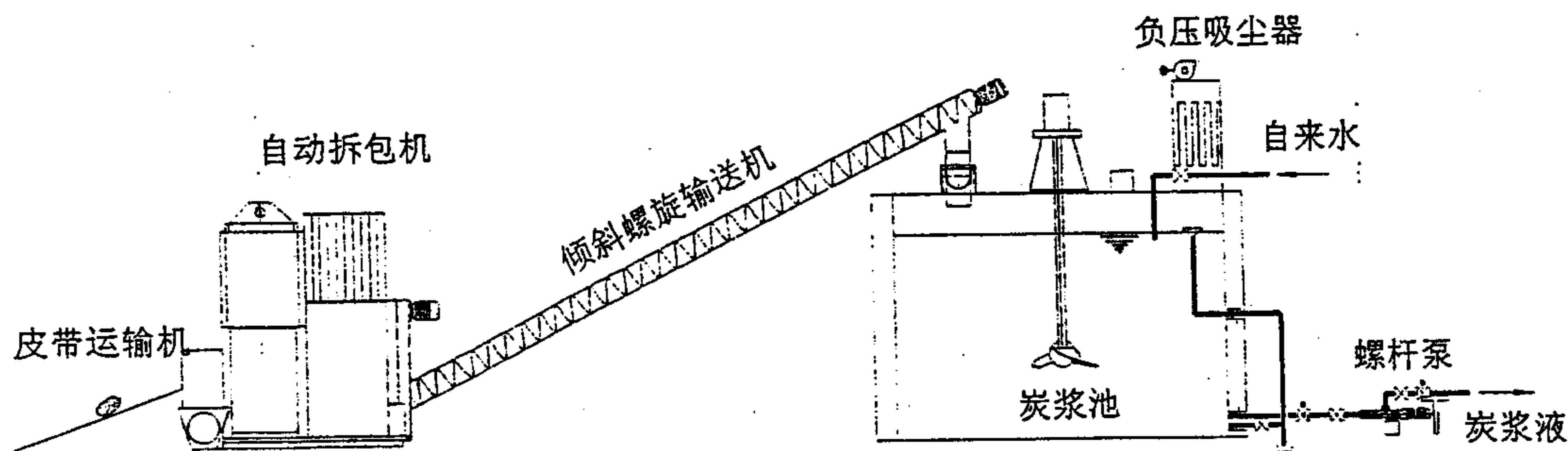


图 2-17 小包装自动拆包湿式投加系统示意图

用机械起吊装置或人工的方法将粉末活性炭包置于皮带输送机上，皮带输送机将炭包送入自动拆包机，自动拆包机将粉末活性炭与包装袋分离后，倾斜螺旋输送机将粉末活性炭输送至炭浆池，配成 5%~10% 炭浆液，最后通过螺杆泵将炭浆液投加至取水管道。该系统炭浆池一般应设两座，交替配置炭浆液，炭浆投加量根据原水水质及流量按比例投加，投加量的变化可通过手动调节螺杆泵的无级

调速装置实现。

该系统投加精确，运行稳定，能够通过配管实现多处同时投加，不足之处是占地面积大，投资较大。

(3) 散装炭压力上料湿式投加系统

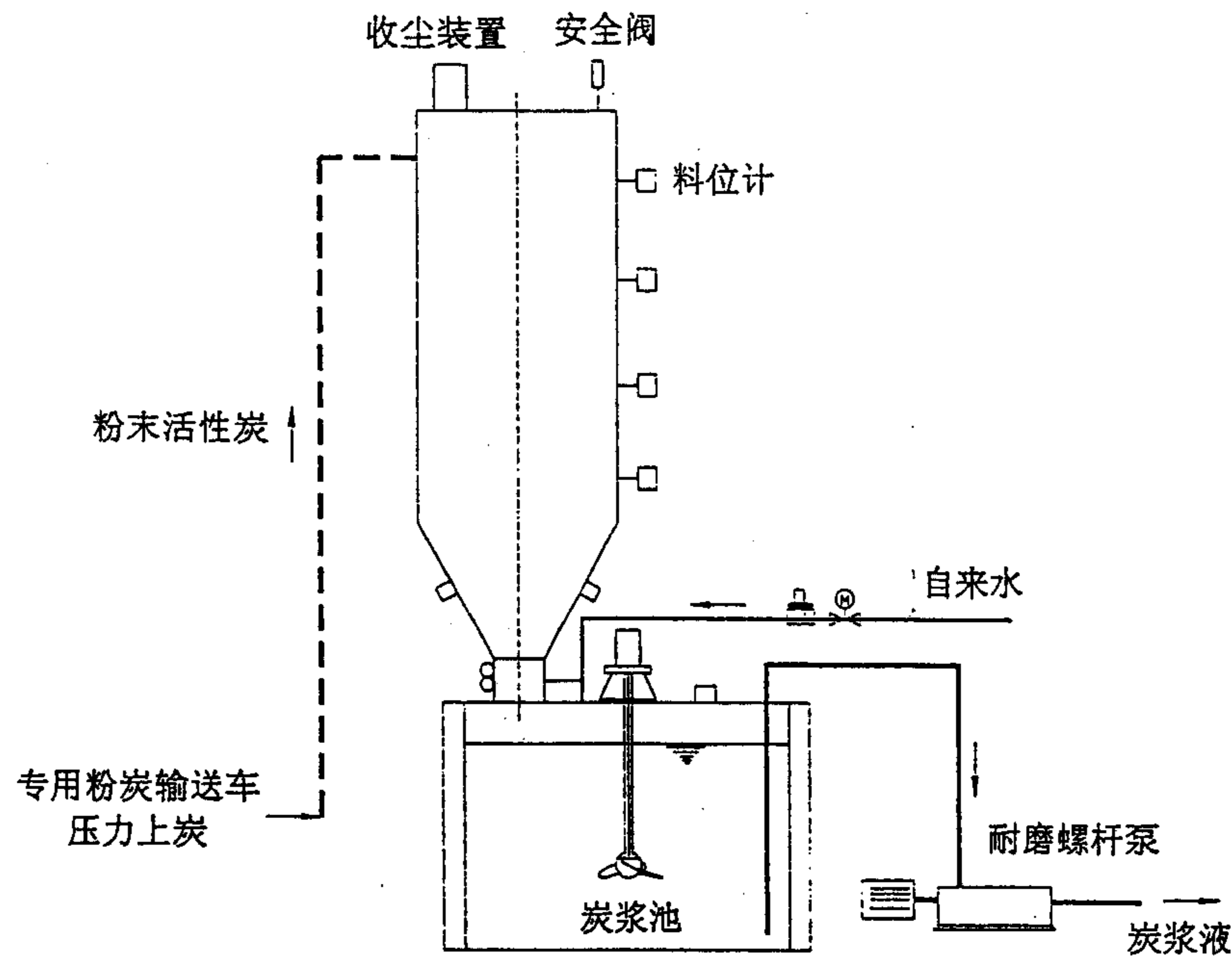


图 2-18 散装炭压力上料湿式投加系统

该系统包括专用压力上料管道、贮料仓、粉料输配单元、炭浆制备单元、定量投加设备等部分。

上料时专用粉末活性炭运输车与上炭管道相连接，开启运输车上压力上炭设备，将活性炭粉压入料仓。料仓与炭浆池直接相连接，通过螺杆泵将粉末活性炭定量投加到炭浆池配成 5%~10% 炭浆液。炭浆液通过耐磨螺杆泵等可调的计量投加设备投加到取水口管道。与小包装自动拆包湿式投加系统类似，该系统炭浆池一般也应设两座，交替配置炭浆液，炭浆投加量根据原水水质及流量按比例投加，投加量的变化可通过手动调节螺杆泵的无级调速装置实现。

该系统上料方式设备简单，投资少，劳动强度小，工作环境好，特别适用于用炭量比较大的水厂，但需要水厂和活性炭生产厂家距离较近，运输方便。

(4) 大包装自动拆包湿式投加

该系统包括大袋破包装置、贮料仓、定量给料装置、炭浆配置罐、螺杆投加泵等装置。

用机械起吊的方式将大包装 (500~1000 kg) 的粉末活性炭包送至大袋破包

装置,自动拆包后粉末活性炭进入贮料仓,经定量给料装置送入炭浆罐,配置成5%~10%的炭浆液,炭浆液经螺杆泵送至取水管道。该系统为不间断运行装置,运行期间粉末活性炭和自来水按比例进入炭浆罐配置成一定浓度的炭浆液,炭浆液经螺杆泵定量送至投加处,因此,炭浆罐可以结合使用情况做得较小,节省占地面积。

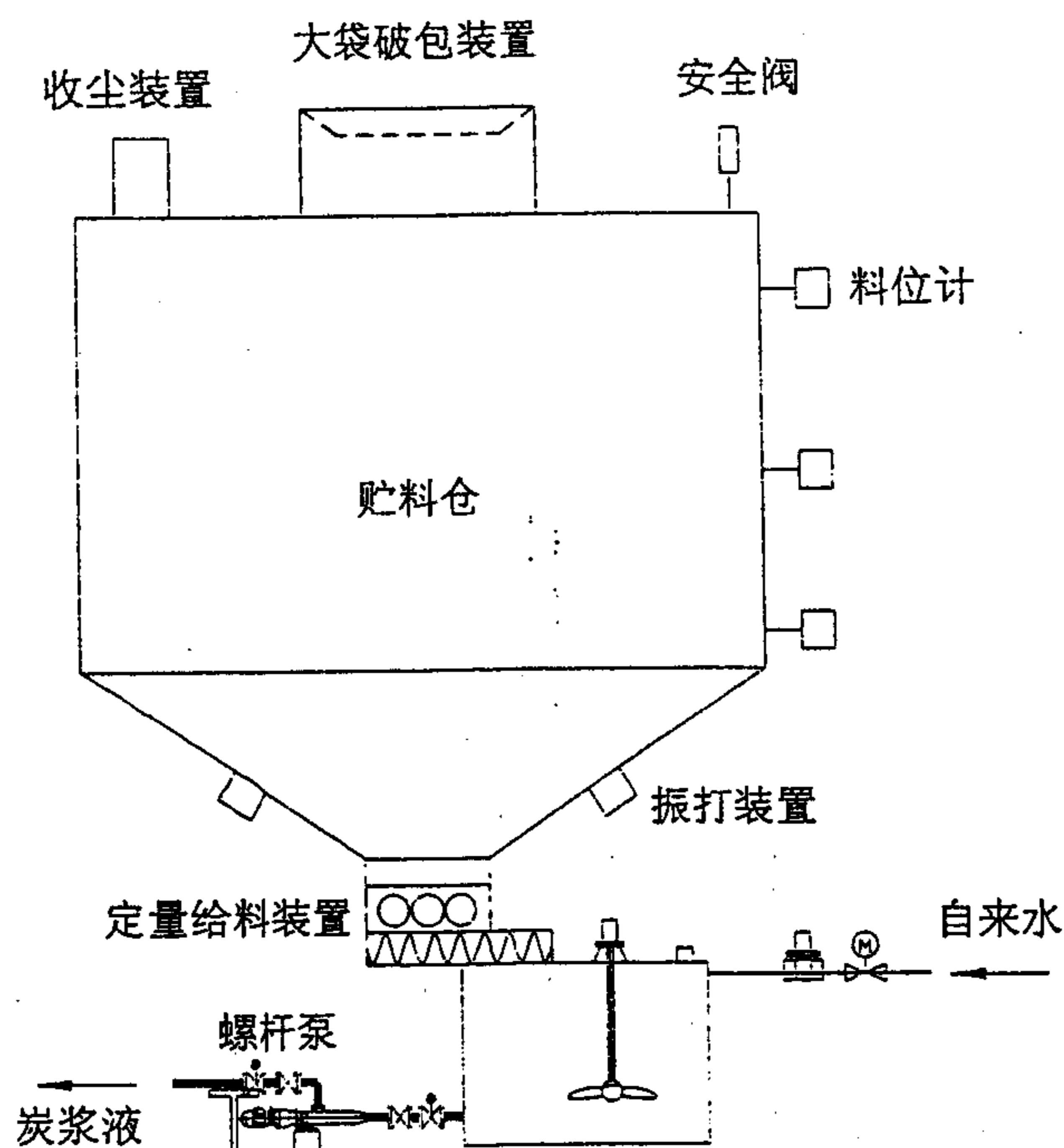


图 2-19 大包装自动拆包湿式投加

该系统设备集成度好,自动化程度高,占地面积小,粉尘泄漏少,系统较稳定可靠,适用于大中型水厂。

粉末活性炭投加系统设计注意事项

(1) 由于氯和活性炭能相互作用,粉末活性炭的投加点必须尽可能远离氯和二氧化氯的投加点。通常在投加粉末活性炭时不进行预氯化处理。对于必须设置预氯化的水厂,加氯量要适当增加。

(2) 通常粉末活性炭的投加量为 5~50 mg/L。遇到特殊情况,作为应急处理时,可增加到 80 mg/L 左右,但最大投加量不宜超过 100 mg/L。

(3) 调配浓度:炭浆液的调配浓度宜为 5%~10%。浓度过高易造成投加系统与输液管道堵塞,浓度低输液流速过高时易造成磨损。对于用炭量较少的水厂,在占地许可的情况下降低炭浆液浓度,有利于吸附效果的提高。

(4) 为使炭液快速扩散,可以在投加前加强制扩散装置,采用压力水稀释

强制扩散。有运行实践表明，强制扩散能够提高活性炭吸附净水效果。

(5) 粉末活性炭仓库设计应注意：粉末活性炭是一种能导电的可燃物质，贮藏仓库应采用耐火材料砌筑，并设防火消防措施。粉末活性炭在搬运中会飞扬于空气中，因此，位于贮藏室内的电器设备须加防护罩，并采取防爆设施。粉末活性炭易粘附在人的皮肤和衣物上，故须设置淋浴室。

2.2.6 粉末活性炭应急处理的技术经济分析

一般情况下，一套粉末活性炭投加设备价值为几十万到百万元，加上基建等费用，吨水投资在几元钱之内，而现在新建水厂吨水投资则需要 800~1000 元，建设成本仅增加千分之几，一般新建水厂和水厂改造均可承受。

粉末活性炭的价格约为 5000~6000 元/吨，每 10mg/L 投加量应的药剂成本约为 0.05~0.06 元/m³ 水。

2.3 颗粒活性炭改造炭砂滤池法

2.3.1 颗粒活性炭吸附工艺的主要特点

颗粒活性炭包括柱状炭和破碎炭两种。前者是将制备好的粉末活性炭通过煤焦油等黏结材料通过粘接、成型工艺制成一定大小的圆柱颗粒，直径一般为 1.5~2 mm，长度为 3~5 mm。后者则是将原炭烧制好进行破碎、筛分得到的不规则颗粒，粒径一般为 2~4 mm。破碎炭的吸附性能优于柱状炭，价格也相对高一些。

虽然颗粒活性炭与粉末活性炭大小存在差异，但其单位质量吸附容量并没有太大差异。两者的最大不同是其使用方式的不同。颗粒活性炭的优点是可长期稳定地吸附水中的微量污染物，直至活性炭饱和后再挖出废炭进行再生。

颗粒炭吸附的不足之处是吸附时间有限。一般活性炭滤池中的颗粒活性炭填充高度为 2 m，按照 8 m/hr 滤速计算，活性炭吸附时间为 15 min，而炭砂滤池中活性炭层高度一般只有 0.5 m 左右，活性炭吸附时间则只有 3~4 分钟，对于较高浓度造成的突发污染，污染物可能会穿透炭砂滤池。即使在发生突发污染事件时，如果将产水量降低一半，活性炭的吸附时间可以延长至 30min，仅相当于在混凝工艺中同时投加粉末活性炭的吸附时间。

2.3.2 颗粒活性炭滤池的应急处理能力

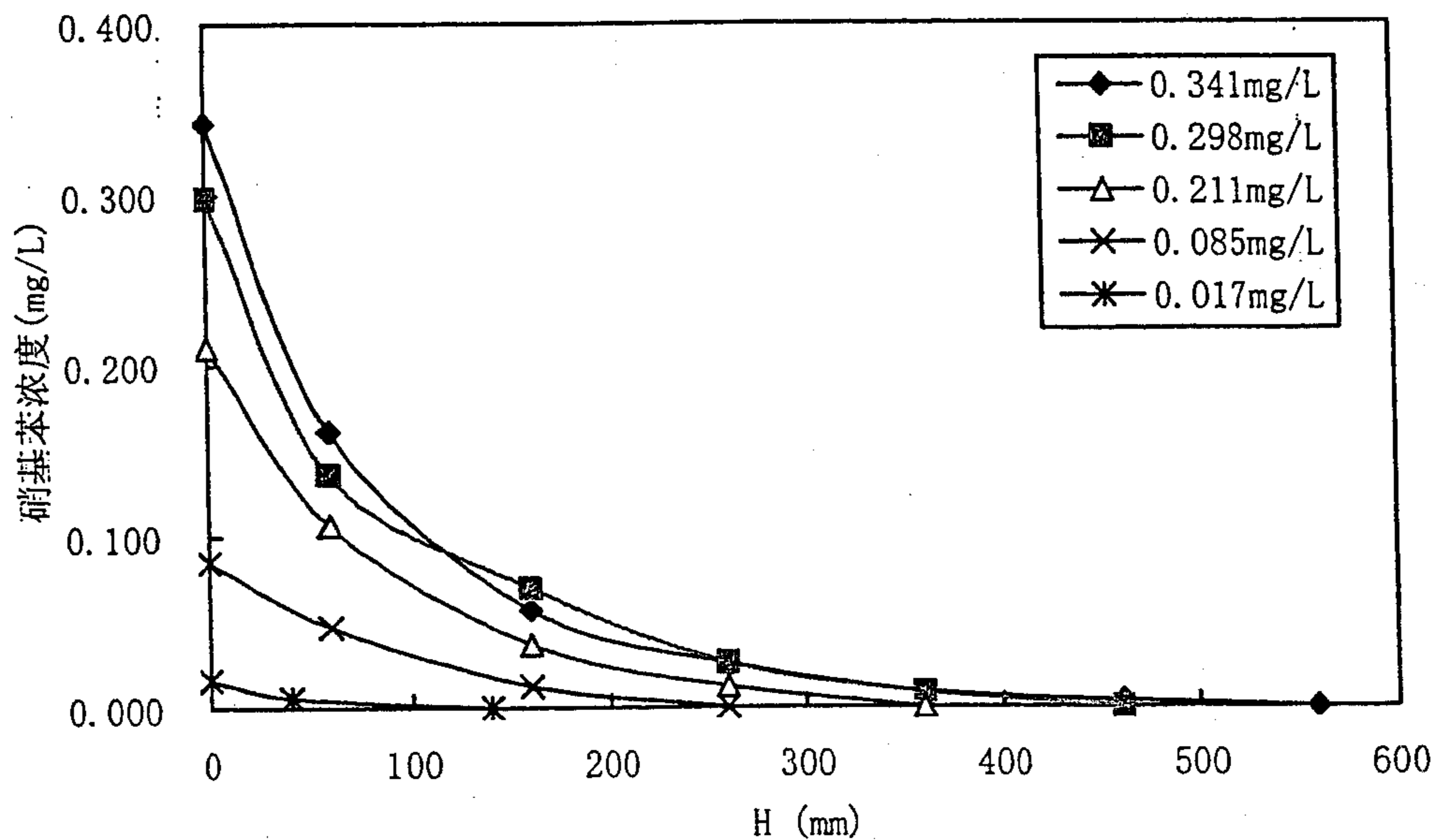
评估颗粒活性炭滤池的应急处理能力不仅需要能够应对的最高污染物浓度,同时也要考虑在持续污染时能够使用的最大寿命,这与活性炭滤池对该污染物的吸附带高度、活性炭吸附性能下降速度有关。

按照活性炭吸附工艺的理论,在炭床中炭层分为饱和层、吸附带、未工作带三部分。以降流式炭滤池为例,随着吸附运行时间的增加,进水首先与上部的炭接触,在吸附带中吸附质被吸附,使上部的饱和层不断加厚,吸附带逐步下移。

吸附带的高度与污染物的吸附特性、活性炭吸附性能、污染物浓度和滤速有关。污染物越难吸附、活性炭吸附性能越低、污染物浓度越高、滤速越快,吸附带高度越长。因此,对于已建成的颗粒活性炭滤池或者炭砂滤池,在通常的工作滤速下,其能够应对的最大污染物浓度也就是工作带高度等于炭层深度的浓度。

新颗粒活性炭滤池

以硝基苯为例。采用新填充的炭层厚度为 800 mm 炭滤柱进行硝基苯吸附试验,试验数据如图 2-20 所示。当滤池滤速为 8 m/hr 的时候,硝基苯浓度为 0.0164 mg/L (接近我国水质标准 0.017 mg/L) 的原水,经过 140 mm 厚活性炭层吸附硝基苯即检不出(检测限 0.0002 mg/L);当原水硝基苯浓度为 0.341 mg/L 时,经过厚约 320 mm 活性炭层吸附可以达到水源水标准的要求,经过 560 mm 厚活性炭层吸附硝基苯浓度即检不出。



a 全部数据

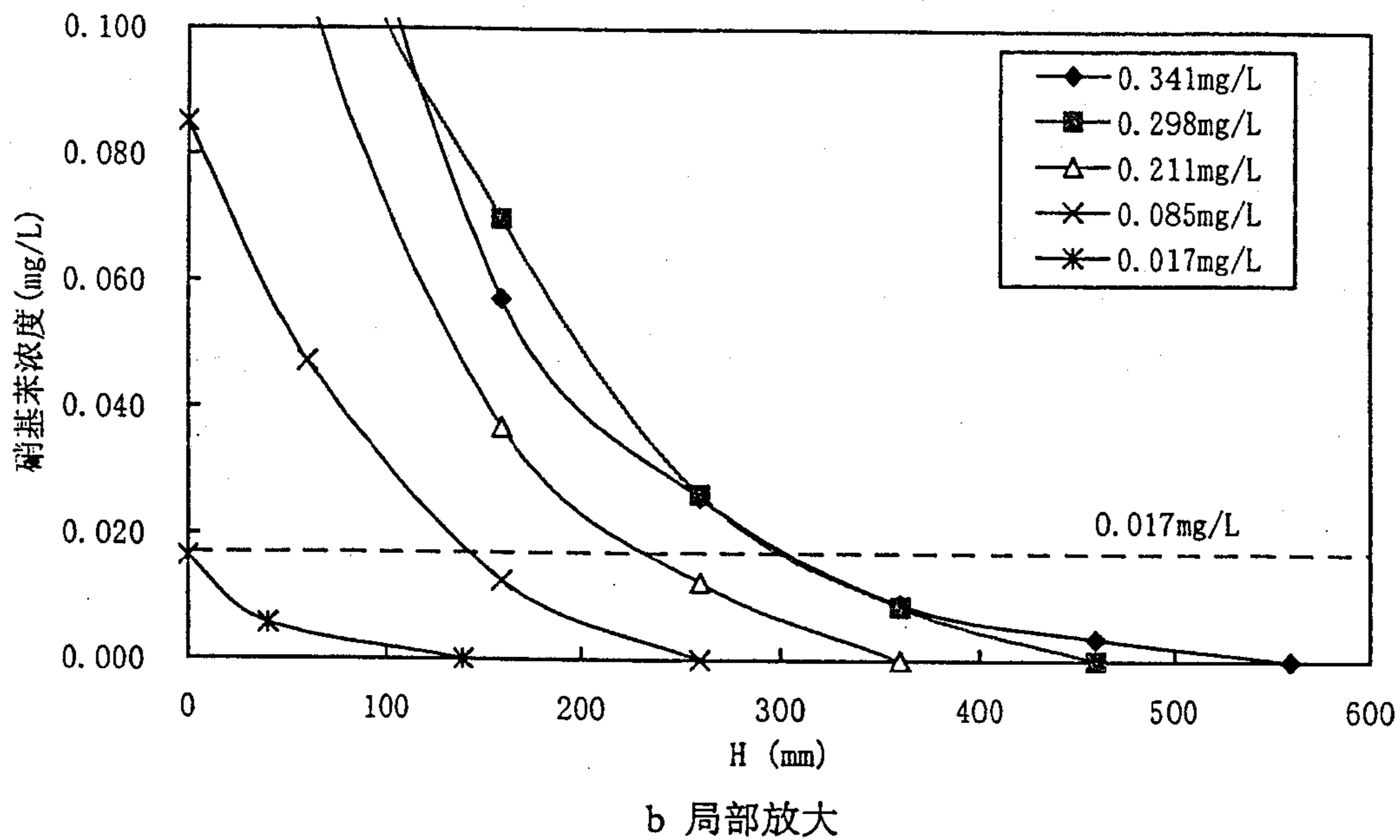


图 2-20 新颗粒活性炭滤柱对不同浓度硝基苯原水吸附效果

根据上述数据得到 8 m/h 滤速下不同硝基苯浓度值对应的吸附工作带高度，如表 2-4 所示。

表 2-4 不同原水硝基苯浓度下 GAC 滤层工作带高度 (8 m/hr 滤速)

硝基苯浓度 mg/L	0.017	0.085	0.211	0.298	0.341
工作带高度 mm	140	260	360	460	560

可以看出，当新活性炭滤层高度为 500 mm 时，在考虑较低的安全余量的情况下，在使用初期最高可以抵御硝基苯浓度为水源水标准 18 倍 (0.298 mg/L) 的污染。

旧颗粒活性炭滤池

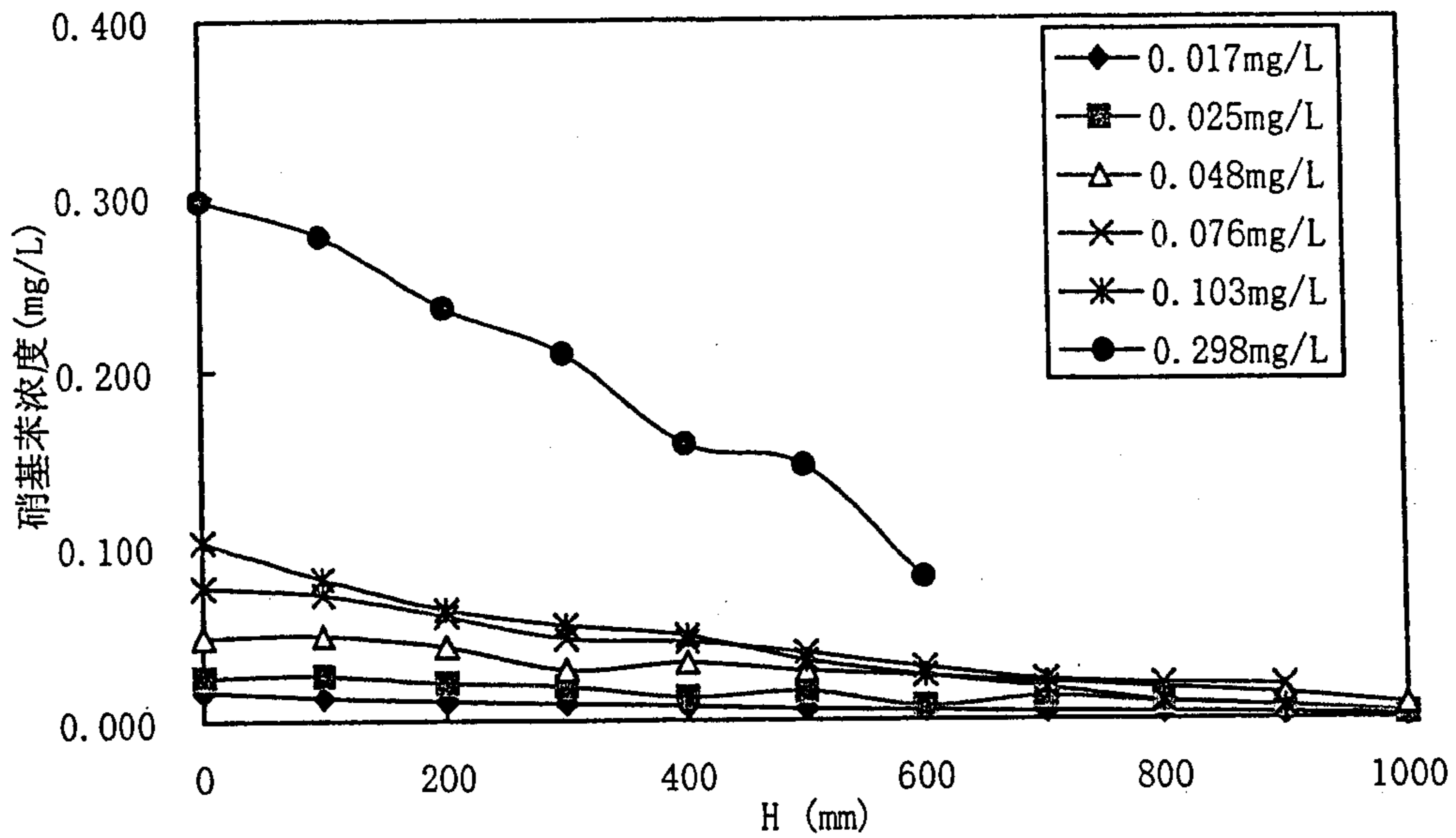
对于已经使用中的颗粒活性炭滤池，随着运行时间的延长，活性炭的吸附性能不断下降，其吸附带的高度也在不断延长，会导致其应对突发污染的能力减弱。

例如，从某水厂中取得运行 135 天后的颗粒活性炭（活性炭滤池在运行期间未通过含有硝基苯的原水），测试其使用前后的吸附性能，如表 2-5 所示。将这些颗粒炭装入试验炭滤柱，填充高度 1000 mm，加入不同浓度的硝基苯，测试其吸附带高度。

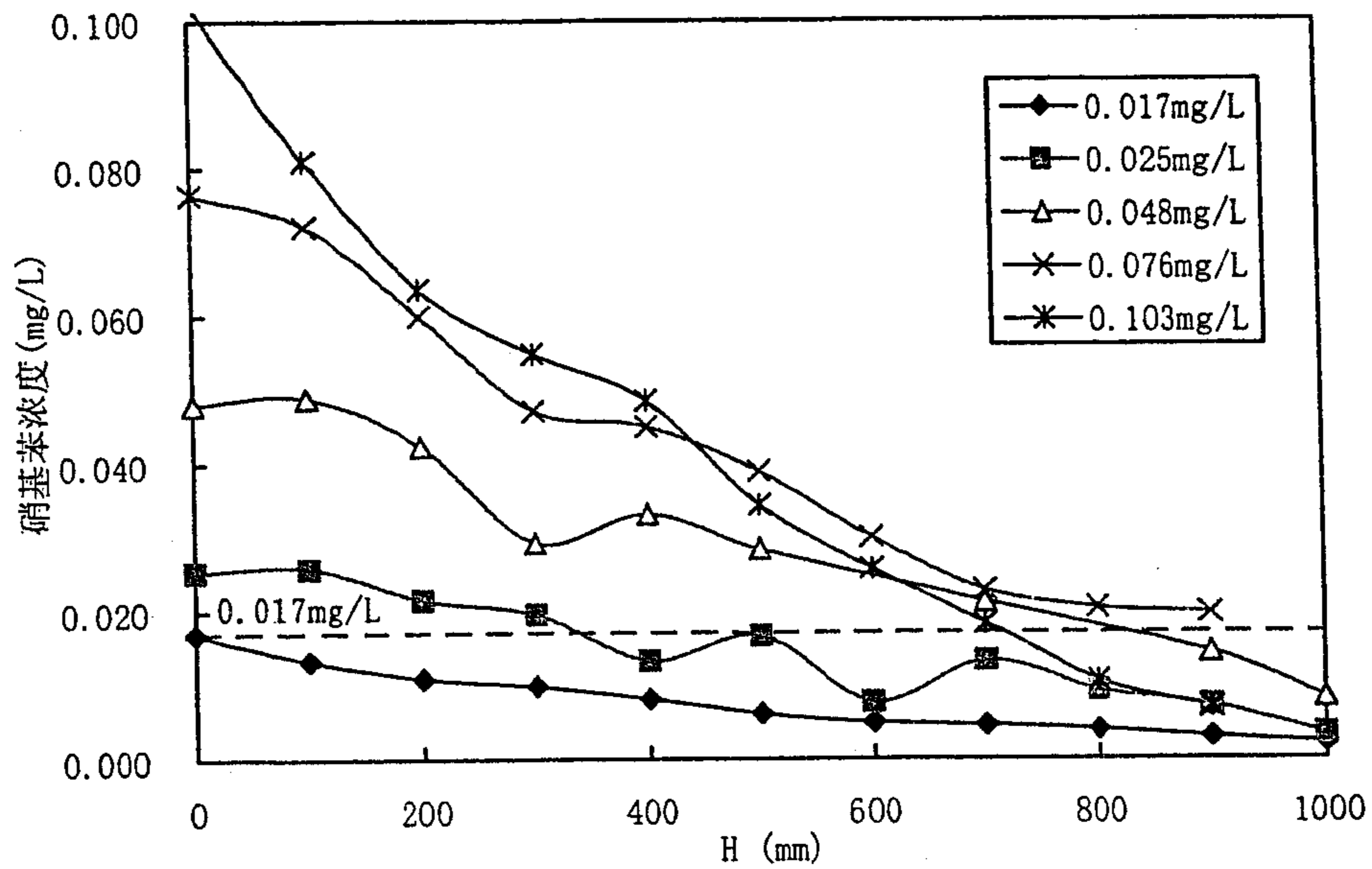
表 2-5 FJ15 颗粒活性炭在使用 135 天前后部分吸附指标变化表

	碘值	亚甲兰值	苯酚值	水分
使用前	1008 mg/g	211 mg/g	169 mg/g	5.02%
使用后	757 mg/g	143 mg/g	132 mg/g*	38.5%

试验得出该颗粒活性炭滤柱对硝基苯的吸附去除效果如图 2-21 所示。



a 全部数据



b 局部放大

图 2-21 旧颗粒活性炭滤柱对不同浓度硝基苯原水吸附效果

从上图可以看出,当滤池滤速为 8 m/hr 的时候,硝基苯浓度仅为 0.0017 mg/L

(我国水质标准限值)的原水,经过 1000 mm 的滤层仍有检出。当水源水中硝基苯浓度超过国家水源水标准 0.5 倍 (0.025 mg/L) 时,通过 500 mm 厚的活性炭滤层还不能达到水质标准以下。说明该颗粒活性炭滤池已经基本丧失抵御水源水硝基苯污染的能力。

颗粒活性炭滤池的应急运行时间

滤池中活性炭的吸附性能会随着运行时间的延长而降低,特别是当原水中有机物浓度较高,由于竞争吸附的影响,会使得活性炭对目标污染物的吸附能力很快降低。

针对活性炭滤池应对硝基苯污染的安全运行时间进行的试验:试验炭层高度 500 mm,试验期间模拟原水 COD_{Mn} 控制在 4.0~6.0 之间,投加硝基苯的浓度为 0.235mg/L (超过我国水质标准 12 倍),所用活性炭为山西新华化工有限公司活性炭公司 ZJ15 煤质颗粒活性炭。试验结果表明,500 mm 颗粒活性炭在原水硝基苯浓度超过国家水质标准 12 倍时,最多可安全应对 3.5 天。

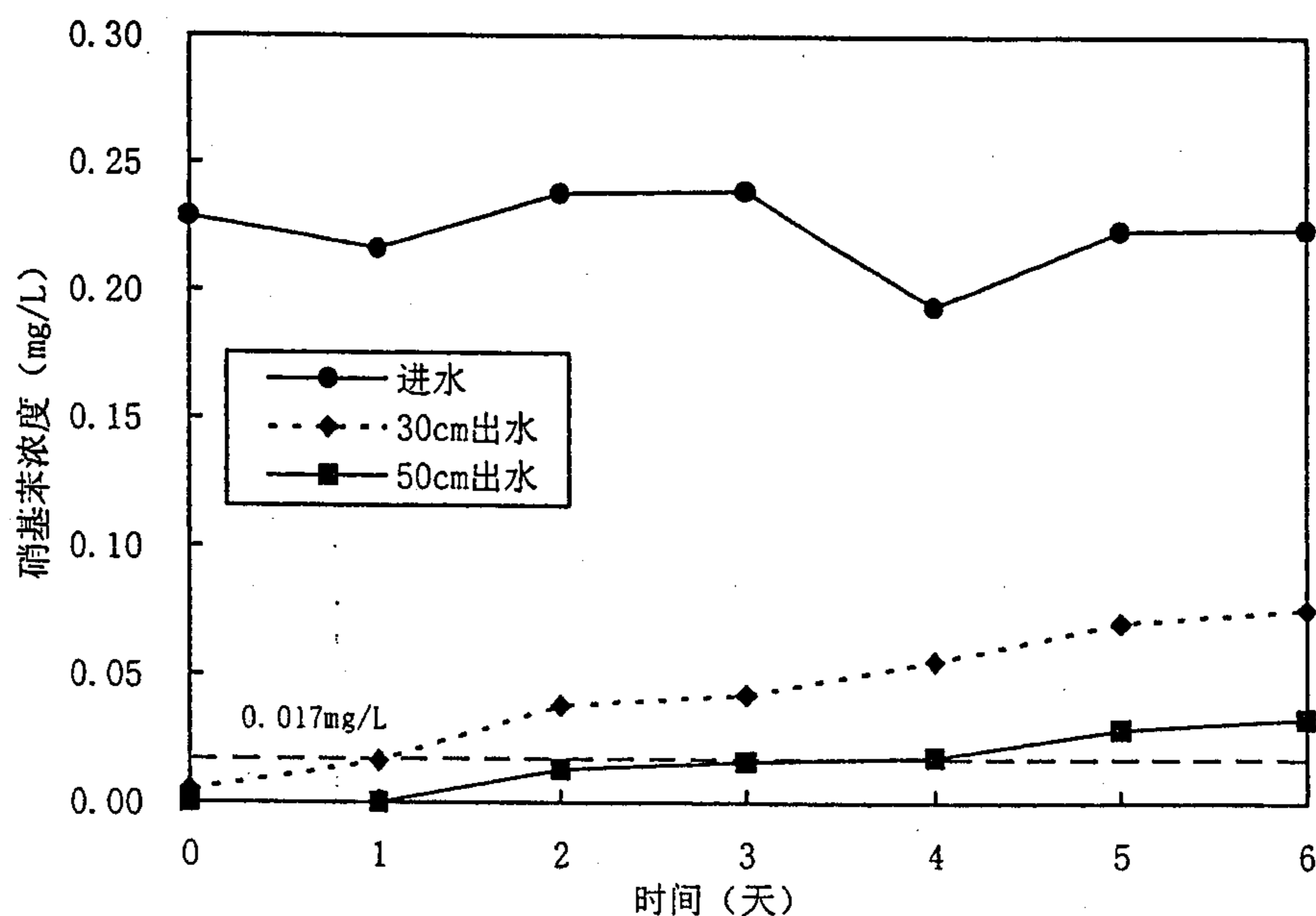


图 2-22 新颗粒活性炭应对超标 12 倍污染的运行时间试验

2.3.3 颗粒活性炭的应用形式

颗粒活性炭的应用主要有三种形式:活性炭滤池、炭砂滤池、以及活性炭压力过滤器。

对于采用颗粒活性炭(GAC)吸附的深度处理工艺的水厂,活性炭滤池对事故污染物有一定的应对能力,但应急能力随颗粒炭的使用时间延长而降低。

对于只采用常规处理工艺的水厂，应急事件中来不及增建活性炭滤池。在此条件下，可以对现有水厂中的砂滤池进行应急改造，挖出部分砂滤料，替换为颗粒活性炭，改造为颗粒炭石英砂双层滤料滤池（炭砂滤池）。例如，把原 700 mm 砂滤料层的砂滤池，改造为上部 500 mm 活性炭、下部 400 mm 石英砂的炭砂滤池。因颗粒活性炭的颗粒较大，为了保证出水的浊度要求，滤池改造中必须保持一定的砂滤料层厚度，一般以不小于 400 mm 石英砂为宜。

以硝基苯的处理为例，使用 135 天后的活性炭滤料失去了抵御水源水硝基苯污染的能力；500 mm 厚的新颗粒活性炭滤层最高可以应对超过国家标准 15 倍的污染，但仅能应对超过国家标准 12 倍的硝基苯污染 3.5 天。

因此，水厂原有活性炭滤池难以应对突发污染事故，将水厂原有活性炭滤池更换新炭或将原有砂滤池改造成炭砂滤池，来应急应对超标 10 倍以上的污染时其有效工作时间十分有限。

同时由于颗粒活性炭滤池改造的工作量巨大，滤池停水换炭大约需要 3 天以上的时间，而且可以承受的污染负荷低，出水水质难以保障，运行费用高，运行中的人工调控手段有限。因此，对于突发性污染事件的应急吸附处理，粉末活性炭是吸附处理的首选技术。

对于一些地下水厂和其他没有滤池的给水厂，如果遇到水源水硝基苯污染事故，可以使用活性炭压力过滤器作为应急供水措施。由于压力过滤器的滤层厚度大于水厂常用的重力滤池，因此能承受的硝基苯污染浓度和安全运行时间也会优于重力滤池，但一般压力过滤器日出水量最多为上千吨，个别可以达到几千吨，因此使用规模非常有限。

压力过滤器是用钢制压力容器为外壳的过滤设备。容器内装有滤料及进水和配水系统。容器外设置各种管道和阀门等。进水用泵打入，滤后水可以借压力直接送到用水装置、水塔或后面的处理设备中。压力过滤器滤层厚度通常大于重力滤池，一般为 1~2 米，某些可以达到 3 米。用颗粒活性炭作为滤料的压力过滤器即为活性炭压力过滤器。活性炭压力过滤器主要由活性炭层和承托层组成，某厂生产的 GHT 型活性炭压力过滤器如图 2-23 所示。

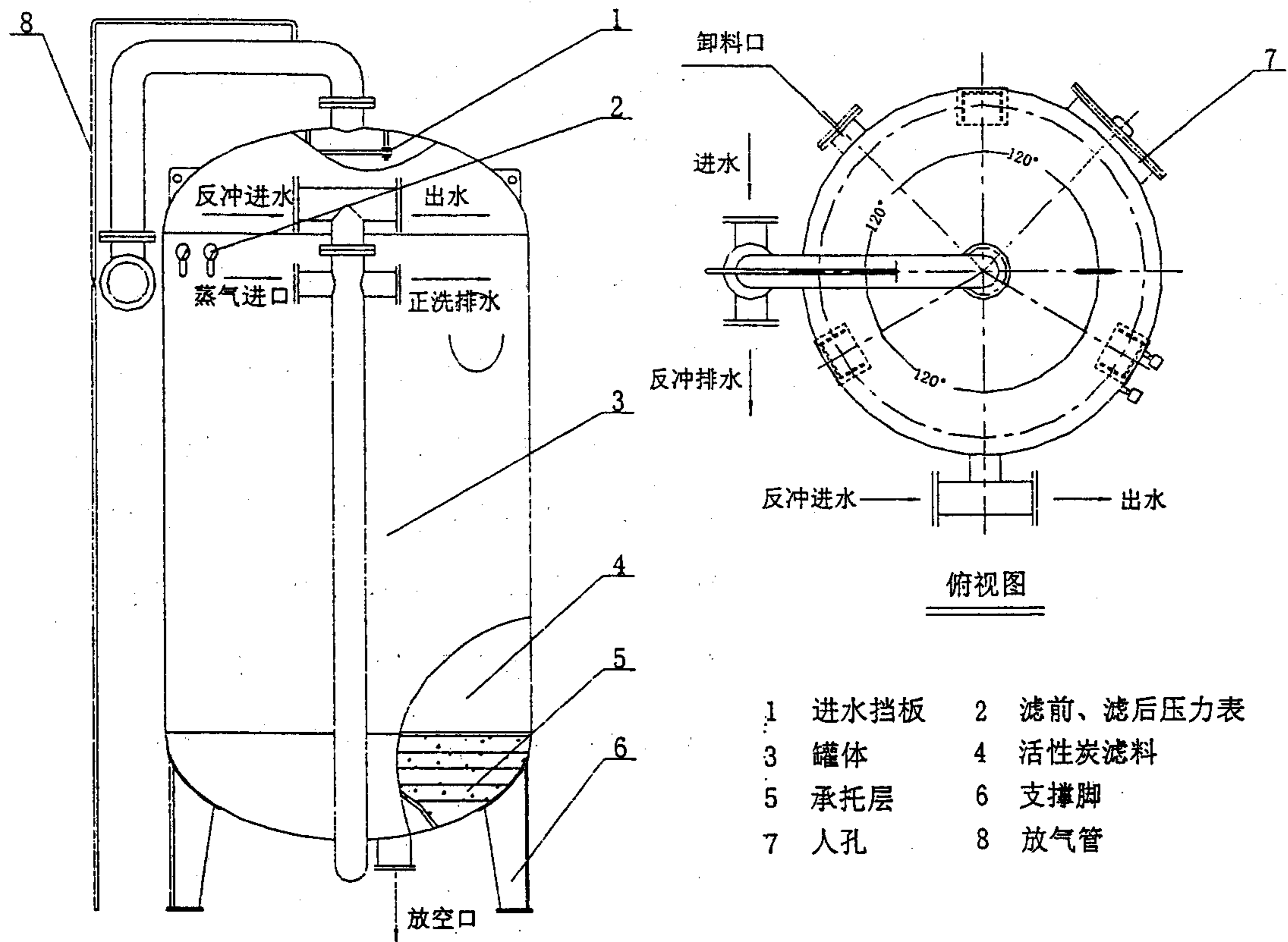


图 2-23 GHT 型活性炭压力过滤器简图

考虑到 500 mm 厚的新活性炭滤层仅能抵御超过国家硝基苯浓度标准 12 倍的污染 3.5 天，因此估计 1500 mm 厚的压力滤罐可以承受超过国家标准 12 倍以内的硝基苯污染 10 天以上。但由于有机物对颗粒活性炭失效影响很大，在使用压力过滤器应对污染时也应及时关注出水水质，一旦发现水质超过国家标准即要马上更换滤料。

2.3.4 颗粒活性炭应急处理的技术经济分析

颗粒炭的堆积重约为 $450\sim 500\text{kg/m}^3$ ，对于炭砂滤池改造（以炭层厚度 500 mm 计），所需炭量约为 0.25 吨/m^2 滤池，颗粒活性炭的价格一般在 5000~7000 元/吨，如果按 6000 元计算，购炭成本约为 1500 元/ m^2 滤池。对于 10 万吨/天的水厂，滤池面积一般在 $520\sim 550\text{ m}^2$ 。如果按滤池面积 520 m^2 计，更换 500 mm 厚的新炭，需要新炭 135 吨左右，则更换新的颗粒活性炭仅材料费需要 81 万元。如果改造后的滤池用来抵御超过水源水标准 12 倍的硝基苯污染，按前文所述研究结果可以抵御 3.5 天，则处理成本为 2.31 元/m^3 。

此外，由于进行炭砂滤池改造需要停水进行，在动用大批人员的情况下也需要三天，由此造成的人工成本、停水损失十分巨大。

可见，由于改造困难，实施和维护的成本高，抵御污染物的能力有限，因此在发生水源水突发污染事故时并不推荐使用颗粒活性炭滤池。对于已有的颗粒活性炭滤池，由于对污染物的吸附能力会随运行时间而下降，因此在确定应急措施时必须事先评估其应急处理能力，建议与粉末活性炭应急处理系统联用以提高安全性。

2.4 粉末活性炭对具体污染物的吸附去除工艺参数

如 2.1.4 节所述，活性炭对污染物的吸附等温线是与平衡浓度有关的，因此，必须在饮用水标准限值尺度上进行活性炭的吸附试验，这样得到的吸附等温线才能指导生产，确保吸附平衡浓度小于限值。

为了得到有效的应急处理工艺参数，对部分芳香族、农药、氯代烃、消毒副产物和人工合成有机物进行实验室研究。每一种污染物的研究包括可行性测试、吸附去除速率研究、吸附等温线研究三部分。

其中可行性测试是在去离子水条件下，考察用 20mg/L 的粉末活性炭吸附 2 小时后的去除效果。其可行性判定标准为：去除率在 90%以上为可行且效果显著，去除率在 70%~90%之间为可行且效果较好，去除率在 50%~70%之间为可行但效果一般，投炭量偏大，去除率小于 50%为不可行。

吸附速率研究是测试在 10mg/L 投炭量的条件下，剩余污染物浓度随时间的变化情况，以确定采用粉末炭吸附去除特征污染物所需的时间。

吸附容量研究是在约 5 倍标准的污染物浓度条件下，测试不同投炭量的最终达到吸附平衡时的剩余污染物浓度，计算得到吸附等温线。

基准投炭量是根据上述试验结果，按照在污染物浓度为五倍标准限值，最终平衡浓度低于标准限值的 50%，吸附 2 小时的情况，所计算出的投炭量，其对应的污染物去除率需在 90%以上。

试验方案见附录 2，经过试验，得到了三十余种污染物的吸附速率曲线和吸附等温线。按照有机污染物的类别分述如下。

2.4.1 芳香族化合物

芳香族化合物是指含有苯环的一大类有机物，其中包括芳香烃和取代芳香烃。芳香烃是指含苯环结构的烃类化合物，一般可以分为单环芳香烃、多环芳香烃两类。其中前者包括苯、苯系物和含苯环的不饱和烃；多环芳香烃则包括联苯类、多苯代脂肪烃和稠环芳香烃。取代芳香烃则可以看作是芳香烃分子中的氢原子被其他元素、官能团取代的产物，如卤代芳香烃、苯胺类物质等。

芳香族化合物属于较易被活性炭吸附去除的一类物质，这是由于芳香族化合物一般是弱极性或无极性物质，容易被同样为弱极性的活性炭从水相中吸附分离出来。但是对于极性较强的苯胺，吸附去除的效果要明显低于其他芳香族化合物。

主要的芳香族污染物的活性炭吸附可行性测试结果如表 2-6 所示。

表 2-6 芳香族污染物的粉末活性炭吸附去除可行性测试

污染物名称	初始浓度(mg/L)	吸附后浓度(mg/L)	去除率(%)	技术可行性评价
苯乙烯	0.101	0.0018	98.2	可行且活性炭吸附效果显著
一氯苯	1.59	0.152	90.5	
1,2-二氯苯	4.78	0.3610	92.4	
1,4-二氯苯	1.60	0.102	93.6	
1,2,4-三氯苯	0.105	0.0009	99.1	
五氯酚	0.01	0.0005	95	
苯	0.0600	0.0071	88.2	可行且活性炭吸附效果较好
甲苯	3.782	0.715	81.1	
间二甲苯	2.55	0.365	85.7	
乙苯	1.43	0.221	84.5	
三氯酚	0.705	0.20	71.6	
苯酚	0.0589	0.0275	53.3	可行但投量偏大
苯胺	0.55	0.37	32.7	不可行

由粉末活性炭对芳香族化合物的吸附速率曲线可以看出，有效的吸附去除时间一般为 30~60min，可以达到最终吸附量的 70%~95%。如果只能在水厂内投加粉末炭，则吸附时间往往只有 10~30min，其吸附效果会有明显下降，在实际使

用时必须增加投量。

在去离子水条件下得到的粉末活性炭对芳香族化合物的吸附等温线如图 2-24、2-25 所示。在原水条件下得到的最终工艺参数如表 2-7 所示。

由于各种芳香族化合物的水质标准不同，试验浓度有所差别，因此图中的位置并不能作为不同芳香族化合物的活性炭吸附去除性能比较的依据。其吸附去除性能的差异可以根据吸附等温线计算相同污染物浓度条件下单位活性炭的吸附量来进行比较，但是应当注意吸附等温线的使用浓度范围，不能无限外推。

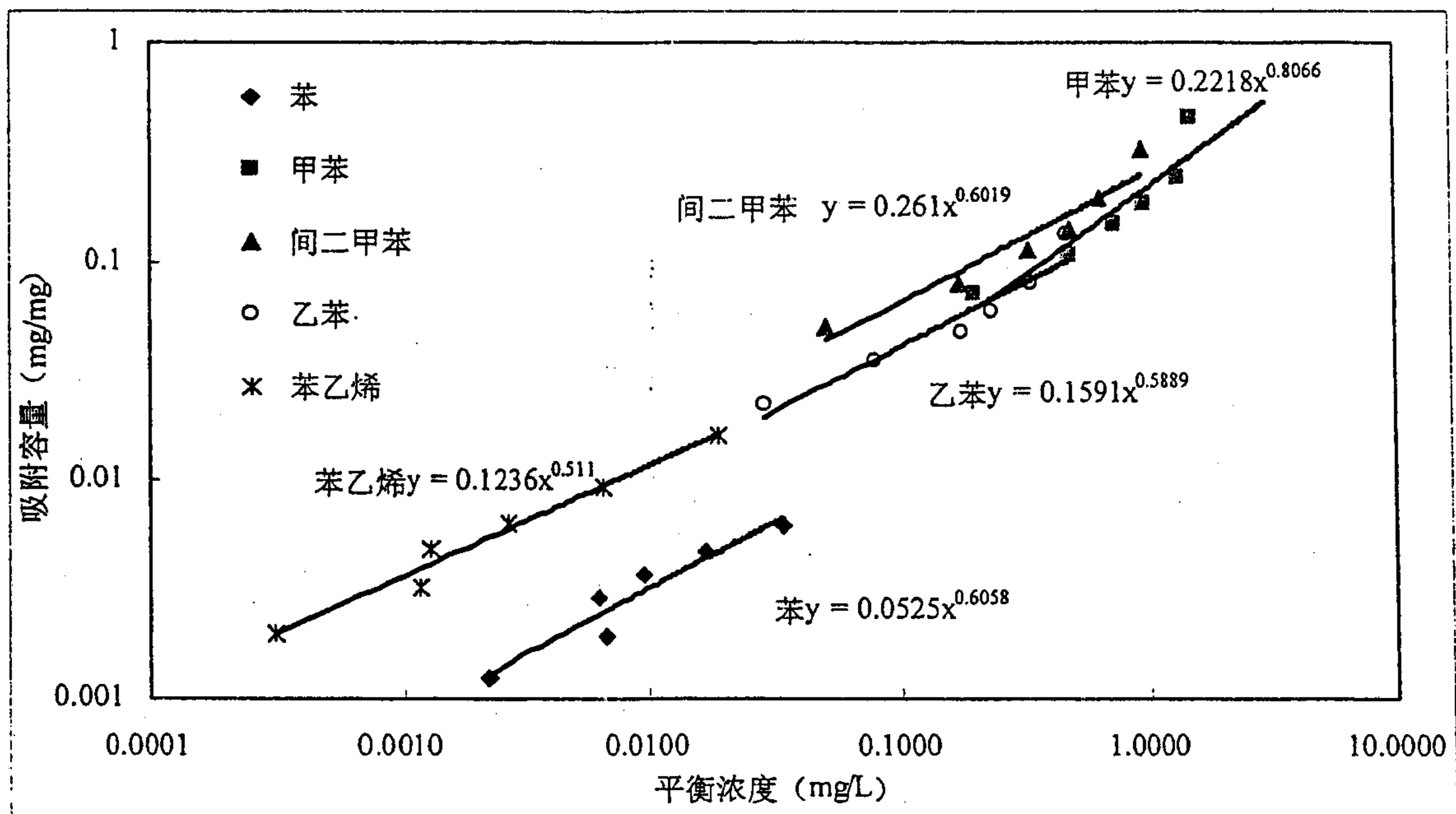


图 2-24 部分苯系物的吸附等温线

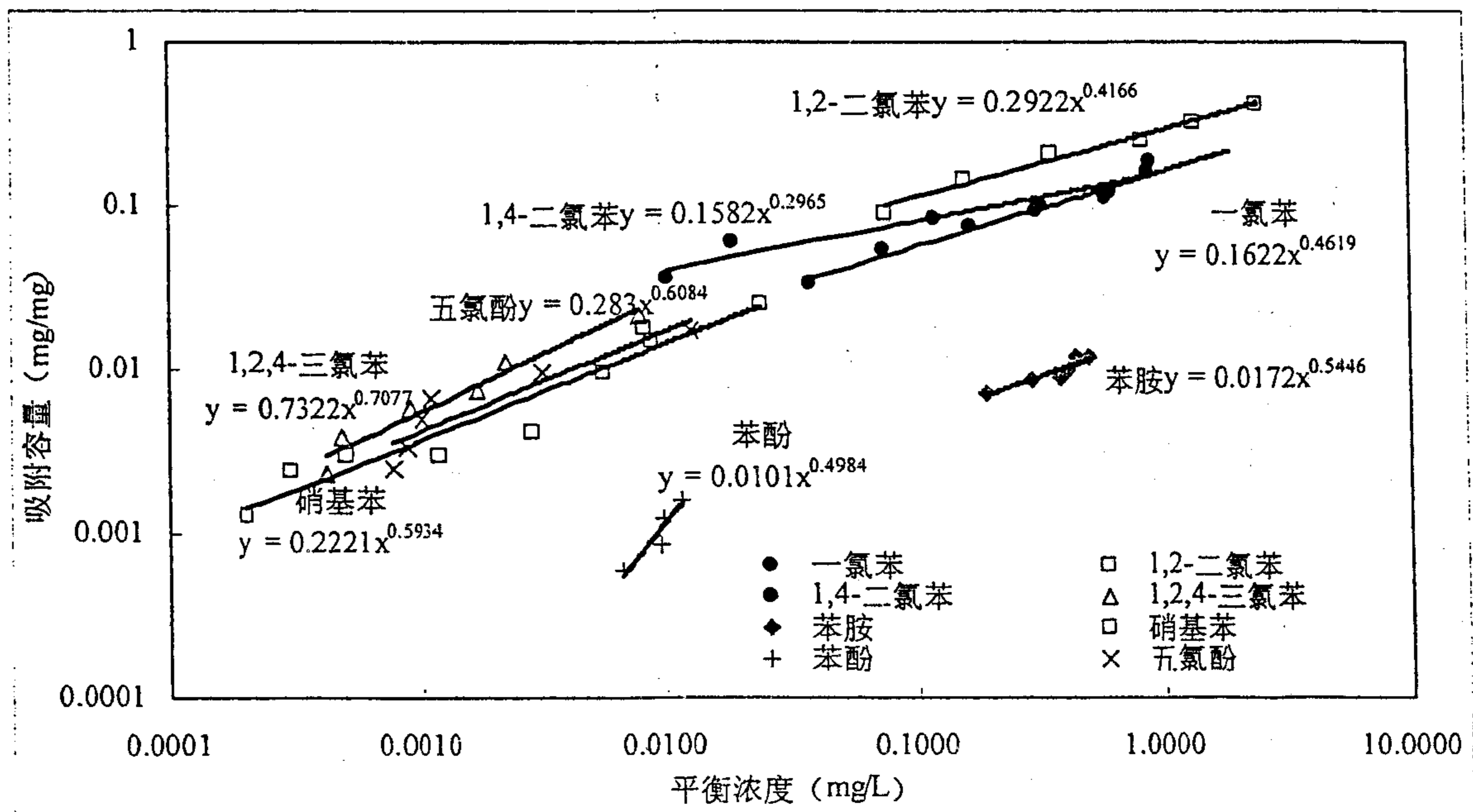


图 2-25 部分取代芳香化合物的吸附等温线

表 2-7 芳香族化合物的粉末活性炭吸附去除工艺参数

物质名称	水质标准		试验浓度 (mg/L)	吸附速率		去离子水吸附等温线		水源水吸附等温线		基准投炭量* 120min 吸附投炭量 (mg/L)
	国标 2006 (mg/L)	地表水环 境质量标 准 (mg/L)		30min 剩 余浓度 (mg/L)	120min 剩 余浓度 (mg/L)	k	1/n	k	1/n	
苯	0.01	0.01	0.0556	0.0303	0.0205	0.05254	0.6058	0.0245	0.5217	30
甲苯	0.7	0.7	3.7815	1.807	1.652	0.2218	0.8066	0.2083	0.763	35
间二甲苯**	0.5	0.5	2.785	0.995	0.87	0.261	0.6019	0.2465	0.8495	30
乙苯	0.3	0.3	1.6459	0.8336	0.7016	0.1591	0.5889	0.1331	0.5179	30
苯乙烯	0.02	0.02	0.1299	0.0214	0.0107	0.1236	0.511	0.166	0.624	10
一氯苯	0.3	0.3	1.5737	0.4092	0.3341	0.1622	0.4619	0.1213	0.5115	30
1,2-二氯苯	1	1	4.683	1.7118	0.9996	0.2922	0.4166	0.2041	0.5425	35
1,4-二氯苯	0.3	0.3	1.5576	0.4095	0.189	0.1582	0.2965	0.1401	0.2623	18
1,2,4-三氯苯**	0.02	0.02	0.1138	0.0089	0.0022	0.7322	0.7077	0.2822	0.579	6
苯胺		0.1	0.588	0.42	0.42	0.0172	0.5446	0.0352	0.9942	250
苯酚***	0.002	0.005	0.314	0.259	0.146	0.0219	0.296	0.0101	0.4984	30
五氯酚	0.009	0.009	0.1	0.0049	0.004	0.283	0.608	0.0114	0.2079	15

* 按污染物浓度为标准 5 倍, 出水浓度小于标准的 50% 计算

** 对于存在异构体的污染物, 水质标准往往以总量计, 考虑到各种异构体的吸附性质相似, 选择其中一种进行测试。

*** 苯酚是“挥发酚(以苯酚计)”指标中的代表物质, 其吸附特性可作为其他挥发酚的参考。

2.4.2 农药

按用途分,农药一般包括杀虫剂和除草剂两大类。按成分来说,农药一般包括有机氯农药、有机磷农药、菊酯类农药。其中有机氯农药,如 DDT、六六六在上世纪六七十年代被大量使用,但是由于它们属于持久性有机污染物,对环境和生态造成了巨大的影响而被禁用。有机磷农药在环境和作物体内可以水解而失去毒性,所以毒性相对较小,是目前大量使用的农药。菊酯类农药属于第三代农药,它们是人工合成的有生理活性的物质或是它们的类似物,对于环境和生态更为友好。

农药属于较易被活性炭吸附去除的一类物质,这是由于农药一般是弱极性或无极性物质,容易被同样为弱极性的活性炭从水相中吸附分离出来。其可行性测试结果如表 2-8 所示。

表 2-8 农药的粉末活性炭吸附去除可行性测试

污染物名称	初始浓度 (mg/L)	吸附后浓度 (mg/L)	去除率 (%)	技术可行性评价
百菌清	0.05	0.001	98	可行且活性炭吸附效果显著
滴滴涕	0.0057	0.00017	97.0	
敌敌畏	0.01	0.00068	93.2	
马拉硫磷	1.25	0.049	96.1	
对硫磷	0.028	0.0001	99.6	
甲基对硫磷	0.186	0.0015	99.2	
林丹	0.010	0.0008	92	
2,4-D	0.15	0.004	97.3	
阿特拉津	0.15	0.00053	99.6	
乐果	0.45	0.057	87.3	
内吸磷	0.15	0.0039	74	
敌百虫	0.25	0.051	79.6	
灭草松	1.5	0.59	60.7	可行但投量偏大
溴氰菊脂	难溶于水,较易降解,可通过混凝沉淀有效去除			

与芳香族化合物相似,粉末活性炭对农药的有效吸附去除时间一般为

30~60min, 可以达到最终吸附量的 70%~95%。如果只能在水厂内投加粉末炭, 则吸附时间往往只有 10~30min, 其吸附效果会有明显下降, 在实际使用时必须增加投量。

在去离子水条件下得到的粉末活性炭对农药的吸附等温线如图 2-26 所示。

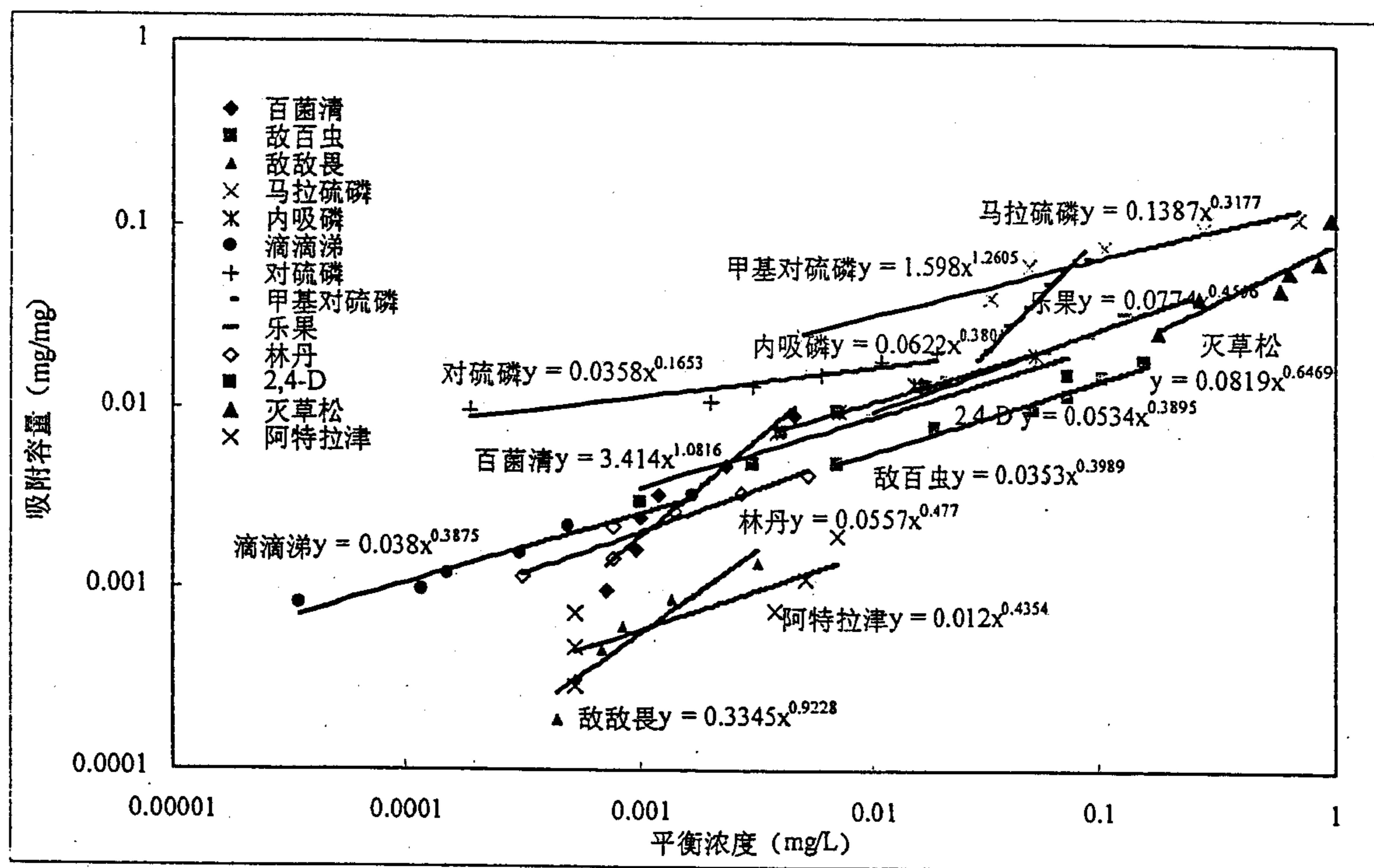


图 2-26 部分农药的吸附等温线

由于各种农药的水质标准不同, 试验浓度有所差别, 因此图中的位置并不能作为不同农药的活性炭吸附去除性能比较的依据。其吸附去除性能的差异可以根据吸附等温线计算相同污染物浓度条件下单位活性炭的吸附量来进行比较, 但是应当注意吸附等温线的使用浓度范围, 不能无限外推。

在原水条件下得到的最终工艺参数如表 2-9 所示。

表 2-9 农药的粉末活性炭吸附去除工艺参数

物质名称	水质标准		试验浓度 (mg/L)	吸附速率 (投炭量 10mg/L)		去离子水吸附等温线		水源水吸附等温线		基准投炭 量* 120min 吸 附投炭量 (mg/L)
	国标 2006	地表水环 境质量标 准 (mg/L)		30min 剩 余浓度 (mg/L)	120min 剩 余浓度 (mg/L)	k	1/n	k	1/n	
林丹	0.002	0.002	0.0101	0.00255	0.000778	0.0577	0.477	0.0195	0.3717	8
滴滴涕	0.001	0.001	0.005193	0.000368	0.000186	0.038	0.3873	0.0418	0.5043	2
乐果	0.08**	0.08	0.413	0.19	0.14	0.0774	0.4556	0.0651	0.4267	25
甲基对硫磷	0.02	0.002	0.11	0.0132	0.0015	1.598	1.2605	2.1187	1.4032	2
对硫磷	0.003	0.003	0.0744	0.0001	0.0001	0.0358	0.1653	2.4191	1.1103	2
马拉硫磷	0.25	0.05	1.25	0.797	0.674	0.1388	0.3189	0.0595	0.1882	30
内吸磷		0.03	0.15	0.089	0.066	0.0622	0.3804	0.0173	0.294	30
敌敌畏	0.001	0.05	0.01	0.0065	0.005	0.3345	0.9228	0.0037	0.3877	25
敌百虫		0.05	0.25	0.153	0.113	0.0353	0.3989	0.0361	0.5929	60
百菌清	0.01	0.01	0.05	0.011	0.005	3.414	1.0816	0.09	0.5983	15
莠去津	0.002	0.003	0.015	0.0072	0.00053	0.012	0.4354	0.0488	0.653	20
2,4-滴	0.03		0.15	0.12	0.07	0.0534	0.3895	0.0421	0.451	25
灭草松	0.3		1.5	1.14	0.96	0.0819	0.6469	0.065	0.4039	50
溴氰菊酯	0.02	0.02								

*按污染物浓度为标准 5 倍, 出水浓度小于标准的 50% 计算

**建设部行业标准要求为 0.02mg/L, 其余相同

2.4.3 氯代烃

氯代烃是卤代烃中最为重要的一类,可以看作是烃分子中的氢原子被氯取代的产物。根据烃基的不同,分为脂肪卤代烃(包括饱和与不饱和卤代烃)、芳香卤代烃等。其中有关芳香卤代烃的讨论见 2.3.1 节,本节着重分析氯代脂肪烃的应急处理技术。

氯代脂肪烃属于较难被活性炭吸附去除的一类物质,这是由于氯代烃一般是极性较强、分子量较小的物质,难以被弱极性的活性炭从水相中吸附分离出来。

粉末活性炭对农药的吸附速率和技术可行性评价如表 2-10 所示。

表 2-10 氯代脂肪烃的粉末活性炭吸附去除可行性测试

污染物名称	初始浓度 (ppm)	未加炭空白 浓度 (ppm)	吸附后浓度 (ppm)	吸附去除率	技术可行性 评价
1,1-二氯乙烯	0.15	0.138	0.055	63%	可行但效果 一般,投炭 量偏大
1,2-二氯乙烯	0.25	0.177	0.117	53%	
1,1,1-三氯乙烷	1.0	0.561	0.338	66%	
三氯乙烯	0.35	0.35	0.149	57%	
四氯乙烯	0.2	0.175	0.09	55%	
四氯化碳	0.01	0.01	0.004	60%	
氯乙烯	0.025	0.016	0.015	40%	不可行
二氯甲烷	0.1	0.088	0.085	15%	
1,2-二氯乙烷	0.15	0.128	0.111	26%	

在去离子水条件下得到的粉末活性炭对氯代烃的吸附等温线如图 2-27 所示。

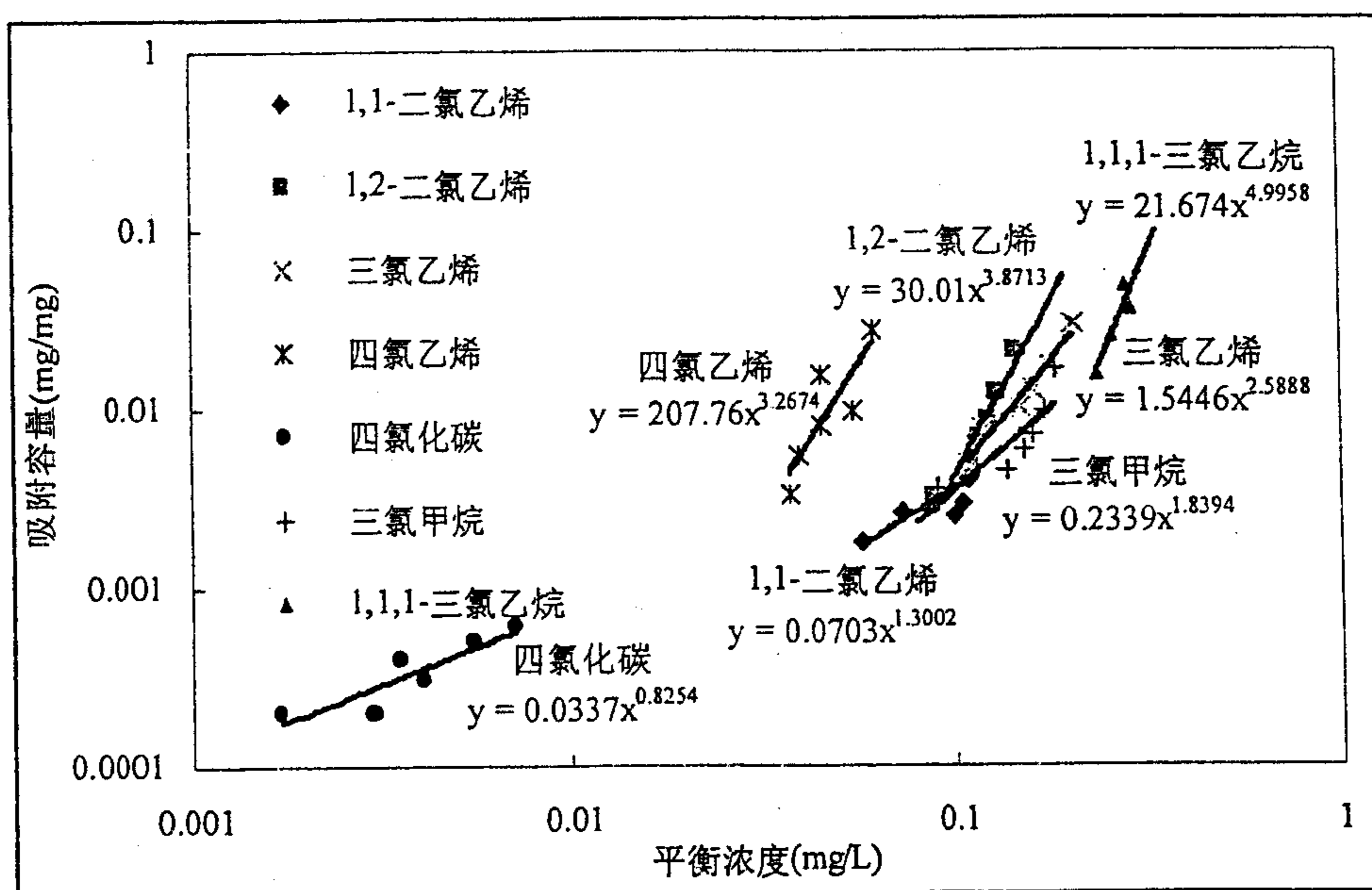


图 2-27 部分氯代烃的吸附等温线

由于各种氯代烃的水质标准不同，试验浓度有所差别，因此图中的位置并不能作为不同氯代烃的活性炭吸附去除性能比较的依据。其吸附去除性能的差异可以根据吸附等温线计算相同污染物浓度条件下单位活性炭的吸附量来进行比较，但是应当注意吸附等温线的使用浓度范围，不能无限外推。

除活性炭吸附技术外，由于氯代烃挥发性好，可以通过曝气吹脱的方法从水中去除。世界卫生组织在 2006 年出版的《饮用水卫生指导手册》中也推荐采用吹脱法去除氯代烃。关于曝气吹脱技术的研究尚待深入。

2.4.4 消毒副产物

目前已经确定的消毒副产物有 250 多种。由于氯作为消毒剂广泛使用，通常所指的消毒副产物一般指氯消毒生成的氯代消毒副产物，如三卤甲烷、卤乙酸等；此外，二氧化氯消毒会生成亚氯酸盐；臭氧消毒会生成溴酸盐。这些消毒副产物通常具有致癌性等毒害作用。

消毒副产物的毒理学效应包括可能具有致癌性、致突变性、致畸性、肝毒性、肾毒性、神经毒性及其它毒副作用，也可能对生殖或发育造成不利影响。实验室研究已证实，三卤甲烷、卤乙酸、卤代乙腈、卤代醛、卤代酮以及无机的亚氯酸盐和溴酸盐均具有致癌或潜在致癌性。

在国家标准允许的水源水质和水处理常用的消毒剂量条件下（投氯量小于 4mg/L），消毒副产物的生成量不会超过国家标准。但是，由于三卤甲烷、卤乙

酸也是常用的化工产品及原料,所以也存在污染水源水的风险,因此,本课题也把三氯甲烷和二氯乙酸、三氯乙酸纳入研究范围(试验数据见附录)。

试验结果表明,粉末活性炭吸附对三氯甲烷、二氯乙酸和三氯乙酸的吸附去除效果不佳,如表 2-11 所示。

表 2-11 主要消毒副产物的粉末活性炭吸附去除可行性测试

污染物种类	初始浓度 (mg/L)	吸附后浓度 (mg/L)	去除率 (%)	技术评价
三氯甲烷	0.236	0.1363	42%	不可行
二氯乙酸	0.145	0.081	44%	
三氯乙酸	0.350	0.301	14%	

研究同时发现,对于挥发性强的三氯甲烷,采用曝气吹脱的方法也能有效去除。世界卫生组织在 2006 年出版的《饮用水卫生指导手册》中也推荐采用吹脱法去除三氯甲烷。卤乙酸的活性炭吸附去除效果不好,主要也是因为极性较强,有文献研究表明生物处理对卤乙酸的降解效果较好。

2.4.5 人工合成有机物及其他污染物

人工合成有机物并不是化学意义上的分类方法,只是一个笼统的说法。除上述可以归类讨论的污染物外,在我国相关饮用水水质标准中列出的其他人工合成有机物包括邻苯二甲酸酯类、表面活性剂等。

表 2-12 人工合成有机物的粉末活性炭吸附去除可行性测试

污染物种类	初始浓度 (mg/L)	吸附后浓度 (mg/L)	去除率 (%)	技术评价
邻苯二甲酸二丁酯	0.705	0.0044	99.4	可行且活性炭吸附效果显著
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.0178	0.0015	91.6	
阴离子合成洗涤剂	1.8	0.03	98.3	
石油类	0.44	0.20	54.5	可行但投量偏大

试验结果表明,活性炭吸附技术对上述四种人工合成有机物具有非常好的去除效果。

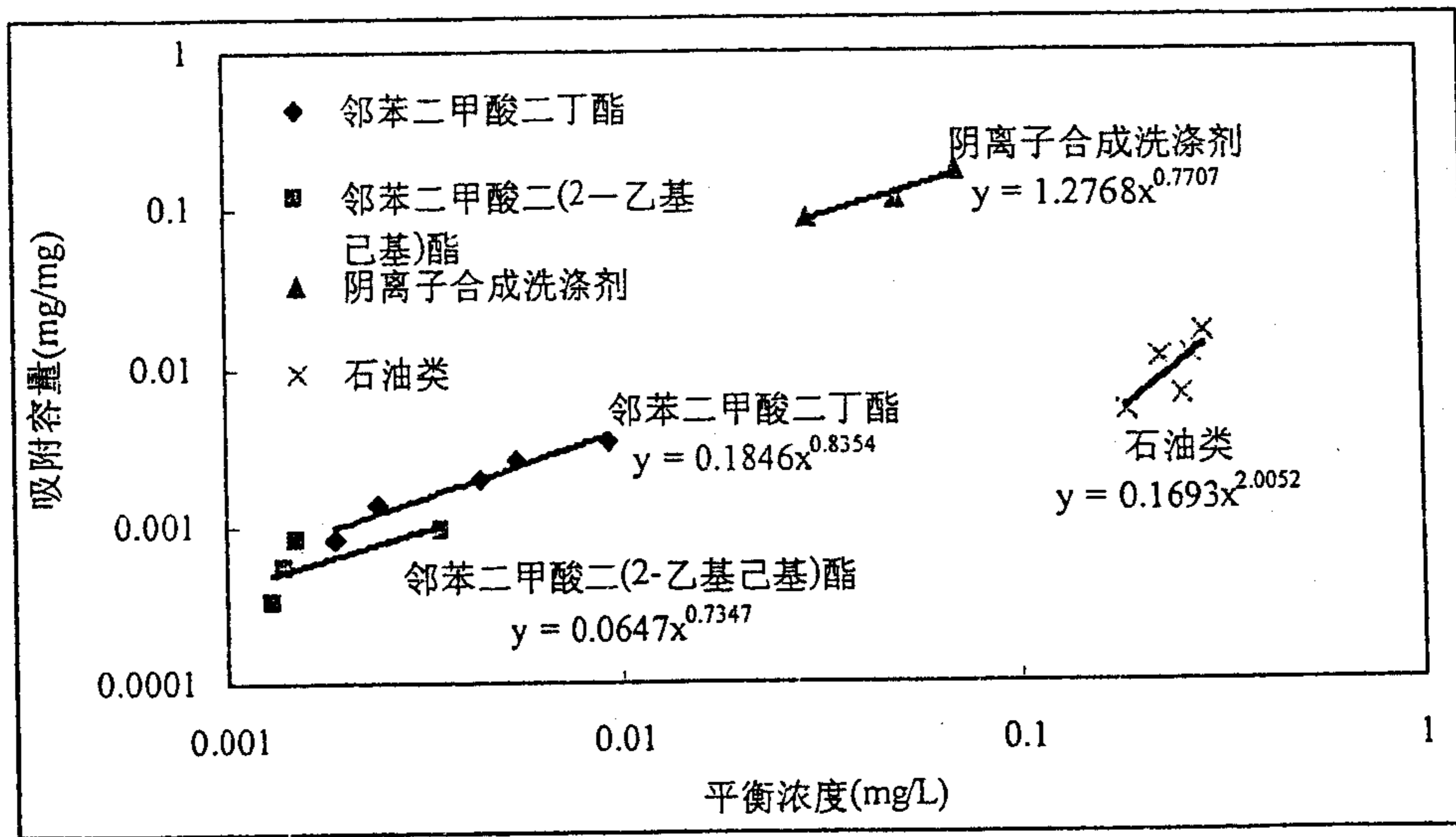


图 2-28 部分人工合成有机物的吸附等温线

由于各种污染物的水质标准不同，试验浓度有所差别，因此图中的位置并不能作为不同氯代烃的活性炭吸附去除性能比较的依据。其吸附去除性能的差异可以根据吸附等温线计算相同污染物浓度条件下单位活性炭的吸附量来进行比较，但是应当注意吸附等温线的使用浓度范围，不能无限外推。

表 2-13 部分消毒副产物和人工合成有机物的粉末活性炭吸附去除工艺参数

物质名称	水质标准		试验浓度 (mg/L)	吸附速率 (投炭量 10mg/L)		去离子水吸附等温线		水源水吸附等温线		基准投炭量* 120min 吸 附投炭量 (mg/L)
	国标 2006 (mg/L)	地表水环 境质量标 准 (mg/L)		30min 剩 余浓度 (mg/L)	120min 剩 余浓度 (mg/L)	k	1/n	k	1/n	
三氯甲烷	0.06	0.06	0.269	0.204	0.103	0.0188	1.1211	0.0038	0.4706	370
二氯乙酸	0.05		0.0618	0.0461	0.0524	0.0334	0.3519	0.2724	1.5254	230
三氯乙酸	0.1		0.175	0.170	0.139	0.0266	0.3189	0.0042	0.5262	520
阴离子合成洗 涤剂	0.3	0.2	1.7	0.03	0.03	1.2768	0.7707	0.0947	0.2523	25
邻苯二甲酸二 (2-乙基己 基)酯	0.008	0.008	0.0238	0.0162	0.003	0.0647	0.7347	0.0403	0.7981	75
邻苯二甲酸二 丁酯	0.003	0.003	0.0211	0.0068	0.0039	0.1846	0.8354	0.1507	0.9951	60

*按污染物浓度为标准 5 倍, 出水浓度小于标准的 50% 计算

3. 应对金属和非金属离子污染物的化学沉淀技术

化学沉淀法是通过投加化学药剂,使目标污染物形成难溶解的物质从水中分离的方法。根据污染物的化学性质,许多金属离子和砷、硒等非金属离子污染物都可以形成难溶解的氢氧化物、碳酸盐、硫化物、磷酸盐等沉淀。但是由于饮用水处理化学沉淀法所采用的沉淀剂必须无害,处理后水中不增加新的有害成分,因此所能采用的化学沉淀法主要为氢氧化物沉淀法和碳酸盐沉淀法。

硫化物沉淀法在不超过硫化物的饮用水标准限值(0.02 mg/L)的条件下即可将多种金属污染物去除到标准以下,但是由于硫化物属于饮用水需要去除的污染物,国内外尚没有在饮用水处理中允许使用的规定和先例,因此对于硫化物沉淀法的使用需十分谨慎,《技术指导手册》仅将其作为一种储备技术予以研究。

一定剂量的磷酸盐也可以将多种金属污染物去除到标准以下,但是由于我国尚没有在饮用水处理中允许使用的规定和先例,因此对于磷酸盐沉淀法的使用也需谨慎,《技术指导手册》仅将其作为一种储备技术予以研究。

3.1 主要金属和非金属污染物的化学沉淀特性

在化学沉淀法所能去除的污染物中,大多数金属离子污染物(如镉、铅、镍、铜、铍等)需要在弱碱性或碱性条件下进行混凝沉淀过滤处理;部分污染物(如砷、铬(VI)、硒等)是在中性或弱酸性条件下进行。如pH值调整幅度较大,应在去除污染物之后再进行pH回调,使处理后出水的pH值符合饮用水的要求(pH=6.5~8.5)。pH值回调应设在过滤之后。

在采用不同碱性药剂调pH时,所发生的化学沉淀的原理略有不同。采用氢氧化钠调pH时,将可以发生氢氧化物沉淀反应和少量的碳酸盐沉淀反应。因为天然地表水中的碱度一般在 10^{-2} ~ 10^{-3} mol/L,主要为重碳酸根。在用氢氧化钠调pH为碱性后,水中的部分重碳酸根转化为碳酸根,也可以与特定污染离子发生碳酸盐沉淀反应。用石灰(CaO, Ca(OH)₂)调pH时,因水中的碳酸根主要与石灰带入的钙离子形成碳酸钙沉淀,从而削弱了与水中其他金属离子形成碳酸盐沉淀的作用,有效的沉淀反应为氢氧化物沉淀反应。采用碳酸钠调pH时,可以同时发生碳酸盐沉淀反应和氢氧化物沉淀反应。

对于具体的处理情况,能否发生沉淀反应和发生何种沉淀反应,可采用溶度

积原理进行初步的理论计算判断。

文中给出了部分化合物的溶度积常数数据,需要说明的是,溶度积常数是在理想条件下得出的,并且不同资料的溶度积常数略有不同,在实际应用中还应该开展验证性试验(见附件3)。

表 3-1 金属和非金属离子污染物的化学沉淀特性

项目	元素符号	原子量	生活饮用水卫生标准(mg/L)	沉淀物形式	Ksp	污染物达标所需药剂浓度	pH 条件**	应急处理方法	
镉	Cd	112.4	0.005	CdCO ₃	5.2×10 ⁻¹²	[CO ₃ ²⁻]=11.7mg/L	pH>11	碱性混凝沉淀	
				Cd(OH) ₂	2.5×10 ⁻¹⁴	[OH ⁻]=0.97×10 ⁻³ M			
				CdS	8.0×10 ⁻²⁷	[S ²⁻]=9.6×10 ⁻¹⁵ mg/L			硫化物混沉法
				Cd ₃ (PO ₄) ₂	2.5×10 ⁻³³	[PO ₄ ³⁻]=1.1mg/L			磷酸盐混沉法
铅	Pb	207.2	0.01	PbCO ₃	7.4×10 ⁻¹⁴	[CO ₃ ²⁻]=0.09mg/L	pH>10.2	碱性混凝沉淀	
				Pb(OH) ₂	1.2×10 ⁻¹⁵	[OH ⁻]=1.58×10 ⁻⁴ M			
				PbS	8.0×10 ⁻²⁸	[S ²⁻]=5.3×10 ⁻¹⁶ mg/L			硫化物混沉法
镍	Ni	58.70	0.02	Ni(OH) ₂	2.0×10 ⁻¹⁵	[OH ⁻]=7.7×10 ⁻⁵ M	pH>9.8	碱性混凝沉淀	
				NiCO ₃	6.6×10 ⁻⁹	[CO ₃ ²⁻]=1164mg/L			
				NiS	3.2×10 ⁻¹⁹	[S ²⁻]=3.1×10 ⁻⁸ mg/L			硫化物混沉法
				Ni ₃ (PO ₄) ₂	5×10 ⁻³¹	[PO ₄ ³⁻]=0.3mg/L			磷酸盐混沉法
铜	Cu	63.55	1.0	Cu(OH) ₂	2.2×10 ⁻²⁰	[OH ⁻]=5.74×10 ⁻⁸ M	pH>6.6	碱性混凝	
				CuCO ₃	1.4×10 ⁻¹⁰	[CO ₃ ²⁻]=53.5mg/L			
				CuS	6.3×10 ⁻³⁶	[S ²⁻]=1.3×10 ⁻²⁶ mg/L			硫化物混沉法
锌	Zn	65.38	1.0	Zn(OH) ₂	1.2×10 ⁻¹⁷	[OH ⁻]=8.8×10 ⁻⁷ M	pH>7.9	碱性混凝沉淀	
				ZnCO ₃	1.4×10 ⁻¹¹	[CO ₃ ²⁻]=0.055mg/L			
				ZnS	2.5×10 ⁻²²	[S ²⁻]=5.2×10 ⁻¹³ mg/L			硫化物混沉法
				Zn ₃ (PO ₄) ₂	9.0×10 ⁻³³	[PO ₄ ³⁻]=1×10 ⁻⁴ mg/L			磷酸盐混沉法
银	Ag	107.9	0.05	AgCl	1.8×10 ⁻¹⁰	[Cl ⁻]=13.8mg/L	pH>12.6	氯化物混沉法	
				AgOH	2.0×10 ⁻⁸	[OH ⁻]=4.3×10 ⁻² M		碱性混凝沉淀	
				Ag ₂ CO ₃	8.1×10 ⁻¹²	[CO ₃ ²⁻]=2267g/L		x	
				Ag ₂ S	6.3×10 ⁻⁵⁰	[S ²⁻]=9.5×10 ⁻³⁰ mg/L		硫化物混沉法	
				Ag ₃ PO ₄	1.4×10 ⁻¹⁶	[PO ₄ ³⁻]=1.3×10 ⁵ g/L		x	
钴	Co	58.93	0.05*	Co(OH) ₂	1.6×10 ⁻¹⁵	[OH ⁻]=9.7×10 ⁻⁶ M	pH>9	碱性混凝	
				CoCO ₃	1.4×10 ⁻¹³	[CO ₃ ²⁻]=5×10 ⁻⁵ mg/L			
				Co ₃ (PO ₄) ₂	2.0×10 ⁻³⁵	[PO ₄ ³⁻]=6×10 ⁻⁶ mg/L			磷酸盐混沉法
铍	Be	9.012	0.002	Be(OH) ₂	1.6×10 ⁻²²	[OH ⁻]=2.6×10 ⁻⁸ M	pH>6.4	碱性混凝	
汞	Hg	200.6	0.001	HgS	1.6×10 ⁻⁵²	[S ²⁻]=1.3×10 ⁻³⁹ mg/L	pH>9.5	硫化物混沉法	
				HgO				碱性混凝	
钛	Ti	47.88	0.1*	Ti(OH) ₃	1.0×10 ⁻⁴⁰	[OH ⁻]=3.6×10 ⁻¹² M	pH>2.6	中性混凝	
铊	Tl	204.4	0.0001	Tl(OH) ₃	6.3×10 ⁻⁴⁶	[OH ⁻]=1.1×10 ⁻¹² M	pH>2.1	待验证	

项目	元素符号	原子量	生活饮用水卫生标准(mg/L)	沉淀物形式	Ksp	污染物达标所需药剂浓度	pH 条件**	应急处理方法
锑	Sb	121.75	0.005	Sb(OH) ₃	4.0×10 ⁻⁴²	[OH ⁻]=1.1×10 ⁻¹² M	pH>0	待验证
				Sb ₂ S ₃	2.0×10 ⁻⁹³	[S ²⁻]=3.4×10 ⁻¹⁹ mg/L		硫化物混沉法
铬(VI)	Cr	52.00	0.05	Cr(OH) ₃	6.3×10 ⁻³¹	[OH ⁻]=8.9×10 ⁻⁹ M	pH>5.9	FeSO ₄ 还原混凝
钡	Ba	137.3	0.7	BaCO ₃	5.1×10 ⁻⁹	[CO ₃ ²⁻]=60mg/L		碱性混凝沉淀
				BaSO ₄	1.1×10 ⁻¹⁰	[SO ₄ ²⁻]=2.1mg/L		硫酸盐混沉法
				Ba ₃ (PO ₄) ₂	3.4×10 ⁻²³	[PO ₄ ³⁻]=48mg/L		×
砷	As	74.92	0.01	FeAsO ₄	1.0×10 ⁻²⁰		中性	氧化、铁盐混凝
硒	Se	78.96	0.01	Fe ₂ (SeO ₃) ₃	2.0×10 ⁻³¹		中性	铁盐混凝

注:

#溶度积常数参考天津大学无机化学教研室编《无机化学》第二版(高等教育出版社,1992.5)

*城市供水水质标准中未列出,采用地表水环境质量标准(II类)中的限值

**根据溶度积常数计算得到的理论pH值,未考虑碳酸盐系统的影响:

3.2 碱性化学沉淀法应急处理技术

碱性化学沉淀法需要与混凝沉淀过滤工艺结合运行,最常采用的方法是通过预先调整pH值,降低所要去除污染物的溶解度,形成沉淀析出物;再投加铁盐或铝盐混凝剂,形成矾花进行共沉淀,使化学沉淀法产生的沉淀物有效沉淀分离,在去除水中胶体颗粒、悬浮颗粒的同时,去除这些金属和非金属离子污染物。由于与混凝剂共同使用,混凝形成的矾花絮体对这些离子污染物可以有一定的电荷吸附、表面吸附等去除作用,对污染物的去除效果要优于单纯的化学沉淀法。

碱性化学沉淀法可以去除大部分金属和非金属离子污染物。但是在当前的水处理技术条件下,仍存在一些物质难以去除,包括钼、铊、硼等,因此对于含这些污染物的污染源要特别加强监控,防止污染水源。

碱性化学沉淀法应急处理技术的主要技术要点是调节适宜的pH值、选择合适的混凝剂。由于调节pH值的做法在我国的水厂中并不常用,水厂也缺少相关设备和操作经验,因此需要提前做好准备。

3.2.1 调节pH值

调整pH值的碱性药剂可以采用氢氧化钠(烧碱)、石灰或碳酸钠(纯碱)。调整pH的酸性药剂可以采用硫酸或盐酸。由于是饮用水处理,必须采用饮用水处理级或食品级的酸碱药剂。碱性药剂中,氢氧化钠可采用液体药剂,便于投加和精确控制,劳动强度小,价格适中,因此推荐在应急处理中采用。石灰虽然最

便宜,但沉渣多,投加劳动强度大,不便自动控制。纯碱的价格较高,除特殊情况外,一般不采用。与盐酸相比,硫酸的有效浓度高,价格便宜,腐蚀性低,为首选的酸性药剂。

对于要求控制 pH 值的化学沉淀混凝处理,该工艺的理论控制点是指混凝反应之后的 pH 值,而不是在投加混凝剂之前的 pH 值。这是由于混凝剂的水解作用会使水的 pH 值降低,特别是一些酸度较大的液体混凝剂。投加混凝剂后水的 pH 值一般要下降 0.2~0.5,实际的降低数值与水的化学组成和所用混凝剂种类及其投加量有关。

由于大部分化学沉淀法处理对 pH 值要求严格,需要精确控制,并且应急处理时水质变化大,时间紧迫,短期内无法积累运行操作经验,因此必须设置 pH 在线监测仪和自动加药设备(加碱泵、加酸泵等)。

在实际工程中,建议先调 pH 值,后加混凝剂。由于最终反应控制点是在反应池出水处,而加碱点则在进水处,在线 pH 计的安装必须考虑两者之间由于混凝反应造成的 pH 值变化。

在线 pH 值计的安装位置可以设在加混凝剂之前或混合池的出口处,便于及时反馈调整加碱量;但应注意需留出混凝反应使 pH 值降低的余量,确保最终反应控制点处的 pH 值满足污染物沉淀的要求。在线 pH 值计也可以设在反应池出水处,以精确控制所要求的 pH 值,但因加碱点与反应池出水之间存在较长的停留时间,反馈时间长,调整加碱量的难度加大。

3.2.2 混凝剂选择

对于需要调节 pH 值进行混凝沉淀的应急处理,还必须注意所用混凝剂的 pH 值适用范围。铁盐混凝剂适用范围为 $\text{pH}=5\sim 11$,硫酸铝适用范围为 $\text{pH}=5.5\sim 8$,聚合铝适用范围为 $\text{pH}=5\sim 9$ 。特别要注意的是铝盐混凝剂在 pH 值过高 ($\text{pH}\geq 9.5$) 条件下使用会产生溶于水的偏铝酸根,可能会产生滤后水铝超标问题(饮用水标准铝的限值为 0.2mg/L)。

部分金属污染物的化学沉淀法需要先进行预处理改变污染物的价态。如三价砷,需要先氧化成五价砷才能使用铁盐法进行化学沉淀;如六价铬,需要首先使用亚铁还原成三价铬,再进行沉淀。

3.2.3 工程实施中应注意的其他问题

在应急处理中,由于水中多种离子共存,并且与混凝处理共同进行,所发生的化学反应极为复杂,可能包括分步沉淀、共沉淀、表面吸附等多种反应。因此,基本化学理论主要用于对方案可行性和基本反应条件的初步判断,对于实际应急处理,必须先进行现场试验验证,以确定实际去除效果与具体反应条件。

在工程实施中,考虑到水处理设备(沉淀池、滤池)对颗粒物的分离效率,对于计算与试验所得到的控制条件,应留有一定的安全余地。同时还要适当加大混凝剂的药量,必要时使用助凝剂,以提高混凝效果。

3.2.4 碱性沉淀法对具体污染物的工艺参数

原理

多数金属元素会生成氢氧化物、碳酸盐沉淀,因此当水源水 pH 值达到弱碱性时(一般为 $\text{pH} > 8.5$),由于水中 OH^- 离子浓度增加,同时重碳酸盐根化为碳酸根,就会生成溶解度低的氢氧化物或碳酸盐从水中沉淀分离。

验证性试验结果

适合采用碱性沉淀法的金属元素及其工艺参数如表 3-2 所示。

表 3-2 碱性沉淀法处理金属污染物的工艺参数

项目	水质标准 (mg/L)	试验 浓度	沉淀形式	理论 pH	铁盐混凝沉淀法		铝盐混凝沉淀法	
					pH	Fe 剂量 (mg/L)	pH	Al 剂量 (mg/L)
镉	0.005	0.042	CdCO_3 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{pH} > 9$	> 8.5	> 5	8.5-9.5	> 20
汞	0.001	0.0052	HgO	$\text{pH} > 9$	> 9.5	> 5	不适用	
镍	0.02	0.12	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiCO_3	$\text{pH} > 9.8$	> 9.5	> 5	不适用	
铍	0.002	0.0106	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{pH} > 6.4$	> 8.0	> 5	7.0-9.5	> 10
铅	0.01	0.252	PbCO_3 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{pH} > 10.2$	> 7.5	> 10	9.0-9.5	> 20
铜	1.0	5.23	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 CuCO_3	$\text{pH} > 6.6$	> 7.5	> 5	8.0-9.5	> 10
锌	1.0	5.0	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnCO_3	$\text{pH} > 7.9$	> 8.5	> 5	8.0-9.5	> 5
银	0.05	0.26	AgOH 、 Ag_2CO_3 、 AgCl	$\text{pH} > 12.6$	> 7.0	> 10	> 7.0	> 10

从表中可以看出,根据 K_{sp} 值计算得到的污染物沉淀的 pH 值和实际工艺中可行的 pH 值并不完全一致。对于镉、铅、银三种金属离子,其实际工艺中可行

的 pH 值低于理论值,这是因为理论计算只考虑了氢氧化物沉淀,而实际水中含有的重碳酸根在一定的 pH 条件下转化成碳酸根,并和污染物结合生成碳酸盐沉淀。而铍离子的浓度在 pH 大于 6.4 时确实有大幅度下降,但若达到国标仍需要进一步提高 pH 值。

此外,由于铝盐混凝剂在 pH 高于 9.5 时会产生偏铝酸根,造成出水铝超标,所以不适用于需要高 pH 的汞、镍等污染物的处理。

3.3 其它化学沉淀法

除了碱性化学沉淀法之外,根据各种金属、非金属的沉淀物形式,可以发展应对多种污染物的硫化物沉淀法、磷酸盐沉淀法,以及针对铬(六价)、砷、硒、钡等单一污染物的化学沉淀法。

3.3.1 硫化物沉淀法

硫化物沉淀法需要与混凝沉淀过滤工艺结合运行,最常采用的方法是通过预先投加一定剂量的硫化物(如硫化钠、硫化钾等),与目标污染物形成硫化物沉淀,再投加铝盐混凝剂,形成矾花进行共沉淀,以使化学沉淀法产生的沉淀物快速沉淀分离。

根据已知的各种金属硫化物的溶解度(参见表 3-1),硫化物沉淀法可以去除银、镉、铜、汞、铅、锌等金属,试验结果如表 3-3 所示。

表 3-3 硫化物沉淀法处理金属污染物的工艺参数

污染物	水质标准 (mg/L)	试验浓度 (mg/L)	硫化物投 加量 (mg/L)	混凝剂投 量(以 Al 计, mg/L)	残余污染 物浓度 (mg/L)	残余硫化 物浓度 (mg/L)
镉	0.005	0.016	0.02	20	<0.0002	<0.02
铅	0.01	0.054	0.50	20	0.01	<0.02
汞	0.001	0.004	0.02	20	0.0005	<0.02
铜	1	1.35	2	20	0.23	<0.02
锌	1	4.13	2	20	0.12	<0.02
银	0.05	0.25	0.02	20	0.02	<0.02

硫化物沉淀法应急处理技术的要点是选择适合硫化物投加量、选择合适的混凝剂。硫化物投加量一方面要满足与金属污染物生成沉淀的剂量,这可以通过溶度积常数计算得到,并通过预试验进行验证;另一方面,由于硫化物本身是饮用

水标准中予以限制的污染物,如果投加量过高还必须加入氧化剂予以去除。混凝剂选择方面为了避免对投加的硫化物产生氧化或沉淀反应,应选用铝盐混凝剂而不用铁盐混凝剂(包括II价铁和III价铁)。

硫化物可以在水厂内和铝盐混凝剂一起投加,经过混凝一沉淀后大部分硫化物和污染物结合成为不溶物而得以去除,在进入滤池前加入一定剂量的氧化剂,将残余的硫化物氧化去除,避免二次污染。

需要强调的是,投加硫化物沉淀去除金属污染物的做法在国内外饮用水处理中并没有先例,使用必须十分谨慎,《技术指导手册》仅将其作为一种储备技术进行分析,为后续研究提供参考。

3.3.2 磷酸盐沉淀法

磷酸盐沉淀法需要与混凝沉淀过滤工艺结合运行,最常采用的方法是通过预先投加一定剂量的正磷酸盐(如磷酸钠、磷酸氢二钠等),与目标污染物形成磷酸盐沉淀,再投加铁盐或铝盐混凝剂,形成矾花进行共沉淀,以使化学沉淀法产生的沉淀物快速沉淀分离。

根据已知的各种金属磷酸盐的溶解度(参见表3-1),磷酸盐沉淀法可以去除镉、镍、钴、锌等金属。

磷酸盐沉淀法应急处理技术的要点是选择适合磷酸盐投加量和适当的混凝剂。磷酸盐投加量要满足与金属污染物生成沉淀的剂量,这可以通过溶度积常数计算得到,并通过预试验进行验证。混凝剂应选用铝盐混凝剂而不用铁盐混凝剂,以避免生成不溶的磷酸铁沉淀而影响对目标污染物的去除。

需要强调的是,虽然磷酸盐在国外经常作为管道缓蚀剂在饮用水处理中使用,但是用于沉淀去除金属污染物的做法在国内外饮用水处理中并没有先例,使用时应当谨慎,《技术指导手册》仅将其作为一种储备技术进行分析,为后续研究提供参考。

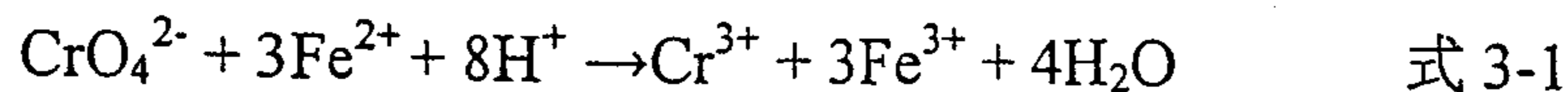
3.3.3 六价铬的化学沉淀处理技术

原理

通过投加还原剂将六价铬还原为三价铬。由于三价铬的氢氧化物溶解度很低,溶度积常数 $K_{sp}=5\times 10^{-31}$,可形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀物从水中分离出来。

硫酸亚铁可以用作为除六价铬药剂。硫酸亚铁在除铬处理中先起还原作用,

把六价铬还原成三价铬，生成氢氧化铬沉淀。多余的硫酸亚铁被溶解氧或加入的氧化剂氧化成三价铁。因此，硫酸亚铁投入含六价铬的水中，与 Cr^{6+} 产生氧化还原作用，生成的 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 都能生成难溶的氢氧化物沉淀，再通过沉淀过滤从水中分离出来。其化学反应式如式 3-1 至式 3-3 所示：



验证试验结果

投加硫酸亚铁去除六价铬的效果如表 3-4 所示，在常规的混凝剂投加量（5~10mg/L）条件下即可以有效去除六价铬。此外，为了防止铁超标，必须在氧化反应之后投加游离氯将二价铁氧化为三价铁共沉淀。根据方程式推导和试验验证，投氯量应不小于铁盐投加量的 50%。

表 3-4 硫酸亚铁去除六价铬的效果

亚铁投加量(mg/L)	0	5	10	15
加氯量 (mg/L)	---	0.8	0.8	0.8
污染物浓度(mg/L)	0.27	0.004	0.004	0.006

表 3-5 加氯量对去除残余铁的效果

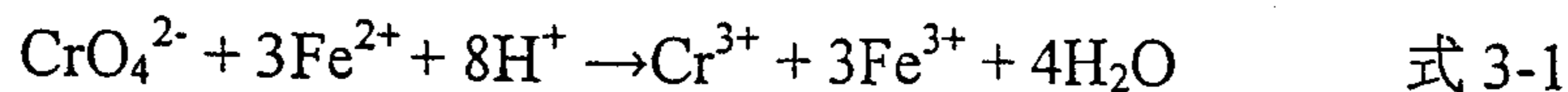
亚铁投加量(mg/L)	5	5	10	10
加氯量 (mg/L)	0.8	2.8	2.8	3.8
残余铁浓度(mg/L)	1	0.18	0.67	0.32

3.3.4 砷的化学沉淀处理技术

原理

砷的价态有-3、0、+3 和+5 价，在自然界中，砷主要以硫化物矿、金属砷酸盐和砷化物的形式存在，包括砷、三氧化二砷（砒霜）、三硫化二砷、五氧化二砷、砷酸盐、亚砷酸盐等。硫酸工业等工业废水中排放的砷主要为三价砷。在水环境中，砷主要以三价和五价两种价态存在。在含氧的地表水中砷的主要存在形式是五价砷，在 pH 中性（pH=6.5-8.5）的水体中多以砷酸氢根 HAsO_4^{2-} 和 H_2AsO_4^-

把六价铬还原成三价铬，生成氢氧化铬沉淀。多余的硫酸亚铁被溶解氧或加入的氧化剂氧化成三价铁。因此，硫酸亚铁投入含六价铬的水中，与 Cr^{6+} 产生氧化还原作用，生成的 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 都能生成难溶的氢氧化物沉淀，再通过沉淀过滤从水中分离出来。其化学反应式如式 3-1 至式 3-3 所示：



验证试验结果

投加硫酸亚铁去除六价铬的效果如表 3-4 所示，在常规的混凝剂投加量（5~10mg/L）条件下即可以有效去除六价铬。此外，为了防止铁超标，必须在氧化反应之后投加游离氯将二价铁氧化为三价铁共沉淀。根据方程式推导和试验验证，投氯量应不小于铁盐投加量的 50%。

表 3-4 硫酸亚铁去除六价铬的效果

亚铁投加量(mg/L)	0	5	10	15
加氯量 (mg/L)	---	0.8	0.8	0.8
污染物浓度(mg/L)	0.27	0.004	0.004	0.006

表 3-5 加氯量对去除残余铁的效果

亚铁投加量(mg/L)	5	5	10	10
加氯量 (mg/L)	0.8	2.8	2.8	3.8
残余铁浓度(mg/L)	1	0.18	0.67	0.32

3.3.4 砷的化学沉淀处理技术

原理

砷的价态有-3、0、+3 和+5 价，在自然界中，砷主要以硫化物矿、金属砷酸盐和砷化物的形式存在，包括砷、三氧化二砷（砒霜）、三硫化二砷、五氧化二砷、砷酸盐、亚砷酸盐等。硫酸工业等工业废水中排放的砷主要为三价砷。在水环境中，砷主要以三价和五价两种价态存在。在含氧的地表水中砷的主要存在形式是五价砷，在 pH 中性（pH=6.5-8.5）的水体中多以砷酸氢根 HAsO_4^{2-} 和 H_2AsO_4^-

的形式存在, 砷酸的电离常数为: $K_{a1}=5.62\times 10^{-3}$, $K_{a2}=1.7\times 10^{-7}$, $K_{a3}=2.95\times 10^{-12}$ 。而在缺氧的地下水和深水湖的沉积物中砷的主要存在形式是三价砷, 在 pH 中性的水中多以亚砷酸 H_3AsO_3 的形式存在, 亚砷酸的电离常数为: $K_{a1}=5.8\times 10^{-10}$, $K_{a2}=3\times 10^{-14}$ 。

处理含砷地表水的水处理工艺主要采用预氯化法和铁盐混凝法的强化常规处理工艺。研究表明, 铁盐混凝剂对五价砷的去除效果很好, 可以满足饮用水砷含量小于 0.01mg/L 的去除要求。

铁盐混凝法的除砷机理包括: (1) 含氢氧化铁的矾花絮体可以通过络合作用吸附砷酸根; (2) 铁盐混凝剂中的铁离子能与砷酸根形成难溶的砷酸铁沉淀物 ($FeAsO_4$, 溶度积常数 $K_{sp}=5.7\times 10^{-21}$)。

三价砷的亚砷酸难于直接混凝沉淀去除, 必须先投加氧化剂将三价砷氧化成五价砷, 然后再用铁盐混凝法沉淀去除。三价砷很容易被氧化为五价砷, 在碱中性条件下亚砷酸氧化为砷酸的标准电极电位为 -0.71V 。用来氧化三价砷的氧化剂可以采用氯、二氧化氯、高锰酸钾等。在有氧化剂的条件下, 三价砷被氧化成五价砷的速度很快, 一般在 1 分钟之内就可以完成反应。

对于地表水的突发性砷污染事件, 由于时间紧迫, 一般缺少水源水中砷的存在形态的分析结果, 为了确保除砷效果, 应采用预氯化, 把可能存在的三价砷先氧化成五价砷, 然后再进行铁盐混凝处理。预氯化还可以起到一定的助凝作用。

铝盐的混凝除砷效果明显不如铁盐, 因此在应对含砷地表水时一般不采用铝盐混凝剂。

含砷水处理的其他方法还有: 石灰沉淀法 (生成砷酸钙, $Ca_3(AsO_4)_2$, 溶度积常数 $K_{sp}=6.8\times 10^{-19}$, 主要用于污染源附近的砷截留与河道局部处理)、离子交换法 (采用强碱性阴离子交换树脂)、吸附法 (采用负载有水合氧化铁的活性炭或阴树脂)、活性氧化铝过滤法 (需调整 pH 到 5, 定期用酸再生)、铁矿石过滤法 (定期用酸再生)、高铁酸盐法 (集氧化和铁盐混凝法为一体, 用高铁酸盐先氧化, 再混凝)、膜分离法 (反渗透膜或纳滤膜)、电吸附法等, 但这些方法存在改造工作量大、处理效果有限、经济性差、技术成熟度不高等问题, 一般在给水处理中难以应用。

应急除砷工艺要点

1. 应了解砷污染物的价态, 如果不清楚砷的具体价态, 可按是三价砷考虑,

首先要在混凝剂投加之前采用游离氯等氧化剂将三价砷氧化为五价砷的砷酸根，该氧化反应可在数分钟内完成。

2. 采用三氯化铁或聚合硫酸铁等铁盐混凝剂，利用含氢氧化铁的矾花絮体吸附砷酸根，或形成砷酸铁沉淀物，从而去除砷。注意，铝盐混凝剂的效果较差，一般不采用。

3. 控制pH值在中性条件。

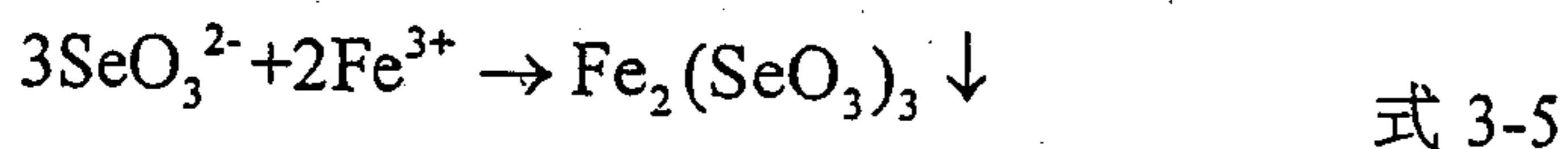
推荐的应急除砷的工艺参数为：

预氯化加氯量约 2mg/L，以控制沉后水余氯大于 0.5mg/L 为准；铁盐混凝剂投加量 10mg/L（以 Fe 计），中性 pH 值。为了强化除砷效果，该混凝剂投加量高于正常的混凝处理，并应注意加强过滤处理，尽可能降低出水浊度，提高对砷的截留效果。

3.3.5 砷的化学沉淀处理技术

原理

砷在水中存在形式是砷酸根离子和亚砷酸根离子： SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} ，后者的毒性更强且存在更普遍。亚砷酸根离子可以同 Fe^{3+} 形成难溶化合物 $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$ ，化学方程式为



其溶度积 $K_{sp} = (2.0 \pm 1.7) \times 10^{-31}$ ，可以用铁盐混凝剂进行处理。

验证试验结果

对砷的验证试验结果如图 3-1 所示。当三氯化铁投加量大于 30mg/L 时，可以将砷去除到标准限值以下（0.01mg/L）。

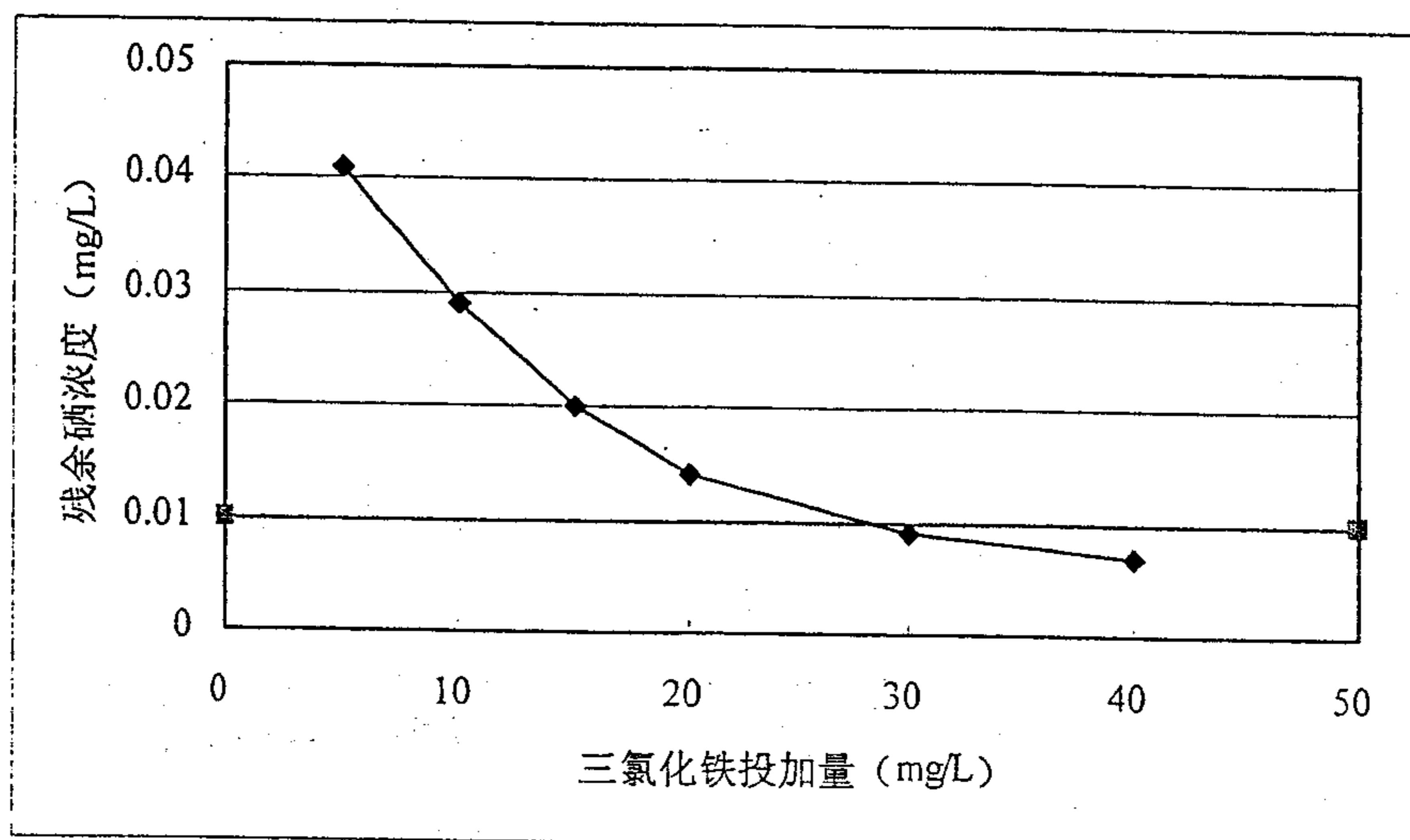


图 3-1 三氯化铁对硒的去除效果

3.3.6 钡的化学沉淀处理技术

原理

钡离子和硫酸根离子可以生成硫酸钡沉淀，其化学方程式如式 3-6 所示：



硫酸钡的溶度积为 $K_{sp}=1 \times 10^{-10}$ 。水源水中都含有一定量的硫酸根离子，可以形成硫酸钡沉淀，一般情况下钡不会超标。如少量超标时，可投加硫酸盐去除。

验证试验结果

对钡的验证试验结果如图 3-2 所示。当硫酸铝投加量大于 20mg/L 时，可以将钡去除到标准限值以下 (0.7mg/L)。

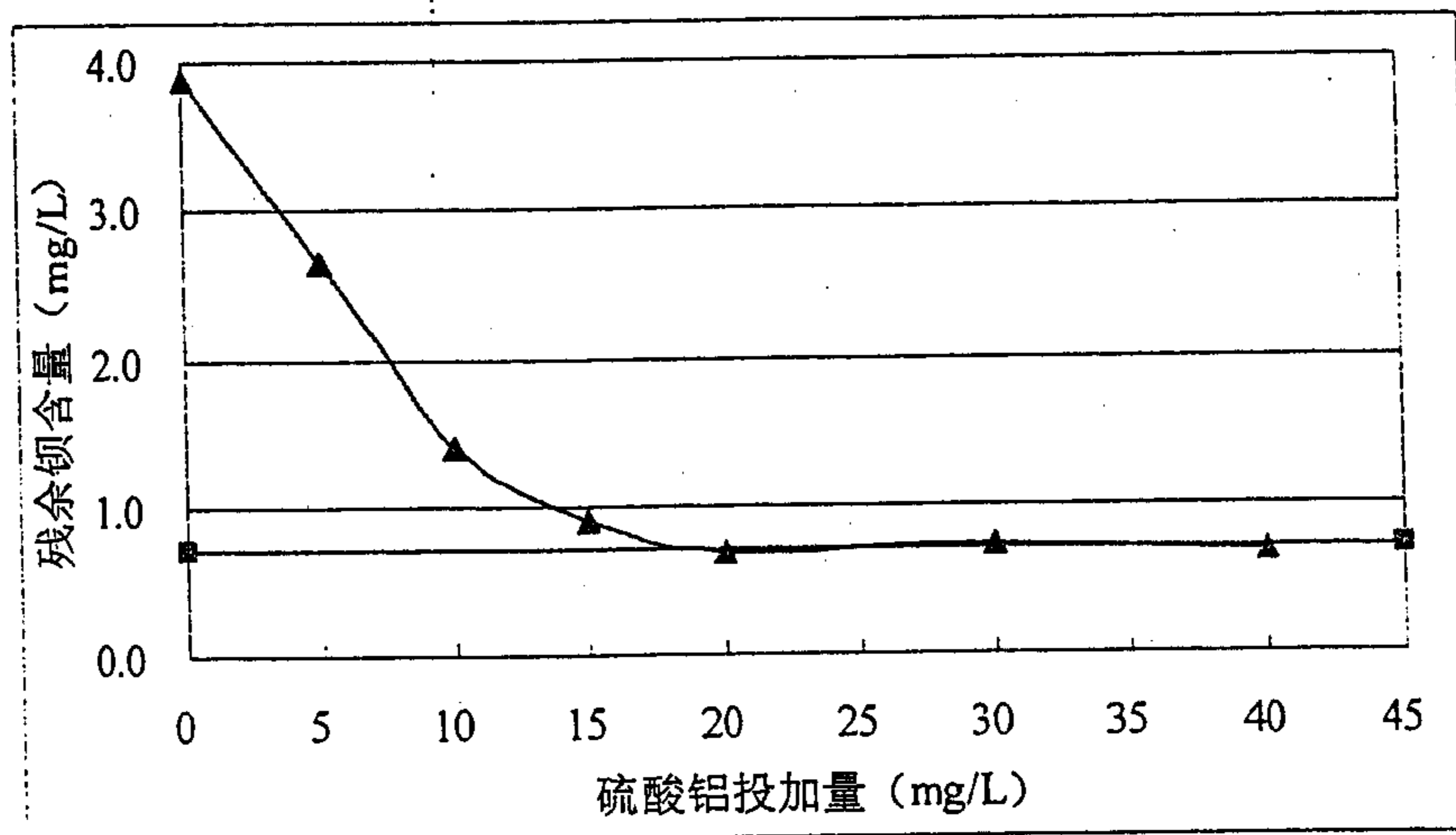


图 3-2 硫酸铝对钡的去除效果

4. 应对还原性污染物的化学氧化技术

4.1 化学氧化技术概述

当水体受到还原性物质污染时,如氰化物、硫化物、亚硝酸盐、有机物等,可以通过向水体中投加氧化剂的方法加以氧化去除。

氧化技术的优点是采用药剂处理,投加位置和剂量相对灵活。其主要缺点是通常采用的氧化剂的种类和剂量可能不足以将污染物彻底氧化分解,特别是处理有机物时可能会生成次生污染物。因此,在饮用水应急处理中,化学氧化法主要用于无机污染物。对于有机污染物,首选的应急处理方法是活性炭吸附法。

目前用于饮用水应急处理的氧化剂主要为氯(液氯或次氯酸钠)、高锰酸钾、过氧化氢等。设有臭氧发生器的水厂还可以考虑采用臭氧氧化法。有二氧化氯发生器水厂也可以考虑采用二氧化氯氧化法。其他氧化方法,包括高级氧化技术,如臭氧/紫外联用、臭氧/过氧化氢联用、芬顿(Fenton)试剂等,由于尚处于理论研究阶段,在应急处理中一般难于采用。

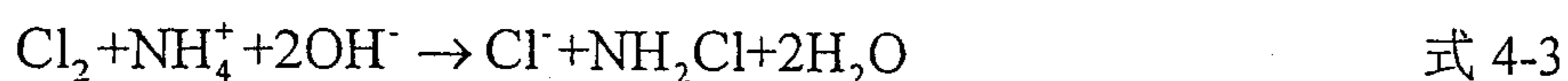
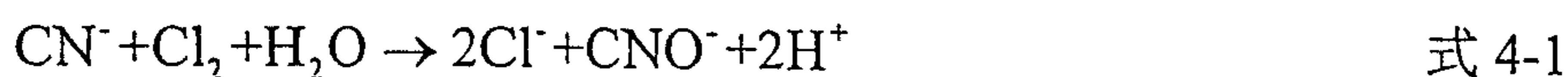
使用氧化剂进行饮用水应急处理时,除了考虑对污染物的去除效果,还需考虑到氧化剂的残留毒性、氧化产物和副产物的毒性、药剂的储存与投加设备等问题。

4.2 氰化物

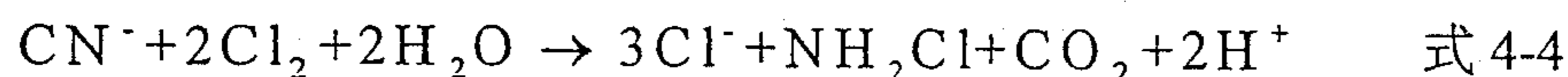
氰化物属于还原性较强的物质,可以用氯、臭氧等强氧化剂来氧化处理。

4.2.1 游离氯氧化法

游离氯(液氯、次氯酸钠)具有较高的氧化性,可以快速氧化脱氰。游离氯与氰化物的化学反应方程式如式 4-1 至 4-4 所示。



总的反应式为:



由于氯和氰离子的反应十分有效而且迅速,可以根据上述化学方程式计算得

到氧化去除一定浓度的氰离子所需的投氯量。一般 1mg/L 的氰离子需要 5.5mg/L 的投氯量，或者 1mg/L 投氯量可以氧化 0.18mg/L 的氰离子。该反应可以在通常 pH 值下进行，不需要调整 pH 值。氯氧化去除氰离子的反应进行得非常迅速，一般 5min 内足以完成反应。

验证性试验结果如表 4-1、表 4-2 和图 4-1 至图 4-3 所示。

表 4-1 投氯量对氰离子去除的影响 (氧化时间 20min)

投氯量(mg/L)	0	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0
氰离子浓度(mg/L)	0.179	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
氰离子浓度(mg/L)	0.056	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002

表 4-2 氯氧化去除氰离子的反应速率 (加氯量 3mg/L)

接触时间 (min)	0	0.5	5	10	20	60
氰离子浓度(mg/L)	0.056	0.043	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002

由上表可知，0.8mg/L 的加氯量足以氧化去除 0.179mg/L 的氰离子。重复性试验结果 (图 4-1)，也表明氧化 1mg/L 氰化物需要 5~6mg/L 的游离氯。这与根据化学方程式计算得到的结果比较一致。

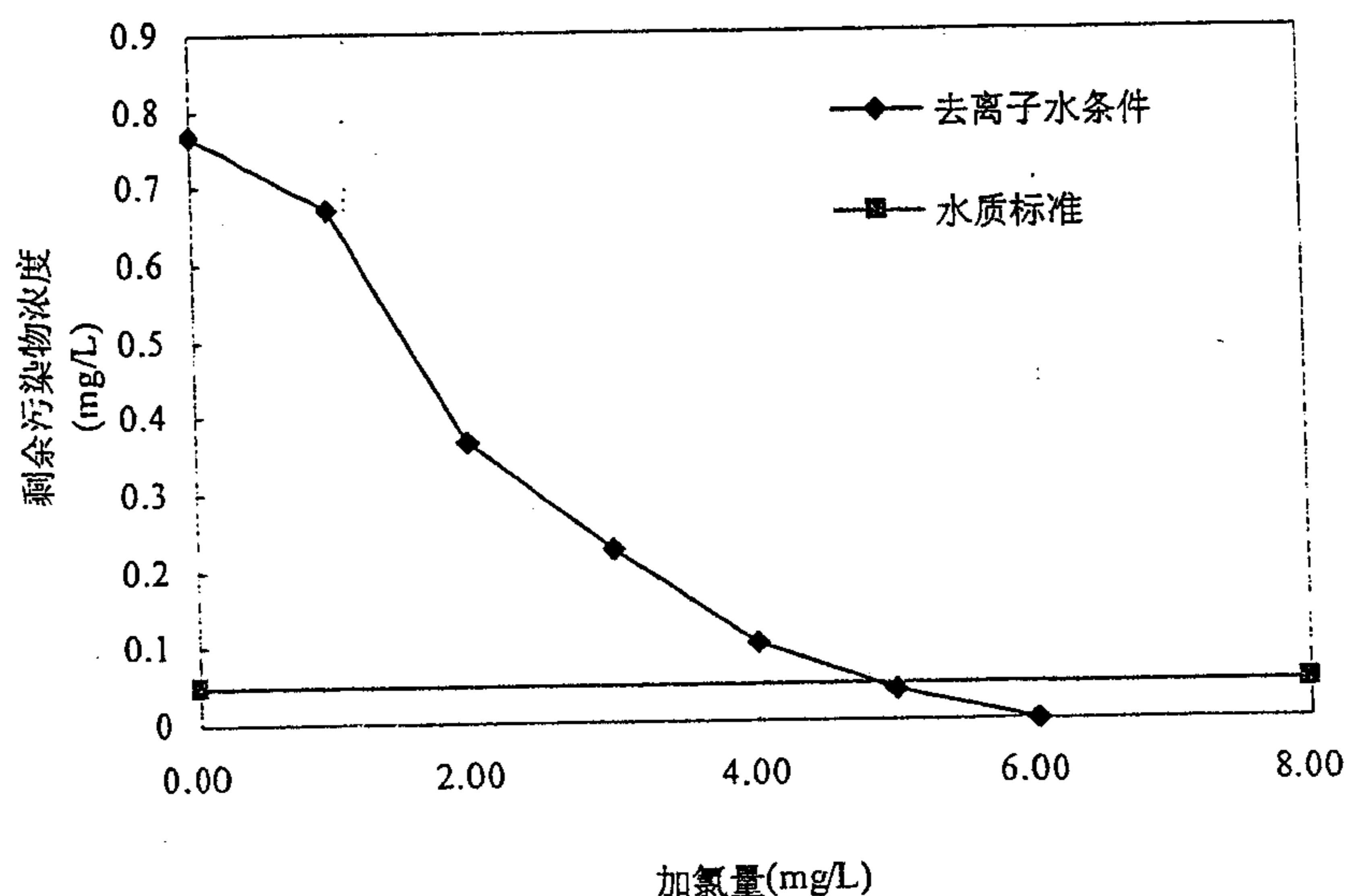


图 4-1 不同游离氯投加量对氰化物的氧化效果

(去离子水条件, pH=8.15, 氧化时间 30min)

在实际原水中的游离氯氧化氰化物的曲线和去离子水条件下基本重合, 表明

水中的有机物对氰化物的氧化基本没有影响，说明氰化物的还原性强于有机物，其氧化反应优先进行。

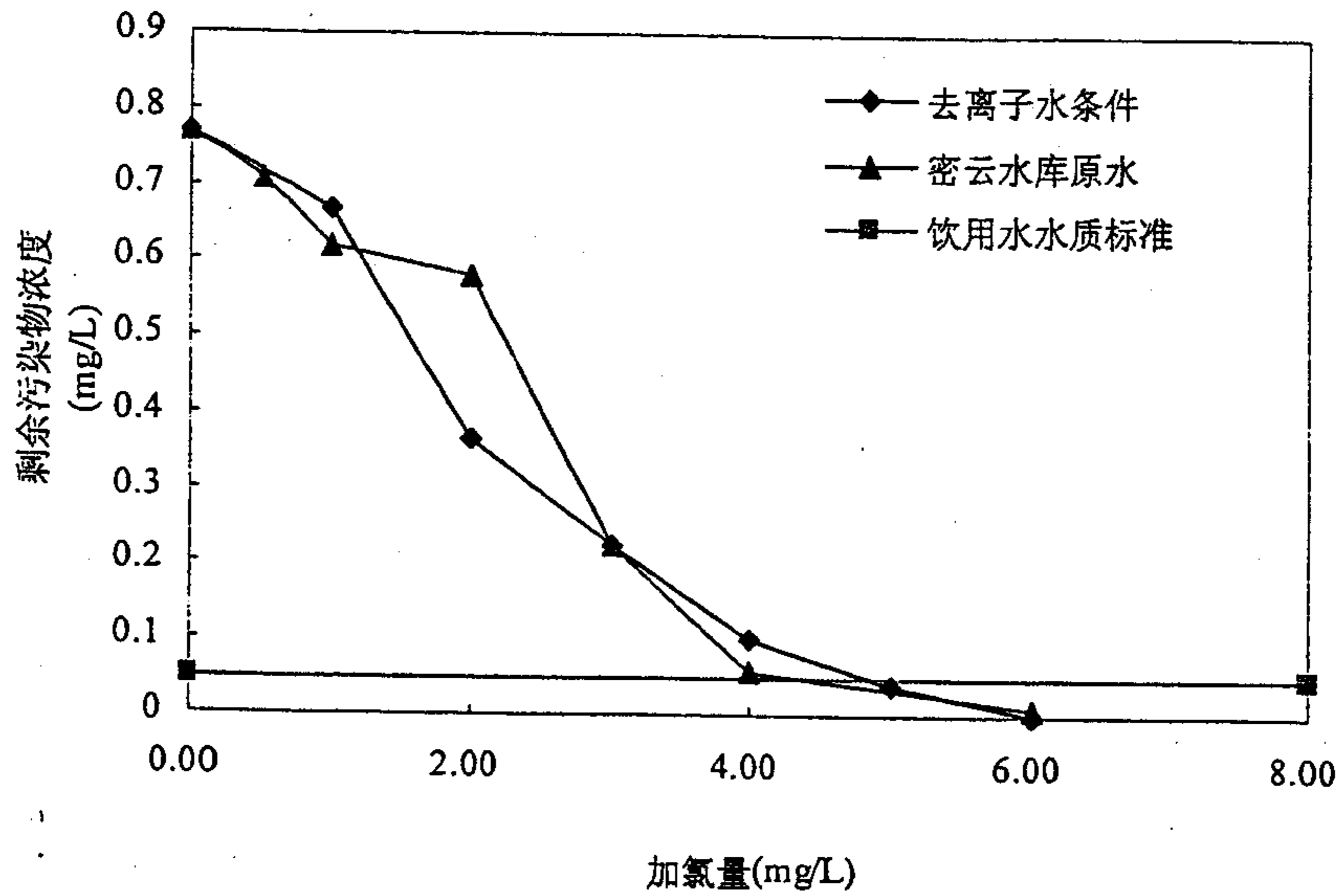


图 4-2 不同游离氯投加量对氰化物的氧化效果

(密云水库原水, $COD_{Mn}=2.2mg/L$, $NH_3-N=0.02mg/L$, $pH=8.06$)

pH 值对氧化效果有很大的影响。在 pH 值为中性时氧化效果好，当 pH 接近 10 时，其氧化去除效果明显恶化。这主要是因为游离氯（试验中使用的次氯酸钠）在高 pH 值时主要以次氯酸盐的形式存在，其氧化性比中性条件下存在的次氯酸分子要差，导致氧化反应进行不彻底。

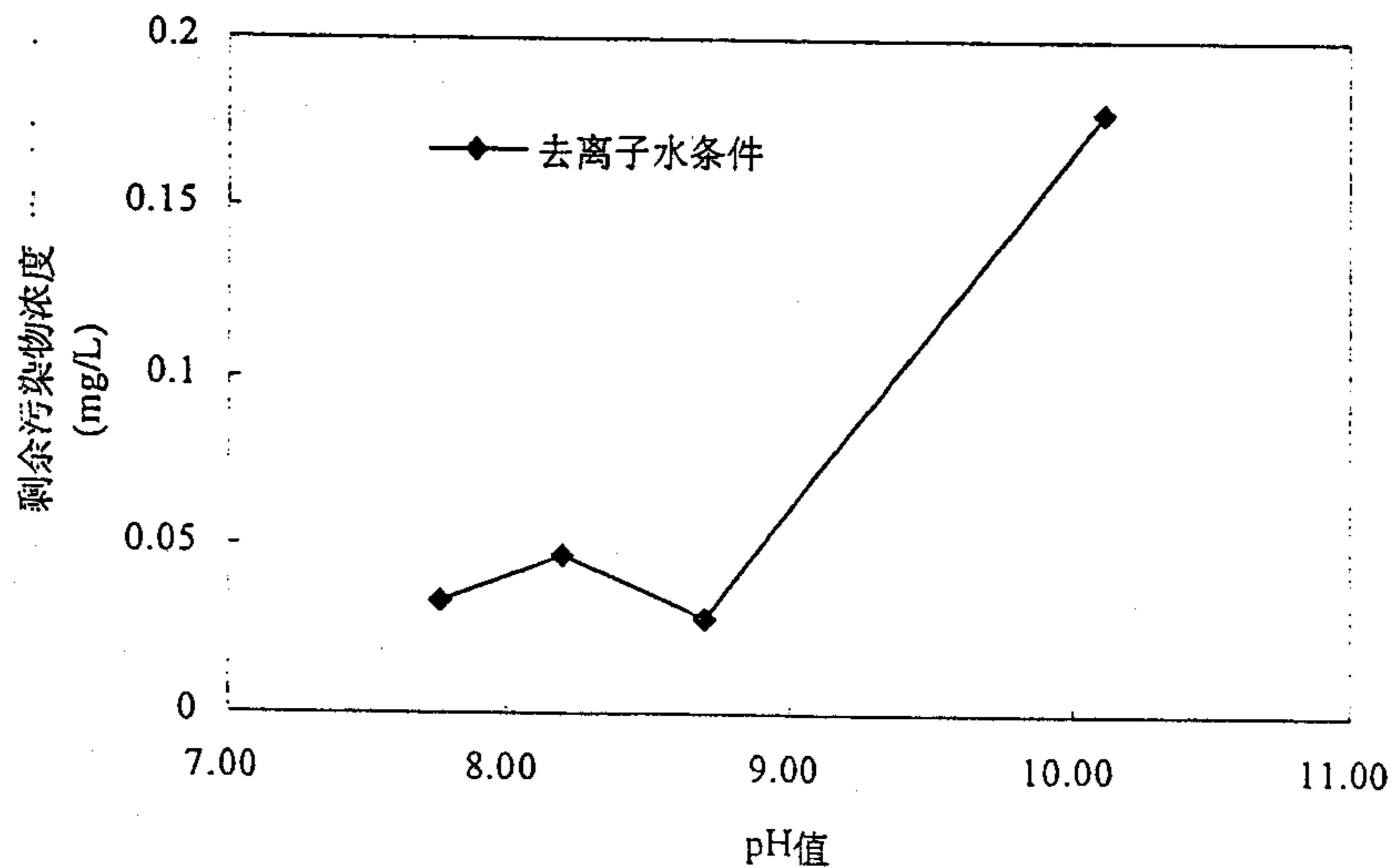
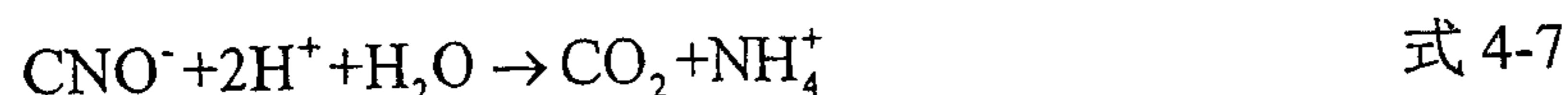
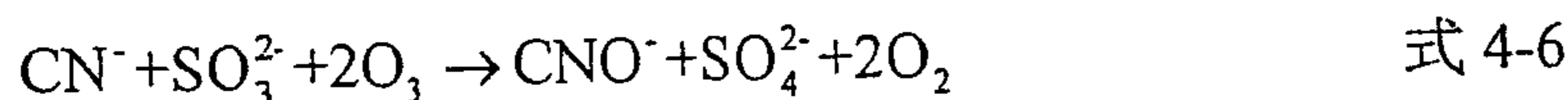


图 4-3 pH 值对游离氯氧化氰化物效果的影响

(去离子水条件, 投氯量 2.0mg/L, 氧化时间 30min)

4.2.2 臭氧氧化法

臭氧与氰的反应方程式如式 4-5 至式 4-7 所示:



臭氧对氰化物的氧化效果受投加量、反应时间和 pH 值的影响。臭氧的反应包括臭氧分子反应和自由基反应两部分。通过提高 pH 值、添加过氧化氢等方法可以强化自由基反应,从而使得总体氧化效果提高。

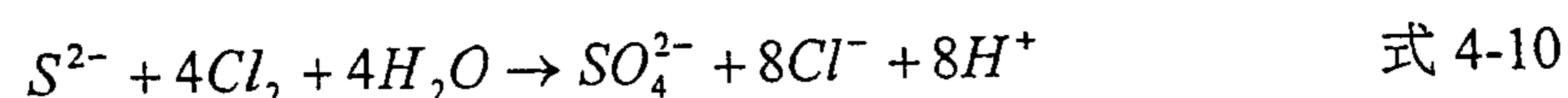
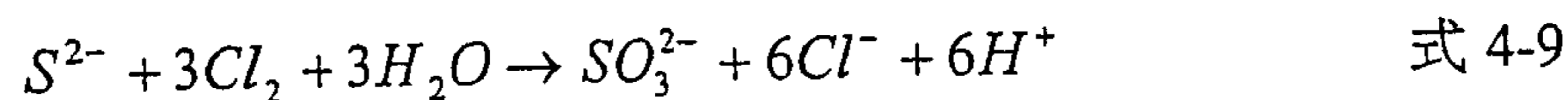
4.3 硫化物

硫化物属于还原性较强的物质,可被氯、臭氧、高锰酸钾等氧化剂氧化形成硫沉淀或硫酸根。

4.3.1 游离氯氧化法

游离氯(包括液氯和次氯酸钠)可以将硫化物氧化达到脱硫目的。该种技术的关键影响因素依次是次氯酸钠投加量和反应时间。次氯酸钠投加量和反应时间对于脱硫效果的影响趋势与次氯酸钠脱氰是一致的。

反应可以在通常 pH 值下进行,不需要调整 pH 值。



硫化物的氧化反应可以遵循上述反应中的任何一个进行,这取决于投氯量和硫化物的比值。

由图 4-4 可知,氧化 1mg/L 硫化物需要约 4.5mg/L 的游离氯。这说明最终氧化产物可能是硫沉淀和硫酸根的混合物。

由图 4-5 可知,在实际原水中的游离氯氧化硫化物的曲线和去离子水条件下基本重合,表明水中的有机物对硫化物的氧化基本没有影响,说明硫化物的还原性强于有机物,其氧化反应优先进行。

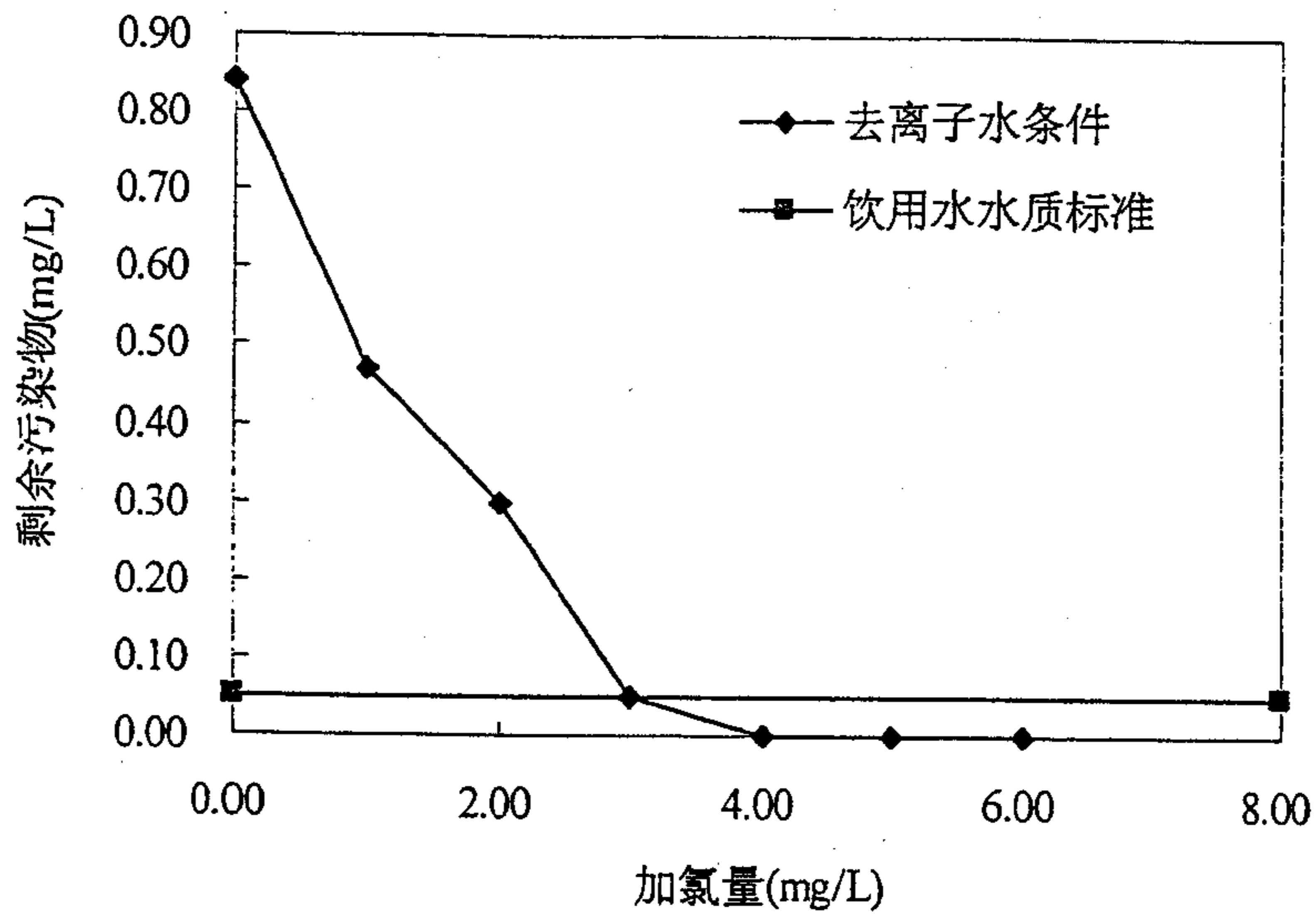


图 4-4 不同游离氯投加量对硫化物的氧化效果
(去离子水条件, pH=8.06, 氧化时间 30min)

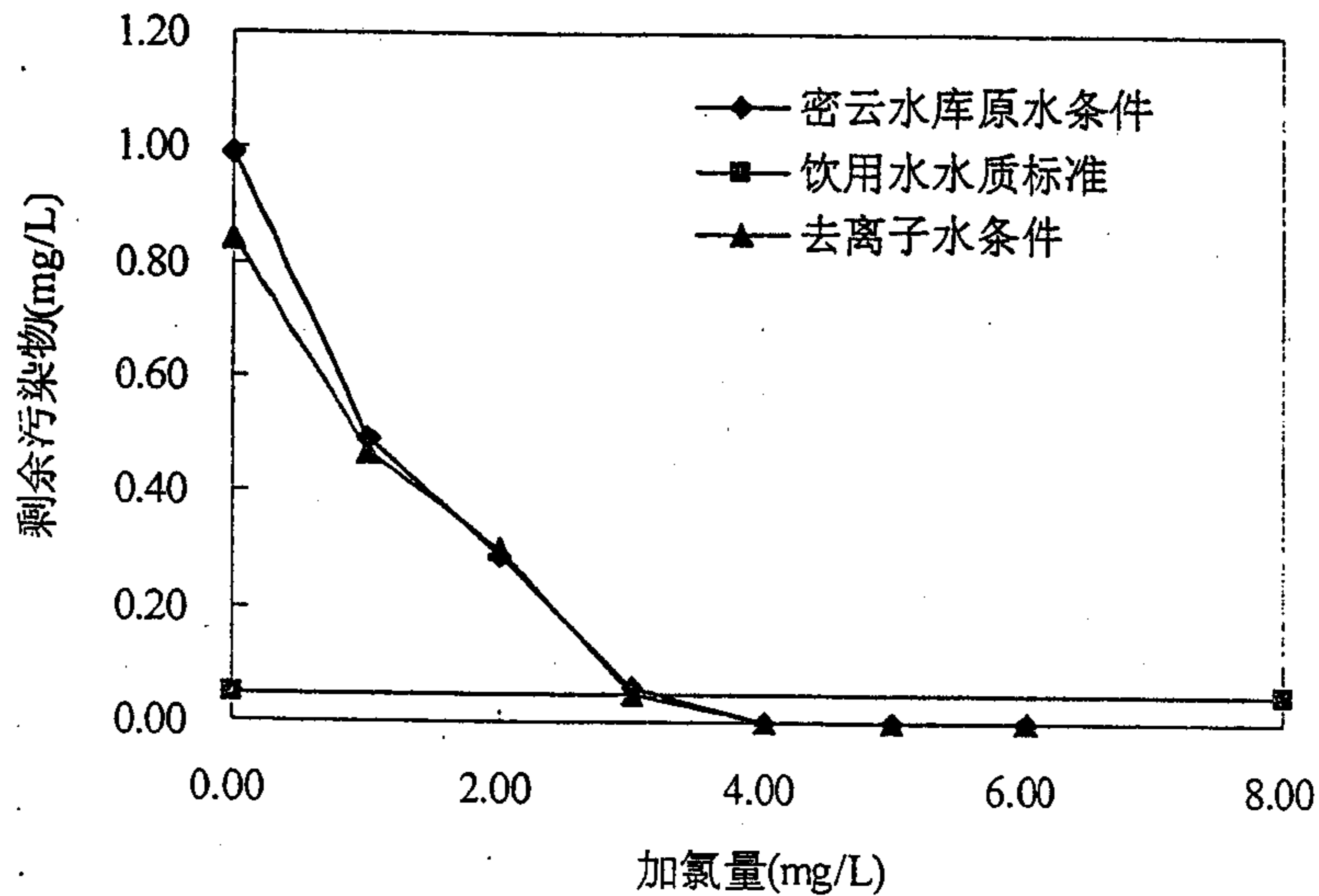
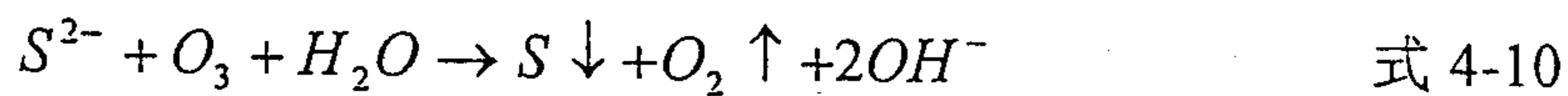


图 4-5 不同游离氯投加量对硫化物的氧化效果
(密云水库原水, COD_{Mn}=2.2mg/L, NH₃-N=0.02mg/L, pH=8.06)

4.3.2 臭氧氧化法

臭氧与硫化物的反应方程式如下:



臭氧对硫化物的氧化效果受投加量、反应时间和 pH 值的影响。臭氧的反应

包括臭氧分子反应和自由基反应两部分。通过提高 pH 值、添加过氧化氢等方法可以强化自由基反应，从而使得总体氧化效果提高。

4.4 硫醇硫醚类污染物

硫醇硫醚类物质包括甲硫醇、甲硫醚、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、乙硫醇、硫化氢等含硫挥发性物质。这些物质普遍具有恶臭气味，常产生于污水、粪便、藻类等含硫物质的厌氧发酵过程，在藻类暴发、污水排放、雨季洪水排污等特殊情况下，释放的硫醇硫醚会污染取水口，给饮用水感官指标造成巨大影响。

由于硫醇硫醚类物质的还原性较强，因此投加氧化剂可以有效去除这些污染物。可使用的氧化剂包括氯、高锰酸钾、二氧化氯、臭氧等。由于硫醇硫醚类污染物的出现往往伴随氨氮的升高，加氯会迅速反应生成氧化能力较弱的氯胺，从而影响了对硫醇硫醚类污染物的氧化效果，因此，在氨氮较高的情况下，优先选择高锰酸钾、二氧化氯等氧化剂。

4.4.1 甲硫醇

氯、高锰酸钾、二氧化氯等水处理常用氧化剂对甲硫醇的去除效果很好，在水厂常规投加量条件下（等摩尔电子 0.009 mmol/L），均在 5min 内结束反应。而粉末活性炭对甲硫醇几乎没有去除效果。

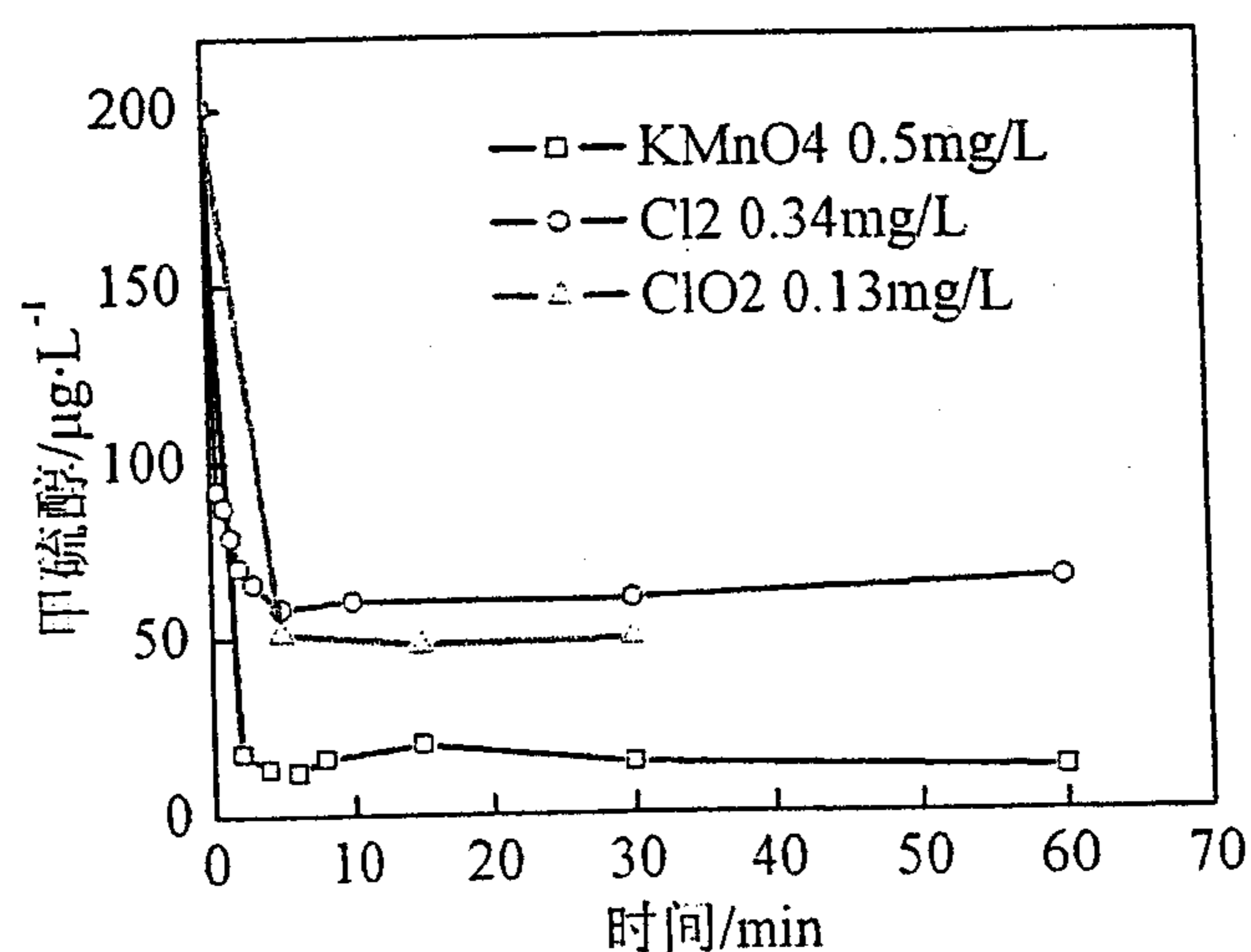


图 4-6 去离子水中常用氧化剂等 mol 电子条件下对甲硫醇去除特性

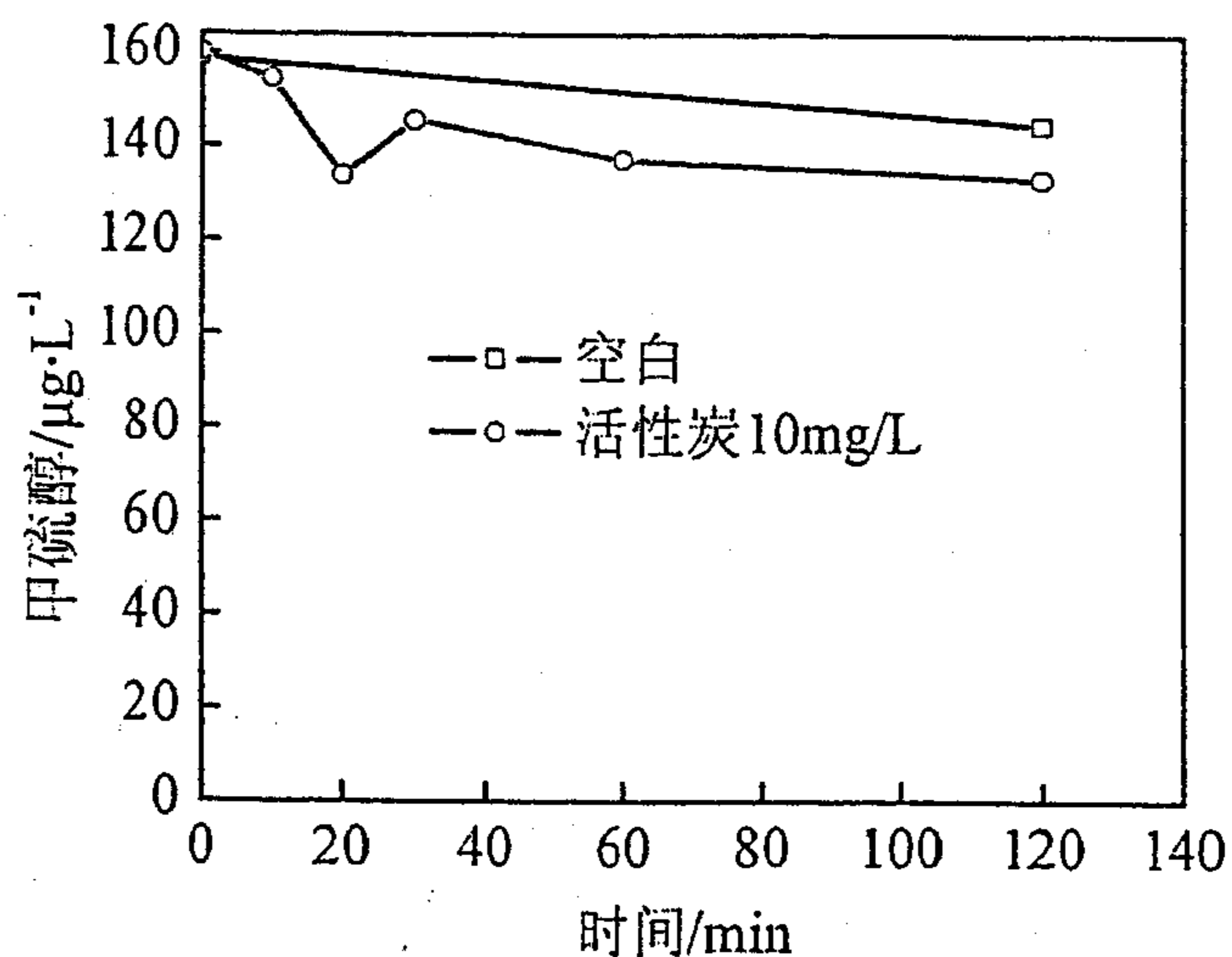


图 4-7 去离子水中粉末活性炭对甲硫醇的去除特性

4.4.2 乙硫醇

水厂常规投加量条件下, 4 种常用氧化剂(O_3 、 $KMnO_4$ 、 Cl_2 、 ClO_2)中, 乙硫醇浓度降低到嗅阈值(约 $5\mu g/L$) 以下, 二氧化氯和臭氧氧化所需要的接触时间最短, 而常用的氯和高锰酸钾充分氧化去除乙硫醇所需要的接触时间大于 1h。而粉末活性炭对乙硫醇的去除效果也十分有限。

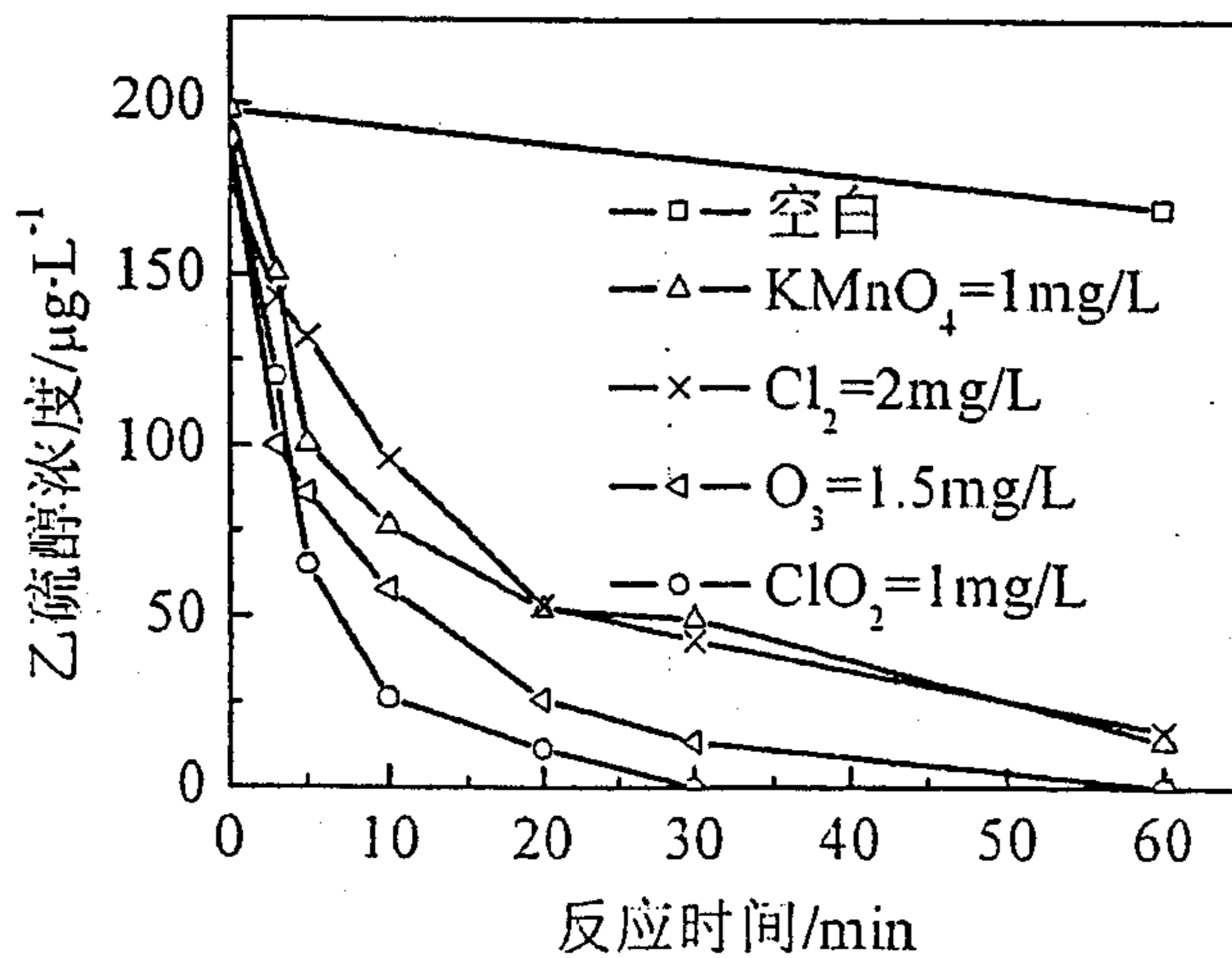


图 4-8 去离子水条件下不同氧化剂氧化去除乙硫醇过程

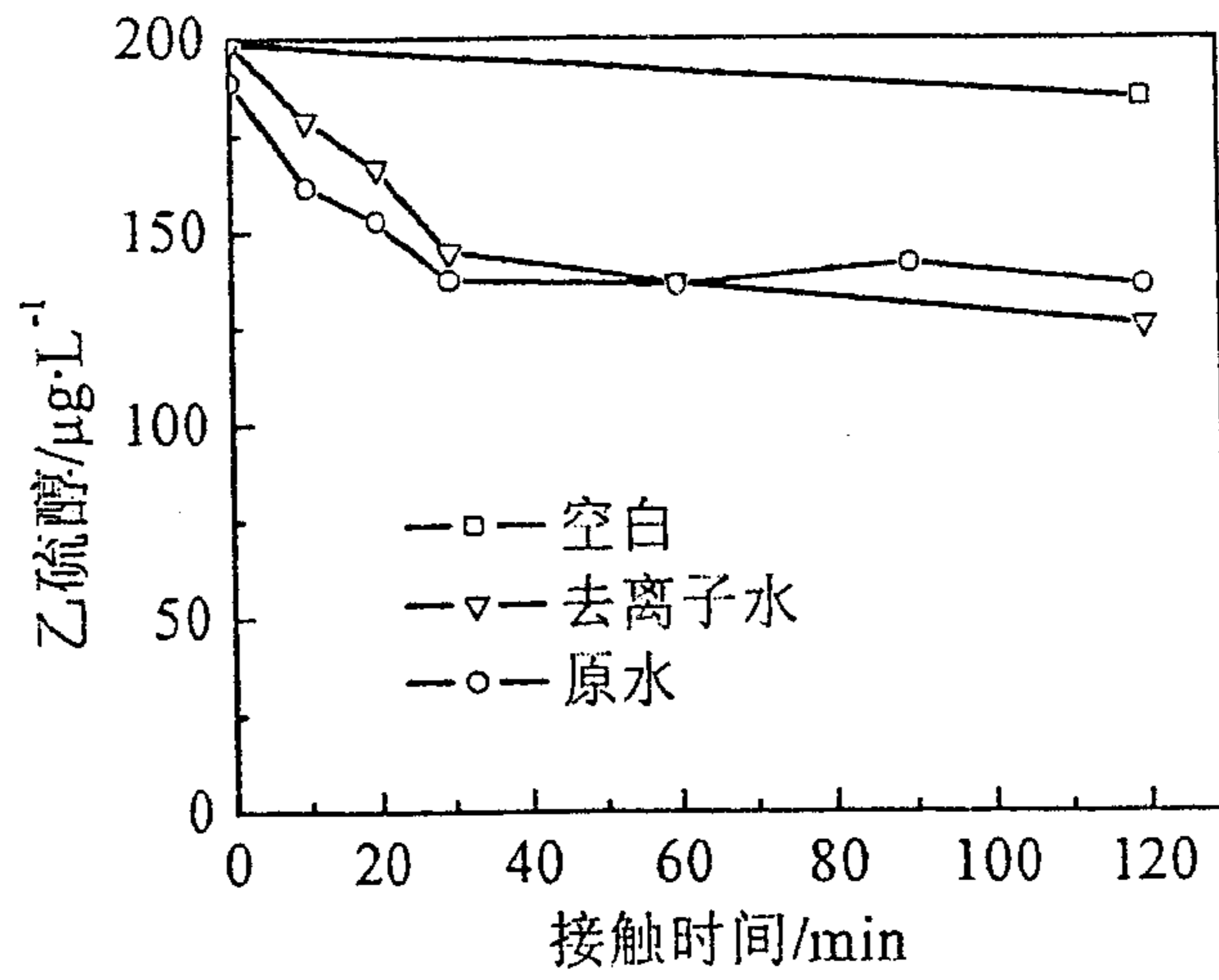


图 4-9 10mg/L 粉末活性炭对乙硫醇的吸附去除效果

4.4.3 甲硫醚

在水厂常规投加量条件下（等摩尔电子 0.009 mmol/L），常用氧化剂反应速率较甲硫醇有所降低，也均在 10min 内结束反应。而粉末活性炭对甲硫醚的去除效果不好。

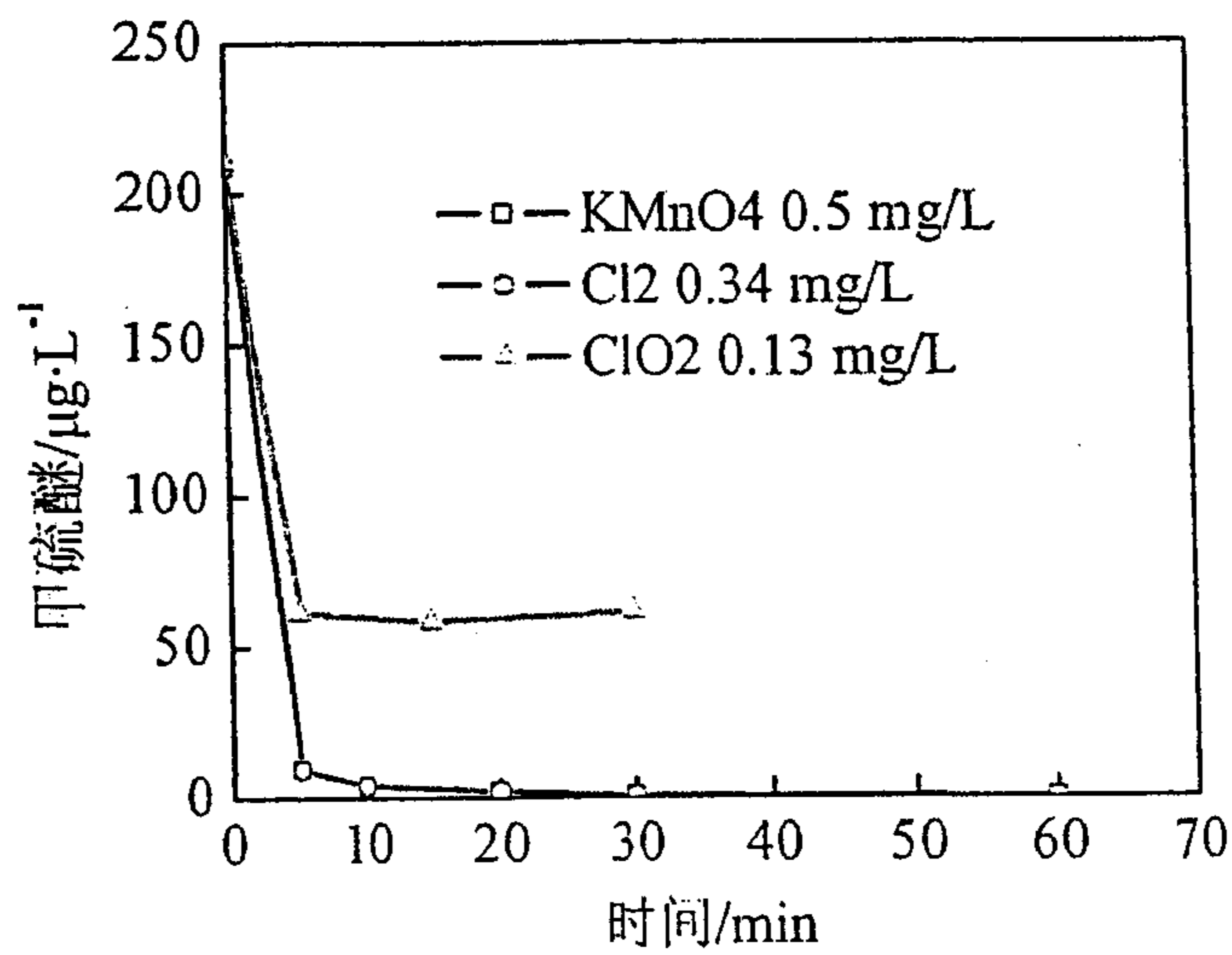


图 4-10 去离子水中，常用氧化剂等 mol 电子条件下对甲硫醚去除特性

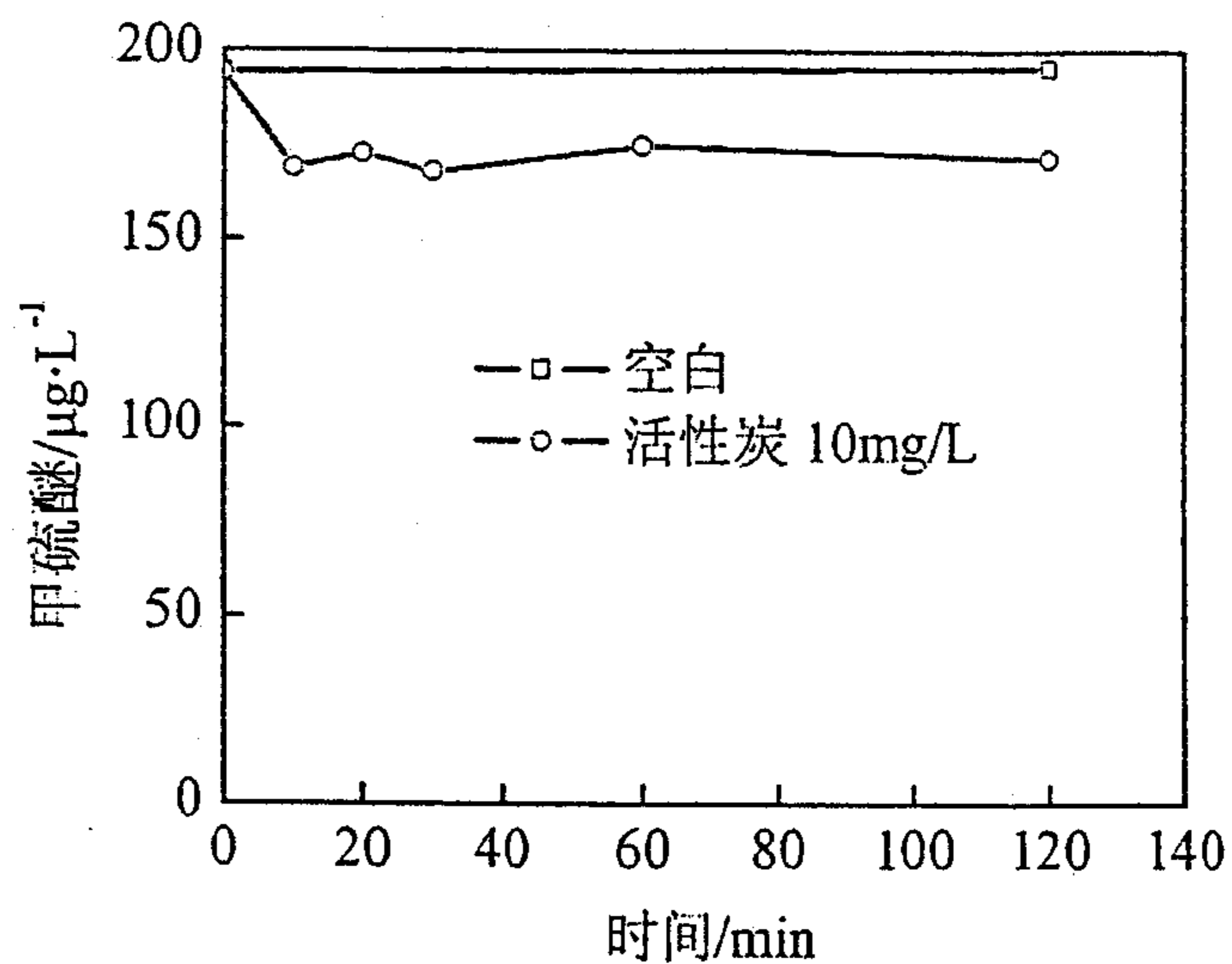


图 4-11 去离子水中粉末活性炭对甲硫醚的去除特性

4.4.4 二甲二硫醚

在水厂常规投加量条件下，其处理特性与甲硫醇类似，氧化去除效果好，吸附去除效果较差。

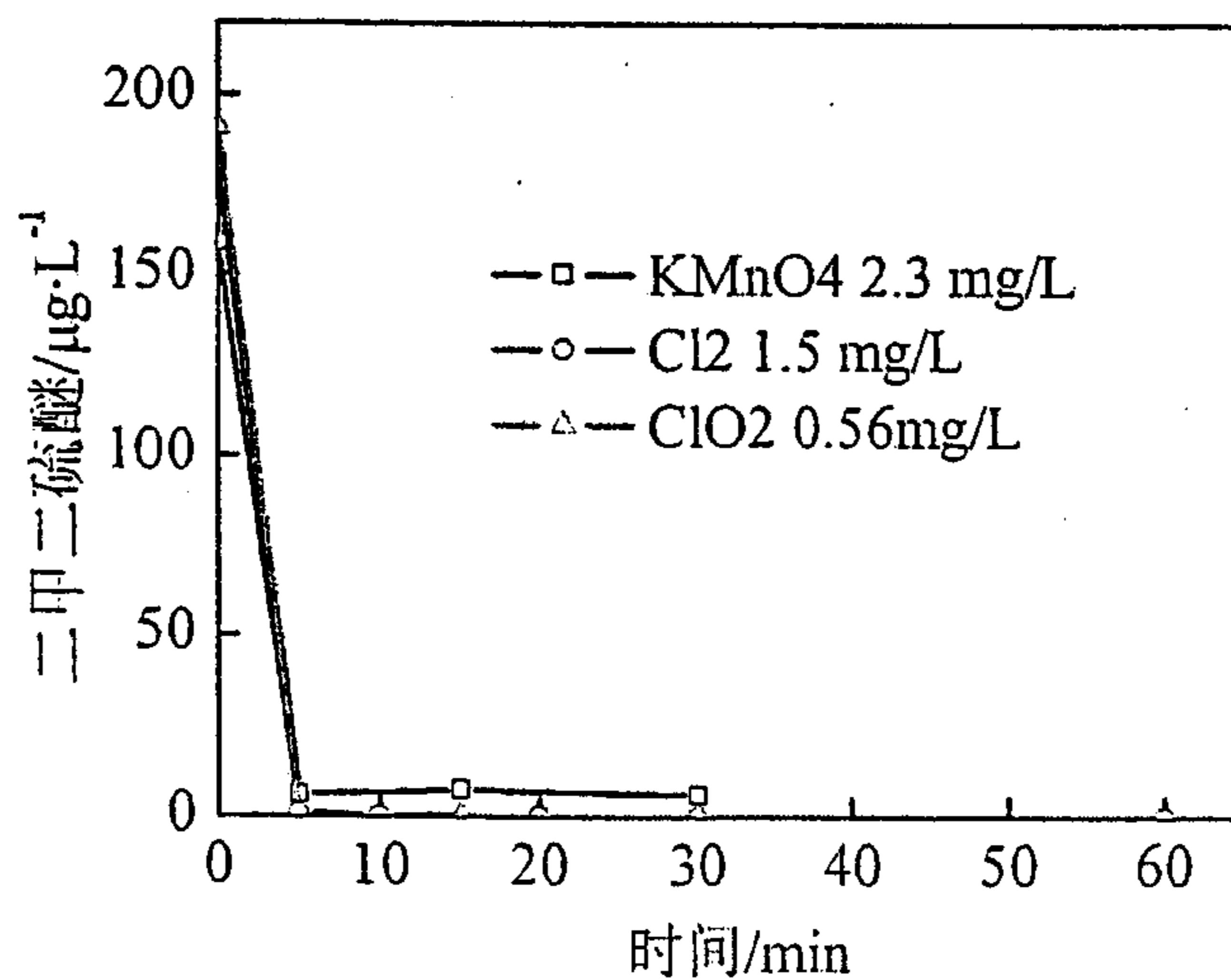


图 4-12 去离子水中，常用氧化剂等 mol 电子条件下对二甲二硫醚去除特性

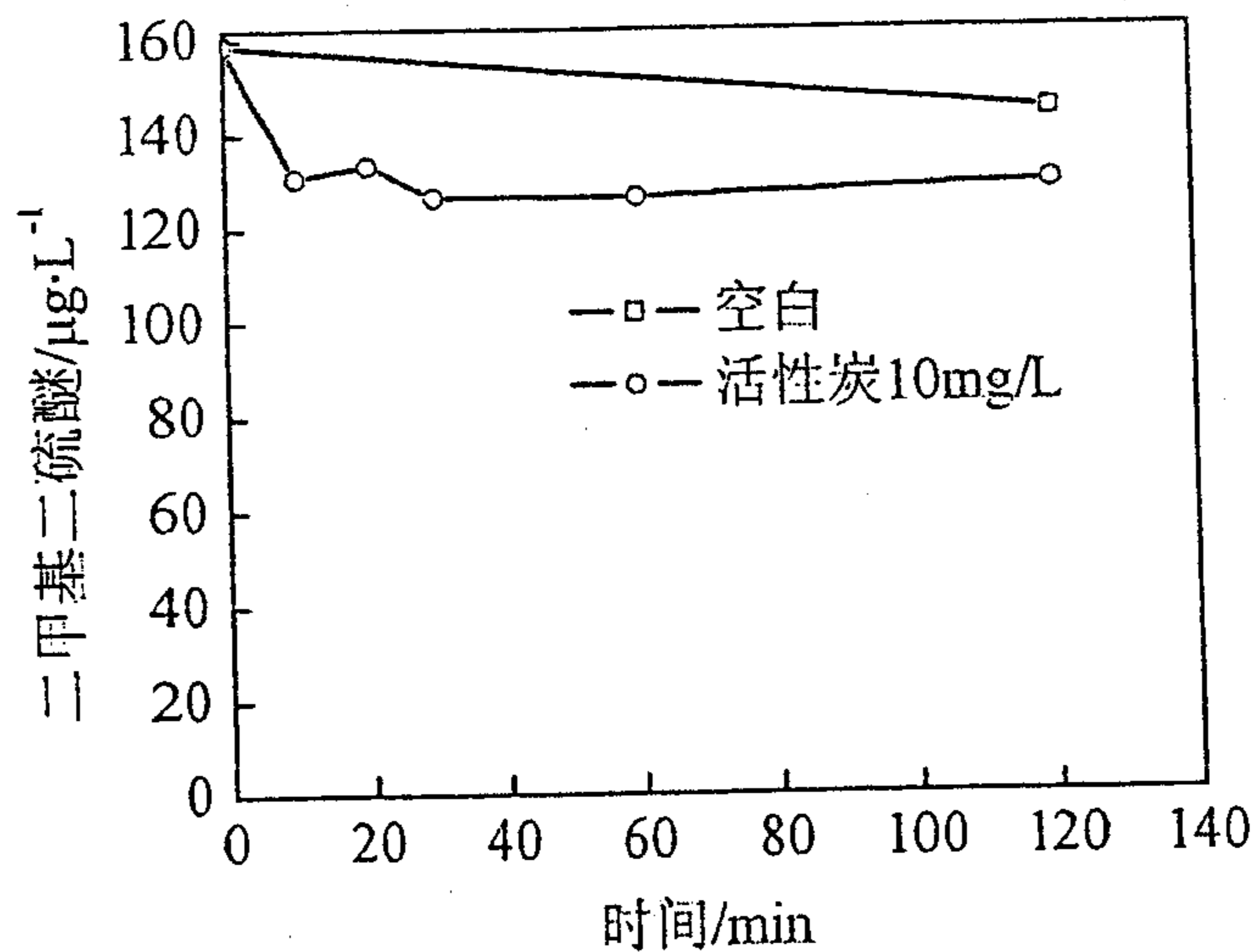


图 4-13 去离子水中粉末活性炭对二甲二硫醚的去除特性

4.4.5 二甲三硫醚

水厂常规投加量条件下，其处理特性与甲硫醇类似，氧化去除效果好，吸附去除效果较差。

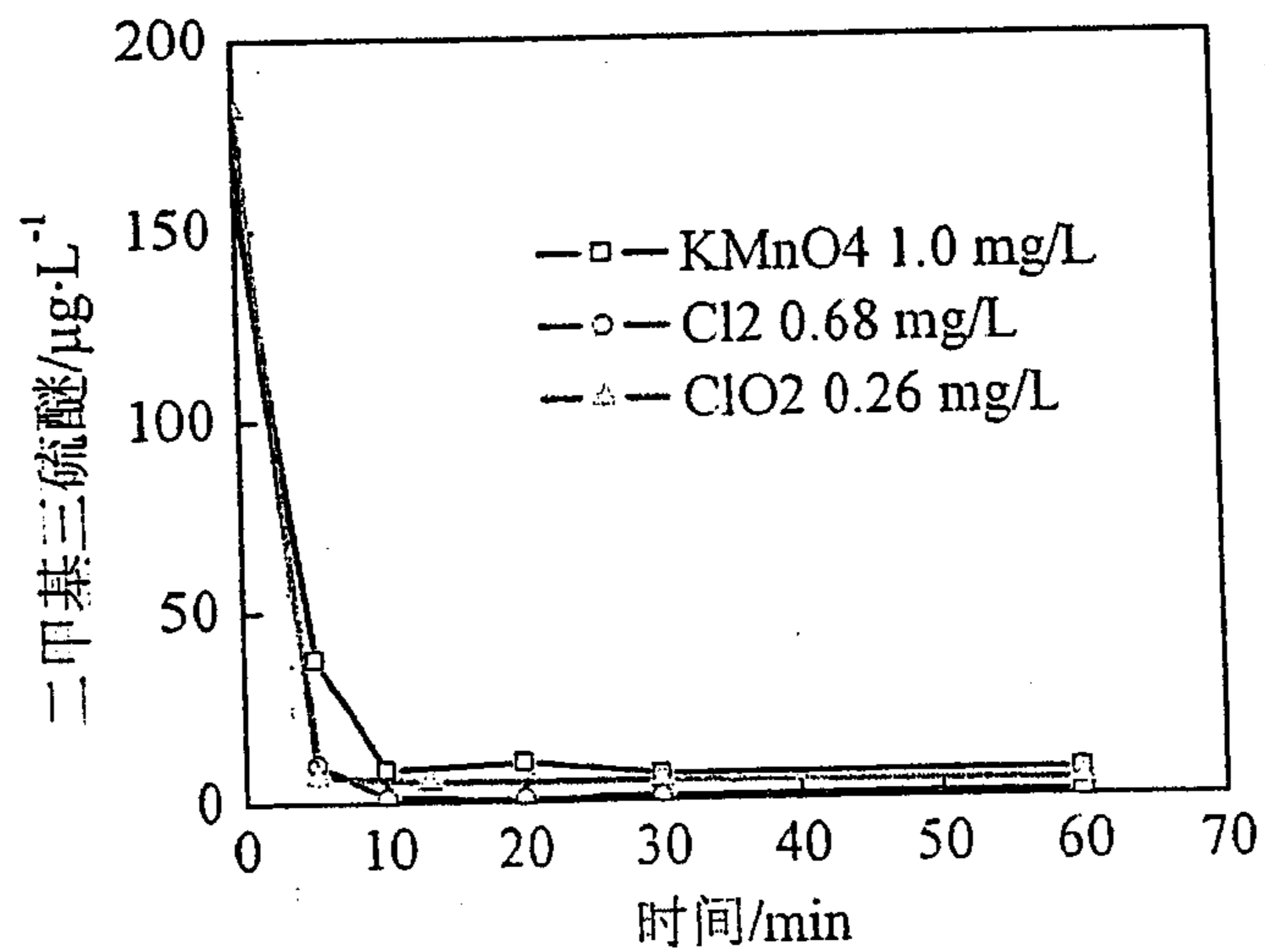


图 4-14 去离子水中，常用氧化剂等 mol 电子条件下对二甲三硫醚去除特性

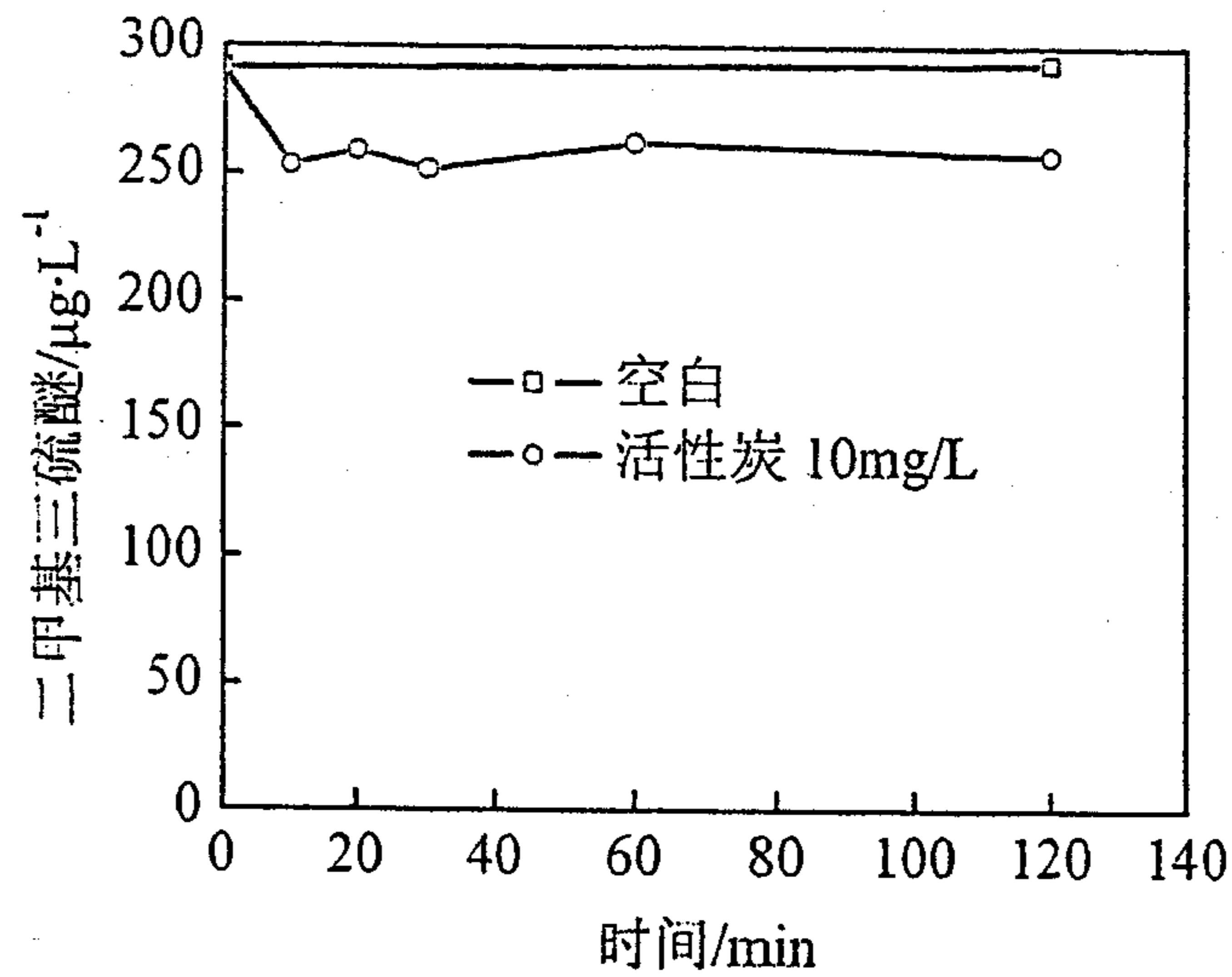


图 4-15 去离子水中粉末活性炭对二甲三硫醚的去除特性

4.5 有机物

对于水源水中含有较高的耗氧量、致嗅致味物质等,可以采用加强预氧化的方法去除。

对于含有较高浓度的突发有机污染物,饮用水应急处理首选方案建议先考虑吸附法。只有在吸附法不适用,或者污染物超标不很严重的条件下,才考虑采用化学氧化法。

高锰酸钾对有机污染物有一定的效果,一般投加量在 1~2mg/L 以下,过高投加(如超过 3mg/L)可能会产生锰过量问题,需要精确控制。此外,高锰酸钾的氧化能力较弱,不能氧化化学性能较为稳定的有机物,例如硝基苯等。

氯对有机物有一定的氧化功能,但过高投量易与水中的有机物产生大量有害的氯化消毒副产物。此外,饮用水的余氯浓度的最高限值是 4mg/L。因此,对于突发有机污染问题,需视水质情况慎重选用氯氧化法。

臭氧的氧化能力强,但需要现场制备,臭氧的制备和接触反应设备较复杂,在应急处理中往来不及建设,因此只适用于已经设有臭氧设备的净水厂。同时,当水源水中有较高浓度溴离子时,投加臭氧可能会产生溴酸盐超标问题,需视水质情况慎重选用。

5. 应对微生物污染的强化消毒技术

消除水中病原微生物威胁,提高饮用水卫生水平,是对自来水水质的基本要求,水厂对此均高度重视。尽管水厂消毒措施十分严格,但是发生水源大规模微生物污染的风险仍然存在,特别是在发生地震、洪涝、流行病疫情暴发、医疗污水泄漏等情况下,水中的致病微生物浓度会大大增加,同时有机物、氨氮浓度也会升高,对消毒灭活工艺造成严重影响。

本章主要研究发生水源大规模微生物污染事件的应急供水技术。应对此类微生物污染问题主要依靠强化消毒技术,即通过增加前置预消毒和加强水厂的主消毒处理,通过增加消毒剂的投加剂量和保持较长的消毒接触时间,确保城市供水的水质安全。

应急强化消毒所用消毒剂的首选药剂为氯。为增加消毒接触时间,建议增大预氯化或前加氯的加氯量。氯胺消毒的消毒效果较弱,应急处理中不建议采用。二氧化氯、臭氧、紫外消毒需现场安装设备,除非水厂已有运行,否则在应急事件中难以采用。

5.1 水中常见病原微生物

水中常见病原微生物包括细菌、病毒、原生动物三大类。一般而言,消毒工艺对细菌的灭活效果较好,病毒次之,原生动物最差。

以下对主要病原微生物的生理和消毒灭活特性进行简单介绍。

5.1.1 病原菌

目前饮用水系统中可能会出现致病菌包括军团菌、分枝杆菌、空肠弯曲杆菌、致病性大肠杆菌、志贺氏菌属、霍乱弧菌、小肠结肠炎耶尔森菌、气单胞菌属。

军团菌能在 0-63 °C、pH 值 5.0-8.5、含氧量 0.2-15 mg/L 的水中存活,其最适的生长温度是 35-37 °C。军团菌属现有 50 个种,3 个亚种,其中约 20 种可引起人的军团菌病。由于军团菌普遍存在于自然水体之中,所以军团菌可以随源水进入自来水。进入自来水的军团菌不仅可以长期存活,而且可以繁殖。军团菌对氯的抵抗性强,同等剂量的游离氯对军团菌的灭活效果比大肠杆菌约低 2 个数量级。军团菌在世界卫生组织《饮用水水质指南》(第三版)中被列入 12 种水源

性病原细菌之一，并明确其具有“高度”（最高级）的卫生学意义。军团菌还被列入美国的法律强制实施的基本标准——《国家饮用水基本规范》，规定其最大污染水平的控制目标为零。我国也有专家呼吁在饮用水标准中增加军团菌。

分枝杆菌包括结核分枝杆菌和非结核分枝杆菌，其中人类致病性分枝杆菌属有 50 多种。有 5 种临床综合病症可归结为由分枝杆菌引起，包括：肺部疾病，淋巴结炎，皮肤、软组织、骨骼感染，免疫功能损伤者导致有关的血流感染，以及艾滋病患者播散性疾病。由于结核杆菌细胞壁除了一般革兰氏阳性菌和阴性菌的细胞膜和肽聚糖层以外，还富含疏水分枝菌酸、长链分枝羟基脂肪酸、特殊脂类和糖脂，对恶劣环境和氯等消毒剂的抵抗力较其它细菌强。

空肠弯曲杆菌由污染的牛奶、饮用水、未煮熟的家畜、家禽肉传播细菌性肠炎。在未经处理的地表水、受污染的地下水中均有检出，在山区的山涧溪流中也有检出。1978 年—1985 年间，我国曾报道 11 例传染病的暴发是由空肠弯曲杆菌引起的，其中 7 例发生在市政供水地区，对公众健康影响较大。该病菌对氯消毒耐受力较强，需要严格监控。

致病性大肠杆菌指某些可引起腹泻的大肠杆菌。虽然致病性大肠杆菌最经常引起食源性疾病，但是也有水致传染病的报道，主要出现在供水系统和娱乐水体中，某些大肠杆菌菌株的感染剂量较低，对公众影响较大。2001 年日本暴发严重的病原性大肠杆菌 O157 感染事件，造成数千人感染并有多人死亡。致病性大肠杆菌在供水系统中可以存活较长时间，氯消毒可以有效灭活该病原菌。

志贺氏菌属可引起人体急性肠胃炎。该病原菌侵入人体肠粘膜，产生痢疾症状：异常疼痛、发烧和腹泻。该菌的感染剂量较低，多数情况为人与人接触感染，流行病的暴发多与被粪便污染的食品有关，少数情况与饮水的污染有关。儿童对此菌敏感，在美国近三十年来发病率呈上升趋势，我国也有较多感染病例报道。志贺氏菌属在水中存活时间较长，与污染程度、温度和 pH 有关，在河水中可达 4 天。氯消毒可以有效灭活该病原菌。

沙门菌属的细菌有 2000 个以上的血清型，但只是少数对人治病。例如引起肠热症的伤寒、副伤寒沙门菌，是肠道传染病的重要病原菌之一。某些沙门菌对动物致病，属人畜共患病原体。有鼠伤寒沙门菌、肠炎沙门菌、鸭沙门菌、猪霍乱沙门菌等，可传染给人，引起食物中毒或败血症等。氯消毒可以有效灭活该病原菌。

链球菌是化脓性球菌中一类常见的革兰阳性球菌。该病原菌广泛分布于自然界、水、奶类及其制品、尘埃、人及动物粪便和健康人鼻咽腔。链球菌可引起人类多种疾病、包括各种化脓性炎症、猩红热、丹毒、新生儿败血症、脑膜炎、细菌性心内膜炎和链球菌超敏反应性疾病、Kawasaki（川崎）病等。我国新国标和城市供水水质标准中将粪型链球菌群列入非常规检验项目，规定每 100ml 不得检出。

其他病原菌还包括能引起严重传染病的霍乱弧菌、能引起肠胃炎的小肠结肠炎耶尔森菌、引起腹泻的气单胞菌属。

5.1.2 病毒

环境中对人体健康存在威胁的常见病毒是肠道病毒。肠道病毒主要通过人与人的粪一口途径传播。在人和动物的粪便、生活污水中均可检出病毒。常见的人肠道病毒包括脊髓灰质炎病毒、柯萨奇病毒、埃可病毒、肝炎病毒、腺病毒、轮状病毒、诺沃克病毒等，共计 100 多种。

肠道病毒的浓度在污水处理、稀释、自然灭活和饮用水处理中会被减少甚至灭活，但是当污水严重污染供水系统时，将导致水致病毒传染病的暴发。各种病毒对消毒剂的抵抗力不尽相同，但是病毒对消毒剂的抵抗力普遍强于细菌，水处理消毒工艺必须注意对病毒的灭活效果。

病毒性肝炎是由一组嗜肝病毒所引起的，它以肝损害为主的疾病。目前已发现的肝炎病毒有 6 或 7 型：甲型肝炎病毒（HAV）、乙型肝炎病毒（HBV）、丙型肝炎病毒（HCV）、丁型肝炎病毒（HDV）、戊型肝炎病毒（HEV）、庚型肝炎病毒（HGV）、输血传播肝炎病毒（TTV）。经肠道传播，即粪一口途径传播的病毒性肝炎主要有甲型病毒性肝炎和戊型病毒性肝炎。

脊髓灰质炎病毒可引起脊髓灰质炎，又称小儿麻痹症，可危害中枢神经系统。病毒侵犯脊髓前角运动神经细胞，导致弛缓性肢体麻痹，多见于儿童，但多数儿童感染后为隐性感染，只有约 1/1000 的感染者病毒可侵犯中枢神经系统。

柯萨奇病毒的形态结构、细胞培养特性、感染和免疫过程与脊髓灰质炎病毒相似。病毒型别多、分布广，人类感染机会较多，主要经粪一口途径及呼吸道传播。

人类肠道细胞病变孤肠病毒简称为埃可病毒（ECHO virus），生物性状与脊髓灰质炎病毒相似，但对猴和乳鼠无致病性。ECHO 病毒对人的致病性类似柯萨

奇病毒,较重要的有无菌性脑膜炎、类脊髓灰质炎等中枢神经系统疾病。

目前美国要求水处理工艺对肠道病毒有超过 99.99% 的去除率或灭活率,其中消毒工艺应保证 99% 以上的灭活率。

5.1.3 病原性原生动物

主要是隐孢子虫、贾第虫和溶组织阿米巴虫,会引起胃肠疾病(如呕吐、腹泻和腹部绞痛)。

隐孢子虫(Cryptosporidium)广泛存在于牛、羊等动物中,亦为人体重要寄生孢子虫,该虫会引起免疫缺陷人群发生严重的病情甚至死亡,但对免疫功能正常的人也是一种重要的腹泻病原体。美国要求水处理工艺对隐孢子虫的去除率或灭活率达到 99% 以上,对贾第虫的去除率或灭活率达到 99.9%。我国建设部新的行业标准将两种病原原生动物列入非常规项目,限值是每 10 L 水不得检出。

自由生活阿米巴虫是一类单细胞生活的原生生物,广泛分布于自然环境中,以细菌和腐生生物为食。其中部分种类阿米巴能引起人和哺乳动物的疾病,主要为棘阿米巴性角膜炎、肉芽肿性阿米巴脑炎、原发性的阿米巴脑膜脑炎,皮肤感染等。更重要的是,越来越多细菌被发现能与阿米巴共生,在其体内生存和繁殖,并受到其保护,对消毒剂的抗性大大加强,因此被称为微生物界的“特洛伊木马”。至今已经发现阿米巴虫的共生菌有嗜肺军团菌、肺炎衣原体、副衣原体等多种病原体,大大增加了饮用水的卫生风险。

5.2 强化消毒法应急处理技术

5.2.1 主要病原微生物的消毒灭活 Ct 值

细菌和病毒可以通过常规消毒工艺灭活。常用消毒剂对微生物消毒灭活的 Ct 值如表 5-1 所示。需要指出的是,表中所列数据均为对纯培养的微生物在实验室进行消毒灭活试验得到的数据,可用于进行不同消毒剂的性能和微生物耐消毒剂能力的比较。而实际水源水中除了微生物之外,还同时含有对消毒起干扰作用的颗粒物、有机物、氨氮,并不能直接使用这些 Ct 值来计算得到水厂消毒剂投加量。水厂实际消毒效果必须以出水的微生物培养测试为准,但是由于微生物测试往往要滞后 1 天以上。水厂运行中可以用剩余消毒剂的浓度进行简易指示和运行控制。

表 5-1 主要病原微生物的消毒灭活 Ct 值

分类	指标或病原微生物名称	99%灭活所需 Ct 值 (min·mg/L, 5℃)			
		游离氯	氯胺	二氧化氯	臭氧
微生物 综合指 标	细菌总数				
	大肠杆菌	0.034-0.05	95-180	0.4-0.75	0.02
	异养菌总数				
细菌	军团杆菌属				
	志贺菌属	6 (20℃)			
	沙门菌属				
	霍乱弧菌				
病毒	肝炎病毒	10 (20℃)			
	脊髓灰质炎病毒 I	1.1-2.5	768-3740	0.2-6.7	0.1-0.2
	柯萨奇病毒和埃可病毒	35			
原虫及 孢子	蓝氏贾第鞭毛虫(包囊)	69 (10℃)	1230 (10℃)	15 (10℃)	0.85 (10℃)
	隐孢子虫 (包囊)	3700-上万	7万	829	40

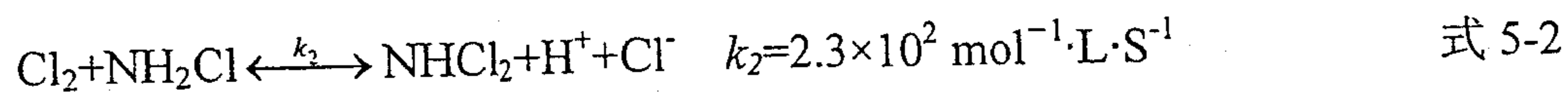
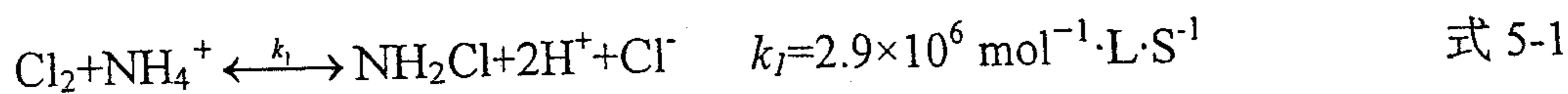
5.2.2 水源水质的影响

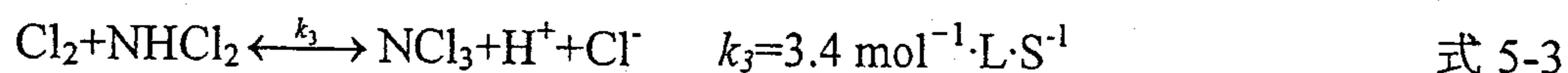
当出现超过水质标准或正常情况时,可以采取加大消毒剂投加量和延长消毒接触时间的方法来达到所要求的灭活效果。但是在发生突发病原微生物污染时,例如在发生地震、洪涝、发生流行病疫情、医疗污水泄漏等情况下,水中有机物、氨氮浓度也会升高,对消毒灭活工艺造成严重影响。

因此,在发生突发性病原微生物污染时,首先需要测试水中的微生物浓度和主要水质参数,包括氨氮、有机物浓度(耗氧量或 TOC)、浊度等;然后根据这些水质参数确定消毒剂的投加量、过滤出水浊度的工艺要求。

(1) 氨氮

氨氮的影响是能够和氯消毒剂快速反应生成消毒能力较差的氯胺,因此为了确保消毒灭活效果,需要使用折点加氯工艺,用高投氯量把氨氮完全氧化去除。折点氯化的反应如式 5-1 至式 5-4 所示:





根据上述反应方程式,可以计算得到理论上发生折点反应使氨氮完全转化为氮气所需的投氯量,按重量比计算的话为 $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}=7.6$ 。而在实际给水和污水消毒过程中,由于还存在其他还原性污染物对氯的消耗,产生折点的氯氮比往往在 8-12 以上。

我国生活饮用水卫生标准中规定氨氮浓度不得超过 0.5mg/L。但是水源受到污水、垃圾、粪便、藻类等污染时氨氮浓度往往在 1 mg/L 以上,由于水厂的最大加氯量通常为 4-5 mg/L,水处理行业目前尚缺乏有效快速的去除氨氮的技术,因此这种情况下给自来水厂保持消毒效果提出了十分严峻的挑战,一旦发生类似污染事故则必须降低产水量以提高消毒剂浓度或者采取其他应对措施,确保居民身体健康。

(2) 有机物

有机物对消毒效果的影响也主要是通过对消毒剂的消耗,使得最终用于消毒的剂量不足。不同种类的有机物和氯消毒剂的反应速度不一,氨基酸、含芳香结构的腐殖质等物质与消毒剂的反应会在 30min 内完成,这会对微生物的灭活产生明显影响。

水厂的常规处理工艺对于溶解性有机物的处理效果有限,一般只有 30% 左右,此时可以在投加消毒剂之前投加粉末活性炭吸附去除这些有机物。不过由于粉末活性炭可以与氯反应,因此适宜的工艺方式是在取水口处投加粉末活性炭,经吸附、混凝、沉淀去除粉末炭后再在过滤前投加大剂量消毒剂。为了保障消毒效果,需要充分吸附去除有机物,再强化混凝—沉淀去除粉末活性炭,使沉淀出水中有机物和颗粒物浓度大大降低,然后在滤前加大消毒剂剂量,一方面消毒灭活水中的微生物,另一方面阻止微生物在滤池中生长,避免二次污染。

目前我国生活饮用水卫生标准中规定水中耗氧量(高锰酸盐指数)的浓度不超过 3mg/L,对于水源突发性生物污染同时含有较高有机物的情况,可增加预处理,以减轻对消毒的干扰。

(3) 颗粒物(浊度)

颗粒物对消毒的影响在于可以给水中微生物提供保护。微生物在水中往往不

5.3.1 常规工艺

过滤工艺仍是最实用的去除隐孢子虫、贾第虫的技术,直接过滤工艺对两虫的去除率为2个lg。溶气气浮工艺对贾第虫和隐孢子虫都有较好的去除效果,小试和中试都证明,溶气气浮工艺对两虫的去除率达2~3个lg。

另外要达到好的去除效果,工艺的运行管理十分重要。提高混凝剂用量,改善混凝反应条件,可以提高对两虫的灭活效果。过滤工艺是去除两虫的关键,若未能达到最佳操作条件,过滤对原虫的去除率可由99%下降至96%(滤速12m/h)。

5.3.2 消毒工艺

常规消毒剂在常规剂量下对贾第虫灭活能力很差,而对隐孢子虫几乎无能为力。从文献调研的结果来看,臭氧和紫外线消毒是杀死隐孢子虫和贾第虫较好的方法,所以若以灭活原虫为目的,水厂应该采用这两种方法进行消毒。但由于臭氧和紫外在水中无剩余,为了保持管网中的消毒效果,还应配以氯消毒。

采用臭氧灭活贾第虫,达到3个lg的去除率时,所需Ct值为1.43 mg.min/L,因此建议采用浓度为0.5mg/L的臭氧,灭活3min以上即可满足要求。采用臭氧灭活隐孢子虫,达到2个lg的去除率时,所需Ct值为5-10 mg.min/L,因此如采用0.5mg/L的臭氧进行消毒,需接触20min以上才能灭活隐孢子虫卵囊。

5.4 其他水生生物控制措施

除了上述微生物外,水中的藻类、真菌、水生动物也会对饮用水的嗅味、肉眼可见物等感官指标产生不良影响。更为严重的是,有些水生藻类,如微囊藻属,还会分泌毒性很强的藻毒素。这些水生生物污染也可以通过强化混凝和加大消毒剂剂量相结合的方法进行处理。

5.4.1 水蚤

2004年11月初,吉林省呼兰市唯一的饮用水水源地沙河水库发生剑水蚤爆发的现象,造成自来水厂无法处理,用户水龙头出现剑水蚤。

该市马上采取了暂停供水的措施,经专家研究后采取了滤池进水管纱网过滤和过滤前加氯的办法进行临时处理。通过这些措施,九成的剑水蚤都可以被过滤掉,水质状况符合国家生活饮用水标准。但水厂的日处理能力却大大下降,整个舒兰市区只能采取分区供水,供水压力非常大。

剑水蚤爆发的原因是该市沙河水库兼有养鱼的功能。承包期结束,对鱼进行大量捕捞,造成水体中鱼的数量突然减少,食物链断裂,导致剑水蚤过剩。而水厂的生产工艺没有消灭这种微生物的能力,进而导致居民饮用水中也出现剑水蚤。

5.4.2 水生真菌

2006年1月19日,黑龙江省牡丹江市第四水厂水源地发现絮状污染物,造成公众对水质产生担心。这些絮状物发生在海浪河斗银河段至牡丹江市西水源段(海浪河入牡丹江处),全长约20公里。下午4时开始,牡丹江市自来水公司取水口被不明水生生物絮体堵住。经查证,不明水生生物已经确定为一种水生真菌,其名称为水栉霉。

水栉霉是一种低等水生真菌,属藻状菌纲,水栉霉目,水栉霉科。它常常生活在污水中,在下水道出口附近也可以发现,是水体受到一定程度单、双糖或蛋白质污染的指示生物。其特征为:黄粘絮状物,在水中为乳白色、絮状,一般沉在水中,或附着在水中其它物体上,或附着在河床上。水栉霉属腐生菌,生长周期40~50天,适宜条件下,菌丝长度由5毫米可长到60毫米。每年十月底开始繁殖,第二年一月中旬出现漂浮。幼龄菌丝为乳白色,老龄菌丝为黄褐色。它生长到一定长度后,在菌丝中部产生气泡,开始漂浮,随水冲下。有关水栉霉的生物毒性正在测试中。

这次水栉霉出现的主要原因是由于黑龙江省海林市排放的工业废水、生活污水所致;黑龙江省海林雪原酒业公司违法排污是此次牡丹江水栉霉污染事件的主要原因之一。海林雪原酒业公司在未依法办理环评手续的情况下,擅自扩建酒精生产项目,没有配套治污设施。酒精生产过程中高浓度污水直接排入牡丹江。海林市环保局曾于2005年12月提请海林市政府关闭该企业,但市政府一直未下达停产决定,导致海林雪原酒业公司长期违法排污。三家污染企业,海林雪原酒业、海林啤酒厂、海林食品公司屠宰车间排放不达标的企业已被停产整顿。

水源地发现水生生物后,水厂在取水口加设拦截网截留生物絮体,并加大了混凝剂和消毒氯气的投放量。海林市组织人力对严重污染河段进行破冰人工清捞。牡丹江市政府将对牡丹江上游水域进行集中整治,从长远角度确保牡丹江市民饮用水安全。

6. 应对藻类暴发引起水质恶化的综合应急处理技术

6.1 藻类和藻毒素处理技术概述

由于市政污水和工业废水的排放,大量的氮、磷等营养物质和有机污染物排入河流、湖泊或水库等饮用水源,导致水体富营养化。在富营养化水源水中,浮游植物群落以甲藻和硅藻为主转变成以绿藻和蓝藻为主,在适宜的条件下形成爆发性繁殖,发生“水华”。研究表明,世界各地 25%-70%的蓝藻水华可产生毒素,在有毒性的 7 个属的蓝藻中,主要产毒的是微囊藻 (*Microcystis Kütz*)、鱼腥藻 (*Anabaena Bory*)、和束丝藻 (*Aphanizomenon Morr.*) 属中的某些藻种,其中微囊藻毒素是一类分布最广泛且与人类关系最为密切的七肽单环肝毒素,是强烈的肝脏肿瘤促进剂。微囊藻毒素通常大部分存在于藻细胞内,当细胞破裂或衰老时毒素释放进入水中,国内外已有大量文献报道证实湖泊水库及饮用水中发现微囊藻毒素。

地表水源水中藻污染的周期性暴发对水厂安全稳定运行已经造成严重影响,有毒蓝藻及藻毒素的存在降低了饮用水质,威胁着城镇居民身体健康。

消除藻类污染对城市供水水质的影响,关键要做好两方面的工作,一是限制水体的营养盐含量,维持水体良好生态,控制水体富营养化,防止藻类大量滋生,二是在城市净水系统采取高效的除藻技术,尽量减少藻类污染对出厂水水质的影响。国内外有关除藻技术研究方面的文献报道众多,除藻工艺和设备也发展到成熟的阶段。

需要特别强调的是,由于很多藻类会产生藻毒素、异嗅物质,如微囊藻会产生毒性很强的微囊藻毒素(已列入新国标,标准限值 10 $\mu\text{g/L}$),鱼腥藻、硅藻、放线菌等会产生土嗅素、2-甲基异茨醇等致嗅物质(已列入新国标附录,标准限值 10 ng/L)。藻类正常生长活动会分泌这些代谢产物,而在藻体破裂时更是会大量释放。所以除藻工艺的选择必须兼顾藻体、藻毒素、异嗅物质的综合控制,采取投加氧化剂(高锰酸钾、液氯、二氧化氯等)除藻时,要加强对藻毒素的检测,采取有效措施,切实防止因投加氧化剂导致藻体内藻毒素释放超出饮用水标准的情况发生。

给水处理厂常见单元工艺对胞内、胞外藻毒素的去除情况见表 6-1。

2.4.4	消毒副产物.....	43
2.4.5	人工合成有机物及其他污染物.....	44
3.	应对金属和非金属离子污染物的化学沉淀技术.....	47
3.1	主要金属和非金属污染物的化学沉淀特性.....	47
3.2	碱性化学沉淀法应急处理技术.....	49
3.2.1	调节 pH 值.....	49
3.2.2	混凝剂选择.....	50
3.2.3	工程实施中应注意的其他问题.....	51
3.2.4	碱性沉淀法对具体污染物的工艺参数.....	51
3.3	其它化学沉淀法.....	52
3.3.1	硫化物沉淀法.....	52
3.3.2	磷酸盐沉淀法.....	53
3.3.3	六价铬的化学沉淀处理技术.....	53
3.3.4	砷的化学沉淀处理技术.....	54
3.3.5	硒的化学沉淀处理技术.....	56
3.3.6	钡的化学沉淀处理技术.....	57
4.	应对还原性污染物的化学氧化技术.....	58
4.1	化学氧化技术概述.....	58
4.2	氰化物.....	58
4.2.1	游离氯氧化法.....	58
4.2.2	臭氧氧化法.....	61
4.3	硫化物.....	61
4.3.1	游离氯氧化法.....	61
4.3.2	臭氧氧化法.....	62
4.4	硫醇硫醚类污染物.....	63
4.4.1	甲硫醇.....	63
4.4.2	乙硫醇.....	64
4.4.3	甲硫醚.....	65
4.4.4	二甲二硫醚.....	66
4.4.5	二甲三硫醚.....	67

表 6-1 水处理工艺对藻毒素的去除特性

处理工艺	理想去除率 (%) *				评价
	胞内藻毒素	胞外藻毒素	胞内致嗅物质	胞外致嗅物质	
混凝/沉淀/过滤	>90	<10	较高	几乎没有	只有藻毒素、嗅味物质在胞内，且藻细胞不被破坏时方可使用
慢砂过滤	~99	可能很高	可能很高	几乎没有	胞内毒素、嗅味物质因藻被高效截留而得到有效去出，而砂层中的微生物膜会降解胞外藻毒素。对胞外嗅味物质一般无效。
气浮	>90	<20	很高	较高	只有藻毒素、致嗅物质在胞内，且藻细胞不被破坏时方可使用。
粉末活性炭 (PAC)	可以忽略	>90	可以忽略	>90	粉末炭投加量大于 20mg/L 时有效，溶解性有机碳 (DOC) 竞争将降低粉末炭的吸附容量
颗粒活性炭 (GAC)	>60	>80	很高	很高	空床接触时间要合适，DOC 竞争会降低吸附量
生物活性炭 (BAC)	>60	>90	很高	很高	生物活性将强化去除氯、延长炭床使用周期
预臭氧	对强化混凝非常有效	难以评价	会引起胞内致嗅物质释放	有一定氧化效果，	低投加量有助于混凝，需要检测释放的藻毒素和后续处理工艺
预氯化	对强化混凝有效	引起藻毒素释放	会引起胞内致嗅物质释放	很难氧化降解，会引起释放	如果后续工艺能够去除释放藻毒素，可以用于强化藻细胞的混凝去除
二氧化氯预氧化	对强化混凝非常有效	>70	会引起胞内致嗅物质释放	很难氧化降解，会引起释放	可用于强化藻细胞的去除，低投加量可减少胞内毒素的释放，利于胞外藻毒素的去除。
高锰酸钾预氧化	对强化混凝非常有效	>80	会引起胞内致嗅物质释放	很难氧化降解，会引起释放	可用于强化藻细胞的去除，对胞外和胞内的去除有效。
臭氧-活性炭	~100	~100	会引起胞内致嗅物质释放	很高	如果 DOC 含量适宜，可高效快速去除胞外和胞内藻毒素。

依据表 6-1, 高效安全的藻、藻毒素和致嗅物质控制净化技术应该包括如下几个方面:

- 1) 最大限度地发挥常规处理工艺的水质净化能力。化学处理剂、投加量、水力停留时间及 pH 值等工艺参数要进行科学优化。
- 2) 氧化剂的投加量选择要十分慎重, 要防止藻细胞的破裂、藻毒素和致嗅物质的大量释放, 以及消毒副产物的形成。为此强化混凝时可以选择低投加量的预氧化剂, 而在后续处理中, 由于大量藻类被去除, 再选用高投加量的氧化剂用以去除溶解性藻毒素就比较安全了。如果致嗅物质浓度较高, 为减少藻体细胞破裂的风险, 则不应使用氧化剂, 而是用大剂量投加粉末炭和混凝剂来处理。
- 3) 颗粒活性炭吸附可高效去除藻毒素。较长的空床接触时间 (EBCT) 或臭氧-活性炭联用时藻毒素的去除效果更为显著, 生物活性炭和粉末活性炭也有很好的藻毒素去除能力。
- 4) 预氧化处理可以强化常规工艺。优先推荐臭氧和二氧化氯。液氯预氧化要慎重采用。
- 5) 土地处理 (地渗)、慢砂过滤、活性滤池、微滤、气浮等物理除藻办法应推荐使用。一是可以“无破坏性”除藻, 二是土层、砂层或碳层中的微生物可以有效去除溶解性藻毒素。
- 6) 饮用水源的水质预警及给水处理厂的快速应变将确保饮用水安全。为此要加大水质监测频率和制定水厂应急处理预案是十分必要的。
- 7) 选择组合工艺。在强化常规工艺基础之上, 根据场地、资金及水源水质状况等各种因素选择土地处理、气浮、微滤、臭氧氧化等预处理方式, 或选择臭氧-活性炭、生物活性过滤等深度处理方式是高效安全的水质净化工艺组合。

本章内容集成了关于藻类处理的实验室试验、中试试验和现场示范工程数据, 供应对藻类暴发时参考。

6.2 二氧化氯氧化技术

二氧化氯作为一种新型水处理药剂在国内外得到越来越广泛的应用。二氧化氯具有氧化性强, 灭菌和杀藻效果好, 氯代消毒副产物生成量低、设备相对简单的优点, 适合中小型水厂使用。其不足是二氧化氯需现场制备, 会生成致癌物质

——亚硝酸盐，而且成本相对氯消毒较高。

在杀藻处理中，预氯化会生成较高浓度的三卤甲烷、卤乙酸等氯代消毒副产物而受到限制，臭氧虽然高效但需大型设备，运行成本也较高使其应用受限。相比而言，二氧化氯技术就比较适合于应急处理。

但是需要对二氧化氯除藻时的藻毒素、致嗅物质和亚硝酸盐浓度进行监控。

6.2.1 除藻效能

(1) 投加量的影响

从中科院武汉水生所购得纯藻种（蓝藻、绿藻和硅藻），按照《中国淡水藻类》提供的培养基配方进行培养，经镜检达到一定藻密度（ 10^8 个/毫升）后，进行二氧化氯除藻试验。

试验用二氧化氯由华特 2000 纯二氧化氯发生器（山东华特事业总公司生产）产生的二氧化氯气体以纯水吸收制成，其浓度用碘量法测定。向盛有 100mL 水样的锥形瓶中分别投加不同浓度系列二氧化氯，充分反应 30 分钟，然后加入硫代硫酸钠饱和溶液终止反应。试验用氯为分析纯次氯酸钠。

藻类去除率与二氧化氯投加量之间的关系见图 6-1，由该图可以看出：

1) 对受试藻种而言，蓝藻对二氧化氯最为敏感，3mg/L 时便达到接近 100% 的去除率；其次是绿藻，最不敏感的是硅藻，二氧化氯高达 5mg/L 时，才能达到 60% 的去除率。

2) 随着二氧化氯投加量的增加，蓝藻、绿藻和硅藻等常见藻类的去除率随之增加，但投加量为 5mg/L 时的最大去除率分别约为：100%、80%和 60%。

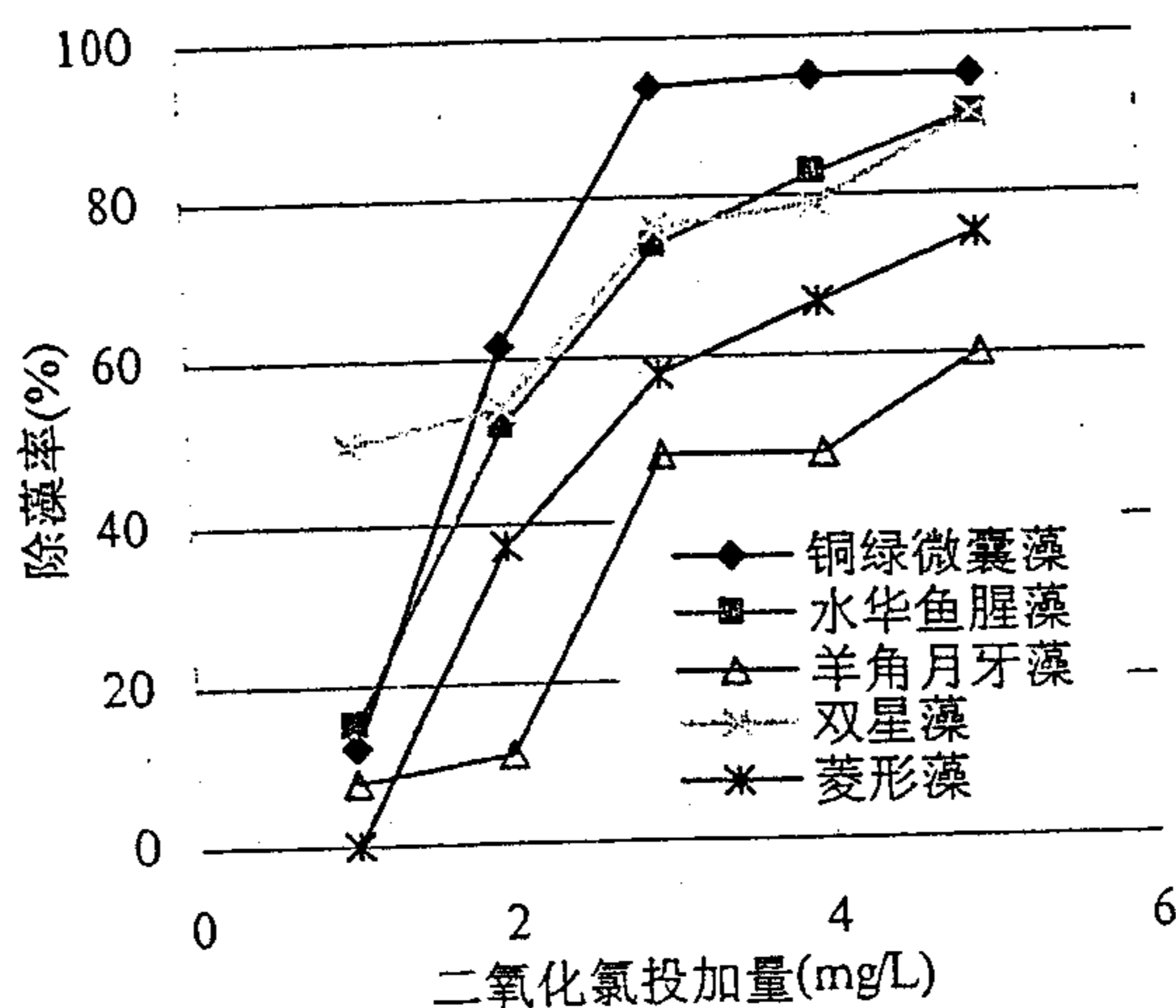


图 6-1 投加量与藻类去除率的关系

(2) 作用时间的影响

图 6-2 描述了二氧化氯作用时间与藻类去除率之间的关系, 由图可知, 作用时间对二氧化氯去除藻类的影响不大, 即只要混合均匀, 二氧化氯的作用是相当迅速的。受试藻种为蓝藻门的水华鱼腥藻, 藻密度为 3.3×10^8 个/L, 水温 25.4°C , $\text{pH}=9.57$, 二氧化氯投加量为 5mg/L 。

(3) pH 值的影响

ClO_2 投加量为 4mg/L , 接触时间为 10 分钟时, 不同 pH 值对藻类的去除率参见图 6-3。由图可知, ClO_2 灭藻效果随 pH 值升高而缓慢下降, 但差距并不显著。试验条件同图 6-2。

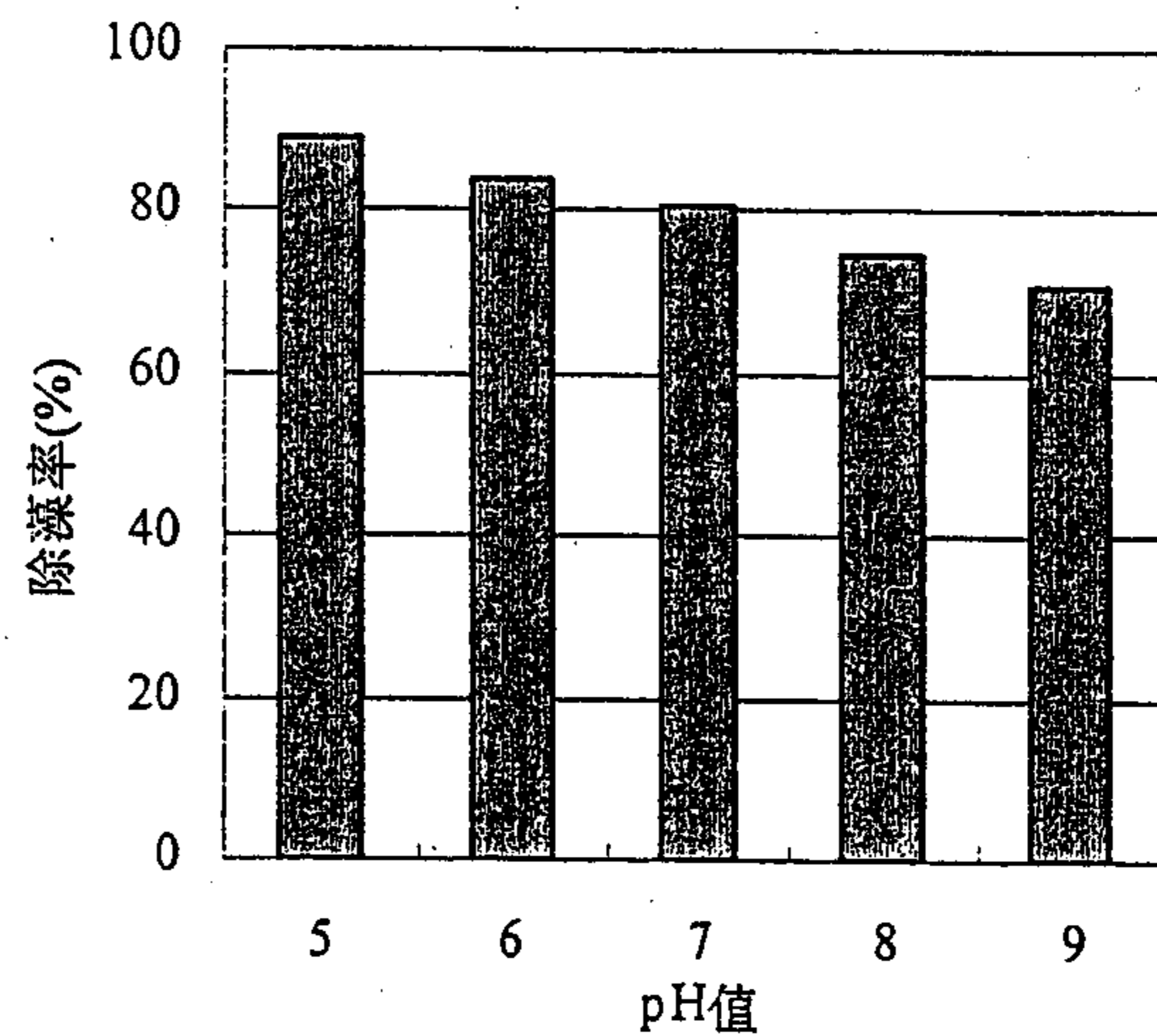
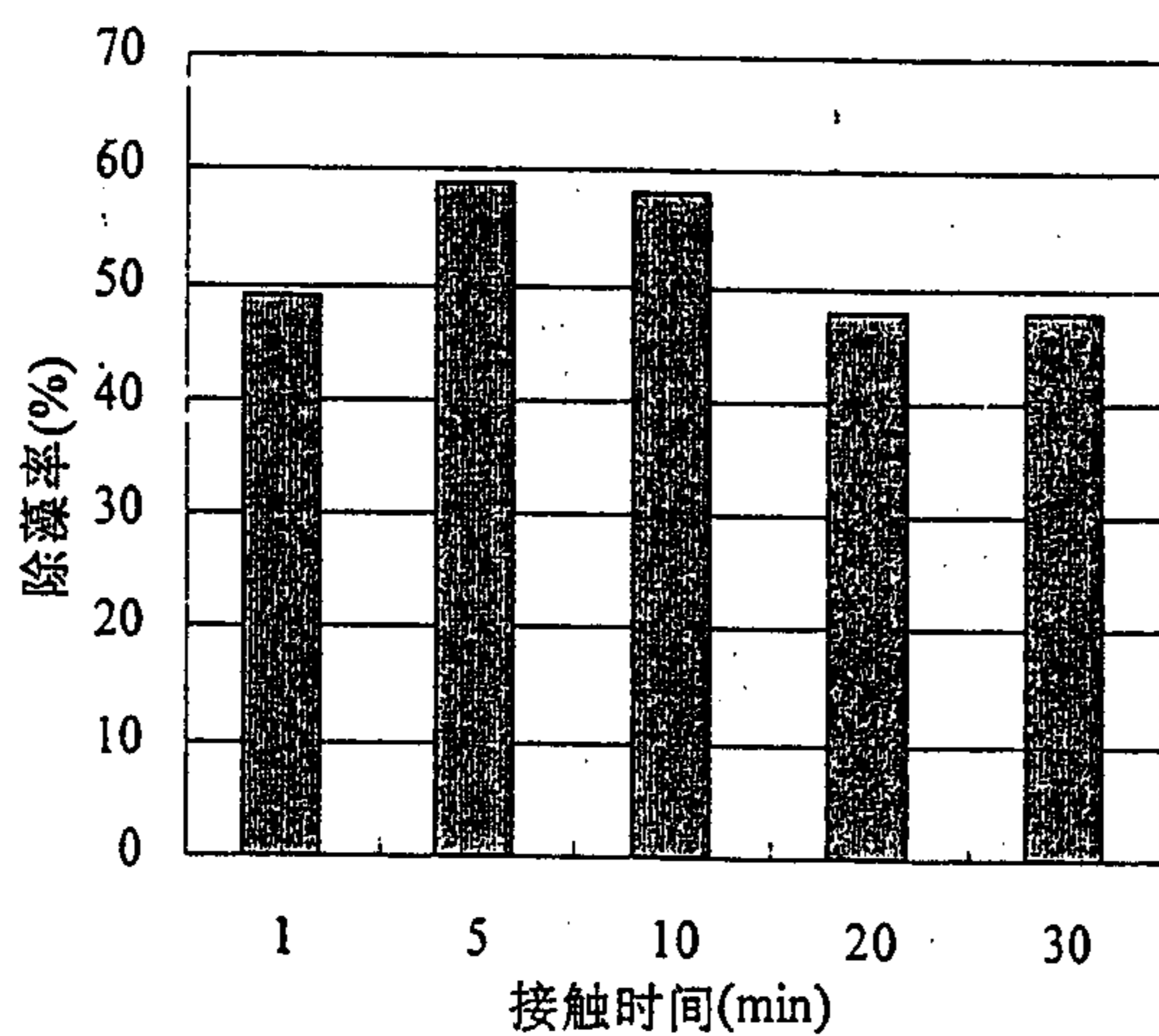


图 6-2 作用时间对二氧化氯除藻的影响

图 6-3 pH 值对二氧化氯去除藻类的影响

6.2.2 藻毒素去除效能

氯、二氧化氯、臭氧等三种氧化剂对铜绿微囊藻胞内毒素释放情况和微囊藻毒素的去除效果进行系统研究, 氧化时间均控制在 120min , 并采用饱和硫代硫酸钠溶液终止反应。氧化试验步骤同前。三种氧化剂对藻细胞的破坏情况可以从胞内毒素的变化曲线上得以体现, 参见图 6-4。

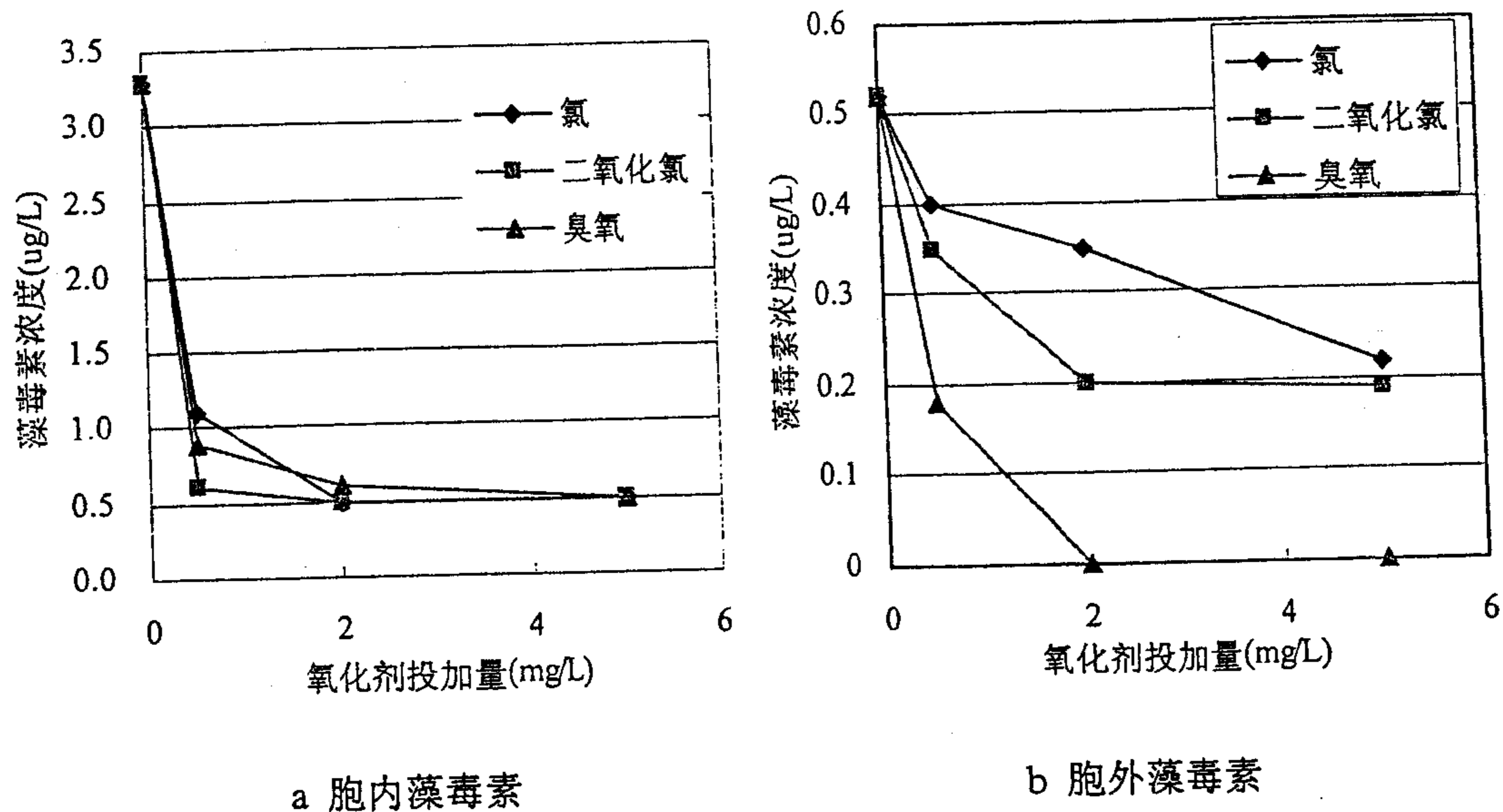


图 6-4 三种氧化剂作用下藻毒素的变化情况(反应时间为 2h)

由图 6-4a 可知, 在氧化作用 2h 之后, 二氧化氯致使胞内藻毒素释放速度最快, 氯和臭氧的作用相差不大, 氯稍大。由图 6-4b 可知, 化学氧化作用于胞外藻毒素 (EMC), 对藻毒素去除效果最佳的是臭氧, 0.5mg/L 时即可获得显著去除, 至 2mg/L 之后, 就测不出微囊藻毒素了。效果最差的是氯, 5mg/L 时仅能去除一半左右, 二氧化氯的去除能力介于氯和臭氧之间。

为了进一步考察化学氧化作用下胞内藻毒素 (IMC) 的释放情况, 特设计如下实验: 取混合均匀的微囊藻悬浊液 100mL 十份, 一份作为空白, 第一组三份分别投加不同浓度的次氯酸钠 (0.5、2.0 和 5.0mg/L), 第二组三份分别投加不同浓度的二氧化氯 (0.5、2.0 和 5.0mg/L), 第三组三份分别投加不同浓度的臭氧 (0.54、2.3 和 5.2mg/L), 将未加任何氧化剂的铜绿微囊藻水样的胞内藻毒素定为基准, 氧化反应 2h 之后分别测试不同反应条件下的胞内残留藻毒素含量, 和基准值进行比较, 获得藻体残骸的胞内藻毒素残存率。研究结果示于表 6-2 中。

表 6-2 三种不同氧化剂在不同氧化条件下藻体残骸的胞内藻毒素残存率

氧化剂	IMC 残存率% (氧化剂投加量, 单位 mg/L)		
氯	39 (0.5)	16 (2.0)	18 (5.0)
二氧化氯	20 (0.5)	15 (2.0)	16 (5.0)
臭氧	29 (0.54)	18 (2.3)	17 (5.2)

由表 6-2 试验数据, 并结合电镜观察结果分析如下:

1) 化学氧化将导致藻体破裂, 释放胞内藻毒素, 在本试验条件下, 释放率在 61%~85%之间, 即在氧化剂作用下, 胞内将有 2/3 以上的藻毒素释放到水中。

2) 氧化剂投加量低 (0.5mg/L) 时, 由于二氧化氯对细胞壁有较好的吸附和穿透性能, 可氧化细胞内含巯基的酶, 破坏细胞通道蛋白, 使藻毒素更多地释放出来。相比较而言, 尽管臭氧氧化能力强, 但吸附和穿透性能稍差, 因此藻体残骸藻毒素残存率较高, 至于氯, 无论氧化能力还是向胞内的渗透能力都不及上述两种氧化剂, 因此胞内毒素残留率就更高。

3) 氧化剂投加量高 (2mg/L) 时, 藻体均遭到更大程度的破坏, 胞内物质大量流出, 致使胞内藻毒素也释放了出来, 因此表现在表 6-3 中的残存率数据相差并不大。

4) 无论氧化剂的投加浓度如何, 总会有藻体碎片或细胞残骸存在, 因此会有大于 15%的藻毒素残存于胞内。

通过本部分化学氧化试验研究, 从理论上讲, 不论水中是否含有藻细胞, 臭氧对藻毒素的氧化分解能力比二氧化氯、氯要强, 是处理含藻水的理想氧化剂, 但其使用受到设备、成本的限制。二氧化氯会使胞内藻毒素较快释放, 但除藻效果比较好。氯的除藻能力比二氧化氯差, 使胞内藻毒素释放速度和去除藻毒素的能力也相对较小。

综上所述, 二氧化氯有相对较高的活性和氧化性, 有很好的除藻效果, 对藻毒素总量可以获得相对理想的去除效果。

6.2.3 二氧化氯氧化示范工程研究

(1) 示范工程基本情况

现场实验在济南玉清水厂进行, 供水能力为 40 万 m^3/d , 实际供水 23 万 m^3/d 。二氧化氯实验在玉清水厂 3#生产线进行, 和未实施改造的 1#和 2#生产线进行全工序的技术对比, 进一步确定用于生产规模试验的工艺参数。

玉清水厂工艺流程见图 6-5。主要工艺参数如下: 1) 混凝: 投加聚合氯化铝铁, 投加量为 5.9mg/L, 采用管道混合器混合; 2) 反应: 折板反应池; 3) 沉淀:

平流池,池长 120m,停留时间为 2h; 4) 过滤: V 型滤池, 滤速 8m/h, 气水反冲, 气冲强度 $55\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$, 水冲强度为 $11\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$; 5) 消毒: 氯消毒, 投加量 3.0mg/L 。

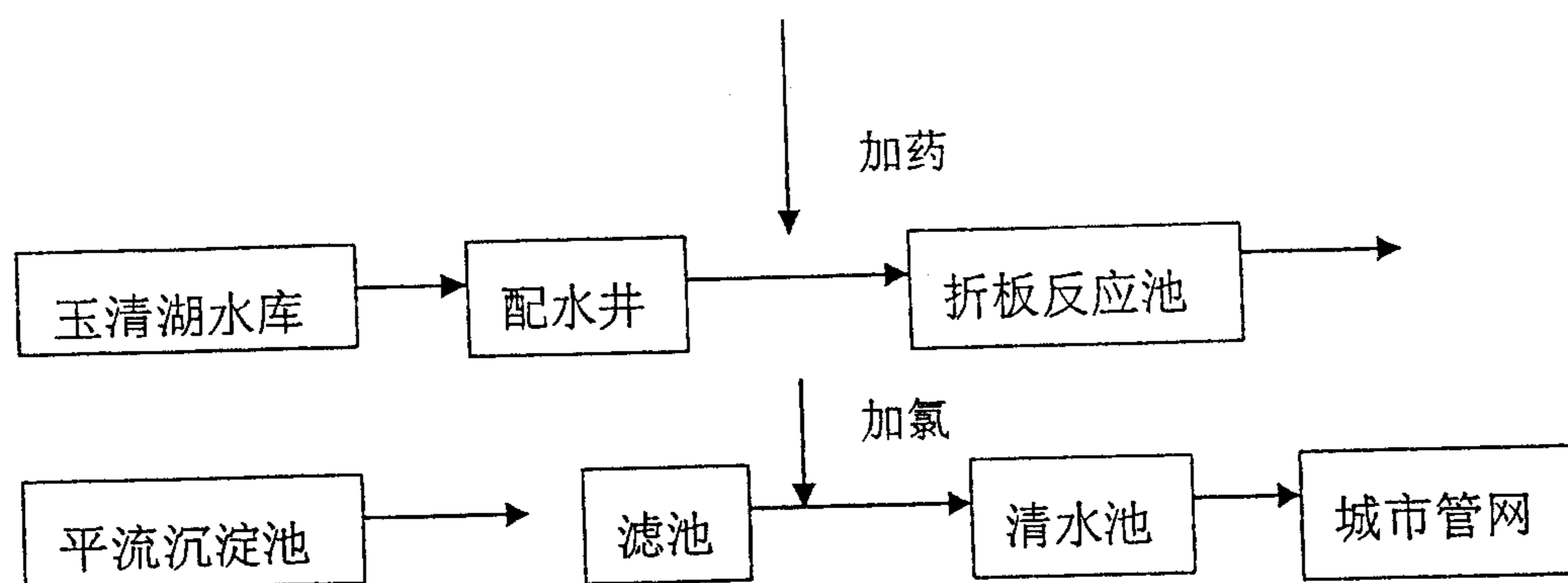


图 6-5 玉清水厂现行工艺流程简图

对比实验在玉清水厂 3#生产线中进行, 该生产线的生产能力为 $50000\text{m}^3/\text{d}$, 同时 1#、2#生产线满负荷并列运行。

在相同加药条件下, 配水井中间隔开, 投加二氧化氯, 使投加二氧化氯的水进入 3#线, 未投加二氧化氯的水进入 1#和 2#线, 两组不同工艺进行比较。

水厂选用聚合氯化铁铝作为混凝剂, 投加量为 5.9mg/L , 3#实验生产线二氧化氯的投加量分别为 0.5 、 1.0 、 1.5 和 3.0mg/L , 1#和 2#对照生产线采用原水厂工艺, 稳定运行一天后取样分析。实验时玉清水厂原水水质状况见表 6-3。

表 6-3 玉清水厂原水水质数据

水质指标	浊度 (NTU)	色度 (PCU)	COD_{Mn} (mg/L)	UV_{254} (cm^{-1})	叶绿素 a ($\mu\text{g/L}$)	胞外藻毒素 (EMC, $\mu\text{g/L}$)
含量	6.2	61	5.6	0.066	10.5	0.32

(2) 预氧化投加量的选择

改变二氧化氯预氧化投加量, 研究滤后水的藻量 (相对于原水) 的变化, 研究结果示于图 6-6。由图可以看出, 投加量太少, 除藻效果不好, 只有 75%, 投加量大于 1mg/L 之后, 除藻率接近 100%, 继续加大投加量会导致藻毒素大量释放。因此从除藻效果、控制藻毒素和节约成本三个方面出发, 将二氧化氯预氧化投加量选择为 1mg/L 。

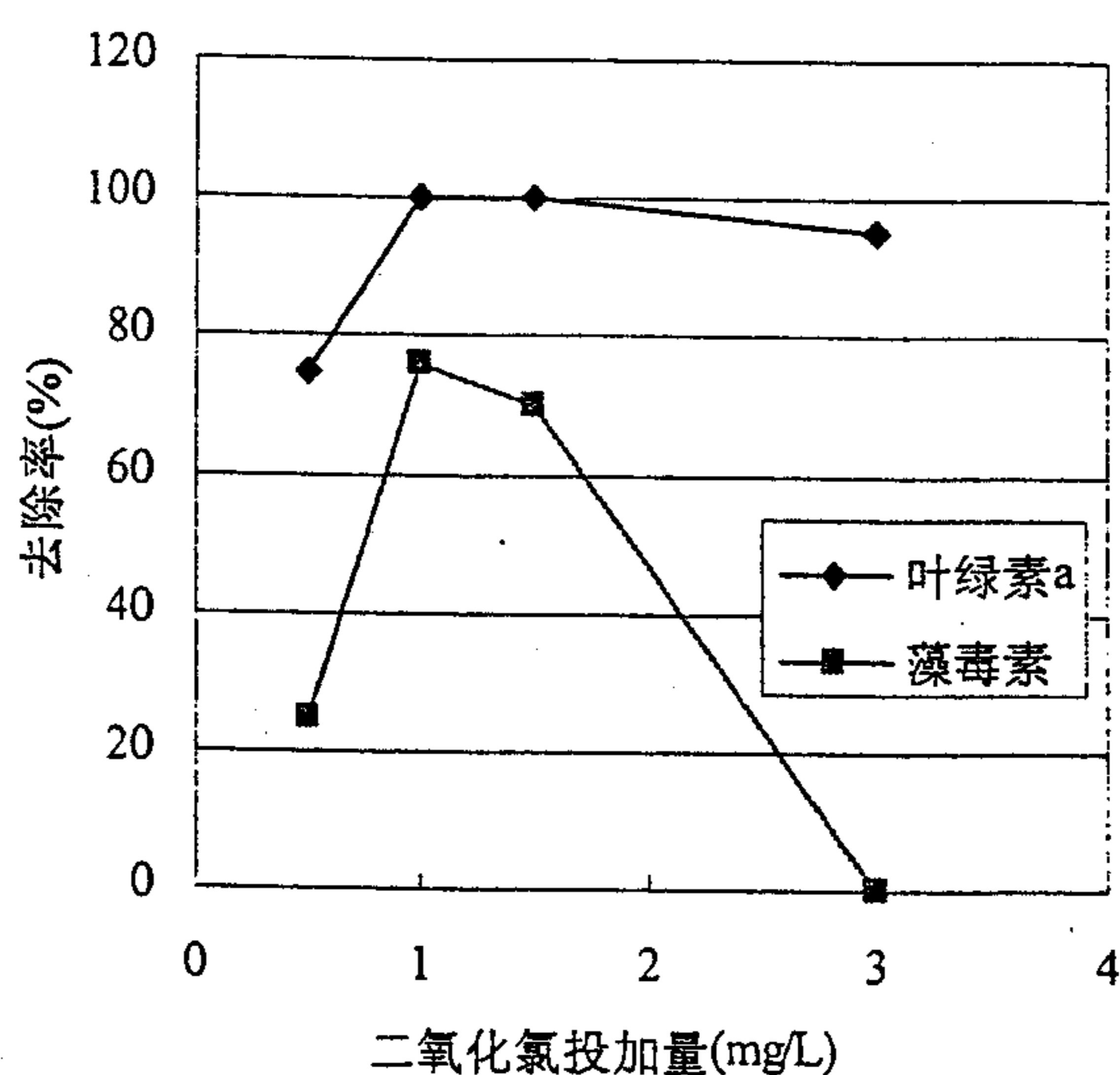


图 6-6 二氧化氯投加量的对叶绿素 a、藻毒素去除率的影响

(3) 二氧化氯预氧化工艺特性

3 号生产线（二氧化氯投量为 1mg/L）和 1、2 号生产线进行技术对比，分析预氧化工艺混凝、沉淀、过滤等三个工序对重点指标的去除规律，并和常规工艺进行对比，如表 6-4 所示。

表 6-4 两种处理工艺对水质的影响比较 (单位: $\mu\text{g/L}$)

项目	工艺	原水含量	反应后		沉淀后		过滤后	
			含量	去除率	含量	去除率	含量	去除率
叶绿素 a	常规工艺	9.8	3.4	65%	10.1	-3%	4.4	55%
	ClO_2 工艺		0.3	97%	1.0	90%	未检出	~100%
微囊藻毒素	常规工艺	0.46	0.26	43%	0.25	46%	0.28	39%
	ClO_2 工艺		0.15	67%	0.12	74%	0.11	76%
2-甲基异茨醇	常规工艺	4.16	4.21	-1%	4.54	-9%	5.06	-22%
	ClO_2 工艺		2.39	43%	未检出	~100%	未检出	~100%
土臭素	常规工艺	4.71	5.5	-17%	4.59	3%	6.43	-37%
	ClO_2 工艺		0.79	83%	未检出	~100%	未检出	~100%

1) 常规指标的去除

研究表明，二氧化氯预氧化工艺能够强化常规工艺的混凝效果，不仅使反应后的色度、浊度去除率提高，并最终使滤后色度和浊度去除率分别提高 29 和 7 个百分点，但并不能提高高锰酸盐指数的去除能力。

2) 藻类及其胞内污染物的去除

由表 6-4 可以看出:

投加 1mg/L 二氧化氯之后,各个工序对叶绿素 a 和胞外微囊藻毒素(EMC)去除能力都有显著提高,滤后藻类和微囊藻毒素均分别提高 45 和 37 个百分点。

无论是藻类,还是藻毒素,混凝工艺对去除率的贡献最大,这一规律在对常规工艺和二氧化氯预氧化工艺中均有体现,而且后者体现得更加明显。

常规工艺中,沉淀池出水叶绿素 a 含量比原水还要高,说明藻类在沉淀池(露天)中重新滋生。而采用二氧化氯预氧化工艺后,残余二氧化氯有效地抑制了藻类在沉淀池中再生长,因此尽管沉淀池出水叶绿素 a 仍略高于反应后出水,但却保持 90%的藻类去除率,大大减轻了滤池的处理压力。

在常规工艺中,由于藻类在沉淀池中再生长,滤池负担过重,对藻类的去除率只有 55%;藻类在滤池中积累,由于藻类细胞破坏或衰亡释放藻毒素,致使滤后胞外藻毒素增加。而采用二氧化氯预氧化强化处理工艺后,一方面二氧化氯有效抑制了藻类在沉淀池中再生,减轻了滤池负担;另外残余二氧化氯仍然对积累在滤池中的藻类和藻毒素继续保持氧化作用,从而解决了滤后藻毒素升高问题。

传统工艺对土臭素和 2-甲基异茨醇基本上没有任何去除效果,相反由于胞内致嗅物质的释放,滤后含量增加,出现了与微囊藻毒素同样的“滤池积累”问题。而二氧化氯工艺则显示出对致嗅物质强烈的去除效果,在混凝阶段即可去掉大部分的致嗅物质,沉淀和滤后出水土臭素和 2-甲基异茨醇已被全部去除。

(4) 二氧化氯消毒工艺特性

其它实验条件不变,只是在 3#号线滤后投加二氧化氯消毒,而对比组(1#和 2#线)仍采用传统液氯消毒。二氧化氯滤后投加量分别为 0.8、0.6 和 0.4mg/L,每种投加量运行两天,计测定结果的平均值。考察指标分为生物学指标、消毒副产物两部分。

研究发现:在二氧化氯预氧化投加量为 1mg/L 的前提下,滤后二氧化氯投加量不同,所表现出来的消毒特征略有不同,但是 0.4~0.6mg/L 可以满足消毒的需要。

1) 随着投加量的降低,出厂水的余二氧化氯也逐渐降低,0.4mg/L 的投加量会使出厂水中余二氧化氯不低于 0.1mg/L。

2) 在本文设定的投加范围内,细菌指标均能合格,大肠杆菌则未检出。

3) 二氧化氯会产生亚氯酸盐副产物, 0.6mg/L 的投加量会产生 0.4mg/L 的亚氯酸盐; 另外, 滤后投加二氧化氯仍然能够检出卤乙酸类消毒副产物, 但产生量较低不超过 10 μ g/L, 卤乙酸均远远低于国家卫生部生活饮用水卫生规范 (60 μ g/L)。

(5) 生产规模的现场试验

在规模为 23 万 m³/d 的济南玉清水厂稳定运行一周, 并沿市内管线跟踪调查, 相关指标的平均测定值示于表 6-5 中, 表中水质数据是在示范工程稳定运行一周之后的测定值。

表 6-5 济南玉清水厂二氧化氯强化处理后水质报告 (稳定运行一周之后)

序号	项目	原水	出厂水	管网末梢	国家水质标准
1	浊度 (NTU)	5.86	0.74	0.94	1
2	色度 (PCU)	58	0	4	15
3	pH	8.48	8.10	8.1	6.5-8.5
4	总碱度 (mg/L)	9.5	5.1	4.5	/
5	溶解性总固体 (mg/L)	448	496	502	1000
6	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.066	0.047	0.046	/
7	高锰酸盐指数 (mg/L)	5.4	2.98	2.68	3.0
8	叶绿素 a (μ g/L)	13.6	0	0	/
9	藻类总数($\times 10^7$ 个/L)	13	1	3	/
10	总有机碳 (mg/L)	8.5	8.8	8.4	无变化
11	藻毒素 (TMC, μ g/L)	0.78	0.12	0.05	1
12	三氯甲烷 (μ g/L)	/		0	60
13	四氯化碳 (μ g/L)	/		0	2
14	一氯乙酸 (μ g/L)	/	1.0	4.5	/
15	二氯乙酸 (μ g/L)	/	0.3	1.1	50
16	三氯乙酸 (μ g/L)	/	6.9	0	100
17	土臭素 (μ g/L)	1.57	0	0	0.01
18	2-甲基异茨醇 (μ g/L)	4.78	0	0	0.01
19	细菌 (个/mL)	20	0	0	100
20	大肠杆菌 (个/L)	150	0	0	0

注: *末梢点设在济南市和平东路

表 6-5 数据可以看出, 二氧化氯强化处理工艺出水水质符合国家相关标准,

尤其在除藻、去味和抑制副产物方面。另外对现场试验实施之后的玉清水厂出水水质进行跟踪调查,发现二氧化氯可以在管网中稳定存在,并保持持续灭菌效果,且管网末梢点的水质符合国家卫生部生活饮用水卫生规范。

6.3 高锰酸钾-粉末活性炭

国内外学者在高锰酸钾的强化混凝、强化过滤、协同去除水中微量有机物方面做了大量的研究工作,研究表明,高锰酸钾能够强化混凝、降浊除色,在去除臭味方面也有较好的效果。

活性炭吸附也是国外研究最多的去除藻毒素工艺之一,给水处理中常用的活性炭为颗粒活性炭(GAC)和粉末活性炭(PAC)。活性炭的吸附性能是影响藻毒素去除效果的重要因素,微囊藻毒素的分子量为994,能被活性炭中的微孔吸附,吸附容量为220~280 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 碳。影响活性炭吸附藻毒素的另一个因素是溶解性有机物(DOC),原水DOC中的某些组分对活性炭的竞争性吸附,使藻毒素的初始吸附速率显著减小,对藻毒素的最大吸附量也明显减少,减少量与炭的种类有关。在国外相关研究的Freundlich吸附等温线实验中,当藻毒素初始浓度为1~10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时,未使用过的新炭吸附含DOC的原水中藻毒素的吸附常数 K_f 约为吸附不含DOC的原水中藻毒素 K_f 的25%, $1/n$ 约为50%。

高锰酸钾和粉末活性炭的联用要根据不同水质情况来确定投加方案和投加量,并应根据处理后藻类、藻毒素、致嗅物质的浓度进行调整。

6.3.1 实验材料

采用的高锰酸钾为国家一级,含量99.3%,购于济南斯普润化工有限公司,粉末活性炭为河北遵化活性炭厂生产的FJS型环保湿式粉末活性炭,该粉末炭的主要技术指标如表6-6所示。

表6-6 FJS环保湿式粉末活性炭主要技术指标

干燥减量 (%)	ASTM 粒度 (目)	碘值 (mg/g)	亚甲兰值 (mg/g)	pH 值
40±2	过 100≥99%, 过 200 ≥95%, 过 325≥60%	900	150	6-11

湿式粉末活性炭在水厂应用较为简便、高效、环保,和普通干炭不同,两种粉末炭使用技术的比较列于表 6-7 中。

表 6-7 湿式粉末活性炭和普通干炭对比

	湿炭		干炭	
投加设备	简易, 动力消耗低, 可在加药车间操作	搅拌池	复杂, 动力消耗高(需动力除尘), 需另建投加车间	破袋机
		定量泵(或其它方法计量即可)		除尘设备
投加损耗		无		包装清除
操作环境		良好		搅拌池
使用效率		高、迅速		定量泵
安全性能		无任何危险		5%-10%
贮存		阴凉、干燥		恶劣
				易爆、易燃、易导电
				通风、排气、电源开关水密封

该粉状活性炭选用优质煤为原料, 经 650℃ 条件下炭化, 再经 850-980℃ 高温下, 以 1050-1100℃ 过热水蒸汽和二氧化碳气活化制成的活性炭, 严格控制磨粉细度, 再通过特殊的加湿处理, 制成的环保湿式粉状活性炭。环保湿式粉状活性炭具有投加方便、污染少损耗低、溶解迅速、吸附速度快、效率高等特点, 改善了操作环境, 提高了使用效率。可在一定程度上解决了水厂投加干粉炭的粉尘污染问题, 同时也避免了干粉炭易爆、易燃、易导电的危险性。

6.3.2 高锰酸钾和粉末活性炭除藻效能

在实验室中分别进行高锰酸钾、粉末活性炭的投加试验, 水样为玉清水库原水, 水质指标参照表 6-3。实验是在混凝搅拌仪上进行, 其中高锰酸钾的投加范围在 0~1.6 mg/L, 湿式粉末活性炭的投加范围在 0~25 mg/L, 混凝剂选择聚合氯化铝铁, 投量为 4 mg/L (以铝计), 研究结果见图 6-7 和 6-8。

混凝条件为在混凝剂投加前 3 min 投加高锰酸钾或湿式粉末活性炭, 而后投加聚合氯化铝铁作为混凝剂, 投加量为 4mg/L(铝计)。混凝搅拌仪快转 1 min, 转速为 300 r/min, 而后慢转 5 min, 转速为 90 r/min, 静置沉淀 120 min。

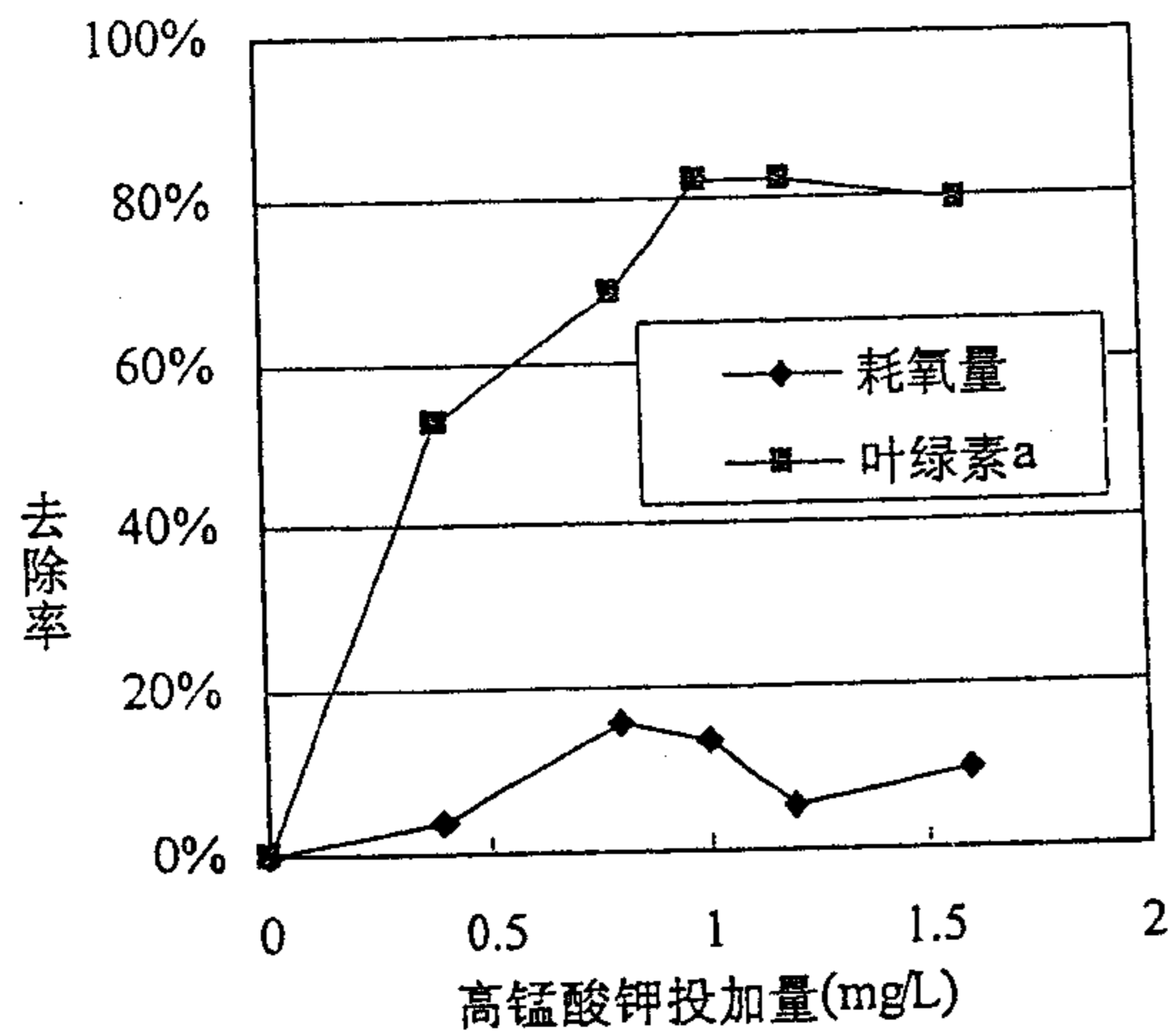


图 6-7 高锰酸钾投加量对水质的影响

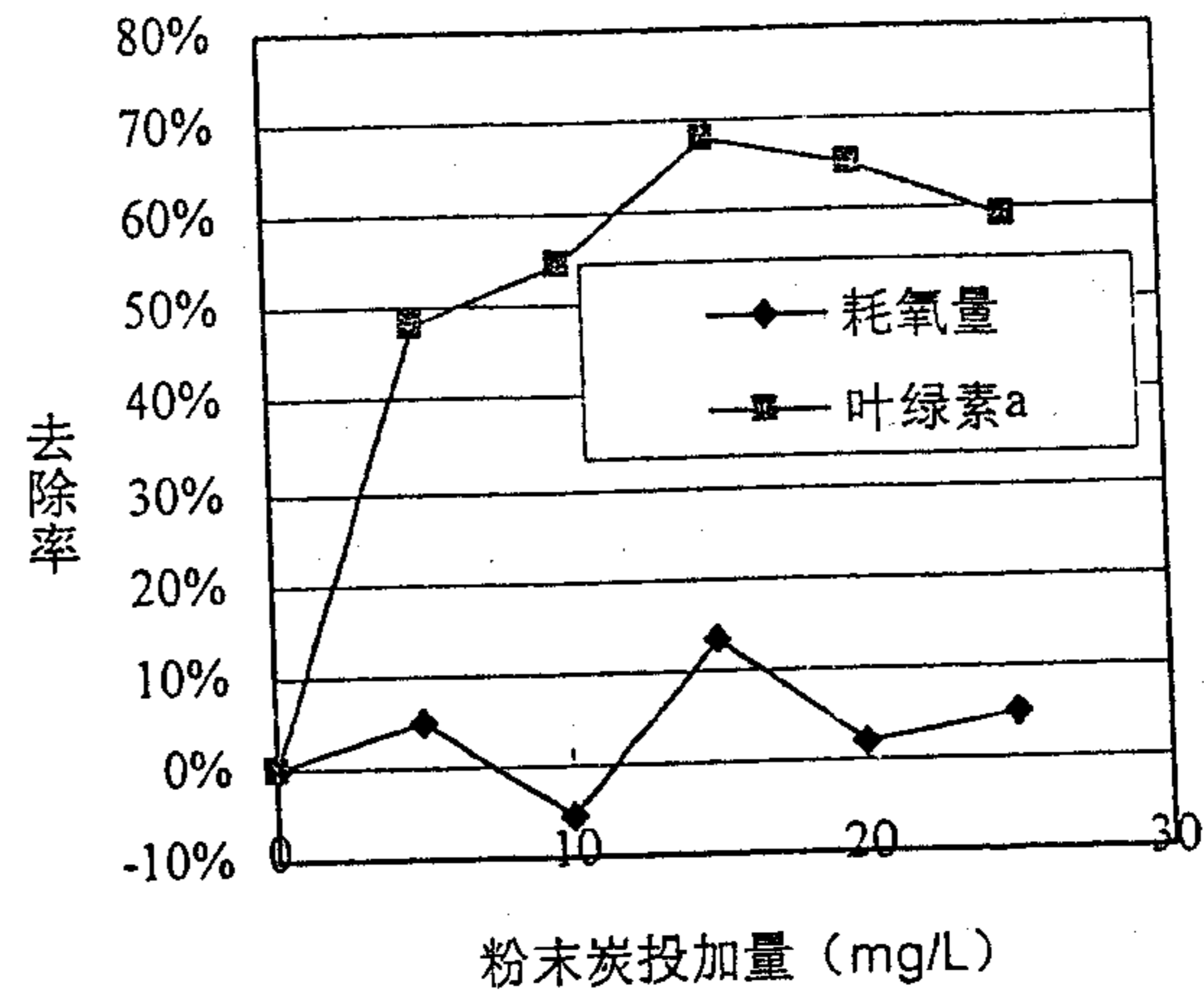


图 6-8 粉末活性炭投加量对水质的影响

高锰酸钾的氧化还原电位较高,能够使藻类失活,部分有机物得到氧化,因而能够改善混凝效果。粉末活性炭能够吸附有机物和藻类,压缩双电层,从而也能促进胶体脱稳。

根据上述结果,高能酸钾和粉末活性炭均具有很好的除藻能力,最大去除率分别为 82%和 68%,但对有机物的去除效果不佳。综合比较对藻类去除效果,本研究选择高锰酸钾的投加量为 0.8~1.0mg/L,湿式粉末活性炭地投加量为 15~20mg/L (干炭含量为 6~8mg/L)。

6.3.3 粉末活性炭的除藻毒素效能

研究试验用水为潍坊峡山水库蓝藻水华时水库原水,水质波动范围见表 6-8。实验研究时采用湿式粉末活性炭,微囊藻毒素、UV₂₅₄ 和高锰酸盐指数的粉末活性炭吸附试验结果参见图 6-9。

表 6-8 峡山水库蓝藻水华时水质状况

水质指标	NH ₃ -N (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	COD _{Mn} (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	浊度 (NTU)	胞外藻毒素 (EMC, μg/L)
含量	0.31-0.45	0.07-0.11	9.5-12.0	0.073-0.085	3.25-6.30	0.36-0.60

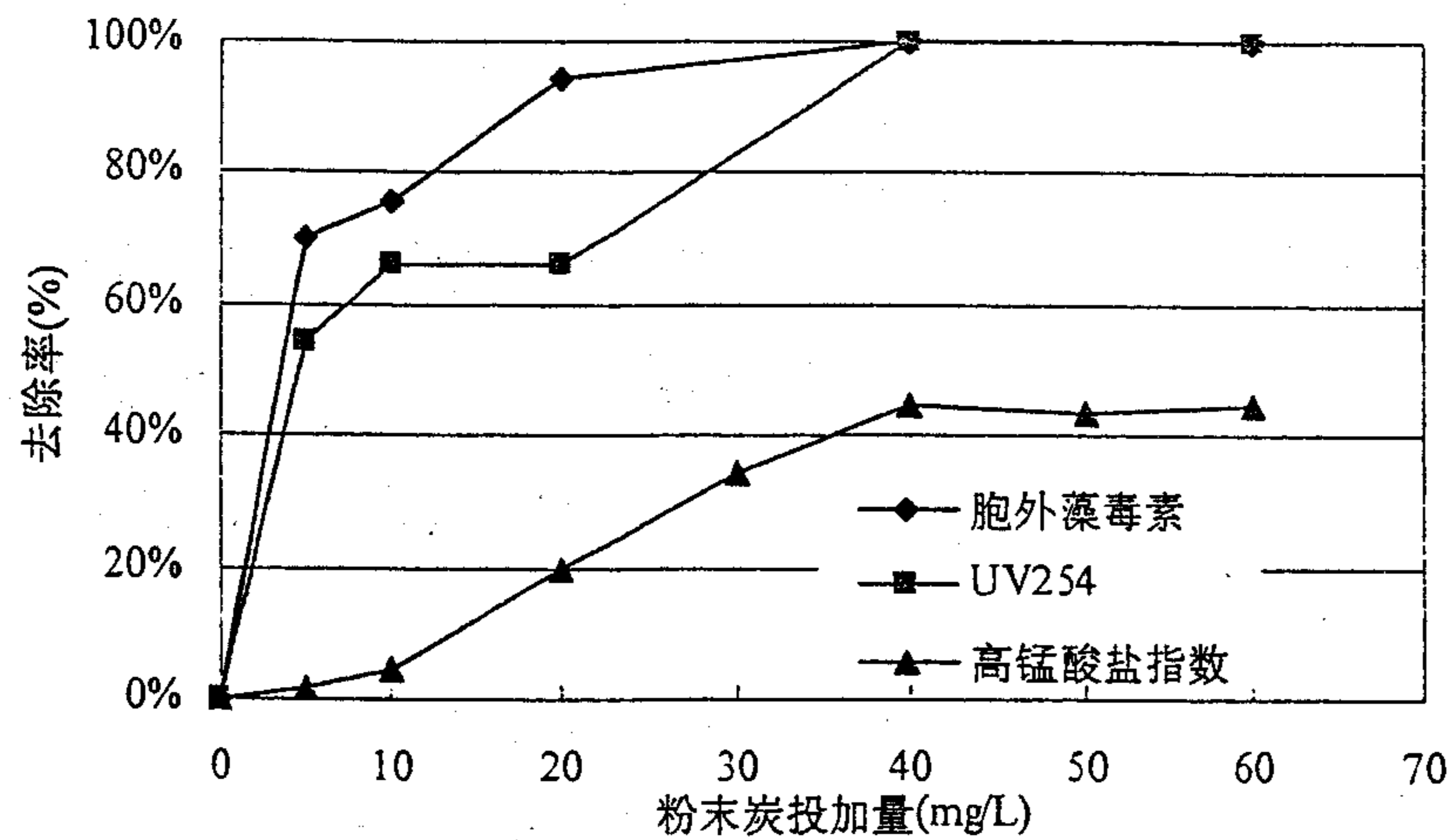


图 6-9 粉末活性炭投加量对水质的影响

由图 6-9 可知:

1、活性炭对胞外藻毒素 (EMC) 和 UV₂₅₄ 均有很好的吸附效果, 活性炭投加量增加至 40mg/L 时, 水样中已测不出 EMC 和 UV₂₅₄ 了。

2、受污染水库水中 EMC、UV₂₅₄ 和高锰酸盐指数共存, 对粉末活性炭形成竞争吸附, EMC 和 UV₂₅₄ 被优先吸附, 但对高锰酸盐指数的吸附有一定的限度, 这是由于活性炭的孔径结构比较适合于微囊藻毒素和带苯环化合物的分子尺寸, 而高锰酸盐指数所体现的有机物分子量范围比较宽广, 部分有机物可能不被活性炭吸附或吸附能力有限。

6.3.4 高锰酸钾-粉末活性炭强化常规处理的现场试验研究

关于高锰酸钾、粉末活性炭的技术研究及应用方面的研究报道很多, 基本认同了二者在处理微污染饮用水方面的作用, 而且由于二者能够发生化学反应, 不能同时投加。为验证试验结果, 在玉清引黄供水系统进行了为期一周的现场试验, 水厂工艺流程和运行参数见 6.2 节, 由于水库距离水厂 5.5 km, 因此选择在水库出水口投加高锰酸钾 (投加量为 0.8mg/L), 在水厂投加湿式粉末活性炭 (投加量为 10mg/L), 与混凝剂同时投加。

经过前后近三个多月的对比试验, 发现在藻类高发时, 高锰酸钾-湿式粉末活性炭强化处理工艺是解决应急除藻的首选工艺, 以下是这方面研究的主要结果汇总。

(1) 现场感官指标的变化

对比发现，常规氯预氧化能够强化混凝，在沉淀池内能形成较大矾花，矾花呈絮状，但沉淀较慢，沉淀出水进入滤池之后，滤池（封闭式构筑物）内有明显嗅味，嗅味强度为4级。

高锰酸钾-湿式粉末活性炭预处理之后，从混凝效果上有明显的改善，矾花大，呈絮状，沉速较快。滤池内基本上没有气味，嗅味强度为零。

(2) 关键指标的去除比较

玉清水厂稳定运行后，部分关键指标去除率对比见图 6-10，水厂示范工程运行后的水质检测情况见表 6-9。

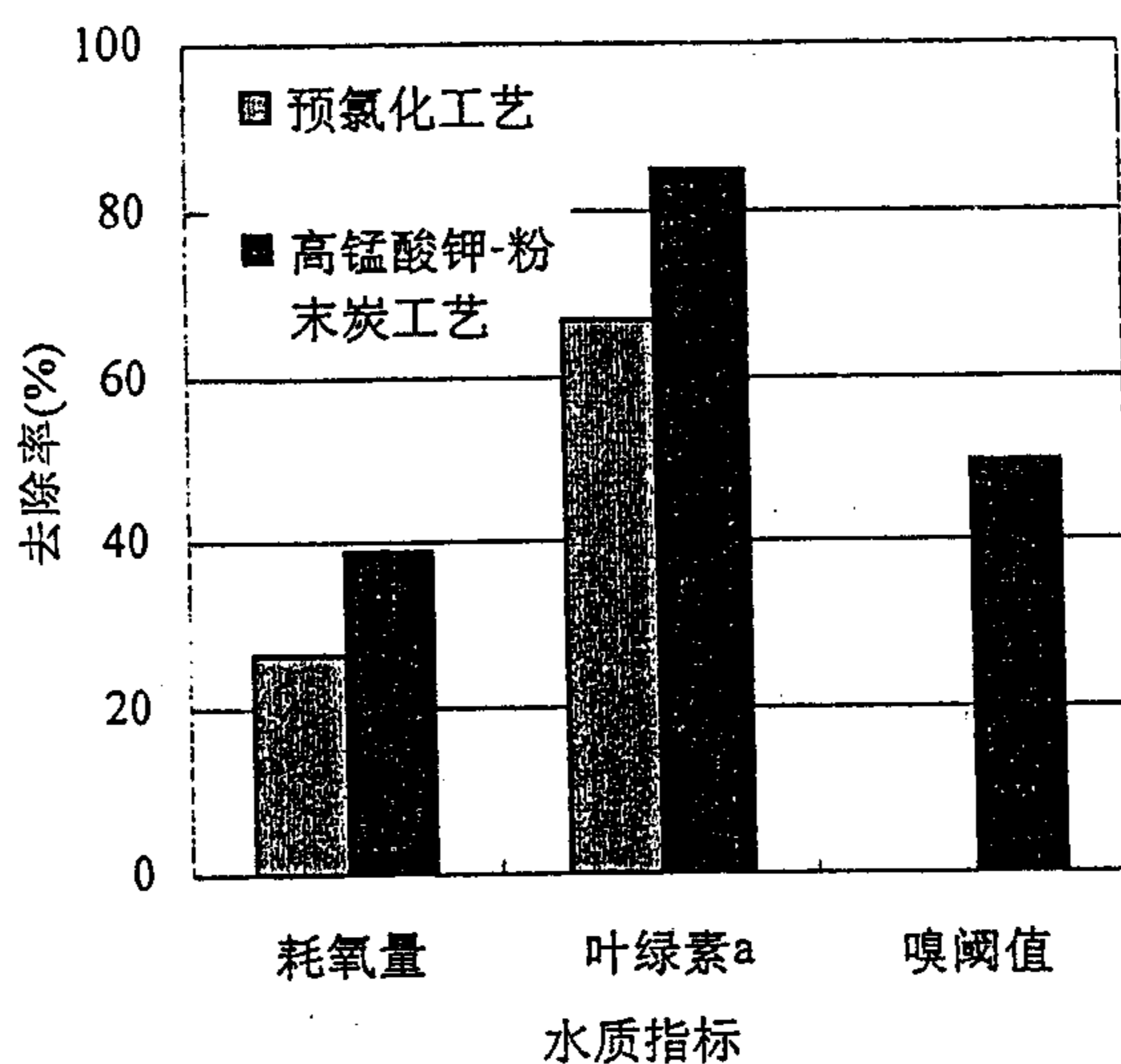


图 6-10 关键指标的去除率比较

图 6-10 显示，高锰酸钾-湿式粉末炭预处理工艺对耗氧量、叶绿素 a 和嗅阈值三个关键指标的去除强化预氯化工艺。

表 6-9 济南玉清水厂高锰酸钾-湿式粉末活性炭工艺处理后水质报告（平均值）

序号	项目	原水	出厂水	国家水质标准*
1	浊度 (NTU)	5.86	0.54	1
2	色度 (PCU)	58	0	15
3	pH	8.48	8.10	6.5-8.5
4	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.066	0.047	/
5	耗氧量 (mg/L)	5.4	2.56	3.0
6	叶绿素 a (μg/L)	13.6	0	/
7	微囊藻毒素 (μg/L)	0.14	0.10	1
8	三氯甲烷 (μg/L)	/		60

9	四氯化碳 ($\mu\text{g/L}$)	/		2
10	一氯乙酸 ($\mu\text{g/L}$)	/	1.0	/
11	二氯乙酸 ($\mu\text{g/L}$)	/	0.3	50
12	三氯乙酸 ($\mu\text{g/L}$)	/	6.9	100
13	土臭素 ($\mu\text{g/L}$)	1.57	0	0.01
14	2-甲基异茨醇 ($\mu\text{g/L}$)	4.78	0	0.01

6.4 气浮-粉末活性炭预处理工艺的现场试验

山东潍坊眉村水厂采用当地峡山水库水作为原水,该水库富营养化严重,近年来每年都有不同程度的蓝藻水华现象发生。为改善水厂出水水质,2001年粉末活性炭工艺投入使用,2003年新建的气浮池也投入运行,气浮、粉末活性炭联用对提高该市饮用水质量起到重要作用。

6.4.1 眉村水厂常规工艺运行特征

眉村净水厂设计供水能力 $100,000\text{m}^3/\text{d}$,水源取自山东省最大的地表水库——峡山水库,取水厂设在水库库边,原水预加液氯氧化后经管道输送到40多公里左右的眉村净水厂进行加药、沉淀、过滤、加氯等常规处理,然后进入城市供水管网。

近年来峡水水库蓄水量不足 $3 \times 10^8 \text{m}^3$,平均水深3~4m,外源性加上内源性氮磷物质,致使水库富营养化程度越来越严重,溶解氧、高锰酸盐指数(COD_{Mn})、化学需要量(COD_{Cr})等个别指标已超过国家地表水的III类水质标准。尤其藻类过度繁殖,铜绿微囊藻(被公认能够产生微囊藻毒素)已经成为优势藻,蓝藻水华现象时有发生,并对眉村水厂现行工艺形成了冲击,制水成本增加,饮用水有明显的异味,当地居民对饮用水的投诉不断增加,《技术指导手册》在现场对水厂现行常规工艺处理高藻水的水质净化能力进行系统研究,从深层次剖析了各工序处理藻类和微囊藻毒素的主要技术缺陷。

眉村水厂工艺流程图见图6-11。该水厂基本工艺采用“网格反应—平流沉淀池—滤池”,混合部分采用管式微涡初级混凝设备,设备外观为圆管形, $4 \times \phi 1\text{m}$,安装在反应池进水口前8m处;反应部分将沉淀池分成两个反应流程,采用小孔眼网格絮凝反应设备;沉淀部分采用网格平流沉淀技术,改善絮凝效果,增加反应时间。

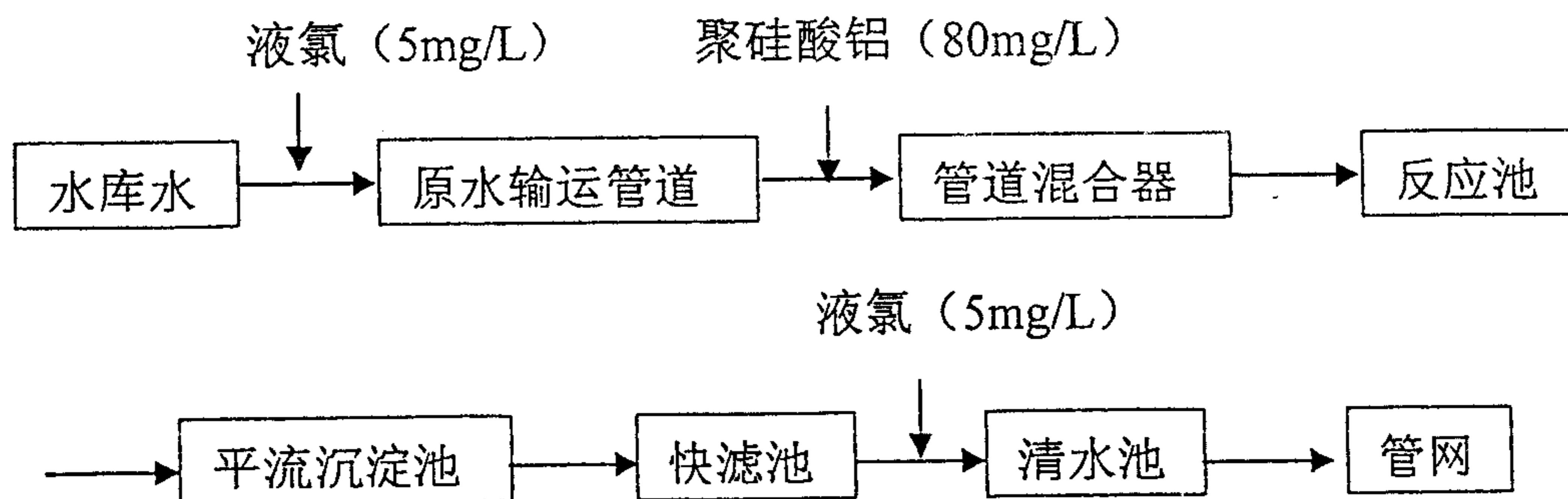


图 6-11 眉村水厂工艺流程简图

分别取水库水、眉村进厂水、沉淀后水、滤后水和出厂水，检测项目为藻量、微囊藻毒素、高锰酸盐指数、色度、浊度。另外，实验研究时峡山水库水质不稳定，其变化范围参见表 6-9。

眉村水厂各工序出水水质数据的统计结果（5 次测定平均值）见表 6-10。

表 6-10 眉村水厂各工序出水水质变化规律

	浊度 (NTU)	色度 (PCU)	高锰酸盐指 数 (mg/l)	藻量 (10^4 个/L)	微囊藻毒素 ($\mu\text{g/L}$)
峡山原水	15.1	30	6.7	712	0.732
眉村进水	8.66	10	5.4	1721	0.423
眉村沉后	6.24	10	5.3	481	0.450
眉村滤后	3.87	5	4.3	553	0.616
眉村出厂	3.20	5	3.4	256	0.315

由表 6-10 可以看出，该水厂常规工艺对高藻水水质净化能力有限，眉村水厂现有工艺不能解决蓝藻水华水库水中的藻类及藻毒素污染问题：

1) 蓝藻水华水库水经眉村水厂常规工艺处理之后，浊度、高锰酸盐指数等常规指标均不合格。原水高锰酸盐指数高达 6.7mg/L ，藻量高达 $7.12 \times 10^6/\text{L}$ ，大量的藻类和有机物覆盖在颗粒物表面，影响了混凝效果，致使浊度和有机物超出国家卫生部生活饮用水卫生规范标准限值。

2) 峡山水库水在预氯化之后，经 40Km 的原水输运管道进入眉村水厂，水质变好，浊度去除 43%，色度去除 67%，但藻量增加了近 1.4 倍，这是由于原水输运管道的长期服役，藻类在管道壁上大量积累，并在液氯的作用下向水中释放而致；另外微生物在管壁上长期集结，形成生物膜，能够降解部分有机物和微囊

藻毒素,因而分别获得 19%的高锰酸盐去除率和 42%的藻量去除率。

3) 砂滤池对蓝藻水华水库水中藻类和藻毒素没有任何去除作用,相反滤后升高,其中藻类增加 15%,藻毒素增加 38%,说明滤池已丧失了对藻类、藻毒素的去除能力,而且藻类在滤层中积累,并释放藻毒素,使滤后藻毒素反而增加。

4) 加氯消毒之后,藻毒素含量降低了 49%,说明氯化消毒会氧化降解藻毒素,但消毒后藻毒素含量的绝对值仍然较高。

5) 藻类经混凝沉淀后去除 72%,过滤后藻量增加,加氯消毒后去除 85%,但出厂水中仍含有 2.56×10^6 个/L。穿透滤池的这些藻类及其代谢产物、有机物与液氯发生反应,造成出厂水有异味,另外也增加了消毒副产物的产生机会。

6.4.2 气浮-粉末活性炭预处理技术现场示范运行研究

(1) 气浮池工艺

水厂气浮池占地 1800 平方米,设计能力为 10 万吨/日,共两组,每组分两格,单格尺寸为 12.5×25 米,池深 4.5 米。主要设备为回流水泵 4 台,空压机 2 台,溶气罐 4 个,储气罐 1 个,刮渣机 4 台,溶气释放器 104 个,出水调节电动蝶阀 4 台。

运行方式为:回流水泵出水(0.4 MPa)与空压机(储气罐)压缩空气(0.4~0.5 MPa)在溶气罐混合,产生溶气水,通过溶气释放器与加药混合后的原水混合,大量微气泡粘附于杂质颗粒上,靠浮力使其上升至水面而使固体、液体分离。分离出的杂质浮在水面上,通过刮渣机将渣层刮除。清水通过池底穿孔集水管汇集到清水区。

气浮池与清水区采用穿孔集水管连接,高度为距池底 80 cm。溶气罐压力不低于 0.4 MPa。回流比控制在 10%-20%之间,一般为 15%。

(2) 粉末活性炭工艺

活性炭系统设计能力为日处理水量 10 万吨,系统包括:储料库一个,30 吨炭浆池 2 个,搅拌机 4 台,除尘器 2 台,螺杆泵 2 台,工作水泵 2 台,高强扩散器 2 个及变频控制装置。

该系统的加注点选在原沉淀池反应池的进水口,投加量根据原水水质情况和气浮池出水水质状况,控制在 5-20mg/L。粉末活性炭采用 160-200 目果壳质粉末活性炭,在反应池进水口采用强制扩散手段,以利粉末活性炭充分发挥吸附作用。

6.4.3 气浮-粉末活性炭强化常规工艺运行效果

参考以上各工艺运行条件,按如图 6-12 所示处理工艺运行,自 2003 年 6 月投入以来,运行效果显著,对藻、藻毒素和臭味物质去除能力大为提高,水质明显改善。

气浮-粉末活性炭-常规工艺稳定运行后,跟踪采样分析,各工序出水中主要污染指标的变化参见表 6-11。

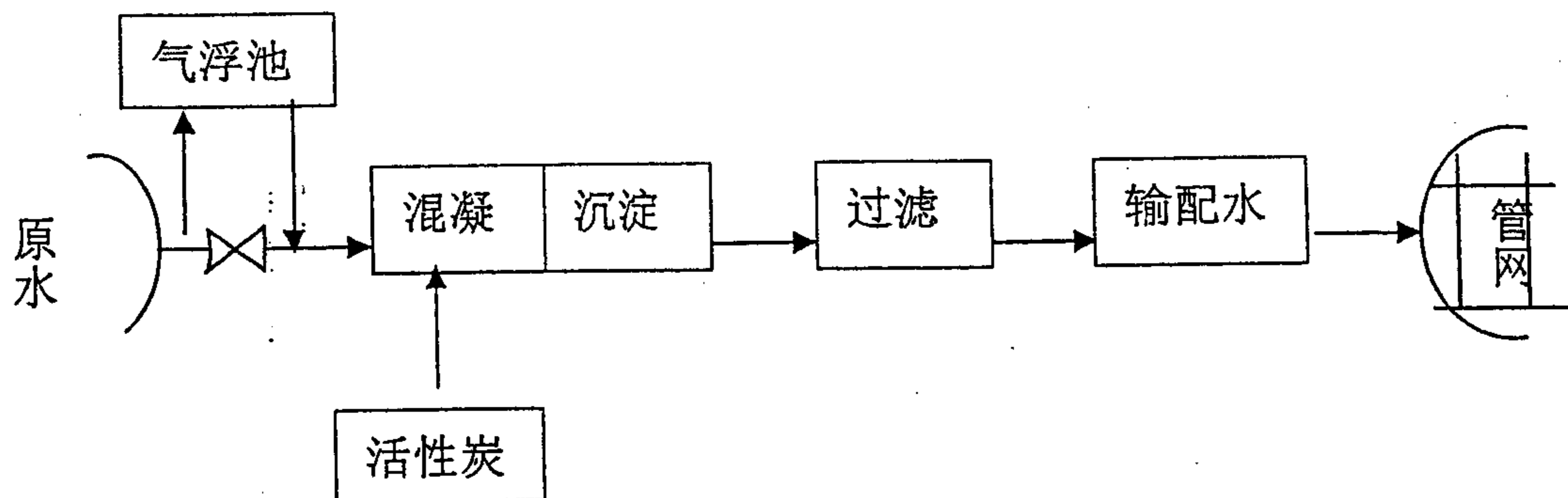


图 6-12 气浮-粉末活性炭-常规工艺流程图

表 6-11 气浮-粉末活性炭-常规工艺在眉村水厂各工序出水中水质指标的变化

	浊度 (NTU)	色度 (PCU)	耗氧量 (mg/L)	叶绿素 ($\mu\text{g/L}$)	藻毒素($\mu\text{g/L}$)		
					胞外	胞内	总量
水源水	13.3	158	6.3	25.7	0.26	2.2	2.46
气浮后	9.5	109	6.0	5.1	0.23	0.4	0.63
粉末炭吸附	5.7	68	5.4	1.1	0.26	0.3	0.56
沉淀后	3.7	18	3.9	0	0.16	0.1	0.26
砂滤后	2.9	20	3.1	0	0.17	0.2	0.37
消毒后	0.9	0	2.6	0	0.08	0.1	0.09

气浮-粉末活性炭-常规工艺各工序出水中藻毒素的变化规律示于图 6-13,与常规工艺对部分污染物的去除率比较示于图 6-14。

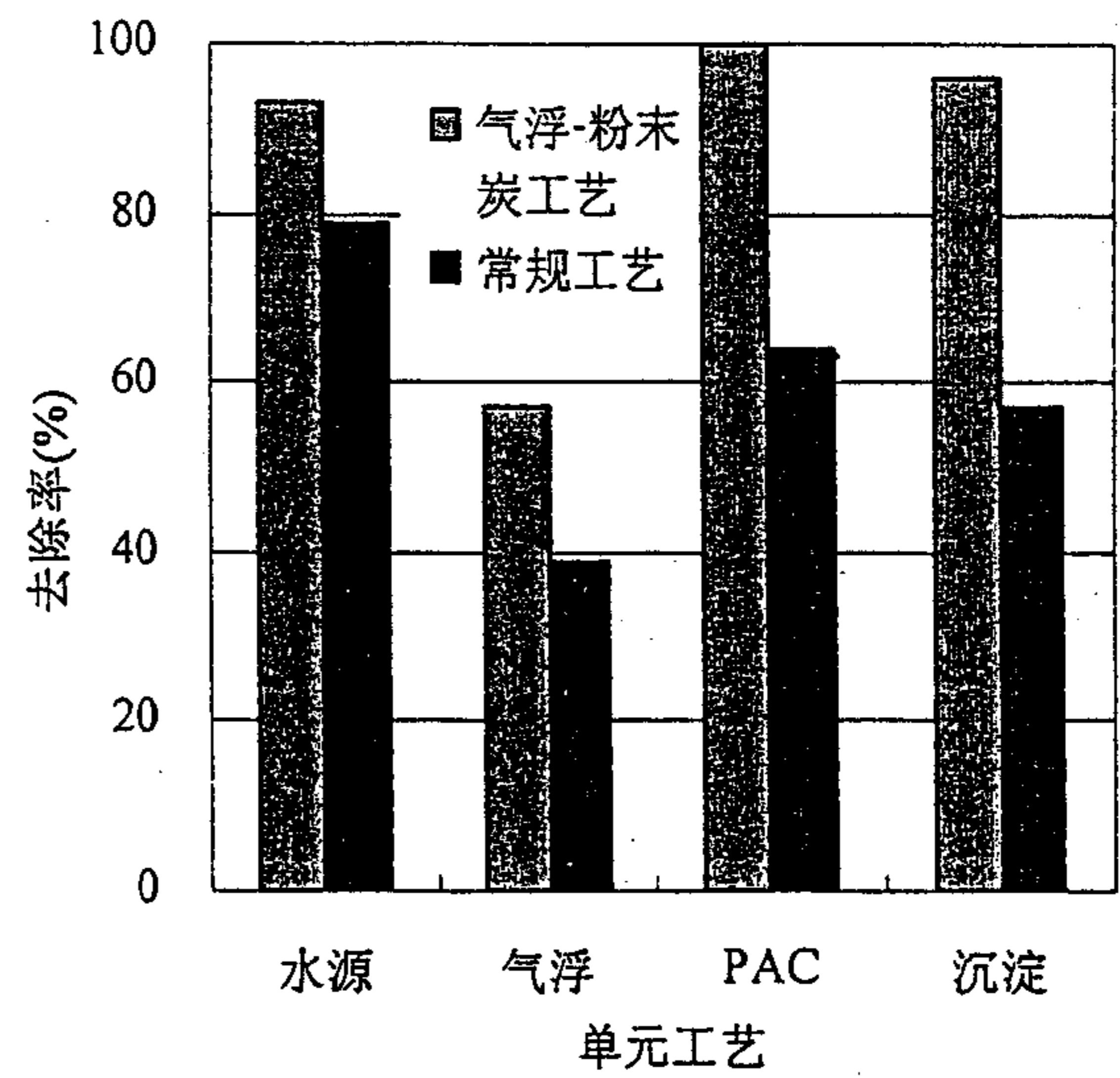
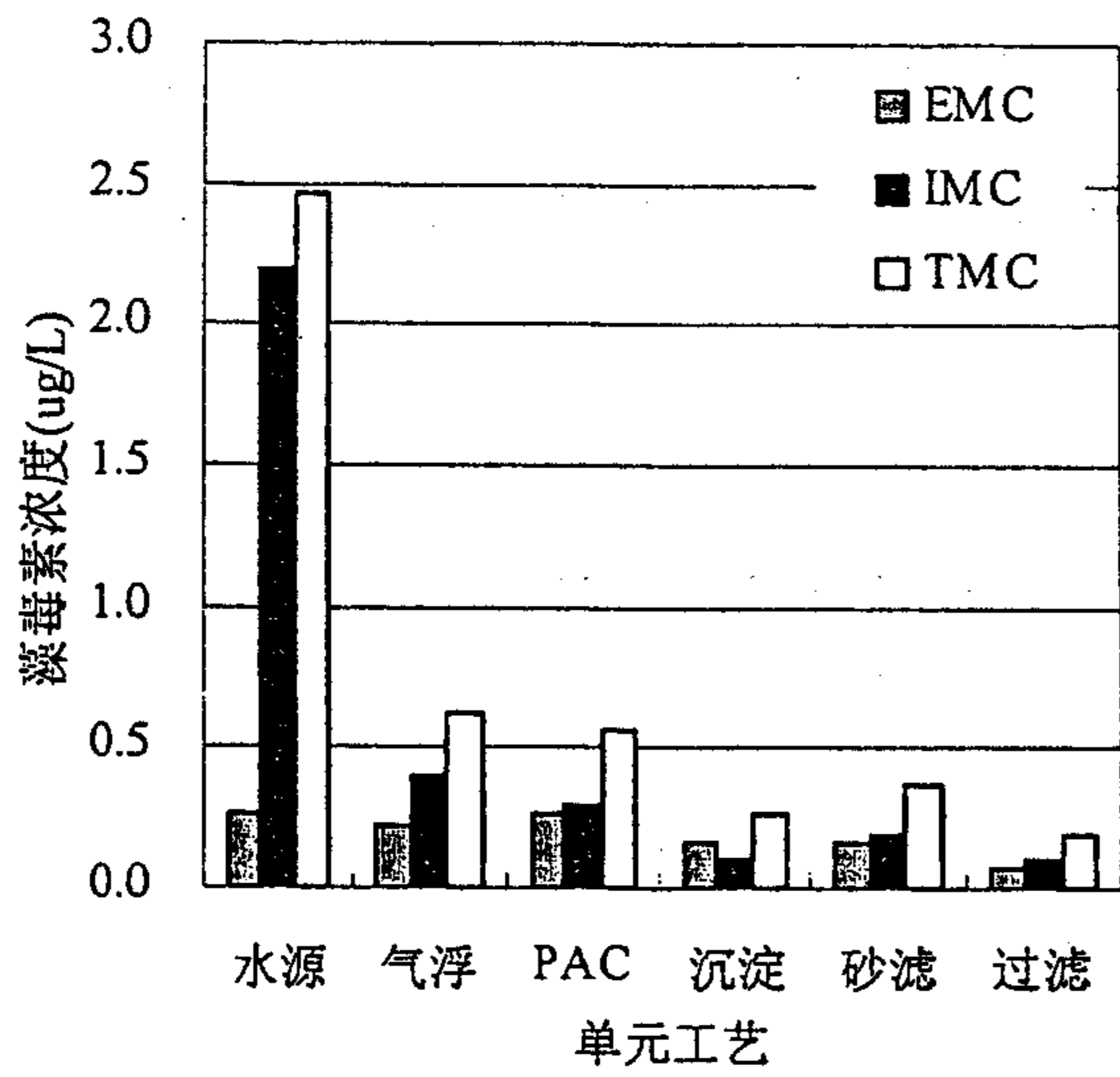


图 6-13 试验工艺藻毒素变化曲线

图 6-14 试验工艺与常规工艺对水质的影响比较

由以上数据可知,气浮通过有效除藻而较好地去除了胞内藻毒素,投加粉末活性炭又较好地吸附了胞外藻毒素,从而使藻毒素总量去除达到95%以上。同时,气浮-粉末活性炭-沉淀-过滤工艺在含藻水中污染物的去除上明显优于常规工艺。

附录1 饮用水水质标准的污染物项目和推荐应急处理技术汇总表

项目	序号	水质标准【注1】				备选处 理技术	可行性评价 试验结果	推荐应急净水工艺条件和参数			应急处 理结果
		生活饮用水卫 生标准(mg/L)	城市供水水质 标准(mg/L)	生活饮用水卫 生规范(mg/L)	地表水环境质 量标准 III 类水 体(mg/L)			反应条件【注2】	药剂基准投加量 (mg/L)【注3】	最大应对超标 倍数【注4】	
感官和有机综合指标	1	INTU(特殊情况≤3)	INTU(特殊情况≤3)	INTU(特殊情况≤5)	INTU(特殊情况≤5)	非应急项目	—	—	—	—	—
	2	15度	15度	15度	15度						
	3		无异嗅异味	无异嗅异味	无异嗅异味						
	4	不得含有	不得含有	不得含有	不得含有						
	5	6.5-8.5	6.5-8.5	6.5-8.5	6.5-8.5						
	6				人为造成变化应小于一定值						
	7				5						
	8	1000	1000	1000	1000						
	9	450	450	450	450						
	10	3(特殊情况≤5)	3(特殊情况≤5)	3(特殊情况≤5)	3(特殊情况≤5)						
	11	5	无异变化								
	12				20						
	13				4						
金属	13					可行	pH>8.5	FeCl ₃ >5	见备注	显著	
	14					可行	中性 pH	S ²⁻ >2	见备注	显著	

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

项目	序号	水质标准【注1】				备选处 理技术	可行性评价 试验结果	推荐应急净水工艺条件和参数			应急处 理结果
		生活饮用水卫 生标准(mg/L)	城市供水水质 标准(mg/L)	生活饮用水卫 生规范(mg/L)	地表水环境质 量标准 III 类水 体(mg/L)			反应条件【注2】	药剂基准投加量 (mg/L)【注3】	最大应对超标 倍数【注4】	
铅	15	0.01	0.01	0.01	0.05	碱性化沉	可行	pH > 7.5/9.0-9.5	FeCl ₃ > 10/聚铝 > 20	见备注	显著
						硫化物沉淀	可行	中性 pH	S ²⁻ > 0.5	见备注	显著
汞	16	0.001	0.001	0.001	0.0001	碱性化沉	可行	pH > 9.5	FeCl ₃ > 5	见备注	显著
						硫化物沉淀	可行	中性 pH	S ²⁻ > 0.02	见备注	显著
铜	17	1	1	1	1	碱性化沉	可行	pH > 7.5/8.0-9.5	FeCl ₃ > 5/聚铝 > 10	见备注	显著
						硫化物沉淀	可行	中性 pH	S ²⁻ > 1	见备注	显著
银	18	0.05	0.05	0.05		碱性化沉	可行	pH > 7.0/7.0-9.5	FeCl ₃ > 10/聚铝 > 10	见备注	显著
						硫化物沉淀	可行	中性 pH	S ²⁻ > 0.02	见备注	显著
镉	19	0.005	0.003	0.005	0.005	碱性化沉	可行	pH > 8.5/8.5-9.0	FeCl ₃ > 5/聚铝 > 20	见备注	显著
						硫化物沉淀	可行	中性 pH	S ²⁻ > 0.02	见备注	显著
铍	20	0.002	0.002	0.002	0.002	碱性化沉	可行	pH > 8.07.0-9.5	FeCl ₃ > 5/聚铝 > 10	见备注	显著
						硫化物沉淀	可行	pH > 9.5	FeCl ₃ > 5	见备注	显著
镍	21	0.02	0.02	0.02	0.02	碱性化沉	不可行				不可行
						硫化物沉淀	不可行				
铬(六价)	22	0.05	0.05	0.05	0.05	化沉	可行	中性 pH	FeSO ₄ > 5, Cl ₂ = 3	见备注	显著
						化沉	可行	中性 pH	硫酸铝 > 30mg/L	见备注	显著
钡	23	0.7	0.7	0.7	0.7	化沉	可行	中性 pH	FeCl ₃ > 5/聚铝 > 20	见备注	显著
						化沉	可行	中性 pH	FeCl ₃ > 5	见备注	显著
钛	24					化沉	可行	中性 pH			显著
						化沉	可行	中性 pH			显著
钒	25					化沉	可行	中性 pH	FeCl ₃ > 5	见备注	显著
						化沉	可行	中性 pH	FeCl ₃ > 20, III 价铈另 需预加氯 Cl ₂ = 3	见备注	显著
铋	26	0.005	0.005	0.005	0.005	化沉	可行	中性 pH			显著
						硫化物沉淀	不可行	III 价 V 价均不可行			不可行
钴	27				1	碱性化沉	可行	pH > 9.5/9.0	FeCl ₃ > 5/聚铝 > 10	见备注	显著
						碱性化沉	可行				显著

和非金属阳离子 20 项

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

项目	序号	水质标准【注1】				地表水环境质量标准III类水体(mg/L)	备选处理技术	可行性评价试验结果	推荐应急净水工艺条件和参数			应急处理结果
		生活饮用水卫生标准(mg/L)	城市供水水质标准(mg/L)	生活饮用水卫生规范(mg/L)	城市供水水质标准(mg/L)				反应条件【注2】	药剂基准投加量(mg/L)【注3】	最大应对超标倍数【注4】	
锰	28	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	化沉、氧化	可行	pH>9.0	FeCl ₃ >5	见备注	显著
钼	29	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	碱性化沉 吸附	不可行 未开展			见备注	不适用 待验证
钨	30	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	碱性化沉 吸附	不可行 未开展			见备注	不可行 待验证
铁	31	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	非应急项目	—				—
铝	32	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	非应急项目	—				—
钠	33	200	200	200	200	200	非应急项目	—				—
砷	34	0.01	0.01	0.05	0.05	0.05	化沉	可行	中性pH	FeCl ₃ >20, III价砷另需预加氯 Cl ₂ =3	见备注	显著
硒	35	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	碱性化沉 离子交换 吸附	可行 未开展	中性pH	FeCl ₃ >30	见备注	显著 待研究
硼	36	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	氧化	可行	中性pH	Cl ₂ >0.8	见备注	显著
氧化物	37	0.05	0.05	0.05	0.05	0.2	氧化	可行	中性pH	Cl ₂ >0.8	见备注	显著
硫化物	38	0.02	0.02	0.02	0.02	0.2	氧化	未开展				待验证
碘化物	39	1.0	1.0	1.0	1.0	1	吸附	未开展				待验证
氟化物	40	1.0	1.0	1.0	1.0	0.02	氧化	可行				待完善
亚硝酸盐	41	1.0	10(特殊情况)	10(特殊情况)	10(特殊情况)	10	离子交换	未开展	尚无有效应急方法			待研究
硝酸盐(以N计)	42	≤20 mg/L)	≤20 mg/L)	20	20	1	生物【注5】	未开展	尚无有效应急方法			待研究
氨氮	43	0.5	0.5	0.5	0.5	1		未开展				待研究

非金属及无机综合指标 14 项

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

项目	序号	水质标准【注1】				备选处 理技术	可行性评价 试验结果	推荐应急净水工艺条件和参数			应急处 理结果	
		生活饮用水卫 生标准(mg/L)	城市供水水质 标准(mg/L)	生活饮用水卫 生规范(mg/L)	地表水环境质 量标准 III 类水 体(mg/L)			反应条件【注2】	药剂基准投加量 (mg/L)【注3】	最大应对超标 倍数【注4】		
农 药 24 项	44				0.2	沉淀	未开展					待研究
	45				1	生物【注5】	未开展	尚无有效应急方法				待研究
	46	250	250	250	250	非应急项目	—					—
	47	250	250	250	250	非应急项目	—					—
	48	0.001	0.001	0.001	0.001	吸附	可行	$k=0.0418, 1/n=0.5043$	$PAC>5$	102		显著
	49	0.08	0.02	0.08	0.08	吸附	可行	$k=0.0651, 1/n=0.4267$	$PAC>22$	22		显著
	50	0.02	0.01	0.02	0.002	吸附	可行	$k=2.1187, 1/n=1.4032$	$PAC>28$	35		显著
	51	0.003	0.003	0.003	0.003	吸附	可行	$k=2.4191, 1/n=1.1103$	$PAC>8$	101		显著
	52	0.25		0.25	0.05	吸附	可行	$k=0.0595, 1/n=0.1882$	$PAC>28$	14		显著
	53			0.03	0.03	吸附	可行	$k=0.0173, 1/n=0.294$	$PAC>27$	16		显著
	54	0.02	0.02	0.02	0.02	混凝沉淀	可行	溴氰菊酯难溶于水	—	>5		显著
	55	0.001	0.001		0.05	吸附	可行	$k=0.0037, 1/n=0.3877$	$PAC>24$	20		显著
	56				0.05	吸附	可行	$k=0.0361, 1/n=0.5929$	$PAC>56$	9		一般
	57	0.01		0.01	0.01	吸附	可行	$k=0.09, 1/n=0.5983$	$PAC>12$	45		显著
	58	0.002			0.003	吸附	可行	$k=0.0488, 1/n=0.653$	$PAC>17$	33		显著
	59	0.03	0.03	0.03		吸附	可行	$k=0.0421, 1/n=0.451$	$PAC>22$	23		显著
	60	0.3		0.3		吸附	可行	$k=0.065, 1/n=0.4039$	$PAC>50$	10		显著
	61	0.002	0.002	0.002	0.002	吸附	可行	$k=0.0195, 1/n=0.3717$	$PAC>7$	77		显著
	62	0.005		0.005		吸附	可行	$k=0.8346, 1/n=1.0299$	$PAC>13$	56		显著
	63		0.001(暂定)			吸附	未开展					待验证
	64	0.0004		0.0004		吸附	可行		$PAC>10$	>5		待完善

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

项目	序号	水质标准【注1】				备选处 理技术	可行性评价 试验结果	推荐应急净水工艺条件和参数			应急处 理结果
		生活饮用水卫 生标准(mg/L)	城市供水水质 标准(mg/L)	生活饮用水卫 生规范(mg/L)	地表水环境质 量标准III类水 体(mg/L)			反应条件【注2】	药剂基准投加量 (mg/L)【注3】	最大应对超标 倍数【注4】	
芳香族 化合 物 29 项	65			0.0002	0.0002	吸附	可行	PAC>10	>5	待完善	
	66			0.5		吸附	未开展			待验证	
	67	0.02		0.02		吸附	可行	PAC>29	19	显著	
	68				0.05	吸附	未开展			待验证	
	69	0.007				吸附	可行	PAC>10	64	显著	
	70	0.7				吸附	未开展			待验证	
	71	0.03				吸附	可行	PAC>6	102	显著	
	72	0.01	0.01	0.01	0.01	吸附	可行	PAC>30	17	显著	
	73	0.7	0.7	0.7	0.7	吸附	可行	PAC>34	18	显著	
	74	0.3	0.3	0.3	0.3	吸附	可行	PAC>30	21	显著	
	75	0.5	0.5	0.5	0.5	吸附	可行	PAC>28	19	显著	
	76	0.02	0.02	0.02	0.02	吸附	可行	PAC>10	57	显著	
	77	0.3	0.3	0.3	0.3	吸附	可行	PAC>30	17	显著	
	78	1.0	1.0	1.0	1.0	吸附	可行	PAC>33	16	显著	
	79	0.3	0.075	0.3	0.3	吸附	可行	PAC>16	27	显著	
	80	0.02	0.02	0.02	0.02	吸附	可行	PAC>4	117	显著	
	81	0.002	0.002	0.002	0.005	吸附	可行	PAC>28	11	显著	
	82	0.009	0.009	0.009	0.009	吸附	可行	PAC>11	38	显著	
	83	0.2			0.2	吸附	可行	PAC>50	8	一般	

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

项目	序号	水质标准【注1】				备选处 理技术	可行性评价 试验结果	推荐应急净水工艺条件和参数			应急处 理结果
		生活饮用水卫 生标准(mg/L)	城市供水水质 标准(mg/L)	生活饮用水卫 生规范(mg/L)	地表水环境质 量标准III类水 体(mg/L)			反应条件【注2】	药剂基准投加量 (mg/L)【注3】	最大应对超标 倍数【注4】	
2,4-二氯苯酚	84				0.093	吸附	可行	k=0.0567,1/n=0.2993	PAC>19	23	显著
四氯苯	85				0.02	混凝沉淀	可行	四氯苯难溶于水		>5	显著
六氯苯	86	0.001	0.001		0.05	混凝沉淀	可行	六氯苯难溶于水		>5	显著
异丙苯	87				0.25	混凝沉淀	可行	异丙苯难溶于水		>5	显著
硝基苯	88				0.017	吸附	可行	k=0.1206,1/n=0.6166	PAC>12	46	显著
二硝基苯	89				0.5	吸附	可行	k=0.4328,1/n=0.0491	PAC>11	49	显著
2,4-二硝基甲 苯	90				0.0003	吸附	可行	k=0.0022,1/n=0.4072	PAC>23	21	显著
2,4,6-三硝基 甲苯	91				0.5	吸附	可行	k=0.0873,1/n=0.200	PAC>35	12	显著
硝基氯苯	92				0.05	吸附	可行	k=0.0694,1/n=0.4206	PAC>39	31	显著
2,4-二硝基氯 苯	93				0.5	吸附	可行	k=0.1407,1/n=0.3394	PAC>26	17	显著
苯胺	94				0.1	吸附 吹脱	不可行 可行	k=0.0392,1/n=0.9942	PAC>250	2	较差 待完善
联苯胺	95				0.0002	吸附	可行	k=0.3044,1/n=1.0131	PAC>35	21	显著
苯甲醚	96	0.05				吸附	未开展				待验证
萘酚-β	97	0.4				吸附	未开展				待验证
多环芳烃	98		0.002			吸附	可行		PAC>10	>5	待完善
苯并(a)比	99	0.00001	0.00001	0.00001	0.0000028	吸附	可行		PAC>10	>5	待完善

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

项目	序号	水质标准【注1】				备选处 理技术	可行性评价 试验结果	推荐应急净水工艺条件和参数			应急处 理结果
		生活饮用水卫 生标准(mg/L)	城市供水水质 标准(mg/L)	生活饮用水卫 生规范(mg/L)	地表水环境质 量标准III类水 体(mg/L)			反应条件【注2】	药剂基推投加量 (mg/L)【注3】	最大应对超标 倍数【注4】	
多氯联苯	100				0.00002	吸附	可行		PAC>10	>5	待完善
氯乙烯	101	0.005	0.005		0.005	吸附	不可行				不适用
二氯甲烷	102	0.02	0.005	0.02	0.02	吸附	不可行				不适用
1,2-二氯乙烷	103	0.03	0.005	0.03	0.03	吸附	不可行				不适用
1,1-二氯乙烯	104	0.03	0.007	0.03	0.03	吸附	不可行				不适用
1,2-二氯乙烯	105	0.05	0.05	0.05	0.05	吸附	可行				较差
四氯化碳	106	0.002	0.002	0.002	0.002	吸附	可行				较差
三氯乙烯	107	0.07	0.005	0.07	0.07	吸附	可行				显著
四氯乙烯	108	0.04	0.005	0.04	0.04	吸附	可行				一般
1,1,1-三氯乙 烷	109	2	0.20	2		吸附	可行				一般
1,1,2-三氯乙 烷	110		0.005			吸附	可行				待验证
二溴乙烯	111	0.00005				吸附	未开展				待验证
五氯丙烷	112	0.03				吸附	未开展				待验证
氯丁二烯	113				0.002	吸附	未开展				显著
六氯丁二烯	114	0.0006		0.0006	0.0006	吸附	可行			PAC>26	23
三氯甲烷	115	0.06	0.06	0.06	0.06	吸附	可行				1
二氯乙酸	116	0.05		0.05		吸附	不可行				4
三氯乙酸	117	0.1		0.1		吸附	不可行				1

氯代烃 14 项

消毒副

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

项目	序号	水质标准【注1】				备选处 理技术	可行性评价 试验结果	推荐应急净水工艺条件和参数			应急处 理结果	
		生活饮用水卫 生标准(mg/L)	城市供水水质 标准(mg/L)	生活饮用水卫 生规范(mg/L)	地表水环境质 量标准III类水 体(mg/L)			反应条件【注2】	药剂基准投加量 (mg/L)【注3】	最大应对超标 倍数【注4】		
产 物 14 项	三卤甲烷(总 量)	$\Sigma(X_i/X_0) \leq 1$	0.1	$\Sigma(X_i/X_0) \leq 1$		吸附	不可行		可参照各三卤甲烷		不适用	
	三溴甲烷	0.1		0.1	0.1	吸附	不可行				待验证	
	二溴一氯甲烷	0.1		0.1		吸附	不可行				待验证	
	一溴二氯甲烷	0.06		0.06		吸附	不可行				待验证	
	卤乙酸(总量)		0.06	0.06		吸附	不可行				不可行	
	三氯乙醛	0.01		0.01	0.01	吸附	不可行				不适用	
	甲醛		0.9	0.9	0.9	氧化	未开展				待验证	
	氯化氰	0.07				吸附	不可行				不适用	
	溴酸盐	0.01	0.01			氧化	未开展				待验证	
	亚硝酸盐	0.7	0.7			非应急项目	—				—	
	硝酸盐	0.7	0.7									
	人 工 合 成 污 染 物	阴离子表面活性剂	0.3	0.3	0.3	0.2	吸附	可行	$k=0.1507, 1/n=0.9951$	$PAC > 18$	24	显著
		邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.008	0.008	0.008	0.008	吸附	可行	$k=0.0403, 1/n=0.7981$	$PAC > 8$	74	显著
		邻苯二甲酸二丁酯	0.003			0.003	吸附	可行	$k=0.0947, 1/n=0.2523$	$PAC > 12$	58	显著

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

项目	序号	水质标准【注1】			备选处 理技术	可行性评价 试验结果	推荐应急净水工艺条件和参数			应急处 理结果
		生活饮用水卫 生标准(mg/L)	城市供水水质 标准(mg/L)	生活饮用水卫 生规范(mg/L)			地表水环境质 量标准 III类水 体(mg/L)	反应条件【注2】	药剂基推投加量 (mg/L)【注3】	
二(2-乙基己 基)己二酸酯	132	0.4			吸附	未开展				待验证
二噁英(2,3,7,8 -TCDD)	133	0.00000003			吸附	未开展				待验证
石棉(>10μm, 万/L)	134	700			混凝沉淀	未开展				待验证
黄磷	135			0.003	混凝沉淀	未开展				待验证
石油类	136	0.3		0.05	吸附、混凝	可行				待完善
乙醛	137			0.05	吸附、氧化	未开展				待验证
四乙基铅	138			0.0001	吸附	未开展				待验证
甲基汞	139			0.000001	吸附、氧化	未开展				待验证
吡啶	140			0.2	吸附	未开展				待验证
松节油	141			0.2	吸附	未开展				待验证
苦味酸	142			0.5	吸附	未开展				待验证
丁基黄原酸	143	0.001		0.005	吸附	未开展				显著
环氧氯丙烷	144	0.0004	0.0004	0.02	吸附	可行	k=03382,1/n=1.0315	PAC>35	21	待验证
水合肼	145			0.01	吸附	未开展				待验证
丙烯醛	146	0.1			吸附	未开展				待验证
丙烯酸	147	0.5			吸附	未开展				待验证
丙烯腈	148	0.1		0.1	吸附、氧化	未开展				待验证
丙烯酰胺	149	0.0005		0.0005	吸附	未开展				待验证

及其他
25项

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

项目	序号	水质标准【注1】				备选处 理技术	可行性评价 试验结果	推荐应急净水工艺条件和参数			应急处 理结果
		生活饮用水卫 生标准(mg/L)	城市供水水质 标准(mg/L)	生活饮用水卫 生规范(mg/L)	地表水环境质 量标准III类水 体(mg/L)			反应条件【注2】	药剂基准投加量 (mg/L)【注3】	最大应对超标 倍数【注4】	
藻及其 特征 污 染 物 9 项	150	0.07				吸附	未开展				待验证
	151	0.01				吸附	未开展				待验证
	152	1.0				吸附	未开展				待验证
	153	0.0001				吸附	未开展				待验证
	154					预处理、强化 混凝、气浮	可行		1亿个/L		显著
	155	0.001	0.001	0.001	0.001	吸附、氧化	可行		PAC>20		显著
	156	0.00001				吸附	可行	k=0.0008, 1/n=0.3637	PAC>5		显著
	157	0.00001				吸附	可行	k=0.0001, 1/n=0.2876	PAC>16		显著
	158					氧化	可行				显著
	159					氧化	可行				显著
	160					氧化	可行				显著
	161					氧化	可行				显著
	162					氧化	可行				显著
	163	4									
	164	3			3						
	165	0.3									
166	0.8										
167	100CFU/ml	80CFU/ml	100CFU/ml	100CFU/ml	消毒	可行			应急期保持出水余		可行
微生物 学指					非应急项目	—					—

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

项目	序号	水质标准【注1】				备选处 理技术	可行性评价 试验结果	推荐应急净水工艺条件和参数		应急处 理结果
		生活饮用水卫 生标准(mg/L)	城市供水水质 标准(mg/L)	生活饮用水卫 生规范(mg/L)	地表水环境质 量标准Ⅲ类水 体(mg/L)			反应条件【注2】	药剂基推投加量 (mg/L)【注3】	
总大肠菌群	168	每100ml水样 不得检出	每100ml水样 不得检出	每100ml水样 不得检出		消毒	可行		氯大于0.5mg/L	可行
		每100ml水样 不得检出	每100ml水样 不得检出	每100ml水样 不得检出						
		每100ml水样 不得检出	每100ml水样 不得检出	每100ml水样 不得检出	10000CFU/m					
耐热大肠菌群	169	每100ml水样 不得检出	每100ml水样 不得检出	每100ml水样 不得检出		消毒	可行			可行
粪型链球菌群	170		每100ml水样 不得检出			消毒	可行			可行
大肠埃希氏菌	171	每100ml水样 不得检出				消毒	可行			可行
肠球菌	172	每100ml水样 不得检出				消毒	可行			可行
产气荚膜梭菌	173	每100ml水样 不得检出				消毒	可行			可行
蓝氏贾第鞭毛虫	174	<1个/10L	<1个/10L		消毒	可行			可行
隐孢子虫	175	<1个/10L	<1个/10L			强化常规工艺	可行			可行
放射性	176	0.5 Bq/L	0.1 Bq/L	0.1 Bq/L		核辐射防护专 业范畴	—			—
	177	1 Bq/L	1.0 Bq/L	1.0 Bq/L						
	178	5 pCi/L								

项目	序号	水质标准【注1】				备选处 理技术	可行性评价 试验结果	推荐应急净水工艺条件和参数			应急处 理结果
		生活饮用水卫 生标准(mg/L)	城市供水水质 标准(mg/L)	生活饮用水卫 生规范(mg/L)	地表水环境质 量标准 III 类水 体(mg/L)			反应条件【注2】	药剂基准投加量 (mg/L)【注3】	最大应对超标 倍数【注4】	
4 项	179	300 pCi/L									

【注1】——水质标准：本技术指导手册引用的水质标准包括生活饮用水卫生标准(GB5749-2006, 包括正文和附录A)、城市供水水质标准(CJ/T206)、生活饮用水卫生规范(卫生部2001)、地表水环境质量标准(GB3838-2002, III类水体标准值, 适用于集中式生活饮用水地表水源地二级保护区)和地下水(GB/T14848-93)。

【注2】——反应条件：对化学沉淀工艺, 提供使用铁盐混凝剂或铝盐混凝剂所需调节的pH值; 对粉末炭吸附工艺, 提供试验得出的水源水条件下的 Freundlich 吸附等温线方程 $q = \frac{C_0 - C_e}{C_e} = kC_e^{\frac{1}{n}}$ 中的参数 k 、 $1/n$, 可由此根据污染物的原水浓度 C_0 和处理后的目标浓度 C_e 求出投炭量 C_i , 方程中污染物浓度和投炭量均为 mg/L; 对化学氧化工艺提供反应所需的 pH 等条件。

【注3】——基准投加量条件：污染水样按标准限制的5倍(超标4倍)配制, 处理后浓度低于标准限值的50%。如各标准限值不同, 原水浓度以最高者计, 处理后浓度以最低者计。粉末炭投加量以1~2小时吸附时间(取水口投加, 距水厂一定距离)计, 如水厂内投加, 应当增加投加量。混凝剂投加量以正常混凝工艺时间计。曝气吹脱法给出了50%、80%和90%去除污染物所需的气水比。

【注4】——最大应对超标倍数条件：对于粉末活性炭吸附法, 按粉末炭最大投加量80mg/L, 吸附时间大于120min, 出水达标计。对于碱性化学沉淀法, 只要能满足沉淀所需pH值, 理论上可应对任何超标浓度。对于硫化物沉淀法, 可应对的超标浓度取决于硫化物投加量, 当硫化物投加量过高时需

要在沉后加氯氧化去除硫化物，避免二次污染。

【注 5】——生物处理技术的设备安装和生物培养所需时间较长，在应急净水中不宜采用。

附录2 粉末活性炭对污染物吸附性能测定的试验方案

1. 试验原理和目的

粉末活性炭对多种污染物（特别是有机污染物）具有良好的吸附去除效果。投加入水中的粉末炭在吸附污染物后可通过混凝沉淀去除，是应对突发污染事故的有效应对措施。

试验的目的是测试粉末活性炭对不同污染物的吸附性能，为水厂应对突发污染事故时采用活性炭吸附去除污染物提供基本技术参数。

2. 材料与设备

2.1 材料

2.1.1 特征污染物配水浓度

按照饮用水水质标准限值浓度的 5 倍配制污染物溶液，以实际测试结果为准。所用试剂应为分析纯，个别污染物可以采用实际商品，但配制时需注意其有效含量。

当各饮用水水质标准（新国标、建设部行标、卫生部规范、地表水标准、地下水水质标准）中要求不同时，采用限值浓度最高者。具体浓度见附录 1。

所用试剂应为分析纯以上等级，个别污染物可以采用商品，配制时需注意其有效含量。

对于易降解、易挥发的污染物，在进行试验操作时应充分考虑其特性，如果本试验方案无法满足要求，可根据情况进行调整，并将试验条件和数据一同上报。

2.1.2 活性炭

由于目前尚没有统一的净水用粉末活性炭国家标准，试验中推荐选用的粉末活性炭参照净水用煤质颗粒活性炭标准（GB/T 7701.4-1997）中优级品和木质净水用活性炭国家标准（GB/T 13803.2-1999）中一级品性能的要求，粒度要求为 200 目通过率大于 90%。为了减少各实验室间的系统误差，统一由清华大学提供。使用前在 105℃ 条件下烘干 2 小时，称重，试验时不必再进行筛分。

2.1.3 试验用水

试验用水分为去离子水和当地水源水两种。

(1) 去离子水

在进行第一组和第三组试验时采用去离子水配水,以排除水源水水质差异对试验结果通用性的干扰。

该去离子水应该是实验室用水等级,要求 $\text{TOC} < 0.1 \text{mg/L}$ 。加入 pH 为 7.5 的磷酸盐缓冲溶液(最终浓度为 0.02mol/L)以保持吸附过程中溶液的 pH 稳定(粉末炭呈弱碱性)。对于某些降解性与 pH 相关的污染物,可以选择其稳定的 pH 条件进行试验。

(2) 当地水源水

在进行第二组和第四组时采用当地水源水配水,通过和去离子水的试验结果进行比较,确定原水中有机物的竞争吸附作用对吸附效果的影响。

选择新近采集的水源水进行试验,以减少水质变化造成的试验结果与实际水处理操作之间的误差。应预先测定水源水的基本水质参数,包括: TOC、耗氧量、pH、浊度、碱度、硬度。不投加磷酸盐缓冲溶液。浊度过高 ($>100 \text{NTU}$) 和藻类浓度过高 (>500 万个/L) 的水源水会对吸附过程产生较大影响,不宜直接作为试验用原水。

2.1.4 磷酸盐缓冲溶液

配制 0.2mol/L 的磷酸氢二钠和 0.2mol/L 的磷酸二氢钠储备液各 1L。试验前向每个反应烧杯内加入 84ml 磷酸氢二钠储备液和 16ml 磷酸二氢钠储备液,加试验用水(去离子水)稀释至 1L,则整个反应溶液为 $\text{pH}=7.5$,浓度为 0.02mol/L 的磷酸盐缓冲体系。

2.1.5 水温

试验在室温下进行,试验时需记录实际水温。

2.2 设备

2.2.1 六联混凝搅拌器

需满足调速和定时的要求,配备 6 个 1 升试验烧杯。在进行挥发性物质吸附试验时,可采取加盖等方式减少因物质挥发造成的误差,同时进行不投加活性炭时的空白试验,以确定挥发造成的影响。

2.2.2 过滤装置

对于非挥发和弱挥发性物质的处理采用实验室真空抽滤系统;对于挥发性较强的物质,如氯代烃、苯系物等推荐采用压力过滤(氮气瓶加压),同时进行不

投加活性炭时的空白试验，以确定挥发造成的影响。

滤膜采用直径 50mm 孔径 1 μm 的混合纤维素滤膜，废弃 100mL 初滤水后，取样测定特征污染物的浓度。

2.3 污染物分析方法

依据水质标准中规定的标准分析方法进行分析。

3. 污染物的粉末活性炭吸附去除可行性测试

将 20mg/L 的粉末炭投入 1L 去离子水配制的污染水样中，在六联搅拌仪上用 120rpm 的转速搅拌，吸附 120min 后停止搅拌，尽快将活性炭从水中分离。可采用真空抽滤或压力过滤的方法将粉末炭从水中分离。弃掉 100ml 初滤水，取滤液测定剩余污染物浓度。

每次可以同时测试 6 种污染物。

对试验数据进行分析，如果去除率不足 30%，则可以认为粉末活性炭对该种污染物的吸附去除性能不佳，则不必进行进一步试验；若去除率高于 30%，则认为在工程上可以采用粉末活性炭吸附去除该污染物，则进行试验四中的测试。

对于挥发性、易降解的污染物，应同时进行不加活性炭的空白对照试验，确定操作过程对污染物的影响。

4. 污染物的粉末活性炭吸附去除特性测试

将一定浓度的粉末炭投入 1L 污染水样中，在六联搅拌仪上用 120rpm 的转速搅拌，在一定吸附时间后停止搅拌，尽快将活性炭从水中分离。

可采用真空抽滤的方法将粉末炭从水中分离。弃掉 100ml 初滤水，取滤液测定剩余污染物浓度。在过滤困难的情况下，为减少过滤时间过长产生的误差，可以将反应液静沉较短时间后取上清液进行过滤，沉淀时间最好小于 5min，并记录于试验报告中。

每种污染物共需进行三组试验。

4.1 第一组试验：水源水条件下粉末炭对污染物的吸附速度测试

进行水源水条件下粉末炭对污染物的吸附速率试验，以确定采用粉末炭吸附去除特征污染物所需的时间。

4.1.1 试验水样：水源水配水，共六个，每个水样 1 升。

4.1.2 粉末炭投加量：均为 10mg/L。

4.1.3 吸附时间：分别为 10、20、30、60、120、240min，时间结束后对该烧杯水样立即进行过滤取样。

4.2 第二组试验：去离子水条件下粉末炭对污染物的吸附容量的测试
进行去离子水条件下粉末炭对污染物的吸附容量试验，以确定理想条件下，吸附去除特征污染物所需的粉末活性炭投加量。

4.3.1 试验水样：去离子水配水，共六个，每个水样 1 升。

4.3.2 粉末炭投加量：分别为 5、10、15、20、30、50mg/L。

4.3.3 吸附时间 2 小时，时间结束后对各烧杯水样立即进行过滤取样，应采用多个抽滤设备同时进行，或采用不同吸附起始时间，以减少抽滤时间差对吸附结果的影响。

4.3 第三组试验：水源水条件下粉末炭对污染物的吸附容量的测试
进行水源水条件下粉末炭对污染物的吸附容量试验，以确定在实际条件下吸附去除特征污染物所需的粉末炭投加量。

试验水样采用实际水源水配制，其他试验方法与第二组相同。

(注：根据已有物质的吸附过程曲线和工程上可实施的吸附时间考虑，将吸附 2 小时的剩余污染物浓度作为计算吸附容量的平衡浓度。对于实践中采用的不同吸附时间，可以用第一组测试的结果进行校正)。

5. 数据处理

按照下表记录试验数据并进行数据处理。

理想的去除效果是将 5 倍水质标准浓度限值的污染物经粉末活性炭吸附后降低到浓度限值的 30% 以下。

为保证试验结果的准确性，建议各实验室抽取一定比例的测试数据进行复核。

编号：单位一可行性测试

时间： 年 月 日

试验名称	污染物的粉末活性炭吸附去除可行性测试			
试验条件	粉末活性炭投加量： <u>20</u> mg/L； 原水： <u>xxxx</u> 水源水； 试验水温： _____ °C；			
原水水质	COD _{Mn} =_____mg/L； TOC=_____mg/L (选测项目)； pH=_____； 浊度=_____NTU； 碱度=_____mg/L； 硬度=_____mg/L			
数据记录				
污染物名称	初始浓度	吸附后浓度	去除率	技术可行性评价
备注（试验中发现的问题等）				

编号：单位—污染物号—1

时间： 年 月 日

试验名称	粉末活性炭对_____污染物的吸附速率						
相关水质标准 (mg/L)	国标			建设部行标			
	卫生部规范			水源水质标准			
试验条件	污染物浓度：_____mg/L；粉末活性炭投加量：_10_ mg/L； 原水：_xxxx_水源水；试验水温：_____℃；						
原水水质	COD _{Mn} =_____mg/L； TOC=_____mg/L (选测项目)； pH=_____； 浊度=_____NTU； 碱度=_____mg/L； 硬度=_____mg/L						
数据记录							
吸附时间 (min)	0	10	20	30	60	120	240
污染物浓度 (mg/L)							
用 EXCEL 对上述数据作图，并直接粘贴于此， 不要用图片格式粘贴 该图框可删掉							
备注（试验中发现的问题等）							

编号：单位—污染物号—3

时间： 年 月 日

试验名称	粉末活性炭对_____污染物的吸附容量					
相关水质标准 (mg/L)	国标			建设部行标		
	卫生部规范			水源水质标准		
试验条件	污染物浓度 C_0 : _____ mg/L; 原水: _____水源水; 试验水温: _____ °C;					
原水水质	COD _{Mn} =_____ mg/L; TOC=_____ mg/L (选测项目); pH=_____; 浊度=_____ NTU; 碱度=_____ mg/L; 硬度=_____ mg/L					
数据记录						
粉末炭剂量 C_T (mg/L)	5	10	15	20	30	50
平衡浓度 C_e (mg/L) #						
C_0-C_e						
$(C_0-C_e)/C_T^*$						
#平衡浓度统一设定为 120min 吸附时间的浓度 照 Freundlich 吸附等温线方程 $q_e = kC_e^{\frac{1}{n}}$, $q_e=x/m=(C_0-C_e)/C_T$ 用 EXCEL 对平衡浓度 C_e 和 $(C_0-C_e)/m$ 作图, 绘制趋势线, 选择趋势线为乘幂, 并给出方程和方差值。 将图直接粘贴于此, 不要用图片格式粘贴。 该图框可删掉						
备注 (试验中发现的问题等)						

附录3 化学沉淀法对污染物去除性能研究的试验方案

1 试验原理和目的

在水处理中，化学沉淀法是指通过投加化学药剂，使污染物以溶解度较小的氢氧化物、碳酸盐、硫化物或其他形态从水中沉淀分离的方法。通常采用投加混凝剂与污染物共沉淀的方法来提高沉淀分离的效果和速度，调节 pH 值可提高化学沉淀的效果。

本试验的目的是测试化学沉淀法对不同污染物（主要是金属离子和非金属离子）的去除性能，为水厂应对突发污染事故时采用化学沉淀法去除污染物提供技术依据。

2 材料与设备

2.1 材料

2.1.1 特征污染物配水浓度

按照饮用水水质标准限值浓度的 5 倍配制污染物溶液，以实际测试结果为准。所用标准样品应为分析纯以上级别，对于无法购买到标样的个别污染物可以采用实际商品，但配制时需注意其有效含量。

采购标准样品时应该注意污染物的价态，不同价态的污染物所需要的处理技术存在差异。对于存在多价态的金属和非金属污染物，如果标准中有要求，如六价铬，在试验中采用标准要求的价态；对于标准中没有明确要求的，则应测试其在自然界存在主要的价态，如五价砷和三价砷，三价铈和五价铈等。

当各饮用水水质标准（新国标、建设部行标、卫生部规范、地表水标准、地下水水质标准）中要求不同时，采用限值浓度最高者。具体浓度见附录 1。

所用试剂应为分析纯以上等级，个别污染物可以采用商品，配制时需注意其有效含量。

2.1.2 混凝剂

分别采用铁盐混凝剂和铝盐混凝剂，其中：

铁盐混凝剂采用三氯化铁（分析纯），铝盐混凝剂采用聚合氯化铝（商品级，固体， Al_2O_3 含量大于 29%），考虑混凝剂可能因水解造成损耗，由各自来水公司自行采购新鲜药剂进行试验。

2.1.3 硫化物

选用分析纯硫化钠。

2.1.4 试验用水

均采用当地自来水作为试验用水，以排除水源水浊度对试验结果的干扰。测试该试验用水的 pH、碱度、浊度、硬度、总溶解性固体。对于还原性物质的测试，应注意用适量硫代硫酸钠中和余氯，或者参照其具体试验方案。

2.1.5 水温

有关试验在室温下进行，试验时需记录实际水温。

2.2 设备

2.2.1 六联混凝搅拌器

需满足调速和定时的要求，配备 6 个 1 升试验烧杯。

2.2.2 过滤装置

可采用漏斗和滤纸进行过滤。废弃 100mL 初滤水后，取样测定特征污染物的浓度。

2.3 污染物分析方法

依据水质标准中规定的标准分析方法进行分析。

由于 pH 值是主要的控制参数，因此必须使用 pH 计准确测定 pH 值。

3 试验过程和方法

将一定浓度的混凝剂投入 1L 污染水样中，在六联搅拌仪上用混凝工艺要求的转速搅拌：快转 300rpm×1min，慢转 60rpm×5min，45rpm×5min，25rpm×5min，静置沉淀 30min 后取上清液过滤，废弃 100mL 初滤液，取样测定剩余污染物浓度。

每种特征污染物需进行以下四组试验。

3.1 第一组：pH 对铁盐混凝剂去除污染物效果的影响

确定采用铁盐混凝剂时，生成沉淀去除污染物的最佳 pH 值条件。

3.1.1 试验水样：自来水配水，共六个，每个水样 1 升。

3.1.2 混凝剂投加量：采用三氯化铁，投加量为 10mg/L（以 Fe 计）。

3.1.3 预先用氢氧化钠或盐酸调节水样的 pH，分别为：7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0（适用于镉、铅、镍、铜、锌、银、汞、钒、钛、钴等），然后开始混

凝实验。

3.1.4 在混凝沉淀反应结束后，测定上清液的 pH 值（此点很重要，因加入混凝剂后水的 pH 值会有一定降低），用滤纸过滤上清液以模拟沉淀工艺的效果，滤过液测定特征污染物浓度。

3.2 第二组：pH 对铝盐混凝剂去除污染物效果的影响

确定采用铝盐混凝剂时，生成沉淀去除污染物的最佳 pH 值条件。

3.2.1 试验水样：自来水配水，共六个，每个水样 1 升。

3.2.2 混凝剂投加量：采用聚合氯化铝（固体），投加量为 20mg/L（以商品重计）。

3.2.3 预先用氢氧化钠调节水样的 pH，分别为：7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5（注意，pH 值的范围与第一组有所不同，因为高 pH 值时铝盐混凝剂会生成偏铝酸根，影响混凝效果，适用于镉、铅、镍、铜、锌、银、汞、钒、钛、钴等）。

3.2.4 在混凝沉淀反应结束后，测定上清液的 pH 值（此点很重要，因加入混凝剂后水的 pH 值会有一定降低），用滤纸过滤上清液以模拟沉淀工艺的效果，滤过液测定特征污染物浓度。

3.3 第三组：混凝剂投加量对污染物的去除效果

确定在适宜的 pH 值条件下，不同混凝剂投加量对去除效果的影响。

如果第一组和第二组方法均不可行，出水未能达到水质标准，则第三组试验不用进行。

测试方法如下：

3.3.1 试验水样：自来水配水，共六个，每个水样 1 升。

3.3.2 pH 值条件：根据第一组试验结果，选择处理后污染物达标水样中 pH 调节幅度较小者，作为本组测试的选定 pH 值（注意，铁盐、铝盐测试时的选定值可能会不同）。

3.3.3 混凝剂投加量：三氯化铁投加量 5、15、20mg/L（以 Fe 计），聚合氯化铝投加剂量为 10、30、40mg/L（以商品重计）。第一组和第二组试验结果可统计在投加量对污染物去除效果的影响中。

3.3.4 试验结束后，用滤纸过滤上清液以模拟沉淀工艺的效果，滤过液测定特征污染物浓度，同时应测定滤液的残留铁或铝浓度，防止超标。

其他步骤与前相同。

3.4 第四组：硫化物沉淀法对污染物的去除效果

检验硫化物沉淀法对污染物的去除效果。硫化物沉淀法可以处理的污染物包括：镉、铅、镍、铜、锌、银、汞、铊等。

测试方法如下：

3.4.1 试验水样：自来水配水（若有余氯、高锰酸钾等氧化剂，必须事先用硫代硫酸钠中和），共六个，每个水样 1 升。

3.4.2 pH 值条件：硫化物沉淀不受 pH 影响，所以不必调节。

3.4.3 硫化物投加量：投加量为 0（空白），0.01，0.02，0.03，0.05，0.1mg/L（以 S 计）六个投加量

3.4.4 混凝剂投加量：聚合氯化铝投加剂量为 20mg/L（以商品重计）。

3.4.5 混凝试验：向试验水样中同时投加硫化钠溶液和混凝剂，开始混凝试验。试验结束后，用滤纸过滤上清液以模拟沉淀工艺的效果，滤过液测定特征污染物浓度和硫化物浓度。

3.4.6 硫化物的稳定性测试：选择其中沉淀明显的硫化物剂量，混凝试验后静止放置 24h 后，再过滤后测滤液的金属离子和硫化物浓度，看沉淀物是否有再溶现象。

3.4.7 超标硫化物的去除：生活饮用水卫生标准中规定硫化物含量不得超过 0.02mg/L，在最大硫化物投加量为 0.1mg/L 并导致残余硫化物浓度超标，可以投加 1mg/L 游离氯氧化去除。加氯氧化 30min 后测试残余硫化物和余氯浓度（根据化学反应方程式，当投氯量的剂量 $Cl_2/S > 5$ 时，可以保证硫化物完全去除）。

4 数据处理

按照下表记录试验数据并进行数据处理。

理想的去除效果是将 5 倍水质标准浓度限值的污染物经化学沉淀处理后降低到浓度限值的 50% 以下。

为保证试验结果的准确性，建议各实验室抽取一定比例的测试数据进行复核。

编号: 单位—污染物号—1

时间: 年 月 日

试验名称	pH 对铁盐混凝剂去除_____污染物效果的影响					
相关水质标准 (mg/L)	国标			建设部行标		
	卫生部规范			水源水质标准		
试验条件	污染物浓度: _____mg/L; 混凝剂种类: <u>三氯化铁</u> ; 原水: _____自来水; 试验水温: _____℃;					
原水水质	浊度=_____NTU; 碱度=_____mg/L; 硬度=_____mg/L pH=_____; 总溶解性固体=_____mg/L					
数据记录						
反应前 pH 值	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0
上清液 pH 值						
污染物浓度 (mg/L)						
用 EXCEL 对上述数据作图, 并直接粘贴于此, 不要用图片格式粘贴 该图框可删掉						
备注 (试验中发现的问题等)						

编号：单位—污染物号—2

时间： 年 月 日

试验名称	pH 对铝盐混凝剂去除_____污染物效果的影响					
相关水质标准 (mg/L)	国标			建设部行标		
	卫生部规范			水源水质标准		
试验条件	污染物浓度：_____mg/L； 混凝剂种类：聚合氯化铝（厂家）_____； 原水：_____自来水； 试验水温：_____℃；					
原水水质	浊度=_____NTU； 碱度=_____mg/L； 硬度=_____mg/L pH=_____； 总溶解性固体=_____mg/L					
数据记录						
反应前 pH 值	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
反应后 pH 值						
污染物浓度 (mg/L)						
用 EXCEL 对上述数据作图，并直接粘贴于此， 不要用图片格式粘贴 该图框可删掉						
备注（试验中发现的问题等）						

编号：单位—污染物号—3

时间： 年 月 日

试验名称	混凝剂投加量对_____污染物去除效果的影响							
相关水质标准 (mg/L)	国标				建设部行标			
	卫生部规范				水源水质标准			
试验条件	污染物浓度：_____mg/L；混凝剂种类： <u>三氯化铁、聚合氯化铝</u> 原水：_____自来水；试验水温：_____℃；							
原水水质	浊度=_____NTU；碱度=_____mg/L；硬度=_____mg/L pH=_____；总溶解性固体=_____mg/L							
数据记录								
混凝剂种类	三氯化铁				聚合氯化铝			
混凝剂投加量 (mg/L)	5	10	15	20	10	20	30	40
反应前 pH 值								
反应后 pH 值								
污染物浓度 (mg/L)								
残留铁或铝 浓度 (mg/L)								
<p>用 EXCEL 对上述数据作图，并直接粘贴于此， 不要用图片格式粘贴 该图框可删掉</p>								
备注（试验中发现问题等）								

编号：单位—污染物号—4

时间： 年 月 日

试验名称	硫化物沉淀法对去除_____污染物的去除效果					
相关水质标准 (mg/L)	国标			建设部行标		
	卫生部规范			水源水质标准		
试验条件	污染物浓度：_____mg/L；混凝剂种类：____聚合氯化铝____； 原水：_____自来水；试验水温：_____℃；					
原水水质	浊度=_____NTU；碱度=_____mg/L；硬度=_____mg/L pH=_____；总溶解性固体=_____mg/L					
数据记录						
反应前 pH 值	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0
上清液 pH 值						
污染物浓度 (mg/L)						
用 EXCEL 对上述数据作图，并直接粘贴于此， 不要用图片格式粘贴 该图框可删掉						
备注（试验中发现的问题等）						

附录4 组合沉淀法对污染物去除性能研究的试验方案

有些污染物种类或者某些价态形式不存在氢氧化物、碳酸盐、硫化物的沉淀形式，不能直接采用混凝沉淀、碱性化学沉淀、硫化物化学沉淀等技术去除。对于前者，需要预先投加能与之反应形成不溶物的试剂，再投加混凝剂加速其沉淀。对于存在不同化学价态的金属和非金属污染物，其沉淀性能往往存在很大差异，因此需要先采用氧化剂或还原剂将其转化为适宜的价态，再调节 pH，投加混凝剂通过沉淀去除。

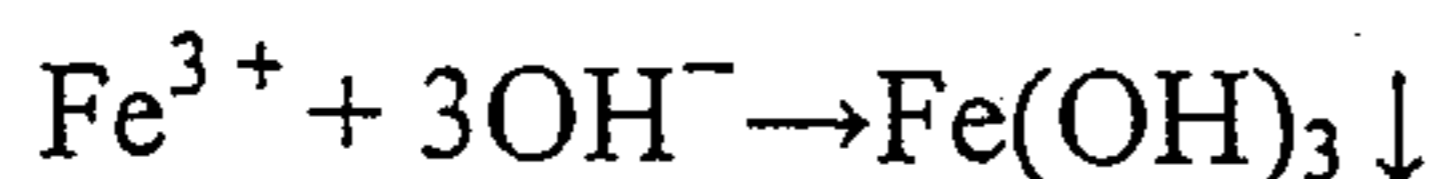
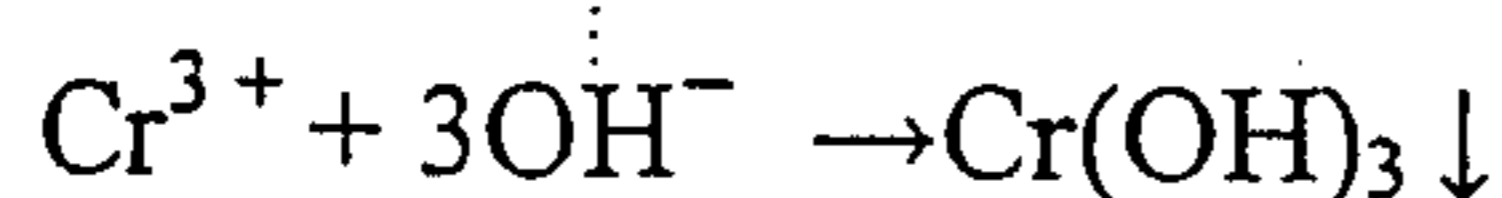
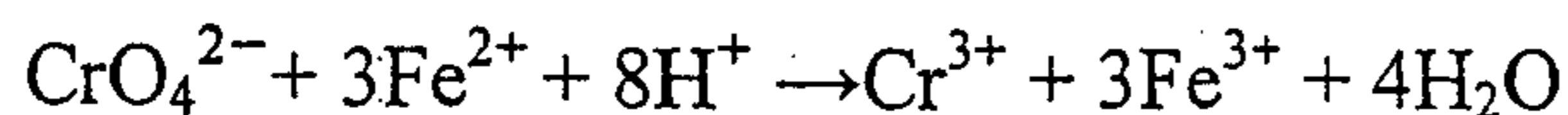
本部分的污染物包括铬（VI）、砷（III, V）、硒、钡等。

铬（VI）

1. 处理原理

通过投加还原剂将六价铬还原为三价铬。由于三价铬的氢氧化物溶解度很低， $K_{sp}=5\times 10^{-31}$ ，可形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀物从水中分离出来。

硫酸亚铁可以用作为除铬药剂。硫酸亚铁在除铬处理中先起还原作用，把六价铬还原成三价铬。多余的硫酸亚铁被溶解氧或加入的氧化剂氧化成三价铁。因此，硫酸亚铁投入含六价铬的水中，与 Cr^{6+} 产生氧化还原作用，生成的 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 都能生成难溶的氢氧化物沉淀，再通过沉淀过滤从水中分离出来。其化学反应式为：



2. 材料与设备

在投加硫酸亚铁（分析纯），其他材料与设备与前相同。

3. 试验过程和方法

3.1 第一组：硫酸亚铁还原六价铬所需时间

确定不同硫酸亚铁将六价铬还原成三价铬所需的时间。

测试方法如下：

1. 试验水样：自来水配水，共六个，每个水样 1 升。
2. pH 值条件：不需调节 pH，需测定反应前后 pH 值。

3. 硫酸亚铁投加量：10mg/L（以 Fe 计，相当于 SO_4^{2-} 浓度为 17mg/L）。

4. 试验过程

将 10mg/L 的硫酸亚铁投入 1L 污染水样中，在六联搅拌仪上用混凝工艺要求的转速搅拌：快转 300rpm×1min，慢转 60rpm×5min，45rpm×5min，25rpm×5min。反应时间分别为 3、5、10min，时间结束后立即测试水中溶解性的六价铬浓度，选择将六价铬完全还原成三价铬的最短时间作为下一步试验的条件。

3.2 第二组：硫酸亚铁还原六价铬及生成沉淀所需的 pH

1. 试验水样：自来水配水，共六个，每个水样 1 升。

2. pH 值条件：调节 pH 为 7.5，8.0，8.5，需测定反应后 pH 值。

3. 硫酸亚铁投加量：10mg/L（以 Fe 计，相当于 SO_4^{2-} 浓度为 17mg/L）。

4. 试验过程

将 10mg/L 的硫酸亚铁投入 1L 污染水样中，在六联搅拌仪上用混凝工艺要求的转速搅拌：快转 300rpm×1min，慢转 60rpm×5min，45rpm×5min，25rpm×5min。反应时间由第一组试验确定，时间结束后立即测试水中溶解性的总铬和六价铬浓度，选择将六价铬完全还原成三价铬且充分沉淀的 pH 作为下一步试验的条件。

3.3 第三组：氧化剩余硫酸亚铁所需的游离氯浓度

1. 试验水样：自来水配水，共六个，每个水样 1 升。

2. pH 值条件：根据第二组试验确定的 pH 进行，需测定反应后 pH 值。

3. 硫酸亚铁投加量：10mg/L（以 Fe 计，相当于 SO_4^{2-} 浓度为 17mg/L）。

4. 氯投加量：氯的投加量为 1、2、3mg/L（注：由于过量的亚铁离子会造成总铁超标，虽然水中的溶解氧可以氧化亚铁离子生成三价铁，但可能仍需要投加游离氯（氯水或次氯酸钠）将其氧化，并形成氢氧化铁沉淀去除）。

5. 试验过程

将 10mg/L 的硫酸亚铁投入 1L 污染水样中，在六联搅拌仪上用混凝工艺要求的转速搅拌：快转 300rpm×1min，慢转 60rpm×5min，45rpm×5min，25rpm×5min。在投加硫酸亚铁反应一定时间（具体时间由第一组确定）后投加游离氯，静置沉淀 30min 后取上清液过滤，废弃 100mL 初滤液，取样测定剩余污染物和铁离子浓度。

砷

1. 处理原理

水中砷分为三价砷（存在形式为亚砷酸盐， AsO_2^{3-} ）和五价砷（存在形式为砷酸盐， AsO_4^{3-} ）。三价砷的急性毒性远大于五价砷。

处理时可投加氧化剂（氯等）将三价砷氧化成五价的砷酸根。砷酸根可以与三价铁离子生成难溶的 FeAsO_4 ，溶度积 $K_{\text{sp}}=1\times 10^{-20}$ ，并可以与铁离子形成的氢氧化铁形成共沉淀物得以去除。

由于铁离子在常规 pH 条件下会迅速生成氢氧化铁沉淀，这一反应会影响与砷酸根的反应，因此需将 pH 调低。根据 FeAsO_4 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积计算，要使砷达到 0.01mg/L 的水质标准，需要使 pH 值小于 5.7。因此，调节 pH 是除砷的关键。

适用于饮用水应急处理的是铁盐混凝沉淀法（对于以五价砷为主的污染）和氧化—铁盐混凝沉淀法（对于以三价砷为主的污染，用氧化剂使三价砷先氧化成五价砷，再与铁盐沉淀）。所用混凝剂为铁盐混凝剂，例如聚合硫酸铁、聚硅酸铁(PFSC)等。

2. 材料与设备

当污染物为五价砷时只投加三氯化铁，当污染物为三价砷时同时投加三氯化铁和氯。

对砷的化学沉淀去除测试分为五价砷和三价砷两组。

3. 试验过程和方法

3.1 第一组：pH 值对五价砷化学沉淀去除的影响

测试方法如下：

1. 试验水样：自来水配水，共六个，每个水样 1 升。
2. pH 值条件：调节 pH 为 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0，需测定反应前后的 pH 值。

3. 三氯化铁投加量：20mg/L（以 Fe 计）。

4. 试验过程

将上述浓度的三氯化铁投入 1L 污染水样中，在六联搅拌仪上按混凝工艺要求的转速搅拌：快转 300rpm×1min，慢转 60rpm×5min, 45rpm×5min, 25rpm×5min,

静置沉淀 30min 后取上清液过滤，废弃 100mL 初滤液，取样测定剩余污染物和铁离子浓度。

3.2 第二组：混凝剂投加量对五价砷化学沉淀去除的影响

测试方法如下：

1. 试验水样：自来水配水，共六个，每个水样 1 升。
2. pH 值条件：由第一组试验确定的 pH 值（选择除砷效果好而且 pH 调节幅度小的 pH 值）。
3. 三氯化铁投加量：10、20、30mg/L（以 Fe 计）。

4. 试验过程

将上述浓度的三氯化铁投入 1L 污染水样中，在六联搅拌仪上按混凝工艺要求的转速搅拌：快转 300rpm×1min，慢转 60rpm×5min，45rpm×5min，25rpm×5min，静置沉淀 30min 后取上清液过滤，废弃 100mL 初滤液，取样测定剩余污染物和铁离子浓度。

3.3 第三组：氯将三价砷氧化成五价砷的时间和效果

测试方法如下：

1. 试验水样：自来水配水，共六个，每个水样 1 升。
2. pH 值条件：由第一组试验确定的 pH 值（选择除砷效果好而且 pH 调节幅度小的 pH 值）。
3. 氯氧化：2mg/L，反应时间为 1、3、5、10、20min。

4. 试验过程

将上述浓度的氯投入 1L 污染水样中，在六联搅拌仪上用 300rpm 的速度搅拌，反应一定时间后加入过量硫代硫酸钠中和余氯，测试三价砷和五价砷的浓度。

3.4 第四组：投加氯和三氯化铁对三价砷的去除效果

测试方法如下：

1. 试验水样：自来水配水，共六个，每个水样 1 升。
2. pH 值条件：由第一组试验确定的 pH 值。
3. 三氯化铁投加量：20mg/L。
4. 氯投加量和氧化时间：由第三组试验确定。

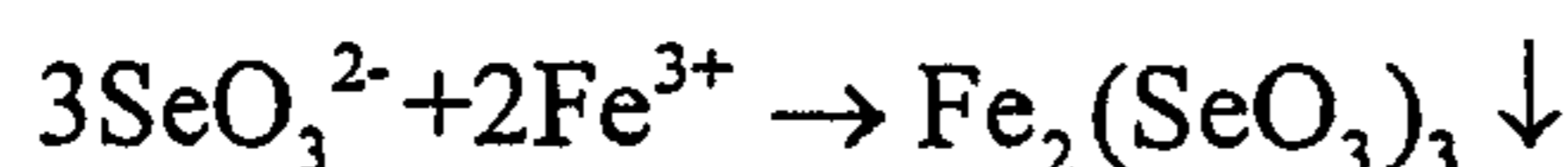
5. 试验过程

先进行氯化三价砷的处理，试验方法同上。然后将上述浓度的三氯化铁投入 1L 污染水样中，在六联搅拌仪上用混凝工艺要求的转速搅拌：快转 300rpm×1min，慢转 60rpm×5min，45rpm×5min，25rpm×5min，静置沉淀 30min 后取上清液过滤，废弃 100mL 初滤液，取样测定剩余污染物和铁离子浓度。

硒

1. 试验原理

硒在水中存在形式是硒酸根离子和亚硒酸根离子： SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} ，后者的毒性更强且存在更普遍。亚硒酸根离子可以同 Fe^{3+} 形成难溶化合物 $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$ ，化学方程式为



其溶度积 $K_{sp} = (2.0 \pm 1.7) \times 10^{-31}$ ，可以用铁盐混凝剂进行处理。

2. 材料与设备

选择的混凝剂为三氯化铁（分析纯），其他材料与设备与前相同。

3. 试验过程和方法

确定不同三氯化铁投加量对去除效果的影响。

测试方法如下：

1. 试验水样：自来水配水，共六个，每个水样 1 升。
2. pH 值条件：不需调节 pH，需测定反应前后的 pH 值。
3. 三氯化铁投加量：5、10、15、20、30、40mg/L。

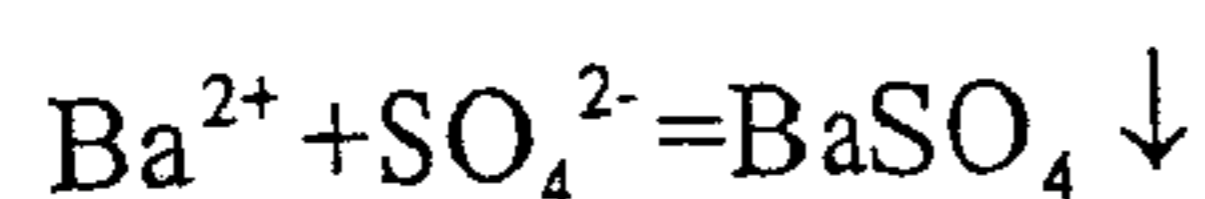
4. 试验过程

将上述浓度的混凝剂投入 1L 污染水样中，在六联搅拌仪上用混凝工艺要求的转速搅拌：快转 300rpm×1min，慢转 60rpm×5min，45rpm×5min，25rpm×5min，静置沉淀 30min 后取上清液过滤，废弃 100mL 初滤液，取样测定剩余污染物和铁离子浓度。

钡

1. 试验原理

钡离子和硫酸根离子可以生成硫酸钡沉淀，其化学方程式为



硫酸钡的溶度积为 $K_{sp}=1 \times 10^{-10}$ 。水源水中都含有一定量的硫酸根离子，可以形成硫酸钡沉淀，一般情况下钡不会超标。如少量超标时，可投加硫酸盐（如硫酸铝、硫酸铁等）去除。

2. 材料与设备

选择的混凝剂为硫酸铝（分析纯），其他材料与设备与前相同。

3. 试验过程和方法

确定不同硫酸铝投加量对去除效果的影响。

测试方法如下：

1. 试验水样：自来水配水，共六个，每个水样 1 升。
2. pH 值条件：不需调节 pH。
3. 硫酸铝投加量：5、10、15、20、30、40mg/L。

4. 试验过程

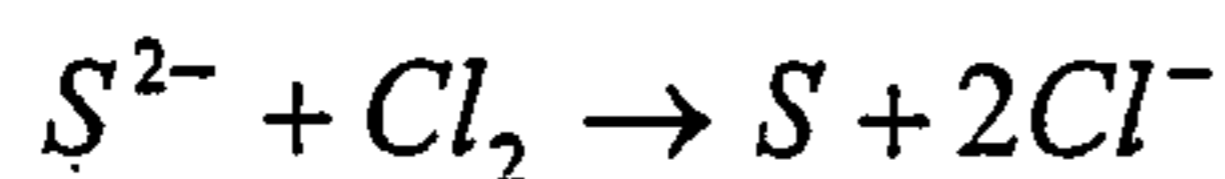
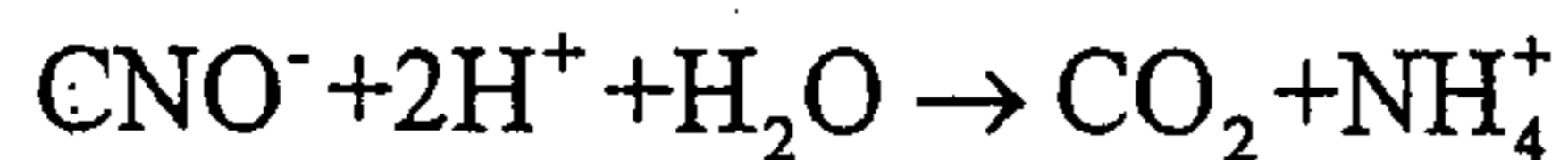
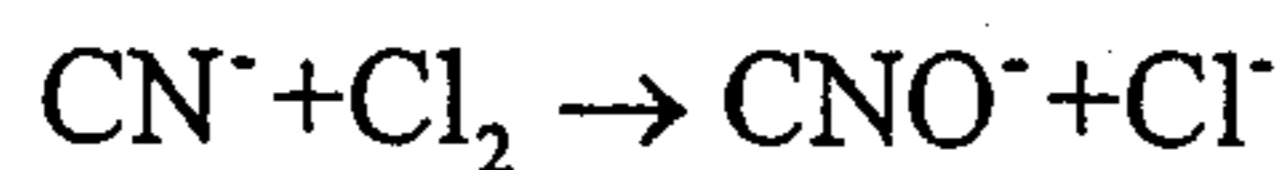
将上述浓度的混凝剂投入 1L 污染水样中，在六联搅拌仪上用混凝工艺要求的转速搅拌：快转 300rpm×1min，慢转 60rpm×5min，45rpm×5min，25rpm×5min，静置沉淀 30min 后取上清液过滤，废弃 100mL 初滤液，取样测定剩余污染物和铝离子浓度。

附录5 氧化法对还原性污染物的处理试验方案

1 处理原理

氰化物、硫化物的毒性较强,可以通过投加氯、臭氧等强氧化剂的方法处理,其中比较实用的是采用游离氯(液氯、次氯酸钠)进行氧化。游离氯(液氯、次氯酸钠)具有较高的氧化性,可以氧化去除。

游离氯和氰化物、硫化物的反应十分迅速,其投加量可以根据污染物浓度由化学计量比计算得出。



使用游离氯氧化氰化物、硫化物的效果主要受氯投加量及 pH 等因素影响。有文献报道,脱氰效果随 pH 值升高而升高,但当 pH 超过 10 时,脱氰效率增加有限。

二、材料与设备

2.1 材料

2.1.1 特征污染物配水浓度

按照饮用水水质标准限值浓度的 5 倍配制污染物溶液,以实际测试结果为准。当各饮用水水质标准(新国标、建设部行标、卫生部规范、地表水标准、地下水水质标准)中要求不同时,采用限值浓度最高者。具体浓度见附录 1。

所用试剂应为分析纯,个别污染物可以采用商品,配制时需注意其有效含量。

2.1.2 氧化剂

现场氧化时可采用液氯或次氯酸钠;考虑到实验室内使用氯气的危险性,本研究采用次氯酸钠(分析纯)作为游离氯氧化剂。将次氯酸钠试剂(浓度一般为 5%)稀释至 500~1000mg/L,储存于棕色试剂瓶中,4℃冰箱保存。每次使用前应重新测定游离氯浓度。

2.1.3 中止剂

采用硫代硫酸钠（分析纯）作为游离氯的中止剂。配制成浓度为 0.05mol/L 的使用液，储存于棕色试剂瓶中，4℃冰箱保存。每个月标定一次。

2.1.3 试验用水

试验用水分为去离子水和当地水源水两种。

(1) 去离子水

在进行第一组试验时采用去离子水配水，以排除水源水水质差异对试验结果通用性的干扰。

该去离子水应该是实验室用水等级，要求 TOC<0.1mg/L。

(2) 当地水源水

水源水中的有机物、氨氮、藻类及其他还原性物质会消耗游离氯，为评价在实际水质条件下游离氯氧化去除氰化物的效果，应选择新近采集的水源水进行试验，以减少水质变化造成的试验结果与实际水处理操作之间的误差。

应预先测定水源水的基本水质参数，包括：TOC、耗氧量、氨氮、pH、碱度。不投加磷酸盐缓冲溶液。氨氮浓度过高 (>0.5mg/L) 和藻类浓度过高 (>500万个/L) 的水源水会对氧化过程产生较大影响，不宜直接作为试验用原水。

2.1.4 水温

有关试验在室温下进行，试验时需记录实际水温。

2.2 设备

2.2.1 六联混凝搅拌器

需满足调速和定时的要求，配备 6 个 1 升试验烧杯。

2.3 污染物分析方法

依据水质标准中规定的标准分析方法进行分析。

由于 pH 值是主要的控制参数，因此必须使用 pH 计准确测定 pH 值。

三、试验过程和方法

3.1 第一组：去离子水条件下 pH 对游离氯去除污染物效果的影响

确定采用游离氯氧化去除还原性污染物时的最佳 pH 值条件。

3.1.1 试验水样：去离子水配水，共六个，每个水样 1 升。

3.1.2 游离氯投加量：采用次氯酸钠，投加量为 2mg/L（以 Cl₂ 计）。

3.1.3 预先用氢氧化钠调节水样的 pH，分别为：7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、

10.0。

3.1.4 根据水厂在进水井或混凝池采用预氧化的时间，选择游离氯氧化时间为 30min。反应时间结束后加入略过量的硫代硫酸钠溶液，中止剩余游离氯。硫代硫酸钠的投加量根据加氯量和 1:1 的摩尔比确定。取样测定特征污染物浓度。

3.2 第二组：去离子水条件下加氯量对污染物去除效果的影响

确定采用游离氯氧化去除还原性污染物的最佳投加量。

3.2.1 试验水样：去离子水配水，共三个，每个水样 1 升。

3.2.2 游离氯投加量：采用次氯酸钠，投加量为 1、2、3mg/L（以 Cl_2 计）。

3.2.3 根据第一组试验结果，选择有利于氧化去除污染物且调节幅度小的 pH 条件。

3.2.4 选择游离氯氧化时间为 30min。反应时间结束后加入略过量的硫代硫酸钠溶液，中止剩余游离氯。硫代硫酸钠的投加量根据加氯量和 1:1 的摩尔比确定。取样测定特征污染物浓度和剩余氯浓度（包括游离氯、一氯胺、二氯胺等）。

3.3 第三组：水源水条件下游离氯对污染物的去除效果

确定在实际水源水条件下，游离氯对污染物的去除效果，以及水中的有机物、氨氮等还原性物质对去除效果的干扰。

3.3.1 试验水样：自来水配水，共三个，每个水样 1 升。

3.3.2 pH 值条件：根据第一组试验结果，选择处理后污染物达标水样中 pH 调节幅度较小者，作为本组测试的选定 pH 值。

3.3.3 游离氯投加量：采用次氯酸钠，投加量为 2、3、4mg/L（以 Cl_2 计）。

3.3.4 游离氯的衰减：由于游离氯会和水中的氨氮、有机物反应而消耗，试验过程中需监测游离氯的衰减。选择 1、3、5、10、20、30min 取样测定剩余余氯浓度（包括游离氯、一氯胺、二氯胺和三氯胺）。

3.3.5 选择游离氯氧化时间为 30min。反应时间结束后加入略过量的硫代硫酸钠溶液，中止剩余游离氯。硫代硫酸钠的投加量根据加氯量和 1:1 的摩尔比确定。取样测定特征污染物浓度。

附录6 我国主要活性炭生产厂家

生产厂家	产能 (吨)	主要产品型号		电话	联系方式		公司网页
		粒径	材质		地址	邮编	
山西新华活性炭厂	35000	颗粒、粉末	煤质、木质	0351-2877674; 3634133	山西省太原新兰路33号	030008	www.sxxinhua.com
大同市云光活性炭有限责任公司	25000	颗粒、粉末	煤质	0352-5122744	中国山西省大同市工农路	037006	www.yunguang-carbon.com
宁夏华辉活性炭股份有限公司	25000	颗粒、粉末	煤质	0951-5070220	宁夏银川市高新技术开发区科技创新园A座1号	750002	www.huahui-carbon.com
卡尔冈炭素(天津)有限公司	20000	粉末、颗粒	木质、煤质、果壳	022-23137000	天津市天津经济技术开发区第五大街洪泽路17号	300457	www.caigongcarbon.com
宁夏太西活性炭厂	15000	颗粒、粉末	煤质	0952-2695402	中国宁夏石嘴山市大武口区长城路	753000	www.taixiac.com.cn
大同市左云县富平活性炭厂	10000	颗粒、粉末	煤质	0352-2805502	大同市东风里华云小区D1号楼	037005	www.fupingac.com
湖南省南县星源活性炭厂	10000	颗粒、粉末	木质、煤质	0737-5229028	湖南省南县南洲镇	413200	www.hnxy.net
溧阳竹溪活性炭有限公司	10000	粉末、颗粒	木质、果壳	0519-7700279	江苏省溧阳市竹箦镇	213351	www.activatedcarbon-zhuxi.com
神华宁夏煤业集团活性炭有限责任公司	10000	粉末、颗粒	煤质、木质、果壳	0952-2695402	宁夏石嘴山市隆湖经济开发区	753000	www.taixiac.com.cn
上海活性炭厂有限公司	10000	粉末、颗粒	煤质、木质、果壳	021-64341962	上海闵行区江川路2199弄38号	201111	www.shhxtc-carbon.com
大同丰华活性炭有限责任公司	8000	颗粒、粉末	煤质	0352-7035580	山西省大同市南郊区泉落	037001	www.dtfhac.com

山西太原市活性炭厂	7000	粉末、颗粒	煤质、果壳	0351-7952222	路南(矿务局煤气厂院内)	030000	www.tyshxtc.com
淄博市临淄东活性炭厂	7000	粉末	木质、果壳	0533-7687225	山东省淄博市凤凰镇田旺村北	255418	www.mdhxt.com
溧阳市东南活性炭厂	6000	颗粒、粉末	果壳	0519-7700234	江苏省溧阳市竹簏茶场	213351	www.lydnhxt.com
上海魅宝活性炭有限公司	6000	颗粒、粉末	果壳、木质、煤质	021-57850583	上海松江江大港镇彭丰路25号	201600	www.mebaocarbon-environment.com
凌源市大河北活性炭厂	5000	粉末、颗粒	煤质、果壳、木质	0314-6082222	河北省平泉县城北	067500	www.dahebei.com
巩义市香山供水材料厂	5000	颗粒	煤质、木质、果壳	0371-64016006	河南省巩义市车元工业区	451281	www.xiang-shan.com
溧阳市康宏活性炭厂	5000	粉末、颗粒	木质、煤质	0519-7705198	江苏省溧阳市竹簏镇北山西路	213351	www.activatedcarbon-kanghon.com
兴达化工有限公司	5000	颗粒、粉末	木质	0570-6035806	浙江省开化县华埠镇下星口	324302	www.xdcarbon.com
长葛市合一炭业有限公司	4000	粉末、颗粒	煤质、木质	0374-2720345	河南省长葛市八一路口	461500	www.heyitanye.com
山西大同市华鑫活性炭(工业)有限责任公司	3000	颗粒、粉末	果壳	0352-6016821	山西省大同市水泊寺沙岭工业区	037000	www.dthuaxin.com.cn
河北省承德宏伟活性炭厂	3000	颗粒、粉末	果壳、木质	0314-6080888	河北省平泉县平泉镇刘营子村	067500	www.hwhxt.com

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

唐山华能科技炭业有限公司	3000	颗粒、粉末	椰壳	0315-5156006	河北省唐山市丰润区朝阳路12号	064000	www.hn-carbon.com
邯郸市振华活性炭	3000	粉末、颗粒	果壳、煤质	0310-3220269	邯郸市中华北大街63号	056500	www.zhenhua-hxt.com
淮北市大华活性炭厂	3000	粉末、颗粒	果壳、特种炭	0561-3061448	安徽省淮北市渠沟石亭路1号	235000	www.dhtzhxt.com
赤峰市林星活性炭厂	3000	颗粒、粉末	果壳、煤质、木质	0476-7883729	内蒙古赤峰市巴林左旗林东镇	025450	www.cflinxing.cn
承德鹏程活性炭厂	2500	颗粒	果壳、木质、煤质	0314-6205800	河北省平泉县东三家	067500	www.cd-pengcheng.com/
大同机车煤化有限责任公司	2000	粉末、颗粒	煤质	0352-5091556	中国山西省大同市城区前进街1号	037038	www.dtjcmh.com
承德绿野活性炭厂	2000	颗粒	果壳	0314-6039512	平泉县市场北路	067500	
太原市占海活性炭有限公司	1500	颗粒、粉末	煤质	0351-4074195	山西太原清徐县柳杜乡柳兴大街1号	030001	
淮北市森化碳吸附剂有限公司	1500	颗粒、粉末	煤质	0561-3919816	安徽省淮北市朔里工业园	235052	www.hbshcarbon.com
大同市光华活性炭厂	1000	粉末、颗粒	煤质	0352-6021545	大同市东门外御河北路	037044	
苏州通安环保活性炭厂	1000	颗粒、粉末	果壳	0512-66063098	苏州市高新区通安镇新街62号	215153	
遵化市路达商贸有限公司活性炭	800	粉末、颗粒	煤质、木质	0315-6669768	河北省遵化市南二环西路	064200	www.roadcarbon.com

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

厂												
辛集市兴源活性炭厂	600	不定型	果壳、木质	0311-83335688	河北省辛集市南吕村工业区	050000	www.xj-xingyuan.com					
保定市满城建兴活性炭厂	100	颗粒	果壳	0312-7011206	河北省保定市满城县要庄乡前大留	071000	www.jxhxt.cn					

附录7 我国主要粉末活性炭投加系统设备厂家

制造商	联系电话	地址	邮编	公司网页
天津市大泽科技发展有限公司	022-84288437-603	天津市河东区富民路65号合汇大厦一层	300182	www.tjdaze.com
瑞典 TOMAL 公司北京代表处	010-67863461	北京经济技术开发区隆庆街18号豪力大厦419室	100176	www.tomal.se
瑞典 TOMAL 公司上海代表处	020-54154112	上海市春申路3800号金燕大厦商务楼105室	201100	www.tomal.se
上海同济科蓝环保设备工程有限公司	021-65988369	上海市密云路588号国家工程中心研究大楼4楼,	200092	www.tongjihb.com
上海市环境科学研究所	021-64085119-2704	上海市钦州路508号	200233	www.saes.sh.cn
上海安碧环保设备有限公司	021-52585060-16	上海市新华路365弄6号国家大学科技园2-3D	200052	www.abhb.cn
泰兴市思源环保成套设备厂	0523-763817	江苏省泰兴市环城西路58号	225400	www.syo3.cn
德国普罗名特流体控制(中国)有限公司	0411-87315738	大连经济技术开发区辽河西三路14号	116600	www.prominent.com.cn
爱力浦(广州)泵业有限公司	020-85270976	广州黄埔大道西868号跑马地花园凯悦阁1402	510620	www.gzailipu.com
广东卓信水处理设备有限公司	87327626	广州市东山区先烈中路75号穗丰大厦A801	510095	
保励(广州)水处理设备有限公司	86-20-82302961 82302962	广东广州市天河区车陂路大岗工业区	510660	www.polly.com.cn
北京圣劳自动化工程技术有限公司	010-63572710 010-63572711	北京市宣武区广内大街6号枫桦豪景A座7-702	100053	www.shenglao.com
上海熠智流体控制设备有限公司	021-62948409	上海市番禺路858号八五八商务中心402室	200030	www.yizhish.com
宜兴市金鹰模具有限公司	0510 87510572	宜兴市新庄镇学圩村	214266	www.yxjyhb.cn

附录7 我国主要粉末活性炭投加系统设备厂家

制造商	联系电话	地址	邮编	公司网页
天津市大泽科技发展有限公司	022-84288437-603	天津市河东区富民路65号合汇大厦一层	300182	www.tjdaze.com
瑞典 TOMAL 公司北京代表处	010-67863461	北京经济技术开发区隆庆街18号豪力大厦419室	100176	www.tomal.se
瑞典 TOMAL 公司上海代表处	020-54154112	上海市春申路3800号金燕大厦商务楼105室	201100	www.tomal.se
上海同济科蓝环保设备工程有限公司	021-65988369	上海市密云路588号国家工程中心研究大楼4楼	200092	www.tongjihb.com
上海市环境科学研究院	021-64085119-2704	上海市钦州路508号	200233	www.saes.sh.cn
上海安碧环保设备有限公司	021-52585060-16	上海市新华路365弄6号国家大学科技园2-3D	200052	www.abhb.cn
泰兴市思源环保成套设备厂	0523-763817	江苏省泰兴市环城西路58号	225400	www.syo3.cn
德国普罗名特流体控制(中国)有限公司	0411-87315738	大连经济技术开发区辽河西三路14号	116600	www.prominent.com.cn
爱力浦(广州)泵业有限公司	020-85270976	广州黄埔大道西868号跑马地花园凯悦阁1402	510620	www.gzailipu.com
广东卓信水处理设备有限公司	87327626	广州市东山区先烈中路75号穗丰大厦A801	510095	
保励(广州)水处理设备有限公司	86-20-82302961 82302962	广东广州市天河区车陂路大岗工业区	510660	www.polly.com.cn
北京圣劳自动化工程技术有限公司	010-63572710 010-63572711	北京市宣武区广内大街6号枫桦豪景A座7-702	100053	www.shenglao.com
上海熠智流体控制设备有限公司	021-62948409	上海市番禺路858号八五八商务中心402室	200030	www.yizhish.com
宜兴市金鹰模具有限公司	0510 87510572	宜兴市新庄镇学圩村	214266	www.yxjyhb.cn

附录8 我国主要混凝剂生产厂家

生产厂家	品名	指标		地址	邮编	公司网页
巩义市中岳净水材料有限公司	聚合氯化铝	饮用水级、非饮用水级	0371-68396185	河南省巩义市新兴路西段	451200	www.zhongyuejs.com
	聚合硫酸铁	优等、一等、合格				
巩义市宇清净水材料有限公司	聚合氯化铝	优级、一级、二级	0371-64156198 13838223829	河南省巩义市南河渡工业区	451251	www.yqjs.com
	聚合硫酸铁					
	聚合氯化铝铁					
巩义市嵩山滤材有限公司	聚合氯化铝	饮用水级、非饮用水级	0371-66557845	巩义市杜甫路	451250	
巩义市东方净水材料有限公司	聚合氯化铝	饮用水级、非饮用水级	0371-63230299 64366368	河南省巩义市安乐街	451200	www.gysslc.com.cn
	聚合氯化铝铁	饮用水级、非饮用水级	0371-64132888 64132088	河南省巩义市羽林工业区	451200	www.gydfjs.com www.hnzhenyu.com
巩义市滤料工业有限公司	聚合氯化铝	I类、II类	0371-64133426	河南省巩义市工业示范区	451252	www.lvliao.com
	复合型聚合氯化铝铁	优等品、一等品				
巩义市银丰实业公司滤料厂	聚合硫酸铝	优等品、一等品	0371-64397038	河南省巩义市安乐街9号		
巩义市韵沟净水滤料厂	聚合硫酸铝	优等品、一等品	0371-68396661	河南省巩义市杜甫像南20米		www.yfl.cn
巩义市富源净水材料	聚合氯化铝	优级、一级、二级	0371-64123456	河南省巩义市经济技术		www.gyygjs.com

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

料有限公司	聚合硫酸铝		术开发区	www.64123456.com
	聚合氯化铝铁	优等品、一等品		
巩义市华明化工材料有限公司	聚合硫酸铝	优等品、一等品	河南省巩义市北山口镇豫31省道九公里处	www.hnhuaming.com
	聚合氯化铝铁	优等品、一等品		
	聚合硫酸铝	优等品、一等品		
	聚合氯化铝	饮用水级、非饮用水级	大连经济技术开发区黄海西路6号	116600
大连开发区力佳化学制品有限公司	聚合氯化铝	饮用水级、非饮用水级	淄博市临淄区开发区(宏鲁工业园内)	www.lijiachem.cn
淄博正河净水剂有限公司	聚合氯化铝	饮用水级、非饮用水级	山东省济宁市唐口经济开发区	www.jingshuiji.com.cn
济宁市圣源污水处理材料有限公司	聚合氯化铝	饮用水级、非饮用水级	淄博市临淄区开发区(宏鲁工业园内)	www.sheng-yuan.com.cn
淄博正河净水剂有限公司	聚合硫酸铝	饮用水级、非饮用水级	安徽省合肥市龙岗开发区B区	www.jingshuiji.com.cn
合肥益民化工有限责任公司	聚合氯化铝铁	饮用水级、非饮用水级	江苏省宜兴市化学工业园永安路(配亭镇)	www.ymhg.com
蓝波化学有限公司	聚合氯化铝	饮用水级、非饮用水级		
	聚合氯化铝	精制级、卫生级	江苏宜兴市万石镇港北路	www.bluwat.com.cn
	聚合氯化铝铁	卫生级、工业级		www.kailier.com
宜兴凯尔净化剂制造有限公司	聚硫酸氯化铝铁	卫生级、工业级		
	聚合氯化铝	I类、II类	宜兴市芳庄镇	www.yxits.cn
宜兴市天使合成化学有限公司	聚合氯化铝			
	聚合氯化铝铁			

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

宜兴市必清水处理剂有限公司	聚合氯化铝	饮用水级	0510-87111243 87910047	江苏宜兴市宜城小张墅煤矿	214201	
南京经通水处理研究所宜兴净水剂厂	聚合氯化铝	饮用水级、非饮用水级	0510-87875288 87734620	江苏省宜兴市和桥镇南新人民南路10号	214215	www.bqscl.com
	聚合氯化铝	饮用水级、非饮用水级	0510-87694087	宜兴市徐舍镇吴圩	214200	www.watersaver.com.cn
常州市武进友邦净水材料有限公司	聚合氯化铝	优等、一等	0519-6393009, 8319338	江苏省常州市武进区牛塘镇人民西路105号	213163	www.wxbisheng.com www.youbang18.com
	氯化铝铁	优等、一等				
上海浦浔化工有限公司	聚合氯化铝	饮用水级、工业级	021-68915097 68915075	上海张江高科技产业区龙东支路8号	201201	www.shpuxun.com
	聚合氯化铝铁	饮用水级、工业级				
平湖市龙兴化工有限公司	聚合氯化铝	优等、一等	0573-5966871	浙江省平湖市曹桥工业园	314214	www.phlongxing.com
	聚合氯化铝铁	优等、一等				
	聚合硅酸氯化铝					
	聚合硫酸铝					
重庆渝西化工厂	聚合氯化铝	饮用水级、非饮用水级	023-65808378 65808096	重庆市九龙坡区西彭镇	401326	

附录9 我国主要高锰酸钾生产厂家

制造商	规格	联系电话	地址	邮编	公司网页
江西省南华贸易有限公司	纯度 99%	0791-6777700 13970035030	一部地址: 南昌市象山南路 411 号 二部地址: 南昌化工大市场 A 区 4 栋 (莲塘北大道 1399 号)	330003	http://www.jxnhhg.cn/main.asp
江苏省苏州市华东化工贸易有限公司	纯度 99.3%	025-86870206	江苏省南京市浦口区解放路 68 号	210031	http://china.alibaba.com/company/detail/penglai001.html
上海顺强生物科技有限公司	纯度 99%	021 69124571 69124572	上海市嘉定区南翔镇扬子路 585 号		www.chemcp.com/web/index.asp?id=21863
衡阳市化工原料公司	纯度 99.3%	0734 8224027	湖南省衡阳市中山南路 3 号	421001	www.sh-shunqiang.com
上海丰巷工贸有限公司	纯度 99.3%, 50 kg/桶	021 62038470	上海市中山北路 2185 弄 27 号 208 室		www.hnhg.com.cn
济南金奥化工开发有限公司	纯度 99.8%, 50 kg/袋	0531-88026866 , 13589047093	山东省济南市化纤厂路 5 号 515		www.shfxchem.com
上海昊化化工有限公司	纯度 99.3%, 带包装	021 620581, 1362032850	上海市中山北路 2052 号 13 楼		http://www.jnjachem.com
济南世纪联兴经贸有限公司	纯度 99.3%, 50 kg/袋	0531 82361588 13605401199	济南市历山北路北首佳园化工市场 A4-6		www.haochem.com
淄博市临淄天德精细化工研究所	纯度 99.5%, 50 kg/袋	0533 7319576 13906438331	山东淄博市临淄区闫家东华路 12 号		http://shijilianxing.cn.alibaba.com/
长沙华阳化工有限公司销售公司	药典级, 桶/袋	0731 5827519, 13973111092	长沙市书院南路 104 号在水一方商务楼 6 楼 D1-D2		www.tiandechem.com.cn
长沙中辉化工有限公司	一级, 编织袋	0731 5128081,5128616	长沙市天心区西湖路 56 号	410005	www.huayangchem.com.cn

城市供水系统应急净水技术指导手册(试行)

常州市佳业化工有限公司	纯度 99.3%, 25 kg/袋	0519 6666676	世纪明珠圆 60 号商铺	410002	www.cszh.com.cn
广州市重华贸易有限公司	50 kg/桶, 50 kg/袋	020-82308936, 82308937	广州市天河区东圃大观南路 2 号润农商务中心 322 室	510660	www.jych.com

参加单位和主要研究人员：

住房和城乡建设部城建司：张悦、王欢

清华大学：张晓健、陈超、李勇、王生辉、张驰前、林朋飞

北京市自来水集团有限责任公司：樊康平、顾军农、林爱武、张春雷

上海市供水调度监测中心：陈国光、张立尖

广州市自来水公司：董玉莲、林朝晖、陈诚

深圳市水务（集团）有限公司：卢益新、林细萍、刘波

无锡市自来水总公司：周圣东、胡宗长、王海涌

济南市供排水监测中心：贾瑞宝、孙韶华

中国城镇供水排水协会：刘志琪

哈尔滨市供排水集团有限责任公司：王强、纪峰

成都市自来水有限责任公司：李伟、陈宇敏、齐宇

天津市自来水集团有限公司：何文杰、韩宏大、吴维

东莞市东江水务有限公司：盛德洋、戴吉胜

建设部城市供水水质监测中心：宋兰合

合作单位：

广东省建设厅、江苏省建设厅、山东省建设厅、北京市水务局、上海市水务局、广州市市政园林管理局、深圳市水务局、无锡市市政公用局