水质与水处理

公共供水技术手册

（第五版）

WATER QUALITY & TREATMENT

A Handbook of Community Water Supplies

(Fifth Edition)

美国自来水厂协会

刘文君　施　周　主译

王方智　罗晓鸿　张光明　主审

Jun

Bing

中国建筑工业出版社

封面设计：贺　伟

ISBN 978-7-112-09103-4

(15767)定价:135.00 元

经销单位：各地新华书店、建筑书店

网络销售：本社网址 http://www.cabp.com.cn

网上书店 http://www.china-building.com.cn

博库书城 http://www.bookuu.com

图书销售分类：城乡建设·市政工程·环境工程（B30）

Jun Bing

TU991.2-62
7/1.

水质与水处理

公共供水技术手册（第五版）

WATER QUALITY AND TREATMENT

A Handbook of Community Water Supplies (Fifth Edition)

美国自来水厂协会

刘文君　施　周　主译

王方智　罗晓鸿　张光明　主审

中国建筑工业出版社

Jun
Bing

著作权合同登记图字：01－2006－7353 号

图书在版编目（CIP）数据

水质与水处理 公共供水技术手册（第五版）/美国自来水厂协会；刘文君，施周主译. —北京：中国建筑工业出版社，2008
ISBN 978－7－112－09103－4

Ⅰ. 水… Ⅱ. ①美… ②刘… ③施… Ⅲ. ①水质管理－技术手册②水处理－技术手册 Ⅳ. TU991.2－62

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2008）第 015753 号

Copyright © 1999 by The McCraw-Hill Companies, Inc.
Translation Copyright © 2008 China Architecture & Building Press

Original language published by The McCraw-Hill Companies, Inc.
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced or distributed
By any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written
Permission of the publisher.

Simplified Chinese translation edition jointly published by McCraw-Hill Education (Asia)
Co. and China Architecture & Building Press.

本书中文简体字翻译版由中国建筑工业出版社和美国麦格劳－希尔教育（亚洲）出版集团合作出版。
未经出版者预先书面许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

责任编辑：田启铭 石枫华 俞辉群 率 琦
责任设计：郑秋菊
责任校对：王 爽 梁珊珊

水质与水处理
公共供水技术手册
（第五版）
美国自来水厂协会
刘文君 施 周 主译
王方智 罗晓鸿 张光明 主审

*
中国建筑工业出版社出版、发行（北京西郊百万庄）
各地新华书店、建筑书店经销
北京嘉泰利德公司制版
北京蓝海印刷有限公司印刷
*
开本：880×1230 毫米 1/16 印张：49¾ 字数：1540 千字
2008 年 9 月第一版 2008 年 9 月第一次印刷
定价：**135.00** 元
ISBN 978－7－112－09103－4
（15767）

版权所有 翻印必究
如有印装质量问题，可寄本社退换
（邮政编码 100037）

Jun Bing

内容提要

本书是关于饮用水水质与处理技术最新进展的权威性著作，由美国自来水厂协会（American Water Works Association）组织美国各相关领域的权威专家编著，由清华大学和湖南大学为主的有关专业人员翻译。全书共18章，主要内容包括：饮用水水质标准、法规和目标；水质的健康和感官性状；水处理工艺选择；水源水质管理；空气吹脱和曝气；混凝、絮凝、沉淀和气浮；颗粒床和预涂层过滤；离子交换和无机物吸附；化学沉淀；膜技术；化学氧化；有机化合物的吸附；消毒；水的加氟；水处理厂残余物管理；管道内部腐蚀和沉淀的控制；输配水系统中的水质微生物学指标控制等。本书内涵丰富、论述系统严谨、观点权威科学、资料翔实新颖，且特别注重理论阐述与实际应用的紧密结合。本书适合从事饮用水处理的决策、科研、设计与运行管理人员阅读，也可供给水排水专业、环境工程专业和相关专业的大学生和研究生参考，对饮用水有兴趣的其他人员亦可从本书获得有益的知识。

Jun Bing

译者的话

饮用水安全已成为全球共同关注的热点问题之一。然而，在人们的潜意识中，获取安全的饮用水往往被视为理所当然、轻而易举的事。只有当日常生活因水源污染或水量短缺而受到影响时才会深切体会到水的正常供给对日常生活是何等重要和来之不易。

水量短缺和水质污染已经严重制约了我国社会经济的和谐与健康发展。我国的饮用水管理、生产、研究和设计等领域的相关专业人员正面临巨大的挑战，水资源的短缺使得他们往往不得不将不符合饮用水源水质标准甚至受到较严重污染的水源水处理到满足越来越严格的，与国际接轨的饮用水水质标准的要求。为满足我国日益增加的饮用水水量与水质的需求，我国饮用水处理领域的同仁们仍需付出艰辛努力。路漫漫兮，任重而道远。

发达国家的饮用水源水质总体上大大优于我国目前的水源水质，故其对水处理技术的要求相对来讲反而不如我国高。但历史上发达国家也曾经历过类似的由工业化带来的水环境污染问题，其对饮用水水质的认识、水处理理论和技术以及水质管理经验对我国学者和行业相关人员来讲不无裨益、弥显珍贵。学习、借鉴发达国家关于饮用水水质对健康的影响、水质标准和法规的制定以及水处理理论与技术的研究开发方面的知识和经验也就显得十分的迫切和必要。

在长期的教学、科研和工程实践中，我们深深感到我国饮用水处理行业的专业人员总体上存在轻理论、重实践，轻推理、重经验的倾向。这种理论与实践脱离的倾向在一定程度上妨碍了水处理学科行业向更高层次的发展。根据译者在西方发达国家学习、研究的经历，深深体会到他们的专业人才之所以无论在理论研究或是工程实践中均表现出色，无不得益于重视从实践中总结理论、用理论指导实践的认知过程。本专著由美国自来水厂协会（AWWA）组织美国在饮用水各个领域最著名的专家写作而成，是理论体系和工程应用完美结合的一个范本。这也是译者乐于将此书翻译、介绍给国内读者的一个主要原因。

本书共 18 章，内容涵盖了与饮用水水质和处理技术相关的方方面面，包括美国饮用水水质标准的发展历史、制定原则、依据和未来的发展目标；饮用水水质对人体健康的影响和一般性感官参数的含义；饮用水处理工艺选择原则和依据；水源水质管理；水处理技术中的空气吹脱和曝气、混凝和絮凝、沉淀和气浮、颗粒床和预涂层过滤、离子交换和无机物吸附、化学沉淀、膜技术、化学氧化、有机化合物的吸附和消毒等单元技术；独具美国特色的水的加氟技术；越来越受重视的水处理厂残余物管理，管道内部腐蚀和沉淀的控制，输配水系统中的水质微生物学指标控制等。丰富的内容、权威专家的主笔成就了此书

Jun Bing

兼具内容的系统全面、理论的严谨权威、观点的独具匠心之特色。

全书的翻译工作主要由清华大学和湖南大学相关人员负责完成。其中清华大学负责翻译第2章，第3章，第4章，第12章，第13章，第14章，第15章，和第18章。湖南大学负责翻译第5章，第6章，第7章，第8章，第9章，第10章，第11章和第17章。第1章则由王方智先生翻译，第16章由清华大学和湖南大学共同翻译。除了刘文君、施周两位主译人员外，参与翻译的人员有：王方智（第1章：饮用水水质标准、规范和目标）；柳清（第2章：饮用水健康和卫生问题）；张永吉，周玲玲（第3章：水处理工艺选择指导）；贾瑞宝（第4章：水源水质管理）；李炳、李淑展（第5章：吹脱与曝气）；许光眉、李冬梅（第6章：混凝和絮凝）；谢敏、李炳（第7章：沉淀和浮选）；吴星杰、王仕汇、王政华（第8章：粒状滤料滤床和预包膜过滤）；祁亚娟、马满英（第9章：离子交换和无机吸附）；王湘（第10章：化学沉淀）；王政华、文卫（第11章）：膜技术；罗晓鸿（第12章：化学氧化）；罗晓鸿（第13章：有机物的吸附）；张琳（第14章：消毒）；罗晓鸿（第15章：水的氟化反应）；谢敏、张素霞（第16章：水处理厂剩余物管理）；刘宏、周韬（第17章：内部腐蚀和沉淀控制）；张向谊（第18章：配水系统中的微生物量的控制）。

本书的翻译工作从启动到完成历时近5年，期间的甜酸苦辣惟有译者自知。感谢中国建筑工业出版社的资深编辑俞辉群女士、田启铭和石枫华先生对本书出版所作出的巨大贡献，没有他们的热情鼓励和不断推动，本书也许还在襁褓中；没有他们的多方协调和细致修改本书也难以达到现在的水平。感谢王方智先生、旅居美国的水处理专家罗晓鸿女士和哈尔滨工业大学张光明教授对全书的审校，他们为保证本书翻译的质量付出了艰辛的努力。感谢张丽萍女士为校对本书所作出的细致而卓有成效的工作，她的贡献保证了本书最后的质量。在翻译初始阶段，杨宏伟博士和王芸同学也作了大量工作，特此一并致谢。同时也要感谢中国建筑工业出版社和美国 McGrall Hill 出版社对本书翻译工作的耐心和支持。

鲁迅先生曾提出“信、达、雅”的翻译原则。受限于译者的知识水平和能力，我们自知本书的翻译离这个原则尚有较大距离。译文中不妥乃至错误之处，恳请各位读者不吝指教，以便在将来有机会再版时加以更正。

此书出版之时恰逢我国饮用水领域著名的前辈学者许保玖先生90华诞，谨以此书献给许先生，并致以我们崇高的敬意。

刘文君　施周

2008年5月

Jun　　Bing

前　言

第五版的《水质与水处理》是对《水处理厂设计》的补充。两本书都涵盖了传统领域中关于水处理理论、经验和技术的大量主题。

这版新的《水质与水处理》保留了第四版的格式，增加了各个领域的更新和扩展内容。修订委员会不仅将新版书的读者群定位于领域专家和高校学生，还尽可能使本书能有用于水厂的操作人员。所有本版中新增的或显著修改、更新和扩展的章节都是由该领域的知名专家完成的。本书延续了向水质分析和供水水质保证技术提供权威、最新信息的传统。

本版书的准备工作由来自美国自来水厂协会（American Water Works Association，AWWA）水质委员会指导。成员包括美国自来水厂协会服务公司（American Water Works Service Co.）的 Clarence A. Blanck，新泽西联合水处理公司（United Water New Jersey）的 John E. Dyksen，中佛罗里达大学（University of Central Florida）的 James S. Taylor，堪萨斯大学（University of Kansas）的 Stephen J. Randtke 和 Delta 水处理集团（Delta Water Group）的 Wendell R. Inhoffer.

本书编写委员会向进行细致耐心修改工作的所有章节的作者表示诚挚的感谢。同样要向美国自来水协会水质委员会的前任和现任主席表示感谢。科罗拉多斯普林斯市（City of Colorado Springs）的 Patricia L. McGlothlin 和经济工程服务（Economic & Engineering Services）的 Gregg J. Kirmeyer 同样提供了很宝贵的帮助。编写委员会向对编写工作提供帮助的美国自来水协会水质委员会的秘书 Clare Haas 表示感谢。美国自来水协会出版社职工如 Mindy Burke，Kathleen Faller，和 David Talley 也对编写工作提供了帮助。最后，编写委员会要诚挚地感谢本版技术编辑——美国锡拉丘兹大学（Syracuse University）的 Raymond D. Letterman 的不懈努力，他的勘误和协调工作加速了修订过程并提高了每个章节的水准。

Clarence A. Blanck，主席
修订委员会
美国自来水厂协会服务公司（American Water Works Service Co.）（已退休）

Jun　　Bing

目　录

译者的话 …… iv

前言 …… vi

第 1 章　饮用水水质标准、法规和目标 …… 1

Frederick W. Pontius, P. E. , and Stephen W. Clark

1.1　饮用水标准的早期发展 …… 1

1.2　美国联邦饮用水标准的早期历史 …… 2

1.2.1　州际检疫法 …… 2

1.2.2　美国公众卫生服务标准 …… 2

1.3　美国安全饮用水法 …… 3

1.3.1　国家暂行主要饮用水法规 …… 4

1.3.2　国家科学院的研究 …… 5

1.4　美国安全饮用水法的修订案（1977～1986） …… 5

1.5　1988 铅污染控制法 …… 7

1.6　1996 安全饮用水法的修正 …… 7

1.7　国家主要饮用水法规的发展 …… 8

1.7.1　法规中对污染物的选择 …… 9

1.7.2　建立法规的决定 …… 12

1.7.3　控制的优先等级和紧急威胁 …… 12

1.7.4　制订法规的截止日期及步骤 …… 13

1.7.5　健康风险和费用分析 …… 13

1.7.6　MCLGs 的制订基础 …… 13

1.7.7　风险评估和风险管理 …… 13

1.7.8　毒理学回顾 …… 14

1.7.9　已知的或可能的对人致癌物 …… 15

1.7.10　致癌性证据不充分 …… 16

1.7.11　可能的使人致癌物质 …… 17

1.7.12　微生物污染物 …… 18

1.7.13　MCL 的法规基础 …… 19

1.7.14　处理工艺 …… 19

Jun Bing

1.7.15 风险平衡 …… 19
1.7.16 利益应该证明费用是合理的 …… 20
1.7.17 最可用的技术 …… 20
1.7.18 监控和分析方法 …… 20
1.7.19 递交报告和保持记录 …… 21
1.7.20 公示 …… 21
1.7.21 有效期和复审 …… 22
1.7.22 变动 …… 22
1.7.23 豁免 …… 22
1.8 现今国家主要饮用水法规 …… 22
1.8.1 规则制订的标志 …… 23
1.8.2 美国饮用水标准的汇总清单 …… 23
1.8.3 USEPA 饮用水健康忠告 …… 27
1.8.4 直接和间接的饮用水添加剂 …… 27
1.9 国际饮用水标准 …… 28
1.9.1 加拿大 …… 28
1.9.2 墨西哥 …… 28
1.9.3 世界卫生组织 …… 28
1.9.4 欧洲联盟 …… 28
1.10 发展趋势 …… 29

第 2 章 水质的健康效应和感官性指标 …… 30

Perry D. Cohn, Ph. D. ,M. P. H. , Michael Cox, M. P. H. , and Paul S. Berger, Ph. D.

2.1 水源性疾病爆发 …… 31
2.2 致病微生物 …… 32
2.2.1 细菌 …… 33
2.2.2 病毒 …… 35
2.2.3 原生动物 …… 37
2.2.4 藻类 …… 39
2.2.5 真菌 …… 39
2.3 指示物和指示生物 …… 40
2.3.1 总大肠杆菌 …… 40
2.3.2 粪大肠杆菌和埃希氏大肠杆菌 …… 40
2.3.3 异养菌 …… 41
2.3.4 产气荚膜梭菌 …… 41
2.3.5 大肠杆菌噬菌体 …… 41
2.3.6 拟杆菌 …… 42
2.3.7 颗粒数 …… 42
2.3.8 浊度 …… 42
2.3.9 有氧孢子形成菌 …… 42
2.3.10 微粒分析 …… 42
2.4 化合物对健康的作用 …… 43

Jun Bing

2.5 无机成分 …… 54
2.5.1 铝 …… 54
2.5.2 砷 …… 55
2.5.3 石棉 …… 55
2.5.4 钡 …… 56
2.5.5 镉 …… 56
2.5.6 铬 …… 56
2.5.7 铜 …… 57
2.5.8 氟化物 …… 57
2.5.9 硬度 …… 57
2.5.10 铁 …… 57
2.5.11 铅 …… 58
2.5.12 锰 …… 58
2.5.13 汞 …… 58
2.5.14 钼 …… 59
2.5.15 镍 …… 59
2.5.16 亚硝酸盐和硝酸盐 …… 59
2.5.17 硒 …… 60
2.5.18 钠 …… 60
2.5.19 硫酸盐 …… 61
2.5.20 锌 …… 61
2.6 有机组分 …… 61
2.6.1 挥发性有机物质 …… 63
2.6.2 农药 …… 66
2.6.3 处理药剂、衬里和涂料中的化学物质 …… 70
2.7 消毒剂和消毒副产物 …… 71
2.7.1 消毒剂和无机 DBPs …… 72
2.7.2 有机消毒副产物 …… 75
2.8 放射性核素 …… 79
2.9 感官质量 …… 81
2.9.1 臭和味 …… 81
2.9.2 浊度和色度 …… 82
2.9.3 矿化度 …… 83
2.9.4 硬度 …… 83
2.9.5 染色 …… 83
2.10 总结 …… 83

第 3 章 水处理工艺的选择 …… 84

Gary S. Logsdon, D. SC., Alan Hess, P. E., DEE, and Michael Horsley

3.1 水源水 …… 84
3.1.1 可选择的水源 …… 85
3.1.2 可选择的处理方法 …… 85

Jun Bing

3.2　影响水处理工艺选择的因素 …… 85
3.2.1　污染物去除 …… 85
3.2.2　源水水质 …… 87
3.2.3　可靠性 …… 88
3.2.4　已有的条件 …… 88
3.2.5　工艺的灵活性 …… 89
3.2.6　水厂的能力 …… 89
3.2.7　费用 …… 89
3.2.8　环境的协调性 …… 90
3.2.9　管网系统的水质 …… 90
3.2.10　处理工艺的规模 …… 91
3.3　对处理工艺进行评估 …… 91
3.4　处理工艺实例　假设的工艺例子 …… 92
3.4.1　地表水处理 …… 92
3.4.2　地下水处理 …… 94
3.4.3　实例研究 …… 97
3.5　总结 …… 98

第4章　水源水质量管理 …… 99

Stuart A. Smith, C · G · W · P and John A. Hroncich

4.1　地下水 …… 99
4.1.1　地下水水源质量：地下水与地表水的关系及法规 …… 99
4.1.2　地下水源及其水质影响因素概述 …… 99
4.1.3　私人及公共地下水源水使用模式：质量管理问题 …… 105
4.2　地表水 …… 131
4.2.1　水文循环 …… 131
4.2.2　影响整体源水水质的因素 …… 132
4.2.3　自然因素对地表水水质的影响 …… 134
4.2.4　人类活动对地表水水质产生的点源影响 …… 135
4.2.5　人类活动对地表水水质的非点源影响 …… 136
4.2.6　地表水源的水质管理 …… 137

第5章　空气吹脱和曝气 …… 142

David W. Hand, Ph. D., David R. Hokanson, M. S., and John C. Crittenden, Ph. D., P. E., DEE

5.1　空气转移理论 …… 142
5.1.1　平衡 …… 142
5.1.2　质量传递 …… 150
5.2　运行装置 …… 152
5.2.1　填料塔 …… 152
5.2.2　设计公式 …… 155
5.2.3　$K_L a$ 的确定 …… 158

Jun　Bing

5.2.4 填料塔直径的确定 …… 160
5.2.5 设计方法 …… 162
5.2.6 溶解性固体对填料塔运行的影响 …… 168
5.2.7 利用吸附对空气吹脱尾气进行控制 …… 169
5.3 扩散曝气或鼓泡曝气 …… 174
5.3.1 设计公式 …… 174
5.4 表面曝气 …… 183
5.4.1 设计公式 …… 183
5.5 喷淋曝气 …… 187
5.5.1 设计公式 …… 188

第6章 混凝和絮凝 …… 191

Raymond D. Letterman, Ph. D. ,P. E. , Appiah Amirtharajah, Ph. D. ,P. E. , and Charles R. O'Melia, Ph. D. ,P. E.

6.1 定义 …… 192
6.1.1 混凝剂和废物处理 …… 192
6.2 污染物 …… 192
6.2.1 天然有机物（NOM） …… 192
6.2.2 颗粒 …… 194
6.3 悬浮液颗粒的稳定性 …… 196
6.3.1 静电稳定性 …… 196
6.3.2 空间稳定 …… 200
6.4 混凝剂 …… 201
6.4.1 简介 …… 201
6.4.2 脱稳机理 …… 201
6.4.3 水解性金属盐（HMS）混凝剂 …… 202
6.4.4 用于水处理的水解性金属盐（HMS）混凝剂种类 …… 205
6.4.5 HMS 混凝剂中的杂质 …… 207
6.4.6 水解金属混凝剂的酸度 …… 207
6.4.7 水解金属盐混凝剂的作用（机理） …… 209
6.4.8 混凝结果的说明 …… 211
6.4.9 聚合电解质混凝剂 …… 218
6.4.10 活性无水硅酸 …… 221
6.4.11 絮凝剂的组合使用 …… 222
6.4.12 臭氧与混凝 …… 222
6.5 絮凝工艺 …… 222
6.5.1 絮凝目的 …… 222
6.5.2 迁移机理 …… 223
6.5.3 间歇式与推流式反应器的絮凝动力学 …… 225
6.5.4 理想连续流絮凝反应器 …… 226
6.5.5 快速混合 …… 231
6.5.6 温度对混凝和絮凝的影响 …… 232
6.5.7 动电测量法 …… 232

Jun Bing

第 7 章 沉淀与气浮 …… 235

Ross Gregory, Thomas F. Zabel, and James K. Edzwald

7.1 沉淀工艺的发展史 …… 235
7.1.1 早期历史 …… 235
7.1.2 现代沉淀工艺 …… 236
7.1.3 絮体层沉淀工艺与其他改进 …… 236
7.2 沉淀理论 …… 238
7.2.1 自由沉降 …… 239
7.2.2 受阻沉降（沉淀类型 3a 和 3b） …… 244
7.2.3 流态化 …… 247
7.2.4 斜管（板）沉淀 …… 249
7.2.5 絮体层澄清 …… 251
7.2.6 沉淀池中水力混合和停留时间的分配 …… 253
7.3 沉淀池的运行与设计 …… 256
7.3.1 沉淀池类型 …… 256
7.3.2 影响沉淀效率的其他因素 …… 265
7.3.3 整流 …… 266
7.3.4 水中颗粒和水质 …… 266
7.3.5 季节流和异重流 …… 269
7.4 溶气气浮 …… 270
7.4.1 气浮的发展历史 …… 270
7.4.2 气浮工艺的类型 …… 271
7.5 溶气气浮理论 …… 272
7.5.1 气浮机理 …… 272
7.5.2 气浮模型 …… 272
7.6 气浮池的设计与运行状况 …… 281
7.6.1 气浮池类型 …… 281
7.6.2 空气饱和系统 …… 283
7.6.3 影响溶气气浮效率的因素 …… 283
7.6.4 气浮处理出水的过滤 …… 292
7.7 应用 …… 292
7.7.1 工艺选择的影响因素 …… 292
7.7.2 新兴技术 …… 294
术语 …… 295

第 8 章 粒状滤床与预涂膜过滤 …… 299

John L. Cleasby, PH. D. ,P. E. , and Gary S. Logsdon,D,Sc. , P. E.

8.1 饮用水过滤概述 …… 299
8.1.1 滤池类型 …… 299
8.1.2 主要机理、性能及应用 …… 300

Jun Bing

8.1.3 过滤要求 …… 301
8.1.4 粒状滤料和预涂膜过滤对微生物的去除 …… 301
8.2 滤料 …… 303
8.2.1 滤料的种类 …… 303
8.2.2 粒状滤料的重要性质 …… 303
8.2.3 筛分因素 …… 305
8.2.4 颗粒滤料的典型性质 …… 306
8.3 流过多孔滤料的水力情况 …… 306
8.3.1 固定流动床的水头损失 …… 306
8.3.2 流化床的水头损失 …… 308
8.3.3 流态化起点 …… 308
8.4 快滤池过滤 …… 310
8.4.1 概述 …… 310
8.4.2 快滤池滤料 …… 310
8.4.3 滤料的等价深度概念 …… 312
8.4.4 单层滤料滤池与多层滤料滤池的对比 …… 312
8.4.5 颗粒活性炭（GAC）在快滤池中的运用 …… 313
8.4.6 滤速 …… 314
8.4.7 容许周期和产水率 …… 317
8.4.8 配水系统和承托层 …… 318
8.5 快滤池理论及其模型 …… 320
8.5.1 过滤机理 …… 320
8.5.2 过滤的数学模型 …… 321
8.5.3 过滤参数对性能的影响 …… 324
8.6 快滤池运行情况 …… 324
8.6.1 出水水质一般模式 …… 324
8.6.2 初滤水排放的意义 …… 327
8.6.3 连续监控浊度和微粒数的意义 …… 327
8.6.4 充分预处理的重要性 …… 327
8.6.5 滤速增加的危害和脏滤池的再启动 …… 329
8.6.6 负压的有害影响 …… 331
8.6.7 过滤中水头损失的增加 …… 331
8.7 直接过滤 …… 332
8.7.1 工艺概况、优点和缺点 …… 332
8.7.2 适合直接过滤的水源 …… 333
8.7.3 直接过滤的化学预处理 …… 333
8.7.4 直接过滤滤池的细节 …… 334
8.8 过滤中的流量控制 …… 334
8.8.1 为什么需要控制 …… 334
8.8.2 重力滤池的滤速控制系统 …… 335
8.8.3 滤池控制系统的一般要素 …… 337
8.8.4 选择合适的水力控制系统 …… 337
8.9 快滤池的反冲洗 …… 337
8.9.1 选择反冲洗的方法 …… 338

Jun Bing

8.9.2 反冲洗排水槽和冲洗水要求 …… 340
8.9.3 反冲洗时的滤料膨胀 …… 341
8.9.4 反冲洗时的分层和混杂 …… 342
8.9.5 GAC 滤池—吸附器的反冲洗 …… 343
8.9.6 反冲洗水再利用 …… 343
8.10 快滤池存在的问题 …… 344
8.10.1 滤料污染和无机物沉积 …… 344
8.10.2 反冲洗时承托层的移动 …… 344
8.10.3 底部排水渠问题 …… 346
8.11 粒状滤料压力滤池 …… 346
8.11.1 压力滤池的描述 …… 346
8.11.2 压力滤池与重力滤池的比较 …… 347
8.11.3 压力滤池的运行 …… 347
8.11.4 压力滤池滤速的控制 …… 348
8.11.5 压力滤池的应用 …… 348
8.12 慢砂滤池 …… 348
8.12.1 描述和历史 …… 348
8.12.2 过滤机理和性能 …… 349
8.12.3 适合采用慢砂滤池的水源及其预处理 …… 350
8.12.4 物理特征 …… 351
8.12.5 慢砂滤池的操作和清洗 …… 352
8.12.6 在小型系统中的应用 …… 352
8.13 预涂膜过滤 …… 353
8.13.1 应用和性能 …… 354
8.13.2 过滤组件及隔膜 …… 354
8.13.3 过滤容器 …… 356
8.13.4 滤料 …… 356
8.13.5 滤池的运行 …… 356
8.13.6 预涂膜过滤器的理论研究 …… 357
8.14 其他形式滤池 …… 358
8.14.1 低水头连续反冲洗滤池 …… 358
8.14.2 二级过滤系统 …… 359
8.14.3 袋式过滤器和筒式过滤器 …… 359
8.15 新兴技术 …… 360
8.16 废物处置 …… 360

第 9 章 离子交换和无机物吸附 …… 361

Dennis A. Clifford, Ph. D., P. E., DEE

9.1 离子交换及其理论 …… 361
9.1.1 水处理中离子交换的应用 …… 361
9.1.2 离子交换的过去和将来 …… 362

Jun Bing

9.2 离子交换材料和离子交换反应 …… 363
9.2.1 强酸性和弱酸性阳离子交换剂 …… 364
9.2.2 强碱性和弱碱性阴离子交换剂 …… 364
9.2.3 活性氧化铝吸附 …… 365
9.2.4 专用树脂 …… 366
9.3 离子交换平衡 …… 367
9.3.1 选择性系数和分离因素 …… 367
9.3.2 选择性顺序 …… 368
9.3.3 等温线示意图 …… 370
9.4 离子交换和吸附动力学 …… 372
9.4.1 纯离子交换速度 …… 372
9.4.2 氧化铝与 SBA 树脂的比较 …… 373
9.4.3 致密型树脂的反应速度 …… 373
9.5 柱工艺及其计算 …… 374
9.5.1 二元离子交换 …… 374
9.5.2 多元离子交换 …… 374
9.5.3 穿透检测和运行终止 …… 376
9.5.4 单一柱的典型运行周期 …… 376
9.5.5 部分再生和再生剂重复使用 …… 377
9.5.6 组合柱工艺 …… 377
9.5.7 树脂与氧化铝工艺的区别 …… 378
9.6 设计 …… 378
9.6.1 树脂特性 …… 378
9.6.2 床尺寸与流速 …… 379
9.6.3 固定床交换柱 …… 380
9.7 顺流再生与逆流再生 …… 380
9.7.1 失效再生剂的重复使用 …… 380
9.8 离子交换与吸附的应用 …… 380
9.8.1 Na 离子交换软化法 …… 380
9.8.2 软化设备中的废液的处置 …… 384
9.8.3 H 离子交换软化法 …… 384
9.9 离子交换除 Ba^{2+} …… 385
9.10 用离子交换除镭 …… 385
9.10.1 软化过程中除镭 …… 385
9.10.2 Ca 型树脂除镭 …… 386
9.10.3 镭污染盐液的处置 …… 386
9.11 离子交换除 NO_3^- …… 386
9.11.1 水质对去除 NO_3^- 的影响 …… 387
9.11.2 检测 NO_3^- 穿透 …… 388
9.11.3 去除 NO_3^- 的树脂的选择 …… 388
9.11.4 含 NO_3^- 树脂的再生 …… 389
9.11.5 含 NO_3^- 的再生剂的处置 …… 389
9.11.6 失效再生剂的生物脱氮和重复使用 …… 390
9.12 活性氧化铝去除 F^- …… 390

Jun Bing

9.12.1 氧化铝去除 F^- 系统的设计 …… 391
9.12.2 氧化铝的 F^- 容量的影响因素 …… 392
9.12.3 F^- 失效的氧化铝柱的再生 …… 393
9.13 树脂和氧化铝去除砷 …… 394
9.13.1 As（Ⅲ）氧化成 As（V） …… 395
9.13.2 氧化铝除砷系统的设计 …… 396
9.13.3 氧化铝对砷的吸附容量的影响因素 …… 396
9.13.4 砷失效的氧化铝的再生 …… 398
9.13.5 去除失效的氧化铝再生剂中的砷 …… 399
9.14 离子交换去除砷 …… 399
9.14.1 As（V）离子交换穿透曲线 …… 400
9.14.2 工艺变量对离子交换去除 As（V）的影响 …… 401
9.14.3 砷失效树脂的再生 …… 403
9.14.4 失效的离子交换再生剂的处理 …… 404
9.15 树脂和氧化铝去除硒 …… 405
9.15.1 将亚硒酸盐氧化成硒酸盐 …… 405
9.15.2 离子交换去除 Se（Ⅵ） …… 405
9.15.3 活性氧化铝去除 Se（Ⅳ） …… 406
9.16 离子交换去除铬 …… 406
9.16.1 树脂母体对去除铬酸根的影响 …… 406
9.16.2 铬酸根失效树脂的再生性能 …… 407
9.16.3 铬酸根浓度的影响 …… 407
9.16.4 去除失效再生剂上的铬酸根 …… 407
9.16.5 有关铬酸根去除工艺的建议 …… 408
9.17 树脂去除色度和有机物 …… 408
9.17.1 离子交换去除 DOC 的历史 …… 408
9.17.2 DOC 离子交换的基本原理 …… 410
9.18 用阴离子交换去除铀 …… 412
9.18.1 铀的化学性质和形成种类 …… 412
9.18.2 离子交换去除铀的历史 …… 413
9.18.3 pH 值和竞争离子对铀的去除的影响 …… 413
9.18.4 对铀失效的 SBA 树脂的再生性 …… 416
9.19 阴离子交换去除高氯酸盐 …… 417
9.19.1 选择高氯酸盐树脂的影响因素 …… 417
9.19.2 高氯酸盐离子交换工艺的注意事项 …… 418
9.20 废物处置 …… 418
9.21 总结 …… 418

第 10 章 化学沉淀 …… 422

Larry D. Benefield, Ph. D. , and Joe M. Morgan, Ph. D.

10.1 化学沉淀的基本原理 …… 422
10.1.1 溶解平衡 …… 422

Jun Bing

10.1.2 通过化学沉淀去除金属 …… 427
10.1.3 碳酸平衡 …… 428
10.1.4 碳酸钙和氢氧化镁平衡 …… 430
10.2 通过化学沉淀对水作软化处理 …… 432
10.2.1 工艺化学 …… 434
10.2.2 石灰－苏打软化法软化药剂用量的计算 …… 435
10.2.3 再碳酸化 …… 442
10.2.4 分流处理 …… 447
10.2.5 利用颗粒反应器进行软化处理 …… 450
10.2.6 关于软化处理工艺的思考 …… 451
10.3 天然有机物的去除 …… 455
10.3.1 钙镁沉淀 …… 456
10.3.2 铁铝强化 …… 457
10.3.3 色度和三卤甲烷形成潜力（THMFP） …… 458
10.3.4 总结 …… 459
10.4 用沉淀法来去除其他污染物 …… 459
10.5 软化工艺的发展趋势 …… 463

第 11 章 膜技术 …… 465

J. S. Taylor, Ph. D. ,P. E. , and Mark Wiesner, Ph. D.

11.1 膜工艺的规范背景 …… 467
11.2 膜工艺的分类及构形 …… 470
11.2.1 按材料分类 …… 470
11.2.2 按几何学分类 …… 472
11.2.3 按驱动力分类 …… 474
11.2.4 电渗析 …… 475
11.3 膜的特性及拦截特点 …… 477
11.3.1 可溶性溶质—膜相互作用 …… 478
11.3.2 可溶性溶质对膜的电动力学特性的影响 …… 478
11.3.3 对拦截作用的影响 …… 478
11.3.4 有机溶质的去除 …… 479
11.3.5 去除病原体 …… 482
11.3.6 膜的完整性 …… 482
11.4 传质与分离 …… 483
11.4.1 压力驱动膜工艺中的传质问题 …… 483
11.4.2 电渗析中的传质 …… 491
11.4.3 温度对通量的影响 …… 492
11.5 工艺设计规范 …… 493
11.5.1 污染指数 …… 494
11.5.2 预处理 …… 496
11.5.3 各种模型 …… 501
11.5.4 实际排布设计 …… 506
11.5.5 后处理 …… 510

Jun Bing

11.6 废物处置 …… 511

第 12 章 化学氧化 …… 513

Philip C. Singer, Ph. D., and David A. Reckdhow, Ph. D.

12.1 氧化原理 …… 514
12.1.1 热力学 …… 514
12.1.2 动力学和反应历程 …… 517
12.2 水处理使用的氧化剂 …… 520
12.2.1 氯 …… 520
12.2.2 二氧化氯 …… 523
12.2.3 臭氧和高级氧化工艺 …… 524
12.2.4 高锰酸钾 …… 527
12.2.5 混合氧化剂 …… 528
12.3 氧化工艺的应用 …… 528
12.3.1 水处理实践中氧化剂的应用 …… 528
12.4 消毒（和氧化）副产物的形成 …… 531
12.4.1 概述 …… 531
12.4.2 消毒副产物的识别 …… 532
12.4.3 影响副产物形成的因素 …… 538
12.4.4 氧化/消毒副产物的控制 …… 542
12.5 总结 …… 543

第 13 章 有机化合物的吸附 …… 545

Vernon L. Snoeyink, Ph. D., and R. Scott Summers, Ph. D.

13.1 吸附理论 …… 546
13.1.1 吸附平衡 …… 546
13.1.2 吸附动力学 …… 553
13.2 GAC 吸附系统 …… 556
13.2.1 GAC 的特点 …… 556
13.2.2 GAC 接触器 …… 562
13.3 GAC 系统的性能 …… 563
13.3.1 影响有机化合物去除率的因素 …… 563
13.3.2 无机化合物与活性炭的反应 …… 570
13.3.3 生产性系统的吸附效率 …… 571
13.3.4 过滤—吸附器对浊度的去除 …… 578
13.4 GAC 性能估算 …… 578
13.4.1 等温线的确定和应用 …… 578
13.4.2 小型柱试验及其应用 …… 581
13.4.3 中试规模试验 …… 583
13.4.4 柱数据的分析 …… 584
13.4.5 数学模型 …… 588

Jun Bing

13.5 PAC 吸附系统 …… 588
13.5.1 与 GAC 对比 …… 588
13.5.2 PAC 的应用 …… 588
13.6 PAC 性能 …… 591
13.6.1 PAC 性能估计 …… 591
13.6.2 使用 PAC 的经验 …… 592
13.7 GAC 的热再生 …… 593
13.7.1 再生原理 …… 593
13.7.2 再生炉 …… 594
13.7.3 再生副产物 …… 595
13.8 树脂对有机物的吸附 …… 595

第 14 章 消 毒 …… 598

Charles N. Haas, Ph. D.

14.1 消毒的历史 …… 599
14.1.1 氯 …… 599
14.1.2 二氧化氯 …… 599
14.1.3 臭氧 …… 599
14.1.4 紫外照射 …… 600
14.1.5 其他消毒剂 …… 600
14.1.6 消毒工艺的规章制度 …… 600
14.2 消毒剂和消毒原理 …… 601
14.2.1 基础化学 …… 601
14.3 消毒剂消耗反应 …… 604
14.3.1 氯 …… 604
14.3.2 二氧化氯 …… 610
14.3.3 臭氧 …… 610
14.3.4 紫外剂量需求 …… 611
14.4 微生物学质量（指标）的评价 …… 611
14.5 问题致病菌 …… 612
14.6 消毒动力学 …… 613
14.6.1 Chick 定律及其细节 …… 613
14.7 规章中的 *CT* 法 …… 619
14.8 紫外工艺 …… 620
14.9 消毒作用模型 …… 620
14.9.1 氯 …… 620
14.9.2 二氧化氯 …… 621
14.9.3 臭氧 …… 621
14.9.4 紫外线 …… 621
14.9.5 物理因素对消毒效率的影响 …… 622
14.9.6 生理学因素对消毒效率的影响 …… 622
14.10 起后处理保护作用的消毒剂残量 …… 623

Jun Bing

14.11 技术的应用 …… 623
14.11.1 氯化法 …… 623
14.11.2 二氧化氯 …… 626
14.11.3 臭氧化处理 …… 628
14.11.4 紫外照射 …… 631
14.12 多重消毒的应用 …… 631
14.13 相关的比较 …… 632
14.14 诊断和故障检修 …… 632

第15章 水的加氟 …… 633

Thomas G. Reeves, P. E.
15.1 历史 …… 633
15.2 近期研究 …… 635
15.3 加氟现状 …… 636
15.4 理论 …… 637
15.4.1 产生龋齿的原因 …… 637
15.4.2 饮用水中的氟对牙齿的益处 …… 638
15.5 操作和设计考虑 …… 639
15.5.1 最佳含氟量 …… 639
15.5.2 氟化学药剂和氟化学 …… 639
15.6 应用 …… 642
15.6.1 氟的投加系统 …… 642

第16章 水处理厂残余物管理 …… 646

David A. Cornwell, Ph. D., P. E.
16.1 固/液残余物生成量 …… 647
16.2 固/液残余物的物理和化学特性 …… 652
16.3 固/液残余物的浓缩 …… 657
16.4 固/液残余物的非机械脱水 …… 663
16.4.1 砂质干化床 …… 663
16.4.2 太阳能干化床 …… 665
16.4.3 脱水贮池 …… 665
16.4.4 冰冻—解冻式干化床 …… 665
16.5 固/液残余物的机械脱水 …… 667
16.5.1 真空过滤机 …… 667
16.5.2 带式压滤机 …… 668
16.5.3 离心机 …… 669
16.5.4 压滤机 …… 672
16.6 循环回用 …… 673
16.7 膜和离子交换残余物 …… 675
16.8 污泥的最终处置和利用 …… 675

Jun Bing

16.8.1 制成可售产品 …… 676
16.8.2 与生物污泥的混合利用 …… 676
16.8.3 土地利用 …… 676

第 17 章 管道内部腐蚀和沉淀的控制 …… 681

Michael R. Schock, Chemist

17.1 腐蚀、钝化和免疫性 …… 682
17.1.1 电化学反应 …… 682
17.1.2 能斯特方程 …… 683
17.1.3 管道表面的腐蚀产物 …… 685
17.1.4 腐蚀动力学 …… 688
17.1.5 溶度曲线图 …… 688
17.1.6 Pourbaix（波尔贝克斯）或电位/pH 值图 …… 693
17.2 腐蚀类型 …… 696
17.2.1 均匀腐蚀 …… 696
17.2.2 电蚀 …… 696
17.2.3 斑点腐蚀 …… 697
17.2.4 集中原电池腐蚀 …… 697
17.2.5 结核（tuberculation） …… 698
17.2.6 裂缝腐蚀 …… 698
17.2.7 侵蚀腐蚀 …… 698
17.2.8 脱合金成分腐蚀以及选择性滤出 …… 698
17.2.9 石墨化 …… 699
17.2.10 微生物腐蚀 …… 699
17.2.11 杂散电流腐蚀 …… 700
17.3 影响腐蚀和金属释放的物理因素 …… 700
17.3.1 物理特征 …… 700
17.3.2 制作过程引发的一些特性 …… 703
17.4 影响腐蚀的化学因素 …… 703
17.4.1 概述 …… 703
17.4.2 pH 值 …… 704
17.4.3 碱度/溶解无机碳（DIC） …… 704
17.4.4 缓冲强度（β），缓冲能力，缓冲指标 …… 705
17.4.5 溶解氧 …… 707
17.4.6 余氯 …… 707
17.4.7 总溶解固体 …… 708
17.4.8 硬度 …… 708
17.4.9 氯化物和硫酸盐 …… 708
17.4.10 硫化氢 …… 708
17.4.11 氨 …… 708
17.4.12 硅酸盐 …… 709
17.4.13 正磷酸盐 …… 709

Jun Bing

17.4.14 天然色度以及有机质 …… 709
17.4.15 聚磷酸盐 …… 709
17.4.16 铁、锌和锰 …… 710
17.4.17 铜 …… 710
17.4.18 镁 …… 710
17.4.19 铝 …… 710
17.5 特定材料的腐蚀 …… 710
17.5.1 铸铁和钢 …… 710
17.5.2 铜 …… 711
17.5.3 黄铜和青铜 …… 714
17.5.4 铅以及含铅焊料 …… 715
17.5.5 镀锌钢管 …… 717
17.5.6 石棉水泥管（A-C），水泥砂浆管以及钢筋混凝土管 …… 717
17.6 评定腐蚀的直接方法 …… 719
17.6.1 物理检查 …… 719
17.6.2 实验室的浸没试验 …… 720
17.6.3 化学分析 …… 720
17.6.4 微观技术 …… 721
17.6.5 X 射线元素分析 …… 721
17.6.6 X 射线衍射 …… 723
17.6.7 红外线分光镜检查 …… 725
17.7 检测腐蚀的间接方法 …… 725
17.7.1 客户投诉日记与报告 …… 725
17.7.2 腐蚀指标 …… 726
17.7.3 建立在碳酸盐饱和状态上的指标 …… 727
17.7.4 缓冲强度（β），缓冲能力，缓冲指标 …… 732
17.8 选择控制腐蚀的方法 …… 735
17.8.1 材料选择 …… 735
17.8.2 工程考虑 …… 736
17.8.3 化学处理 …… 736
17.8.4 腐蚀控制处理的第二效应 …… 740
17.8.5 衬里、外壳和涂料 …… 741
17.9 腐蚀控制中的水样分析 …… 741
17.9.1 定义问题 …… 741
17.9.2 统计学方面的考虑 …… 742
17.9.3 化学和物理分析 …… 743

第 18 章 输配水系统中的生物质量控制 …… 745

Edwin E. Geldreich, M. S., and Mark LeChevallier, Ph. D.
18.1 防止污染的一般观点 …… 745
18.2 污染防治的工程观点 …… 746
18.2.1 输配系统建设实践 …… 746

Jun Bing

18.2.2 管子接缝材料 …… 746
18.2.3 水库 …… 746
18.3 导致微生物质量恶化的因素 …… 748
18.3.1 水源水质 …… 748
18.3.2 处理工艺 …… 748
18.3.3 输配管网的操作和维护 …… 749
18.4 输配水的微生物质量 …… 750
18.4.1 细菌谱图 …… 750
18.4.2 输配水过程中消毒剂的稳定性 …… 755
18.5 影响细菌繁殖的因素 …… 757
18.5.1 栖息环境特性 …… 757
18.5.2 浊度和微粒的影响 …… 757
18.5.3 肉眼能见的无脊椎动物中的微生物通道 …… 758
18.5.4 微生物存留和生长的主要因素 …… 758
18.5.5 水中可生物降解有机碳的测量 …… 759
18.6 系统的监测 …… 761
18.6.1 取样频率的指导原则 …… 762
18.6.2 取样点的选择 …… 763
18.6.3 检验菌的选择 …… 763
18.6.4 数据分析 …… 765
18.6.5 解决出现大肠菌的问题 …… 766
18.6.6 抑制大肠菌生长的其他措施 …… 768
18.7 总结 …… 770

Jun Bing

第1章

饮用水水质标准、法规和目标

Frederick W. Pontius, P. E.
American Water Works Association
Denver, Colorado

Stephen W. Clark
U. S. Environmental Protection Agency
Washington, D. C.

在美国，保障饮用水安全的主要法律是安全饮用水法（SDWA）。SDWA 最初是在 1974 年生效的，它授权美国环境保护局（USEPA）制订完善的国家饮用水法规以保证饮用水的安全。本章介绍美国饮用水法规的历史、现状以及 SDWA，还对饮用水的国际标准作简要的讨论。

饮用水法规是根据联邦、州和地方法律由法规局发布的。由 USEPA 制订的饮用水法规要求水的市政设施满足水质标准。法规还要求进行一些监控，使所规定的处理能得以进行，并且供应商要递交报告说明法规得到了遵守。

为了保证不违反水质法规，水供应商必须生产质量高于标准和法规要求的水。因此，每个水供应商必须制订并达到自己的质量目标，以保证符合水质法规的要求，并且在水供应商财务资源许可的范围内给客户提供最高水质的水。

1.1 饮用水标准的早期发展

到 18 世纪时，通过过滤去除水中颗粒物已成为使水清澈的有效手段。当时使水洁净的一般实践已得到公认，但是清澈度是不可测量的（Borchardt and Walton，1971）。第一个市政水过滤厂于 1832 年在苏格兰的派斯里（Paisley，Scotland）投入运行（Baker，1981）。除了经常关心水的感官性状以外，历史记载表明，一直到 19 世纪的大部分时间内都缺乏水质标准，这是引人注目的。

人们认识到各种流行病（如霍乱和伤寒）是由于水的污染引起和（或）传播的，因而知道水的质量不能靠感觉（即外观、味道和气味）进行准确的评判。单靠外观、味道和气味不能准确地评判饮用水的安全性。因此 1852 年，伦敦通过了一项法律，要求所有的水都必须是经过过滤的（Borshardt and Walton，1971）。它代表了新的理解，是观察能力和把相关的事实关联在一起的能力得到提高的结果。1855 年，流行病学家 John Snow 博士从经验上证明了霍乱是水生疾病。1880 年代后期，Pasteur 以新的细菌学科学为基础演示了疾病的颗粒状细菌理论。经过 1 个世纪对水生疾病致死这种公众健康问题的普

Jun Bing

遍观察，才牢固地确立了这种因果关系。

美国社区给水系统的成长始于宾夕弗尼亚州的费城。1799 年一个小区段首次由木管供水，水是从 Schuylkill 河通过蒸汽泵引过来的。到 1860 年，已经开发出 400 多个大型水系统为全国的主要城镇服务。

虽然在这个国家发展的早期阶段市政的给水系统在数量上是增加了，但是卫生条件在转入新的世纪之前并没有显著的改善。到 1900 年，给水系统的数量已增至 3000 多，它促成了疾病的大爆发，因为通过泵和管道供应的水，一旦污染，就成了高效的手段在整个社区内传播致病的细菌。

1.2　美国联邦饮用水标准的早期历史

美国饮用水标准的发展已经有 100 多年之久，其间对污染如何影响健康的知识在增长，而控制污染的处理技术在改善。饮用水标准和法规的发展背景是日益认识到需要保护人民免受污染饮用水所致的疾病之苦。

1.2.1　州际检疫法

在美国，联邦当局制订饮用水法规始于国会于 1893 年付诸实施的州际检疫法（Interstate Quarantine Act）（U. S. Statues, 1983）。根据这项法令，美国公共卫生服务局（U. S. Public Health Service）的医务主任有权“在他认为必要时制订并执行一些法规以防止从外国、或从一个州或其属地、到任何其他的州或其属地引入、传播或扩散可以流通的疾病。”

这项法令条款的结果是 1894 年颁布了州际检疫法规。1912 年通过的第一个与水有关的法规禁止在州际商业运载工具，如列车上，使用共用的杯子。

1.2.2　美国公众卫生服务标准

第一次正式而全面地对饮用水问题进行回顾是在 1913 年。研究者很快就明白，如果放在水杯中的水本身是不安全的话，“最卫生的饮用水杯”都是没有用的，第一个联邦饮用水标准于 1914 年通过。USPHS 当时是美国财政部的一部分，承担管理商船海员保健计划的任务。经医务主任推荐，美国财政部采纳的标准适用于通过州际运载工具给公众供应的水。这些标准一般称为“财政部标准”。它们包括有机体浓度为 100/cc（100/mL）的总细菌含量限度。另外，还规定在每个被检查的样本中，在 5 个 10/cc子样中包含 B. coli（现称为 Escherichia coli 大肠杆菌）的子样不应多于 1 个。由于起草标准的委员会未能对特定的物理和化学要求达成一致，1914 年标准的条款仅限于细菌学水质指标（Borshardt and Walton, 1971）。

1914 年的标准在法律上只约束由州际运载工具所供应的水，但是很多州和地方政府都作为准则于以采纳。地方和州级官员负责检验和监督社区的水系统，他们也检验运载工具系统。1915 年联邦政府承诺要经常重审饮用水的法规。

到 1925 年，采用过滤或氯化或二者兼用的大城市在满足 2 个/100mL 大肠杆菌的限度方面没有什么困难。于是修订了标准以反映与水生疾病作斗争的系统经验和极佳的安全记录。标准改为 1 个/100mL 大肠杆菌，并且制订了可达性原则。这就是，为了有意义，饮用水标准必须考虑已有技术能够满足标准的要求。除了细菌标准以外，还制订了物理和化学成分（铅、铜、锌、过多的可溶性矿物质）的标准（USPHS, 1925）。适当处理方法的存在和从污染的饮用水（而不是从其他来源）得病的风险影响了 1925 年标准的制订。

USPHS 标准重新修订于 1942 年（USPHS, 1943），1946 年（USPHS, 1946）和 1962 年（USPHS, 1962）。1962 年的标准覆盖了 28 种成分，在 SDWA 联邦饮用水标准问世以前，它是当时最完善的标准。

Jun　Bing

它们设定了对有关健康的化学和生物杂质的强制性限度，并且推荐了影响外观、味道和臭味的杂质限度。所有 50 个州都采纳了这个标准并作为法规或者准则，只有很少的修改（Oleckno，1982）。法规在法律上只约束联邦级的约 700 个水系统，这些水系统在州际贸易中提供运载工具（少于全国给水系统的 2%）（Train，1974）。作为强制执行的工具，1962 年的标准在为绝大多数消费者保证提供洁净饮用水方面使用得不多。

USPHS 在 1969 年采取了最初的行动重审和修改 1962 年的标准。USPHS 的水卫生局对美国给水情况进行了全面的调查，称作社区给水研究（CWSS）（USPHS，1970a）。它的目的是确定美国消费者的饮用水是否符合 1962 年的标准。总共测试了 969 个公众水系统，大部分是社区系统，当时代表了全国公众水系统的约 5%，为 1820 万左右的人口服务，约占公众水系统服务总人口的 12%。

USPHS 于 1970 年公布了 CWSS 的结果（USPHS，1970b）。研究发现所调查的系统中有 41% 不符合 1962 年制订的准则的要求。很多系统在水源保护、消毒、澄清、分配系统的压力等方面有缺陷，或者有这些缺陷的组合。研究还表明，小的水系统，特别是为少于 500 人服务的小系统，最难于维持可接受的水质。虽然为美国大多数人口提供的水是安全的，调查表明还有几百万人所得到的是质量不合格的水，而且有 36 万人得到的是有潜在危险的饮用水。

1.3　美国安全饮用水法

CWSS 的结果引起了国会对安全饮用水联邦立法的兴趣。1970 年提出了第一批提案，要赋于联邦政府制订可实施的饮用水标准的权力。有关饮用水的立法建议的国会听证会于 1971 年和 1972 年举行（Kyros，1974）。

1972 年公布了对路易夕安娜（Louisiana）的密西西比河水质的调查报告。取样点包括从新奥尔良的卡罗尔顿（Carrollton）水处理厂出来的处理完的水。水中的有机物用颗粒活性炭（GAC）浓缩，用三氯甲烷作为溶剂从 GAC 中提取，然后予以识别。从处理完的水中收集的提取物中分离出 36 种有机物（USEPA，1972）。由于这份报告，1973 年在国会提出了安全饮用水法的立法建议，并进行了辩论。1973 年末总会计署（General Accounting Office，GAO）发布了一份报告，调查了在马里兰州、马萨诸塞州、俄勒冈州、佛蒙特州、华盛顿州和西弗吉尼亚州的 446 个社区水系统（Symons，1974）。只有 60 个系统完全符合 USPHS 标准中对细菌及取样的要求。在所考察的 6 个州中有 5 个州，其社区水供应的细菌和化学监控要求是不适当的。许多水处理厂需要扩大、更换或修理。

由于发生了几个事件，公众对饮用水中有机物的认识有所提高。“消费者报告”中三期连载的文章引起对新奥尔良饮用水中有机物污染的注意（Harris and Brecher，1974）。随后由环境保卫基金进行的研究（The states-Item，1974；Page，Talbot，and Harris，and Epstein，1976）以及由 USPHS 进行的研究（USPHS，1975a）识别出在新奥尔良饮用水中的有机污染物及其对健康的潜在影响，进一步引起公众的注意。1974 年 12 月 5 日，CBS 通过主持人丹·拉舍（Dan Rather）首次在全国广播了一个节目，题目为“注意，饮用水可能对您的健康是有害的”。

也是在 1974 年，USPHS 和荷兰的研究人员发现，当自由氯气加入含有自然有机物的水中进行消毒时会产生副产物，即一种三卤甲烷（THMs）的化合物（Bellar，Lichtenberg，and Kroner，1974）。虽然不相关联，巧合的是，在公众注意到形成 THMs 的同时，还在新奥尔良的供水中发现了合成的有机化合物 SOCs。1974 年 11 月 8 日，USEPA 宣布要在全国进行调查以确定美国 THM 问题的范围（Symons et al.，1975）。这次调查称作全国有机物调查 NORS，于 1975 年完成（讨论于后）。饮用水中的 THMs 和 SOCs 对健康的重要性当时还不清楚，并且至今仍遗留着一些问题，即低浓度的有机化学物和消毒副产物对健康的影响。在这些调查中发现的更多见的 THMs 之一是三氯甲烷，美国食品和药品管理局（USFDA）明

Jun Bing

令禁止在任何人药或化妆品中将其用作配料，该法令自 1976 年 7 月 29 日起生效（USFDA，1976）。

经过国会 4 年多的努力，通过了联邦立法，要制订全国性的计划，以保护全国的公众饮用水系统的质量。美国众议院和美国参议院于 1974 年 11 月通过了安全饮用水的提案（Congress Research Service，1982）。1974 年 12 月 6 日 SDWA 被签署为法令，即公众法（Public Law）93－523（SDWA，1974）。

1974 年的 SDWA 法令建立了在地方/州和联邦机构之间的合作计划。法令要求建立主要的饮用水法规，以便为消费者保证饮用水的安全性。这些是第一批应用于所有美国公众水系统的法规，涵盖了化学和细菌两种污染。除了适用于州际运载工具（即火车、船、飞机）所用水的大肠杆菌标准外，在通过 SDWA 之前还没有在法律上有约束力的联邦饮用水标准。

SDWA 强制要求在监督饮用水系统方面作重大的改变，为联邦和州政府以及公众水供应商确定了各自的作用。联邦政府，特别是 USEPA 被授权制订国家饮用水法规，开展特定的学习和研究，监督法令的执行。州政府通过其卫生部门和环保局要为管理和强制执行 USEPA 根据法令制订的法规承担主要的责任，称作主要执行责任，或首要责任。公众水供应商有满足法规要求的日常责任。为了达到这个目标，必须进行经常性的监控，其结果要向法规局报告。违反的情况必须向公众报告并予以纠正。不履行这些职能中的任何一项会引起强制性的行动及处罚。

1974 年的法令规定了 USEPA 要采纳国家饮用水法规的程序。暂行法规（国家暂行主要饮用水法规 NIPDWR）要在颁布后的 6 个月内通过。在约 2 年半的时间内（到 1977 年 3 月），USEPA 要根据国家科学院（NAS）进行的饮用水污染对健康影响的研究，提出修正后的法规（国家饮用水法规修改稿）。

制订修正法规是一个两步走的过程。

第一，美国环保局要公布推荐的最大污染水平 RMCLs。基于 NAS 的研究，可以相信，到了这种污染水平就会对健康产生有害影响。这些 RMCLs 的设定值不会引起已知的或预期的健康影响。还要提供适当的安全裕度。这些值只作为健康的目标，而不打算在联邦范围内强制执行。

第二，USEPA 要制订最大的污染水平 MCLs，尽可能接近 RMCLs，只要环保局认为切实可行。当经济或技术水平无法确定污染水平时，环保局还有权制定强制性处理技术来代替 MCLs。MCLs 和处理技术组成了国家主要饮用水法规（NPDWR），并且可以在联邦范围内强制执行。法规每 3 年至少要复审 1 次。

1.3.1　国家暂行主要饮用水法规

在 1962 年 USPHS 标准的基础上，只添加了少许对健康有影响的污染物，于 1975 年 12 月 24 日通过了暂行法规。暂行法规在第一个主要饮用水法规发布前曾修改过多次（见表 1.1）。

NIPDWR 的历史　　表 1.1

法　规	颁布日期	有效期	主要覆盖内容
NIPDWR（USEPA，1975b）	1975 年 12 月 24 日	1977 年 6 月 24 日	无机、有机和微生物污染和污浊
第 1 次 NIPDWR 修改（USEPA，1976a）	1976 年 7 月 9 日	1977 年 6 月 24 日	放射核素
第 2 次 NIPDWR 修改（USEPA，1979b）	1979 年 11 月 29 日	随系统规模而变	三卤甲烷的总量*
第 3 次 NIPDWR 修改（USEPA，1980）	1980 年 8 月 27 日	1982 年 2 月 27 日	对腐蚀和钠的特殊监控要求
第 4 次 NIPDWR 修改（USEPA，1983a）	1983 年 2 月 28 日	1983 年 3 月 30 日	指出最普通的满足 THM 法规的手段

* 三氯甲烷、三溴甲烷、溴二氯甲烷和二溴氯甲烷的总和。

Jun　Bing

NORS 的发现（如前所述）于 1975 年 11 月出版（Symons et al.，1975）。4 种 THMs（三氯甲烷、溴二氯甲烷、二溴氯甲烷和三溴甲烷）在考察的 80 个城市的氯化饮用水中普遍存在。随后 USEPA 在 1976 和 1977 年间进行了全国有机物监控调查（NOMS）以确定在饮用水供应中出现特定有机成分的频率（USEPA，1978a）。在 NOMS 调查中包括 1113 个社区给水，代表不同的水源和处理过程，在 12 个月的时期内每个点都监测了 3 次。NOMS 数据表明 THMs 在饮用水中是最普遍的有机污染，其浓度也最高。通过 NORS、NOMS 和其他调查，在各种饮用水中识别出 700 种特定的有机化合物（Cotruvo and Wu，1978）。

1976 年 6 月 21 日 EDF 向 USEPA 提出申请，称始于 1973 年的暂行法规没有足够地控制饮用水中的有机成分。作为答复，USEPA 于 1976 年 7 月 14 日发布了“建议中的制订规则的预告”（ANPRM），要求公众提出该如何控制 THMs 和 SOCs（USEPA，1976b）。

1978 年 2 月 9 日 USEPA 提出了控制饮用水中有机污染物的两部分法规（USEPA，1978b）。第一部分涉及 THMs 的控制。第二部分涉及源水中 SOCs 的控制，并且建议易受 SOCs 污染的水政管道使用 GAC 吸附法。

隔了 1 天，1978 年 2 月 10 日，美国哥伦比亚特区巡迴上诉法庭发布了对 1976 年 6 月 21 日提交的 EDF 案件的裁决（U. S. Court of Appeals，1978）。法庭支持 USEPA 的判断，不在 NIPDWR 中包括对 SOCs 的全面法规，但是，在 USEPA 收集到新的数据以后，法庭要该局报告其计划，如何为控制有机污染物而修正暂行法规。

> “用立法历史的清晰语言来说，我们对一些污染物影响健康的知识的欠缺，以及现有的测量和处理技术的不完善不能作为推迟控制有害污染物的正当理由。”

美国环保局坚决主张在满足法庭裁决的前一天公布所建议的法规。

各机构对 USEPA 所建议的吸附处理法规的反应是各有不同的。联邦卫生机构、环保集团和一些水政机构支持 USEPA 所建议的法规。很多州的卫生机构、咨询工程师和大多数水政机构因为一些技术问题而反对（Symons，1984）。USEPA 对早期反对 GAS 建议的意见作出答复，在 1978 年 7 月 6 日公布了附加通知，讨论了健康、技术和操作上的问题并提出了修改后的成本（USEPA）。尽管如此，基于一些技术上的考虑，仍然有重大的反对意见（Pendygraft，Schegel，and Huston，1979a，b，c）。USEPA 于 1979 年 11 月 29 日颁布了控制饮用水中 THM 的法规（USEPA，1979b），但是随后，于 1981 年 3 月 19 日撤销了在易受污染的地表水供应中用 GAS 吸附法控制有机污染物的建议（USEPA，1981）。NIPDWR 也在 1980 年 8 月 27 日作了修正，更新了分析方法并加入了特定的监控和报告的要求（USEPA，1980）。

1.3.2　国家科学院的研究

按照 1974 年 SDWA 的要求，USEPA 与 NSA 签约，要国家研究委员会（NRC）评估人类通过饮用水接触的污染物及其毒性。NRC 的安全饮用水委员会于 1977 年公布了他们的报告“饮用水和健康”（NAS，1977）。研究了 5 种污染物对人体健康的影响：微生物、颗料状物质、无机溶解物、有机溶解物和放射核素。这份报告是 9 集报告中的第 1 集，是修订饮用水法规的基础。USEPA 于 1977 年 7 月 11 日公布了 NAS 研究报告中的推荐值（USEPA，1977b）。

1977 年 SDWA 的修正法要求修改 NAS 的研究报告，“以反映前一次报告以来所获得的新信息并应在此后每 2 年向国会作一次报告”（SDWA 1977）。USEPA 定期向 NAS 提供资金以支持对饮用水的污染进行独立的评估，一些研究已经完成或正在进行中。

1.4　美国安全饮用水法的修订案（1977～1986）

SDWA 自从最初通过以后已经修正和重新批准过多次（表 1.2）。在 1977、1979 和 1980 年，国会颁

Jun Bing

布了对 SDWA 的修正，重新批准和修正了某些条款（Congressional Research Service，1982）。

SDWA 及其修正　　表 1.2

年　份	公众法	日　期	法　令
1974	P. L. 93 - 523	1974 年 12 月 16 日	SDWA
1977	P. L. 95 - 190	1977 年 11 月 16 日	SDWA 1977 修正条款
1979	P. L. 96 - 63	1979 年 9 月 6 日	SDWA 1979 修正条款
1980	P. L. 96 - 502	1980 年 12 月 5 日	SDWA 1980 修正条款
1986	P. L. 99 - 339	1986 年 6 月 16 日	SDWA 1986 修正条款
1988	P. L. 100 - 572	1988 年 10 月 31 日	铅污染控制法
1996	P. L. 104 - 182	1996 年 8 月 6 日	SDWA 1996 修正条款

注：一般编纂为 42 U. S. C. 300f-300j-11。

USEPA 从 1974 年到 1980 年代早期在规范污染物方面行动缓慢，并且没有要求对有机污染物用 GAC 处理，这成为对是否修改法律进行讨论的焦点。1980 年代早期由有机污染物和其他化合物（Westrick，Mello，and Thomas，1984）以及兰伯氏贾第鞭毛虫等病菌（Craun，1986）引起的饮用水污染的报导使国会关心 SDWA 的适当性。USEPA 在规范污染物方面的进展速度是特别受关注的问题。众议院和参议院从 1982 年起开始考虑各种立法建议，对 SDWA 进行讨论，并使 SDWA 的修正条款成文而于 1986 年颁布。

为了加强 SDWA，特别是为了加强法规的制订过程和对地表水的保护，大部分原始的 1974 SDWA 都于 1986 年作了修正。1986 年修正的主要条款包括（Cook and \Schnare，1986；Dyksen，Hiltebrand，and Raczko，1988；Gray and Koorse，1988）：

- 1989 年 6 月前对 83 种污染物的强制性标准；
- 每 3 年对 25 种污染物的强制性标准；
- 国家暂行饮用水法规改名为国家主要饮用水法规（NPDWRs）；
- 推荐的最大污染水平（RMCLs）目标更换为最大污染水平目标（MCLGs）；
- 对每种法规控制的污染物要求指定最可用的技术；
- 规定评判准则以便决定何时要求对所供地表水进行过滤；
- 对所有的公众给水进行消毒，一些例外情况是，如果地表水满足当时尚未规定的准则；
- 监控未受法规控制的污染物；
- 在公众水系统中禁止使用铅焊料、铅焊剂和铅管；
- 保护泉源和保护单独的源蓄水层的新计划；
- 更合理和更有力的强制条款。

1986 年的修正显著提高了 USEPA 制订饮用水标准的速度。表 1.3 归纳了每年颁布的法规，并与 1986 年修正法要求的数量进行了对比。资源上的限制和在环保局内部优先等级上的竞争使 USEPA 不能完全满足 1986 年修正法的强制性要求。

美国饮用水标准的颁布年份　　表 1.3

年　份	法　规	增加的被法规控制的污染物数量	被法规控制的污染物总数*	1986 SDWA 修正法所要求的总数†	参　见
1975	NIPDWRs	18	18	—	USEPA，1975b
1976	暂行，放射核素	4	22	—	USEPA，1976a

Jun　Bing

续表

年　份	法　规	增加的被法规控制的污染物数量	被法规控制的污染物总数*	1986 SDWA 修正法所要求的总数†	参　见
1979	暂行，TTHMs	1	23	—	USEPA，1979b
1986	修正，氟化合物	0	23	—	USEPA，1986a
1987	易挥发有机化合物	8	31	31	USEPA，1987a
1988	—	0	31	62	—
1989	表面水处理规则和总大肠杆菌规则	4	35	96	USEPA，1989b，c
1991	每二期 SOCs 和 IOCs 和铅和铜	27	62	111	USEPA，1991a，b，c，d
1992	第五期 SOCs 和 IOCs	22	84	111	USEPA，1992c
1993	—	0	84	111	—
1994	—	0	84	136	—
1995	—	0	84	136	—
1996	信息采集规则（仅限监控）	0	84	—	USEPA，1996b
1998	消费者信心报告	0	84	—	USEPA，1998f
1998	第一期 D-DBF 规则	11	91	—	USEPA，1998g
1998	暂行，提高的表面水处理规则	1	92	—	USEPA，1998h

* 一些污染物的 NPDWRs 已经保留、删去或修正。

† 在颁布时的累计总数。

1.5　1988 铅污染控制法

1987 年 12 月 10 日众议院的健康和环境委员会举行了关于饮用水铅污染的听证会。在那次听证会上，USPHS 警告说，有些饮用水的冷却器可能含有铅焊料，铅做衬垫的水罐会把铅释放到所配送的水中。由制造商提交给委员会的数据表明当时有接近 100 万个的含铅的水罐在使用中（Congressional Research Service，1993）。

铅污染控制法于 1988 年 10 月 31 日通过，是公众法 100－572（LCCA，1988）。除了别的以外，这项法律修正了 SDWA，制订了一项计划，要在学校中消除含铅的饮用水冷却器。SDWA 增加了 F 部分，“规范饮用水安全的附加要求”，要求 USEPA 对州和地方提供指导，在学校和日托幼儿园检测并去除铅的污染。它还包含特殊的要求，要检测、回收、修理和（或）更换带含铅储水罐或带含铅零件的水冷却器。还设定了制造和销售含铅水冷却器的民事和刑事处罚。

1.6　1996 安全饮用水法的修正

1986 SDWA 修正法授权国会的有关部门执法直到 1991 财政年度。从 1988 年起由环保集团、美国总会计署（USGAO）、USEPA 和水工业集团所开展的研究使人注意到更改 SDWA 的必要。

严重的资源限制使许多州在有效进行监控、执行、和其他保持其首要位置的强制性措施方面日益困难。但是，州的基金只是为公众水系统满足 SDWA 要求所必需开支的一部分（USEPA，1993a）。由州饮用水管理者协会在 1993 年发布的调查结果显示，在 35 个州的与 SDWA 相关的基础设施项目（即处理、储存、和配送）立即需要 27.38 亿美元资金支持（ASDWA，1993）。

1993 年的 3 月末、4 月初，在威斯康星州的密尔沃基市爆发了美国近年来最大的水生疾病，引起全

Jun　Bing

国对安全饮用水重要性的关注。据报导，密尔沃基市有 40 多万人由于接触受隐孢子虫污染的饮用水而出现肠胃炎症状（MacKenzie et al.，1994）。4000 多人住院，而隐孢子虫导致 54 ~ 100 个病人死亡（Morris et al.，1996；Hoxie et al.，1997）。当时隐孢子虫未受 USEPA 控制。密尔沃基市的爆发使寻求更严格的 SDWA 成为人们的聚焦点。这次爆发及其后果对 USEPA 和国会有很大的影响，要求保证不再发生另一次如此规模的爆发。

重新批准 SDWA 的讨论在第 103 届和第 104 届国会上是很激烈的。环保集团、水供应商代表、USEPA、安全法规局、州长和选出来的的官员就 SDWA 该如何改变的不同观点而争论。没有基金的强制性条款是州和地方选出来的官员所特别关注的。这些由美国国会通过的法律对州和地方政府提出了要求而不提供适当的联邦基金来实施这些要求。为了遵循一般的环保法，特别是 SDWA，所产生的费用，在没有联邦、州、和地方财政资源的情况下，使很多集团对国会施加压力要求援助。

众议院和参议院在第 104 届国会上都通过了重新批准 SDWA 的法案。一个协商委员会解决了两个法案中的不同点。1996 年 8 月 1 日提出了协商委员会的报告（Conference Report 104 - 741）。众议院和参议院于 1996 年 8 月 1 日都通过了协商报告，而 SDWA 的 1996 修正法也于 1996 年 8 月 6 日被签署为法律，即公众法 104 - 182。

SDWA 1996 修正法对 SDWA 有重大的修正，并增加了 11 个新的段落（Pontius，1996a，b）。1996 SDWA 修正条款包括：

- 保留 1986 年对 83 种污染物的强制性标准的要求直到 1989 年 6 月；
- 取消 1986 年的每 3 年增加控制 25 种污染物的要求；
- 修正列出有可能要加以控制的污染物的过程；
- 修正标准的制订过程，包括对费用、收益和健康风险的考虑；
- 源水评估、地方源水申请和源水保护拨款的新计划；
- 过滤器反冲洗用水再循环的强制性法规；
- 规定氡和砷纳入控制的时间表；
- 修正对未受控制的污染物进行监控和建立全国偶然事件数据库的要求；
- 建立州的饮用水滚动贷款基金（SRLF）的条款；
- 关于水系统的小变异、处理技术和帮助中心的新条款；
- 由 USEPA 制订对操作者发证的准则。

除了修正 SDWA 以外，1996 修正法还包含了为基础设施设立基金、对饮用水进行研究和其他事项的重要条款。对 SDWA 和 1996 修正法的详细回顾是可以得到的（Pontius，1997a，b，c）。

1.7　国家主要饮用水法规的发展

根据 SDWA，国会授于 USEPA 广泛的权力，公布饮用水污染物的 MCLGs 和 NPDWRs。1996 SDWA 的修正法要求 USEPA 公布一种污染物的 MCLG 并颁布 NPDWR，如果：

1. 这种污染物对人的健康有副作用
2. 已知该污染物会、或多半会以影响出现在公众水系统中是公众健康的频率和浓度
3. 在 USEPA 独自的评判中，控制污染物就有可能减少公众水系统所服务的人口的健康风险

这个权威机构是建立新的饮用水法规背后的主要驱动力。污染物对健康的副作用不需要在制订法规前有结论性的证明。这种控制饮用水中污染物的一般权威不适用于在 1996 SDWA 修正法通过前（1996 年 8 月 6 日）颁布过 NPDWR 的污染物。另外，没有哪一项 NPDWR 会要求增加任何物质达到与饮用水污染无关的预防保健目的。

Jun　Bing

1996 SDWA 修正法保留了 USEPA 提出并颁布国家二级饮用水法规（NSDPWs）的权力。NSDWR 是基于感官性状、而不是健康的考虑提出来的，不是在联邦范围内要强制执行的，但是有些州采纳了 NSDWR作为强制性标准。当环保局认为适当时，会制订强制性标准并在需要时予以修订和修正。

1.7.1　法规中对污染物的选择

1986 SDWA 修正法特别要求 USEPA 为 83 种污染物制订 NPDWR，这些污染物清单列在“建议中的制订规则的预告”中，公布在 1982 年 3 月 4 日的联邦登记“Federal Register”和 1983 年 10 月 5 日的 USEPA，1983b 上。对 83 种污染物制订的法规没有考虑它们在饮用水中出现的情况。USEPA 要对这些污染物制订法规，可以允许有多达 7 种替代物，只要对替代物制订法规可以保护公众的健康。USEPA 提出（USEPA，1987b）并通过了（USEPA，1988）7 种替代物。对于法规的制订还规定了时间，每 3 年至少要增加控制 25 种污染物，要从“饮用水优先清单（DWPL）”中选取（Pontius，1997c）。

1996 SDWA 修正法修正了污染物的清单和控制过程，但是保留了 1986 年修正法中对 83 种污染物的控制要求。在修正 SDWA 中所规定的制订法规的特定时间表归纳于表 1.4。

SDWA1996 年修正法要求的水质法规的发展　　**表 1.4**

日　期	行　动
83 种污染物清单	
到 1987 年 6 月 19 日	USEPA 必须至少把 83 种污染物清单中的 9 种纳入法规
到 1988 年 6 月 19 日	USEPA 必须至少把 83 种污染物清单中的 40 种纳入法规
到 1999 年 6 月 19 日	USEPA 必须把 83 种污染物清单中的剩余污染物纳入法规
使用地表水的系统的过滤	
到 1987 年 12 月 16 日	USEPA 必须提出并颁布 NPDWRs，规定何时地表水系统要过滤
消毒	
1999 年 8 月 6 日以后	USEPA 必须颁布 NPDWRs，要求所有的公众水系统，包括地表水系统，以及在必要时，包括地面水系统进行消毒。作为法规的一部分，USEPA 必须颁布确定地表水系统进行消毒的准则
砷	
到 1997 年 2 月 3 日	USEPA 必须制订对健康影响的研究计划
到 2000 年 1 月 1 日	USEPA 必须提出 NPDWR
到 2001 年 1 月 1 日	USEPA 必须颁布 NPDWR
硫	
到 1999 年 2 月 6 日	USEPA 和 CDC 必须联合进行新的“剂量 - 响应”研究
到 2001 年 8 月 6 日	USEPA 必须决定是否要把硫纳入法规
氡	
到 1999 年 2 月 6 日	USEPA 必须公布“风险/费用”研究结果
到 1999 年 2 月 6 日	USEPA 必须提出 MCLG 和 NPDWR
到 1999 年 2 月 6 日	USEPA 必须公布 MCLG 并颁布 NPDWR
消毒/消毒副产物（D/DBPs）	
按照联邦登记（Federal Register）636 中表Ⅲ. 13. 59 的进度表	USEPA 必须颁布第一阶段和第二阶段 D/DBPs 规则
强化的地表水处理规则（ESWTR）	
按照联邦登记（Federal Register）636 中表Ⅲ. 13. 59 的进度表	USEPA 必须颁布暂行的和最终的 ESWTR

Jun　Bing

续表

日　期	行　动
新污染物	
到 1998 年 2 月 6 日及以后每 5 年	USEPA 要列出可能要纳入法规的污染物清单
不迟于 2001 年 8 月 6 日及以后每 5 年	USEPA 要决定是否要把至少 5 种污染物入法规
不迟于决定纳入法规后的 24 个月	USEPA 要公布推荐的 MCLG 和 NPDWR
在建议的 18 个月内 必要时截止期可延长 9 个月 在颁布后 3 年，可以最多延长 2 年	USEPA 要公布最终的 MCLG 并颁布 NPDWR NPDWRs 生效
过滤器反冲洗水的再循环	
到 2000 年 8 月 6 日	USEPA 必须控制反冲洗水的再循环，除非它是在此日期之前已在 ESWTR 中提出
对公众健康的紧急威胁	
任何时候 不迟于颁布后的 5 年	USEPA 可以颁布暂行的 NPDWR 来应对公众健康构成紧急威胁的污染物 USEPA 要在适当的时候再次颁布或者修正暂行 NPDWWR，成为最终的 NPDWR
法规的复审	
不少于每 6 个月一次	USEPA 要在适当的时候复审和修正每一个 NPDWR

1996 SDWA 修正法要求 USEPA 于 1998 年 2 月 6 日前及以后每 5 年公布一次根据 SDWA 可能要加以控制的污染物清单。环保局要在准备清单时，与科学社团，包括科学咨询理事会商量，并且要通知公众，征求公众的意见。在确定污染物是否已知或预期会在公众水系统出现时，需要考虑由 1996SDWA 修正法建立的偶然事件数据库。在公布的时候，所列出的污染物还不受任何建议中的或已颁布的 NPDWR 的制约。

未控制而准备列入清单的污染物必须包括，但不限于，在 1980 年的“综合环境响应、补偿和义务法”第 101（14）段中提到的物质，以及按“联邦杀虫剂、杀真菌剂、和杀鼠剂法”登记为杀虫剂的物质。USEPA 把未控制的污染物选到清单中去的决定不需经过司法审查。

饮用水污染物候选清单（DWCCL）的草案由 USEPA 于 1997 年 10 月 6 日公布在“Federal Register（联邦登记）”上征求公众的意见（USEPA 1997）。最终的 DWCCL 于 1998 年 3 月 2 日公布，列出了可能要予以控制的 50 种化合物和 10 种微生物污染物（污染物组）[见表 1.5]（USEPA，1998a）。

饮用水污染物候选清单*　　**表 1.5**

	CASRN**	优先级***
化合物		
1,3 - 二氯丙烯（telone 或 1,3 - D）	542 - 75 - 6	RD
1,1 - 二氯丙烯	563 - 58 - 6	HR
1,2 - 二苯基肼	122 - 66 - 7	AMR，O
1,1,2,2 - 四氯乙烷	79 - 34 - 5	RD
1,1 二氯乙烷	75 - 34 - 3	RD
1,2,4 - 三甲烷苯	95 - 63 - 6	RD
1,3 - 二氯丙烷	124 - 28 - 9	HR
2,4 - 二硝基酚	51 - 28 - 5	AMR，O
2,4 - 二氯酚	120 - 83 - 2	AMR，O

Jun Bing

续表

	CASRN **	优先级 ***
化合物		
2,4,6 - 三氯酚	88 - 06 - 2	AMR, O
2,2 - 二氯丙烷	594 - 20 - 7	RD
2,4 - 二硝基甲苯	121 - 14 - 2	O
2,6 - 二硝基甲苯	606 - 20 - 2	O
2 - 甲基酚（o - 甲酚）	95 - 48 - 7	AMR, O
乙醛氯	34256 - 82 - 1	AMR, O
草不绿 ESA 和其他乙酰苯胺杀虫剂	—	AMR, O
氯甲桥萘	309 - 00 - 2	RD
铝	7429 - 90 - 5	HR, TR
硼	7440 - 42 - 8	RD
溴苯	108 - 86 - 1	RD
DCPA 单酸降解物	887 - 54 - 7	HR, O
DCPA 双酸降解物	2136 - 79 - 0	HR, O
DDE	72 - 55 - 9	O
双氮杂苯	333 - 41 - 5	O
氧桥氯甲桥萘	60 - 57 - 1	RD
双砜类	298 - 04 - 4	O
Diuron	330 - 54 - 1	O
EPTC（s - 乙烷 - 双丙基硫代碳酸盐）	759 - 94 - 4	O
Fonofos	944 - 22 - 9	AMR, O
六氯丁二烯	87 - 68 - 3	RD
p - 异丙基甲苯	99 - 87 - 6	RD
Linuron	330 - 55 - 2	O
锰	7439 - 96 - 5	RD
甲烷 - t - 丁基乙醚（MTBE）	1634 - 04 - 4	HR, TR, O
甲烷溴化物（溴化甲烷）	74 - 83 - 9	HR
Metolachlor	51218 - 45 - 2	RD
Metribuzin	21087 - 64 - 9	RD
Molinate	2212 - 67 - 1	O
萘	91 - 20 - 3	RD
硝基苯	98 - 95 - 3	O
有机锡	—	RD
过氯酸盐	—	HR, TR, AMR, O
Prometon	1610 - 18 - 0	O
RDX（环丙烷三硝胺）	121 - 82 - 4	AMR, O
钠（指导性）	7440 - 23 - 5	HR
硫	14808 - 79 - 8	RD
Terbacil	5902 - 51 - 2	O

Jun　Bing

续表

	CASRN **	优先级 ***
化合物		
Terbufos	13071 - 79 - 9	O
三氮杂苯及降解产品（包括但不限于氰氮杂苯和莠去律农药 - 脱乙基）	—	RD
钒	7440 - 62 - 2	RD
微生物		
Acanthamoeba（对隐形眼镜携带者的指导）	—	RD
腺病毒	—	AMR，TR，O
亲水 Aeromonas	—	HR，TR，O
氰菌（兰 - 绿海藻），其他淡水藻及其毒素	—	HR，TR，AMR，O
斑点病毒	—	HR，TR，AMR，O
Coxsackie 病毒	—	TR，O
伊科病毒	—	TR，O
Heliobacter pylori	—	HR，TR，AMR，O
微孢子	—	HR，TR，AMR，O
Mycobacterium avium intracellulare（MAC）	—	HR，TR

* USEPA，1988a。

** CASRN（化合物缩写服务登记号）。

*** 优先级：RD，控制决定；HR，健康研究；AMR，分析方法研究；O，出现；TR，处理研究。

1.7.2　建立法规的决定

USEPA 被要求于 2001 年 8 月 6 日前以及在此后每 5 年就是否把至少 5 个列入清单的污染物进行控制作出决定。要给公众提出初步决定的通知并让公众有机会提出意见。

环保局建立法规的决定要基于最可用的公众健康信息，包括新的偶然事件数据库。为了把一个污染物列入法规，USEPA 必须发现这个污染物对人的健康有不利影响，并且该污染物出现在，或者多半会出现在公众饮用水中，其频率和水平都达到影响公众健康的程度，而把污染物纳入法规提供了很好的机会来减少公众水系统所服务的人群的健康风险。USEPA 可以作出决定，把一个不在清单中的污染物纳入法规，如果纳入法规的决定是基于这些准则作出的。

对一种污染物不进行控制的决定被认为是环保局的最终行动，对此要进行司法复审。支持决定的文件要在决定公布时向公众公开，征求意见。环保局可以公布健康忠告或者对未予控制的污染物采取其他的适当行动。健康忠告不是法规，是不能强制执行的，只是就一种污染的健康影响和风险给州当局提供指导性意见。

1.7.3　控制的优先等级和紧急威胁

在选择未控制的污染物，考虑把它纳入法规的时候，要选择对公众健康构成最大隐患的污染物。USEPA 要在作这种选择时考虑公众健康因素，特别是污染物对构成总人口中相当大部分群体的影响。这些群体包括婴儿、儿童、孕妇、老人、有严重疾病史的个人、或其他可以识别的群体，如果他们比一般人口在接触饮用水中的污染物时有更大的影响健康的风险。

针对公众健康的紧急威胁可以颁布一种污染物的暂行 NPDWR，而不需作出法规上的决定或者完成所要求的“减少风险和费用”分析（下面再讨论），环保局必须与“健康和人的服务秘书（Secretary of Health and Human Services）”商量并书面答复他的意见，通过疾病控制和预防中心（CDC）主任或国家健康研究所的主任开展行动。暂行法规一经发布，就必须在法规颁布后 3 年内公布减少风险和费用分析

Jun　Bing

的报告。法规必须在适当的时候重新颁布或修正，但不得迟于颁布日后的 5 年。

1.7.4　制订法规的截止日期及步骤

对每一种 USEPA 决定要纳入法规的污染物，必须由法规制订者公布 MCLG 并颁布 NPDWR。在决定纳入法规后 24 个月内必须提出该污染物的 MCLG 和 NPDWR。所建议的法规可以与纳入法规的决定同时公布。

USEPA 要在提出建议后 18 个月内公布 MCLG 并颁布 NPDWR。环保局根据“联邦登记（Federal Register）”中的通告可以把颁布截止日期最多延长 9 个月。

法规要按照称作管理步骤法（Administrativ Procedure Act）的美国法典中标题 5 的 553 段进行编制。还要求在颁布前让公众有机会提出意见。管理者要就建议中的和最终的法规与“健康和人的服务秘书（Secretary of Health and Human Services）”和国家饮用水顾问委员会（National Drinking Water Advisory Council））（NDWAC）商量。在提出任何 MCLG 和 NPDWR 之前，USEPA 必须征求科学顾问委员会（Science Advisory Baord）（SAB）的意见，后者可以在法规颁布前的任何时候作出答复。但是，如果没有收到意见，USEPA 不必推迟颁布。

在制订 NPDWRs 时，USEPA 要根据 SDWA，将其行动置于科学的基础上，使用最可用的由同等资格的人审查过的科学，并利用按照可靠而客观的科学实践进行的支持性研究。数据必须用公认的方法或最可用的方法收集，如果方法的可靠性和决策的本质证明使用这些数据是正当的。在制订 NPDWRs 时，关于健康影响的信息必须全面、资料丰富并可以理解。

1.7.5　健康风险和费用分析

在提出 MCLs 时要考虑健康风险和费用。在提出包括 MCL 的 NPDWWR 时，USEPA 要公布、征求公众意见，并利用对涉及的 MCL 及每一个替代 MCL 所作的分析（健康风险降低和成本）。这种分析要评估以下事项：

- 很可能会发生的降低健康风险的效益；
- 很可能会发生的费用；
- 与涉及的每一个替代 MCL 相关联的费用的增加及效益；
- 污染物对一般人口及其敏感子群体的影响；
- 由于依从法规而可能增加的健康风险，包括与同时存在的污染物相关联的风险；
- 其他相关因素，包括信息的质量和范围，分析上述因素时的不确定性和风险的本质和程度。

在提出包括处理技术的 NPDWR 时，USEPA 必须公布对健康风险减少后的效益、和由于遵循处理技术及正在考虑的替代处理技术后多半会发生的费用的分析，并征求公众的意见。如果适当，必须考虑上述因素。

1.7.6　MCLGs 的制订基础

最大污染水平目标（MCLGs）是非强制性的基于健康的目标。它们要“设置在一种水平上，使已知的或预期的有害健康的影响不会发生，并有适当的安全裕度”，无论为达此目的需要多少费用。

1.7.7　风险评估和风险管理

为了制订 MCLG，在国家研究委员会（National Research Council）的建议（NRC，1983）定型后，USEPA 对所关心的污染物进行风险评估。风险评估的主要组成部分如下（示于图 1.1）：

- 识别危险。定性确定一种成分可能引起的有害作用；
- 剂量—反应的评估。定量确定一种成分在不同剂量下可能引起的作用；

Jun . Bing

- 接触评估。确定人接触这种成分的途径和数量；
- 风险特征。描述风险评估的结果和潜在的假设。

风险评估过程用于制订 MCLG，而风险管理过程用于设定最大污染水平（MCL）或者处理技术要求。风险评估和风险管理在风险特征上是重迭的。在风险评估上所作的假设，如采用何种剂量—反应模式，会影响分析的最终结果。因此，作这种假设时必须小心。

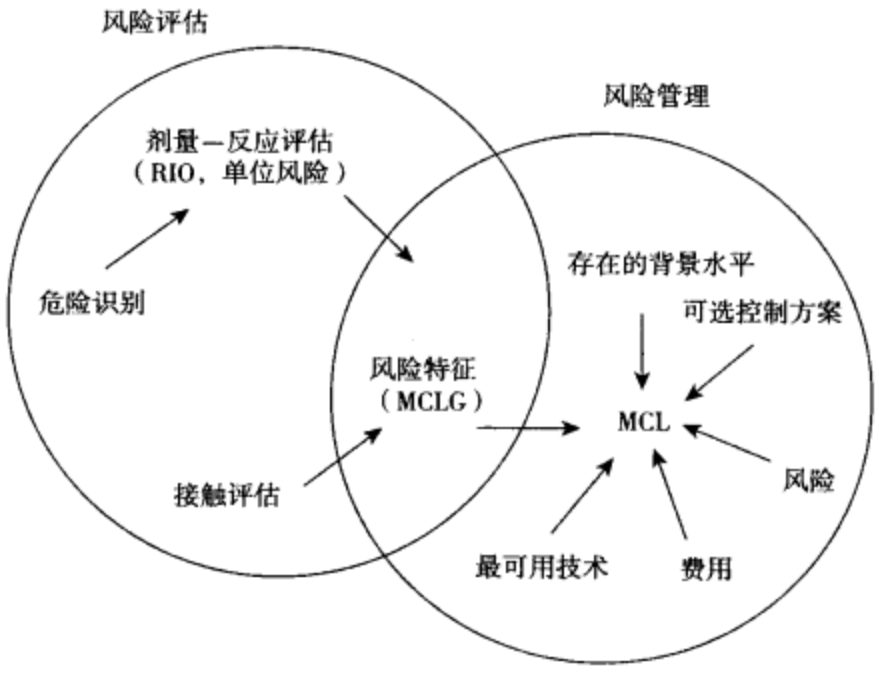


图 1.1　在设定饮用水的 MCLGs 和 MCLs 时风险评估和风险管理之间的区别

1.7.8　毒理学回顾

一种污染物的 MCLG 的制订要基于与饮用水相关联的污染物的潜在健康影响的数据。被评估的数据包括人的流行病学或临床研究以及动物接触研究的数据。USEPA 估价特定污染物的所有健康因素，包括污染物吸入后的吸收，药动力学（污染物从吸入至排泄的代谢变化），诱变性（在遗传物质中引发或导至永久变化的能力），繁殖和发展作用，以及引发癌症的潜在能力（致癌性）。

由于人的流行病学数据通常不能确定因果关系，也由于很多污染物对人的健康影响数据并不存在，因此污染物对人的潜在风险一般是根据实验室动物对污染物的反应来估计的。潜在的假设是，在动物身上观察到的作用也会发生在人的身上。

用动物接触研究来估价对人的健康的作用是有争议的问题。在估价不可逆转的健康作用时，USEPA 遵循以下原则（NAS 1977 年推荐）（NAS，1977），这些原则也是继续在辩论的问题：

- 如果证明合格，动物的健康效果可应用于人；
- 现在还没有方法制订毒性物质长期效果的阈值（引起可测出反应的接触水平）；
- 让动物接触高剂量的毒性物质是必须的和有效的方法，用来发现可能对人的致癌危险；
- 要从人的风险，而不是安全不安全的角度来估价物质。

基于致癌性的证据权重（表 1.6）（Cohrssen and Covello，1989），USEPA 于 1986 年提出了污染物分类准则（USEPA，1986b）。这些准则被 USEPA 用作内部估价组，对涉及法规的污染物进行分类。为了比较，还在表 1.6 中列出了其他两个组织用证据权重准则对致癌性进行分类的分类系统。USEPA 于 1996 年 4 月 23 日提出了致癌性风险估价的新准则（USEPA，1996）。环保局将在此后若干年内执行这些准则。

一种污染物的致癌性决定 USEPA 如何为该污染物制订 MCLG。USEPA 的科学技术办公室采用 3 类法（表 1.7）来设置 MCLGs，其依据是消费饮用水后的致癌性证据的权重。USEPA 既考虑自己科学家的致癌性评估结果，也考虑其他科学团体的结果，如国际癌症研究机构和国家科学院，还考虑了接触数

Jun　Bing

据、药动力学数据、药效数据。结果，USEPA 的癌症分类（表 1.6）不一定决定在法规上的分类（表 1.7）。环保局正在修正其 3 类法。

致癌性分类的证据权重准则*　　表 1.6

组　织	类别	准　则
USEPA	A	人的致癌物（从流行病学研究中得到足够的证据）
	B1	可能的对人致癌物（人致癌性的有限证据）
	B2	可能的对人致癌物（从动物研究中有足够的证据，但对人致癌性没有适当的证据或者没有数据）
	C	可能的对人致癌物（有限的动物研究证据，没有对人的数据）
	D	由于没有适当的证据而无法分类
	E	至少在两种不同种类的动物上，或者同时在动物和流行病学研究中没有致癌性证据
国际癌症研究机构	1	对人有致癌性（足够的流行病学证据）
	2A	人可能致癌（至少有对人致癌的有限证据）
	2B	人可能致癌（没有对人致癌的证据）
	3	在试验动物上有足够的致癌性证据
国家毒性计划	a	已知是致癌的（从对人的研究中得到证据）
	b	有理由预期是致癌物（有限的对人致癌的证据或在试验动物上有足够的证据）

* USEPA，1986b；Cohrssen and Covello，1989.

USEPA 在制订 MCLGs 时的 3 类法*　　表 1.7

类　别	通过吸收致癌的证据	MCLG 设定
Ⅰ	强有力	设置为零
Ⅱ	有限或含糊	根据 RfD 加额外的安全裕度或设置在 10^{-5} ~ 10^{-6} 的致癌风险范围内
Ⅲ	不适当或没有	计算 RfD

* Barnes and Dourson，1988.

3 个类别如下：

类别Ⅰ。有足够的人和动物致癌的据证，把污染物的致癌性划为“已知通过吸收可能使人致癌”；

类别Ⅱ。有有限的动物致癌的证据，把污染物划为“通过吸收可能使人致癌”；

类别Ⅲ。通过吸收而致癌的证据不充分或者没有证据的物质。

设定 MCLGs 的方法对每一种类别是不同的。对每一种要纳入法规的污染物，USEPA 要归纳毒性检查的结果，生成一个文件，说明对健康影响的准则，识别出已知的和潜在的有害健康的影响（称作终点）并量化毒性数据，用来计算 MCLG。

1.7.9　已知的或可能的对人致癌物

在 SDWA 中没有说明如何规范已知的或可能的对人致癌物（类别 I）。国会对致癌物设定 MCLG 的指南是在众议院报告（House Report 93 - 1185）中提供的，它附在 1974 SDWA（众议院，1974）上。USEPA 必须考虑“可能的协同作用、长期和多阶段接触和在人口中更敏感群体的存在。”指南还指出，MCLGs 必须防止发生已知的或预期的有害影响，并包括适当的安全裕度，除非不存在该污染的阈值，而在这种情况下 MCLG 应该为零。

Jun　Bing

除了少数例外，科学家还不能证明致癌物质的阈值水平。这种情况导致 USEPA 采纳了一种政策，即认为致癌物质的任何接触水平都有一定的风险水平。但是，这种风险在接触很少时是很小的（即最小），取决于该致癌物质的效力。由于 SDWA 的立法历史表明，如果不存在安全阈值就应该把 MCLGs 设定为零，又由于法院认为安全不等于没有风险，所以 USEPA 为了谨慎起见，在对可能的致癌物质设置 MCLGs 时不设为零。在其对挥发性有机污染物（USEPA，1985）和对第二阶段有机和无机污染物（USEPA，1991a）提出的法规建议中，USEPA 对类别 I 的污染物提出了两种替代方法：把所有这些污染物的 MCLG 设置为零，或者按最小风险水平进行设置。

由于对最可能的致癌物质缺少阈值的证据，也由于 USEPA 把 MCLGs 解释为渴望的目标，USEPA 把类别 I 污染物的 MCLGs 设置为零（USEPA，1991a，1987a）。它表达了一种理想，即饮用水不应含有致癌物质。这里，零不是一个数（如 0mg/L），而是一个概念（如“无”）。但是，一个为零的 MCLG 不一定隐喻着，当人接触污染物的浓度略高于零时就会发生实际伤害。在有科学论证时，USEPA 修正的癌症风险估价指南允许致癌物质的 MCLG 不是零（USEPA，1998b）。

1.7.10　致癌性证据不充分

对非致癌性污染物（类别 III），USEPA 为长期或终身接触的情况确定了一个“不起作用的水平”[称作参照剂量（RfD）]。RfD 代表一种接触水平，在终身每天吸收这种污染物时对人没有显著的风险（Barnes and Dourson，1988）。

RfD 的计算依据的是一种假设，即机体可以忍受一定数量的毒性物质并解毒，直到达到某种剂量（阈值）为止。一旦超过阈值，生物学上的反应是施加剂量和接触时间的函数。对污染物对人和动物的可用毒性数据进行了回顾，以识别最高的“没有观察到有害作用”的水平（NOAEL）或者“观察到有害作用的最低”水平（LOAEL）。

RfD 以每公斤体重每天的毫克数表示，可如下计算：

$$\mathrm{RfD}=\frac{\text{NOAEL 或 LOAEL}}{\text{不确定系数}} \tag{1.1}$$

不确定系数用于计算在人口内和在人对毒性反应的差异（见表 1.8，图 1.2）它们是对一些因素的补偿，如物种内及物种间的可变性、与接触的人口相比所测试的动物的数量较小、敏感的子人群、及可能的协同作用。利用 RfD 可以计算出饮用水当量水平（DWEL）。DWEL 代表终身接触而不会有害健康的剂量，假设 100% 地从饮用水中接触污染物：

$$\mathrm{DWEL}\ (\mathrm{mg/L})=\frac{\mathrm{RfD}\times\text{体重}\ (\mathrm{kg})}{\text{饮用水体积}\ (\mathrm{L/d})} \tag{1.2}$$

为了制订法规的目的，假定体重 70kg 的成人所消费的饮用水量是 2L/d。如果 MCLG 是基于对婴儿的作用（例如硝酸盐），则要假设体重为 10kg，而饮用水的消费量是 1L/d。

在 RfD 计算中采用的不确定性系数*　　**表 1.8**

系　数	准　则
10	有急性或长期接触的对人有效的数据，并有其他动物的急性或长期毒性数据支持
100	在一种或多种物种上有急性或长期的毒性数据，但没有人的数据
1000	在所有物种上的急性或长期毒性数据都是有限的或不完全的，或者急性或长期毒性数据能识别出一种或多种物种的 LOAEL（不是 NOAEL），但是没有人的数据
1—10	其他考虑（如有害作用的严重性、药动力学因素、或可用数据的质量）可能会使附加的不确定系数成为必要

* Barnes and Dourson，1988.

Jun　Bing

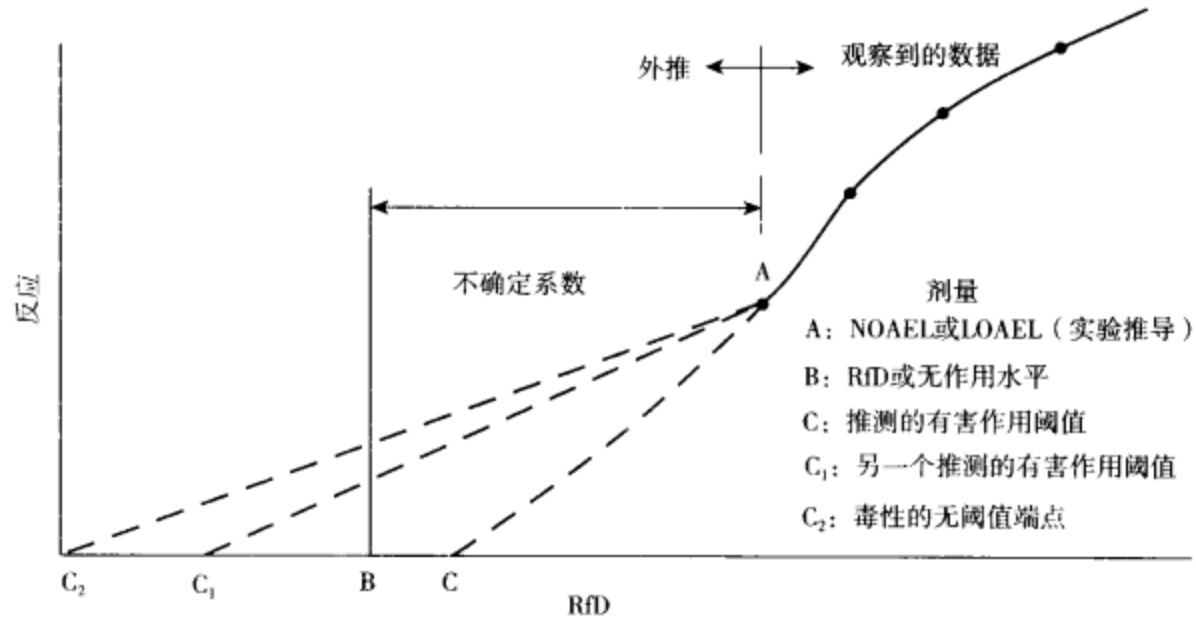


图 1.2　确定非致癌作用的 RfD 举例

在确定类别Ⅲ污染物的 MCLG 时，还要考虑其他接触源，包括空气和食物的影响。如果有足够的定量数据，知道每一种接触源在总的接触量中的比例，并且如果饮用水在总接触量中的比例为 20% ~ 80%，则 USEPA 把食物和空气的比例从 DWEL 中扣除再计算 MCLG。如果饮用水的接触比例等于或者大于 80%，就用 80% 的值来保护一些个人，他们的接触总量可能大于可用数据所指出的量。如果饮用水的接触比例小于 20%，USEPA 通常就用 20%。如果饮用水在总的接触量中占很小的比例，则减少其他污染源的接触比控制饮用水更明智。

如果没有足够的数据说明每一种污染源在总接触量中的比例，则采用 20% 的保守值。大部分纳入法规的污染物都在这一类别中。一旦饮用水的相对比例得到确认，MCLG 按下式计算：

$$\text{MCLG} = \text{DWEL} \times (\text{饮用水在总接触量中的比例}) \tag{1.3}$$

1.7.11　可能的使人致癌物质

类别Ⅱ污染物不纳入使人致癌的物质，但是它们的处理比类别 III 更保守。对类别 II 污染物制订 MCLGs 的方法更复杂。两种可选方法如下（USEPA，1991a）：

1. 依据 RfD 计算 MCLG，再加上额外的不确定系数 1 ~ 10 来考虑可能的致癌性证据；

2. 依据终身风险 10^{-5}（十万分之一的人在理论上能得癌）至 10^{-6}（百万分之一的人）来计算 MCLG，计算时采用不会低估实际风险的保守方法。

如果有足够的长期毒性数据，就用第一种方法。按照用于类别Ⅲ污染物的方法在 RfD 和 DWEL 的基础上计算出 MCLG，再加上附加的不确定系数。如果可用的数据不能证明使用第一种方法是正当的，MCLG 就以风险计算为基础，但要有足够的数据来完成计算。

从动物终身接触研究中得到的数据用线性化多阶段剂量—反应模型（该模型假设在低剂量时发生疾病的数据是线性的）进行运算，计算出超量致癌风险上限的估计值（图 1.3）。由于癌症的机理还不太清楚，没有证据能显示线性多阶段模型（LMM）比任何其他外推模型能更准确地预测癌症风险。图 1.4 演示用四种不同的模型对低浓度氯化乙烯的风险外推的差别（Zavaleta，1995）。但是，为了一贯性，还是选择了 LMM。它与新阈值致癌模型结合，通常比别的模型都更保守一些。

LMM 采用从最适当的致癌性研究中得到的剂量—反应数据来计算人的致癌潜力系数（q_1^*），这个系数用于确定与终身癌症风险上限 10^{-4}（万分之一的人在理论上会得癌症），10^{-5}，10^{-6}相关的浓度。

$$\text{饮用水浓度} = \frac{(10^{-x})\ (70\text{kg})}{(q_1^*)\ (2\text{L/d})} \tag{1.4}$$

Jun　Bing

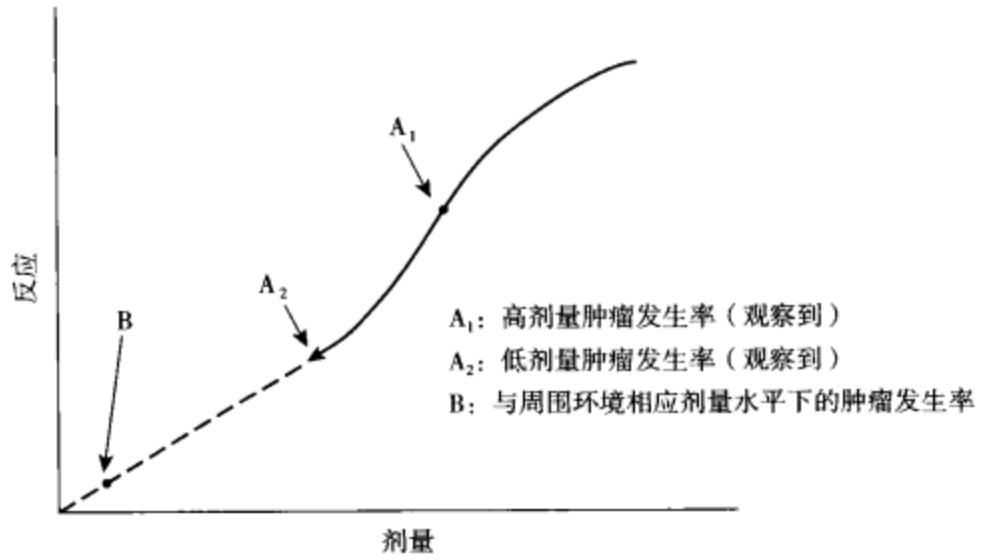


图 1.3　用线性多阶段剂量—反应模型进行外推的例子

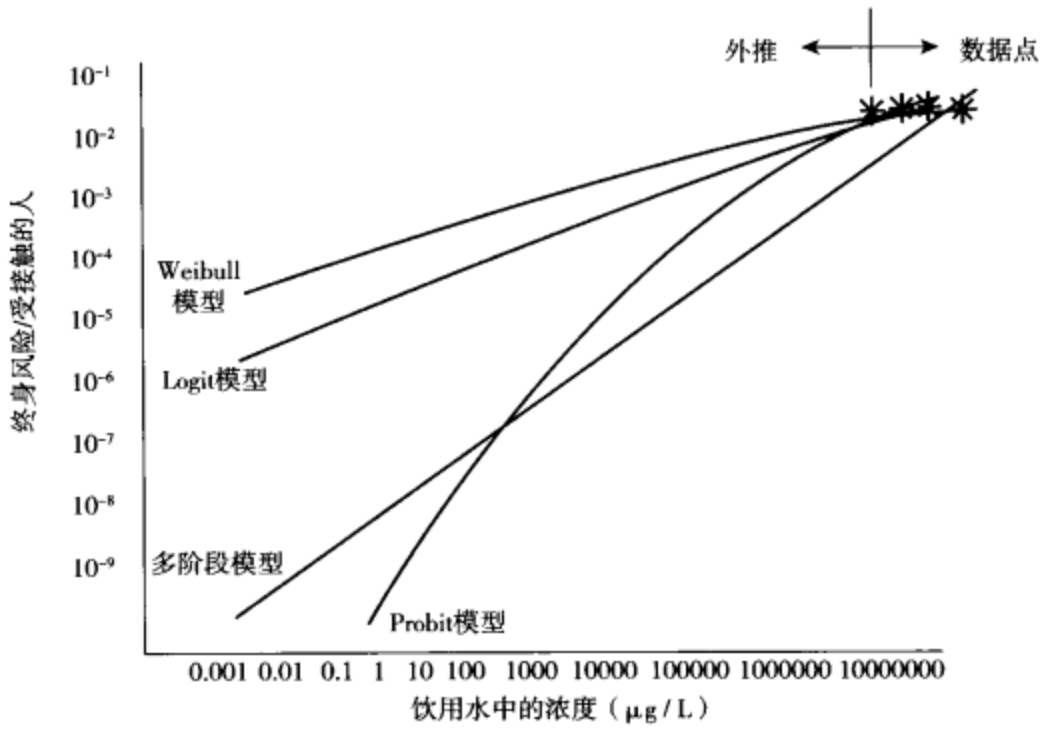


图 1.4　氯化乙烯的风险模型估计值的比较

式中　10^{-x}——风险水平（$x=4$，5，6）；

70kg——假设的成人体重；

q_1^*——人的致癌潜力系数，由 LMM 确定为（每日每公斤的毫克数）$^{-1}$；

2L/d——假设成人的饮水量。

在这些计算的基础上，MCLG 设定在理论的超量癌症风险 10^{-5} ~ 10^{-6}的范围内。

1.7.12　微生物污染物

历史上用过各种方法来控制化学和微生物污染物。法规制订者把病原体的 MCLG 设定为零，而不是去进行正式的微生物风险估价。通常，病原体的分析技术要求有高度的分析技巧，耗时，并且在费用上也不允许用于监控。指示生物，如总大肠杆菌和粪大肠杆菌，通常表示可能受到人类排泄物的污染。

指示生物可以很好地表明地表水中有废水污染。不幸的是，在大肠杆菌已经失去活性的源水中可能有病毒和原生动物。另外，源水中的病源体可能源自人的排泄物以外的其他来源。*E. coli* 看起来最适合作为地表水、原水、娱乐用水和农业用水中微生物污染的指标（USEPA，1998d）。USEPA 正在继续评估如何同时使用具备微生物污染和处理效率的指示物。

流行病学，对人口中发生疾病的研究，在历史上就是研究饮用水传播传染性疾病的主要科学。但是

近年来，微生物污染的风险估价科学有了很大的进展，成为微生物污染的有用工具。微生物风险估价方法首先被 USEPA 用于制订地表水处理法则（USEPA，1989b），它确定了处理要求，贾第鞭毛虫（Giardia）和病毒要相应除去 99.9% 和 99.99%。制订法规者相信，把病原体去除到这种水平所对应的是，接触一年饮用水的 10000 个人中每年受传染的风险不大于 1 个人（USEPA，1989b）。饮用水中微生物污染物的风险估价要求一些数据，如接触因素（即传播、环境源、存活、发生、处理等）及对健康的影响（即暴发、流行病、免疫状态、诊断方法等）（Hass et al.，1998）。由于缺乏所需要的大部分数据，标志性有机物与处理要求一起（如过滤和消毒）继续用于控制微生物污染。

1.7.13　MCL 的法规基础

SDWA 要求 USEPA 设定 MCL，或者对每一种有 MCLG 的污染物提出处理技术要求。最大的污染水平（MCLs）是强制性标准。它们要设定为“尽量可行地接近 MCLG”。“可行”指的是可以用现有的最好技术、处理工艺及其他手段（还要考虑费用）。USEPA 在确定可行性时要检查处理技术、工艺或其他手段在现场条件（不完全是实验室条件）下的效率。颗粒活性碳（GAC）被认定为在控制合成有机化合物（SOCs）方面是可行的，任何技术、处理工艺和其他手段至少要像 GAC 一样有效，才能被认为是可行的。

类别 I 污染物的最大污染水平设定为零，但是由于即使最好的可用技术（BAT）也无法测量并达到零，这些污染物的 MCLs 不能是零。因此这些 MCLs 设定为实际的数量水平（在日常操作条件下核准的实验室能检测到的）或者用 BAT 可以达到的水平，通常在 10^{-4} ~ 10^{-6}的相对风险范围内。

USEPA 认为把 MCLs 设定在这个范围内能保护公众健康，并且也与世界卫生组织的推荐相一致。通过把类别 I 污染物的 MCLG 设定为零，USEPA 在 10^{-4} ~ 10^{-6}的相对风险范围内设定 MCL 时有某种灵活性。如果 MCLG 设定在特定的风险水平，则 MCL 始终会被驱向这个特定的风险水平。

类别 III 污染物的最大污染水平目标通常在实际的数量水平和用 BAT 可达到的水平之上，而且为这些污染物中的一种所设定的 MCL 经常也等同于该污染物的 MCLG。类别 II 污染物的 MCL 经常也等同于该污染物的 MCLG，取决于计算 MCLG 时所用的方法、实际数量水平和用 BAT 可达到的水平。

1.7.14　处理工艺

如果认定污染物的监测在经济上或技术上是不可行的，USEPA 可能要用处理工艺取代 MCL。如果没有污染物的分析方法，则要制订该污染物的处理工艺，而不是 MCL。通常，如果对污染物（如病毒和寄生虫）的测量不经济或不可行，就要为该污染物制订处理工艺。

1.7.15　风险平衡

USEPA 可以制订一个与可行水平不同的 MCL，如果用于确定可行水平的技术、处理工艺及其他手段会由于以下原因增加饮用水的健康风险：

1. 饮用水中的其他污染物的浓度增加；

2. 为遵守其他 NPDWRs 的规定而制订的饮用水处理工艺或过程的功效受到干扰。

如果设定的 MCL 或一种或多种污染物的处理工艺与可行水平不同，则：

1. MCLs 或处理工艺必须使有害健康的总风险降至最小，为此要平衡该污染物和其他污染物的风险，如果为达到 MCL 要使用一些处理工艺或过程，使其他污染物的浓度受到影响；

2. 技术、处理工艺和其他为达到水平而要求的手段不应严格到不可行的程度。

风险平衡和风险折中的考虑在制订饮用水法规中变得越来越重要。例如，水生疾病暴发的增多可能是因为总三卤甲烷和其他消毒副产物的 MCLs 在降低的缘故。通过调整 pH 值来控制腐蚀从而控制铅和铜可能会形成三卤甲烷。控制特定消毒副产物的处理工艺可能会增加其他副产物的形成。

Jun　Bing

1.7.16　利益应该证明费用是合理的

在提出 NPDWR 时环保局必须在健康风险降低和费用分析的基础上确定，到底 MCL 的利益能还是不能论证费用是合理的。如果 USEPA 确定，MCL 的利益不能证明为达到这种水平所花的费用是合理的，则环保局可以重新颁布污染物的 MCL，既最大限度地降低健康风险，又使取得的利益能证明费用是合理的。如果对所涉及的污染物在遵循 NPDWR 时所得到的利益由一些被系统所服务的人所经历（这些系统或者是大的公众水系统，或者是不会有小的系统变动的系统），而这种利益证明遵循法规的系统费用是合理的，在这种情况下就不能使用这种权力。

这种权力可以用于制订使用消毒的法规，如果系统依赖于地表水资源。但是，以下情况不能使用这种权力：

1. 如果污染物几乎只存在于有小的系统变动的水系统中；
2. 为消毒剂或消毒副产物等污染物制订第一和第二阶段 NPDWR 中的 MCL 时；
3. 为控制隐孢子制订 MCL 或处理工艺要求时。

USEPA 的决定（MCL 或处理要求所获得的利益是否能论证满足这种水平的费用是合理的）是可以由法院复审的，只作为复审最终 NPDWR（依据决定颁布）的一部分。法院不能对决定置之不理，除非法院发现决定是武断的和任性的。

1.7.17　最可用的技术

每个 NPDWR，包括 MCL，必须列出技术、处理工艺和其他可行手段以便达到 MCL（称作最可用的技术（BAT））。但是，修改后的 SDWA 不要求使用 BAT。系统可以使用任何合适的技术或其他手段，只要能达到符合 MCL 的状态。在列出技术、处理工艺和其他 USEPA 认为能满足 MCL 的手段时，环保局必须包括小系统“能用得起的技术、处理工艺或其他手段”。在列出任何技术、处理工艺或其他手段时，必须考虑需要处理的水源质量。环保局还被要求列出小系统用的技术。

在清单中可以包括成套的或模块化的系统以及进入点（POE）或使用点（POU）（USEPA，1998e）。POE 和 POU 处理单元必须由公众水系统或与之签约的人所拥有、控制和维护，以保证正常运行和维护并符合 MCL 或处理工艺的要求。处理单元必须装备机械示警装置，以确保客户能自动知悉运行中的问题。对微生物污染物或微生物污染物的指示剂，是不能列出 POU 处理技术的。

如果美国国家标准局（ANSI）发布的产品标准适用于特种类型的 POE 或 POU 处理单元，在按 MLC 或处理工艺要求进行验收前，类型中的每个单元必须独立地按 ANSI 标准进行认证。

1.7.18　监控和分析方法

对于每个纳入法规的污染物，USEPA 制订监控要求，以保证水系统能符合 MCLs 或处理工艺要求。监控要求一般都规定必须取样的地点、取样的频率、样本保存技术和样本最大持有时间以及要测定的成分。

如果一个公众水系统向一个或多个其他水系统供水，州级当局可以在一定程度上修改监控要求，使相互连接的系统有理由作为单个系统进行监控。修改后的监控必须按照州级当局在 USEPA 同意下所规定的时间表进行。

必须采用 USEPA 所批准的分析方法，分析工作必须由有资质的实验室进行。商业和市政实验室是由州实验室认证的，而州实验室是由 USEPA 认证的。USEPA 所批准的对每一个法规的分析方法是在联邦登记（Federal Register）通知中规定的。USEPA 所批准的方法的更新清单由环保局定期公布。

每一种分析方法都有其检测限。检测限在制订标准的过程中是重要因素，并可以用各种方法定义。USEPA 当前定义了一种“方法检测限（MDL）”，这是可测量的最小浓度，并且有 99% 的可信度可以报告被分析物的浓度大于零。每个 USEPA 批准的分析方法都会有一个 MDL。

方法检测限不一定能不断重复。即使在给定的实验室，用相同的分析过程、仪器和样本矩阵也是那

Jun　Bing

样。考虑到这种变动，对每一种 USEPA 批准的方法还规定了定量限（PQL）。PQL 是在规定的精度和准确度范围内在日常实验室操作中可以定量的最小浓度。POL 代表在实际和日常实验室条件下，在好的实验室里可以测到的最低浓度，而 MDL 则代表在理想条件下可探测到的最低浓度。定量限通常在 MDL 的 5 ~ 10 倍之间（Cotruvo and Vogt，1990）。用于设定 PQLs 的方法有一定的局限性（Keith，1992），环保局正在重新考虑这种方法。

1.7.19　递交报告和保持记录

水系统必须保留一些记录并按照 USEPA 根据 SDWA 1445 节所设定的要求向基层环保局递交报告。根据所要控制的污染物，可能要求每月、每半年或每 1 年递交一次报告。

水供应商在一些截止日期以前必须向基层环保局递交报告。除了对特定的污染物或对特殊情况规定较短的周期外，40CFR141.31 要求水供应商向州级当局报告所要求的检测或分析结果，其期限为以下两种情况中的最短期限：

- 结果收到后下 1 个月的前 10d；
- 州级当局规定的监控期结束后的前 10d。

不能遵循 NPDWR（包括不能满足监控要求）的情况必须在 48h 内报告。如果由州实验室进行分析并向州办公室报告结果（州办公室通常收到水供应商的通知），就不再要求水供应商报告分析结果。

每一次公示完成后的 10 天内，每类公示的代表性复制品要分发、出版、张贴、和（或）使系统所服务的人可获得，和（或）递交给媒体。给水系统必须在要求的时间内向州级当局提交 CFR 141.33 要求保持的任何记录的复制品或者当时存在的任何文件的复制品，如果这些都是 USEPA 在 SDWA 1445 节授权下或依照相当的州法条款要检查的。所有公众水系统的拥有者或操作者依照 40 CFR 141.33 通常要求在他们的基地或靠近基地的地方保留细菌学分析记录 5 年以上。化学分析记录必须保持 10 年以上。实际实验室记录可以保持为（数据可以转换成）汇总表格，只要包括了以下信息：

- 日期、地点、取样时间、采样人；
- 样本的特性，它是否为日常配送系统的样本、检查样本、原水或处理水的样本、或其他特殊目的的样本；
- 分析日期；
- 负责完成分析的实验室和人员；
- 所用的分析工艺（方法）；
- 分析结果。

水系统为纠正违反初级饮用水法规而采取的行动的记录必须在为针对特定违规所采取的最后一次行动以后保持 3 年以上。

任何书面报告、汇总或与系统的卫生检查有关的通讯（系统本身、私人顾问、或任何地方、州或联邦环保局所进行的）的复制品都必须在完成卫生检查后保持 10 年以上。

涉及赋于系统的变动或豁免的记录必须在这种变动和豁免期结束后保持 5 年以上。额外的保持记录的要求可以由特定的法规决定。

1.7.20　公示

公示要求的目的是保证客户知道发生的违规情况及可能带来的潜在的有害健康的严重性。通常，如果发生下列 6 种情况中的一种，就要求公示（USEPA，1987a）：

- 系统不能达到适用的 MCL；
- 不能遵循规定的处理工艺；
- 系统不能按法规的要求进行水质的监控；

Jun　Bing

- 不能遵循 NPDWR 所规定的测试程序；
- 发布变动或豁免；
- 不能满足为变动或豁免所设定的时间表要求。

公示要求适用于所有的饮用水法规。1996 SDWA 修正法修改了对公示的法定要求。USEPA 正在制订修订公示要求的规则。

1.7.21　有效期和复审

NPDWR 和 NPDWR 的任何修正法在颁布后 3 年生效，除非更早的日期是切实可行的。但是，USPEPA 或者州的环保局（在个别系统的个案中）可以允许再增加 2 年以达到 MCL 或遵循处理工艺，如果 USEPA 或者州环保局（在个别系统的个案中）确定需要有额外的时间改善资本投入。

每一个 NPDW 都要在不迟于每 6 年的适当时候进行复审和修改。任何 NPDWR 的修改要按 SDWA 的 1996 修正法于以颁布。每一个修正法必须对人的健康提供更大的保护。

1.7.22　变动

SDWA 允许有所变动，如果水系统不能在所要求的时间范围内满足 NPDWR 的要求。实质上，变动是为达到 NPDWR 而在时间上的延伸，如果需要一个暂行行动来安装处理装置或者采取另外的行动以降低污染物的浓度。为了获得变动，水系统必须同意安装最好的技术、处理工艺或其他 USEPA 所规定的手段，并有理由表明没有替代水源。虽然系统不能达到 MCL 或处理工艺的要求，但是必须竭尽所能满足 NPDWR 的要求。变动的意图是要求水政部门采取步骤去完全达到要求，即使不能完全做到。1996 SDWA 修正法包括对小系统变动的特殊条款（USEPA，1998c）。

1.7.23　豁免

如果能表明不能遵循 NPDWR（USEPA，1998c）的不得已因素，公众水系统可以获得豁免。系统必须在特定法规的有效期内处于运行状态，而豁免必须不会导致不合理的健康风险。

在赋于豁免的同时要发布遵循 NPDWR 的时间表。要求尽实际可能迅速地遵循 NPDWR，最晚不迟于原定遵循日期后的 3 年。

在得到豁免前，公众水系统必须采取所有实际可行的步骤满足标准的要求并有以下 3 个条件之一。

- 在没有资本投入的情况下系统不能满足标准要求，而资本改善不能在遵循日期之前完成；
- 财务上的支持是必须的，而已经有协议得到这种帮助，或者有理由认为 SRLF（州立滚动贷款基金 State Revolving Loan Fund）或其他帮助在豁免期内是会有的；
- 有一种可强制执行的协议，成为区域公众水系统的一部分。

1996 SDWA 修正法提出，为少于 3300 人口服务的系统可以更新其豁免期，条件是它们已经采取了所有实际可行的步骤并需要财务方面的帮助。水系统不能得到豁免，如果它已经获得变动。

1.8　现今国家主要饮用水法规

1996 SDWA 修正法对 SDWA 作了彻底的改变，但是没有改变大多数 NPDWRs。以前颁布的 NPDWR，如砷（USEPA，1975b）、放射核素（USEPA，1976a）、三卤甲烷（USEPA，1979b）、氟化物（USEPA，1986a）、挥发性合成有机化合物（USEPA，1987a）、地表水处理（USEPA，1989b）、总大肠杆菌（USEPA，1989c）、第二阶段合成有机污染物和无机污染物（SOCs/IOCs）（USEPA，1992c）等在本质上没有变化。任何在 83 项清单中的污染物，在 1996 年 8 月 6 日尚未纳入法规，并且在 1996 修正法中未

Jun　Bing

特别提到的，仍然必须纳入法规。1996 修正法特别提到的所有污染物，除铀以外，都必须在 2000 年 11 月以前纳入法规（US. S District Court of Oregon，1996）。

1.8.1　规则制订的标志

在颁布 1986 SDWA 修正法之前，USEPA 制订了制订规章的方法，把考虑纳入法规的污染物分成组，称作阶段。在颁布 1986 修正法之后，USEPA 修改了污染物的分组以适应国会附加的强制要纳入法规的污染物。在有些情况下，作为法规包的通用名字保留着原来的阶段标志（如阶段 I）。但是在很多情况下，不用阶段标志（如铅和铜）。使用阶段标志只是便于参照，不是法定的或制订法规的要求，并且不适用于按照 1996 SDWA 修正法设置的规则。

1.8.2　美国饮用水标准的汇总清单

当前的和建议中的饮用水标准汇总于表 1.9 ~ 表 1.11。预期中的 USEPA 饮用水法规的背景和当前的状态每年都在“美国自来水厂协会杂志（Journal of the American Water Works Association）”中作一个回顾（Pontius，1990a，1992，1993a，1995，1996a，1997b，1998；Pontius and Roberson，1994）。另外，有关当前饮用水法规的信息可在 USEPA OGWDW 网站上找到（http：//www. epa. gov/ogwdw）。

USEPA 全国主要饮用水污染物标准　　**表 1.9**

污染物	MCLG (mg/L)	MCL (mg/L)	潜在的健康影响	饮用水污染源
氟化物规则[a]				
氟化物	4.0	4.0	骨骼和牙氟中毒	自然沉淀；肥料；铝工业；饮用水添加剂
阶段 I 的挥发性有机物[b]				
苯	0	0.005	癌	有些食物；汽油，药，杀虫剂，油漆，塑料工业
四氯化碳	0	0.005	癌	溶剂及其降解产品
p - 二氯化苯	0.075	0.075	癌	房间和水的除臭剂和卫生球
1,2 - 二氯乙烷	0	0.005	癌	含铅汽油，熏蒸剂，油漆
1,1 - 二氯乙烯	0.007	0.007	癌，影响肝和肾	塑料，染料，香水，油漆
三氯乙烯	0	0.005	癌	织物，胶粘剂和金属脱脂剂
1,1,1 - 三氯乙烷	0.2	0.2	肝，影响神经系统	胶粘剂，烟雾剂，织物，油漆，墨水，金属脱脂剂
氯化乙烯	0	0.002	癌	可能从塑料管中滤出；由溶剂分裂而形成
地表水处理规则[c] 和总大肠杆菌规则[d]				
Giardia lamblia	0	TT[e]	胃肠炎疾病	人和动物的粪便排泄物
Legionella	0	TT	Legionnaire 疾病	自然水；可在水热系统中生长
异养培养皿计数	没有	TT	标志水质，处理的有效性	
总大肠杆菌	0	<5% +	标志胃肠炎病原菌	人和动物的粪便排泄物
Escherichia coli	0	TT	胃肠炎疾病	人和动物的粪便排泄物
粪便大肠杆菌	0	TT	标志胃肠炎病原菌	人和动物的粪便排泄物
混浊度	没有	TT	干涉消毒	土壤雨水
病毒	0	TT	胃肠炎疾病	人和动物的粪便排泄物
阶段 II 的无机物规则[f]				
石棉（<10μm）	7MFL[g]	7MFL	癌	自然沉淀；水系统中的石棉水泥
钡	2	2	影响循环系统	自然沉淀；颜料，环氧树脂密封胶，烧尽的煤

Jun　Bing

续表

污染物	MCLG (mg/L)	MCL (mg/L)	潜在的健康影响	饮用水污染源
阶段Ⅱ的无机物规则[f]				
镉	0.005	0.005	影响肾	镀锌管的腐蚀；自然沉演；电池，油漆
铬（总量）	0.1	0.1	肝、肾、循环系统紊乱	自然沉淀、采矿、电镀、颜料
汞（无机）	0.002	0.002	肾、神经系统紊乱	庄稼地的冲刷水、自然沉淀、电池、电气开关
硝酸盐	10	10	Methemoglobulinemia	动物排泄物、肥料、自然沉淀、化粪池、下水道
亚硝酸盐	1	1	Methemoglobulinemia	同硝酸盐、快速转化为硝酸盐
硝酸盐 + 亚硝酸盐	10	10		
硒	0.05	0.05	肝的损伤	自然沉淀、采矿、熔炼、煤/油的燃烧
阶段Ⅱ的有机物规则[h]				
丙烯酰胺	0	TT	癌、影响神经系统	在下水道/废水处理中所用的聚合物
草不绿农药	0	0.002	癌	从玉米、大豆、其他谷物的农药冲刷水
醛碳	延迟	延迟	影响神经系统	棉花、土豆、其他谷物的杀虫剂；广泛禁止
醛碳砜	延迟	延迟	影响神经系统	醛碳的生物降解
醛碳亚砜	延迟	延迟	影响神经系统	醛碳的生物降解
莠去津农药	召回	召回	乳腺肿瘤	在谷物非谷物地上使用除莠剂的冲刷水
碳呋喃	0.04	0.04	影响神经和生殖系统	谷物和棉花的土壤熏蒸剂；在有些地区是限止使用的
Chlordane	0	0.002	癌	在土壤中处理白蚁的滤出物
氯化苯	0.1	0.1	影响神经系统和肝	金属脱脂过程的废溶剂
2,4 - D	0.07	0.07	损伤肝、肾	小麦、谷物、放牧区、草地的除莠剂的冲刷水
o - 二氯化苯	0.6	0.6	损伤肝、肾、血细胞	油漆、发动机清洁剂、染料、化学废料
cis - 1,2 - 二氯乙烯	0.07	0.07	影响肝、肾、神经和循环系统	废工业提取溶剂
转 - 1,2 - 二氯乙烯	0.1	0.1	影响肝、肾、神经和循环系统	废工业提取溶剂
二溴氯丙烷	0	0.0002	癌	大豆、棉花、菠萝、果园土壤熏蒸剂
1,2 - 二氯丙烷	0	0.005	影响肝、肾；癌	土壤熏蒸剂；废工业溶剂
表氯醇	0	TT	癌	水处理化合物；废环氧树脂，涂层
苯乙烷	0.7	0.7	影响肝、肾、神经系统	煤油；杀虫剂；化工废料
二溴乙烷	0	0.00005	癌	含铅汽油添加剂；土壤熏蒸剂的滤出物
七氯化物	0	0.0004	癌	白蚁杀虫剂的滤出物，非常少的谷物
环氧七氯化物	0	0.0002	癌	七氯化物的生物降解
六氯化苯	0.0002	0.0002	影响肝、肾、神经系统、免疫系统、和循环系统	用于牛、林木、花园的杀虫剂；1983 年限止使用
甲氧氯	0.04	0.04	影响生长、肝、肾、和神经系统	水果、蔬菜、苜蓿、牲畜、宠物用的杀虫剂
五氯苯酚	0	0.001	癌；影响肝、肾	木材防腐剂、除莠剂、冷却塔废水
PCBs	0	0.0005	癌	电力变压器冷却油；增塑剂
苯乙烯	0.1	0.1	肝、神经系统	塑料、橡胶、树脂、药物损伤工业；城市填埋场的滤出物
四氯化乙烯	0	0.005	癌	不恰当地废弃干洗及其他溶剂

Jun　Bing

续表

污染物	MCLG (mg/L)	MCL (mg/L)	潜在的健康影响	饮用水污染源
阶段Ⅱ的有机物规则[h]				
甲苯	1	1	影响肝、肾、神经系统和循环系统	汽油添加剂；制造和溶剂作业
毒杀芬	0	0.003	癌	用于牛、棉花、大豆的杀虫剂 1982 年取消
2,4,5 - TP	0.05	0.05	肝和肾的损伤	用于谷物、公用道路、高尔夫球场的除莠剂，1983 年取消
二甲苯（总）	10	10	影响肝、肾、神经系统	汽油精炼的副产品；油漆、墨水、洗涤剂
铅和铜的规则[i]				
铅	0	TT#[j]	肾、神经系统损伤	自然/工业沉淀；含铅的焊料、黄铜合金水龙头
铜	1.3	TT##[k]	胃肠道刺激	自然/工业沉淀；木材防腐剂、铅封
阶段Ⅴ无机物[l]				
锑	0.006	0.006	癌	阻燃剂、陶瓷、电子器件、焰火、焊料
铍	0.004	0.004	骨、肺损伤	电气、航天、国防工业
氰化物	0.2	0.2	甲状腺、神经系统	电镀、钢铁、破损塑料、采矿、肥料
镍	召回	召回	心、肝损伤	金属合金、电镀、电池、化学生产
铊	0.0005	0.002	影响肾、肝、脑、肠	电子器件、合金、玻璃
阶段Ⅴ有机物[m]				
己二酸盐	0.4	0.4	体重下降	合成橡胶、食物包装、化妆品
Dalapon	0.2	0.2	影响肝、肾	用于果园、豆类、咖啡、草地、道路、铁路的除莠剂
二氯甲烷	0	0.005	癌	油漆消除剂、金属脱脂剂、喷气燃料、萃取剂
二硝基苯酚	0.007	0.007	甲状腺、生殖器官损伤	谷物和非谷物用除莠剂的冲刷水
杀草快农药	0.02	0.02	影响肝、肾、眼睛	陆地上和水上除莠剂的冲刷水
二噁星	0	3×10^{-8}	癌	化学生产副产品；除莠剂中的杂质
Endothall	0.1	0.1	影响肝、肾、肠胃	用于谷物、陆地/水上种子，快速降解的除莠剂
Endrin	0.002	0.002	肝、肾、心脏损伤	昆虫、啮齿类动物、鸟类的防疫剂，自 1980 年起受限止
Glaposate	0.7	0.7	肝、肾损伤	用于草地、杂草和灌木丛的除莠剂
六氯苯	0	0.001	癌	杀虫剂生产废料的副产品
六氯代环戊二烯	0.05	0.05	肾、胃损伤	杀虫剂生产的中间体
草氨酰（vydate）	0.2	0.2	肾损伤	用于苹果、土豆、番茄的杀虫剂
PAHs（苯并芘）	0	0.0002	癌	煤焦油；有机物燃烧；火山、矿物燃料
Phathalate（二乙基已基）	0	0.006	癌	PVC 和其他塑料
Picloram	0.5	0.5	肾、肝损伤	用于宽叶和木质植物的杀虫剂
西玛三嗪	0.004	0.004	癌	用于草地、一些谷物、水藻的除莠剂
1,2,4 - 三氯化苯	0.07	0.07	肝、肾损伤	杀虫剂生产；染料载体
1,1,2 - 三氯乙烷	0.003	0.005	肾、肝、神经系统损伤	橡胶、其他有机产品的溶剂；化学生产废料
放射核素的暂行标准（Ⅰ）和建议标准（P）[n]（USEPA 1976a，1991e）				
Beta/光子幅射源（Ⅰ）	—	4mrem/a	癌	自然和人为沉淀
Beta/光子幅射源（P）	0	4mrem/a	癌	自然和人为沉淀
Alpha 幅射源（Ⅰ）	—	15pCi/L	癌	自然沉淀

Jun Bing

续表

污染物	MCLG (mg/L)	MCL (mg/L)	潜在的健康影响	饮用水污染源
放射核素的暂行标准（Ⅰ）和建议标准（P）[n]（USEPA 1976a，1991e）				
Alpha 幅射源（Ⅰ）	0	15pCi/L	癌	自然沉淀
镭 226 +228（Ⅰ）	—	5pCi/L	骨癌	自然沉淀
镭 226（P）	0	20pCi/L	骨癌	自然沉淀
镭 228（P）	0	20pCi/L	骨癌	自然沉淀
铀（P）	0	0.02	癌	自然沉淀
消毒副产品[o]（USEPA 1998g）				
溴酸盐	0	0.010	癌	臭氧消毒副产品
溴氯甲烷	0	见 TTHMs	癌；影响肝、肾和生殖	饮用水氯化副产品
三溴甲烷	0	见 TTHMs	癌；影响神经系统、肝和肾	饮用水氯化副产品
亚氯酸盐	0.8	1.0	进展性神经毒性	二氧化氯副产品
三氯甲烷	0	见 TTHMs	癌、影响肝、肾、生殖	饮用水氯化副产品
二溴氯甲烷	0.06	见 TTHMs	影响神经系统、肝、肾、生殖	饮用水氯化副产品
二氯乙酸	0	见 HAAS	影响癌、生殖、发育	饮用水氯化副产品
卤乙酸（HAA5）[p]	0	0.060（第一阶段）	癌和其他影响	饮用水氯化副产品
三氯乙酸	0.3	见 HAA5	影响肝、肾、脾、发育	饮用水氯化副产品
三卤甲烷总量	0	0.080（第一阶段）	癌和其他影响	饮用水氯化副产品
增强地表水处理的暂行法规（USEPA 1998h）				
Cryptosporidium	0	TT	胃肠疾病	人和动物粪便
其他暂行的（Ⅰ）和建议中的（P）标准[q]				
硫酸盐（P）	500	500[r]	腹泻	自然沉积物
砷（Ⅰ）	—	0.05	皮肤、神经系统毒性、癌	自然沉积物、熔炼、玻璃、电子废物、果园

a USEPA，1986a，1993b

b USEPA，1987a

c USEPA，1989b

d USEPA，1989c

e TT，处理技术要求

f USEPA，1991a，d，1992a

g MFL，每升百万纤维

h USEPA，1991a，d，1992

i USEPA，1991c，1992b，1994a

j #（起作用的含量）=0.015mg/L

k ##（起作用的含量）=1.3mg/L

l USEPA，1992c

m USEPA，1992c

n USEPA，1976a，1991e

o USEPA，1998g

p 单、双、三氯乙酸和单、双溴乙酸浓度的总和。提出了一些替代方案，允许公众水系统有一种灵活性来选择符合要求的可选方案，适合于保护所服务的人群。

q USEPA，1994c，1975b

r 对于每月至少分析 40 个样本的水系统，出现大肠杆菌的每月样本不得超过 5%。对于每月分析少于 40 样本的水系统，出现大肠杆菌的样本不得超过一个。

Jun Bing

USEPA 国家主要饮用水消毒标准（USEPA 1998g）　　**表 1.10**

消毒剂	MRDLG*（mg/L）	MRDL↑（mg/L）
氯气↓	4（Cl_2）	4（Cl_2）
氯胺#	4（Cl_2）	4（Cl_2）
二氧化氯	0.3（ClO_2）	0.8（ClO_2）

* MRDLG，最大残留消毒剂量目标。

↑ MRDL，最大残留消毒剂量。

↓ 自由氯气测量值。

总氯胺测量值。

USEPA 国家二级饮用水污染物标准　　**表 1.11**

污染物*	影　响	SMCL（mg/L）	参　见
铝	有色水	0.05－0.2	USEPA，1991a
氯化物	咸味	250	USEPA，1979a
染料	可见色调	15 染料单位	USEPA，1979a
铜	金属味，兰绿污渍	1.0	USEPA，1979a
铁锈	金属味，锈蚀，支架污渍	不锈	USEPA，1979a
氟化物	牙齿变色	2	USEPA，1986a
发泡剂	起泡沫，云状，苦味，臭味	0.5	USEPA，1979a
铁	锈色，沉淀物，金属味，红色或橙色污渍	0.3	USEPA，1979a
锰	黑综色，黑色污渍，苦味，金属味	0.05	USEPA，1979a
气味↑	“臭蛋”，霉味或化学品味	3TON	USEPA，1979a
pH	低 pH 值：苦的金属味，锈蚀 高 pH 值：滑的感觉，苏打味，沉淀	6.5－8.5	USEPA，1979a
银	皮肤失色，眼白变灰	0.10	USEPA，1991a
硫酸盐	盐味	250	USEPA，1979a
溶解固体总量（TDS）	硬，沉淀，水有颜色，污渍，盐味	500	USEPA，1979a
锌	金属味	5	USEPA，1979a

* 在 1989 年 5 月 22 日公布的第二阶段推荐规则中，USEPA 考虑了 7 种有机化合物的 SMCLs 设定值。由于科学方面的考虑，它们没有纳入最终的规则中。保留了现有的气味 SMCL（3 种气味阈值）。但是，水政服务部门必须明白，以下几种有机化合物在达到以下浓度时会产生味道和气味：邻二氯苯，0.01mg/L；对二氯苯，0.05mg/L；乙苯，0.03mg/L；五氯苯酚，0.03mg/L；苯乙烯，0.01mg/L；甲苯，0.04mg/L；二甲苯，0.02mg/L。这些浓度低于污染物的 MCLs，意味着消费者可以尝一尝或闻一闻，即使达到了 MCLs。

↑ 关于识别和控制味道和气味的更多信息请见 AWWARF，1987，1995。

1.8.3　USEPA 饮用水健康忠告

USEPA 可能公布健康忠告（这不是法规）或者对不属于任何 NPDWR 的污染物采取其他适当的行动。健康忠告不是法规性的健康指南，目的是帮助各州处理饮用水污染事件。它们提供饮用水中污染物的浓度信息，低于这种浓度时预期不会发生有害健康的影响。还包括安全裕度以保护人群中的敏感成员。

健康忠告是从描述致癌和非致癌毒性的数据中提出的。对于已知或者可能使人致癌的化合物，可以提出非零、一天、十天和长期的忠告，并附以防止误解的说明。健康忠告还提出预期的极端终身癌症风险，提出能使人致癌的污染物浓度估计值。已经准备了 200 多份饮用水健康忠告。很多这种文献可以从美国商务部全国技术信息中心购买（Wachington，D. C.，800－487－4660）。

1.8.4　直接和间接的饮用水添加剂

公共水系统用范围广泛的多种化合物来处理饮用水的供应并维护贮存和配送系统。水供应商可以在

处理水的过程中直接加入化合物，如氯气、明矾、石灰和凝结剂。这些称为直接添加剂。作为维护公共水系统的必需功能，贮存和配送系统（包括管道、水池、和其他设备）可能涂漆、有镀层、或者用一些含有化合物的产品进行处理，而这些化合物可能泄入或进入水体。这些产品称作间接添加剂。

USEPA 在 1980 年代中期以前一直就如何使用添加剂向州政府和公共水系统提供技术帮助，发布关于很多添加剂产品是否可以接受的忠告性意见。在 1985 年，USEPA 与 NSF International 签订了合作协议，制订自愿性、第三方的私营计划来评估饮用水的添加剂。已经制订了 2 个自愿性标准：ANSI/NSF 标准 60（覆盖直接添加剂）和 ANSI/NSF 标准 61（覆盖间接添加剂）。USEPA 终止了添加剂的忠告项目，取而代之的是依赖制造商在自愿的基础上或者按照州的法规局或水管理处的要求寻求其产品的证书。很多州的法规局要求水系统产品有满足相应 NSF 标准的证书。认证的测试是由 NSF International 和担保者的实验室进行的。

1.9　国际饮用水标准

饮用水标准已经由很多国家和国际组织制订。这些组织所公布的标准的数量和修订频率日益增长。因此，只提供当前的标准作为参考，以便从相应的机构取得最新的版本。

1.9.1　加拿大

在加拿大，提供饮用水主要是省、市的责任。联邦卫生部开展研究，提出忠告，并与省和地区的卫生和环保部合作，在联邦与省级饮用水委员会的赞助下制订饮用水质量的准则。标题为“加拿大饮用水质量准则”的出版物（Health and Welfare Canada，1996）标出了在饮用水中找到并已知或怀疑是有害的物质。对每一种物质，准则制订了最大的在饮用水中允许的可接受浓度（MAC）。MAC 类似于 USEPA MCL。

1.9.2　墨西哥

在墨西哥，联邦卫生部有权设定饮用水标准。现在还没有类似于 U. S. SDWA 的国家法律，但是墨西哥已经制订了很多微生物和化学污染物的标准，称作定额（卫生部，1993）。由联邦政府制订的定额是强制要求满足的。定额类似于 USEPA MCLs，它们是联邦级的，要求水供应者按照定额进行监控，予以满足。标准还包括取样和分析要求，以及递交报告的要求。标准由卫生部、其他政府部门和国家水委员会执行。

1.9.3　世界卫生组织

世界卫生组织（WHO）是联合国的专门机构，其主要责任是国际卫生事宜和公众健康。为了担负这种责任，它经常召集饮用水领域的国际专家制订“饮用水质量准则”（WHO，1996）。这种出版物的主要目的是保护公众健康。公布这些准则主要是作为制订国家饮用水标准的基础，如果能正确执行，可以保证饮用水的安全、消除已知的危险。这些“准则”值不是强制性的极限。每个国家必须结合当地的或国家的环境、社会、经济和文化条件考虑“准则”值。他们可以选择哪些准则适合他们的情况，并作一些调整来适应当地的情况。监控、报告、强制执行的问题完全取决于政府机构用 WHO“准则”颁布的法令。USEPA 是制订“准则”的积极参与者，制订准则所采用的过程也与制订美国饮用水法规时有些类似。

Jun　Bing

1.9.4　欧洲联盟

欧洲联盟（EU）是成员国的自愿经济联合。通过欧洲委员会起草指令，然后必须由成员国采纳并

执行。因此，EU 成员国必须有可强制执行的标准，它不能低于 EU 指令中所设定的要求。当然，成员国只要愿意，可以设置更严格的标准。欧盟委员会于 1980 年 7 月通过了与用于人类消费的水质有关的指令 80/778/EEC（EEC，1980）。欧洲委员会于 1995 年 1 月 4 日通过了一项建议，简化、合并和更新指令。该建议把参数的数量从 66 减至 48（包括 13 个新的污染物），责成成员国在需要时确定附加的健康参数值，增加更多的灵活性来纠正失误，把一些指标性参数包括进来以便进行有效的监控，最后，增加了每年向消费者提交报告的要求（EC，1996）。这项建议于 1997 年 12 月 19 日被欧洲联盟委员会通过（EC，1997）。

1.10　发展趋势

在美国，在制订国家饮用水法规和准则时，立法的命令、制订法规的过程和政策都起着作用。饮用水法规特别是针对公共水供应商的，也被法规局用于其他场合，只要保护地表和地面水源、控制排放和清理的要求是由联邦或州当局制订的。

USEPA 制订饮用水法规的行动在今后若干年中会增加，环保局正在设法满足 1996 SDWA 修正案提出的各种命令和截止期。SDWA 强制性条款和 USEPA 的主动行动突出了执行 SDWA 战略性规划的重要性（Pontius，1999）。在制订新的法规和计划时，保证笼头处饮用水安全的责任将由联邦、州和地方当局以及公共水供应商和消费者分担。

Jun　　Bing

第2章

水质的健康效应和感官性指标

Perry D. Cohn, Ph. D., M. P. H.
Research Scientist
Consumer and Environmental Health Services
New Jersey Department of Health and Senior Services
Trenton, NJ

Michael Cox, M. P. H.
Program Manager
Office of Ground Water and Drinking Water
U. S. Environmental Protection Agency
Seattle, WA

Paul S. Berger, Ph. D.
Senior Microbiologist
Office of Ground Water and Drinking Water
U. S. Environmental Protection Agency
Washington, D. C.

人类对饮用水卫生安全和感官性状的要求是水处理技术的主要推动力。19 世纪末 20 世纪初，急性水源性疾病，如霍乱、伤寒，带动了过滤技术及加氯消毒厂的发展和普及。其后在给水系统中其他的致病菌（如军团菌，隐孢子虫和贾第鞭毛虫）及污染物（如镉和铅）的发现导致更精细的预处理技术的出现，以加强过滤及消毒效果。此外，为控制臭味物质及清除硝酸盐等污染物，粒状活性炭（GAC）吸附和离子交换等专业化方法开始应用于水处理。水处理技术还可用于保护和维持配水管网系统。

自 1970 年以后水质科学领域的大量进展和人们对水质健康影响的日益加强的认识，导致了水处理领域的剧变。随着发现水中的低含量的潜在有害有机物，无大肠菌群和低浊度的原水已不再安全。水中无机污染物，例如铅的出现迫使水供应商必须严格控制管网中水质。集水区日益增大的压力，给许多水处理厂进水造成了更高的微生物负荷。虽然在水质感官性能方面没有出现类似的强烈的重评估，但是感官性状仍很重要。过多的矿物质色度等问题会影响消费者对饮用水的接受。在过去 20 年里，在鉴定致臭微生物及其代谢产物等方面都出现了重大进展。

本章总结了关于水质卫生学和感官学方面的现状知识。下面介绍讨论水生疾病暴发和毒理学的基本概念，本章将分为病原微生物、指示微生物、无机成分、有机物、消毒剂、消毒副产物和放射性核素等几个部分。重点介绍经常出现而且含量已达到危害人类健康的水平的污染物。截至发稿时，消毒副产物

Jun Bing

已引起了人们重大的兴趣而且关于消毒副产物还有许多悬而未决的变化，因此本部分将包括更多此方面的细节内容。在最后一节感官性质部分讨论臭味、浊度、色度、矿化度和硬度。

本章的用意是作为一个关于健康影响和当前信息的介绍性概述，读者必须谨慎应用本章提供的信息。对具体的污染问题作出任何决定之前必须仔细研究引述文献和其他信息来源并向公共卫生官员咨询。由于空间有限，引文均局限于那些最普遍适用的，尤其是来自美国政府机构的，如美国环境保护局（环保局）和美国亚特兰大的疾病控制和预防中心（议会）。在美国各个州政府，基于对研究的不同解读或不同的参考文献，有更严格的标准。（包括美国国家科学院（National Academy of Sciences，NAS）关于饮用水的系列的化学品综合参考、有毒物质和疾病登记局（Agency for Toxic Substances and Disease Registry，ATSDR）的化学品毒理学简介和美国环保局（USEPA）的综合风险信息系统（IRIS）数据库）。对于化学品的研究重点是长期暴露带来的潜在健康风险，而不是急性中毒影响，而且从口腔接触，而不是吸入，二者的作用效果是明显不同的。其他手册有急性中毒的介绍。若发生急性中毒，应征询当地毒物管制局。

2.1　水源性疾病爆发

近年来，随着更好的废水处理技术的应用，对环境水和地下水的保护，以及给水领域的保护、处理技术的进展，饮用水水质已经大为改善。但是，这些方面的改善正在受到人口增加的压力和设施老化的威胁。

尽管取得了很多改进，水源性疾病依然以高水平继续发生。1980～1996 年间爆发了 402 起与全国 500000 多个病例相关的水源性疾病（见图 2.1，表 2.1）。然而，毫无疑问的，绝大多数的水源性疾病案例并未见报道。很少有国家有有效的疫情监测工作，在一个社区对于爆发的疾病常常不承认，即使得到确认，也不会上溯到饮用水水源。大多数有胃肠疾病（主要是腹泻）的人不求医，使这种情况变得更复杂。对于那些生病的人，内科医生一般不能将胃肠道疾病归咎于任何具体的病源如饮用水源。一种未知但可能很显著的水源性疾病是地方病（即同疾病爆发没有关联），因此更是难以辨认。因此水源性疾病爆发的数量和案例，很可能远远大于记录或报告。

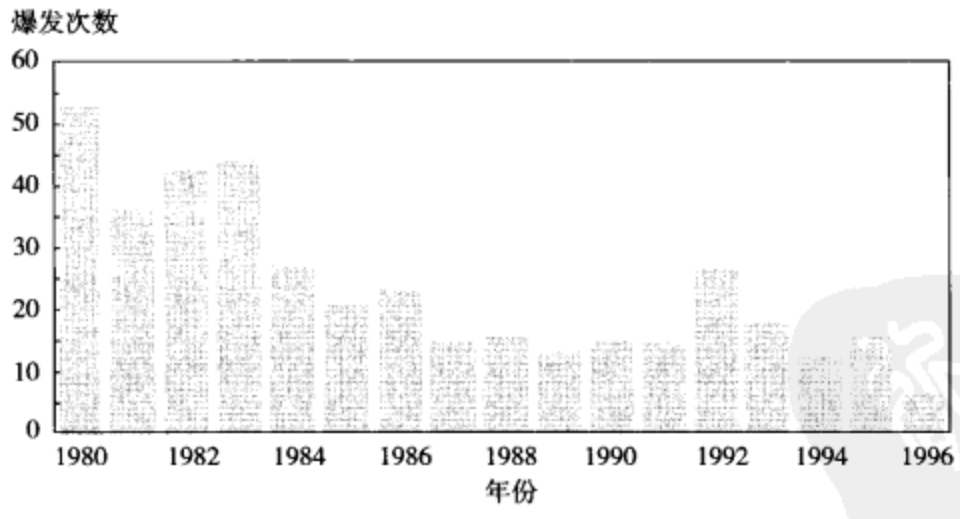


图 2.1　1980～1996 年间水源性疾病爆发数目

美国水源性疾病爆发，1980～1996[*,†]　　**表 2.1**

疾　病	爆发次数	生病案例
胃肠道疾病，未确认	183	55562
贾第鞭毛虫病	84	10262
化学物质中毒	46	3097
志贺氏菌病	19	3864

Jun　Bing

续表

疾　病	爆发次数	生病案例
胃肠道疾病，诺沃克病毒	15	9437
弯曲杆菌病	15	2480
A 型肝炎	13	412
隐孢子虫病	10	419939 •
沙门氏菌病	5	1845
胃肠道疾病，*E. coli*0157：H7	3	278
耶尔森氏鼠疫杆菌肠道病	2	103
霍乱	2	28
胃肠道疾病，轮状病毒	1	1761
伤寒发烧	1	60
胃肠道疾病，邻单胞菌	1	60
阿米巴病	1	4
圆孢子虫病	1	21
总计	402	509213

* 微生物引起的水源性疾病爆发定义如下：（1）两个或两个以上的人在饮用或使用供饮用的水后经历了类似的疾病，（2）有流行病学证据证明水是病原。如果一个实验室的研究结果显示，水质已受化学品污染，则单一发生化学品中毒事件也构成水源性爆发。

↑ 资料来自 CDC1980 年至 1985 年监测年度工作总结以及 1986 年到 1994 年的每两年一次的工作总结，由 GF. Craun 更正几次遗漏的爆发事件（个人通讯）。

• 在一次疾病爆发中共包括 403000 病例。

然而，发生了什么与报道了什么之间的这种差距正在逐渐减小。由于传媒的影响，公众对水源性疾病认识逐渐增强而且对饮用水相关问题也越来越敏感。此外，研究者们在不断地寻找和发现水中新的致病源。采样和分析技术的改进，也促进了对水源性疾病的鉴定。

许多微生物已经被认为与水源性疾病有关，其中包括原虫，病毒和细菌（见表 2.2）。水源性疾病通常是急性的（即对健康的人一般病急且持续时间短，）而且以胃肠道症状为常见（如腹泻，疲倦，腹部绞痛）。从接触病原菌到发病之间的时间可能是两天或更少（例如，诺瓦克病毒，沙门氏菌和志贺氏菌），也可能是以一周或几周（如甲肝病毒，贾第鞭毛虫，隐孢子虫）。对于免疫系统功能弱的人来说病情会更严重而且时间会更长。这些微生物也可能通过饮水以外的途径（如食物和直接接触排泄物）导致同样的胃肠道症状。引起水源性疾病的病原体中有大约一半尚未被发现。

大多数水源性疾病的爆发，是由于使用了被污染未经处理的或处理不完善的水，而且有在小系统中发生的趋势（Craun，1986 年）。

2.2　致病微生物

致病微生物称为病原体。与水源性疾病相关的病原体包括细菌，病毒，原生动物和藻类。表 2.2 列出了已知或疑似的水源性病原体。表中显示了这些微生物引起的疾病和常见分布范围。在 Sobsey 和 Olson 的文章中有详细的信息（1983）。

依照惯例，每个生物物种（除病毒）都有由两个词组成的拉丁名字。第一个字代表属（如寄生虫），而第二个字代表物种（例如毛虫）。属的首个字母大写，而无论属和种都是斜体或有下划线。属种的全称在文本中出现后（如埃希氏菌属大肠杆菌），下文再提到同一微生物就可以用其简称（如大肠杆菌）。在抗原抗体识别的免疫系统的基础上，可以将许多微生物进一步分化，这个过程被称为血清分型。

空间所限，只能列出一个粗略的微生物体表，见表 2.2。读者可以参考列举的文献资料去了解更多水源性病病原体的知识。

Jun　Bing

潜在水源性致病微生物　　**表 2.2**

生　物	主要疾病	主要来源
	细菌	
伤寒沙门氏菌	伤寒发烧	人体粪便
副伤寒沙门氏菌	副伤寒发烧	人体粪便
其他沙门氏菌	胃肠道疾病（沙门氏菌病）	人体/动物粪便
志贺氏菌	细菌性痢疾	人体粪便
霍乱弧菌	霍乱	人体粪便，沿海水
致病埃希氏大肠杆菌	胃肠道疾病	人体/动物粪便
小肠结肠炎耶尔森（氏）菌	胃肠道疾病	人体/动物粪便
空肠弯曲杆菌	胃肠道疾病	人体/动物粪便
嗜肺军团杆菌	军团菌疾病，庞提阿克热	温水
鸟胞内分枝杆菌	肺部疾病	人体/动物粪便，土壤，水
铜绿假单胞菌	皮炎	天然水
嗜水气单胞菌	胃肠道疾病	天然水
幽门螺杆菌	消化性溃疡	唾液，人体粪便?
	肠道病毒	
脊髓灰质炎病毒	小儿麻痹症	人体粪便
柯萨基病毒	上呼吸道疾病	人体粪便
艾柯病毒	上呼吸道疾病	人体粪便
轮状病毒	胃肠道疾病	人体粪便
诺瓦克病毒和其他萼状病毒	胃肠道疾病	人体粪便
A 型肝炎病毒	传染性肝炎	人体粪便
E 型肝炎病毒	肝炎	人体粪便
星状病毒	胃肠道疾病	人体粪便
肠腺病毒	胃肠道疾病	人体粪便
	原虫及其他生物	
兰伯氏贾第鞭毛虫	贾第鞭毛虫病（胃肠道疾病）	人体/动物粪便
小球隐孢子虫	隐孢子虫病（胃肠道疾病）	人体/动物粪便
溶组织内阿米巴	阿米巴痢疾	人体粪便
卡曼环孢子球虫	胃肠道疾病	人体粪便
微孢子虫	胃肠道疾病	人体粪便
棘阿米巴虫	眼睛传染	土壤和水
棘阿米巴	流感症状	猫
福（勒）氏耐格里阿米巴	主要是阿米巴脑膜脑炎	土壤和水
蓝绿藻	胃肠道疾病、肝脏损伤、神经系统损伤	天然水
真菌	呼吸道过敏	空气，水?

2.2.1　细菌

细菌是没有明确的细胞核以二元裂变方式复制的单细胞微生物。细菌形态各异：简单的球形，杆形或细长杆形，多分枝线形。一些水生细菌是异养型的，利用有机碳源来生长和获取能源；而有些细菌则是自养型的，利用二氧化碳或碳酸氢根离子来生长和获取能源。除了蓝藻（即蓝绿色藻类），几乎所有

Jun　Bing

的水源性致病细菌都是异养微生物。自养细菌包括部分的硝化细菌（如亚硝化单胞菌，硝化杆菌），许多铁细菌和许多硫细菌。细菌可以是需氧菌（利用氧），厌氧菌（不能利用氧）或兼性好氧菌（有无氧均能生长）。只有少数细菌致病。当前受关注的饮用水中病原菌如下：

沙门氏菌　已知有超过 2200 种沙门氏菌存在，而且都是致病菌。大部分沙门氏菌引起胃肠道疾病（如腹泻）；但是，有少数可引起其他类型的疾病，如伤寒（伤寒沙门氏菌），副伤寒发热（副伤寒沙门氏菌）。后种疾病只感染人类；其余的则能被人类和动物携带。在任何一个时间，0.1% 的人口将排泄沙门氏菌（大多是由于污染食品造成的感染）。1980～1996 年，美国爆发 5 次沙门氏菌水源性疾病（包括一次伤寒爆发），约有 2000 个相关案例。

志贺氏菌　主要分为 4 种：即志贺痢疾杆菌（S. dysenteriae）、福氏痢疾杆菌（S. flexneri）、鲍氏痢疾杆菌（S. boydii）及宋内痢疾杆菌（S. sonnei）。这类细菌感染人类和灵长类动物，并导致杆菌性痢疾。虽然已经从不同的疾病爆发中分离出了这四种菌种，但大部分水源性传染病是由宋内痢疾杆菌引起的。水中的志贺氏菌常来源于某一可确认的污染源如不恰当的消毒池。水中志贺氏菌对水处理方式的耐受程度与大肠菌群相似。因此，如果系统可以有效控制大肠杆菌，那么将有助于控制志贺氏菌。1980～1996 年，爆发了 19 次水性志贺氏菌疾病，与 3864 个案例相关。

耶尔森氏菌　耶尔森氏菌可引起急性胃肠道疾病，可通过人、猪、以及其他多种动物传播。美国在 1980 年和 1996 年爆发两次水源性耶尔森氏菌疾病。据报道，有 103 件相关病例。耶尔森氏菌常见于地表水，并偶尔可以从地下水和饮用水中分离出来（Saari Jansen，1979；Schiemann，1978）。耶尔森氏菌在气温低至 39°F（4℃）时仍可以生长，而且在较冷的季节在未经处理的地表水中会更频繁地被分离出来。氯气可有效地控制耶尔森氏菌（Lund，1996）。

弯曲杆菌　空肠弯曲杆菌能感染人类和各种动物。这种细菌是需住院治疗的胃肠道疾病的最常见的致病菌和食源性疾病的一大主要诱因（Fung，1992）。弯曲杆菌的自然生长环境是温血动物的肠道，而且常见于废水和地表水中（Koenraad et al.，1997）。1980 年至 1996 年，爆发 15 例与空肠弯曲杆菌有关的水传染疾病，波及 2480 人。化验结果显示，传统的加氯应控制弯曲杆菌（Blaser et al.，1986）。

军团菌　目前已鉴别出超过 25 种军团菌，而且其中有相当比例的种类可引起 A 型肺炎，即军团病。报道给 CDC 的军团病中约 90% 是由嗜肺军团菌所致（Breiman 1993）。这种肺炎有 15% 左右的死亡率，大部分可能是由于吸入含有微生物的气雾剂所致。目前仅有很少的证据能证明摄取含有军团菌的水会导致感染（Bartlett，1984）。军团菌也可能引起较温和非肺炎的庞蒂亚克热。

嗜肺军团菌是一种自然存在并广泛存在的微生物。在一项研究中，研究者从美国被调查的 67 条河流和湖泊中取样，在所有水样中，均分离出了嗜肺军团菌。有研究者从水温较高的水体中得到了更高的分离度（Fliermans et al.，1981）。在地下水中（Lye et al.，1997）、供水干管（Colbourne et al.，1988）和水管材料（Rogers et al.，1994）的生物膜中也发现过嗜肺军团菌。嗜肺军团菌在阿米巴虫和其他水生原生动物体内繁殖（States et al.，1990）。完全处理后的系统出水中会有少量的嗜肺军团菌。这类细菌可以在管道，尤其是温暖的管道中繁殖；吸入通过固定装置如喷淋头产生的气溶胶会致病（U. S. Environmental Protection Agency，1989d）。冷却塔产生的含有军团菌的气溶胶也被认为是一种感染源。与热澡桶和漩涡有关的军团菌已经引发了许多例庞蒂亚克热病（Moore et al.，1993）。还没有发现直接的人－人传播（Yu et al.，1983）。军团菌在水中是自由生存的，因此不一定与粪便污染有关。臭氧、二氧化氯和紫外线都是控制军团菌的有效方式，但是氯消毒的数据是无规律性的（States et al.，1990）。

致病埃希氏大肠杆菌（*E. coli*）　超过 140 种血清型的大肠杆菌中有大约 11 种是引起人胃肠疾病的致病菌。其中血清型为 O157: H7 的大肠杆菌是引起幼儿肠出血性腹泻的主要原因。从 1980 年至 1996 年，爆发了 3 次水源性疾病，278 案例和几起由大肠杆菌 O157: H7 引起的死亡。然而，大肠杆菌一直与牛羊密切相关。环境过程和水消毒可以有效控制大肠杆菌，大肠杆菌是一种粪便污染指示菌，如果水中检出大肠菌群，表明近期内曾受到粪便污染。（Mitchell，1972）。

Jun　Bing

霍乱弧菌　霍乱弧菌能引起霍乱。霍乱是急性肠道疾病，伴随大量的腹泻，呕吐，脱水等症状。如果没有及时治疗，可以在发病几小时后死亡。霍乱弧菌与几年来世界各地许多大规模的流行病有关，而且大部分是水源性的或与食用污染水体中的鱼类和贝类有关（Craun et al.，1991）。有证据表明，只有被病毒（浸菌性）感染的霍乱弧菌细胞才致病（Williams，1996）。

供水保护、污水排放控制、和水处理技术的进步都大大降低了美国的大规模流行病。但是，1981 年爆发了一次霍乱，这次由于石油钻机废水造成的饮用水系统的污染，引发了 17 例重症腹泻（疾病控制中心，1982 年）。1994 年的另一宗霍乱疫情，与取自被污染井中的瓶装水有关。霍乱弧菌通常对氯很敏感，但能聚集而形成更抗氯的褶皱（Rice et al.，1993）。

幽门螺旋杆菌　幽门螺旋杆菌是一种直到最近才被认为属于弯曲杆菌属的细菌。这种微生物与消化性溃疡，胃癌，胃炎的发病密切相关（Peterson，1991；Nomura et al.，1991；Parsonnet et al.，1991；Cover and Blaser，1995）。关于幽门螺旋杆菌在环境中的分布数据很少，但已在污水中发现这种微生物（Sutton et al.，1995），可通过流行病学检查、纯培养研究和聚合酶链反应技术来研究幽门螺杆菌与环境水和饮用水的关联（Klein et al.，1991；Shahamat et al.，1992；Shahamat et al.，1993；Hulten et al.，1996）。通常认为幽门螺旋杆菌的寄主范围较小，可能只包括人类和一些动物。在美国曾经感染过幽门螺旋杆菌因此有抗体的人有很多，而且人群年龄越大，其中有抗体的人的比例越大（30 岁以下约占 10% 左右；60 岁以上约占 60%）（Peterson，1991）。约 50% 的世界人口已被幽门螺旋杆菌感染（美国微生物学协会，1994 年）。然而，大多数血清阳性反应的人一生很少或根本没有出现症状（Cover and Blaser，1995）。在水处理中，在典型的氯和氯胺剂量下，幽门螺旋杆菌很容易被灭活（Johnson et al.，1997）。

条件致病菌　条件致病菌由不同种类的细菌组成，这些细菌很少对健康人致病，但是对于新生婴儿、老人、艾滋病患者及其他免疫系统有缺陷的人，条件致病菌却可造成严重的疾病。条件致病菌包括铜绿假单胞菌及其他假单胞菌，嗜水气单胞菌和其他气单胞菌，鸟型分支杆菌（鸟型胞内分支杆菌 Mai 或鸟型分支杆菌复合体 MAC），以及产黄杆菌属、克雷伯氏菌属、沙雷氏菌属、变形菌属、不动菌属以及其他菌种（Rusin et al.，1997；Horan et al.，1988；Latham and Schaffner，1992；Kühn et al.，1997）。条件致病菌在环境中普遍存在，而且在出厂水和管壁生物膜中也常见。虽然条件致病菌与水源性疾病没有明确关联，但它们在医院感染中起到了重要的作用。铜绿假单胞菌常常与热浴池和游泳池中的皮炎病有关。（Kramer et al.，1996）。

鸟型分支杆菌在环境中普遍存在，而且可以在水系统和管网系统中繁殖（du Moulin and Stottmeier，1986；du Moulin et al.，1988）。目前已知，鸟型分支杆菌会引起肺部疾病和其他疾病，尤其是对免疫系统功能缺陷的人（如艾滋病患者）作用更明显。饮用水与医院鸟型分支杆菌感染患者在流行病学上有关（du Moulin and Stottmeier，1986）。鸟型分支杆菌比较抗氯（Pelletier et al.，1988）。

2.2.2　病毒

病毒是一大群从 0.02 ~ 0.3μm 不等的微小的致病原。不像其他病原体，病毒不是细胞而是粒子，由蛋白质外壳和中心的核酸组成。病毒的特点是完全依赖活的宿主细胞进行繁殖，本身没有独立的代谢作用。

肠道病毒感染人和动物消化道并通过粪便排出。大多数水源性致病病毒可引起急性肠胃疾病。已知有超过 100 种肠道病毒，而且大部分在地下水和地表水中被发现。感染动物的肠道病毒菌株一般不会感染人类。下面会讨论在美国，肠道病毒已引起或可能引起的水源性疾病。

甲型肝炎病毒　虽然所有肠道病毒都可能通过饮水来传播，但是有证据显示，甲型肝炎（甲肝）是通过这条途径感染最多的病毒。甲型肝炎会引起传染性肝炎，这种疾病具有肝脏发炎、坏死的特点。病症包括发烧，虚弱，恶心，呕吐，腹泻和黄疸。1980 ~ 1996 年，甲肝病毒造成了 13 例水性疾病的爆发，其中有 402 个相关案例（见表 2.1）。絮凝、过滤可以有效去除水中的甲肝病毒（Rao et al.，

Jun　Bing

1988)。不过，与其他一些肠道病毒相比，有时甲肝病毒并不是很容易被消毒剂灭活（Peterson et al.，1983)。

诺瓦克病毒及其他杯状病毒　在美国，杯状病毒是急性消化道疾病的主要诱因。1980～1996 年，爆发了 15 例与诺瓦克病毒及其他杯状病毒相关的水源传染疾病，有 9000 多个相关案例（见表 2.1)。诺瓦克病毒引起的病症通常是温和的。杯状病毒通常以第一次疾病爆发的地点来命名（如诺瓦克病毒、雪山力病毒、夏威夷病毒、蒙哥马利县病毒等等）（Gerba et al.，1985)。诺瓦克病毒由粪－口途径传播。不过，因为目前杯状病毒的回收及分析鉴定方法还不够多，所以很缺乏关于杯状病毒在水中出现或在水处理过程中被去除/灭活的信息。

轮状病毒　轮状病毒主要引起儿童急性胃肠炎。几乎所有的儿童在 5 岁前都感染过至少 1 次轮状病毒（Parsonnet，1992)，而在发展中国家，轮状病毒感染是造成婴儿死亡的主要原因。在为期两年的监视计划中，提交到美国病毒学实验室的 21% 左右的粪便样本呈轮状病毒阳性（Ing et al.，1992)。轮状病毒通过粪－口途径传播，而且已经在市政污水、湖水、河水、地下水和自来水中发现（Gerba et al.，1985；Gerba，1996)。然而在美国已报道的与轮状病毒有关的疾病爆发只有 1 例，国外有记录的也不过几例（Gerba et al.，1985)。过滤（结合混凝和絮凝）可去除 99% 以上的轮状病毒（Rao et al.，1988)。氯气、二氧化氯、臭氧可以很容易地灭活轮状病毒，但是轮状病毒对一氯胺有一定的抗性（Berman and Hoff，1984；Chen and Vaughn，1990；Vaughn et al.，1986，1987)。

肠道病毒　肠道病毒包括脊髓灰质炎病毒，柯萨奇病毒，伊柯病毒。肠道病毒常见于废水和地表水中，有时也会出现在饮用水中（Hurst，1991)。除了一次例外，到目前为止还没有与肠道病毒有关的疾病爆发见于报道，因此肠道病毒是否是水源性致病菌是个疑问。1952 年，爆发了一次与饮用水水源有关的涉及 16 例的小儿麻痹症疾病，但自此以后，在美国就再也没爆发过有确凿证据表明与脊髓灰质炎病毒有关的水源性疾病案件（Craun，1986)。柯萨奇病毒，以及一些伊柯病毒，可以引起许多人类疾病，包括普通感冒，心脏疾病，发烧，无菌性脑膜炎，肠胃问题等等，而且其中有些疾病很严重(Melnick，1992)。

腺病毒　已知有 47 种腺病毒，但只有编号 40 和 41 的类型是引起胃肠道疾病尤其是儿童胃肠道疾病的重要致病菌。其他类型的腺病毒引起上呼吸道疾病，包括感冒。然而，所有种类的腺病毒都可由粪便泻出，并可能由粪－口途径传播。虽然在污水，地表水，饮用水中已经检测到腺病毒，但有关腺病毒在水中发生的数据仍然很少。目前还没有与腺病毒有关的饮用水疾病爆发见于报道。腺病毒对消毒剂的耐受性比较强。

戊型肝炎病毒（HEV）　戊型肝炎病毒（HEV）引起过水源性疾病爆发，而且在较广泛的地理区域引起了地方性疾病，包括中美洲，南美洲，亚洲，非洲，澳洲及世界其他地区（Velazquez et al.，1990；Bowden et al.，1994；Ibarra et al.，1994；Mast and Krawczynski，1996)。没有确凿的报导表明，除了人以外的其他动物可以感染戊型肝炎病毒，但一项研究认为，猪可以感染戊型肝炎病毒（Dreesman and Reyes，1992)。

戊型肝炎病毒通过粪－口途径传播（Dreesman and Reyes，1992)。戊型肝炎病毒中很高比例，甚至大部分，是水源性的。迄今为止，在美国只有一个地方性案例被记载（Kwo et al.，1997)，但这次案例的病源没有通过流行病学研究予以确定，而且 6 名家属没有戊型肝炎病毒抗体（即血清反应阴性)。在一项研究中，406 个肝炎症状患者中 4.2%（除 4 名加拿大人外均为美国居民）的人有 HEV 抗体（即血清反应阳性)（Halling et al.，personal communications)。另一项研究表明，巴尔的摩 21.3% 的献血着者呈血清反应阳性（Thomas et al.，1997)。感染人群排出的粪便可能持续一个月以上（Nanda et al.，1995)。戊型肝炎病毒引起的临床症状与甲型肝炎病毒引起的相似，包括发烧、腹痛、及长期食欲不振。对于一般人群来说，戊型肝炎病毒的感染是温和的而且人体可以自调节适应，但是孕妇则不然，会有高达 39% 的死亡率。目前还没有发表关于戊型肝炎病毒的消毒研究数据。

Jun　Bing

星状病毒　星状病毒是小球形病毒，呈星形外观。它们在世界上广泛分布，使 1 ~ 3 岁的儿童和艾滋病患者患病，但很少对健康成年人致病（Kurtz and Lee，1987；Grohmann et al.，1993）。少数爆发发生在疗养院（Gray et al.，1987）。星状病毒感染症状温和，是典型的胃肠道疾病症状，但对于免疫缺陷的人来说，星状病毒能导致更为严重和持久的疾病。星状病毒由粪 - 口途径传播。已有几例食源性疾病爆发（Oishi et al.，1994）。星状病毒已在水中发现，而且与水源性疾病爆发有关（Cubitt，1991；Pinto et al.，1996）。

2.2.3　原生动物

原生动物是没有细胞壁的单细胞生物。它们通常比细菌大，但与藻类不同，不能进行光合作用。原生动物常见于淡水和海水中，一些可以在土壤和其他地点生长（Brock and Madigan，1991c）。可感染人类的少数原生动物通常以孢子、孢囊或卵囊等抵抗不良环境条件的形式存在于水体中。孢子/孢囊/卵囊比病毒和大多数细菌更抗氯。然而，有效的过滤和预处理可达到 2log 的灭活率（即 99% 的灭活率）。致病原生动物的孢子/孢囊/卵囊通常在地表水和直接被地表水污染的地下水中被发现。下面将介绍一些公认的人体致病原生动物。

兰伯氏贾第鞭毛虫　贾第鞭毛虫孢囊呈卵形，宽度约 7.6 ~ 9.9μm，长度为 10.6 ~ 14μm（LeChevallier et al.，1991）。被人体吸入后，贾第鞭毛虫会引起贾第鞭毛虫病——一种出现腹泻、疲劳、痉挛现象的胃肠疾病。病征可持续几天到几个月。从 1980 ~ 1996 年，爆发了 84 起贾第鞭毛虫水源性疾病，相关案例 10262 个（见表 2.1）。人类喂养研究表明，贾第鞭毛虫的传染剂量是 10 个孢囊或更少（Rendtorff，1979）。

尽管人与人之间的接触和其他传播途径更重要，但水仍是贾第鞭毛虫传播的主要途径。一个大型的全国性调查（262 个样本）表明，原水中贾第鞭毛虫浓度平均为 2.0 个孢囊/L。同一研究表明，当饮用水中发现孢囊（4.6% 的样本）时，平均密度是 2.6 个孢囊/100L（LeChevallier and Norton，1995）。贾第鞭毛虫的宿主是人类和动物，尤其是河狸和麝鼠。在水中，贾第鞭毛虫孢囊能保持 1 ~ 3 个月的感染能力。

与大肠菌群相比，贾第鞭毛虫有相当强的耐氯性。当出厂水浊度为 0.1 ~ 0.2 散射浊度单位（NTU）时，运行适当的处理厂（无论是传统方式或直接过滤）可以达到 99.9% 的孢囊去除率（Nieminski and Ongerth，1995）。硅藻土过滤及慢速砂滤池也能有效地去除贾第鞭毛虫孢囊（Logsdon et al.，1984）。

溶组织阿米巴　溶组织阿米巴孢囊约 10 ~ 15μm 大（略大于贾第鞭毛虫）。吸入后，阿米巴可引起阿米巴痢疾，症状表现从急性血性腹泻、发烧到轻度胃肠疾病。偶尔，阿米巴可引起溃疡，然后侵入血液系统，造成更严重的后果。不过，大部分的感染者没有临床症状。与隐孢子虫和贾第鞭毛虫相比，动物不是阿米巴的宿主，所以其水源污染的潜力还比较低，尤其是污水处理工艺做到位时。据美国疾病控制中心的统计数据，在美国每年大约发生 3000 例阿米巴病，但是溶组织阿米巴造成的水源性疾病爆发很少见。最近一次报道的爆发发生在 1984 年（4 个病例），此次爆发是由于饮用了污染的井水（Centers for Disease Control，1985）。

小球隐孢子虫　小球隐孢子虫是隐孢子虫的一种，存在于河、湖，尤其是被下水道和动物排泄物污染的水中。在一项研究中，在 262 份原水水样中，51.5% 检测出了隐孢子虫卵囊（平均密度：2.4 个卵囊/L），在 262 份滤后水水样中，13.4% 检测出隐孢子虫卵囊（卵囊检出时的平均密度：3.3 个卵囊/100L，平均浊度为 0.19NTU）（LeChevallier and Norton，1995）。一些研究人员发现了更高的隐孢子虫浓度（Ongerth and Stibbs，1987；Rose et al.，1991）。数据表明，即使是浊度非常低的水处理系统中，仍可能有活的有感染性的可引起疾病爆发或地方病的隐孢子虫卵囊存在。目前最常用的水中隐孢子虫的分析方法——免疫荧光法，仍有不足之处，如无法确定卵囊是否是活的及是否对人体有感染性。

迄今为止，小球隐孢子虫是已知的惟一一种对人具有感染性的隐孢子虫。但是，其他的动物也可

Jun　Bing

以感染这类微生物（Ernest et al.，1986）。小球隐孢子虫的传播途径主要是：人与人之间的接触、被污染的饮用水，及有粪便接触的性行为。与宠物和农场动物尤其是幼仔的接触，会增加扩散的可能性。

在美国和其他一些地方，小球隐孢子虫引起了一系列的水源性疾病的爆发，其中一次爆发中有400000人感染，至少50人死亡（MacKenzie et al.，1994；Davis，1996）。根据健康志愿者的人类喂养研究计算出，132个卵囊可以感染50%的人口。在这项研究中，1/5的人被30个卵囊感染（DuPont et al.，1995）。与贾第鞭毛虫和其他大多数水源性病原菌引起的胃肠道疾病不同，隐孢子虫病对于免疫系统缺陷的人来说是尤其严重、慢性的（例如艾滋病患者），并可能加速死亡（Janoff and Reller，1987）。

一个运转良好的污水处理设施，在最优化的处理条件下，可以去除进水中超过99%的卵囊，隐孢子虫卵囊大小为4～6μm，直径小于贾第鞭毛虫孢囊，因此更难去除。一项研究表明，小型直接多介质滤料的过滤中试装置可以达到对小球隐孢子虫卵囊2.7～3.5的log去除率（Ongerth and Pecoraro，1995）。在另一项研究中，Patania等人（1995）发现，在4个最大的浊度和颗粒物去除装置中，隐孢子虫的平均去除率为4.2log。

隐孢子虫卵囊比贾第鞭毛虫孢囊更抗氯，常规消毒方法如用氯气或氯胺未必能杀死卵囊。然而，卵囊对臭氧和二氧化氯较为敏感（Korich et al.，1990；Peeters et al.，1989）。一些数据表明，组合消毒工艺（如臭氧后续一氯胺或游离氯后续一氯胺）可有效地杀死卵囊（Finch et al.，1995）。还需要更多的数据来充分评估各种处理工艺去除和杀死卵囊的效果。

福(勒)纳氏阿米巴　福（勒）纳氏阿米巴是一种离生的阿米巴虫，约8～15μm大小，出现于土壤，水和腐败植物中。虽然在许多地表水都有福（勒）纳氏阿米巴虫，但很少引起疾病。这种疾病，主要是原发性阿米巴性脑膜炎（PAM），通常是致命的，出现症状72h内就会死亡（疾病控制中心CDC，1992）。根据CDC的数据（1992），1991年在美国只有4人感染了原发性阿米巴性脑膜炎。所有患者都在自然或人造的新鲜温暖的水域中游过泳；饮用水不是传播的可能途径。传染途径是经鼻腔通往大脑。常规剂量的氯不一定能杀死这种原虫（Chang，1978）。

圆孢子虫　圆孢子虫是一种原生动物，在世界已引起了几次已知的水源性疾病爆发，其中包括1990年爆发在美国的一次疾病（Huang et al.，1995）。这种新确认的致病菌（圆孢子虫），最初被认为是一种蓝绿藻。人类圆孢子虫呈圆形或卵形，直径为7μm至9μm（Soave and Johnson，1995），但有研究显示，其直径可达10μm（Ortega et al.，1993）。它们比隐孢子虫大，但二者形态相似（Knight，1995）。圆孢子虫病的症状包括腹泻，腹部痉挛，食欲降低及低烧（Huang et al.，1995）。对于艾滋病毒感染者，这种病是慢性长期的（Soave and Johnson，1995）。圆孢子虫在天然水域的出现情况及其动物宿主范围不明。最近爆发了与食用被污染浆果有关的食源性疾病。氯对圆孢子虫的杀灭效果差（Rabold et al.，1994）。因此，需要进行有效的过滤和流域治理，来控制饮用水中的圆孢子虫。

微孢子虫　微孢子虫是一大类寄生性原虫（微孢子类），在环境中常见，专营细胞内寄生（Cali，1991）。微孢子虫可感染很多种类的动物，包括昆虫、鱼类、两栖类、爬行类、鸟类和哺乳动物如老鼠、兔子、猪、羊、狗、猫、灵长动物（Canning et al.，1986；Cali，1991）。到目前为止，已确认的可以引起人体疾病的微孢子虫有五个属，但其中只有肠上皮细胞微孢子虫属和脑炎微孢子虫属两种比较重要，多数艾滋病人都感染了这两类致病微生物（Goodgame，1996）。微孢子病是一种机会性寄生虫感染，主要感染艾滋病患者（Bryan，1995），尽管已有健康人感染的报道（Weber et al.，1994）。症状主要包括腹泻（有时是严重的慢性的）以及呼吸道、泌尿系统、消化道、眼睛、肾、肝、或肌肉疾病（Bryan，1995；Goodgame，1996；Cali，1991）。

感染人类的微孢子虫会生产小的（1～5μm），抗性非常强的孢子（Waller，1979；Cali，1991），这些孢子很难与细菌和一些酵母菌区分。它们通过包括尿液和粪便的排泄物传播，因此容易污染水源。但是，至今尚未有相关的水源性疾病爆发。由口进入的传染途径显然要比吸入和人际传播更有效（Can-

Jun　Bing

ning et al. , 1986)。初步数据表明，微孢子虫的孢子比隐孢子虫孢囊对氯更敏感（Rice et al. , 1999)。

棘阿米巴虫　棘阿米巴虫是土壤、水包括饮用水中很常见的一种离生的阿米巴虫（原生动物）(Sawyer, 1989; Gonzalez de la Cuesta et al. , 1987)。在自来水水龙头出水中分离出过棘阿米巴虫（Rivera et al. , 1979; Seal et al. , 1992)，棘阿米巴虫通过吞食致病军团菌而使其更耐消毒剂（Barker et al. , 1992)。有些棘阿米巴虫是致病的，尤其还会对佩戴隐形眼镜的人引发角膜炎，(Seal et al. , 1992)，还会使免疫缺陷的人感染慢性脑炎（Kilving-ton, 1990)。到目前为止，还没有发生由饮用水产生的疾病。但是，棘阿米巴虫孢囊比较抗氯（De Jonkheere and Van der Voorde, 1976)。显然，有效过滤工艺是控制棘阿米巴虫的主要手段。

弓形体虫　弓形体虫常感染哺乳动物和鸟类，但只在野生和家养的猫体上才会进行完整的生命周期。这种微生物可感染高比例人口（如在美国一些地区感染 50% 的人口)，虽然亚临床感染十分普遍，但病情却不常见（Fishback, 1992)。对于胎儿和艾滋病病人，弓形体虫引起的疾病可能会很严重。症状包括发烧、颈部淋巴腺肿胀、失明和胎儿智力发育迟缓，还会使艾滋病病人患脑炎（Fishback, 1992)。1979 年，在巴拿马丛林中训练的美国军人中爆发了一次水源性弓形体疾病（T. gondii)。临床、血清学和流行病学研究表明，引用丛林溪涧水是最有可能的感染来源（Benenson et al. , 1982)。1995 年在不列颠哥伦比亚省爆发的弓形体病中，感染者多达 3000 名居民，这次爆发被认为与饮用水有关（尽管不是最终结论)（美国自来水厂协会, 1995b)。对未过滤地表水投加碘丸和氯化都不能有效地控制弓形体虫（Benenson et al. , 1982)。弓形体虫卵囊大小与贾第鞭毛虫相似，直径为 10 ~ 12μm，因此过滤应该可以有效去除弓形体虫。

2.2.4　藻类

不同于其他水源性病原体，藻类利用的主要营养方式是光合作用，而且都产生叶绿素。藻类通常并不构成健康威胁。然而，某些藻类物种可能产生神经毒素（影响神经系统的物质)、肝毒素（影响肝脏的物质）和其他类型的毒素（如果摄入的浓度足够高，也可能是有害的)。从健康的角度来看，最重要的神经毒素都是由 3 种蓝绿藻（又名蓝藻）产生的：水华鱼腥藻、铜绿微囊藻、水花束丝藻。蓝绿藻大量繁殖过程中产生的高浓度毒素，会导致摄取该水的哺乳动物、鸟类、鱼染病或死亡（Collins, 1978)。藻毒素可以使免疫抑制病人患败血症及休克，然而，几乎没有证据表明，在多数水体中藻毒素的自然浓度会给正常人群构成健康风险。裂须藻大量繁殖产生高浓度的毒素，导致了 1975 年一次肠胃炎的爆发(Lippy and Erb, 1976)。

2.2.5　真菌

已经在未氯化地下水、氯化地表水系统及服务主干线中分离出 984 多种真菌（Highsmith and Crow, 1992)。真菌主要包括曲霉、青霉、支链孢属、枝孢霉（Rosenzweig et al. , 1986; Frankova and Horecka, 1995)。一次对膜过滤工艺的调查研究显示，未氯化和氯化饮用水系统中一年时间内的平均真菌密度分别是 18 个和 34 个菌落形成单位/100mL 水（Nagy and Olson, 1982)。尽管有少数真菌病会通过呼吸道感染而致病，特别是对免疫力低下者，但目前尚无真菌引起的水源性疾病爆发或病例的记载。吸入大量真菌孢子可以引起呼吸道和其他疾病，如肺炎，发烧和脑膜炎，但症状一般较轻微（Bennett, 1994)。除了直接吸入导致感染，一些真菌还能产生毒素。已确认的真菌毒素有 300 多种，这些毒素由大约 350 种真菌产生（Pohland, 1993)。虽然真菌引起水源性疾病存在理论基础，但更受关注的是真菌在配水系统中的繁殖以及由此引起的臭味问题（U. S. Environmental Protection Agency, 1992b)。真菌相对来说比较抗氯（Rosen-zweig et al. , 1983)。过滤和消毒工艺可以减少原水中的真菌，但不能完全去除（Niemi et al. , 1982)。

Jun　Bing

2.3　指示物和指示生物

对水中病原体进行常规监测是很难的。大部分自来水厂实验室做不到分离和鉴定每一种病原体。而且，与水中其他微生物相比，病原体的数量通常很少，因此需要大体积的分析水样。鉴于此，一些替代生物常被用作水质的指示指标。一个理想的指示生物应具有以下所有特点：

- 当关注的病原微生物出现时指示生物也要出现，而在干净的未污染的水中不含指示微生物；
- 在排泄物质中大量出现；
- 对自然环境条件和处理工艺的反应形式与关注的病原体类似；
- 监测手段简单易行、廉价、快速，而且结果准确；
- 具有高的指示物/病原体比率；
- 稳定，不致病；
- 对所有类型的饮用水都适用。

一些微生物已作为评价指标，但都不理想。对于常规需求，一些微生物指标已足够接近理想指标。

下面的内容和第 18 章对每一种指示微生物都作了简短介绍。也包含一些特殊效用的其他指示物的信息（Olivieri，1983）。

2.3.1　总大肠杆菌

多年来，总大肠杆菌一直被用于饮用水的指示微生物，是一群关系密切的细菌的集合（肠杆菌科）。总大肠杆菌系指一群需氧及兼性厌氧的，在 37℃生长时能使乳糖发酵，在 24h 内产酸产气的革兰氏阴性无芽孢杆菌。很少有细菌能像大肠杆菌一样代谢乳糖，因此乳糖被用作鉴定总大肠杆菌的基质（邻硝基苯-β-D-半乳糖苷或者 ONPG，也被用于一些大肠杆菌鉴定试验中）。总大肠杆菌包括枸橼酸菌属，肠杆菌属，克雷伯氏菌和大肠杆菌的大多数菌种。

它也包含沙雷氏菌属和其他菌属的一些菌种。虽然所有大肠菌属，都可以在动物的肠道中出现，但大部分还是广泛分布于环境中，如水和废水。一个主要的例外是大肠杆菌，这类细菌在肠道外通常无法长期生存，除非是在热带气候相关的温水中。

总大肠杆菌是用来衡量水处理工艺的效果和配水系统的完整性的指标。它们也被用于鉴定近期粪便污染的筛选试验。经处理工艺处理过的没有大肠杆菌的水也将病原体降到了最低水平。总大肠杆菌作为指示微生物的一大缺点是：它们只能大致预测水中存在的潜在致病性原生动物的囊肿/卵囊和一些病毒。因为与这些微生物相比，总大肠杆菌较不耐消毒。另一个缺点是大肠菌群在某些情况下，可能会在配水系统的生物膜中繁殖，影响其作为外部污染指标的准确度。总大肠杆菌也往往不起源于粪便。尽管有这些弊端，总大肠杆菌仍是一个有用的衡量饮用水微生物质量的指标，而且美国环保局已颁布总大肠杆菌法（USEPA，1989e）。

2.3.2　粪大肠杆菌和埃希氏大肠杆菌

粪大肠杆菌是总大肠杆菌的一个子集。埃希氏大肠杆菌是粪大肠杆菌中主要的子集。它们在实验室里都是很容易辨识的，因为在高温（44.5℃）下能生长，而且埃希氏大肠杆菌产生水解 4-甲基伞形酮酰-β-D 葡糖醛酸苷（MUG）的葡聚糖酶。与总大肠杆菌相比，粪大肠杆菌和埃希氏大肠杆菌能更好地指示水体近期的粪便污染，但它们不能区分人类和动物的污染。此外，粪大肠杆菌和大肠杆菌密度通常远低于总大肠杆菌；因此，它们不会被用来作为一个评价处理效果和后处理污染的指标。与粪大肠杆菌相比，大肠杆菌是一种更具体的指示粪便污染的指标。根据总大肠杆菌法，所有总大肠杆菌呈阳性的样

Jun　Bing

本必须再做粪大肠杆菌或埃希氏大肠杆菌测试。在一些州，粪大肠杆菌和埃希氏大肠杆菌被用于评估娱乐用水水质。

2.3.3　异养菌

如前所述，异养菌是一大类利用有机碳来获得能量和生长的细菌。在美国，试验人员经常用异养菌平板计数法（HPC）来计数异养菌（American Public Health Association et al.，1995b）。因为缺乏特异性，异养菌平板计数法的结果不能被用于评价水源性疾病爆发的可能性，一个确定的 HPC 水平可能包含很多或者很少病原体，也有可能不含病原体。HPC 水平的突然增高表明处理工艺出现了问题，如消毒不当。HPC 的意义在于它可以指示饮用水的不良的微生物学性质。根据 EPA 法规，如果 HPC 结果不超过 500 个菌落/mL，配水管网中没有可检出的消毒剂的系统可以认为是有消毒剂存在的。

2.3.4　产气荚膜梭菌

产气荚膜梭菌是一种始终与人类粪便相关的细菌（Bisson and Cabelli，1980）。这种微生物是厌氧的，并能形成孢子（内孢子），对恶劣环境和消毒有极强的抵抗力。产气荚膜梭菌是食源性疾病爆发的病原菌，尤其是大量食肉的情况；但必须摄取高水平的产气荚膜梭菌（100 万）才会生病（Fung，1992），使之不大可能成为一个水源性疾病的起因。产气荚膜梭菌被认为是一个潜在的表征粪便污染的指标，因为在高密度时它总是与人类肠道和人的粪便废物有关（Cabelli，1977；Bisson and Cabelli，1980）。况且，它被排泄的数量比粪病原体多（Bitton，1994）。此外，与其他指标相比，水中产气荚膜梭菌的存活能力和对处理工艺的抵抗能力要强（Bonde，1977）。虽然需要厌氧孵化，但分析简单成本低廉。文献中常出现“亚硫酸盐还原梭菌”和“厌氧孢子形成菌”这两个术语。这两个群体包括产气荚膜梭菌以外的梭菌属，以及脱硫肠状菌属，但最主要的微生物仍是产气荚膜梭菌（North Atlantic Treaty Organization，1984）。

一项研究（Payment and Franco，1993 年）曾经监测了原始地表水和过滤水中贾第鞭毛虫孢囊（*Giardia cysts*），隐孢子虫卵囊（*Cryptosporidium oocysts*），可培养的肠道病毒（*culturable enteric viruses*），产气荚膜梭菌和大肠杆菌噬菌体（*coliphage*）的密度。报告指出，在原水中产气荚膜梭菌的密度与病毒、孢囊（*cysts*）和卵囊（*oocysts*）的密度呈显著正相关，而在过滤水中产气荚膜梭菌的密度则与病毒、卵囊（*oocysts*）呈正相关。不过，另一项研究的报道结果显示，病原体与产气荚膜梭菌的相关性不强（Water Research Center，1995）。因此，到今天为止，还没有足够的数据来支持使用产气荚膜梭菌作为一个指示物。

2.3.5　大肠杆菌噬菌体

大肠杆菌噬菌体是一种感染大肠杆菌的病毒。它们在污水和废水中很常见（Havelaar，1993）。大肠杆菌噬菌体往往分为两大种：（1）躯体噬菌体，通过细胞壁进入大肠杆菌，和（2）雄性特异性噬菌体（或 f 型），只通过雄性大肠杆菌的短毛发状结构（纤毛）进入大肠杆菌细胞。分析大肠杆菌噬菌体的方法比分析人类病毒和动物病毒的方法容易得多，使之成为一个有前途的指示粪便污染的指示物。关于大肠杆菌噬菌体使用的两大问题：（1）在众多的大肠杆菌菌株中该使用哪一个；（2）如何选择最合适的大肠杆菌宿主以实现最佳的回收率。

关于大肠杆菌噬菌体和人类病毒的去除以及相对抵抗力的数据很少，而且不太一致。一项研究（Payment and Franco，1993）报告指出，过滤水中肠道病毒和大肠杆菌噬菌体（躯体噬菌体和雄性特异性噬菌体）之间存在相关性，但是在河水中则不一样。另一项研究报告指出病毒和雄性特异性噬菌体在河流和湖泊的水中呈正相关，但污水中不存在正相关（Havelaar，1993）。尽管有大量关于大肠杆菌噬菌体的文章，但仍存在一些不确定性，特别是关于大肠杆菌在地下水和浅层土壤中的归趋和迁移。

Jun　Bing

2.3.6　拟杆菌

拟杆菌由一群只生长于人类肠道（少数生于动物肠道）的厌氧细菌组成。肠道内厌氧菌的密度大约是每克肠道组织 1010 到 1011 个厌氧菌，其中拟杆菌占绝大多数。这个密度远远高于大肠杆菌（Brock and Madigan，1991a）。拟杆菌类在温带富氧的水域中无法生存，并且死亡速度比大肠杆菌快（Fiksdal et al.，1985）。上述信息表明拟杆菌可能是一个比粪大肠菌或大肠杆菌更敏感的近期粪便污染的指示物。虽然分析需要厌氧发酵，但是有简单、廉价的分析方法可用。感染拟杆菌的病毒也已经显示出作为指标物的前景（Armon，1993；Jofre et al.，1995）。

2.3.7　颗粒数

水中颗粒数，特别是在选定粒径范围内的颗粒数，曾被讨论作为一个可能的指示水质和处理效率的指标。颗粒数，可以帮助设计处理过程、评估操作的问题并确定处理过程的效率（American Public Health Association，1995a），在估算过滤步骤中去除贾第鞭毛虫和隐孢子虫的去除率时也很有用（LeChevallier and Norton，1992）。各种商用的颗粒计数器可供使用，其中大部分是电子而不是手动操作的（American Public Health Association et al.，1995a）。尽管颗粒计数比贾第鞭毛虫和隐孢子的计数，更准确，可靠，重复性好，但是也有它的局限性。举例来说，颗粒计数器成本很高（数千元或更高），并有若干参数（例如，运行时间，传感器，流量，不同的光学传感器）。由于仪器不稳定产生的问题可以通过测定去除百分率而不是绝对的颗粒数来部分地克服，但关于解释测量值的问题仍会存在。此外，粒子计数不能区分活性颗粒和非活性颗粒，以及原水和处理过程的水。

2.3.8　浊度

浊度是一个非特异性的指标，它包含水中所有颗粒物质（如黏土、淤泥、细分的有机物和无机物、微生物），是通过检测样本和参比悬浊液的光散射来确定的。浊度作为饮用水水质的指标已使用数十年，同时也是评价饮用水混凝、过滤工序效率的指标。要充分去除浊度至少应该在水源水中消除部分病原体，尤其是与微粒聚集的那一部分病原体。浊度是一个比较粗略的指标，包括了各种不同来源的各种各样的微粒，但并没有提供关于微粒的性质。高浊度水会降低消毒效率，因为会提高消毒剂的需求。在水中微粒还可以提供吸附有毒物质的吸附位点，在消毒过程中通过吸附保护了病原体（和大肠菌群），同时可能干扰了总大肠杆菌分析（U. S. Environmental Protection Agency，1995b；LeChevallier et al.，1981）。目前已有简单的浊度分析方法可供使用（American Public Health Association et al.，1995c；Letterman，1994）。

2.3.9　有氧孢子形成菌

有氧孢子形成菌是由一大群亲缘关系并不总是很近的芽孢杆菌组成的，芽孢杆菌由于可形成孢子，使它们可在环境中生存千万年（Brock and Madigan，1991b）。这些微生物在自然界主要是在土壤中是常见和普遍的；因此，它们与粪便污染没有紧密的联系。一些种类与食物中毒有关（Fung，1992）。因为存在简单，费用低廉的分析方法，且它们的寿命比大多数水源性疾病的病原体长，芽孢杆菌孢子已经被讨论作为一种可能的处理效率指标，尤其是对于去除贾第鞭毛虫，隐孢子虫，和其他原生动物。一项研究表明，杆菌孢子的去除与总粒子数的去除和粒径在 3.1 ~ 7μm 范围内的粒子数的去除是相关的，其中 3.1 ~ 7μm 的粒子大小与贾第鞭毛虫和隐孢子虫相近。（Rice et al.，1996）。另一项研究表明，有氧孢子形成菌的去除与隐孢子虫和其他小粒子的去除相似（Water Research Centre，1995）。

2.3.10　微粒分析

微粒分析（Microscopic particulate analysis，MPA），是一种检验地下水样品是否受地表水直接影响和评价过滤效率的工具。这种方法在微观下检测水中存在的植物碎片、花粉、轮虫、甲壳类动物、阿米巴

Jun　Bing

变形虫、线虫、昆虫/幼虫、藻类（包括硅藻）、球虫（如隐孢子虫）和贾第鞭毛虫孢囊。微粒分析根据每一个生物指标将地下水分为五大风险类。地下水中该材料的浓度应该低。描述 MPA 有两个文件，均是由美国环保局制作的：第一个适用于地下水（U. S. Environmental Protection Agency, 1992a），第二个适用地表水系统，以衡量每一步骤的效率，以优化过滤步骤（U. S. Environmental Protection Agency, 1996b）。

2.4　化合物对健康的作用

每一种化合物都对生物有作用，其中一些化合物对暴露其中的生物有不良影响。毒理学，一门研究化学物质对活生物体不利影响的学科，提供了评价和认识这些作用的方法。流行病学，研究疾病的起因、分布、决定因素的科学，也能提供化学毒性的证据。致癌化学物质如砷，苯，氯乙烯，石棉，香烟烟雾，辐射等最初就是通过流行病学研究将这些致癌物与癌症联系到一起。当然，人们不可能象在可控的试验中那样仅受一种化学物质的作用，这就使流行病学的结果往往难以解释。另一方面，运用流行病学数据，降低了从动物模型外推的必要性。虽然毒理学和流行病学原理的回顾超出本章的范围，但是下面介绍的基本概念还是需要了解的。

化合物可造成明显的有害作用以及一些改变（如酶水平），这些改变还没有被认为是有害的。有些对生物体不利的影响是即时的（暴露 24 ~ 48h 后）。但有的影响则会延迟（如人类的癌症潜伏期为 5 年到 40 年或更长）。不利的效果视其性质、严重程度以及对器官的影响而异，可能是可逆的。有些影响可能直到后几代人才出现。通常，即时的单次或短期的高剂量的影响要比延迟的，长期低剂量的影响被了解的更多一些。

活生物体暴露于化合物中的效应取决于化合物的剂量或暴露水平（在实验室试验中剂量经常用每天每单位体重给予的化合物的重量来作单位，如 $mg/(kg \cdot d^{-1})$。剂量越高，效应越显著。这是被称为剂量 - 效应关系。理解这个概念很重要，因为仅仅知道一种物质可以有一定的毒害作用是不足以评估其人体健康风险的。在判断某种化合物的公众健康意义之前，需要了解剂量 - 效应关系以及人们的暴露水平。部分的剂量 - 效应关系取决于毒理动力学参数，其中包括化合物的吸收，分配，代谢和排泄。然而，传统的剂量 - 效应关系，可能不足以描述长期或间歇性的暴露，因为代谢酶的活性增强或减弱会导致在不同时期的毒性的增加或减少。而且，成年人体内关键代谢酶的活性不同，差别最高可达 200 倍，而且因为代谢往往需要两个或更多步骤，酶活性的差异可能导致更大的个体间差异（Perera, 1996）。此外，癌症的风险，也依赖于修复损坏的 DNA 的酶的活性，在不同人体中其活性差异可以高达数百倍。

剂量 - 效应关系可能在胎儿、儿童和老人中有所不同。成长机体可能更易受影响，因为在某些组织中关键酶可能会更高或更低而且儿童和孕妇对许多化合物的吸收更好。举例来说，据估计，婴儿对铅和汞盐的吸收高达常人的 10 倍 ~ 20 倍，孕妇则是常人的几倍（Centers for Disease Control, 1991; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1994d）。中老年人对某些有毒化学物质的代谢能力则有所下降。

各种对健康不利的影响都是可能的。在这一章中，将用一些常用术语描述这些效应。

毒性　在生物系统中造成有害反应，严重时扰乱功能，或者导致死亡。这些效应可能是因为急性（短期，高剂量），慢性（长期低剂量），或亚慢性（中短期的剂量）暴露导致的，这些生物系统可以是体外的，如在培养皿的肝细胞，或在体内（试验动物或人类）。

致癌性（致瘤性）　造成或引发无节制增长的异常细胞变成恶性肿瘤。一些化合物，可能通过在 DNA 内引发一系列的变化而引起癌变，有的化合物则可能促进启动细胞的生长。这些化学物质分别被称为“启动子”和“促进子”。启动被认为涉及到 DNA 中控制细胞增长的遗传片段（即基因）的变异，

Jun　Bing

促进则可能涉及各种机制，如改变 DNA 修复酶的功能或增加细胞生长活化酶（致癌基因的产物）的水平；变异在某些“致癌基因”中同样扮演着重要角色。某些暴露于受试化合物的动物中的良性肿瘤和异常细胞可能是一些由促进子促进生长的细胞。

基因毒性　在活体细胞中造成遗传物质的改变或损害，如部分或全部的删除染色体，还包括一些其含义并没有被完全理解的现象，如微核的产生、姐妹染色单体交换和不定期的合成 DNA（由于修复过程）。一些变化可能对细胞是致命的。许多致癌物和致突变物质也是有基因毒性的。

致突变性　在活体细胞内造成遗传物质可遗传的改变。突变通常被定义为能够导致细胞产生变化或细胞生物化学特性产生变化的特定遗传密码的变化。许多致癌物质和基因毒性试剂也会引起突变，反过来很多引起突变的化合物也是致癌物和基因毒物。

致畸　造成发育不全，先天性畸形（出生缺陷）的后代。

在化学暴露上，本章重点是介绍慢性（1～2 年）或亚慢性（2～13 周）暴露而非急性中毒对啮齿动物的健康的影响。对于非致癌终点，通过实验室喂养或吸入试验检查了器官和血液的病态改变，包括器官的重量，器官重量－体重比例，显微镜下的形态和酶活性。评估饮用水毒性的重点是口腔暴露途径，特别是通过食物或水，而且还有能溶解在植物油中的低水溶性的有机化学物。在这些研究中最频繁的受到影响的器官是肝脏和肾脏，这是因为它们在代谢和排毒中扮演的角色所决定的。对于某些化学物质，同时检测出具有神经毒性，免疫毒性，致畸性，生殖毒性（如改变生育率，出生体重，和出生生存率）。

研究潜在的致癌性需要两个程序：检测致癌物的喂养试验和致突变性、遗传毒性测试。许多这些检测已由美国国家癌症研究所（National Cancer Institute，NCI）或国家毒理学计划（National Tox-icology Program，NTP）进行规定。在喂养试验中，喂吃受试化合物给田鼠，小白鼠和仓鼠，为期两年，在实验室研究中，受试动物的包括肝、肾、肺、乳腺、甲状腺等器官均出现肿瘤，另外还发现白血病（外周血白细胞），淋巴瘤（白血细胞在淋巴结）。典型的良性肿瘤是腺瘤。最理想的剂量应包括最大耐受剂量（maximally tolerated dose，MTD）及 1/2 的最大耐受剂量。试验组的恶性肿瘤或全部肿瘤（恶性及良性）经过统计后与对照组进行比较。

某些小白鼠在高剂量暴露下的癌症试验数据，特别是肝癌的数据，是否适用于人类的癌症，目前还存在争议。然而，人类患癌症需要很多年，而啮齿动物其平均寿命仅为两年。因此，必须通过增加剂量来充分地诱发癌症，这样才能被显微镜检测。此外，由于暴露组的样本数量，也需要较高剂量以观察出统计学上的显着升幅。除氯乙烯暴露和某些类型的慢性肝炎外，肝癌在人类中并不多见，但小鼠的肝癌和癌症前肝结节（一个明显的肝癌前兆）的基因表达与人类的癌症的基因表达是相似的。这表明，两者存在着相似的机制。例子之一是在暴露于二氯乙酸、三氯乙酸（Nelson et al.，1990）以及三氯乙烯、四氯乙烯（Anna et al.，1994）之下，肝肿瘤的基因表达有所增加。

Ames 试验，也称为沙门氏菌回复突变试验，是许多体外筛选系统之一。接触到受试化学物的沙门氏菌菌株，是经培育筛选的，对组氨酸有很强的需求。在测试系统中，通过比较受试组中突变为不需要组氨酸的菌株数目和对照组中自发突变为不需要组氨酸的菌株数目来衡量变异性。通常测试要在肝细胞代谢酶存在和不存在的情况下进行，因为该酶会产生变异物的代谢产物（被称为活化技术）。还有很多类似的检测是利用其他微生物（如酵母和真菌）和其他终点。同样，果蝇（*Drosophila*）和哺乳动物的细胞也用于体内与体外试验以测试生物化学、DNA 形态学上的改变或暴露后的合成活动。这些测试包括诱变、DNA 链断裂，染色体畸变，化合物与 DNA 反应的能力（形成加合物），另外有些检测的现象（如姐妹染色单体交换和微核）其含义没有得到明确的解释，但似乎与致癌性相关。有些检测似乎对某些致癌物质更敏感一些。因为许多已知致癌物在这些测试中均呈试验阳性，所以这些检测系统被用来作为筛选工具。

由美国环保局制定的未来的致癌性评价将结合新的发展，归纳在指南中（U. S. Environmental Protection Agency，1996c）。

Jun　Bing

健康影响信息是由美国环保局汇编的一个饮用水规定的基础。美国环保局采用了许多数据源和同级机构的综述系统，包括美国国家科学院（National Academy of Sciences，NAS）和国际癌症研究所（International Agency for Research on Cancer，IARC），和它自己的外部咨询委员会。不过，由于数据不足，很难作出结论。这个评估框架和相关术语的描述见第 1 章。表 2.3 和表 2.4 分别展示了规定的无机物及有机物的最大污染水平（regulatory maximum contaminant levels，MCLs）、最大污染水平目标（maximum con-taminant level goals，MCLGs）小孩和成年人在短期和长期的健康建议浓度、不致癌的参考剂量（reference doses，RfDs）以及非致癌的饮用水同等水平（drinking water equivalent levels，WELs）。参考剂量在 Kimme（1990）的研究中已有很详细的介绍。这些项目都在第一章里有详细的叙述。

在表 2.3 和表 2.4 健康建议部分包含了致癌性分类（见第 1 章）和美国环保局估计的化合物在增加 10^{-4} 的患癌症风险时的相应浓度。由于有新的数据可以利用，健康建议部分会由美国环保局定期审查修改。附加的无机物健康效应的信息可在列出的参考资料中找到。在这一章中，为了保持连贯性，使用的数据是美国环保局的数据。在评价癌症风险时使用不同的模型和假设，可导致显著不同的图形。基于这样的假设：癌症反应没有最低浓度（阈值），美国环保局一直在使用致癌效应的线性化低剂量斜率的 95% 置信区间的上限作为控制的上限。虽然详细的讨论超出了本章的范围，但是要知道，预计的致癌风险（终生）为 10^{-4} 的浓度是致癌风险为 10^{-5} 的浓度的 10 倍。为了有效监管，美国环保局目前使用零作为致癌物的控制浓度目标。

USEPA 饮用水规范和无机物健康忠告　　**表 2.3**

	规范				健康忠告								
					10kg 重儿童			70kg 重成人					
化学物质	Rag[a] status	MCLG[b] (mg/L)	MCL[b] (mg/L)	HA[a] status	1d (mg/L)	10d (mg/L)	长期 (mg/L)	长期 (mg/L)	RfD[b] (mg/(kg·d^{-1}))	DWEL[b] (mg/L)	生命 (mg/L)	10^{-4}致癌风险 (mg/L)	USEPA 致癌性分组
铝	L	—	—	D	—	—	—	—	—	—	—	—	—
氨	—	—	—	D	—	—	—	—	—	—	30	—	D
锑	F	0.006	0.006	F	0.01	0.01	0.01	0.0015	0.0004	0.01	0.003	—	D
砷	*[c]	—	0.05	D	—	—	—	—	—	—	—	0.002	A
石棉	F	7MFL[d]	7MFL	—	—	—	—	—	—	—	—	700MFL	A
钡	F	2	2	F	—	—	—	—	0.07	2	2	—	D
铍	F	0.004	0.004	D	30	30	4	20	0.005	2	—	0.0008	B2
硼	L	—	—	D	4	0.9	0.9	3	0.09	3	0.6	*[c]	D
溴酸盐	F	0	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
镉	F	0.005	0.005	F	0.04	0.04	0.005	0.02	0.0005	0.02	0.005	—	D
氯胺	F	4[e,f]	4[e,f]	D	1	1	1	1	0.1	3.3	4	—	D
氯酸盐	L	—	—	D	—	—	—	—	—	—	—	—	—
氯	F	4[e]	4[e]	D	—	—	—	—	0.1	—	—	—	D
二氧化氯	F	0.8[e,g]	0.8[e,g]	D	—	—	—	—	0.01	0.35	0.3	—	D
亚氯酸盐	F	0.8	1	D	—	—	—	—	0.003	0.1	0.08	—	D
铬（总）	F	0.1	0.1	F	1	1	0.2	0.8	0.005	0.2	0.1	—	D
铜（水龙头处）	F	1.3	TT[g]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	D
氰化物	F	0.2	0.2	F	0.2	0.2	0.2	0.8	0.022	0.8	0.2	—	D

Jun Bing

续表

化学物质	规范				健康忠告								
					10kg 重儿童			70kg 重成人					
	Rag[a] status	MCLG[b] (mg/L)	MCL[b] (mg/L)	HA[a] status	1d (mg/L)	10d (mg/L)	长期 (mg/L)	长期 (mg/L)	RfD[b] (mg/(kg·d^{-1}))	DWEL[b] (mg/L)	生命 (mg/L)	10^{-4}致癌风险 (mg/L)	USEPA 致癌性分组
氟化物	F	4	4	—	—	—	—	—	0.12	—	—	—	—
铅（水龙头处）	F	0	TT[g]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	B2
锰	L	—	—	D	—	—	—	—	食物中 0.14	—	—	—	—
汞（无机）	F	0.002	0.002	F	—	—	—	0.002	0.0003	0.01	0.002	—	D
钼	L	—	—	D	0.02	0.02	0.01	0.05	0.005	0.2	0.04	—	D
镍	*[c]	0.1	0.1	F	1	1	0.5	1.7	0.02	0.6	0.1	—	D
硝酸盐（N）	F	10	10	F	—	10*[c]	—	—	1.6	—	—	—	*[c]
亚硝酸盐（N）	F	1	1	F	—	1*[c]	—	—	0.16*[c]	—	—	—	*[c]
硝酸盐+亚硝酸盐（N）	F	10	10	F	—	—	—	—	—[f]	—	—	—	*[c]
硒	F	0.05	0.05	—	—	—	—	—	0.005	—	—	—	—
银	—	—	—	D	0.2	0.2	0.2	0.2	0.005	0.2	0.1	—	D
钠	—	—	—	D	—	—	—	—	—	20	—	—	—
锶	L	—	—	D	25	25	25	90	0.6	90	17	—	D
硫酸盐	*[c]	500	500	D	—	—	—	—	—	—	—	—	—
铊	F	0.005	0.002	F	0.007	0.007	0.007	0.02	0.00007	0.0023	0.0005	—	—
钒	T	—	—	D	—	—	—	—	—	—	—	—	D
白磷	—	—	—	F	—	—	—	—	0.00002	0.0005	0.0001	—	D
锌	L	—	—	D	6	—	3	10	0.3	10	2	—	D

a 法规和健康规范状态代码：F，最终；D，草案；L，列出以监管；P，提议的；T，临时的（还未提议）。

b 缩略语如下（定义见第一章）：MCLG，最大污染水平目标；MCL，最大污染水平；RfD，参考剂量；DWEL，饮用水当量水平。

c 正在审核。

d 七百万石棉纤维长超过 10μm。

e 文中所讨论的最大残余消毒剂水平目标（MRDLG）和最大残余消毒剂水平（MRDL）。

f 氯胺按氯气计算。

g 基于干预水平 1.3mg/L 的铜和 0.015mg/L 的铅的处理技术（见文中）。

信息来源：

U. S Environmental Protection Agency. Drinking Water Regulation and Health Advisories. EPA 822 - R - 96 - 001.

U. S Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System, April 1998. Cincinnati, OH: Office of Research and Development, Office of Health and Environmental Assessment, 1998.

U. S Environmental Protection Agency. "National Primary Drinking Water Regulation: Disinfection and Disinfection Byproducts; Final Rule." Federal Register, 63, 1998h: 69389 - 69476.

Jun Bing

USEPA 饮用水规范和有机物健康忠告　　表 2.4

化学物质	规范					健康忠告								
						10kg 重儿童				70kg 重成人				
	Status reg.	NIPDWR (mg/L)	MCLG (mg/L)	MCL (mg/L)	Status HA	1d (mg/L)	10d (mg/L)	长期 (mg/L)	长期 (mg/L)	RfD (mg/(kg·d^{-1}))	DWELb (mg/L)	生命 (mg/L)	10^{-4}致癌风险 (mg/L)	USEPA 致癌性分组
苊烯	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.06	—	—	—	—
氟锁草醚	—	—	—	—	F	2	0.2	0.1	0.4	0.013	0.4	—	0.1	B2
丙烯酰胺	P	—	0	TT[a]	F	1.5 –	0.3	0.02	0.07	0.0002	0.007	—	0.001	B2
丙烯腈	T	—	0	—	D	—	—	—	—	—	—	—	0.006	B1[b]
己二酸(diethylhexyl)	F	—	0.4	0.4	—	20	20	20	60	0.6	20	0.4	3	C
草不绿	F	—	0	0.002	F	0.1	0.1	—	—	0.01	0.4	—	0.04	B2
涕灭威[c]	D	—	0.007	0.007[c]	D	—	—	—	—	0.001	0.035	0.007	—	D
涕灭威砜[c]	D	—	0.007	0.007[c]	D	—	—	—	—	0.001	0.035	0.007	—	D
涕灭威亚砜[c]	D	—	0.007	0.007[c]	D	—	—	—	—	0.001	0.035	0.007	—	D
艾氏剂	—	—	—	—	D	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.00003	0.001	—	0.0002	B2
阿灭净	—	—	—	—	F	9	9	0.9	3	0.009	0.3	0.06	—	D
氨基磺酸铵	—	—	—	—	F	20	20	20	80	0.28	8	2	—	D
蒽(PAH)[d]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	D
阿特拉津	F	—	0.003	0.003	F	0.1	0.1	0.05	0.2	0.035	0.2[b]	0.003[b]	—	C
残杀威	—	—	—	—	F	0.04	0.04	0.04	0.1	0.004	0.1	0.003	—	C
苯达松	T	—	0.02	—	F	0.3	0.3	0.3	0.9	0.0025	0.09	0.02	—	D
苯并(a)蒽(PAH)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	B2
苯	F	—	0	0.005	F	0.2	0.2	—	—	—	—	—	0.1	A
苯并[a]芘(PAH)	L	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0002	B2[b]
苯并(b)荧蒽(PAH)	L	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	B2
苯并(g, h, i)芘(PAH)	L	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	D
苯并(k)荧蒽(PAH)	L	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	B2

Jun Bing

续表

化学物质	规范 Status reg.	NIPDWR (mg/L)	MCLG (mg/L)	MCL (mg/L)	Status HA	健康忠告 10kg重儿童 1d (mg/L)	10d (mg/L)	长期 (mg/L)	长期 (mg/L)	70kg重成人 RfD (mg/(kg·d⁻¹))	DWELb (mg/L)	生命 (mg/L)	10^{-4}致癌风险 (mg/L)	USEPA致癌性分组
2-(2-氯异丙基)醚	—	—	—	—	F	4	4	4	13	0.04	1	0.3	—	D
除草定	—	—	—	—	F	5	5	3	9	0.13	5	0.09	—	C
溴氯甲烷	—	—	—	—	F	0.1	0.1	0.1	0.5	0.013	0.05	0.01	—	
一溴二氯甲烷(THM)[c]	F	0.1	0	0.08	D	6	6	4	13	0.02	0.7	—	0.06	B2
溴仿(THM)[c]	F	0.1	0	0.08	D	5	2	2	6	0.02	0.7	—	0.4	B2
一溴甲烷	T	—	—	—	F	0.1	0.1	0.1	0.5	0.001	0.04	0.01	—	D
邻苯二甲酸苯甲基丁基酯(BBP)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	7	—	—	C
丁酸酯	—	—	—	—	F	2	2	1	4	0.05	2	0.35	—	D
西维因	—	—	—	—	F	1	1	1	1	0.1	4	0.7	—	D
carbofluran	P	—	0.04	0.04	F	0.05	0.05	0.05	0.02	0.005	0.2	0.04	—	E
四氯化碳	F	—	0	0.005	F	4	0.2	0.07	0.3	0.0007	0.03	—	0.03	B2
萎锈灵	—	—	—	—	F	1	1	1	4	0.1	4	0.7	—	D
克百威	—	—	—	—	F	3	3	0.2	0.5	0.015	0.5	0.1	—	D
氯丹	F	—	0	0.002	F	0.06	0.06	—	—	0.00006	0.002	—	0.003	B2
一氯二溴甲烷(THM)[c]	F	0.1	0.6	0.08	D	6	6	2	8	0.02	0.7	0.06	—	C
氯仿(THM)[c]	F	0.1	0	0.08	D	4	4	0.1	0.4	0.01	0.4	—	0.6	B2
一氯甲烷	L	—	—	—	F	9	0.4	0.4	1	0.004	0.1	0.003	—	C
2-氯酚	L	—	—	—	D	0.5	0.5	0.5	2.0	0.005	0.2	0.04	—	D
百菌清	—	—	—	—	F	0.2	0.2	0.2	0.5	0.015	0.5	—	0.15	B2
邻氯甲苯	L	—	—	—	F	2	2	2	7	0.02	0.7	0.1	—	D
对氯甲苯	L	—	—	—	F	2	2	2	7	0.02	0.7	0.1	—	D
毒死蜱	—	—	—	—	F	0.03	0.03	0.03	0.1	0.003	0.1	0.02	—	D
1,2-苯并蒽(PAH)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	B2

Jun Bing

续表

化学物质	规范					健康忠告								
						10kg重儿童				70kg重成人				
	Status reg.	NIPDWR (mg/L)	MCLG (mg/L)	MCL (mg/L)	Status HA	1d (mg/L)	10d (mg/L)	长期 (mg/L)	长期 (mg/L)	RfD (mg/(kg·d^{-1}))	DWELb (mg/L)	生命 (mg/L)	10^{-4}致癌风险 (mg/L)	USEPA致癌性分组
氰乙酰肼	T	0.001	—	—	D	0.1	0.1	0.02	0.07	0.002	0.07	0.001	—	C
2,4-D	F	0.1	0.07	0.07	F	1	0.3	0.1	0.4	0.01	0.4	0.07	—	D
四氯代对苯二甲酸二甲酯(DCPA)	L	—	—	—	F	80	80	5	20	0.5	20	4	—	D
茅草枯	F	—	0.2	0.2	F	3	3	0.3	0.9	0.026	0.9	0.2	—	D
邻苯二甲酸二异辛酯	F	—	零	0.006	D	—	—	—	—	0.02	0.7	—	0.3	B2
二嗪农	—	—	—	—	F	0.02	0.02	0.005	0.02	0.00009	0.003	0.0006	—	E
二溴乙腈	L	—	—	—	D	2	2	2	8	0.02	0.8	0.02	—	C
二溴一氯丙烷(DBCP)	F	—	0	0.0002	F	0.2	0.05	—	—	—	—	—	0.003	B2
二溴甲烷	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	D
邻苯二甲酸二丁酯	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	4	—	—	D
麦草畏	L	—	—	—	F	0.3	0.3	0.3	1	0.03	1	0.2	—	D
二氯乙酸	F	—	0	0.06	D	1	1	1	4	0.004	0.1	—	—	B2
二氯乙腈	L	—	—	—	D	1	1	0.8	3	0.008	0.3	0.006	—	C
对二氯苯	F	—	0.075	0.075	F	10	10	10	40	0.1	4	0.075	—	C
邻二氯苯	F	—	0.6	0.6	F	9	9	9	30	0.09	3	0.6	—	D
间二氯苯	—	—	—	—	F	9	9	9	30	0.09	3	0.6	—	D
二氯二氟甲烷	L	—	—	—	F	40	40	9	30	0.2	5	1	—	D
1,2-二氯乙烷	F	—	0	0.005	F	0.7	0.7	0.7	2.6	—	—	—	0.04	B2
1,1-二氯乙烯	F	—	0.007	0.007	F	2	1	1	4	0.009	0.4	0.007	—	C
顺-1,2-二氯乙烯	F	—	0.07	0.07	F	4	1	1	1	0.01	0.4	0.07	—	D
反-1,2-二氯乙烯	F	—	0.1	0.1	F	20	2	2	6	0.02	0.6	0.1	—	D
二氯甲烷	F	—	0	0.005	F	10	2	—	—	0.06	2	—	0.5	B2
2,4-二氯苯酚	—	—	—	—	D	0.03	0.03	0.03	0.1	0.003	0.1	0.02	—	D

续表

化学物质	规范					健康忠告								
						10kg 重儿童				70kg 重成人				
	Status reg.	NIPDWR (mg/L)	MCLG (mg/L)	MCL (mg/L)	Status HA	1d (mg/L)	10d (mg/L)	长期 (mg/L)	长期 (mg/L)	RfD (mg/(kg·d^{-1}))	DWELb (mg/L)	生命 (mg/L)	10^{-4}致癌风险 (mg/L)	USEPA 致癌性分组
1,2-二氯丙烷	F	—	0	0.005	F	—	0.09	—	—	—	—	—	0.06	B2
1,3-二氯丙烷	T	—	0	—	F	0.03	0.03	0.03	0.09	0.0003	0.01	—	0.02	B2
狄氏剂	L	—	—	—	F	0.0005	0.0005	0.0005	0.002	0.00005	0.002	—	0.0002	B2
邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	—	—	—	—	D	—	—	—	—	0.8	30	5	—	D
二甲酸二乙基己酯(DEHP)	F	—	0	0.006	D	—	—	—	—	0.02	0.7	—	0.3	B2
二异丙基甲基磷酸酯	—	—	—	—	F	8	8	8	30	0.08	3	0.6	0.7	D
苄菊酯	—	—	—	—	F	10	10	10	40	0.3	10	2	—	D
邻苯二甲酸二甲酯	L	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	D
1,3-二硝基苯	—	—	—	—	F	0.04	0.04	0.04	0.14	0.0001	0.005	0.001	—	D
2,4-二硝基甲苯	L	—	—	—	F	0.5	0.5	0.3	1	0.002	0.1	—	0.005	B2
2,6-二硝基甲苯	L	—	—	—	F	0.4	0.4	0.4	1	0.001	0.04	—	0.005	B2
达诺杀	F	—	0.007	0.007	F	0.3	0.3	0.01	0.04	0.001	0.04	0.007	—	D
对二恶烷	—	—	—	—	F	4	0.4	—	—	—	—	—	0.7	B2
双苯酰草胺	—	—	—	—	F	0.3	0.3	0.3	1	0.03	1	0.2	—	D
二苯胺	—	—	—	—	F	1	1	0.3	1	0.03	1	0.2	—	D
杀草快	F	—	0.02	0.02	—	—	—	—	—	0.0022	0.08	0.02	—	D
乙拌磷	—	—	—	—	F	0.01	0.01	0.003	0.009	0.00004	0.001	0.0003	—	E
1,4-二噻烷	—	—	—	—	F	0.4	0.4	0.4	1	0.01	0.4	0.08	—	D
敌草隆	—	—	—	—	F	1	1	0.3	0.9	0.002	0.07	0.01	—	D
茵多杀	F	—	0.1	0.1	F	0.8	0.8	0.2	0.2	0.02	0.7	0.1	—	D
异狄氏剂	F	—	0.002	0.002	F	0.02	0.02	0.003	0.01	0.0003	0.01	0.002	—	D

Jun Bing

续表

化学物质	规范					健康忠告								
						10kg 重儿童				70kg 重成人				
	Status reg.	NIPDWR (mg/L)	MCLG (mg/L)	MCL (mg/L)	Status HA	1d (mg/L)	10d (mg/L)	长期 (mg/L)	长期 (mg/L)	RfD (mg/(kg·d^{-1}))	DWELb (mg/L)	生命 (mg/L)	10^{-4}致癌风险 (mg/L)	USEPA 致癌性分组
环氧氯丙烷	F	—	0	TT	F	0.1	0.1	0.07	0.07	0.002	0.07	—	0.4	B2
乙苯	F	—	0.7	0.7	F	30	3	1	3	0.1	3	0.7	—	D
二溴化乙烯	F	—	0	0.00005	F	0.008	0.008	—	—	—	—	—	0.00004	B2
乙二醇	—	—	—	—	F	20	6	6	20	2	40	7	—	D
亚乙基硫脲	L	—	—	—	F	0.3	0.3	0.1	0.4	0.00008	0.003	—	0.03	B2
苯线磷	—	—	—	—	F	0.009	0.009	0.005	0.02	0.00025	0.009	0.002	—	D
fluometron	—	—	—	—	F	2	2	2	5	0.013	0.4	0.09	—	D
芴 (PAH)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	—	—	—	D
一氟三氯甲烷	L	—	—	—	F	7	7	3	10	0.3	10	2	—	D
地虫硫磷	—	—	—	—	F	0.02	0.02	0.02	0.07	0.002	0.07	0.01	—	D
甲醛	D	—	—	—	D	10	5	5	20	0.15	5	1	—	B1[f]
草甘膦	F	—	0.7	0.7	F	20	20	1	1	0.1	4	0.7	—	E
七氯	F	—	0	0.0004	F	0.01	0.01	0.005	0.005	0.0005	0.02	—	0.0008	B2
环氧七氯	P	—	0	0.0002	F	0.01	—	0.0001	0.0001	0.00001	0.0004	—	0.0004	B2
六氯苯	F	—	0	0.001	F	0.05	0.05	0.05	0.2	0.0008	0.03	—	0.002	B2
六氯丁二烯	T	—	0.001	—	F	0.3	0.3	0.1	0.4	0.002	0.07	0.001	—	C
六氯代环戊二烯	F	—	0.05	0.05	—	—	—	—	—	0.007	0.2	—	—	—
六氯乙烷	L	—	—	—	F	5	5	0.1	0.5	0.001	0.04	0.001	—	C
正己烷	—	—	—	—	F	10	4	4	10	—	—	—	—	D
环嗪酮	—	—	—	—	F	3	3	3	9	0.03[b]	1[b]	0.2[b]	—	D
环四亚甲基四硝胺	—	—	—	—	F	5	5	5	20	0.05	2	0.4	—	D
茚苯(1,2,3-c,d)芘 (PAH)	—	—	—	—	D	—	—	—	—	—	—	—	—	B2
异佛尔酮	L	—	—	—	F	15	15	15	15	0.2	7	0.1	4	C
异丙基甲基碳磷酸盐化合物	—	—	—	—	D	30	30	30	100	0.1	4.0	0.7	—	D

续表

化学物质	规范					健康忠告								
						10kg 重儿童				70kg 重成人				
	Status reg.	NIPDWR (mg/L)	MCLG (mg/L)	MCL (mg/L)	Status HA	1d (mg/L)	10d (mg/L)	长期 (mg/L)	长期 (mg/L)	RfD (mg/(kg·d^{-1}))	DWELb (mg/L)	生命 (mg/L)	10^{-4}致癌风险 (mg/L)	USEPA 致癌性分组
异丙（基）苯	—	—	—	—	D	—	—	—	—	—	—	—	—	—
林丹	F	—	0.0002	0.0002	F	1	1	0.03	0.1	0.0003	0.01	0.0002	—	C
马拉硫磷	—	—	—	—	F	0.2	0.2	0.2	0.8	0.02	0.8	0.2	—	D
马来酰肼	—	—	—	—	F	10	10	5	20	0.5	20	4	—	D
2甲4氯	—	—	—	—	F	0.1	0.1	0.1	0.4	0.0015	0.05	0.01	—	E
灭多威	L	—	—	—	F	0.3	0.3	0.3	0.3	0.025	0.9	0.2	—	D
甲氧滴滴涕	F	—	0.4	0.4	F	0.05	0.05	0.05	0.2	0.005	0.2	0.04	—	D
甲乙酮	—	—	—	—	F	—	—	—	—	—	—	—	—	D
甲基对硫磷	—	—	—	—	F	0.3	0.3	0.03	0.1	0.00025	0.009	0.002	—	D
甲基叔丁基醚	L	—	—	—	D	24	24	3	12	0.03	1	0.2 – 0.02[g]	—	C[g]
甲氧毒草安	L	—	—	—	F	2	2	2	5	0.1	3.5	0.07	—	C
草克净	L	—	—	—	F	5	5	0.3	0.5	0.013	0.5	0.1	—	D
氯苯	P	—	0.1	0.1	F	2	2	2	7	0.02	0.7	0.1	—	D
萘	—	—	—	—	F	0.5	0.5	0.4	1	0.004	0.1	0.02	—	D
硝基胍	—	—	—	—	F	10	10	10	40	0.1	4	0.7	—	D
对硝基苯酚	—	—	—	—	F	0.8	0.8	0.8	3	0.008	0.3	0.06	—	D
草胺酰	F	—	0.2	0.2	F	0.2	0.2	0.2	0.9	0.025	0.9	0.2	—	E
百草枯	—	—	—	—	F	0.1	0.1	0.05	0.2	0.0045	0.2	0.03	—	E
五氯酚	F	—	0	0.001	F	1	0.3	0.3	1	0.03	1	—	0.03	D
苯酚	—	—	—	—	D	6	6	6	20	0.6	20	4	—	D
氨氯吡啶酸	F	—	0.5	0.5	F	20	20	0.7	2	0.07	2	0.5	—	D
多氯联苯（PCBs）	F	—	0	0.0005	P	—	—	—	—	—	—	—	0.0005	B2
扑草通	L	—	—	—	F	0.2	0.2	0.2	0.5	0.015[b]	0.5[b]	0.1[b]	—	D
拿草特	—	—	—	—	F	0.8	0.8	0.8	3	0.075	3	0.05	—	C
毒草胺	—	—	—	—	F	0.5	0.5	0.1	0.5	0.013	0.5	0.09	—	D
扑灭津	—	—	—	—	F	1	1	0.5	2	0.02	0.7	0.01	—	C
苯胺灵	—	—	—	—	F	5	5	5	20	0.02	0.6	0.1	—	D
芘（PAH）	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	D
黑索今	—	—	—	—	F	0.1	0.1	0.1	0.4	0.003	0.1	0.002	0.03	C

Jun Bing

续表

化学物质	规范					健康忠告								
						10kg 重儿童				70kg 重成人				
	Status reg.	NIPDWR (mg/L)	MCLG (mg/L)	MCL (mg/L)	Status HA	1d (mg/L)	10d (mg/L)	长期 (mg/L)	长期 (mg/L)	RfD (mg/(kg·d^{-1}))	DWELa (mg/L)	生命 (mg/L)	10^{-4}致癌风险 (mg/L)	USEPA 致癌性分组
西玛津	F	—	0.004	0.004	F	0.07	0.07	0.07	0.07	0.005	0.2	0.004	—	C
苯乙烯	F	—	0.1	0.1	F	20	2	2	7	0.2	7	0.1	—	C
2,4,5-T	L	—	—	—	F	0.8	0.8	0.8	1	0.01	0.35	0.07	—	D
2,3,7,8-TCDD (二恶英)	F	—	0	3E-08[h]	F	1E-06	1E-07	1E-08	4E-08	1E-09	4E-08	—	2E-08	B2
特丁塞隆	—	—	—	—	F	3	3	0.7	2	0.07	2	0.5	—	D
特草定	—	—	—	—	F	0.3	0.3	0.3	0.9	0.013	0.4	0.09	—	E
特丁硫磷	—	—	—	—	F	0.005	0.005	0.001	0.005	0.00013	0.005	0.0009	—	D
1,1,1,2-四氯乙烷	L	—	—	—	F	2	2	0.9	3	0.03	1	0.07	0.1	C
四氯乙烯	F	—	0	0.005	F	2	2	1	5	0.01	0.5	—	0.07	—
甲苯	F	—	1	1	F	20	2	2	7	0.2	7	1	—	D
毒杀芬	F	—	0	0.003	F	—	—	—	—	0.1[b]	—	—	0.003	B2
2,4,5-TP	F	—	0.05	0.05	F	0.2	0.2	0.07	0.3	0.0075	0.3	0.05	—	D
三氯醋酸[e]	F	—	0.3	0.06	D	4	4	4	13	0.1	4	0.3	—	C
三氯乙腈	L	—	—	—	D	0.05	0.05	—	—	—	—	—	—	—
1,2,4-三氯苯	F	—	0.07	0.07	F	0.1	0.1	0.1	0.5	0.001	0.04	0.07	—	D
1,3,5-三氯苯	—	—	—	—	F	0.6	0.6	0.6	2	0.006	0.2	0.04	—	D
1,1,1-三氯乙烷	F	—	0.2	0.2	F	100	40	40	100	0.035	1	0.2	—	D
1,1,2-三氯乙烷	F	—	0.003	0.005	F	0.6	0.6	0.4	1	0.004	0.1	0.003	—	C
三氯乙烯	F	—	0	0.005	F	—	—	—	—	—	0.3	—	0.3	B2
2,4,6-三氯苯酚	L	—	—	—	D	—	—	—	—	—	—	—	0.3	B2
1,2,3-三氯丙烷	—	—	—	—	F	0.6	0.6	0.6	2	0.006	0.2	0.04	0.5	B2
总三卤甲烷[e]	F	0.1	0	0.08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
氟乐灵	L	—	—	—	F	0.08	0.08	0.08	0.3	0.0075	0.3	0.005	0.5	C
硝化甘油	—	—	—	—	F	0.005	0.005	0.005	0.005	—	—	0.005	—	—
三硝基甲苯	—	—	—	—	F	0.02	0.02	0.02	0.02	0.0005	0.02	0.002	0.1	C

Jun Bing

续表

化学物质	规范 Status reg	规范 NIPDWR (mg/L)	规范 MCLG (mg/L)	规范 MCL (mg/L)	规范 Status HA	健康忠告 10kg重儿童 1d (mg/L)	10kg重儿童 10d (mg/L)	10kg重儿童 长期 (mg/L)	10kg重儿童 长期 (mg/L)	70kg重成人 RfD (mg/(kg·d^{-1}))	70kg重成人 DWELb (mg/L)	70kg重成人 生命 (mg/L)	10^{-4}致癌风险 (mg/L)	USEPA致癌性分组
氯乙烯	F	—	0	0.002	F	3	3	0.01	0.05	—	—	—	0.0015	A
二甲苯	F	—	10	10	F	40	40	40	100	2	60	10	—	D

a 处理技术基于单体含量低于0.05%，浓度不大于1mg/L的聚丙烯酰胺（作为一种絮凝剂）。

b 正在审核。

c 由于作用模式类似，总碳醛化合物的MCLG/MCL不得超过0.007mg/L。

d PAH是多环芳香烃。

e 第一阶段消毒剂/消毒副产物法案：总THMs浓度不得超过0.08mg/L，总卤乙酸浓度不得超过0.06mg/L。

f 基于吸入接触的致癌作用。

g 如果接受试行的癌症分类C，则生命周期的健康建议（Lifetime HA）是0.02mg/L，如果不接受，则生命周期的健康建议（Lifetime HA）是0.2mg/L。

h 符号E意味着10为底数，如3E-8=3×10^{-8}或0.00000003。

信息来源：

U. S Environmental Protection Agency. Drinking Water Regulation and Health Advisories. EPA 822-R-96-001. Washington, DC: Office of Water, 1996.

U. S Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System, April 1998. Cincinnati, OH: Office of Research and Development, Office of Health and Environmental Assessment, 1998.

U. S Environmental Protection Agency. "National Primary Drinking Water Regulation: Disinfection and Disinfection Byproducts; Final Rule." Federal Register, 63, 1998h: 69389-69476.

2.5　无机成分

无机成分可存在于天然水、受污染的水源水中，在某些情况下，无机成分可能来源于与管道或铅管道材料的接触。铅、铜、锌、石棉等成分来自于配水系统和供水系统。

饮用水中发现的无机物可产生各种各样的健康问题。有些无机成分是已知的或怀疑的致癌物质，如砷，铅和镉。一些低剂量的无机盐是人体必需的，但高剂量的无机盐会对健康产生不利的效应。这类无机盐包括铬、铜、锰、钼、镍、硒、锌、钠，相关综述已由国家科学院的安全饮水委员会（1980b）和国家研究理事会（1989）进行整理。两种无机组分，钠和钡，均与高血压相关。许多报告也显示出水的硬度与高血压心脏病呈反比关系，但这个问题仍在继续调查中。

本部分总结了饮用水中受关注的无机成分对人体健康的作用。表2.3列出了饮用水的规定和健康建议标准。无机消毒剂和消毒副产物将单独在本章另一部分中进行讨论。

2.5.1　铝

元素铝几乎在所有的食品中出现，平均日摄入量约20mg/d。铝盐广泛应用于防汗剂，肥皂，化妆品，食品添加剂（Reiber and kukull，1996）。铝在未经处理及处理过的饮用水中很常见，仅占摄入量总额的一小部分（Reiber and kukull，1996）。

铝显示出较低的急性毒性，但某些实验室研究认为铝具有神经毒性（Ganrot，1986）。虽然慢性高水平暴露的数据有限，但数据表明铝会影响磷的吸收，导致虚弱、骨痛、厌食。致癌性，致突变，致畸试验，都得到阴性结果。对铝与两种神经紊乱症，阿尔茨海默氏症和透析痴呆症的联系已进行了相关研

Jun Bing

究。目前的证据表明，阿尔茨海默氏症与从饮用水中摄入的铝无关（Reiber and kukull，1996），但阿尔茨海默氏病表现出与其他来源的铝摄入相关（Graves et al.，1990）。透析痴呆症则被证明由铝引起（Ganrot，1986；Shovlin et al.，1993）。大多数洗肾机现在均使用特殊准备的水。

铝被列入 1986 年 SDWA 修正案中最初的受监控的 83 种污染物的名单之中。后来由于没有证据显示饮用水中摄入的铝会产生健康威胁，美国环保局将铝剔出该名单（U. S. Environmental Protection Agency，1988b）。美国环保局设定了一个次要最高污染水平（secondary maximum contaminant level，SMCL），即 50 ~ 200μg/L，以保证在处理后的水进入配水系统前能有效地去除絮凝剂。

2.5.2　砷

美国饮用水中砷的浓度一般都很低。然而，据估计大约有 5000 个社区系统（共 70000 个）利用的地下水和 370 个（共 6000 个）利用地表水的系统中砷浓度在 5μg/L 以上（Reid，1994）。这些供水系统主要在美国西部各州。供水中的砷主要来自溶解含砷的岩石和冶炼有色金属矿产，特别是铜矿。直到 19 世纪 50 年代，砷还是一个主要的农业杀虫剂。

砷是饮食中必须的微量元素，而且也存在于许多食物如肉类，鱼类，家禽，和谷物中。市场 - 菜篮子调查显示，成人每日砷摄入量大约为 50μg，其中大约一半来自鱼类和贝类（Pontius，Brown and chen，1994）。在鱼类，水果和蔬菜中，砷元素以有机砷形式存在，这比无机砷毒性少。然而目前砷并没有被认为是必需的（National Research Council，1989）。从动物试验（Uthus，1994）外推计算的安全摄入量为每日 12μg ~ 40μg。

过量的砷会导致急性消化道损害和心脏损伤。慢性剂量可引起黑脚病，这是一种外周血管疾病，会影响皮肤，造成皮肤变色，开裂，溃烂。另外砷还可改变外周神经传导。

在智利、阿根廷、日本与台湾的流行病学研究显示，饮用水中的砷元素与皮肤癌，膀胱癌和肺癌有关（Smith et al.，1992；Cantor，1997）。一些研究还发现砷增加了肾癌和肝癌的发病率。一些内部癌症也与服用含砷药品和其他对砷的暴露有关联。但一些对美国含砷量高的小型社区的研究并没有显示出砷具有任何健康效应（Pontius，Brown and chen，1994）。长期摄取饮用水中的砷会增加膀胱细胞中的微核发生率（Moore et al.，1997）。无机砷酸盐和亚砷酸盐均在几种细菌和哺乳动物细胞的测试系统中显示出致突变性和基因毒性，并对几种哺乳动物显示出潜在的致畸性，但尚未发现会对试验动物引发癌症（Agency for Toxic Substances and Disease Registry，1992a）。

美国环保局已将砷归类为人类致癌物，主要会引起皮肤癌（U. S. Environmental Protection Agency，1985）。砷能否造成内部癌症仍然是有争议的。根据 NIPDWR 法规，最大污染水平设定在 50μg/L，但正在审查中。目前，美国环保局的风险评估委员会估计，不会引起皮肤癌的暴露水平范围从0.1 ~ 0.8μg/(kg · d^{-1})，转换成最大污染水平目标（maximum contaminant level goals，MCLGs）为 0 ~ 23μg/L（Pontius，Brown and chen，1994）。基于皮肤癌的风险为 $1/10^5$ 的假设，美国环保局估计 2μg/L 可能是一个饮用水中的砷浓度可以接受的极限（Pontius，Brown，and Chen，1994）。

2.5.3　石棉

石棉是一组自然外观为纤维状的含水硅酸盐矿物的统称。包括矿物温石棉，青石棉，以及部分的透闪石 - 阳起石和镁铁闪石。除了温石棉之外均被称为闪石。商业开采最多的石棉是温石棉。水中的石棉来自天然的石棉矿物沉积物、石棉矿产的开采和石棉水泥管（U. S. Environmental Protection Agency，1985a）。

石棉纤维的物理尺寸比其种类对健康的影响更为重要。越短越薄的纤维更易吸入，因而与吸入性的癌症相关。职业人群和试验动物在吸入石棉后，在肺、胸膜、近腹膜中出现了间皮瘤和癌细胞（U. S. Environmental Protection Agency，1985a）。一项研究也发现田鼠从饮食途径摄入中等长度的纤维（65% 的纤维大于 10μm，14% 的纤维大于 100μm）后会患胃肠道癌症（U. S. Environmental Protection

Jun　Bing

Agency，1985a）。饮用水中石棉的流行病学研究有不一致的结果，但有研究显示石棉可能会增加胃、肾、胰患癌症的风险（Cantor，1997）。

美国环保局依据国家毒性研究项目中的大鼠试验所确定的百万分之一癌症风险估计、最高污染水平目标（MCLG）和最高污染水平（MCL）为 7×10^6 个纤维/L（纤维大小 $>10\mu m$）（U. S. Environmental Protection Agency，1991e）。

2.5.4　钡

痕量的钡天然地存在于大部分地表水和地下水中，钡主要从含钡矿物中释放到水中。工业钡释放则来自石油和天然气钻井的泥浆，燃烧煤和汽车涂料（U. S. Environmental Protection Agency，1985a）。钡被广泛用于砖、瓦、陶瓷制作。硫酸钡，一种难溶解和难吸收的盐，在临床上用作肠道 X 线诊断的染料。

长期暴露可能引起高血压病。老鼠连续 16 个月饮用钡浓度为 10mg/L 的水，日摄入 0.5mg/L 或饮用钡浓度为 100mg/L 的水 4 个月，日摄入 6mg/kg，均会表现高血压。然而，另一研究中，大鼠连续 4 个月饮用含钡的水，日摄入 15mg/kg 体重，却没有表现出高血压。一个人类的流行病学研究，在社区饮用水中钡含量在 2～10mg/L 时并没有很明确的结果（U. S. Environmental Protection Agency，1989b；Agency for Toxic Substances and Disease Register，1992b）。

基于人体产生高血压的研究数据，钡的最大污染水平目标（MCLG）和最大污染水平（MCL）是 5mg/L，（U. S. Environmental Protection Agency，1991f）。

2.5.5　镉

镉从多种工业途径进入环境，其中包括采矿冶炼，电镀及电池制造，颜料、增塑剂的生产。作为锌中的一种杂质，镉也可能由于电镀水管的腐蚀进入自来水。镉也存在于食品中，通过一般饮食每天可摄入 27μg。

镉可作为一种催吐剂，同时也可导致肾功能障碍，高血压，贫血，肝功能改变（U. S. Environmental Protection Agency，1985a）。它可以在肾脏内随时间积累。慢性职业暴露会导致肾功能受损害及神经、心理损伤。其作用机制仍然不确定，但在细胞、细胞膜间镉中存在与钙的竞争。已证明，对于接受皮下注射的动物，镉可诱发睾丸和前列腺肿瘤（Agency for Toxic Substances and Disease Register，1993b）。而在吸入镉的人群中，肺癌的发病率也会增加。

目前环保局认为镉并非一种通过口腔接触的人类致癌物质，因为观察其致癌性由吸入产生。基于它对人类肾脏的毒性而被监管，并用一个不确定因子 10，采用的 MCLG 和 MCL 均为 5μg/L（U. S. Environmental Protection Agency，1991e）。

2.5.6　铬

铬在饮用水中以 +3 和 +6 价态存在，+3 价较为普遍。其价态受到消毒的水平（消毒会增加 +6 价的部分），pH，溶解氧和存在的还原性有机物的影响。水中的主要来源是采矿、电镀厂、垃圾和化石燃料燃烧（U. S. Environmental Protection Agency，1985a）。

正三价的铬是维持营养所必需的，它低毒性，并可被人体少量吸收。当缺乏的时候会导致葡萄糖不耐症，不能利用葡萄糖和其他代谢紊乱。美国国家科学院（NAS）估计安全和足够的铬摄入量为 50～200μg/d，这是日常饮食摄取的大致范围（National Research Council，1989）。

正六价的铬是有毒的，会造成肝脏和肾脏受损，内出血，呼吸紊乱，以及通过吸入对动物和人类致癌，但它并未被证实可通过饮食途径致癌（U. S. Environmental Protection Agency，1985a；U. S. Environmental Protecton Agency，1991e）。值得注意的是，六价铬会被唾液和胃液还原至三价，对于饮用水，美国环保局认为铬是一种不可划分类别的人类致癌物质。

Jun　Bing

2.5.7　铜

铜在饮用水中是常见的（U. S. Environmental Protection Agency，1985a）。低水平的铜（通常低于 20μg/L）通常是由于岩石风化所得，有时也来自一些工业污染，但水中铜的主要来源是锈蚀的铜管和黄铜管道装置，以及在水处理过程中加入的控藻的铜盐。

铜是一种营养元素。缺乏足够的铜会导致贫血，骨骼缺损，神经系统恶化，生殖异常。安全和充足的铜摄入量是 1.5 ~ 3mg/d（National Research Council，1989）。

超过营养需求量的铜可以排泄到体外；然而，在高剂量下，铜也会引起急性效应如，胃肠道紊乱，肝脏及肾脏系统损害和贫血。剂量为 530mg/d 是胃肠道有刺激反应的最低剂量。皮下注射会使小鼠产生肿瘤；但是，一些研究中经口腔途径接触的小鼠却没有产生肿瘤。变异试验也呈阴性结果。

铜是在特殊的铅和铜规则规定下进行监管的（U. S. Environmental Protection Agency，1991b）。根据此规定，如果有超过 10% 的住宅水龙头水样本中铜的水平超过 1.3mg/L，水供应商必须使腐蚀最小化。另外一个针对出厂自来水的标准为 1.0mg/L。

2.5.8　氟化物

氟化物在大部分的土壤以及供水中天然存在。40 多年以来，氟化物一直被添加到天然缺氟化物的水中以防止龋齿的发生。然而，当加氟化物系统出现问题，氟化物含量达到 20 ~ 200mg/L 的时候，则会引起恶心、腹泻、腹痛、头痛和晕眩等症状（口腔健康疾病控制中心，1992）。氟化物的长期健康效应将在第 15 章里介绍，“氟化物化水”会导致牙齿和骨骼氟化物化。加氟化物系统中氟化物的最高污染水平（MCL）是 2mg/L（U. S. Environmental Protection Agency，1986），但是公共卫生服务特别委员会设定的安全有效范围是 0.7 ~ 1.2mg/L，这由水的 pH 和温度来定。天然的氟化物的最高污染水平（MCL）和最高污染水平目标（MCLG）是 4mg/L。

2.5.9　硬度

硬度是水中多价阳离子的总和，用相应的碳酸钙（$CaCO_3$）的量来表示。最常见的阳离子是钙离子和镁离子。虽然没有一个确定的区分硬水和软水的浓度水平，但一般低于 75mg/L $CaCO_3$ 的水被认为是软水，高于 150mg/L $CaCO_3$ 的水被认为是硬水。

曾经有人假设水的硬度与心血管疾病的发病率呈反比，反过来说，水越“软”越易患心血管疾病。这一假设暗示硬水中的主要或次要成分会产生保护作用，反过来说，也可能是软水中存在某些成分会有有害作用（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1980b）。

许多研究证明了钙镁的存在会对心血管产生保护作用（综述包括 Marx 和 Neutra，1997；McCarron，1998b）。饮食中适度增加钙，可以观察到循环系统中胆固醇含量的降低。人们推测这是硬度与心血管疾病相关的一个因素。镁在理论上可防止脂肪在动脉上积累、减少心脏过敏、损伤，并通过阻止血块形成防止心血管疾病。

有限的研究表明，硬水中的微量成分对心血管系统有好处，其中包括钒、锂、锰、铬 4 种微量元素。另一方面，软水中发现的几种浓度较高的微量元素：镉、铅、铜、锌，可能与诱发心血管疾病有关。

对于以上的种种假设，究竟饮用水中是否有足够的微量元素产生显著的作用诱发心血管疾病，目前还没有确定。从硬水中摄入的钙镁在饮食摄入量中所占的比例一般低于 10%。通过饮用水摄入的其他微量元素在饮食摄入量的比例则更低。由于不确定的存在，美国环保局对公共供水的硬度并没有一个全国的规定。然而美国环保局强烈支持腐蚀控制措施，以防止硬度增加和减少铅的暴露。

2.5.10　铁

铁在北美的许多井中也有发现。铁管的锈蚀会提高处理后水中的溶解性铁的浓度，同时提高了铁的

摄入量。

对于健康的成年男性，每天需要铁 10 ~ 12mg 作为营养元素；成年女性每天则需要 10 ~ 15mg（国家研究委员会，1989）。因此在研究中，即使最高浓度也不会引起健康的系列问题。然而，对一些易患遗传疾病的人来说，过多的铁可在身体中积累，并产生胰腺和心脏的功能紊乱，经过长期的高剂量暴露还会导致这些器官失去功能（Otulsky，1988）。200 人中大约有 1 人会有潜在风险患病，但是实际的发病率低得多（Walker et al.，1998）。

铁的另一个防止洗衣变色的标准是 0.3mg/L。当其浓度范围在 0.1 ~ 1.0mg/L 的时候，会有明显的金属味道（见本章后面的“感观学质量”部分）。

2.5.11　铅

饮用水中的铅主要来源于铅制水管、含铅黄酮制作的水龙头等的腐蚀，在水质较软和较酸的地区尤为严重。

铅对健康的影响主要体现在其与血液中各成分水平相关。婴儿和小孩比成年人更容易吸收铅（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1982）。在饮食保持摄有含量较高的二价铁、钙离子时可减少铅的摄入。经过铅暴露后，血铅含量会在一个很宽的范围内，并引起一些病理生理反应，包括干扰亚铁血红素（红细胞合成必需的）合成、贫血、肾脏受损、生殖功能受损、干扰维他命 D 代谢、认知功能受损、神经和生理发育延迟、血压提升（U. S. Environmental Protection Agency，1988b）。因为在小鼠试验中发现某些含铅化合物可引起肾脏产生肿瘤，美国环保局将铅归类为可能致癌物（U. S. Environmental Protection Agency，1985a）。

在 1991 年，疾病控制预防中心（Centers for Disease Control and Prevention，CDC）根据神经发育毒性的再评估，将血铅的干预水平定在 25 ~ 10μg/dL（Centers for Disease Control and Prevention，CDC，1991）。水中的铅一旦低于这个水平，铅制品则成为一个更重要的潜在污染源了。

根据主要的饮用水法规规定，铅的最高污染水平（MCL）是 50μg/L。美国环保局目前设置了一个代替 MCL 的干预水平（U. S. Environmental Protection Agency，1991b）。如果有 10% 龙头水的样品铅含量超过标准 15μg/L，则供水商需要对水进行重新处理。在 1995 年，约有由 4167 个社区供水系统的 69000000 居民的饮用水中的铅含量超过干预水平（U. S. Environmental Protection Agency，1996）。铅的最高污染水平目标设定为 0，因为血液中低浓度的铅亦可产生微妙的作用。而且在高剂量下可能有致癌作用。

2.5.12　锰

锰在环境中是无处不在的，在天然地下水中往往就有不少锰。人为污染源包括：废弃电池、钢铁合金生产和农业生产。锰是一种必需的营养元素，在不同的细胞酶中起催化的作用。国家研究委员会（1989）临时推荐 2 ~ 5mg 作为成人每天的安全而足量的摄入量，0.3 ~ 0.6mg/L 作为婴儿的每天安全摄入量。锰被认为是无毒而且是天然的。由于感官的原因，需要从井水中去除锰。然而，长期以来人们知道由于职业吸入锰会引发锰中毒，一种发作缓慢的神经毒性疾病。

最近，美国环保局一个工作组根据希腊的一个饮用水中锰的暴露试验研究，制定了参考剂量（Valezquez and Du，1994）。观察有害效应的最低水平（Lowest-observed-adverse-effect level，LOAEL）为 2mg/L，而观察不到有害效应的水平（no-observed-adverse-effect level，NOAEL）为 0.17mg/L。如果一个每天允许的水平 0.2mg/L 生效了，则会比国家研究委员会推荐的总饮食摄入量还要低。

2.5.13　汞

汞在水中一般以无机盐的形式出现，在沉积物和鱼类中则以有机汞的形式（甲基汞）存在（美国环保局，1985a）。汞的来源包括化石燃料的燃烧、焚烧含汞物品、使用含汞农药、含汞防真菌油漆的泄

Jun　Bing

漏以及天然来源。

无机汞很难被成人的胃肠道吸收，因此毒性不如甲基汞强（甘汞，氯化亚汞以前曾作为缓泻剂）。然而，婴儿和小孩对无机汞的吸收则大大增加。在实验室试验中发现对于成年动物，无机汞最敏感的目标器官是肾（毒物和疾病登记局，1994d）。

汞的有机形式，如甲基汞容易被肠胃道吸收，且易于进入神经中枢系统（central nervous system），引起死亡、心理和生理上的功能紊乱（金属汞同样具有神经毒性，但是在水中的含量很少）。有机汞同样易于作用于胎儿胎盘。大一点的盐水鱼和某些地方的淡水鱼对汞有生物富集作用。甲基汞污染的鱼引起了著名的日本水俣湾汞中毒事件，并引起很多人死亡、神经中枢系统混乱、智力迟钝。从那以后，很多病理学研究也发现摄入大量盐水鱼类的儿童和成年女性也有相似症状，只是程度没有那么明显。

国家毒理项目（national toxic programme，NTP）的一项最近的研究发现无机汞会增加雄性小鼠中胃瘤的发病几率，同样的结果也发生在雌性小鼠和雄性大鼠上。无机汞和有机汞在体外的致突变和基因毒性测试中显示了混合结果（Agency for Toxic Substances and Disease Register，1994d）。由于有上述发现，美国环保局没有重新评价汞的致癌性，但是 NTP 则产生疑问（Schoeny，1996）。

基于诱发自我免疫的肾脏疾病，无机汞的最高污染水平目标（MCLG）和最高污染水平（MCL）定为 2μg/L（U. S. Environmental Protection Agency，1991e）。

2.5.14　钼

钼是一种饮食中必需的微量元素。据估计钼的安全平均日摄入量在 75 ~ 250μg/d 之间，这与经典的日摄入量 150 ~ 500μg/d 是相匹配的。长期的暴露会导致体重下降、骨骼畸形、雄性不育。美国环保局没有对钼进行致癌性分级，也没有提议钼的最高污染水平目标（MCLG）（U. S. Environmental Protection Agency，1998f）。

2.5.15　镍

镍在饮用水中很常见。大部分吸收的镍都会排出体外，然而，胃肠道还是会吸收一些镍。身体需要微量的镍，日常的饮食每天可以提供大约 200 ~ 500μg 镍（也可能达到 2mg/d）。

实验室动物吸入和注射含镍化合物试验表明它是致癌物质，但除此以外只有很少的关于镍的长期暴露效应的有用数据。在人类当中，冶炼镍的工人呼吸道癌症发病率比常人显著要高（Agency for Toxic Substances and Disease Register，1993d）。但是现在还没有证明镍通过口腔暴露可以致癌。有几个研究还显示，饮用浓度为 5mg/L 的水，对小鼠和大鼠均不致癌。氯化镍在细菌致突变筛选试验中呈阴性。然而，氯化镍和硫酸镍在哺乳动物的致突变试验中均呈阳性（U. S. Environmental Protection Agency，1985a，1990b）。

美国环保局认为镍是一种不可分类的人类致癌物（通过消化吸收）。其最高污染水平目标（MCLG）和最高污染水平（MCL）为 10mg/L，且目前还在审查当中（美国环保局，1992c）。

2.5.16　亚硝酸盐和硝酸盐

硝酸盐是天然水体中的一种常见的阴离子，其水中浓度可由于农业化肥、饲料中的氮元素释放而大大增加。典型的地表水中的硝态氮（NO_3—N，即计算硝酸根中的氮）的平均浓度为 0.2 ~ 2.0mg/L，个别的水井可能显著高于这个水平。成年人每天饮食中摄入的硝酸根大约 20mg，其中大部分从诸如莴苣、芹菜、甜菜、菠菜等蔬菜获得（National Academy of Sciences Committee on Nitrite and Alternative Curing Agente in Food，1981）。

亚硝酸盐在天然水体中含量不高，除非是在还原性条件下。如果水中有足够的氨气，而且用高锰酸盐来处理，则会产生亚硝酸根。亚硝酸钠广泛地用于制作腌肉、酸浸牛肉等。另外在很少的情况下，当出现不完善的交叉结合和用亚硝酸清洗锅炉时，建筑物也会受到污染。

Jun　Bing

亚硝酸盐，或硝酸盐在人体中转变成亚硝酸盐，会引起两个化学反应，导致引发高铁血红蛋白症，对于不足一岁的婴儿，还会生成致癌的亚硝基胺（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1977；U. S. Environmental Protection Agency，1989b）。

高铁血红蛋白一般在血液中占1%～3%，是血红蛋白的氧化形式，不能充当氧气的载体。某些物质，如亚硝酸根离子，是能够充当氧化剂的（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1977）。亚硝酸盐是硝酸盐与唾液反应的产物。但是在不足一岁的婴儿中，由于其胃部相对偏碱性，使得胃部的细菌可以形成亚硝酸盐。在婴儿中，全部的硝酸盐都会还原成亚硝酸盐。而大于一岁的小孩和成年人中，则只有约10%的硝酸盐被还原。此外，婴儿不像成人拥有将高铁血红蛋白转化成血红蛋白的能力。当高铁血红蛋白所占的比例达到5%～10%的时候，会产生昏睡、呼吸不畅、肤色变红等症状。当亚硝酸盐和硝酸盐含量较高时甚至会出现缺氧和死亡。

致癌的硝基胺是在亚硝酸盐、硝酸盐与可硝化的胺类化合物（如蛋白质中的氨基酸）反应的产物（International Agency for Research on Cancer，1978）。然而，流行病学的研究，主要是关于胃癌的研究并没有得到一致的结果（Cantor，1997）。亚硝酸盐和硝酸盐的致癌性目前正在审查。

关于硝酸盐在发育中的作用（如出生缺陷等）的数据被认为是不确定的（U. S. Environmental Protection Agency，1991e）。几个流行病理学研究发现，硝酸盐会增加脑部缺陷出现的风险（Sever，1995），但是还需要更多的研究来证实。如果存在母婴关联，由母亲传递给胎儿的高铁血红蛋白症可能是最关键的风险因子。

硝酸根的最高污染水平目标（MCLG）和最高污染水平（MCL）是10mg/L，以氮计算；亚硝酸根的最高污染水平目标（MCLG）和最高污染水平（MCL）则是1mg/L（美国环保局，1991e）。此外，总硝态氮和亚硝态氮的最高污染水平（MCL）均是10mg/L。

2.5.17　硒

硒是饮食中的一种必需元素，大部分的硒由食物途径摄入。国家科学研究院研究委员会（1989）推荐的每日的正常饮食中应含硒55～75μg。成年男子和怀孕妇女应该取上限。硒是谷胱甘肽过氧化物酶（一个重要的甲状腺酶）的一个重要成分（Corvilain et al.，1993）。在饮食中长期含有中等高剂量硒的人群中，可以观测到皮炎、脱发、指甲生长掉落、腹泻、肝脏恶化、疲劳、外围神经系统异常等症状。（Poirier，1994；Patterson and Levander，1997）。饮食中硒的分子形式还没有被确定。一个硒的总摄入参考剂量为0.005mg/kg体重/d，这是根据易感人群的不确定因子为3计算得到的（Poirer，1994）。硒在细胞内还与其他元素反应，可以免受重金属的毒性作用。天然产生的含硒化合物还没有显示对动物有致癌作用，而且可能有抑制肿瘤的作用（U. S. Environmental Protection Agency，1985a；Patterson and Levander，1997），另外预防肿瘤的作用还是很有争议（Poirer，1994）。

硒的最高污染水平目标（MCLG）和一个新的最高污染水平（MCL）是50μg/L（U. S. Environmental Protection Agency，1991e），这一水平取代了NIPDWR规定的10ug/L的最高污染水平（MCL）。

2.5.18　钠

钠是饮用水中的天然成分。美国公共健康服务（U. S. Public Health Servisce）的一项调查分析了1963～1966年之间2100个处理后的水样，发现钠的浓度在0.4～1900mg/L之间，42%的样品的浓度超过20mg/L，4%的样品超过250mg/L（White et al.，1967）。其中钠的浓度水平还会因通过水龙头中的软化剂而提高，去除约2mg的硬度就会增加1mg的钠（见第9章）。

证据表明一部分易感人群更易于因为饮食中的钠而患高血压（Ely，1997；Luft and Weiberger，1997；Kotchen and McCarron，1998）。其他人则相对地不易被影响（McCarron，1998；Taubes，1998）。冠心病（Stamler，1991）和某些疾病会因高血压而恶化。钠对儿童高血压的长期意义目前还有争论

Jun　Bing

(Falkner and Michel, 1997; Simons-Morton and Obarzanek, 1997)。

食物是钠的主要来源。建议的最大每日摄入量为 2400mg (Krauss et al., 1996)，假设一天消耗 2L 饮用水（一般浓度为 20mg/L)，则饮用水只是占了整个摄入量的 2%。成年人平均日摄入量为 10000mg/d (National Academy of Sciences Food and Natrition Board, 1980)。对于那些禁止进食盐类的人，日摄入量可以低达 500mg/d (American Heart Association, 1969)。美国心脏协会推荐饮用水中钠浓度不要超过 20mg/L，因为维持日摄入量少于 500mg/d 是很困难的 (National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee, 1977)。这一水平也被美国环保局采纳为指导，但是最高污染水平目标 (MCLG) 并没有被提出来 (U. S. Environmental Protection Agency, 1985a)。

2.5.19　硫酸盐

硫酸盐是一种天然的阴离子。饮用水中的高浓度的硫酸盐会引起短时间的腹泻 (U. S. Environmental Protection Agency, 1990b)。一个针对成年人的研究发现高于 1000mg/L 会引起轻度腹泻，而对于婴儿来说只要高于 600mg/L 就会产生反应。急性的腹泻会引起脱水，特别是婴儿和儿童。生活在饮用水中硫酸盐含量较高的地区的成年人，则会因为适应而不会显示出腹泻的病症。

美国环保局曾建议以 400mg/L 的浓度作为指导以保护婴儿，但仍在审查 (U. S. Environmental Protection Agency, 1992c)。目前的次要最高污染水平 (SMCL) 为 250mg/L，以保证没有味道。美国军人（每天饮水 5L) 的标准则为 300mg/L。

2.5.20　锌

锌常常会在水源水中出现，并会因为电镀的金属管腐蚀而泄漏进入处理完毕的水。

成年男性每天需要锌 15mg，女性则需要 12mg（国家研究委员会，1989)。饮用水一般只占到这一需要的 1% ~ 10%。长期饮用锌浓度约为 40mg/L 的水会引起肌肉萎缩、疼痛、易怒、恶心等 (Cantilli, Abernathy, Donohue, 1994; Greger, 1994)。过量的锌还会影响其他微量金属，如铜和铁的吸收。

美国环保局建立了次要最高污染水平 (SMCL)，5mg/L，以保证没有味道 (U. S. Environmental Protection Agency, 1979)。锌还是从 1986 年 SDWA 修正案受监控的 83 个污染物中剔除的 7 个指标之一，因为数据表明饮用水中的锌不会对公众健康产生风险 (U. S. Environmental Protection Agency, 1988b)。

2.6　有机组分

水中有机组分有 3 种来源：(1) 有机物的自然分解，(2) 家务活动，(3) 水处理和传输过程发生的反应。处理工艺添加的药剂会带来少量的有机污染，如高聚化合物单体。第一种来源最主要，由植物和藻类分解产生的腐蚀酸、微生物和它们的分解产物、高分子脂肪酸、芳香烃。这些有机物通常是良性的，尽管有些是有害的组分如发臭味的代谢产物。一些高分子脂肪酸和芳香烃可能会对健康有副作用。而且，腐蚀质是消毒过程中三卤甲烷 (THMs) 和其他有机卤代氧化产物的前驱物（反应物)。

由于生活和经济活动，废水、农业径流、城市径流和污染土壤浸出液中产生了合成有机污染物 (SOCs, synthetic organic chemicals)。供水系统中确认的具有健康副作用的大部分有机污染物都属于此类，包括：农药（如阿特拉津、涕灭威)，溶剂和金属脱脂剂（如三氯苯、四氯乙烯、三氯乙烯和三氯乙烷)，及以前广泛应用的一族化合物——多氯联苯。

消毒过程中生成的有机污染物包括消毒副产物如三卤甲烷（如氯仿）和卤乙酸（如二氯乙酸、三氯乙酸)。其他化合物如丙烯酰胺、表氯醇等是混凝剂组分（如聚丙烯酰胺）可以在处理过程中被滤

Jun　Bing

掉。在出厂水传输过程中，一些管网、涂层、衬层和结合剂中的不良化合物如芳香烃（PAHs）、表氯醇和溶剂会渗入水中。1986 年对联邦安全饮用水法案的修订，已经将易挥发性有机物（volatile organic chemicals，VOCs）从第二法案（Phase 2）和随后其他法规定义的“合成有机物”中区分出来。然而，--些合成有机物同时也是易挥发性有机物（如乙苯、苯乙烯、甲苯、二甲苯和烟熏农药）。合成有机物中大部分为农药，但是也包括多环芳香烃、多氯联苯和两种水处理聚合体。

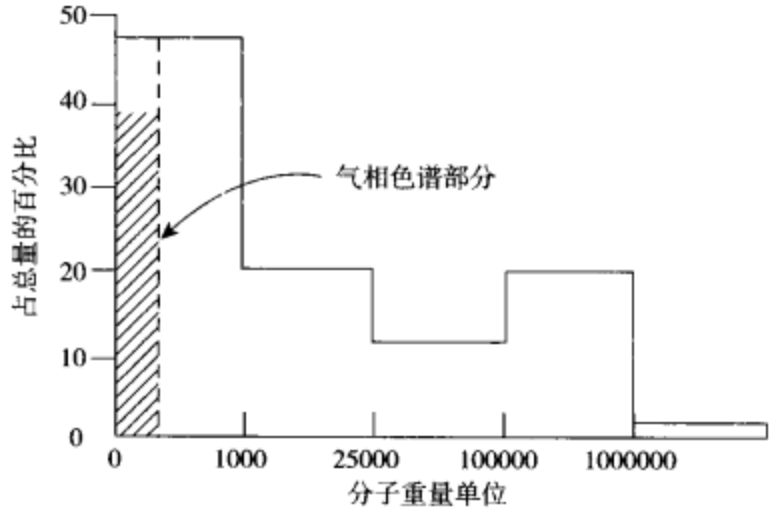


图 2.2　密西西比河中有机物大小的分布

（来源：*Water Treatment Principles and Design*，James M. Montgomery Consulting Engineers，Inc.，Copyright © 1984 John Wiley & Sons，Inc. Reprinted Permission of John Wiley & Sons，Inc.；after C. Anderson and W. J. Weber，“The Removal of Organic Matter from Water Supplies by Ion change”，Report for Office of Water Research and Technology，Washington，D. C. 1977.）

图 2.2 中显示了地表水中自然生成的主要有机物，显示了密西西比河中有机物的分配。自然生成的高分子量的组分大概占了 80%，而人为产生一般分子量小于 400g/m 的有机物则占了大概 15%（阴影部分）。自然生成的有机物浓度一般是 mg/L 数量级，而人类制造的有机物浓度一般是 μg/L 或 ng/L 的数量级。

存在有机组分的复合测量方法。水中全部有机物质的含量用总有机碳（TOC）来衡量。总有机碳这个指标对地表水非常重要，因为它将氯化产生的消毒副产物联系起来了。卤代有机物用总有机卤素（TOX）来表征。大量的已知或潜在对人体健康有危害的有机物是卤代有机物，因此 TOX 这个指标很有意义。与对每一种化合物单独测量相比，这两种测量方法技术上更简便而且经济上价格更低廉。这两个指标常用于比较供水水质、确认污染源及配合其他更特殊的分析手段。TOC 测定方法非常简便，因此美国水源水和出厂水水质都可以基于 TOC 值进行比较。图 2.3 是一些天然水中的 TOC 值。

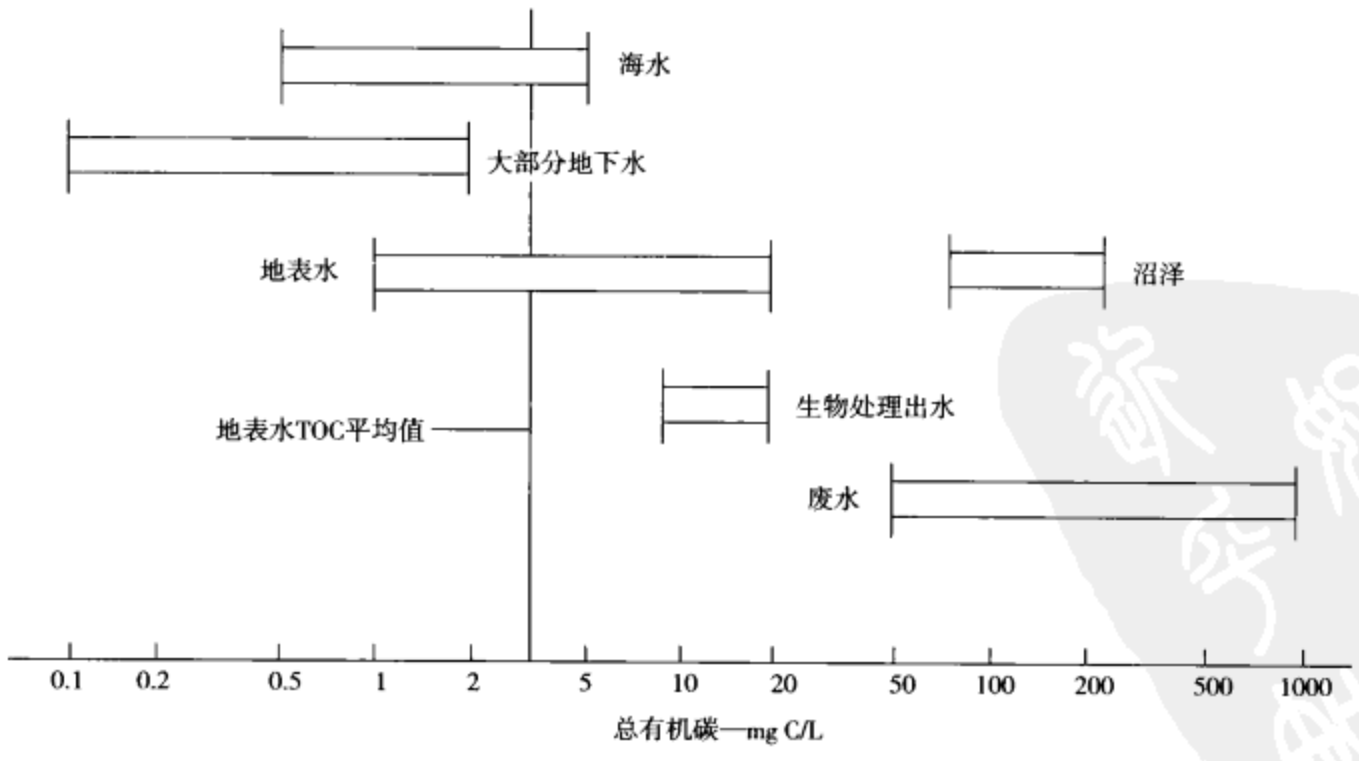


图 2.3　一系列天然水体中 TOC 的报道值

（来源：M. C. Kavanauga，Coagulation for Improved Removal of Trihalomethane Precursors，*Journal AWWA*，vol. 70，no. 11 Nov. 1978. p. 613.）

Jun　Bing

饮用水处理中受人关注的有机组分对健康的影响作用，将根据化学性质的不同，随后进行总结。表 2.4 是一些关于有机物的饮用水法规和健康公告。

20 世纪 90 年代发展起来的对健康问题的一个新的关注领域是由大量有机物引起的内分泌干扰。特别地，这些化学物质通过干扰甲状腺和类固醇激素的作用而对野生动物的发育和生殖造成干扰，也可能会对人类有影响（Colburn，vom Saal，and Soto，1993；Porterfield，1993；Toppari etal，1996）。受关注的内分泌干扰物包括某些农药，某些二氧（杂）芑和多氯联苯、及壬基酚化合物（用于塑料和洗涤剂中）（Soto et al，1995）。

2.6.1　挥发性有机物质

挥发性有机物质是指具有典型的蒸发能力（或者蒸汽压）的物质，当这些物质溶于水时也适用。一般来讲，无论是纯物质还是水溶液，一个化学物质的挥发性随着离子极性的增加而减小。饮用水中的挥发性有机物主要有三大类。第一类包括石油产品中的化合物，特别是如苯、甲苯和二甲苯的芳香化合物。燃料油和汽油桶的泄漏是典型的污染来源。第二类是用于溶剂和洗涤剂的卤代挥发性有机物，它们的前体物用于化粪池的清洗剂，常常引起自流井的污染。第三类挥发性有机物包括一些氯化消毒副产物，尤其是三卤甲烷。由于工业污染，地下水中也发现了一些三卤甲烷。

由于具有挥发性，因此可以用汽提法去除水中的挥发性有机物。一般地，挥发性与亨利定律系数直接相关（见第 5 章）除非这种物质溶于水，如甲基叔丁基醚。根据经验，亨利系数大于 1atm 的化学物质在室温下可以用填料塔通风（吹脱）法去除（U. S Environmental Protection Agency，1989c），这也可以用作挥发性有机物的定义。然而基于相同的理论，在家里挥发性有机物同样很容易从热水中挥发出来而通过呼吸被吸入。由于淋浴和浴缸水中有机物的挥发，浴室空气是接触挥发性有机物的主要途径（McKone，1987；Jo et al.，1990a，b；Maxwell et al.，1991）。此外，挥发性有机物是亲脂性的，因此在浴缸水中也会发生皮肤吸收（通过皮肤）。[因为挥发性有机物的离子极性小，因此可以很容易地穿透细胞的基本组成部分脂肪膜]。皮肤和呼吸加起来摄入的挥发性有机物的量与进食摄入的量差不多或更多。由计算显示，二者加起来的吸入量是进食摄入量的 5～10 倍（McKone，1987）。

由于具有亲脂性，挥发性有机物可以以高浓度水平进入大脑，引起可逆性麻醉包括眩晕、恶心及心脏抑郁。常年高剂量接触挥发性有机物会引发脑损伤，中度剂量暴露会改变或损害肾脏和肝脏功能。接触高浓度蒸汽会刺激眼睛、鼻和喉咙。

苯　苯在石油精炼、煤焦油蒸馏、煤炭加工和煤炭焦化过程中产生。同时也被广泛用作化学中间体。美国的汽油中苯的体积含量是 0.5%～5%，尽管现在含量有所降低。

已表明，长期职业性接触苯对造血系统有毒害作用。影响包括血液成分的减少（贫血、血小板减少症或白细胞减少症）和白血病。苯被认为是人体致癌物。根据职业病暴露研究的归纳，饮用水中 10μg/L 的苯浓度的生命过量致癌风险是 1/100000（U. S Environmental Protection Agency，1985b）。对于暴露动物的研究，也观察到了苯的致癌性（实性肿瘤增加和白血病）（U. S Environmental Protection Agency，1985b）。在人体和试验动物的研究中，也发现了染色体数量改变和染色体损伤。一项致畸性研究表明略低于致死剂量的苯浓度有致畸阳性结果（Agency for Toxic Substances and Disease Registry，1993a）。

四氯化碳　四氯化碳主要用于制造氯氟甲烷，也被用作谷类植物熏剂、灭火器中的溶剂和清洁剂（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1977）。在工业区附近具有水井的小区供水系统中发现过四氯化碳。

低浓度长期接触四氯化碳的健康影响数据很少，但肝脏损伤是已知的对鼠和人体的急性毒性作用。细菌、哺乳动物细胞的致突变性和遗传毒性试验，及活鼠短期接触试验结果大部分是阴性的。生物致癌性试验表明四氯化碳会引起小鼠、田鼠和仓鼠的肝脏癌变。还没有发现四氯化碳的致畸作用（Agency for Toxic Substances and Disease Registry，1994a）。

Jun　Bing

二氯苯（邻、间、对）　二氯苯被用作溶剂，邻二氯苯主要被用作生产有机物、农药、染料和工业废水处理工艺中的除臭剂，而水溶性的对二氯苯被大量用作杀虫剂、厕所除臭剂和防酶剂。在一些州，哺乳母亲的乳汁里发现了二氯苯（U. S Environmental Protection Agency，1985b）。

邻、对二氯苯主要对血液、肺、肾和肝有毒性作用。尽管一些短期试验表明间二氯苯具有相似的毒性，而且用于邻二氯苯的短期评价方法同样适用于间二氯苯，但还没有间二氯苯的相似数据。在细菌试验中发现，邻二氯苯具有一些致突变作用而对二氯苯则没有。尽管没有证据显示邻二氯苯具有致癌性，但对二氯苯的 NTP 管饲试验表明相关处理会增加雄鼠的肾小管腺癌和雄鼠及雌鼠的肝细胞性腺癌。在雄鼠身上还发现了通常很少见的肝胚细胞瘤。在以前的一项长期吸入试验中，没有发现二氯苯具有处理相关的致癌作用。（U. S Environmental Protection Agency，1987a，b）。

1,2－二氯乙烷（二氯乙烷）　1,2－二氯乙烷曾经或目前被用于制造氯乙烯、汽油除铅剂、杀虫剂、瓷漆和清漆去除剂的成分、金属脱油剂、肥皂和洗涤剂、湿润剂、矿石浮选剂中。具有环境持久性，溶水性中等。

人体对高浓度蒸汽的长期接触会导致肝、肾和肾上腺损伤。试验动物对高浓度蒸汽显示了相同反应，然而长期低剂量接触会导致肝、肾变化。大多数细菌和哺乳动物试验表明 1,2－二氯乙烷具有制突变性和遗传毒性，试验田鼠和小白鼠的管饲法给药试验导致了胃、乳腺和肺部的癌变。还没有发现 1,2－二氯乙烷对试验哺乳动物具有致畸作用（Agency for Toxic Substances and Disease Registry，1994c）。

1,1－二氯乙烯（乙烯叉二氯）　1,1－二氯乙烯主要用作合成食品包装膜共聚物的中间体、黏合剂和涂层材料。由 1,1,1－三氯甲烷水解生成。水溶性适中。

目前还没有 1,1－二氯乙烯的人体健康作用的研究，但是对试验动物的肝脏会有长期影响。因具有酶活化作用，1,1－二氯乙烯在遗传变异试验和大部分体外哺乳动物试验中表现出了致突变性（Agency for Toxic Substances and Disease Registry，1994b；U. S Environmental Protection Agency，1998f）。其致癌性试验结果还不明确。小鼠和田鼠的一个吸入试验结果显示 1,1－二氯乙烯会使田鼠产生恶性肾肿瘤，使小鼠产生恶性乳腺肿瘤和白血病。尽管其他摄入和饲养试验结果显示除了乳腺肿瘤外是阴性的，但设计的试验方法一般都不是最优的致癌性条件（Agency for Toxic Substances and Disease Registry，1994b）。

1,2－二氯乙烯　1,2－二氯乙烯存在顺反异构体。二者单独或联合用作溶剂和化学中间体。溶解性适中。

对于反式 1,2－二氯乙烯，小鼠饲养试验显示雄鼠的无可见不良作用剂量水平为 17mg/kg·d（U. S Environmental Protection Agency，1989c）。其毒性作用很小，包括血清酶增加、毒性指示和雌性胸腺重量的减小。高剂量暴露试验显示了肝脏和肾脏毒性（U. S Environmental Protection Agency，1985a）。反式 1,2－二氯乙烯没被发现具有基因毒性和致突变作用，而顺式 1,2－二氯乙烯在一些试验中有阳性结果。没有致畸性和致癌性数据。

乙苯　乙苯用做溶剂和苯乙烯合成原料，同时也是许多汽油和燃油组分中的一种。微溶于水。

乙苯易被吸收并在脂肪组织中积累。急性暴露试验显示乙苯毒性并不是很强。亚急性和慢性试验表明乙苯会引起肝和肾病变。乙苯不是致突变物。最近有研究表明，乙苯会引起小鼠的肾和睾丸癌，田鼠的肺和肝癌（Chan et al.，1998）。

二氯甲烷（甲叉二氯）　二氯甲烷广泛应用于除漆剂、氨基甲酸乙脂泡沫、农药和其他化学产品的合成，去油剂，清洁剂，喷雾剂和灭火器。二氯甲烷以 1∶50 的比率溶于水，在厌氧土壤中可持久存在。

一项研究，通过观察接触二氯甲烷的工人，没有发现其与癌变的关系（Agency for Toxic Substances and Disease Registry，1993c）。饮用含有 0.13ng/L 二氯甲烷的饮用水的小鼠没有表现出不良影响。二氯甲烷对细菌具有致突变性，而对于哺乳动物细胞则没有致突变性。已有致癌性混合试验研究，但是两项试验表明了肝肿瘤的增加，其中之一是含有二氯甲烷的饮用水（U. S Environmental Protection Agency，

Jun　Bing

1990b)。一项摄入研究表明二氯甲烷会引发良性乳腺肿瘤的增加和多种癌症发病率的全面增加。没有发现其致畸作用（Agency for Toxic Substances and Disease Registry，1993c)。

甲基叔丁基醚（MTBE）　自从 20 世纪 80 年代中期甲基叔丁基醚被用于汽油混合物中替代芳香化合物的抗震剂和减少一氧化碳排放的充氧剂以来，因为汽油站地下储存桶的泄漏，地下水中甲基叔丁基醚的含量逐渐增加。微溶于水。其出现常常是羽状卷流泄漏面的标志。

在非致癌性方面，甲基叔丁基醚口服毒性较低，但在汽油站和汽车中，出现过气管和眼睛刺激症状。甲基叔丁基醚水中浓度为 20 ~ 40μg/L 时，会产生明显的气味（U. S Environmental Protection Agency，1997a)。尽管甲基叔丁基醚无致突变性和遗传毒性，但是吸入高剂量（8000ppm）或摄入高剂量（1000mg/kg）会使啮齿动物产生淋巴瘤、白血病及肝、肾腺和睾丸癌（Burleigh-Flayer et al.，1992；Belpoggi et al.，1995)。

以上癌症和人体健康之间的关联性仍不明确，但是证据权法表明 MTBE 是一种动物致癌物，而且基于臭味标准的 20μg/LMTBE 浓度会带来 40000 ~ 550000 倍的癌症终点暴露限值（U. S Environmental Protection Agency，1997a)。

四氯乙烯（全氯乙烯，PCE）　四氯乙烯用做纺织品加工中的溶剂、金属除油剂和干洗剂及合成碳氟化合物的前体物。PCE 也用于化粪池清洁剂。微溶于水。自流井中 PCE 污染水平已高达 ppm 数量级。

试验动物亚致死剂量 PCE 没有引起器官损伤，长期饲养试验表明 PCE 只导致肝重量的增加，伴随一些形态学的改变。有限的数据表明 PCE 对小鼠或田鼠没有致畸作用（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1983)。

已有一些四氯乙烯的致癌性试验（U. S Environmental Protection Agency，1987a；U. S Environmental Protection Agency，1991e)。1997 年的一项研究表明 PCE 会使小鼠产生肝细胞癌症，而对田鼠则无此作用，然而其他早期试验没能证明 PCE 的致癌作用。一项比较近期的 NTP 试验表明，PCE 会导致白血病和一种罕见的肾癌患病风险增加。一些试验表明四氯乙烯具有致突变性。根据已有数据，PCE 被归类为 B2 类型的致癌物，尽管目前 EPA 正在对此进行修正。最近，根据近期职业病和饮用水流行病研究，国际癌症研究组织（1996）将 PCE 归类为可能人体致癌物。

甲苯　甲苯是无铅汽油中芳香组分的一种，也是生成苯和其他化学物质的起始物质，也用于涂料、涂层、橡胶、黏合剂和树脂的溶剂。水溶性适中。

甲苯大部分的人体健康数据都来源于吸入试验，但是一项 13 个星期的 NTP 试验表明，甲苯会使小鼠肝脏重量增加而使肝脏发生损伤。致突变性试验结果是阴性的。吸入和饲养致癌性试验结果都是阴性的。

1,1,1 - 三氯乙烷（甲基氯仿）　1,1,1 - 三氯乙烷广泛用作黏合剂、涂层和排水系统中的工业纯化剂和除油剂，及气溶胶溶剂（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1980b)。其水溶性为 4.4g/L，美国全国社区供水系统饮用水调查中，1,1,1 - 三氯乙烷的浓度高达千万分之几的水平（U. S Environmental Protection Agency，1995b)。

长期饲养研究表明，1,1,1 - 三氯乙烷会使小鼠体重减少、存活的小鼠和田鼠数量减少，但是没发现病理学病变。微生物致突变性研究中既有阳性结果也有阴性结果。一项 NCI 微生物致癌性试验表明，1,1,1 - 三氯乙烷使小鼠肝癌患病风险增加，但是再评价结果显示其只具有最低致癌性。在目前有限的研究中，没有发现 1,1,1 - 三氯乙烷的致畸作用（Agency for Toxic Substances and Disease Registry，1995)。

NAS 研究发现 TCA 是常用的毒性最小的烷基卤代烃之一（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1983)。

三氯乙烯（TCE）　三氯乙烯主要用于金属除油剂和纺织品加工，也用于干洗溶剂、有机合成、冷却剂和熏杀剂。三氯乙烯微溶于水，但在一些自流井中浓度达到几个 ppm 数量级。

Jun Bing PDG

一些长期暴露试验显示三氯乙烯对小鼠和田鼠没有或有极小的肝损伤。有限的致畸试验显示了阴性结果（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1983）。致突变性试验则获得了混合结果。6 项致癌性试验中的两个都表明三氯甲烷会使雄鼠和雌鼠肝脏肿瘤发病风险增加。其他几项研究则是有缺陷的。基于足够的动物致癌案例和不足的人体致癌案例，EPA 把三氯乙烯归类为可能人体致癌物（B2 类）（U. S Environmental Protection Agency，1987a），尽管 EPA 现在正在修改此分类。最近，根据近期职业病和饮用水流行病研究，国际癌症研究组织（1996）将三氯乙烯归类为可能人体致癌物。

氯乙烯（一氯乙烯）　氯乙烯用于生产建筑工业用的 PVC 树脂。在 1974 年氯乙烯已被禁用于推进剂和烟雾剂。氯乙烯微溶于水。

氯乙烯已被证明对人体有致癌性。职业性吸入接触会导致通常非常罕见的肝血管肉瘤病，也可能引起肺癌、脑癌、白血病和淋巴瘤。氯乙烯造成的肝脏损伤也是很常见的。小鼠、田鼠、仓鼠的长期试验，无论是吸入接触还是管饲法，都会引起血管肉瘤和一些癌症和腺癌，而且都表现出剂量 - 反应关系。氯乙烯是致突变物，在大部分微生物和哺乳动物细胞试验中表现出了阳性结果。而且，在工业工人身上发现了染色体畸变数的增加（Agency for Toxic Substances and Disease Registry，1993c）。

小鼠和兔的氯乙烯致畸性试验结果为阴性，但对人类的致畸性影响的数据不够充分（Agency for Toxic Substances and Disease Registry，1993c）。氯乙烯职业性接触会导致睾丸素水平降低和性功能衰弱。

二甲苯　二甲苯有邻、间、对三种异构体。在美国环保局（U. S Environmental Protection Agency）的健康影响评价中，对这三种异构体不做区分。二甲苯是航空燃料和无铅汽油中芳香组分的一种，也用作溶剂及合成许多有机物质、药物、维他命的原料。二甲苯微溶于水。

二甲苯最重要的慢性毒性作用是引起肾脏和肝脏损伤（U. S Environmental Protection Agency，1989c；U. S Environmental Protection Agency，1991e）。NTP 进行的长期致癌性试验结果表明，无论对雄性还是雌性，二甲苯都没有引起小鼠和田鼠肿瘤发病率的增加。

2.6.2　农药

农药包括一些列范围广泛的化合物，主要有：杀虫剂、除草剂和杀真菌剂。不同类别的农药按化学族分类。同一化学族里的化合物会导致相关的健康影响作用，这将在下面讨论。

农药在水中溶解度变化范围较大。许多农药紧密地联系在土壤颗粒物的有机物质上，然后缓慢的进入地表水和地下水。许多农药都是氯代化合物，增加了其在农业用途中的持久性，同时增加了其在整个环境中的持久性。从浅层地下含水层流出的井水很容易被农药污染，但水溶性更强的农药则还可以污染深井（见第 4 章）。相反，在公共供水系统中很少发现痕量水平以上的水溶性差的有机氯化物。水溶性较差的农药进入地表水之后，易于连接在有机颗粒物质上，形成底泥沉积物或通过水处理厂的过滤工艺去除。

自从与从前的和现有的农场、果园、高尔夫球场、公共设施和通行地铁路临近的井发生泄漏事故后，农药对健康的影响就受到了很大关注。（偶尔的，使用杀白蚁药剂如氯丹的地下居留地，会由于井管壁破裂而导致严重的径水污染）。在 1988 年至 1990 年的全国农药调查中发现（U. S Environmental Protection Agency，1990a；U. S Environmental Protection Agency，1992d），10% 的被调查社区水系统井中有可检出的农药，1% 的被调查井中农药含量超过标准值。州调查显示了相似的结果。而且，经常发现三嗪除草剂的浓度水平比丰水期河流和水库最大污染物浓度（MCLs）还要高。然而，对于绝大多数人来说，食物是比饮用水更主要的摄取农药的来源（MacIntosh et al.，1996）。

1970 ~ 1980 年之间对农药的禁用和严格限用使环境中一些农药的浓度水平有所降低（U. S Environmental Protection Agency，1994g；），包括：除草剂 2,4,5 - TP（2,4,5 - 涕丙酸）；烟熏灭虫剂，如二溴氯丙烷（DBCP）、1,2 - 二氯丙烷和二溴乙烷（EDB）；及大部分有机氯杀虫剂（氯丹、DDT、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、林丹和毒杀芬）。在全国农药调查中，540 个井中有 3 个检出了烟熏剂（以 DBCP 为检测目标），而且直到现在仍能检出。过去 20 年对有机氯化物的大部分调查和监测显示，很少有机氯化

Jun　Bing

物被检出（U. S Environmental Protection Agency，1985a；Parsons and Witt，1988；U. S Environmental Protection Agency，1988d；U. S Environmental Protection Agency，1989c；U. S Environmental Protection Agency，1990a；U. S Environmental Protection Agency，1992d）。

农药对健康的影响与化学性质非常相关。农药引起的健康问题可以粗略的分为以下两种：高浓度接触急性中毒和低浓度长期接触（Hodgson and Levi，1996）。前者包括肝脏和肾脏损伤；对神经、免疫和生殖系统的主要干扰；先天缺陷和癌症风险。低浓度长期接触带来的问题主要有：先天缺陷、癌症风险和对神经、免疫系统的轻微干扰。对神经系统较轻的的影响经常表现为眩晕、恶心和疲劳等非特异性症状。也会有腹泻症状。重要的是，接触混合农药对健康的影响作用仍不清楚。

癌变风险和先天缺陷风险的估计都大部分来自对试验动物的研究。然而，流行病学研究却发现农民中软组织肉瘤（STS）和淋巴癌患病率增加（reviewed by Dich et al.，1997）。越来越多的证据表明，氯苯酚除草剂如 2,4 - D，与软组织肉瘤（STS）和淋巴癌患病率的增加有关。然而，这些除草剂的致癌作用很可能与过去作为一种副产物产生的二氧（杂）芑有关（Kogevinas et al.，1997）。有机氯杀虫剂与软组织肉瘤（STS）、非霍奇金淋巴瘤和白血病有关。有机磷酸酯杀虫剂与非霍奇金淋巴瘤和白血病发病率的增加有关。儿童癌症也被认为与接触农药有关，尤其是怀孕期和哺乳期的亲代接触（Hoar Zahm and Ward，1998）。对农药影响生殖系统的流行病学研究，包括对先天缺陷的影响，可参见 Sever 等人的综述（Sever et al.，1997）。其中大部分研究表明，母亲对农药的接触与生育的结局有关。

含氯农药尤其是氯化程度高的农药，在环境中的持久性表现为在动物、鱼和人体脂肪组织中的积累和残留。氯化环戊二烯类杀虫剂在动物脂肪中的积累现象非常显著。尽管 DDT 及相关的 DDD 和 DDE 已经在 1972 被禁用，但是至今在人体中仍有这些物质。最近发现，DDT 及其代谢产物与乳房癌症有关（reviewed by Laden and Hunter，1998）。一些农药会影响雌性内分泌系统（Soto et al.，1995），还可能诱发癌症、降低生育能力。然而，近期的动物试验，并没有发现代表性农药的混合物会对动物生殖造成显著影响（Heindel et al.，1994）。

氨基甲酸酯（如涕灭威、克百威和草氨酰）和有机磷酸酯（如二嗪农）杀虫剂会抑制重要的神经肌肉酶——乙酰胆碱酯酶。昆虫和脊椎动物神经系统具有生物化学相似性，因此这些杀虫剂具有引起敏感个体急性和中度健康问题的巨大潜力。乙酰胆碱酯酶抑制会影响骨骼肌并引起肌无力，也会对控制出汗、肠蠕、唾液分泌、流泪和瞳孔收缩的自主神经系统造成影响。血液中相关的胆碱脂酶的抑制现象可以用来监测农药暴露情况。其他杀虫剂如有机氯的作用模式现在还不是很清楚，但似乎也与神经系统有关，包括高剂量接触时对哺乳动物神经系统的影响。一般说来，公共饮用水中农药的浓度不会对人体健康造成急性危害。自从许多危险杀虫剂被限用或禁用以来，急性中毒危险已有所降低。

被用于控制杂草的除草剂，是由许多化学族物质组成的。在水污染范畴内，重要的除草剂化学族包括：乙酰苯胺，如草不绿和异丙甲草胺；三嗪，如阿特拉津、氰草津、扑灭通和西玛津；氯代苯氧酸，如 2,4 - D 和 Z - [(4 - 氯 - 邻用苯基) 氧] 丙酸。一些除草剂会导致癌症和先天缺陷风险。被禁用的除草剂包括百草枯、杀草快和 2,4,5 - T。

尽管在水中显著浓度水平下，杀真菌剂无显著的健康威胁，但是乙烯基双二硫代氨基甲酸盐类（EBDC）化学族（如代森锰、代森锰锌和代森锌）的分解产物亚乙基硫脲（ETU）却很重要。亚乙基硫脲是水溶性的，而且是一种可能的人体致癌物，尽管它无持久性。20 世纪 80 年代末期，许多 EBDC 杀真菌剂已被限用，但是至今它们仍被广泛使用。

草不绿　草不绿是一种广泛使用的农业除草剂，在地表水和地下水中经常出现。

尽管草不绿的急性口服毒性较低，但是实验室饲养研究表明其长期影响表现为肝细胞毒性、慢性肾炎、溶血性贫血和眼的某些成分的变性退化（U. S Environmental Protection Agency，1985a）。田鼠长期饲养试验表明草不绿会引起肺部肿瘤。小鼠研究表明草不绿会引起胃部、甲状腺和鼻部肿瘤。没有发现草不绿具有致畸作用。对一个工厂 900 多个化学工人的调查研究表明，草不绿会使慢性骨髓性白血病和结

Jun　Bing

肠癌发病率显著升高，尤其是对高剂量接触的人，但是病例数目很小（Leet et al.，1996）。

涕灭威、涕灭威亚砜和涕灭威砜　涕灭威是一种氨基甲酸酯，以习惯用名涕灭威销售，在农业中广泛应用，用于控制昆虫、虱虫和线虫。它极易溶于水，没有持久性。涕灭威亚砜和涕灭威砜是相关形式，也是涕灭威存在于水中的主要形式。

在所有广泛应用的农药中，涕灭威是急性毒性最高的。作为一种氨基甲酸酯，涕灭威通过抑制胆碱脂酶而作用于神经系统（见本节引言部分）。接触涕灭威数小时后出现的症状有：恶心、腹泻、出汗、肌肉无力和瞳孔收缩。饮用含有涕灭威的水，引起的人体和试验动物免疫系统应答的变化情况没有定论（U. S Environmental Protection Agency，1995a）。涕灭威不是致突变物也不是致癌物，而且其对生殖系统影响的数据也很少。

基于对服用农药污染食物的人群和两个小剂量受控接触个体的研究，涕灭威和涕灭威亚砜的生命周期健康建议值是7μg/L。基于对一岁狗饲养试验研究的胆碱脂酶抑制结果并得到人体研究结果的支持，胆碱脂酶的生命周期健康建议值也被定为7μg/L（U. S Environmental Protection Agency，1995a）。由于这些相关物质的神经致毒机制是相同的，因此它们的混合物毒性被认为是加强的。美国环保局（U. S Environmental Protection Agency）正在修改它们的建议 MCL 和 MCLG 值。

阿特拉津　阿特拉津是一种广泛使用的农业除草剂。它微溶于水，但经常在地表水和地下水中检出。

2 年的小鼠饲养/致癌性试验，三项长期的田鼠试验和一项两代小鼠繁殖实验研究，都没有检出阿特拉津对器官的显著损伤，然而，以含有 150ppm 和 1000ppm 阿特拉津的食物喂养的小狗表现出了心脏病变（U. S Environmental Protection Agency，1985a；U. S Environmental Protection Agency，1989c；U. S Environmental Protection Agency，1991e）。根据生殖试验中得出的 NOAEL 值，推算出人体饮用水中相应浓度（DWEL）为0. 2mg/L。田鼠长期管饲和喂养试验研究结果并未发现阿特拉津会引起显著的癌症发病率的增加，然而对一个种属的小鼠喂养试验却表明阿特拉津会导致雌鼠乳腺肿瘤发病率增加（U. S Environmental Protection Agency，1985a；U. S Environmental Protection Agency，1989c；U. S Environmental Protection Agency，1991e）。动物试验显示阿特拉津可能具有致突变性，但微生物试验并没有发现阿特拉津的致突变性（U. S Environmental Protection Agency，1988c）。对试验动物，阿特拉津没有表明有致畸作用。

克百威　由于具有持久性和水溶解性，因此地下水中常含有克百威。

做为一种氨基甲酸酯类农药，如前所述，克百威具有潜在的神经毒性作用。显著的影响是导致头痛和恶心，以及改变自主神经系统从而导致出汗增多、肠蠕动（腹泻）、唾液分泌增多、流泪和瞳孔收缩（U. S Environmental Protection Agency，1989c；U. S Environmental Protection Agency，1991e）。血液中相关的胆碱脂酶的抑制现象可以用来监测暴露情况。克百威还会使试验动物产生睾丸退化。基于目前有限的证据，克百威似乎不是一种致癌物。

氰草津　氰草津是一种三嗪除草剂，在农业中用于控制茅草和宽叶杂草。

氰草津对服用氰草津的试验动物的肾脏和肝脏有影响。一个两年的喂养试验表明，氰草津不会对小白鼠致癌，但会使田鼠甲状腺和肾上腺肿瘤患病率增加。然而，目前正在对后面这部分试验进行重新评估（U. S Environmental Protection Agency，1998f）。关于氰草津致突变性的研究很少，尽管三嗪族的阿特拉津会产生混合的致突变结果。氰草津对兔子和田鼠有致畸作用，尽管可能存在着母体毒性。氰草津还没有最大污染水平（MCL），但最大污染水平目标（MCLG）正在提议中。

敌草索（四氯代对苯二甲酸二甲酯）　这种发芽出土前施用的除草剂，二氯核黄素（DCPA），常常在地表水中被检出，在 1988～1989 年的美国环保局（U. S Environmental Protection Agency）调查中也是地下水中出现频率最高的一种农药（U. S Environmental Protection Agency，1990a）。尽管敌草索化学性质稳定，但可以被土壤细菌代谢分解（半衰期 2～3 周）。

田鼠长期喂养试验结果表明，敌草索会导致肺、肝、肾和甲状腺病变，还会使甲状腺激素水平发生改变（U. S Environmental Protection Agency，1998f）。敌草索无致畸和生殖毒性。致癌数据不是很明确。

Jun　Bing

无敌草索代谢方面的信息。

麦草畏　麦草畏是一种二氯苯甲酸衍生物，用于控制谷地、玉米地和牧场的宽叶杂草，也用于清除非玉米地。麦草畏流动性很强，无持久性，在大多数土壤中的半衰期只有几周。

长期高浓度接触麦草畏会导致田鼠肝肿大。低浓度的麦草畏对狗和田鼠没有明显的毒性，无致突变作用和致癌作用，也没有显著的致畸作用。然而，10mg/kg 的麦草畏会对兔子产生显著的母体和胎儿毒性。没有麦草畏的最大污染水平（MCL）或最大污染水平目标（MCLG）值，但是其生命周期健康建议值是200μg/L，而对于儿童的更长期的建议值是300μg/L（U. S Environmental Protection Agency，1998f）。

2,4 - D　2,4 - 二氯苯氧基乙酸或 2,4 - D 是一种控制宽叶杂草的内吸收除草剂。2,4 - D 目前主要用于平整草坪。2,4 - D 易溶于水（54mg/L），在环境中通过化学和生物两种途径降解。在水中，2,4 - D 的半衰期大约为 1 周，而在土壤中，其半衰期约为 6 周（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1977）。

一项 90d 的喂养试验结果显示，2,4 - D 对田鼠具有血液（减少血色素和红细胞）、肝脏和肾脏毒性，而小白鼠对 2,4 - D 的敏感性则较弱（U. S Environmental Protection Agency，1998f）。2,4 - D 无生殖毒性和致畸作用。大多数微生物试验显示 2,4 - D 无致突变作用，哺乳动物体内试验结果也显示 2,4 - D 无致突变作用。致癌性和致畸作用数据结果并不明确，也没有基于剂量的肿瘤发生数据。已有相当多的流行病学研究，但是结果并不统一（Lilienfeld and Gallo，1989）。

生产 2,4 - D 过程中产生的痕量的二氧（杂）芑和相关化合物可能会增加氯代苯氧型除草剂的毒性。然而，水中尤其是地下水中二氧（杂）芑的浓度一般低于可检出水平。

1,2 - 二氯丙烷　1,2 - 二氯丙烷用途广泛：土壤杀真菌剂、金属除油剂、抗震液体中的铅清除剂和干洗液中一种组分（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1977）。

1,2 - 二氯丙烷会对肝脏产生毒性，导致小叶中心性坏死、肝充血和脂肪肝。1,2 - 二氯丙烷具有致突变性，一项 NTP 管饲法致癌试验研究表明 1,2 - 二氯丙烷会引起雌性田鼠的非肿瘤肝损伤和乳腺癌，但对雄鼠则无此作用。以小白鼠为对象的试验表明，1,2 - 二氯丙烷会使雄性小白鼠产生非肿瘤肝损伤，而雄性和雌性小白鼠都会产生肝细胞腺瘤。以上研究结果表明 1,2 - 二氯丙烷是一种小白鼠致癌物。而对田鼠的试验结果并不明确（U. S Environmental Protection Agency，1995a）。相关的土壤杀真菌剂，1,3 - 二氯丙烷具有相似的健康影响作用。

亚乙基硫脲（ETU）　亚乙基硫脲是乙烯基双二硫代氨基甲酸盐类杀真菌剂（EBDC），如代森锌、代森锰和代森锰锌的分解产物。水溶性适中，可被细菌代谢分解。

接触 ETU 会使小白鼠和田鼠产生肝脏和甲状腺肿瘤，但是其致突变和遗传毒性结果是混合的（reviewed by Dearfield，1994）。ETU 对成年啮齿动物具有甲状腺毒性，对暴露的啮齿动物具有发育毒性。发育中毒包括与甲状腺中毒的有关的智力发育迟钝 CNS。还没有 ETU 的最大污染水平（MCL）和最大污染水平目标值（MCLG），但是 EPA 估算在 30μg/L 的生命暴露水平下，ETU 具有 1/万的癌症发病率（U. S Environmental Protection Agency，1998f）。

2 - 甲 - 4 - 氯（苯氧）丙酸　这种广泛用作草坪除草的氯代苯氧型除草剂具有环境持久性，溶于水。

接触高剂量 2 - 甲 - 4 - 氯（苯氧）丙酸 90d，会使田鼠产生肾肿大，并增加雌鼠的肌氨酸酐水平（U. S Environmental Protection Agency，1998f）。致畸试验结果显示 2 - 甲 - 4 - 氯（苯氧）丙酸会降低胎儿发育并延迟成骨。目前致癌性研究还很少。

异丙甲草胺　异丙甲草胺是一种乙酰苯胺除草剂，在农业中用于控制出土前的杂草。水溶性适中（高达 500mg/L），在某些土壤中具有流动性，没有阳光时具有持久性，而且经常在地表水和地下水中被检出。

高剂量长期接触异丙甲草胺会使田鼠产生肝脏和肾脏肿大，以及雄鼠精囊和睾丸的萎缩。没有发现其生殖毒性和致畸作用。4 项致瘤性试验中的 2 项，发现了异丙甲草胺会导致肝肿瘤发病率的增加，但致突变性试验结果是阴性的（U. S Environmental Protection Agency，1998f）。

Jun　Bing

嗪草酮　嗪草酮是一种农业用三嗪除草剂。因其在水中具有中等的持久性和溶解性，在土壤中则具有高流动性，因此在地表水和地下水中常常发现这种物质。

长期接触嗪草酮会使田鼠产生甲状腺肿大，使小白鼠产生肾和肝肿大，但是对狗没有明显的毒性（U. S Environmental Protection Agency，1998f）。没有发现嗪草酮具有致畸作用，也少有证据显示其具有致突变性和致癌性。

草霉素　草霉素是一种农业用非持久性氨基甲酸酯类杀虫剂和杀线虫剂。在土壤中的溶解性和流动性很强，但可以被细菌降解；在土壤中半衰期为 1 ~5 周，而在河流中半衰期为 1 ~2d。

草霉素，尤其是低浓度时的主要作用是神经毒性。没有发现草霉素会引起器官的组织病理病变，或对发育和生殖产生影响（U. S Environmental Protection Agency，1990b；U. S Environmental Protection Agency，1992c）。它是少数几种被列为非致癌物的农药之一。

毒莠定　地表水和地下水中经常发现这种牧场和路旁杂草除草剂。

长期和亚长期喂养试验表明，毒莠定对啮齿动物和狗最显著的影响是对肝的毒性（U. S Environmental Protection Agency，1990b；U. S Environmental Protection Agency，1992c）。毒莠定也会使一种田鼠产生甲状腺和甲状旁腺肿大及睾丸萎缩。没有发现其显著的致畸作用，致突变性作用没有或很弱。因毒莠定会使田鼠产生良性肝小结，而对小白鼠则无影响，因此其致癌性很难被归类。

扑灭通　在地表水和地下水中经常发现这种三嗪除草剂。

扑灭通的毒性似乎相对较低，但由于发表文章的可信度不高，因此美国环保局（U. S Environmental Protection Agency）正在进行进一步的研究（U. S Environmental Protection Agency，1998f）。鲜有证据表明扑灭通具有器官毒性或致畸作用，也没有其致突变性和致癌性的研究数据。

西玛津　西玛津是一种应用广泛的农业三嗪除草剂。挥发性差，水溶解度低。

西玛津的急性毒性似乎较低。最近已开展几项研究来探究其长期毒性（U. S Environmental Protection Agency，1990b；U. S Environmental Protection Agency，1992c）。一个两年的田鼠喂养试验结果表明，西玛津会引起体重增加的减少和血液参数的减少。一个近期一年的狗喂养试验也发现西玛津会使血液参数减少。在一个三代田鼠试验中，没有发现西玛津对雌鼠生育能力的副作用，也没有发现西玛津具有致畸变作用。致突变试验和遗传毒性试验的结果不统一，但是与相关化学物质如阿特拉津和扑灭津相似，西玛津也会导致剂量相关的乳腺癌。

2,3,7,8 - TCDD（2,3,7,8 - 四氯二苯并二恶英，二氧(杂)芑）　2,3,7,8 - 四氯二苯并二恶英不是特意生产的物质。它是用于生产除草剂（2,4,5 - 三氯苯氧基乙酸和 2,4,5 - 涕丙酸）的 2,4,5 - 三氯苯酚的污染物。氯代酚、氯代苯和多氯联苯醚高温分解时会产生 2,3,7,8 - TCDD。二氧（杂）芑在土壤中流动性差，在水中预计也不会出现二氧（杂）芑，但是二氧（杂）芑可以在鱼脂肪组织中积累。

二氧（杂）芑极易被脂肪组织吸收并在其中积累，而且分解缓慢。其非致癌作用包括：胸腺萎缩、体重减轻和肝脏损伤（U. S Environmental Protection Agency，1990b）。其致突变性试验结果是相互矛盾不统一的。然而二氧（杂）芑是一种有效的人体致癌物。口服二氧（杂）芑会导致肝细胞癌症、甲状腺癌和肾上腺皮层瘤。二氧（杂）芑也会对发育产生影响，如对免疫系统、中枢神经系统和甲状腺产生影响（U. S Environmental Protection Agency，1990b；Birnbaum，1995）。

2.6.3　处理药剂、衬里和涂料中的化学物质

丙烯酰胺　丙烯酰胺通过滤去非聚合单体而生产聚合体和聚丙烯酰胺。聚丙烯酰胺用于提高井中水油回收率，在给水和废水处理中用作絮凝剂和污泥处理药剂，在食品加工和造纸工业中用于土壤调节剂，也由于制造永久性压烫织物。目前还没有丙烯酰胺的监测数据，但是鉴于其具有较强的水溶解度而且在饮用水工业中聚丙烯酰胺的应用，因此水中丙烯酰胺的存在十分可能（U. S Environmental Protection Agency，1985a）。

Jun　Bing

丙烯酰胺的主要毒性是引起周围神经系统疾病（如对手臂和腿的周围神经系统的损伤）。动物亚慢性试验结果表明丙烯酰胺会导致后蹄骨骼肌萎缩、睾丸微缩以及四肢无力。通过皮肤、口服、呼吸途径接触的人体病例报告显示丙烯酰胺对人体具有相似的作用。

近期的研究表明口服丙烯酰胺会对小白鼠和田鼠致癌（U. S Environmental Protection Agency，1991e）。丙烯酰胺会导致乳腺癌、中枢神经系统癌、甲状腺癌和子宫癌。口服丙烯酰胺的小白鼠肺腺癌患病增加。U. S Environmental Protection Agency 计算，当每天消耗 1μg/L 的丙烯酰胺 1L 时，在 95% 的置信度下，生命致癌风险为 1×10^{-4}。尽管丙烯酰胺的致突变性（Ames）试验结果是阴性的，但它是一种有效的基因毒性物质（U. S Environmental Protection Agency，1991e）。

水处理工艺中聚丙烯酰胺作为絮凝剂用量的限制和聚合体中单体丙烯酰胺量的限制，已被采用来代替最大污染水平（MCL）（U. S Environmental Protection Agency，1991e）。

表氯醇（ECH）　表氯醇是一种卤代烷基环氧化物。表氯醇是制造絮凝剂和环氧、含苯氧基树脂的原料，也是树脂、橡胶、纤维素和漆的溶剂。絮凝剂用于食品准备和饮用水处理，漆用作水箱和管道内壁的涂层。表氯醇易溶于水（6.6×10^4mg/L），具有明确的化学特征。嗅阈值是 0.5 ~ 1.0mg/L，而口刺激阈值是 100μg/L（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1977）。

表氯醇可被快速吸收。通过呼吸途径的职业过量接触会导致长期的肝脏损伤（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1980b）。长期接触表氯醇的试验动物表现出肺气肿、支气管肺炎、肾小管肿大、心脏内出血和脑损伤（U. S Environmental Protection Agency，1985a）。表氯醇或其代谢产物 α - 氯乙醇，会导致试验动物可逆或不可逆性不育（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1980b）。没有研究发现表氯醇具有致畸作用（U. S Environmental Protection Agency，1991e）。

表氯醇被认为是一种有效的致突变物，已经对一些原核系统和真核细胞产生了阳性结果。表氯醇也会通过口服和呼吸途径致癌。口服表氯醇的田鼠表现出剂量相关的前胃肿瘤的增加（U. S Environmental Protection Agency，1991e）。

絮凝剂聚合体中表氯醇量的限制以及饮用水处理工艺中聚合体使用量的限制，已被采用来代替最大污染水平（MCL）（U. S Environmental Protection Agency，1991e）。

多核芳烃（PAHs）　多核（或多环）芳烃是由取代和未取代的多环和杂环芳香环组成的多种化合物。PAHs 是氧气不足时，有机物不完全燃烧时产生的产物。

α - 苯并芘是研究最充分的一种多环芳烃，因为它广泛存在而且已知对试验动物具有致癌性。α - 苯并芘在自然形成的碳氢化合物高温分解时产生，是煤炭、煤焦油、石油、燃料燃烧产物和香烟烟气中的组分（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1982）。

PAHs 极难溶于水（如 α - 苯并芘的溶解度仅为 10ng/L）。据报道，地表水中 PAHs 总浓度范围为 0.14 ~ 2.5μg/L。因为大部分 PAHs 都与颗粒物有关，因此水处理工艺可以将水中 PAHs 浓度降低到报道的 0.003 ~ 0.14μg/L 的范围（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1982）。PAHs 可以从配水管网的焦油和沥青衬里中泄漏出来。

研究表明，PAHs 使暴露工人患肺癌的死亡率增加。慢性和亚慢性剂量的 PAHs 会对试验动物产生系统毒性，表现为身体生长抑制和造血、淋巴系统恶化。PAHs 主要影响具有增殖细胞的器官，如肠上皮、骨髓、淋巴器官以及睾丸。这些器官的致毒机理可以解释为 PAHs 连接到了 DNA 上。致癌性的 PAHs 会抑制免疫系统，而非致癌性的 PAHs 则无此作用。大部分致癌性 PAHs 已经被证明具有致突变性（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1982）。

2.7　消毒剂和消毒副产物

在美国，氯为最主要的消毒剂，已被使用了 90 多年。其他主要的消毒剂还有：二氧化氯、氯胺和

Jun　Bing

臭氧。其他可用作消毒剂的物质有：高锰酸钾、碘、溴、铁酸盐、银、过氧化氢和紫外线（UV）。其中，高锰酸钾和紫外线使用有限，而碘和溴很少使用，其他几种甚至很少被认可（U. S Environmental Protection Agency，1992d）。关于消毒更详尽的讨论请见第 14 章。

对氯及其他消毒剂如臭氧的使用，尽管降低了水源性疾病爆发的风险，但也带来了潜在的问题，这是因为在消毒过程中会形成消毒副产物（Disinfection By-products，DBPs）。目前已确认了很多种消毒副产物。通过试验研究，一些消毒副产物被证明对动物具有致癌作用及其他毒性。

已有流行病学研究，用于评价接触氯化地表水与几种有害后果之间的联系。这几种有害后果是：癌症、心血管疾病以及包括神经性先天缺陷的有害生殖后果。直到 20 世纪 90 年代中期，一些研究才发现接触氯化地表水会使膀胱癌、直肠癌和结肠癌发病率的微小增加，而其他研究则没有发现二者之间的关系。有时这种联系与暴露时间长短和饮水体积大小有关。最近几个设计合理进行得很好的试验结果也显示氯化水会使以上几种疾病的患病风险小幅增加（Cantor，1997）。对所有数据的总结和综述，美国环保局得出的结论是：由于暴露特性的问题，目前获得的流行病学数据还不足以说明人体癌症与引用氯化水有关（U. S Environmental Protection Agency，1998a）。但一些学者认为，如果与毒理学研究结合起来分析，那么流行病学数据就十分有说服力了，而且可以认为引用氯化水会潜在地增加人体致癌风险（U. S Environmental Protection Agency，1994f）。关于心血管疾病，20 世纪 80 年代中期的动物试验表明，接触氯化水会使试验动物的血脂水平潜在地升高。血脂水平的升高是心血管疾病的一个标志。然而，人体的同步研究表明，与不同硬度的未氯化水相比，氯化水并未引起血脂水平升高。最后，有最近的研究表明，氯化水（有时是三卤甲烷）会使婴儿出生体重降低、早产、子宫内发育迟缓和神经管缺陷（U. S Environmental Protection Agency，1994a；1998b；1998f）。在科学界关于以上研究发现的意义，以及流行病学研究的结果，都存在着相当多的争论。

美国环保局 EPA 在 1998 年颁布了一条适用于有消毒工艺的公共水系统，目的在于减小消毒剂和消毒副产物带来的风险（U. S Environmental Protection Agency，1998h）。在本章，此规定是指“美国环保局第一阶段消毒/消毒副产物法规”（EPA' Stage 1 D/DBP rule）。根据此规定，公共水处理要达到总三卤甲烷（氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和溴仿）、五种卤乙酸（一氯、二氯和三氯乙酸，一溴和二溴乙酸）总浓度、溴酸盐、亚氯酸盐、氯、二氧化氯、水合氯醛和氯胺的最新限值。有沉淀和过滤工艺的系统，被要求在消毒前，根据不同的水质情况，达到一定的总有机碳的去除率。下面在介绍有机 DBPs之前，将先介绍一些消毒剂本身和无机 DBPs 的情况。

2.7.1　消毒剂和无机 DBPs

氯　室温下，氯是一种黄绿色的有毒气体。溶于水后，氯会与水分子结合形成次氯酸，次氯酸又会很快水解为次氯酸根，次氯酸和次氯酸根都是自由氯。氯和次氯酸具有氧化性和水溶性，因此常用于饮用水、污废水、游泳池和其他水库的消毒。次氯酸和次氯酸根生成的相对量取决于水的 pH 值和温度，氯化学的详细讨论请见第 14 章“消毒”部分。配水系统中余氯的维持对于抑制细菌生长和预测配水系统中的水质问题（通过没有余氯来预测）非常重要。

美国环保局第一阶段消毒/消毒副产物法规规定了最大残余消毒剂水平目标（MRDLG），并规定水中自由余氯的最大残余消毒剂水平（MRDL）为 4.0mg/L。MRDLGs 类似于最大污染物水平目标 MCLGs，根据对人体健康没有已知的或可预测的不良影响以及满足足够的安全系数来确定。MRDLGs 仅是基于健康影响和暴露信息的非强制性健康目标，也不反映为控制水源性微生物污染而投加化学药剂带来的益处。MRDLs 与 MCLs 类似，是强制性标准，肯定向水中连续投加消毒剂的作用以及确定突发情况如配水系统爆管的位置的作用。象 MCLs 一样，EPA 规定的 MRDLs 与 MRDLGs 非常接近（U. S Environmental Protection Agency，1994f；1997c；1998h）。

Jun　Bing

没有证据表明氯具有生殖或发育毒性。在一项研究中，给啮齿动物喂食含有氯和次氯酸盐的蒸馏水

（浓度高达 275mg/L），在两年的研究期间，没有观察到氯对啮齿动物系统的影响（U. S Environmental Protection Agency，1994c；1997c）。有研究表明，氯化水对细菌和哺乳动物细胞有致突变性。由于氯易发生反应，当能与其反应而且又有致突变性的物质存在时，那么对氯致突变性评价结果的准确性就不高了。氯对啮齿动物致癌性试验结果是阴性的。

氯胺　对含有氨的水进行氯化时会形成氯胺。次氯酸与氨反应形成一氯胺（NH_2Cl）、二氯胺（$NHCl_2$）、三氯胺、三氯化氮（NCl_3）及其他次要的副产物。在大多数饮用水中，氯胺的主要物种都是一氯胺。在饮用水中，氯胺被用作消毒剂，来控制水中的臭味、减少氯化消毒副产物的生成以及维持管网终余氯以抑制生物膜的生成。美国环保局第一阶段消毒/消毒副产物法规规定，氯胺的 MRDLG 和 MRDL 是 4.0mg/L，以水中余氯来表示（U. S Environmental Protection Agency，1994f；1997c；1998h）。

氯胺仅对血液透析病人有健康副作用。透析浴中的氯胺会将血红蛋白氧化成高铁血红蛋白并使血红蛋白变性。对健康人体进行的试验表明，饮用水中氯胺含量达到 24mg/L（短期）和 5mg/L（12 周）时对人体没有影响（U. S Environmental Protection Agency，1994a；1997c）。啮齿动物终生试验表明，氯胺的毒性极小，只会引起啮齿动物体重和器官重量的减少，及对肝的一些影响（如重量变化、增大和染色单体形式变化），因啮齿动物不喜欢氯胺的味道，因此消耗水量逐渐减少，氯胺对肝的影响作用似乎与消耗水量减少导致的全身重量改变有关（EPA，1994a；1997c）。一项生殖影响研究和发育影响研究的结果均表明，氯胺没有化学相关的影响生殖和发育的作用（EPA，1994a；1997c）。氯胺的致突变性研究结果仍不明确。

二氧化氯、亚氯酸盐和氯酸盐　在饮用水处理工艺中，二氧化氯用作消毒剂或氯消毒时控制臭味的添加药剂。也用于漂白纸浆、面粉和油，以及皮革清洗和去皮。二氧化氯极不稳定，在水中能迅速分解为亚氯酸盐和氯酸盐（U. S Environmental Protection Agency，1994d）。

使用二氧化氯带来的主要问题是剩余亚氯酸和氯酸盐具有毒性作用。二氧化氯在体内会转化成亚氯酸，因此可以认为二氧化氯的健康影响作用与亚氯酸相同。已有研究对二氧化氯、亚氯酸、氯酸对人体和试验动物的健康影响作用分别作了评估。

二氧化氯（ClO_2）。短期内（5min）内饮用含有 40mg/L ClO_2 250mL 水的志愿者表现出头疼、恶心和近似昏厥症状。在另一项研究中，连续 16d 每第 3d 服用二氧化氯剂量从 0.1～24mg/L 逐渐增加的志愿者，没有表明出疾病症状（U. S Environmental Protection Agency，1994d）。动物的亚慢性和慢性研究表明，二氧化氯会导致红细胞渗透脆性（1mg/（kg·d^{-1}））和甲状腺激素水平降低（14mg/（kg·d^{-1}））（可能是由于改变了碘的代谢）（U. S Environmental Protection Agency，1994d）。生殖和发育试验结果表明，对于交配前或怀孕期间服用含有二氧化氯的水的雌鼠，受精率和单位母体胎儿成活率会降低。研究表明，围产期服用二氧化氯的幼鼠会表明出延迟神经发育症状，这一结论已经被化学品制造商协会近期进行的亚氯酸二代生殖和发育试验证实（chemical manufacturer association，1996；请参考以下的亚氯酸部分）。小白鼠和细菌的致突变试验结果都是阴性的（U. S Environmental Protection Agency，1994d；1997c）。没有口服二氧化氯致癌性试验数据，但是二氧化氯处理后水的浓缩物不会引起小白鼠肺癌发病率的增加，也不会导致小白鼠皮肤和田鼠肝脏的起始活性的增加（U. S Environmental Protection Agency，1994d）。基于化学品制造商协会的部分研究结果，美国环保局第一阶段消毒/消毒副产物法规规定二氧化氯的 MRDLG 和 MRDL 是 0.8mg/L（U. S Environmental Protection Agency，1998h）。

亚氯酸。亚氯酸离子相对较稳定，会缓慢分解成为氯离子。亚氯酸用于就地生产二氧化氯，也用作纸浆、织物和稻草的漂白剂，也用来生产蜡、虫漆和清漆。

在一项 16d 的人体试验中，志愿者每第 3d 服用 1L 含有亚氯酸钠的水，其中亚氯酸钠浓度由 0.01mg/L 逐渐升高到 2.4mg/L，并未发现亚氯酸对人体健康的影响。在另一项试验中，志愿者连续 12 周每天服用含有亚氯酸钠 5mg/L 的水 500mL，也未发现明显的健康影响作用。亚氯酸对试验动物血液系统的不良影响已经被充分证明。一些发育影响试验表明，亚氯酸会使出生到断奶期的幼鼠增长率降低。

Jun　Bing

研究表明，围产期服用亚氯酸［3mg/(kg·d^{-1})］的幼鼠会表明出延迟神经发育症状（U. S Environmental Protection Agency，1994d；1998d，g)。化学品制造商协会近期进行的一项亚氯酸二代生殖和发育试验结果表明，6mg/(kg·d^{-1}）服用剂量的亚氯酸会引起延迟神经发育（U. S Environmental Protection Agency，1998d，g)。亚氯酸小白鼠致突变性试验结果是阴性的。与二氧化氯相似，对于口服亚氯酸的试验动物，没有发现亚氯酸的致肿瘤作用（U. S Environmental Protection Agency，1994d)。美国环保局第一阶段消毒/消毒副产物法规规定亚氯酸的 MRDLG 和 MRDL 是 1.0mg/L（U. S Environmental Protection Agency，1998g)。

氯酸盐。氯酸盐是在非常高或低的 pH 值条件下不能有效地生成或生成二氧化氯时的产物。氯酸盐是一种用于收割时使棉花脱叶的除草剂，也用于皮革去皮以及制造燃料、火柴和炸药，美国环保局第一阶段消毒/消毒副产物法规规定二氧化氯的 MRDLG 和 MRDL 是 0.8mg/L（U. S Environmental Protection Agency，1998g)。

16d 服用量从 0.01mg/L 增加至 2.4mg/L 以及 12 周每天服用 5mg/L 氯酸盐的人体试验，都没有显示出显著的临床病理学症状。因为氯酸盐是一种除草剂，因此有氯酸盐中毒事件报道。大量摄入氯酸盐，会导致人体高铁血红蛋白症、溶血症和肾脏衰竭。最低致死量是 15g（U. S Environmental Protection Agency，1994d)。口服氯酸盐试验表明，氯酸盐会影响血液参数和高铁血红蛋白的形成，但是产生影响的计量要高于次氯酸（在 157～256mg/kg·d^{-1}之间)。一项以非洲绿猴为试验动物的研究表明，服用含有氯酸盐从 25～400mg/L 的饮用水 30～60d，并不会导致红细胞损伤或者氧化应激。还没有氯酸盐致癌性和生殖影响的研究（U. S Environmental Protection Agency，1994d)。因为数据不够充分，美国环保局第一阶段消毒/消毒副产物法规并未规定氯酸盐的 MCLG 值。

溴　溴用于游泳池和冷却塔消毒，但不推荐用于饮用水消毒。在水的自然 pH 值下，溴主要以次溴酸（HOBr）形式存在，而 pH <6 时，会有 Br_2、Br_3、氯化溴以及其他卤化物出现。当水中有氨或其他有机胺存在时，会有溴胺生成。用于制药的溴化物引起的健康问题最受关注（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1980a)。

血液中溴化物含量范围是 1.5～50mg/L。血液中溴化物浓度大约 960mg/L 时会引起镇静作用，与此相对应的维持剂量是 17mg/(kg·d^{-1})。高剂量的溴化物会引起胃肠失调。在试验动物身上都观察到了以上作用。此外，摄入高剂量溴化物的狗表现出甲状腺肿大症状。没有溴化物致突变性、致癌性或致畸性数据（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1980b)。

碘　在水中，碘的形式主要有碘（I_2)、次碘酸（HOI)、碘酸（IO_3）或碘离子（I^-)。不会形成任何水平的碘胺。碘用于饮用水和游泳池消毒。有效消毒要求的残余碘量是 1.0mg/L。碘是合成甲状腺激素的一种基本微量元素。据计算，成年人碘摄入量为 80～150μg/d。摄入碘的主要来源是食物尤其是海生食物，以及含有碘化钾的精盐（在美国）（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1987)。碘是一种刺激物，会刺激肠胃道而有急性毒性。碘致死剂量是 2～3g，尽管急性碘中毒非常罕见。没有碘中毒的慢性数据（Bull and Kopfler，1990)。

臭氧　臭氧是一种强氧化剂。溶水性适中，主要用于以几个 mg/L 的浓度为饮用水消毒。在欧洲有超过 1000 个臭氧消毒系统，美国臭氧消毒系统也在逐渐增加（超过 100 个)。臭氧不稳定，大部分会在臭氧单元中分解，因此水龙头处不会有臭氧残留。臭氧本身无健康风险，人们主要关心其副产物溴酸盐和醛对健康的影响（Bull and Kopfler，1991)。

溴酸盐　溴与碳酸纳反应生成溴酸盐。对含有溴离子的水进行臭氧消毒时也会有溴酸盐生成（U. S Environmental Protection Agency，1994f)。饮用水中溴酸盐浓度的信息很有限。如果所有地表水水厂都应用臭氧预消毒，基于溴离子浓度进行估计，那么全国配水系统中溴酸盐的平均浓度大约是 1～2μg/L，其中大概 90%～95% 的浓度范围是 5～20μg/L（U. S Environmental Protection Agency，1994g)。

连续 15 个月暴露 30mg/(kg·d^{-1}）溴酸盐的田鼠表现出与肾功能衰竭相关的肾小管组织病理学损

Jun　Bing

伤症状，但是这项研究没有得出剂量反应数据，也没能确认其 NOAEL（无不良反应水平）（U. S Environmental Protection Agency，1993，1997c，1998c）。一些研究表明溴酸盐具有致突变性（U. S Environmental Protection Agency，1993，1997c，1998c）。35d 口服溴酸钠的田鼠在最高剂量 26mg/(kg·d^{-1}) 时表现出轻微的睾丸精液密度降低现象（Wolfe and Kaiser，1996）。有研究发现，当溴酸盐剂量低至 60mg/L 时，会引起肾肿瘤增加。当溴酸盐剂量低至 250mg/L 时，会引起甲状腺肿瘤和腹膜间皮瘤（U. S Environmental Protection Agency，1993，1997c，1998c）。EPA 估算与 10^{-4} 的过分癌症风险相对应的饮用水中溴酸盐浓度为 5μg/L，并将溴酸盐归类为可能人体致癌物，其 MCL 为 0.01mg/L（U. S Environmental Protection Agency，1994g）。

2.7.2　有机消毒副产物

由于消毒、去除臭味、色度、减少絮凝剂使用量而使用氧化剂，会产生不良的有机副产物。自 20 世纪 70 年代中期的调查表明，饮用水氯化过程中形成的三卤甲烷和卤乙酸是最经常形成的有机化学物质，而且是水处理中总浓度最高的有机污染物。除了三卤甲烷和卤乙酸，水的氯化消毒还会产生其他一些副产物如卤乙腈、卤代酮、卤代醛、硝基氯仿、氯化氰、MX 和氯酚。研究者已经对形成了何种副产物、形成途径及其对健康的影响有了更好的理解，但是以上副产物只代表了氯化形成的卤代物质的 20% ~60%（U. S Environmental Protection Agency，1995a）。

其他替代氯的消毒剂如氯胺、二氧化氯和臭氧也会与源水中有机物反应而生成有机副产物。这些副产物也氯化形成类似副产物，只是浓度要低一些（U. S Environmental Protection Agency，1994f）。此外，如果氯化水中存在溴离子，还会形成一系列不同溴化和氯化程度的副产物。美国水源水中溴离子水平范围从不可检出到高于 1mg/L（Amy et al.，1993）。

影响氯化消毒副产物浓度的因素有很多，但总有机碳（TOC）水平、UV254（前体物量的替代指标）以及消毒剂类型和浓度是最重要的影响因素。地表水中氯化消毒副产物浓度一般高于地下水中的，这是因为地表水中 TOC 含量一般较高。

下文将介绍饮用水中已发现或被怀疑出现的消毒副产物对健康的影响，以及一些现有的健康影响数据。

三卤甲烷（THMs）　三卤甲烷包括：氯仿、二溴一氯甲烷、一溴二氯甲烷和溴仿。所有的 THMs 都是挥发性的，微溶与水。目前为止，在大部分地表水系统中氯仿都是最主要的 THMs，但水中的溴离子浓度如果较高，则会改变 THMs 的物种分布。基于季度样品的年平均运行数据，现有的总 THMs 的 MCL 是 100μg/L。基于季度样品的年平均运行数据，美国环保局第一阶段消毒/消毒副产物法规规定现有的总 THMs 的 MCL 是 80μg/L。下面将分别介绍每种 THM 的健康影响作用。

氯仿。除了在氯化消毒过程中形成以外，氯仿还用于制冷剂和烟雾推进剂以及谷类薰剂，还常用做黏合剂、农药、脂肪、油、橡胶、生物碱和树脂的溶剂（U. S Environmental Protection Agency，1994f）。

氯仿曾被用作麻醉剂。无论对偶然接触还是长期职业性接触，氯仿都会影响人体肝和肾功能。对于试验动物，氯仿会引起肾、甲状腺、肝脏和血清酶水平的改变。对于接触 15mg/(kg·d^{-1}) 至 290mg/(kg·d^{-1}) 浓度范围的氯仿的哺乳动物，也观察到了上述反应（U. S Environmental Protection Agency，1994e）。氯仿影响发育研究数据表明，高剂量的氯仿会对母体和胎儿产生毒性，并认为氯仿可能具有生殖和发育毒性（U. S Environmental Protection Agency，1994e；1998e）。

一些氯仿基因毒性的研究结果疑似阴性。通过玉米油管饲接触氯仿的小白鼠还产生肝癌，但是通过管饲含氯仿的饮用水的小白鼠则不致癌；玉米油和饮用水两种管饲途径都会使雄性小白鼠产生肾脏肿瘤（U. S Environmental Protection Agency，1994e；1998e）。由国际生命科学协会组织的专家组认为氯仿在高于某一特定范围时才可能是人体致癌物，在低于某一特定值时不可能是 致癌物（International Life Science Insititute，1997）。美国环保局第一阶段消毒/消毒副产物法规规定氯仿的 MCLG 是 0。

Jun　Bing

一溴二氯甲烷（BDCM）。在美国商业生产的 BDCM 很少，用于有机合成的中间体以及实验室药剂（U. S Environmental Protection Agency，1994f）。

对于小白鼠和田鼠，BDCM 会引起肾、肝和血清酶水平的变化，还会造成体重降低。接触 BDCM 浓度范围为 6mg/kg 到 300mg/kg 的啮齿动物，也有以上症状。200mg/（kg · d^{-1}）的 BDCM 会引起啮齿动物母体体重降低及相应的肾脏中度增大。没有证据表明 BDCM 会引起胎儿中毒或外形/内脏畸形。一项研究表明，服用一年平均浓度为 39mg/（kg · d^{-1}）BDCM 的田鼠，会出现精子活性降低的现象（U. S Environmental Protection Agency，1994f，1997c）。

BDCM 的细菌和真菌致突变性试验结果是混合性的，但是 BDCM 对小白鼠具有代谢活性的淋巴瘤细胞具有致突变性。对大部分的哺乳动物细胞都观察到 BDCM 会使姐妹染色单体交换频率增加，总的结果表明 BDCM 具有基因毒性（U. S Environmental Protection Agency，1994c，1997c）。口服含有 BDCM 的玉米油会使雄性小白鼠产生肾肿瘤，雌性小白鼠产生肝肿瘤，使雄性和雌性的田鼠产生肾和大肠肿瘤（U. S Environmental Protection Agency，1994e，1997c）。EPA 估计与 10^{-4}的过量致癌风险相对应的 BDCM 浓度为 60μg/L，并将 BDCM 归类为可能人体致癌物，MCLG 值是 0（U. S Environmental Protection Agency，1998h）。

二溴一氯甲烷（DBCM）。不仅是一种消毒副产物，DBCM 还是生成灭火剂、烟雾推进剂、制冷剂和农药的化学中间体（U. S Environmental Protection Agency，1994f）。

对于小白鼠和田鼠，DBCM 会引起肾、肝和血清酶水平的变化，还会造成体重降低（U. S Environmental Protection Agency，1994e）。剂量分别为玉米油中 40mg/（kg · d^{-1}）和 50mg/（kg · d^{-1}）的DBCM 会引起田鼠和小白鼠肝脏组织病变（U. S Environmental Protection Agency，1994e，1997c）。服用含有 DBCM 的饮用水的小白鼠多代生殖毒性试验结果显示，DBCM 具有母体毒性（体重减轻，肝脏病变）和胎儿毒性（U. S Environmental Protection Agency，1994e）。

100mg/（kg · d^{-1}）玉米油剂量的 DBCM 会引起雄性和雌性小白鼠良性和恶性肝脏肿瘤发病率的显著增加。DBCM 不会使田鼠产生癌症（U. S Environmental Protection Agency，1994e）。一些 BDCM 致突变性试验的结果并不明确（U. S Environmental Protection Agency，1994e）。EPA 将 BDCM 分类为可能人体致癌物，MCLG 为 0.6mg/L（U. S Environmental Protection Agency，1998h）。

溴仿。溴仿的生成量比其他 THM 要少。其商业用途是制药、防火化学品添加剂和基准液体，以及蜡、油脂和油的溶剂（U. S Environmental Protection Agency，1994f）。

对于小白鼠和田鼠，溴仿会引起肾、肝和血清酶水平的变化，还会造成体重降低。浓度范围为50～250mg/kg 的溴仿也会使哺乳动物产生上述症状（U. S Environmental Protection Agency，1994e）。田鼠发育研究表明溴仿没有胎儿毒性或致畸变作用。一项详细的繁殖毒性研究显示溴仿对生育力和生殖没有明显的作用（U. S Environmental Protection Agency，1994e，1997c）。

溴仿的细菌体外基因毒性研究结果是混合的；溴仿会引起人工培养小白鼠淋巴瘤细胞的突变，人体淋巴瘤细胞染色体交换和小白鼠骨髓细胞染色体交换、染色体异常和出现微核（U. S Environmental Protection Agency，1994e）。口服含有溴仿的玉米油会使田鼠结肠和直肠良性和恶性肿瘤发病率增加（U. S Environmental Protection Agency，1994e）。EPA（1998h）估计与 10^{-4}的过量致癌风险相对应的溴仿浓度为 400μg/L，并将溴仿归类为可能人体致癌物，MCLG 值是 0。

卤乙酸　卤乙酸（HAAs）由九种高度溶于水的物质组成，这一大类物质，是含量仅次于 THMs 的第二大类消毒副产物。二氯乙酸和三氯乙酸是最主要的卤乙酸。溴离子含量高的水中，溴化物种如一溴二氯乙酸和一溴一氯乙酸则是更主要的卤乙酸。大部分可获得人体健康影响数据是关于二氯乙酸和三氯乙酸的。然而最近的研究表明一些溴化 HAAs 可能也在关注范围内，需要额外的评估（International Life Science Insititute，1995）。

二氯乙酸（DCA）。二氯乙酸是一种化学中间体，制药添加剂。过去，二氯乙酸试验性地用于治疗人体糖尿病和血胆脂醇过多（U. S Environmental Protection Agency，1994f），也是三氯乙烯的代谢产物。

Jun　Bing

用剂量 43 ~ 57mg/(kg · d^{-1}) 的 DCA 治疗人体 6 ~ 7d，会导致轻微镇静、血浆葡萄糖减少、血浆乳酸盐浓度降低、血浆胆固醇水平降低以及甘油三酸酯水平降低。对两个年轻男子的研究表明，服用 50mg/kg 的 DCA　5 周到 16 周，会显著降低血浆胆固醇和葡萄糖含量，还会引起周围神经系统疾病(U. S Environmental Protection Agency，1994b，1997c，1998a)。服用 270 ~ 5300mg/(kg · d^{-1}) 的 DCA37 周到 52 周的小白鼠，表现出了肝脏损伤的剂量反应关系。另一项小白鼠研究中，剂量为 77mg/(kg · d^{-1}) 或更高的 DCA 会引起小白鼠肝脏重量增加。最低剂量 12.5mg/(kg · d^{-1}) 的 DCA 会对狗的肝脏、睾丸和脑部产生毒性（U. S Environmental Protection Agency，1994b，1997c)。

二氯乙酸似乎具有生殖和发育毒性（U. S Environmental Protection Agency，1994b，1997c，1998a)。剂量低至 50mg/(kg · d^{-1}) 的 DCA 会使接触的雄性田鼠和狗的性器官受损或萎缩。怀孕第 6 天到第 16 天接触 DCA 的田鼠会出现心血管系统畸形（U. S Environmental Protection Agency，1994b，1997c，1998a)。

一些研究表明 DCA 会通过饮用水引起小白鼠和田鼠发生肝脏肿瘤。在一个小白鼠研究中，剂量为 140mg/(kg · d^{-1}) 和 280mg/(kg · d^{-1}) 的 DCA 会导致显著的肿瘤形成。对接触 4、40、295mg/(kg · d^{-1}) 的 DCA 的雄性田鼠，只有最高剂量才会导致肿瘤形成。然而，40mg/(kg · d^{-1}) 的 DCA 会导致肝脏增生，这很有可能会演变成肝脏恶性肿瘤（U. S Environmental Protection Agency，1994b，1997c，1998a)。尽管 DCA 被认为是具有致突变性的，但只有在相对较高的剂量时才会出现致突变影响（U. S Environmental Protection Agency，1994b，1997c，1998a)。EPA（1994f，1998h）将 DCA 归类为可能人体致癌物，MCLG 值是 0。

三氯乙酸（TCA)。TCA 的商业用途是有机合成和制造去疣和死皮的药物，在实验室中，用作沉淀蛋白质和合成药物产品的反应物（U. S Environmental Protection Agency，1994f)。

饮用水中最高剂量为 355mg/(kg · d^{-1}) 的 TCA 会使雄性田鼠脾的重量减轻，肝脏和肾脏重量增加。在另一项研究中，在研究期间通过饮用水接触 TCA 的雄性田鼠没有表现出体重、器官重量的改变，或组织病变（U. S Environmental Protection Agency，1994b，1997c)。

一些研究表明，与 DCA 类似，TCA 也会使田鼠产生发育畸变，尤其是对心血管系统（U. S Environmental Protection Agency，1994b，1997c)。最低试验浓度 330mg/(kg · d^{-1}) 的 TCA 具有致畸变作用(U. S Environmental Protection Agency，1994b，1997c)。

TCA 的致突变性（Ames）试验呈阴性，但是会导致小白鼠骨髓染色体异常和精子畸形，还会引起管饲田鼠和小白鼠单链 DNA 断裂，总之，目前可获得的研究结果表明 TCA 不会通过致突变机制产生作用(U. S Environmental Protection Agency，1994b，1997c)。在两项小白鼠研究中，TCA 都会诱发肝脏肿瘤，二者的暴露时间分别为 52 周和 104 周，但是剂量高达 364mg/(kg · d^{-1}) 时没有发现对雄性小白鼠的致癌作用（U. S Environmental Protection Agency，1994b，1997c)。在 52 周的研究中，对于雄性小白鼠，发现了 TCA 诱发肝肿瘤增加的剂量 - 反应关系。在 104 周的研究中，发现 583mg/(kg · d^{-1}) 的 TCA 会导致雄性和雌性小白鼠肝肿瘤增加，但是 71mg/(kg · d^{-1}) 剂量的 TCA 则无此作用（U. S Environmental Protection Agency，1994b)。EPA（1998h）将 TCA 归类为可能人体致癌物，MCLG 值是0.3mg/L。

卤代乙醛　卤代乙醛包括：氯代乙醛、二氯乙醛和三氯乙醛一水合物（水合氯醛)。溴化乙醛也有可能出现。卤代乙醛的健康影响数据很有限。

氯代乙醛。各种研究表明氯代乙醛对脂类和膜结构有刺激性和腐蚀性。氯代乙醛还会引起肝脏酶活性降低。在一项亚慢性影响研究中，连续 30d 通过腹腔注射方式使田鼠感染 2.2mg/kg 或 45mg/kg 的氯代乙醛，结果小鼠红细胞组分减少白细胞组分增加，而且体重降低，而器官/身体重量比率显著增加。在另一项更长期（12 周）更低剂量（0.4 ~ 3.8mg/kg）的田鼠腹腔注射试验中，也得到了类似结果。在第二个试验中，在两个最高的剂量水平下，还观察到氯代乙醛可能会引起呼吸道恶性坏死（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1987；U. S Environmental Protection Agency，1994b)。所有的氯代乙醛都对细菌具有致突变性，但几项研究没有发现其致癌性（U. S Environmental Protection

Jun　Bing

Agency，1994b）。

二氯乙醛。研究表明二氯乙醛对鼠伤寒沙门氏菌 TA100 具有致突变性，但对其他菌属没有致突变性（U. S Environmental Protection Agency，1994b）。

三氯乙醛（水合氯醛，CH）。水合氯醛是一种人体（包括婴儿）催眠或镇静药物（knockout drops），也用于制造 DDT（U. S Environmental Protection Agency，1994f）。84 个水系统中水合氯醛的平均浓度是 2.1μg/L。

有三项 90d 的小白鼠试验来研究 16mg/（kg·d^{-1}）和 160mg/（kg·d^{-1}）剂量水平的水合氯醛的健康影响作用（U. S Environmental Protection Agency，1994b）。第一项研究显示氯代乙醛没有与处理相关的效应。第二项研究水合氯醛会使雄性小白鼠产生与剂量相关的肝增大和生化微观变化，雌性小白鼠只表现出肝脏生物化学的变化。第三项研究显示水合氯醛对雄性小白鼠无作用，但高剂量会使雌鼠体液免疫功能而不是细胞介导免疫功能降低。一项研究在雌性小白鼠哺乳前 3 周开始感染 205mg/（kg·d^{-1}）剂量的 CH，直到幼鼠 21d 断奶时结束，观察到 CH 会影响幼鼠的发育（削弱被动逃避学习能力）（U. S Environmental Protection Agency，1994b）。水合氯醛具有弱致突变性，但会引起真菌染色体畸变，还会在精子形成时中断染色体重排（U. S Environmental Protection Agency，1994b，1997c）。两个致癌性试验结果表明，205 mg/（kg·d^{-1}）剂量的 CH 会使小白鼠产生肝脏肿瘤（U. S Environmental Protection Agency，1994b）。

EPA 估计与 10^{-4}的过量致癌风险相对应的饮用水中水合氯醛浓度为 40μg/L，并将水合氯醛归类为 C 类可能人体致癌物（U. S Environmental Protection Agency，1994f）。

甲醛　大部分消毒剂都会产生甲醛。臭氧消毒形成的甲醛浓度最高。预计臭氧消毒水中甲醛浓度范围是 3～30μg/L，平均值是 8μg/L。氯和氯胺形成的甲醛浓度较少（Bull and Kopfler，1991）。

多种试验系统都证明甲醛是一种致突变物，会引起染色体畸变（Bull and Kopfler，1991）。尽管已知甲醛是一种呼吸致癌物，但是其口服致癌性的试验结果却是相互矛盾的。一项研究表明甲醛会引起田鼠的胃肠道肿瘤，但肿瘤发病率非常低而且没有统计分析。还有两个田鼠试验表明甲醛具有致癌性（Bull and Kopfler，1991）。

卤代酮　卤代酮是较少的组分，包括六－、四－、三－、二－、和一卤代丙酮。水中存在溴离子时，还会有溴代酮出现。除了是一种消毒副产物外，卤代酮主要是水处理工艺中的一种化学中间体。卤代酮的健康影响作用数据有限。不同种属的沙门氏菌试验都显示四种卤代酮（1,1,3－三氯丙酮、1,1,3，3－四氯丙酮、无氯丙酮和六氯丙酮）具有致突变性（U. S Environmental Protection Agency，1994f）。几乎没有证据显示卤代酮具有体内致突变性（Bull and Kopfler，1991）。没有长期接触饮用水中卤代酮的健康影响数据。

卤代乙腈　卤代乙腈包括：一氯乙腈（CAN）、二氯乙腈（DCAN）、三氯乙腈（TCAN）、溴氯乙腈（BCAN）、二溴乙腈（DBAN）。这些卤代乙腈几乎没有商业用途，但会在氯化含有有机物的水时生成。商业上，卤代乙腈被用作杀虫剂和杀真菌剂（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1987；U. S Environmental Protection Agency，1991a）。

有以田鼠为研究对象的试验来研究卤代乙腈的亚慢性作用。接触剂量 65mg/kg 的 DCAN 和 DBAN 90d，会使体重降低、器官重量降低，以及肝、脾、胸腺、肺和肾的器官重量/体重比率降低，还会使血液中胆固醇含量降低。怀孕田鼠接触剂量为 55mg/kg 的一氯乙腈、二氯乙腈和三氯乙腈超过 90d，均会导致胎儿毒性（降低出生重量并影响生长）（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee，1987；U. S Environmental Protection Agency，1991a）。DBAN、BCAN、DCAN 和 TCAN 的姐妹染色体交换和/或细菌/颗粒体致突变性试验结果都是阳性的。DCAN 和 BCAN 均对沙门氏菌具有致突变性。TCAN、BCAN、DBAN 和 DCAN 会引起人工培养的人体淋巴母细胞发生 DNA 链断裂（U. S Environmental Protection Agency，1991a）。通过管饲接触剂量为 1mg/kg 的 TCAN 和 BCAN 的小白鼠会表现出显著的良性肺部肿瘤增加，而皮肤接触会使小白鼠产生皮肤癌。DBAN、DCAN、TCAN 和 BDAN 的致癌活性试验结果都

Jun　Bing

是阴性的（U. S Environmental Protection Agency, 1991a）。还没有相关的 EPA 标准或目标。

氯化苦　氯化苦，又名三氯硝基甲烷或硝基氯仿，用于有机合成，制造燃料（结晶紫）、烟熏剂、杀真菌剂、杀虫剂和催泪毒气。吸入或摄入时具有强刺激性和毒性。水中平均浓度小于 1μg/L。

没有硝基氯仿的不良系统影响或生殖和胎儿发育影响数据。硝基氯仿似乎无致癌性或致突变性，尽管有一项研究表明硝基氯仿会导致胃癌发生中等程度的增加（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee, 1987; U. S Environmental Protection Agency, 1991a）。

氯化氰　氯化氢用于有机合成，制造催泪毒气和烟熏气体。氯胺或氯消毒系统会产生较高浓度的氯化氰。氯化饮用水中氯化氰平均浓度为 1μg/L，而氯胺消毒后水中为 2 μg/L。

各种啮齿和非啮齿动物试验都显示吸入或口服氯化氢具有急性毒性。没有关于氯化氢对生殖或胎儿发育影响，以及致突变性或致癌性方面的数据（U. S Environmental Protection Agency, 1991a）。

氯酚　氯酚包括一氯酚（2 - ,3 - ,4 - 氯酚），二氯酚（2,4 - , 2,6 - 二氯酚）和三氯酚（2,4,6 - 三氯酚）。工业上氯酚用于生物杀灭剂和合成染料、农药和除草剂的中间体。饮用水中氯酚的浓度不超过 1μg/L（Bull and Kopfler, 1991）。目前研究较多的是 2,4 - 二氯酚和 2,4,6 - 三氯酚对健康的影响（U. S Environmental Protection Agency, 1989a）。

2,4 - 二氯酚。与其他氯酚类似，2,4 - 二氯酚具有低口服毒性（高达 10000mg/kg），除了皮肤试验外，2,4 - 二氯酚对小白鼠和田鼠均无致癌性（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee, 1987; U. S Environmental Protection Agency, 1989a）。

2,4,6 - 三氯酚。有两项短期喂养试验。一项 7 周的田鼠和小白鼠试验显示剂量大于 500mg/(kg · d^{-1})的 2,4,6 - 三氯酚会使生长率降低。另一项 14 天研究中，田鼠每天口服 0 至 200mg/kg 的 2,4,6 - 三氯酚，结果是 2,4,6 - 三氯酚会对肝脏解毒能力有轻微影响。2,4,6 - 三氯酚的微生物致突变性试验结果是阴性的或不确定的。一项小白鼠口服致癌性试验结果不明确，然而另一项研究表明 2,4,6 - 三氯酚会引起雄性田鼠的淋巴瘤和白血病，还会使小白鼠患肝癌（National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee, 1982; U. S Environmental Protection Agency, 1989a）。

3 - 氯 - 4 - (二氯甲基) - 5 - 羟基 - 2 (5H) - 呋喃酮(MX)　氯消毒水中会生成 MX，已在几个国家饮用水中发现 MX（Bull and Kopfler, 1991）。芬兰 MX 平均浓度范围是从小于 0.004 ~ 0.067μg/L，平均值是 0.027μg/L。英国 MX 平均浓度范围是从小于 0.002 ~ 0.023μg/L，平均值是 0.007μg/L。

致突变性试验结果显示 MX 是最强的致突变物（Bull and Kopfler, 1991）。接触含有 MX 的饮用水的雄性和雌性田鼠，在任何剂量水平下都会引起多部位癌症。

2.8　放射性核素

放射性核素是能自发裂解释放出一部分原子核的不稳定原子，以 3 种形式释放射线：

1. α 射线：由两质子两中子组成的大的带正电粒子；
2. β 射线：电子或正电子；
3. γ 射线：电磁波能量，如 X 射线。

比铅 Pb 重的元素如氡 Rn、镭 Ra、钍 Th 和铀同位素，通过发射 α，α 和 γ，或 β 和 γ 射线而裂变。比铅 Pb 轻的放射性元素通常通过发射 β 和 γ 射线裂变。

α 衰变和 β 衰变会形成更轻的同位素或元素，而 γ 衰变则不会（同位素由总中子数和质子数定义，元素则由质子总数定义。比如，U-238 在元素周期表上是第 92 个元素，因为它具有 92 个质子，但是它的质子中子总数是 238 个）。衰变的同位素是母体，新形成的元素是蜕变产物或派生同位素。任何一种比铅重的自然发生的同位素都属于三种从长龄同位素开始的逐级衰变途径中的一种。比如，Ra-226 和

Jun　Bing

Rn-222 是 U-238 同位素 14 种蜕变产物中的两种。这种衰变途径中的所有蜕变产物最终都衰变成为稳定的同位素 Pb-206。Ra-228 是 U-232 同位素 10 种蜕变产物中的一种，最终会衰变形成稳定的同位素 Pb-208。第三类衰变的母体同位素是 U-235。

不同同位素的衰变速率不同。同位素半衰期是指放射性原子衰变至原来数量的 1/2 所需的时间，范围可从 10 亿年（如 U-238）到百万分之一秒。半衰期越长的同位素其放射性越低。半衰期很短的同位素也不重要，因为它们在饮用水配水系统传输过程中会消亡，但它们的蜕变产物可能是显著的生物放射性核素。放射性强度的单位是居里（Ci），拉德或雷姆。1Ci 等于 3.7×10^{10} 衰变/s（玛丽·居里定义的 1g 镭的放射性）。常用的单位是微微居里，等于 10^{-12}Ci。对比说明，1g 相对较稳定的 U-238 的放射性是 0.36×10^{-6}Ci。

来源是另一区分不同同位素的因素。水中的放射性可以是自然发生的（典型）或人为造成的（偶然）。自然发生的放射性衰变起源于地壳或宇宙中的元素，以及大气中 X 射线轰击。人为放射性有三种来源：研制武器过程中的核裂变、放射性药物核以及核子燃料的加工和使用。饮用水中大约出现或潜在会出现约 200 种人为放射性核素。然而，只有 Sr-90 和氚（一种氢的同位素）是一直能被检出的放射性元素。

基于在饮用水中出现的频度以及健康影响作用，最受关注的放射性核素是 Ra-226、Ra-228、U-238 和 Rn-222（U. S Environmental Protection Agency，1998a）。Ra-224 和 Po-210 也经常出现，也是较受关注的对象。这些都是自然产生的同位素。U-232 衰变系列产生的 Ra-228 是一种 β 放射性物质，β 放射性物质裂解产生一系列 α 放射性蜕变产物，然而其他的都是 α 放射性物质。自然产生的铀元素包括 U-234、U-235、U-238，而 U-238 占了其中的 99.27%。类似氦气和氖，氡是一种惰性气体，所以能从水中快速挥发，主要存在于室内空气中。地下水中放射性铀和铅同位素含量很低。

地下水是放射性元素最重要的来源。在美国，上中西部地区和西南山麓地区，尤其是较小系统中的镭含量最高。氡会溶解于地下水中，经常出现在含有铀的花岗岩地层附近，但会很快挥发成气体。阿巴拉契亚山脉北半部、上中西部地区和落矶山脉地区的氡含量最高。

每种射线于人体细胞反应的方式都不同。α 射线传播速度高达 10^8m/s，摄入 α 射线后，相对较大的 α 粒子对周围的细胞会造成很大的损伤。β 粒子传播速度接近光速，因质量小所以穿透能力更强，但是对器官和组织的损害较小。γ 射线穿透能力极强，但低剂量时对身体的影响作用有限。1 拉德（rad）表示组织或物质吸收的能量，因此 1radα 粒子比 1radβ 粒子引起的损害大。雷姆（rem）表示放射性物质的剂量作用，因此不论何种放射源，等同的以 rem 表示的剂量产生的生物作用是一样的。因此，任何射线 0.1mrem/a 的有效当量剂量对应的过剩生命癌症风险水平为 10^{-6}。数学上，1rem 等于吸收剂量（以 rad 为单位）乘以 1 个与放射物种类有关反映其生物影响的质量参数（Q）（U. S Environmental Protection Agency，1991a）。（在国际系统中，1 贝克勒尔等于每秒钟裂解 1 次，或 22pCi，1 西韦特等于 100rem）。

人类从所有来源中吸收的放射性物质的年平均剂量约为 200mrem，美国环保局（USEPA）估计人体年剂量中有 0.1% ~3% 来源于饮用水。然而地区条件会显著改变此比例，比如在某系统中发现氡水平为 10000pCi/L，对应的年有效剂量当量为 100mrem/a（U. S Environmental Protection Agency，1991c）。

放射性物质会影响发育，具有致畸性、可遗传基因毒性和包括致癌性的人体影响作用。放射性核素（α、β 和 γ）对细胞的致癌机理是：细胞组分离子化导致细胞 DNA 改变然后引起 DNA 介导细胞畸变。所有的放射性核素都被认为是人体致癌物，尽管各自的靶细胞和相对效果有差别。

镭可在骨中积累，所有镭的同位素（-224，-226 和 -228）都会引起骨肉瘤。Ra-226 也会引起脑癌，可能原因是它会衰变为氡，而气体氡可以扩散进窦房结。关于镭的数据主要来自在夜光表盘上涂镭的工人和注射镭的人的试验研究。

吸入 Rn-222 的铀矿工与患肺癌有直接关系，尽管 Rn-222 还有引起其他癌症的小风险（U. S Environmental Protection Agency，1991c）。有充分的证据显示，居民室内空气中的氡会显著的引发肺癌（Lu-

Jun Bing

bin and Boice，1997）。Ra-226 衰变后形成的惰性气体氡可溶解于地下水中。作为一种惰性气体，氡可象 VOCs 一样从水中挥发出来。据估计，淋浴过程中可释放出来的氡是溶解氡的 2/3 或 3/4，因此，典型用水（尤其是淋浴）的结果是：水中 10000pCi/L 的氡导致典型房子空气里的氡增加 1pCi/L（U. S Environmental Protection Agency，1991c；Hopke et al.，1996）。美国环保局 USEPA 规定的居民室内空气中氡指导浓度为 4pCi/L（空气中），超过这个值就要采取补救措施，而室外空气中氡浓度大概为 0.5pCi/L。从水中接触氡的最主要途径是吸入挥发出的氡。空气中氡浓度为 4pCi/L 对应的总致癌风险是：一生暴露人群中每 100 个人中有 1～5 个会患癌，而且吸烟会导致致癌风险增加（U. S Environmental Protection Agency，1991c）。水中 100pCi/L 的氡的总致癌风险是 6.7×10^{-7}。最近，国家科学院对接触饮用水中氡的风险评估结果是，水中 100pCi/L 的氡的总致癌风险是 5.6×10^{-7}，前提是假定风险与浓度存在线型关系。因为某些系统中氡含量较高，因此其引起的癌症也受到较大关注。

因半衰期长，U-238 是一种弱致癌物。类似于镭，铀也在骨中积累。美国环保局 USEPA 将铀归类为人体致癌物，但是已证明铀对人体肾脏也有毒性，会导致肾炎和尿液组成的改变。

根据 NIPDWR，总 α 放射物质的 MCLs 是 15pCi/L，Ra-226 和 Ra-226 一共为 5pCi/L，总 β 放射物质的 MCLs 是 4mrem/年。总 α 放射物质标准意味着要进行更多的试验，也是 α 放射物质 Po-210 和 Ra-224 的惟一标准。

放射性核素修改的 MCLs 和新的 MCLs 也已提出（U. S Environmental Protection Agency，1991c）。Ra-226和 Ra-228 各自的 MCLs 值为 20pCi/L，对应的生命致癌风险为 1×10^{-4}。基于铀对肾脏的影响，其 MCLs 值定为 20pCi/L。氡的 300pCi/L 的 MCLs 提议值将要被修改，因为室外空气中 0.5pCi/L 的氡的背景相对风险比水中 300pCi/L 的氡挥发产生的室内氡的致癌风险大。然而，估计 150pCi/L 的氡对应的生命致癌风险是 1×10^{-4}。

2.9　感官质量

除了健康问题，消费者的满意和信任也很重要。饮用水质量的感官性状包括：臭和味、浊度、色度、矿化、硬度和着色。在水源水、处理厂内、配水管网中以及用户水管中都会出现这些问题。美国国家临时第二饮用水法规（National Interim Secondary Drinking Water Regulations）中包含了以上许多指标（见第 1 章）。自然的或商业活动产生的无机物、有机物以及微生物会引起水的感官学问题。

2.9.1　臭和味

部分盐类［总溶解固体（TDS）］以及特殊金属如铁、铜、锰和锌会引起水中的臭味问题。一般来说，TDS 低于 1200mg/L 的水对用户来水就是可接受的，尽管 TDS 低于 650mg/L 的水才是更好的（Mallevialle and Suffet，1987）。特殊的盐类如氯化镁、碳酸氢镁在引起臭味问题上更重要。另一方面，硫酸镁、硫酸钙等硫酸盐在对臭味的贡献较少（Mallevialle and Suffet，1987）。超过 24mg/L 的氟化物会产生明显味道。下面是饮用水中金属试验（James M. Montgomery Consulting Engineers，Inc.，1985）显示的嗅阈值（单位是 mg/L）：

锌：4～9

铜：2～5

铁：0.04～0.1

锰：4～30

（嗅阈值一般代表的是一组调查中的一个或更多个体能感受到某种化学物质存在时的臭味水平）。

合成有机物的污染、水处理工艺或水箱管网内壁的涂层也会带来难闻的臭味。表 2.5 中是地下水中

Jun　Bing

一些常见溶剂的嗅阈值。

许多用户都对氯的味道很反感。自然 pH 值时氯的嗅阈值是 0.2mg/L，而一氯胺的嗅阈值是 0.48mg/L（Mallevialle and Suffet，1987）。二氯胺和三氯胺有更强的味道。尽管氯会通过氧化臭味物质而减少臭味，但它也会与有机物反应而产生臭味。最出名的臭味就是氯与苯酚反应产生的酚的气味。消毒副产物氯仿在 0.1mg/L 时可通过嗅觉检测到（Mallevialle and Suffet，1987）。氯化氨基酸形成的醛类也会引起臭味问题（Gittleman and Luttweiler，1996）。也可用其他氧化剂来去除臭味物质。

溶剂的嗅阈值　　**表 2.5**

溶　剂	检测嗅阈值（mg/L）
苯	0.19[1]
四氯化碳	0.2[2] - 50[1]
1,4 - 二氯苯	0.0003[2] - 0.03[1]
甲基叔丁基醚	0.015[3]
四氯乙烯	0.3[2]
甲苯	1.0[3]
三氯乙烯	0.5[2] - 10[1]
二甲苯	0.5[1]

来源：1 Verscheuren，K. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. New York：Van Nostrand Reinhold，1983.

2 Van Gemert，L. J.，and A. H. Nettenbreijer，eds. Compilation of Odor Threshold Values in Air and Water. Natl Inst. for Wtr. Supply，Voorburg，Netherlands，and Centr. Inst. for Nutr. & Food Res. TNO，Zeist，Netherlands，1997.

3 Young，W. F.，H. Horth，R. Crane，T. Ogden，and M. Arnott，"Taste and Odor Threshold Concentrations of Potential Potable Water Contaminants." Water Res，30，1996：331 - 340.

地表水中腐败的植物以及微生物代谢产物也是臭味问题的主要来源（Mallevialle and Suffet，1987）。与臭味问题最相关的微生物是丝状放线菌、铁细菌、硫细菌和蓝绿藻，尽管其他藻类、细菌、真菌和原虫也都会引起臭味问题。代谢产物对臭味问题的影响正在确认中。放线菌和蓝绿藻的两种被充分研究的代谢产物是土臭素和二甲基异冰片（MIB）。这两类物质会引起供水系统中土味和霉味，已从许多放线菌菌属中分离出来（如念珠藻属和颤藻属）。土臭素和 MIB 的嗅阈值浓度都低于 10ng/L（Mallevialle and Suffet，1987）。

在地下水和一些配水系统中，厌氧细菌利用硫酸盐时会产生硫化氢，因此会产生非常难闻的气味（Mallevialle and Suffet，1987）。低于 0.1μg/L 时仍可检出这种臭鸡蛋味道。脱硫弧菌是产生硫化氢最多的细菌。配水系统中其他具有潮湿腥臭气味的细菌产生的硫化物质包括二甲基聚硫和甲基硫醇。许多假单胞菌也能产生令人不愉快的硫化物质。

配水系统中维持余氯是控制引起感官问题细菌生长的好办法，这些细菌常生在管壁生物膜内（本章前面“致病微生物”部分提到的机会致病菌也可以通过维持余氯来控制）。然而，如果配水系统中的非致病菌如铁细菌、硝化细菌和硫细菌过量生长，那么需氯量就会显著增加（American Water Works Association，1995a）。结果，后续减少了的余氯量就会使配水系统中尤其是水流缓慢区域的微生物生长增加。

Mallevialle 和 Suffet（1987），以及美国自来水厂协会第 7 手册（American Water Works Association，1995）对水中臭味问题的确认以及处理有详细的讨论。

2.9.2　浊度和色度

水的外观是影响用户满意程度的重要因素。对许多工业来说，低色度和浊度也是非常重要的。出厂水的色度范围一般是 3 ~ 15，浊度一般低于 1NTU。

水中色度来源有自然生成的金属离子（铁、锰），腐蚀质和泥炭产生的腐殖酸和富里酸、浮游生

Jun　Bing

物、溶解的植物组分、铁细菌和硫细菌和工业废物。额外的浊度会增加水的表色而不是真色。主要通过混凝、絮凝、沉淀（或浮选）和过滤来去除水中色度。

水中浊度主要由胶体物质和悬浮物质（如黏土、泥砂、细小的有机物无机物、浮游生物和其他微生物）产生。前面已经介绍了浊度与传染病之间的联系。铁细菌也是一种浊度来源。吸附了重金属和疏水性物质（如很多农药）的悬浮颗粒物是很重要的健康隐患。按照地表水处理法案（SWTR）（U. S Environmental Protection Agency，1989b）和临时加强地表水处理法案的规定，处理工艺中对浊度的控制需要达到低于可见检测限制的水平（U. S Environmental Protection Agency，1985b，1998i）。

2.9.3　矿化度

用户可能不太接受含盐量高的水（以 TDS 表示），而且，特殊种类的盐会对暂住用户有腹泻影响。高浓度的硫酸盐就属于后一种，会导致腹泻。300 ~ 400mg/L 的硫酸盐也会产生臭味。250mg/L 左右的氯化物会使水产生咸味。

高含量的盐也会对工业制冷操作、锅炉给水，以及需要软化水和去离子化水的特殊工艺如食品饮料工业和电子公司带来不良影响。一般来说，如果水中含盐量高，这些工业就会对水进行预处理。高浓度的氯化物和硫酸盐会加速工业和用户系统中的金属腐蚀。

除盐需要昂贵的设备，如离子交换去矿化、电渗析、或反渗透膜，不经常用于饮用水处理。用含盐量低的水混合勾兑高含盐量的水，可以使这个问题得到缓和。

2.9.4　硬度

水的硬度最初是指水沉淀肥皂的能力。对用户而言，硬水的这种特性最容易被感觉到。水硬度的主要来源是钙和镁，尽管其他多价金属离子如铝、铁、锰、锶和锌在浓度足够高时也会对硬度有贡献。硬度以碳酸钙（$CaCO_3$）当量来表示。$CaCO_3$ 当量低于 75mg/L 的水通常被人为是软水。$CaCO_3$ 当量在 75 ~ 150mg/L 之间的水是中等硬水。$CaCO_3$ 当量在 150 ~ 300mg/L 之间的水是硬水。$CaCO_3$ 当量高于 300mg/L 的水是非常硬的水。

钙是一种重要的水垢组分。铸铁管和钢管、室内铜管的铅焊接头上沉淀的 $CaCO_3$ 水垢有助于防腐蚀，但是锅炉和热交换设备上的水垢则会影响传热。

2.9.5　染色

溶解了铁、锰和铜的水会使洗衣房和家用设备发生染色。中性或接近中性 pH 值（5 至 8）的氧化地表水中，总铁（通常为三价铁）浓度通常为 0.05 ~ 0.2mg/L。地下水中，铁浓度常为 1.0 ~ 10mg/L。低重碳酸盐、低氧水中铁浓度会更高（对于大部分亚铁高达 50mg/L）。如果水井中泵出的水属于后一种情况（低重碳酸盐、低氧），那么一旦有氧气溶解于水中，设备和洗衣房上就会出现红棕色的氢氧化铁沉淀。氧将二价铁氧化成三价铁。锰通常与铁同时存在于地下水中，也会引起相似的染色问题，产生红色沉淀，或者通过使用漂白剂而产生棕色到黑色沉淀。水中过量的铜会产生蓝色。

2.10　总结

水的健康影响和感官性状是水质规范和水处理工艺发展的推动力。本章所介绍的研究很复杂，因此鼓励读者去参看引用文献、美国环保局的健康公告和标准文件以及有毒物质和疾病注册局的毒理学介绍系列，以获得所感兴趣的污染方面的更详尽的介绍。而且，鉴于本章讨论了最新的引起水源性疾病的细菌和化学污染物，因此推荐读者在利用本章信息作为决策依据之前，请先参见本章的引文。

Jun　Bing

第3章

水处理工艺的选择

Gary Logsdon
Black & Veatch
Cincinnati, Ohio

Alan Hess
Black & Veatch
Philadelphia, Pennsylvania

Michael Horsley
Black & Veatch
Kansas City, Missouri

水处理工艺的选择是一个复杂的过程，对于不同的水厂情况可能会有所不同，即使是使用同一水源的水厂所使用的工艺也会有所不同。一种或多种水处理工艺的选择受水质标准、水厂及其用户对水质的要求（如感官等）及出厂水合理价格等诸多因素的影响。影响水处理工艺选择的因素主要包括：

- 污染物的去除
- 源水水质
- 可靠性
- 已有的条件
- 工艺的灵活性
- 水厂的能力
- 费用
- 环境的协调性
- 管网系统的水质
- 处理工艺的规模

本章将简要介绍水处理工艺的选择及影响水处理工艺选择的一些因素，并且介绍水处理工艺选择的一些实例，并在随后的章节中详细介绍一些常用的水处理工艺。

3.1 水源水

Jun Bing

多年来，公共卫生部门选择源水的原则就是，既要保证源水的水质，同时还能节约费用。1962 年

的公共卫生部门制定的饮用水质标准中要求："水源应该容易获得并且在感官上让人觉得舒适，并且人们应防止和控制水源的污染。如果水源水没有通过自然的方式得到保护，那么就要通过水处理的方法来保护水源。"美国环保局的国家过渡初级饮用水法规中提到，"只有对水资源不断地保护，才能给消费者提供无害的饮用水。由于人们疏于保护水源，所以对水源的选择很重要"。经济可行地获得优质水源是选择水源和处理方法的一个重要方面。

3.1.1　可选择的水源

当人们对一个新的水厂或对已有的水厂进行扩建进行评估时，或者对一种特殊的或更昂贵的处理方法进行研究时，水厂和工程师们需要考虑使用一个替代的水源。当处理费用相对较高时，寻找另外一个高质量的水源可能是更经济的选择。可以选择的方案是：

- 不同的地表水和不同的地下水
- 地下水代替地表水
- 河床渗透代替直接提取地表水

对于大中型的给水系统，因为这些系统需要大量的水，改变成不同的地表水源或地下水源也许是困难的。但对于较小的供水系统从另一个水源在一定距离内输送水是经济可行的。

3.1.2　可选择的处理方法

在一些情况下，水厂可以避免选择其他的处理方法而造成投资过大。随着供水法规要求的严格及水厂处理规模的扩大，一些规模较小的水系统可以从其他的水处理公司购买水而不用自己来处理。当附近的大水厂具有剩余的容量并且能提供所需的水质时，这种选择也许是很吸引人的。

其他增加水处理能力的方法偶尔也会起作用。如果水厂没有对消费者的用水量进行过计量，那么增加计量设备后，系统的需求会大大减少。因为消费者有价格方面的刺激就会谨慎使用水。如果系统没有计量设备，而每个人的平均需求大大高于附近有计量的系统的用水量。则通过花钱添置水表对已有供水系统进行维护比投资建设额外的处理设施可能是更明智的选择。已有的供水系统进行维护是更经济的。在配水系统存在很高漏失的情况下，漏失管段的检测和修理也会导致对消费者供水量的增加。

对其他的水处理工艺进行评估可能会发现没有比现有的工艺更实际而经济的办法来处理现有的或新的水源。在这样的情况下，改造、扩增或者建设新的水处理设施是必要的。在本章的其余部分将介绍水处理工艺的选择。水处理工艺、运行方式以及它们的处理能力将在本书的其他章节中进行讨论。

3.2　影响水处理工艺选择的因素

3.2.1　污染物去除

水处理工艺的主要目的是去除水中的污染物，尤其是地表水。处理后的水质必须达到现行饮用水法规的要求，这些法规在 1996 年通过由 Pontius 提出的 SDWA 修正案后重新被审查过。Pontius 不仅讨论了法规的地位和水中的污染物对人体健康的潜在危害，还对饮用水法规进行仔细分析和预测，认为水处理工艺的选择应该使水厂能够适应将来的饮用水法规的要求。

当用户和管理部门强调优质水时，最大污染物水平只是被看作饮用水法规中很少被达到的上限，而不是作为出厂水的指标。许多水厂选择生产出比法规要求更好的水质，这些水厂可能采用同样的处理工艺，只是在运行操作方面更有效而其他的水厂可能要采用额外的处理工艺才能获得这样的效果。

尽管没有超过最大污染物水平，地表水和地下水可能有一些感官性状是不能接受的，一些水厂由于存在色度、味道、臭味、硬度和高矿物、铁锰或其他感官性状等问题而需要采取一些处理措施来提高水

Jun　Bing

质。提高感官性状是非常重要的，因为消费者感知水质的好坏通常通过观察水的感官性，如果水有令人不快的臭和味或其他问题，会被消费者认为不健康的，这一点使得水厂失去了消费者的信心，并且可能使一些人放弃这些虽然安全但感官上使人不快的大众用水，转而去用不安全的水源。

正如通常人们所知道的，各种水处理工艺可以去除法规规定的污染物和造成感官问题的污染物。国家研究协会（NRC）对小规模给水系统饮用水安全供给进行了一个全面调查，了解饮用水处理工艺对条例中规定的污染物的去除情况，调查表明不论水厂的大小，水处理工艺对污染物的去除都是有效的。水处理工艺对溶解性污染物的去除情况在表 3.1 中列出。去除颗粒污染物，可以采用过滤和澄清（沉淀或溶解氧气浮）工艺。在工程师为水厂做设计之前，尤其是当没有经验时，通过中试研究可能是获得某种工艺水处理效果信息的一种合适的方式。当确定一种处理工艺后，需要中试研究来解决一些潜在的问题。中试研究可以在选定工艺前 1～12 个月内在现场进行，还需要 2～6 个月准备报告，有时这样的研究是得到经济有效处理工艺的关键。

水处理工艺对水中溶解性污染物的去除能力见表 3.1。表中的许多信息来自于国家研究协会的报告和《水质及水处理》（Water Quality and Treatment）第四版。一些溶解性的污染物在氧化后更加容易去除，颗粒污染物可以通过各种过滤工艺去除，还可以通过慢流砂滤，微滤和超滤去除。通常，气态的污染物通过曝气去除，各种污染物的去除详细内容在本书的其他章节讲述。

水处理工艺对水中溶解性污染物的去除效果　　**表 3.1**

污染物种类	曝气分离	混凝/沉淀或气浮/过滤	改性滤料过滤	石灰软化	化学氧化与消毒	膜过滤			离子交换		吸附		
						纳滤	反渗透	电解/电渗析	阴离子	阳离子	颗粒活性炭	粉末活性炭	活性氧化铝
基本污染物													
无机物													
锑						X	X						
三价砷	XO	XO				X	X	X					X
五价砷	X	X				X	X	X					X
钡		X				X	X		X				
铍	X	X				X	X						
钙	X	X				X	X		X				
三价铬	X	X				X	X		X				
六价铬						X	X	X					
氰				X									
氟		X				X	X						X
铅													
汞		X				X	X						
镍		X				X	X		X				
硝酸盐						X	X	X					
亚硝酸盐						X	X	X					
四价硒	X					X	X	X					X
六价硒						X	X	X					X
铊						X	X						X
有机物													
挥发性有机物	X									X			

Jun　Bing

续表

污染物种类	曝气分离	混凝/沉淀或气浮/过滤	改性滤料过滤	石灰软化	化学氧化与消毒	膜过滤			离子交换		吸附		
						纳滤	反渗透	电解/电渗析	阴离子	阳离子	颗粒活性炭	粉末活性炭	活性氧化铝
基本污染物													
合成有机物							X				X	X	
杀虫剂/除草剂						X	X				X	X	
溶解性有机物		X				X	X				X	X	
放射性物质													
镭				X			X	X		X			
铀							X	X	X				
二次污染及产生感官影响的物质													
硬度				X		X	X	X		X			
铁		XO	XO	X						X			
锰		XO	XO	X						X			
总溶解性固体							X	X					
氯化物							X	X					
硫酸盐						X	X	X					
锌				X			X	X		X			
颜色		X			X	X	X				X	X	
臭味	X				X						X	X	

X—有效的处理方法。

XO—氧化剂和此工艺联用时有效。

饮用水法规只是针对很有限的具体的污染物，各种水处理工艺对出水水质的影响也必须予以考虑。有时针对最高浓度的污染物的处理方法可能与其他法规发生冲突。例如，增加的余氯量可能达到地表水处理法规的 CT 值，但这也可能使配水管网中的三卤甲烷量超过最大污染物浓度水平并带来臭和味的问题。管网系统较高的 pH 值可以使铅和铜含量达到要求，但高 pH 值会降低氯的消毒效果，并增加了形成三卤甲烷的可能。

一些处理工艺之间的相互作用是有益的。臭氧可用于控制臭和味、消毒和氧化铁和锰。长期运行还可以提高过滤效能和提高颗粒物去除效率。然而，臭氧副产物必须予以控制以防止微生物在管网系统再生长问题。

3.2.2　源水水质

源水水质和处理后预期水质的比较对处理工艺的选择是重要的，随着对水质的变化情况的了解，工程师们可以制定一种或多种处理工艺以达到提高水质的目的。根据水厂过去的经验，可获得大量关于源水水质的数据。对源水水质的了解有助于对出现的水质问题进行评估并对水质进行有效的监测。对于地表水来说，关于流域的一些信息可以推断出源水中自然的或人为的污染物，而且上游和下游的使用者可能拥有水源的数据。对于地下水，对含水层的了解是十分有用的，特别当其他附近的水厂使用同一含水层时。

当源水水质在处理工艺能够处理的范围内波动时，水厂能够提供达到标准的合格饮用水。通常情况下，源水的资料是有限的，一些水质参数如浊度等经常会发生变化，这时可以通过绘制概率图研究其变化。通过概率图，能够估计出源水的浊度超过 90% ~99% 的时间。当采用硅藻土慢滤池或直接过滤工艺

Jun　Bing

时，应该仔细研究源水水质特征以保证持续供给高质量的源水。根据源水水质不同需要采用不同的处理工艺，如可以使用溶解气浮的方法处理含藻水。当处理源水时，应该把保护公众健康概念牢记在心。当源水受到严重的人类和牲畜（牛，猪羊马和其他传播隐孢子虫的其他动物）的粪便污染时，需要采用很多物理方法去除（如沉淀或溶解气浮加上过滤工艺）。

如果选择的工艺没有证明能有效处理在一定范围内变化的源水时，源水的水质问题就会把这种水处理工艺排除掉。

3.2.3　可靠性

工艺的可靠性是一个非常重要的问题，在一些情况下，是决定哪个工艺被采用的一个关键。地表水进行消毒是强制性的，是确保安全的最基本步骤。如果地表水没有进行消毒处理，要停止进行供水，直到问题得到解决，人们不再喝没有消毒的地表水。为避免消毒失败和缩短设备出故障时停工的时间，要配备备用的消毒系统和零部件以防止紧急事件的发生。工艺的可靠性在评估替代消毒系统时是重要的，其他工艺出现故障也会影响公众的健康。

工艺的可靠性需要按个案进行评估，因为在一种情况下的影响因素可能并不适合另一种情况，影响可靠性的因素包括：

- 源水的水质变化是否在工艺能够成功处理的水质范围内
- 源水水质的变化率－分为慢的、渐渐的、非常快的和剧烈的
- 操作者的水平和经验
- 人员的工作模式－24h/d 或间歇的，如每天一班

操作模式：

- 连续的或每天开停
- 恒定流量的或者根据给水系统的需求变化流量

仪器的数量：

- 水厂维护仪器处于良好的工作状态或者准确校正这些仪器的能力
- 电力供应的可靠性
- 防止源水水质在长时间内变坏的能力

耐用性的概念对于可靠性是非常重要的，Coffey 对过滤水厂耐用性的定义是：在正常的操作条件下及在偏离正常的情况下，该过滤系统都可以提供好的去除颗粒物或致病菌的能力。Renner 和 Hegg 认为耐用性是指当源水水质发生变化时，不应该影响沉淀池和滤池的过滤效果。多年来饮用水的文献中并没有重视系统的耐用性，但确实有一些信息表明有些工艺能很好地抵御干扰，而有些工艺则不太耐用，例如：Kirmeyer 提到，在直接过滤处理低浊度水时，如果不投加混凝剂，水质在 15min 内就会变坏。滤后水的浊度从 0.08NTU 升高到 0.2NTU，温石棉纤维数从 1×10^5/L 升高到 3.6×10^5/L。在投加混凝剂后，过滤水的浊度又减少到 0.08NTU，并且石棉纤维数降低到 1×10^4/L。在耐用性方面有更多文献之前，工程经验和判断力可能是可靠性方面的最好的指导原则。

3.2.4　已有的条件

当一个水厂需要改造或扩建时，已存在的处理工艺会对工艺的选择有一定的影响，其中地点是一个约束条件，特别是当有多种澄清工艺可供选择时，有些工艺所需要的空间只有建设沉淀池所需空间的一小部分。用臭氧或活性炭工艺时，水力特性是一个约束条件，额外的水头需要用泵来达到。这就增加了整体的费用，而且影响了对其他工艺的选择。有时候较高压力水头的存在也会影响到工艺的选择，人们会选择压滤作为地下水氧化去除铁锰后的处理工艺，在这种条件下，用重力式滤池需要破坏水头并在过滤后再用泵，而用压滤可以直接将水从水井通过滤池打到贮水池。

Jun Bing

3.2.5　工艺的灵活性

水处理厂对水源水质的变化及未来法规变化的适应能力是非常重要的。在现有条件下，水厂应该认识到将来会有更多的条例和要求，对于一些水厂，如果水源中有以前没有规定的污染物或最大污染物水平较低时，这些将来的条例可能要求其他的处理方法或更有效的工艺。一些水厂的处理目的是去除一些很窄范围的污染物而对其他的污染物去除可能不好。例如，微滤和硅藻土过滤对于去除水中的颗粒和原生动物非常有效，而如果水中含有 0.03 ~ 0.04mg/L 砷时，可能就不会达到未来的水质标准要求。另一方面，地表水采用混凝、沉淀和过滤工艺可能达到较高的去除砷的能力，这取决于水中砷的浓度、混凝剂的种类、pH 值。混凝和过滤相结合对未来的条例变化有更好的灵活性。

当设计水厂时，应该很好地了解源水水质情况，这样才能决定选择哪种处理工艺。大多数的水厂建成后要使用多年，在这段时间内水质会发生变化，长期的水体富营养化会导致藻类的过渡繁殖和带来臭、味的问题。另一方面，自从 1960 年代后期环保主义者宣告 Erie 湖“死亡”后，湖水水质已经变好。然而这种变化有一些副作用。有些处理厂的操作人员相信现在的水比过去更难处理。随着在 Erie 湖和其他大湖中斑马贝类的出现和一些原生动物的灭亡，湖水的清澈度提高使得一些地方的水底生物长得茂盛，从而引起味和臭的问题。这种性质的水质问题在选择处理工艺时一般是不能预见的，并且对于市政部门来说，经常也是无法避免的。这类问题的防范措施就是要使处理厂有工艺上的灵活性，以应对当前和在不可预见的将来会出现的水质问题，并且能长期地生产出能满足市政及其客户所期望的水质。

3.2.6　水厂的能力

在水处理工艺选择、设计和在线控制之后，水厂应能成功地运行达到预期的水质要求。在小规模系统中，系统的规模问题与处理的复杂性相比显得更为重要。如果成功的运行需要的劳力是一个小的系统不能承担的，或在技术水平上超过了社区所能达到的水平，可能会出现处理失败的现象。对于一些小的、偏远的水厂来说，获得设备的维修和服务由于涉及到时间和距离，可能会有一些问题。所选择的处理工艺应该可以操作，而系统的规模并不是成功运行的惟一决定因素。有时管理的不足使员工不能使用先进的工具或技术完成水厂的操作。在这种情况下，水厂的管理者应该使员工在处理工艺建成之前了解工艺的复杂性和要求。Clealby 等认为管理者的态度是达到水质要求的关键因素。如果一个水厂管理者没有采取支持的行动，那么引进先进的、复杂的处理工艺就会有麻烦。

对各种规模的处理系统来说，处理工艺对自动化或强化监控和数据获得的适应性是非常重要的一方面。对于大的系统，自动化和强化监控和数据获得可能使操作费用得到控制，因为只需要较少的但训练有素的运行操作人员。对于小的水厂，使用自动化或强化监控和数据获得系统与远程监测工艺相连，使小系统处于一种外协的操作状态下，专家并不是一直在现场而是通过设备或通讯工具掌握处理工艺的情况。

3.2.7　费用

费用通常是工艺选择的一个重要因素。对于可供选择的工艺，使用工程经济法则评估费用在最初看来可能是最简单的方法，但是有时候也不是这样。当对不同的处理工艺进行评估时，它们的处理能力可能不完全一样，不同处理工艺的出水水质也会不一致，工艺的比较基础并不在于此。如果水质提高的某一方面是有益的，但并不是真正需要的，也许不值得考虑到费用里面。例如：硅藻土过滤和颗粒介质过滤时，用混凝预处理能够去除颗粒物，但系统用絮凝、混凝和沉淀能够去掉更多有色物质和 TOC。当处理低色或低 TOC 浓度的水时，用硅藻土过滤对颗粒污染物的去除已经足够了。另一方面，如果需要进一步水质提高，可以考虑其他的水处理工艺以满足要求。

成本应该考虑处理工艺的整个生命周期的费用。总的成本和操作维护成本必须包括在考虑范围之内。估算操作和维护费用可能是困难的，因为有一些不可预见的变化和不实的早期评估。20 世纪 70 年代中期能源成本的提高是不能预见的，使人们重新考虑操作和处理工艺的实用性。由于能源价格的上

Jun　Bing

涨，一些工艺如反渗透和碳酸钙污泥再循环生成石灰的工艺在软化厂被认为没有应用前景。一些水厂的零部件和设备维护更换，修理或者维护特殊设备的零部件及例行的维护也要纳入成本之中。一些水厂的设备维护和更新需要很高的费用，抵销了最初节省的投资资金。特别是一些小的水厂不仅要考虑各种处理工艺所需要的劳动力，而且要考虑劳动力所需要的技术。对于一些位于偏远地区和缺少技术支持的小水厂，当它们遇到危机的情况时，能否吸引和保证能够操作复杂设备的工人是一个重要问题。对于一些水厂来说，可能必须把操作和维护工作外协出去才能保证长期的成功运行。

3.2.8　环境的协调性

环境的协调性包括很多方面，如剩余废物的处置、水处理过程中浪费的源水、处理系统能量的要求等。水处理的影响超过了水处理的过程。提供安全饮用水的好处很多，但必须考虑到所选的水处理工艺不会对环境造成影响。对人体健康及对环境的危害做定量计算包括很多的猜测，只有很少的一些资料，很难对整体的环境影响进行正确的评估，但是工程师和所有者在考虑这些问题时不应泄气。

水厂污泥等副产物是环境适应性应该考虑的一个问题。在大多数地方，政府严禁将大量的污泥排放到地表水中。因此，混凝、强化混凝及石灰软化产生的剩余物是一个重要的环境问题。通过离子交换产生或膜过滤过程产生的盐水在当地附近没有盐水时，也是一个问题。对废物的处理在水处理总费用中占很大一个部分，因此对废物处理的关注也会影响到水处理工艺的选择。

水的浪费在供水有限的区域是一个重要问题。膜处理工艺比其他过滤工艺具有更好的优势，但是如果被膜处理工艺排斥的水量太多，就没有足够的水来满足需求。大量工艺废流的再循环，无论有没有额外的处理，是很多地区的做法。

水厂能量的利用是将来一个需要关注的环境问题。美国的水厂使用的电能约占美国 3% 的电力供应，如果未来全球变暖的问题得到重视和能源使用被强制减少，那些比较耗费能源的处理工艺就不会受人喜爱。在美国，全球变暖和能源使用的问题备受重视，如果在科学和政策上得到支持的话，能源使用将在工艺选择上成为一个重要因素。对将来费用的估计是比较困难的。对未来能源消费增长的认识可以追溯到 19 世纪 70 年代中后期的能源危机和油价急速增长。运输化学混凝及和污泥处理费用和电力消耗的前后比较在评估处理厂采用混凝剂还是采用微滤中是非常重要的。

3.2.9　管网系统的水质

在进行工艺评估时，水处理工艺对管网系统中希望达到的水质的影响包括以下几方面：

- 离开水厂后水的化学和微生物学稳定性
- 防止管道内部的腐蚀和沉积
- 管网系统的微生物控制
- 与其他源水水质的匹配性
- 减少管网系统中消毒副产物的形成

关于配水系统监测的法规要求，即使水质在水厂达到了最大污染物去除水平，管网水质恶化会导致其不符合条例的要求。

选择的处理工艺应该提高水质的稳定性，如臭氧是打开大分子有机物，使其断裂并形成小分子有机物和分子碎片，导致更加适合于水中细菌作为食物的物质形成。因此使用臭氧会增加细菌的生长，如果这种增长发生在水厂滤床中，生产出的水就会有较高的生物稳定性。另一方面，如果没有或仅有少量细菌代谢的有机物流到配水系统中，会增加生物膜的生长。配水系统的生物膜导致了很多问题包括微生物的过渡繁殖，臭和味，造成过多的氯气消耗和干管的腐蚀。

处理后水的 pH 值和碱度会使水不能长时间的稳定，造成腐蚀问题，即使这些水在水厂时并没有问题。

当一个水厂使用多个水源时，会出现水的相互协调性问题。这可能是由于天然水源的问题造成的，

Jun　Bing

如含有高矿物质的水与低矿物质水在管网系统中混合。另外，当一个传统的水处理系统和反渗透处理的水在管网中混合时，也会出现这种状况。另外，不同的水可能采用不同的消毒技术，通常情况下，不赞成将经过氯胺后的水和自由氯的水在管网系统中混合，因为在两种水接触的区域内，自由氯与一氯胺反应，减少自由氯的残余量形成二氯胺或形成三氯胺，并产生臭和味。

3.2.10　处理工艺的规模

对于大的或者非常小的水厂来说，水厂的规模是非常重要的。复杂的处理过程如混凝、过滤或预沉淀及石灰软化等过程能够降低水厂的规模，但由于需要昂贵的费用和高素质的人才使得其不实际。在水处理量为 10mgd（38000m^3/d）甚至 1mgd（3800m^3/d）水厂可行的技术对于水量为 0.01mgd（38m^3/d）时就显得不合理。另一方面，小系统的工艺并不一定适应大的系统，膜过滤对于小规模水厂是非常适用的，但对于 100mgd 到 500mgd（$3.8\times10^5\sim1.9\times10^5 m^3$/d）的微滤水厂需要大量的管子和阀门连接这些小的膜组件。采用单元处理模块的工艺如微滤，可以通过互相连接这些模块来扩大规模，但扩大 100 倍的规模可能会有些问题。另一方面，颗粒过滤可以通过设计使滤池有更大的或更小的表面积。一个单层过滤床能够小到 4ft^2（0.37m^2）或超过 1000ft^2（93m^2），现在已有建成的过滤水厂，其能力从 27000gd ~ 100 万 gd（100m^3/d ~ $3.8\times10^6 m^3$/d）。

3.3　对处理工艺进行评估

当一个新的水厂建设或已有水厂要扩大规模时，会有许多问题需要考虑。对于项目的设计者来说，一个重要的任务是考虑处理方法的可行性，逐渐地去除那些不是最佳的选择，要确认哪一个工艺是最适合的。一个比较系统的方法是形成一个矩阵表，所有的处理工艺都列在一根轴线上，而与选择处理工艺相关的因素列在另一根轴线上。各个工艺按每个因素排队打分，依据某些因素的重要性，还可以用加权系统使较重要的因素有较大的影响力。

对于过滤地表水的水厂，下面的因素需要在工艺的评估报告中予以考虑：

1. 符合条例的要求
   - 暂行强化地表水处理条例
   - 第一阶段的消毒/消毒副产物条例
   - 预期的长期强化地表水处理条例
   - 预期的第二阶段消毒/消毒副产物条例
2. 原水水质不同于预期水质时工艺的适应能力
3. 对于流域水的溢出
4. 员工对工艺的操作经验
5. 员工所需的训练水平
6. 工艺的可靠性/复杂性
7. 工艺所需的监测及员工管理监测设备的能力
8. 水工业对此工艺的经验
9. 长期的可行性
10. 顾客的接受能力
11. 与现场限制条件的适配性
12. 与已有水厂工艺的适配性
13. 能源需求

Jun　Bing

14. 投资费用

15. 操作和维护费用

影响水处理工艺选择的因素不只局限于工程本身。因此工艺的评估和选择经常不仅涉及顾问与水厂工程师还涉及水厂的经营者和操作者和其他能理解公众关注问题的人。在一个初步的评估报告准备好之后，工艺的选择要到一个扩大会议上去讨论，许多有关人员要参与并对矩阵表上所列的处理工艺排队打分。参与者意见一致是使需要的供水计划取得公众广泛支持的重要步骤。

3.4　处理工艺实例
假设的工艺例子

3.4.1　地表水处理

地表水处理根据源水水质的不同，可采取多种处理工艺。一些水处理例子如下，从传统处理工艺开始，所有的地表水都需要消毒，无论选择什么样的处理方法，工艺中都包括消毒。

3.4.1.1　只消毒，不过滤

地表水处理工艺中仅有消毒工艺的水厂的数目较少，并且随着人口的增长及水域控制权和所有权方面的困难，呈下降的趋势。但是一些系统，甚至大的系统现在还在采用这种方式。

1989 年美国环保局颁布了关于使用非过滤地表水的条例及暂行强化水处理条例，并建立了粪大肠杆菌（小于 20 个/mL）、总大肠杆菌（小于 100 个/mL）和浊度（小于 5NTU）的限制质量。并且要求在消毒之前对源水进行监测来决定是否这些要求已经达到。地表水法规定没有经过过滤处理的水，必须维持流域控制计划以使源水受病毒和贾第鞭毛虫污染程度最小化。流域控制计划必须：

- 确定流域水文和所属权的特征
- 识别流域特征及流域内的活动对水源水质的负面影响
- 提供对水源水质有不利影响的活动的监测

1998 年美国环保局推行额外的标准要求，不经过过滤的水应该考虑隐孢子虫污染。流域控制计划是否适当要基于：

- 对流域的检查全面性
- 监测和控制流域内有害活动的有效性
- 流域内给水系统的土地所有权和/或受控土地使用权的最大化程度

隐孢子虫，不像贾第鞭毛虫，在通常的剩余浓度和接触时间内，对氯和氯胺消毒不敏感，如果水厂不过滤的话，在很大程度上需要依靠流域的保护。美国环保局正在建立有效灭活隐孢子虫的标准，如使用化学消毒剂或者紫外线消毒来实现对于没有过滤的水厂水的保护。即使这样，维持有效的流域保护计划是没有过滤的水系统对隐孢子虫的有效屏障。

3.4.1.2　传统处理方法

19 世纪 90 年代，乔治亚·富勒（George Fuller）等人研究了有效的预处理方法，包括澄清，可以有效过滤去除俄亥俄河水等地表水中的浊度。在富勒工作之后数十年间，一个包括投加化学药剂、迅速混合，絮凝，沉淀和过滤的处理工艺被称为传统处理工艺。传统处理是美国 10 个州要求的标准，消毒包括在传统处理中，只是不同的水厂投加消毒剂的位置不同。传统的处理方法适合于浊度经常或者偶尔超过 20～50NTU 的源水。

现代传统的过滤水厂（如图 3.1）处理俄亥俄河水时，需要处理水的浊度从低到 10NTU 到洪水期的 1000NTU，絮凝剂投量可能从 10mg/L 或在洪水期超过 100mg/L。根据所选择的絮凝剂的种类，有时候需要在混凝之后投加一定量的碱，沉淀于传统的长方形、管式或者圆形的沉淀池中。滤池可以采用双层介质

Jun　Bing

（无烟煤和石英砂）。随着人们对降低消毒副产物的重视，沉淀和过滤后的氯消毒工艺可能被取代。Ohio 河水中总有机碳浓度较低，不需要通过特殊的方法来控制。对于一个现代化的水厂，工艺的停留时间将会相对缩短，并且过滤速率会高于 Fuller 设计的 Ohio 水厂。由于大量的悬浮物的存在，他所提出的在过滤之前澄清的概念仍然被沿用，并被证明是实际和有效的，目前美国许多地表水都采用常规水处理工艺。

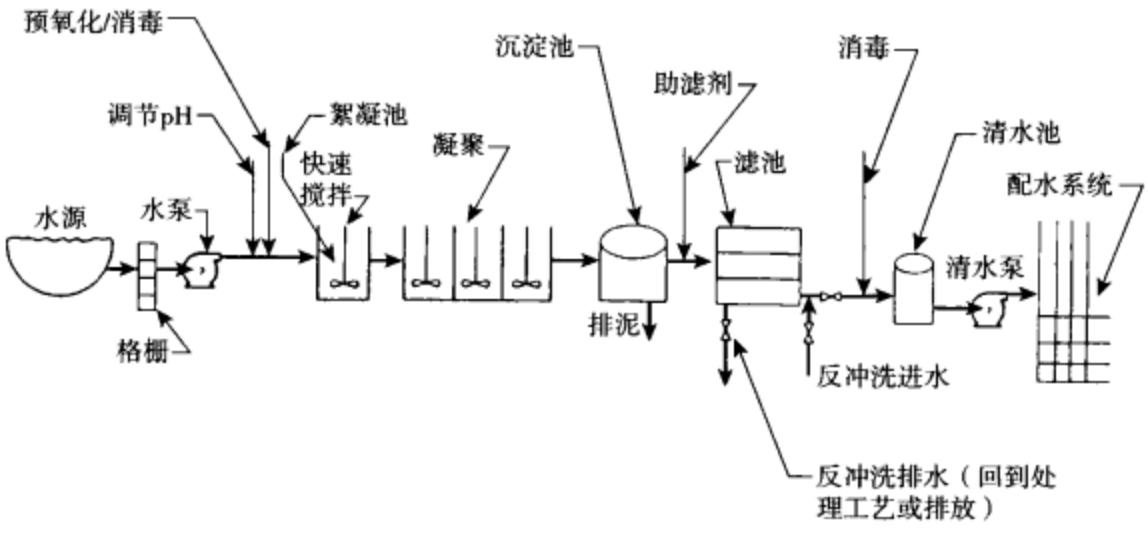


图 3.1　地表水常规处理工艺流程

注：化学药剂投加点因工艺选择而不同

3.4.1.3　预处理工艺

一些地表水含有很多沉淀物，水厂通常采用在传统处理工艺之前进行预沉淀。20 世纪 早期，一般的沉淀并不需要投加化学药剂，但对于去除一部分的悬浮物是比较有效的。目前通常通过投加一些聚合物和混凝剂提高前面的沉淀效果以减少后面处理工艺的负荷。因此，传统处理工艺虽然能够处理很大范围的源水，一些水厂仍然可能需要在传统处理工艺之前增加预处理。使用氯或二氧化氯预消毒可以减少源水中的细菌浓度。

3.4.1.4　用于高质量源水的工艺

对于浊度、TOC 浓度和真色度都非常低的源水，可能不需要传统处理工艺中的一些步骤，过滤工艺可能会更加适合。对于高质量的源水处理，可以采用硅藻土过滤、慢砂滤或直接过滤，而没有必要进行澄清，也就是从传统的处理工艺中去除了沉淀步骤。图 3.2 是一个直接过滤的工艺示意图，图中省略了絮凝过程。由于源水不会形成高浓度的消毒副产物，因此采用自由氯消毒。

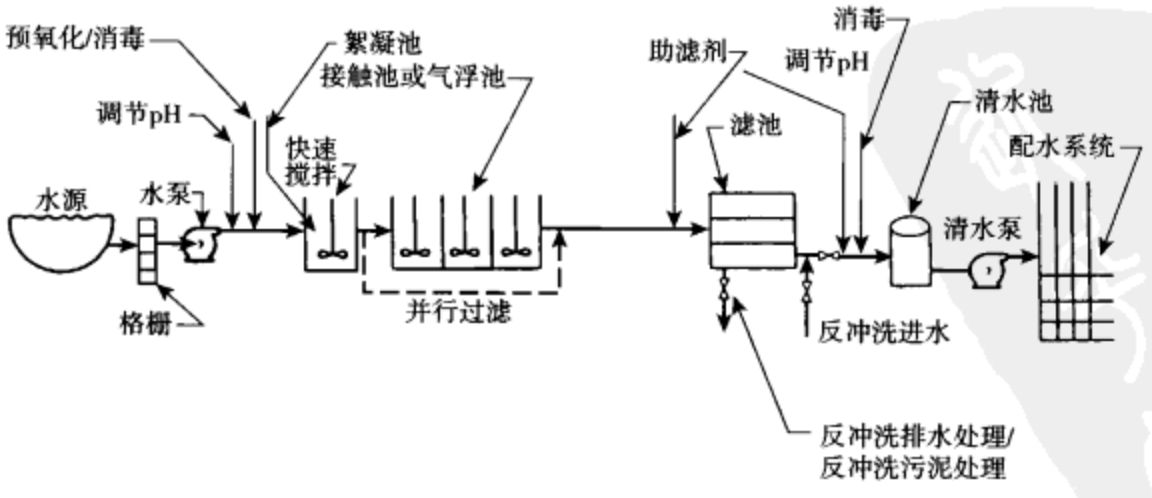


图 3.2　直接过滤或并行过滤工艺流程

注：化学药剂投加点因工艺选择而不同

Jun　Bing

3.4.1.5　溶气气浮（DAF）

对于含有大量藻类的水库地表水，如果过滤工艺之前没有澄清工艺时，系统很快就会被藻类堵塞。过滤工艺适合于低浊水，但不适合于去除藻类。传统的沉淀方法不适合于对藻类的去除，因为藻类更倾向于漂浮在水面，藻类的密度与水接近，并且当它们产生氧气时，藻类就漂浮在水面。溶气气浮是一种更适合藻类去除的工艺。包含着藻类的絮凝颗粒物会浮到澄清池的表面。在溶气气浮工艺中，澄清工艺中藻类与水流的方向是一致的，和传统处理工艺相似，气浮工艺也包括投药、快速混合和絮凝，只是以气浮澄清池代替沉淀池。DAF 工艺的示意图见图 3.3。含有高浓度藻类的水可能会含较高浓度的消毒副产物的前提物，因此用氯进行预消毒会带来消毒副产物的问题，因此需要考虑在过滤之前还是过滤之后投加氯，同时要考虑使用替代消毒剂如氯胺等。

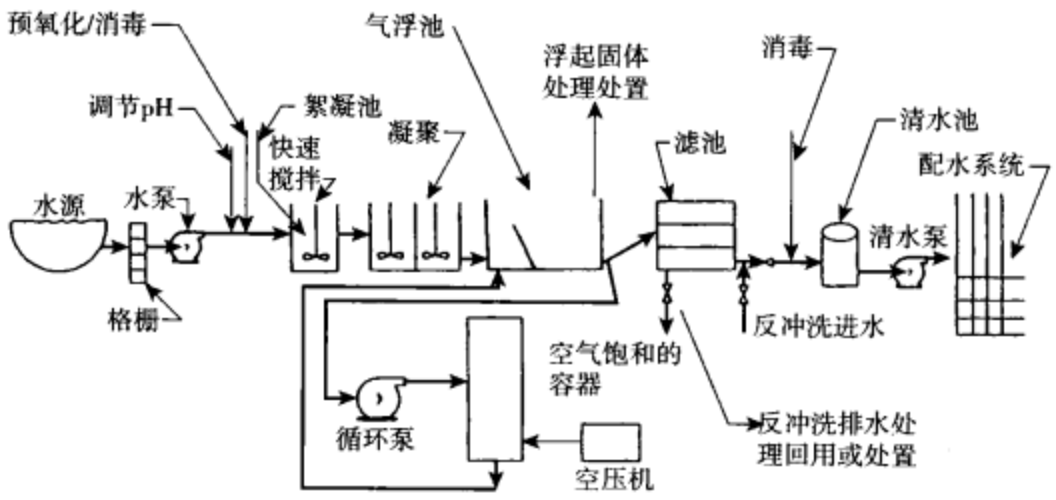


图 3.3　溶气气浮/过滤处理工艺流程

注：化学药剂投加点因工艺选择而不同

3.4.1.6　膜过滤

膜过滤涉及到广泛的工艺并且应用于各种各样的水质，取决于所采用的膜工艺。微滤，应用于处理地表水，可以处理很大范围的颗粒物如细菌、原生动物孢子和孢囊以及能引起浊度的颗粒物。病毒非常小，能通过微滤膜。微滤与慢流砂滤和硅藻土过滤相比，所适应的源水浊度更广泛。但微滤不能处理传统工艺中遇到高浊度的问题，也不能去除溶解性有机物，因此消毒工艺依赖于溶解性有机碳和源水中消毒副产物前提物含量。膜过滤的优点包括隐孢子虫和贾第鞭毛虫去除能力强、自动化程度高和膜处理水厂占地面积小和安装方便等。微滤工艺使用单元模块的形式，可以在以后资金充裕时扩大水厂规模。微滤工艺如图 3.4 所示。

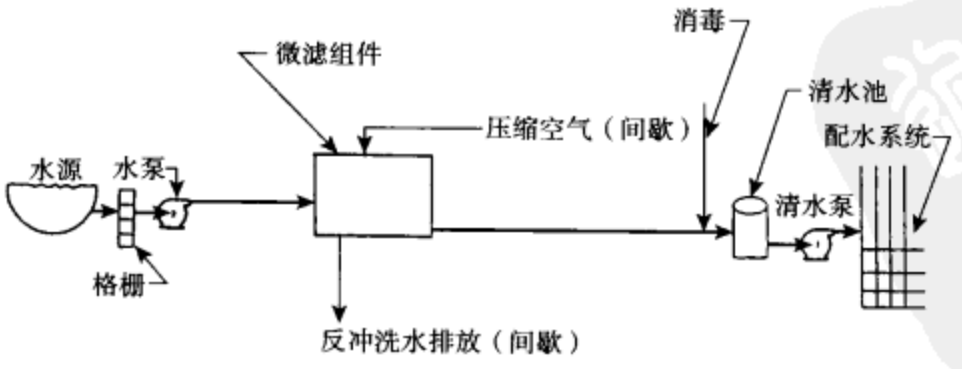


图 3.4　微滤处理工艺流程

注：化学药剂投加点因工艺选择而不同

3.4.2　地下水处理

很多地下水源都取自深井，这些水的浊度和微生物含量都较低。如果它们没有很高需要处理的矿物

Jun　Bing

质含量，它们可能适合于仅仅消毒的水厂。在很多情况下，地下水的矿物质都需要额外的处理。

3.4.2.1　仅消毒或不处理

一些地下水达到微生物的水质标准，含有一些矿物质，可以仅仅进行消毒处理，而在一些州不需要消毒。但美国环保局发布的地下水条例有可能改变这一情况。这些地区的周围环境要满足含水层没有和地表水直接相连，并且在含水层上没有打井，没有被污染等条件。对于高质量的地下水，通常使用的消毒剂是自由氯。

3.4.2.2　去除铁或锰或者是两种同时去除，加消毒剂

如果在含水层中有铁和锰这些无机物质，则在地下水中也会有铁和锰。对于去除铁或锰，通常采用氧化，沉淀和过滤工艺。图 3.5 是铁和锰的去除工艺流程图。在源水中存在有机物质可能削弱氧化和过滤过程对铁和锰的去除效果，通常通过曝气就可以氧化去除铁和锰。如果天然有机物的浓度不大，pH 为 8 或者更高时可以加速铁的氧化。氯、高锰酸钾、二氧化氯或臭氧可用于氧化铁和锰。高锰酸钾用于锰的氧化去除。绿砂在很多水厂特别是中小型规模的水厂，和高锰酸钾一起用于铁和锰的去除。绿砂吸附过量的高锰酸盐，当高锰酸盐不足时，可以吸附去除铁、锰。可以使操作者不必连续不断地注意高锰酸盐的准确剂量就可以达到较好的铁、锰去除效果。当使用化学氧化剂而不是曝气时，通常用压滤池去除铁锰而不使用其他的处理。

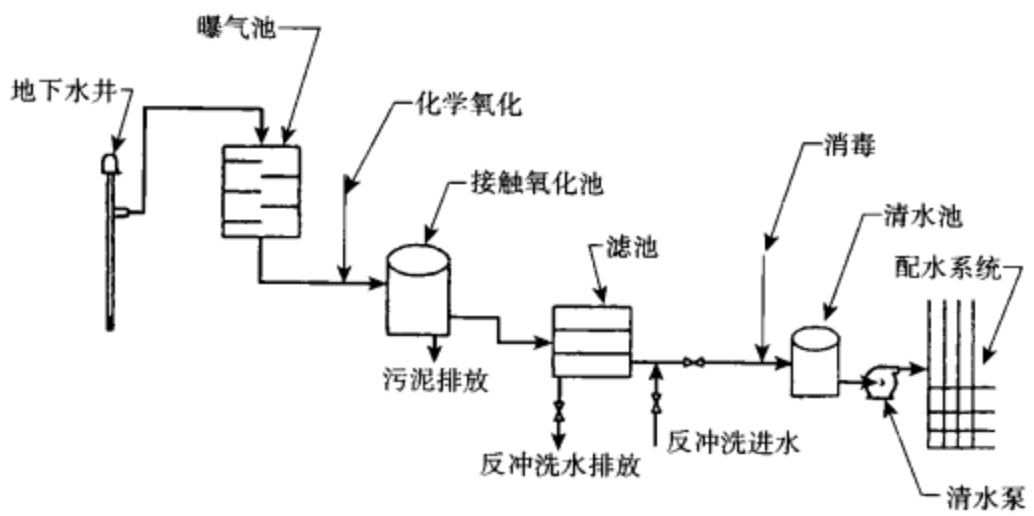


图 3.5　地下水除铁除锰工艺

注：化学药剂投加点因工艺选择而不同

在某些情况下根据具体条件采用部分或全部工艺

3.4.2.3　石灰沉淀软化

硬水中钙和锰的浓度较高。地下水和地表水都可以通过投加石灰软化去除硬度，投加熟石灰或生石灰提高 pH 值可以沉淀去除钙，pH 值再高就可以沉淀去除锰。如果非碳酸盐硬度存在，可以投加碱石灰形成碳酸钙和氢氧化锰沉淀，在水过滤之前被沉淀去除。如果软化厂使用分开的快速混合，絮凝和沉淀工艺，则石灰污泥的再循环可以提高碳酸钙和团聚物的沉淀效果。固体接触澄清池将快速混合、絮凝和沉淀步骤结合在一个单独的工艺池中，其处理效率要高于长方形的沉淀池。软化工艺示意图如图 3.6。由于成本低和空间较小，并且比分开的絮凝和沉淀工艺更有效，固体接触澄清池是一个吸引的选择，特别是地下水。使用固体接触澄清池工艺可以减少连接的管道和沉淀剥落的问题。当去除锰时，沉淀水的 pH 值比较高（10.6 到 11.0），必须降低水的 pH 值，通常进行再碳酸化（通入二氧化碳），形成的固体通过二次混合絮凝沉淀去除。在一些软化水厂，二次沉淀后投加二氧化碳可以进一步降低 pH 值，稳定水质。

虽然两阶段再碳酸化能最优地有效去除硬度和控制软化水的稳定性，相对廉价的一阶段的再碳酸化通常被用于过量的石灰处理。有时在石灰软化之前要通入空气以去除地下水中的二氧化碳，因为石灰与二氧化碳会起反应。采用曝气还是采用更多的石灰去除二氧化碳，要通过经济分析曝气的费用与额外的石灰费用及污泥产量来综合确定。

Jun　Bing

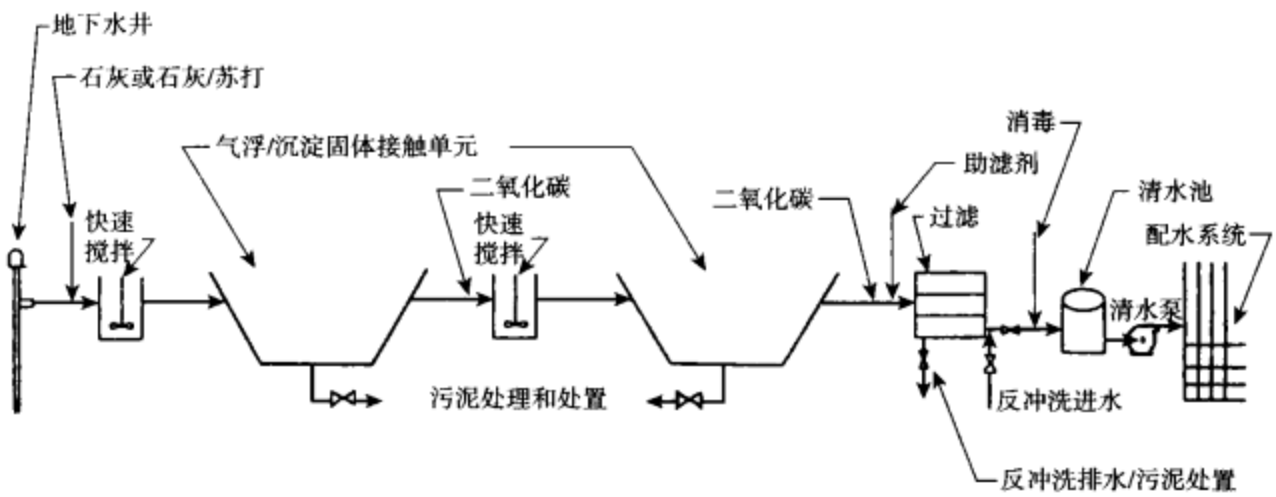


图 3.6　地下水两段式石灰软化法

注：化学药剂投加点因工艺选择而不同

3.4.2.4　离子交换工艺

最普通的离子交换软化树脂是钠阳离子交换树脂，可以和二价离子进行交换，二价离子包括钙、锰和镭。当镭伴随钙或/和锰存在时，树脂的去除硬度的能力在达到镭去除能力之前就耗尽了，因此硬度首先突破。在树脂达到硬度去除能力后，需要进行反冲，用氯化钠溶液再生，并用处理过的水进行润湿。树脂再生是将树脂还原到钠的形式然后再用于软化。一部份源水迂回在软化容器周围与软化的水混合。这提供钙离子帮助稳定处理后的水。

水处理中阴离子交换树脂与软化水使用的阳离子交换树脂相似。阴离子如硝酸盐和硫酸盐，以及其他化合物通过这一工艺去除。

离子交换工艺用于水的软化，在有些情况下，可用于去除一些规定的污染物如硝酸盐和镭。离子交换适合于低浓度的颗粒物、有机物、铁和锰的去除。

如果有无机物存在，应该在预处理中首先去除铁锰，然后再进行离子交换。高浓度的天然有机物会污染离子交换树脂。离子交换通常用于相对较小的水厂，对于不同硬度浓度和高碳酸化硬度的水，其效果优于石灰软化。图 3.7 是一个离子交换水厂的工艺流程图。

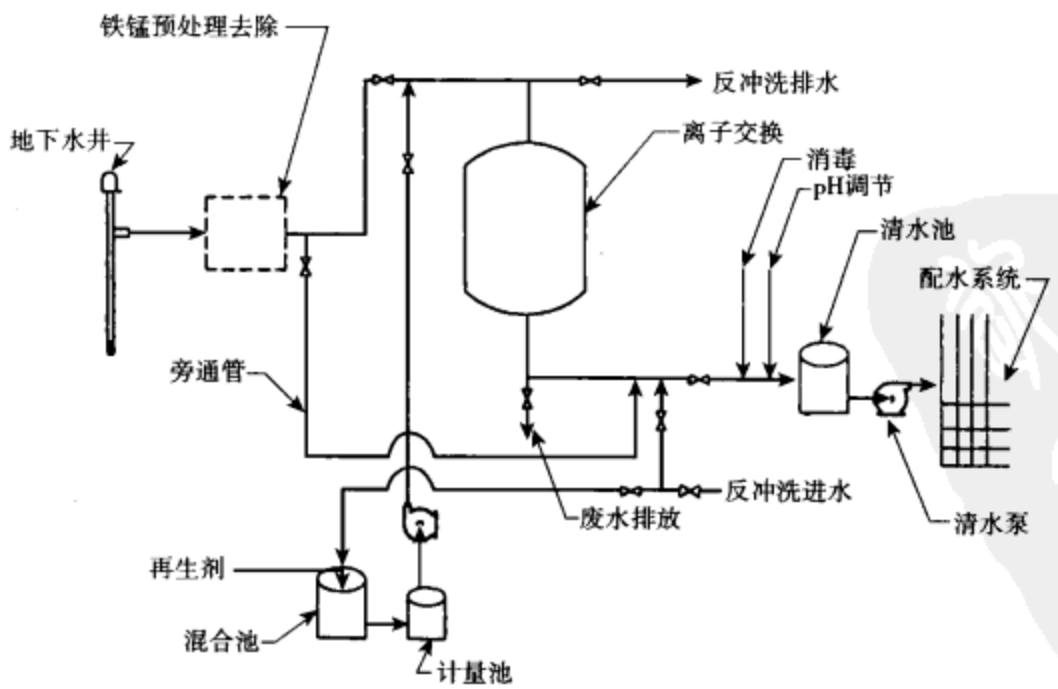


图 3.7　地下水离子交换软化处理

注：化学药剂投加点因工艺选择而不同

Jun　Bing

3.4.3　实例研究

3.4.3.1　溶气气浮（DAF）和过滤

在南加州的 Greenville 给水系统研究了两个不过滤源水的处理效果，如果直接过滤用于处理低浊度的源水，检测表明藻类会阻塞过滤器从而缩短滤池运行周期。这些藻类包括 Dinobrion、Asterionella 和 Tabellaria。Hutchison 和 Foley 认为在 Ontario 直接过滤的水厂遇到了硅藻属藻类 Tabellaria 阻塞滤池，造成过滤周期缩短。在 Greenville 的源水中发现阻塞滤池的藻类，因此需要认真考虑北部的 Saluda 和 Table Rock 水库是否适宜选择直接过滤。

在继续的中试试验中，可选择的工艺包括直接过滤、有预臭氧和无预臭氧的溶气气浮/过滤。直接过滤和溶气气浮/过滤工艺两者都能提供良好的水质，两种工艺处理的水质能达到 0.01NTU，每一种工艺都能有效地去除锰。尽管北部的 Saluda 水库的 TOC 浓度较低，但 DAF/过滤能更好地去除总有机碳。无臭氧直接过滤比溶气气浮/过滤的运行周期短。因此，当直接过滤与其他方法比较时，其过滤速度是 4gpm/ft^2（10m/h），溶气气浮/过滤的过滤速度是 6gpm/ft^2（15m/h）。尽管气浮增加了处理费用，良好的过滤性能，和高速的过滤，比直接过滤节省费用，在 DAF/过滤中额外的花费换来了较低的残余物，目前直接过滤和 DAF/过滤的费用几乎持平，因此在相近的投资下，人们更愿意选择 DAF/过滤工艺。由于 DAF/过滤工艺比直接过滤更加优越可以更好地去除颗粒物和藻类并阻止微生物污染，这些优点是人们更愿意选择 DAF/过滤工艺的原因。

3.4.3.2　直接过滤

南部的 Nevada 供水系统供应拉斯维加斯城区，该系统以 Mead 湖为原水。由 Alfred Merritt Smith 水处理厂（AMSWFT）处理。Mead 湖的浊度较低，通常在 1NTU 或更加低的范围。在 1971 年 AMSWFT 开始运行，处理水量为 200mgd（7.6 × 10^{5}m^3/d）。处理工艺包括在迅速混合单元里预氯化之后投加明矾和聚合高分子电解质。以 5gpm/ft^2（12m/h）的速率过滤通过双层介质。Spike 和 Monscvitz 报道使用明矾的剂量在 3 ~ 5mg/L。1972 年，处理后水的浊度在 0.01NTU 之下。

通过总结发生在前几年的一些问题，若干年后对工艺进行了一些改变。铝被带进清水井中，并且在滤后的水中发现浮游生物。当在蓄水池中投加粉末活性炭时，即使在以 5gpm/ft^2（12m/h）的常规速率过滤时，还会发生活性炭的穿透现象，因此需要对工艺进行修改。中试研究表明通过絮凝可以提高过滤效果。

Monscvitz 介绍了他的中试研究工作。在 AMSWTF 的工艺中增加了絮凝。后来改变过滤介质，由双重滤料改为混合滤料（无烟煤、石英砂、和石榴石），混凝剂由硫酸铝改为氯化铁。低浊度原水对操作人员对过滤水浊度的监测有一定的影响，因此安装了在线的颗粒计数装置。水厂操作决定于颗粒计数的结果，因为过滤水的浊度小于 0.1NTU。随着拉斯维加斯地区的扩大，水厂已经扩大到 400mgd（1.5 × 10^{6}m^3/d）。

最近的中试试验表明，预臭氧能够使过滤后水达到较低的颗粒计数，实际上，由预臭氧化过滤后的水颗粒物计数结果要低于预氯化的工艺。当设计臭氧设备时，可以使现有的滤池滤速提高到 5 ~ 6gpm/ft^2（12 ~ 15m/h）。新建滤池增加了水厂总的处理能力，达到 600mgd（2.3 × 10^{6}m^3/d），对 AMMWTF 水厂的改造，提高了过滤的能力，增加了产水的能力，并且提高了消毒效果。

3.4.3.3　微滤

San Jose 水务公司需要更换 5mgd（1.9 × 10^{6}m^3/d）的水厂以达到加利福尼亚地表水过滤水的需求和消毒条例。Yoo 等人解释新工艺需要安装在紧凑的地点。并且要处理的原水浊度在洪水期超过 100NTU，并且要求灭活贾第鞭毛虫时的消毒剂接触时间要最小化。

其他的考虑是需要遥控操作和短的设计和建设周期。微滤能够满足所有这些需求。水厂完成大约花费 350 万美元，在签订合同之后 12 个月内建成。Yoo 等人的数据表明在 1994 年 2 月到 4 月间，微滤水厂的过滤水浊度非常低。2 月份原水的平均浊度是 97NTU，而高峰的过滤水平均浊度是 0.05NTU，最大值是 0.13NTU。原水浊度在 3 月、4 月和 5 月期间变化范围是 6 ~ 9NTU，而最大过滤量水浊度是 0.06NTU。Yoo 报道，水厂的处理效果超过了 SWTR 的要求，并且由于微滤技术对不同的浊度有很好的

Jun Bing

适应性使其产水量增加。由于自动化程度的提高和 SCADA（监控和数据采集 Supervisory Control And Data Acquisition）系统的使用，使得操作过程更为简单。

在接下来的论文中，Gere 报道在 SARATOGa 水厂的操作费用，表明非固定资产的开支（包括能源、劳动力、化学药剂、膜更换维护和修理），1995 年全年运行时，每百万加仑的成本是 $309（$82/1000m^3）。劳动力费用是最大的组成部分，根据水厂里每星期工作 46h 计算，占操作费用的 31.6%。这不仅包括微滤工艺的操作，也包括如下的任务，像清洁入水口和必要时人工清理残渣等。第二个显著的部分是电力消耗，占总费用的 28.6%。化学药剂消费只占总费用的 7%，并且残余物的处理费用仅占 1%。膜的使用寿命是 6 年，膜更换作为固定的消耗占总操作费用的 22.5%。Gere 总结出微滤是非常有效和经济的方法。

3.4.3.4　慢滤

慢滤工艺是一个小规模水厂可以选择的水处理方法，有两个案例说明这种工艺是有效的。Colorado 的 Empire 地区在 1981 年发生了 110 起贾第鞭毛虫感染事件，其中 450 人发病。当地所使用的 Mad Creek 河水处理方法只是氯消毒，Mad Creek 排水到海拔 9000 英尺草地，乡村所在的位置是海拔 8600 英尺。河水通常是非常寒冷的，浊度通常是 1NTU。人们选择慢流砂滤用于该小处理系统，因为 Colorado 的研究表明该方法对去除贾第鞭毛虫和大肠杆菌是非常有效的。这种工艺非常适合于间歇操作，并且靠重力流从原水到水厂有足够的水头而不需要电力消耗，当地的材料和劳动力在建设中都可以利用。

水厂的设计处理能力是 950m^3/d，滤速为 0.24m/h，两个滤床尺寸为 8.38m × 9.14m，床中放入 1.2m 高的砂子。砂子的有效尺寸为 0.21mm，均一系数是 2.67。运送砂子的全部费用是 $6270。但在更换滤池中砂子时，有时会出现当地的砂子不足的问题。在 Empire，从慢滤池中过滤的水的浊度会超过原水的浊度，说明细小颗粒物会被冲洗出滤床。过滤水浊度从 11NTU 下降到 0.1NTU 需要两个星期的时间。滤池可以有效去除水中微生物污染物，如贾第鞭毛虫在最初 8 个月的操作过程中在进水中被检测出，而在过滤后的水中没有被检出。Seelaus，Hendrigkis 和 Janosis 的研究表明，这种水厂的运行成本是非常低的，只需要工人白天监测水头损失、流速和浊度，每个月大约需要 2h 清理砂子。

California 的 Captonville 是一个有 260 个人的社区，在 1991 年安装了砂滤处理装置，Riesenberg 等人指出初始投资和操作费用低，并且可以靠重力流把原水送到社区是选择这种工艺的原因。因为铁和锰的问题，使用地下水是非常昂贵的，Camptonwille 在 1973 到 1985 年间都饮用开水，在 1990 和 1991 年后期计划建设砂滤处理厂。这种工艺最显著的特征是使用模块结构，在旧金山湾地区预制成模块，通过卡车运到现场。这就降低了在现场建造模块的费用，并且提高了模块的质量，这对小的处理系统是非常有益的。模块式的建设使得水厂可以考虑将来的进一步扩大。水厂的过滤面积是 93m^2，最大的滤速为 0.24m/h，建设费用是 $226000，加上其他的设施总的建设费用是 $532000。

作者报道每天总的运行和维护时间是 15min ~ 1h，每个月水厂运行时间是 15h。过滤废渣的清理需要大约 4h 的劳动量。Riesenberj 等人总结说，慢滤工艺以合理的费用提供给社区极好的水质。

3.5　总结

在本世纪初，水处理工艺的选择范围非常大，新的处理工艺得到开发并投入使用，一些经使用多年的工艺又被重新深入地研究、改进。当水厂要扩大生产和新的水厂需要初步设计时，会有很多工艺可以选择。尽管可以选择的水处理工艺增加了，对水厂和消费者是件好事，但由于工艺程序的复杂性，使人们在选择水处理工艺之前需要更多的仔细考虑。水处理工艺的合理选择，对水厂和消费者都是有益的。

Jun　Bing

第4章

水源水质量管理

4.1 地下水

Stuart A. Smith, C · G · W · P

Consulting Hydrogeologist, Smith-Comeskey Ground Water Science, Ada, Ohio

4.1.1 地下水水源质量：地下水与地表水的关系及法规

由于受到自然及人类活动的诸多影响，地下水水源质量是一个复杂的话题。通常情况下优先采用地下水，除了（就近挖井取水一般比远距离管道调引地表水更方便）简单易行外，另一原因就在于水质优良，简单处理即可为人类安全方便饮用。虽然许多地下水易于处理，但有时金属和砷等长期有害健康的成分却不能得到去除，尽管如此，由于地下水处理成本低而比地表水更受欢迎。在充满危机的现代社会里，地下水源受到恐怖分子攻击的机会要远远少于地表水源。实事证明，在20世纪50、60年代冷战期间，核辐射坠尘对地下水水源的污染的可能性要小得多。

Winter研究指出，在水文学概念里，地表水和地下水为同一种水资源，是连续流（例如Winter等，1998），从偏向地下水的狭隘观点来看，地表水通常仅仅是指高于地平面的水体。对连续流一部分的影响，自然会影响到其他部分。然而，这两种水资源在水力上的关系是几乎没有的（至少是很少的），因此在美国，地表水和地下水的管理分别采取不同的策略（相关法规已在第1章中讨论）。

地表水管理的重点一般定位于管理那些总量减少，且经过适当处理才能适于饮用的水体（这并不否认有些地区存在高质量的地表水，例如俄勒冈州的波特兰市和纽约市等）。相反，由于得益于污染少、处理简单，美国的地下水保护策略通常是将重点放在水质保护上。这种将两种水资源分别管理的变革倾向已经在最近的美国政府法规上得以体现，即革新统一的“水源评估与保护”策略，取代为“井区保护”和“地表水法则”两个独立的管理重点。

然而，最近几十年的经验表明，地下水源并非一概都能免受污染，并且一旦被化学或者放射性物质污染，就很难处理干净。近来，人们就又重新关注起致病菌进入水井后的风险问题。总结所有地下水污染的研究结果，普遍认为地下水水质预防远比水质修复或水质处理更加有效。地下水管理主要方式就是水质预防。

本章目的是给读者介绍影响地下水水质的因素、管理措施和管理技术，以提高对地下水资源的理解，进而提高与供水相关的地下水管理、保护水平。

4.1.2 地下水源及其水质影响因素概述

在规划地下水供水计划时，了解和管理地下水质的关键是要认识到，含水层水文特征以及地下水污

Jun Bing

染的原因及影响都是复杂的，且每个场所都极为特殊。如果地下水水质管理可以做到针对单一含水层、单一井群甚至是单一水井的具体特点，这就是最有效的。

例如，在多孔结构（砂/砂－砂砾/砂岩）和岩石结构的含水层中，水力传导性及其导数值都能在短距离内（数米到数公里）发生几个数量级的变化。水平方向和垂直方向上的流速也会在短距离内发生相似量级的变化。靠近水井的水压变化在1m距离内就有可能引起水流特征发生明显的变化。

上面提及的每一水文特征的变化均会通过改变局部成分浓度而影响地下水水质，同样，地球化学成分（如有机物、铁及其他矿物质）的局部变化也会影响水质。第三个影响水质的因素是在水井区域断裂层或蓄水层寄生的微生物，最近20年来，一些学者的研究工作已经揭示了寄生在蓄水层中的微生物生态系统的分布及其复杂程度。

人类活动对水质的影响程度取决于以下3个方面：（1）潜在污染物如何处置；（2）丢弃到地面上的废弃物的物理－化学特征；（3）废弃物所在位置的水文学特征。如果土层水力传导率低，即使污染活动相对严重时（比说石油溢出或者使用除草剂），污染也会被限制。相反，如果水力传导率高，而且废弃物直接接触含水层，即使废弃物量少也会对水质产生很大影响。然而，人类活动对地下水的更大影响是废弃的水井或其他地下设施为低传导率的土壤提供了通道。

以上所有因素都与具体位置有关，但一旦弄清楚，这些影响因素就会被认识和控制。因此，地下水源的有效供给管理（避免不必要的处理）就依赖于当地对地下水系统的准确认识。

4.1.2.1　北美含水层类型及其质量管理问题

北美有丰富和分布广阔的地下水资源，地下含水层有多种类型（见图4.1），除了这种水文地质学的多样性外，北美地区气候状况和人类开发程度也千差万别。在地下水开发方面，整个北美地区差别巨大：加拿大西部地下水丰富、人口密度低；美国西南部气候干燥、城市人口密集；墨西哥中北部地区地下水过度开发，地下水管理问题非常突出。

美国中西部广大地区（像世界上大部分区域）及墨西哥一直以来都致力于有效而均衡的管理，避免地下水资源过度使用而枯竭。典型案例包括管理了几十年的德克萨斯州爱德华兹（Edwards）含水层，还有奥瓜拉拉（Ogallala）含水层，它跨越了美国中东部洛矶山脉的系列山脉。但从长远的眼光看，人们不禁要问：在荒漠的美国西部，在历史上200年湿润期所建立的高耗水的科技文明的可持续性如何？在佛罗里达州，应维持一个怎样的人口密度才能确保丰富的含水层水质不会降低？我们现行地下水源“可持续抽水量”观念还能经得起严格审查吗（Sophocleous，1997）？

地下水管理不仅涉及人类用水的有效供给，还和地表水的质量和总量密切相关。对于爱德华兹含水层、奥瓜拉拉含水层，还有佛罗里达州管理的地表含水层的管理，都不得不考虑农业供水和人类供水，同时，也要兼顾到野生动植物生活习性的维持。爱德华兹地下水不仅维持着稀有水生物种的繁衍，维持了当地生态，同时喷涌形成了著名泉水文化。佛罗里达州湿地则是由地表水与地下水共同维系的。奥瓜拉拉含水层在地层中所处位置过深，不能在地表直接喷涌补给地表水，然而同一区域的沿北普拉特河、南普拉特河和密苏里河的表层含水层，以及在密西西比河流域西部的其他河流在维持野生动植物的生息地方面发挥了关键作用。随着湿地管理策略在全美的实施，奥瓜拉拉（Ogallala）和高原（High Plains）管理方程式涉及到求解抽取地下水和地表水资源的最优化分配系数。在这些案例中，质量始终是一个因子，一旦地下水被过度抽取，水质和水生生态系统的质量就会普遍降低。

结果如何呢？在美国的大平原和加拿大中南部，钻井和抽水技术基本上解决了农村和城镇生活，在澳大利亚一些周围没有地表水可用的地区也存在类似情况。在许多社区、驻地和农场，钻孔打井可以取到地下水，通常几百米深。如果地下水源变得枯竭或者被污染了，比如说北达科塔（North Dakota）或昆士兰（Queensland）州的许多农场或社区，在经济上就无法维持下去。在昆士兰州，由于常年干旱，地下水资源减少，导致近年来居民们可能放弃他们居住的城镇。

Jun　Bing

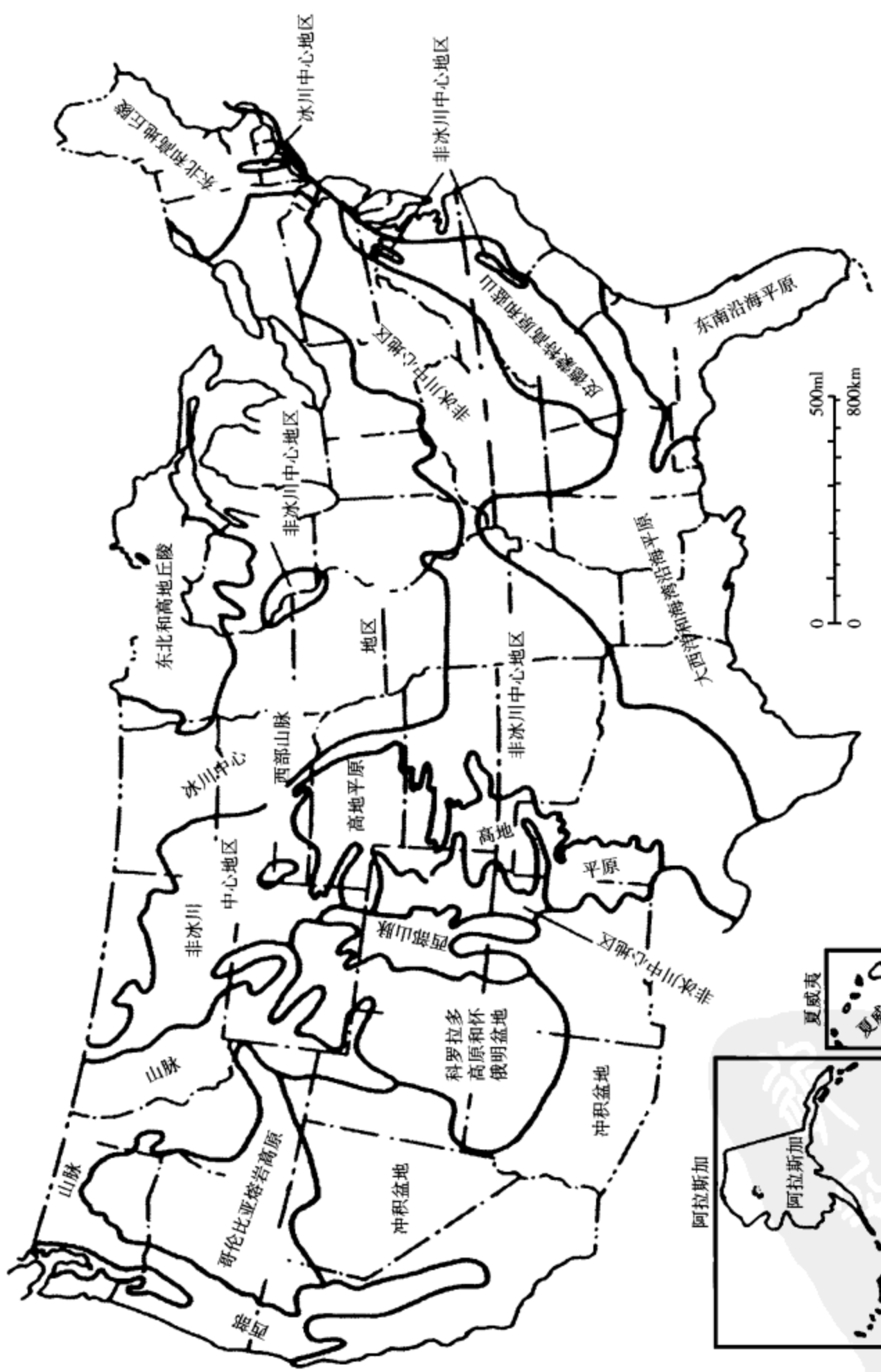


图 4.1　（*a*）美国的地下水区域

（来源：Van der Leeden，Troise and Todd，1990。Original from R.C.Health:Classification of ground-water regions of the United States." Ground Water，20（04），1982。经国家地下水协会允许翻印）

Jun　Bing

缩写:(1)蓄水层:P—地区主要蓄水层;I—地区重要蓄水层;M—地区次要蓄水层;U—地区不重要蓄水层。(2)岩石:S—砂;Ss—砂岩;G—砂砾;C—聚结块;Sh—页岩;Ls—石灰石;Fm—地层;Gp—地界。

(1) 地质期和 岩石类型	(2) 西部主要 山脉	(3) 干旱 盆地	(4) 哥伦比亚 熔岩高原	(5) 科罗拉 多高原	(6) 高平原	(7) 不冻结 中部地区	(8) 冻结中部 地区	(9) 不冻结 阿巴拉契 亚地区	(10) 冻结阿巴 拉契亚 地区	(11) 大西洋及 海湾沿海 平原	(12) 备注
A											
第四纪											
淤积层和相关矿床(主要为近期及更新世,可能也包含上新世的沉积物)	河谷及河道中的S和G沉积,高产但并未充分开发(P—M)	河谷及河道中的S和G沉积,充分开发并且伴有局部消耗,贮藏量大但常年回灌限制(P)	河道中的S和G沉积,与玄武岩形成互层(I—M)	U	河道中S和G沉积,沙丘矿床(P部分地区)	河道及梯田中S和G沉积(I部分地区)	沿着河道的S和G沉积(M)	河道及梯田中S和G沉积。未开发		河道、梯田及海岸S和G沉积,尤其是密西西比和支流山谷。东部和南部未高度开发。I区的深峡谷有消耗。密西西比山谷S和G冰水沉积物。(见上)	美国分布最广也是最重要的蓄水层。美国超过一半的地下水是从这些蓄水层提升的。很多易于人工回灌和诱导入渗。受沿海地区咸水的影响。
冰川堆积物,尤其是冰水沉积(更新世)	S和G沉积—I	S和G沉积(I北部及部分山谷)	S和G冰水沉积,尤其是Spo-kane(I)	U	S和G冰水沉积,大多数返工(见上)—I	S和G冰水沉积物,主要沿着I区北部边界	S和G冰水沉积物,梯田沉积及晶状物贯穿P地区	M区北部的S和G冰水沉积物,未充分开发	S和G冰水沉积物,梯田沉积及晶状物贯穿整个地区。地高度开发—I		
其他更新世沉积物	(M—P)南部的冲积层和其他流域矿床(见上冲积层)		U	U	冲积平原和河谷堆积(M—I)	U	U	U	U	佛罗里达地区M区的壳灰岩,石灰石,砂,泥灰岩层	
第三纪沉积物,上新世	河谷堆积和梯田沉积物中的S和G沉积。未高度开发	河谷堆积中的一些S和G沉积—M	U	U	在高平原区的Ogalalla层。充足的S和G储存量但是回灌量很小。消耗很多—P部分地区	U	U	—	—	德克萨斯的德威特砂岩。海湾国家地区I的香茅和拉斐特层	

Bing Jun PDG

续表

(1) 地质期和岩石类型	(2) 西部主要山脉	(3) 干旱盆地	(4) 哥伦比亚熔岩高原	(5) 科罗拉多高原	(6) 高平原	(7) 不冻结中部地区	(8) 冻结中部地区	(9) 不冻结阿巴拉契亚地区	(10) 冻结阿巴拉契亚地区	(11) 大西洋及海湾沿海平原	(12) 备注
中世纪	I区的华盛顿艾森伯格层;其他地方—U	U	I区的华盛顿艾森伯格层;其他地方—U	U	M区的阿里卡里层	M区的阿里卡里层	其他梯田沉积物。M区西北部的S和G沉积	—	—	新泽西,马里兰,特拉华,弗吉尼亚和卡尔福特层—I。特拉华到北卡罗莱纳—圣玛丽亚和卡尔福特层—I。格鲁吉亚和佛罗里达—坦帕石灰石,冲积层地界—I。德克萨斯东部—奥克维尔和 Catahoula 砂岩—I	沿海地区的蓄水层受制于咸水的侵入和污染
渐新世	U	U	U	U	布吕莱黏土—I;其他地方—U	U	U	—	—	素旺尼层,Byram 石灰石,维克斯堡地界—I	
始新世	怀俄明州西南的 Knight 和 Almy 地层—M	U	U	怀俄明州西南的 Knight 和 Almy 地层—M;Chuska 山脉—Ss;新墨西哥的 Tohatchi - Sh;西北阿里桑那州和东北新墨西哥州—M	U	伊利诺依州南部的 Claibourn 和 Wilcox 地界,肯塔基州和密苏里州—M 其他地方—U	—	—	—	新泽西,马里兰,特拉华,弗吉尼亚 - Pamunkey 缔结—I。北卡罗莱纳到佛罗里达 - Ocala 石灰石和海恩城堡泥灰岩—P。佛罗里达—阿冯公园石灰石,南卡罗莱纳到墨西哥边界,Claibourne 地界,威尔科克斯地界—I。格鲁吉亚的克莱顿地层—I	包括佛罗里达的蓄水层主要的地层(尤其是 Ocala 石灰石),受沿海地区咸水污染的控制但却是美国东南部地下水最大的源头
古新世	U	U	U	U	Ft. Union 地界—M	Ft. Union 地界—M	Ft. Union 地界—M	—	—	—	
火山岩,主要是玄武岩	U	局部流动—M	从始新世到上新世的许多玄武岩互层—P	局部流动—M	—	—	—	—	—		

图 4.1(续) (*b*)美国含水层的分布情况

(来源:经 F. Van der Leeden, F. L. Troise 和 D. K. Todd. The Water Encyclopedia. Boca Raton. 允许翻印的水百科全书,路易斯出版社,1990, Boca Raton,佛罗里达)

Jun
Bing

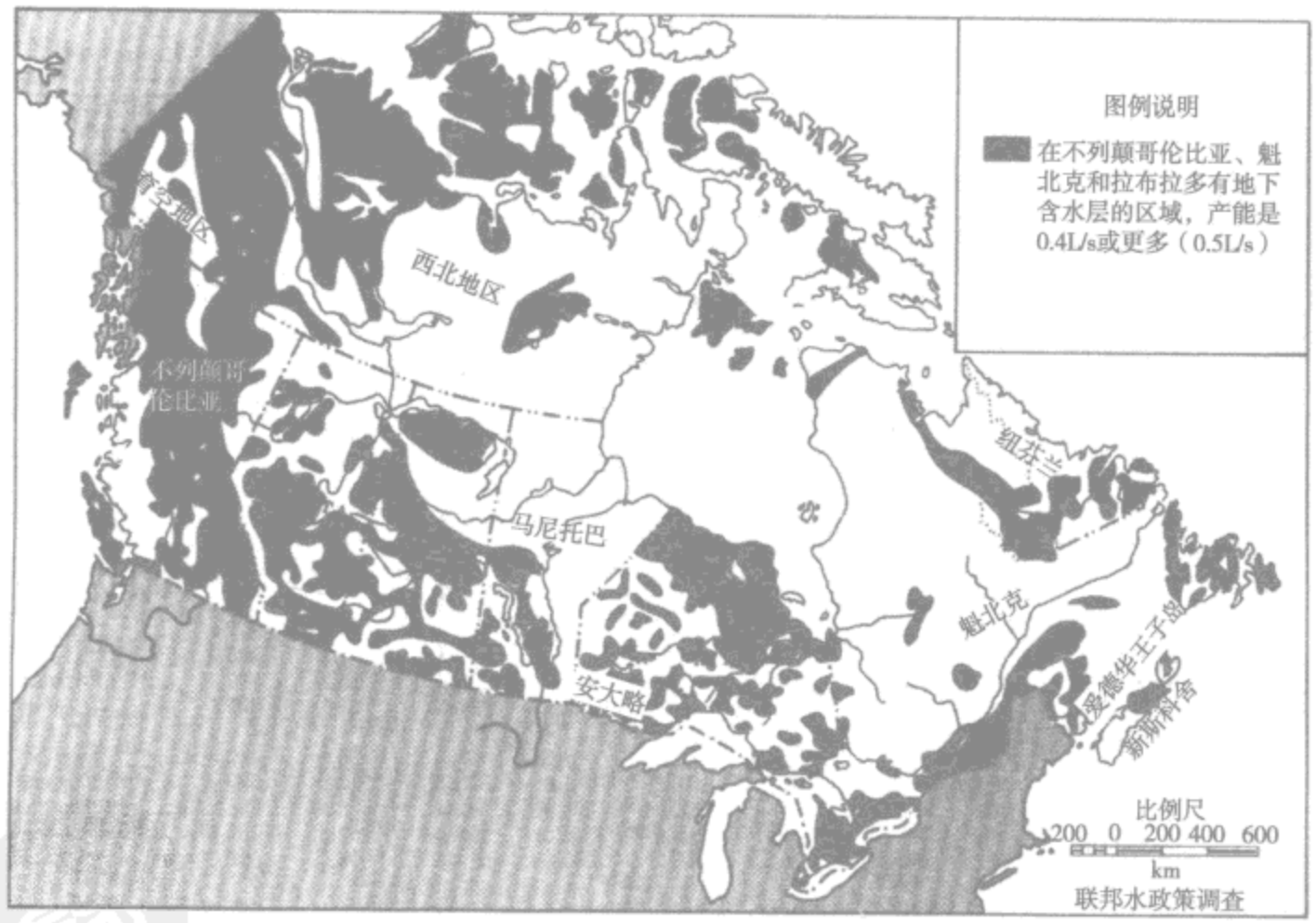


图 4.1（续）（*c*）加拿大的地下水潜力

（来源：Van der Leeden，Troise和Todd，1990，改编自P.H.Pearse等的当前的变化：最终报告-联邦水政策需求，1985，渥太华，加拿大。经加拿大环保局允许翻印）

Bing Jun PDG

农业已经非常依赖于灌溉，尤其是供人类消费的食品农业。美国的食品经济高度依赖于来自加利福尼亚、佛罗里达和墨西哥的新鲜蔬菜的生产，大部分靠灌溉来维持。以色列是一个建立在靠近沙漠地区的现代化社会，就完全依赖于灌溉农业。如果大规模的、依赖地下水的灌溉变得不切实际，那世界范围内的食品生产和输配就会发生很大的变化。就美国而言，只有当灌溉用水的原先的水权被购买了或是放弃了，所贮备的水才能用于人类生活供水。“水农场”或购买原先的农业用水权而把地下水贮备用于市政供水会产生许多经济、文化和情感等方面的问题。如果“水农场”将以前分配给农业的地下水转配给人类生活使用，那新鲜的农产品、棉花或动物饲养品又怎么能生产出来呢？这些农产品生产会被转移到潮湿（但寒冷）的美国东部地区，从而增加成本并使温室加热所需的烃类花费增加吗？

即使是在北美一些相对较小和水资源丰富的地方，水的供应量和质量也会发生很大的变化，这说明非常有必要采取灵活的因场地而异的管理。在俄亥俄州西部和印地安那州东部（Lloyd and Lyke，1995）地区的情况就是类似许多管理案例中的一个。该地区地质水文特征大都是碳酸盐含水层，人口密度低，大都没有开发利用，而且为冰土覆盖，保护得相对较好，然而局部的过度抽水和污染又可能发生，而且也绝对发生过。相对而言，俄亥俄州南部的碳酸岩和印第安那（沉积岩构成复杂）水井产量较少。在这些贫水岩地区范围内，俄亥俄州的代顿、哥伦布和许多相对较小的地区沉积岩构成为含水丰富的冰川－沉积含水层，这些含水层既含水丰富，易于抽水，又很易受破坏（有时是建造工厂和石油钻井的最佳场所）。

同样在俄亥俄州南部、新英格兰的大部分地区，因为人口密度和土地利用率太高，尽管开采岩井（rock well）能满足居民的用水量，但市政公共供水只能靠开采易受破坏（经济高度发达）的冰川－河流的含水层（glacio-flucial aquifer）的地下水。过度开发和易受污染的性质，使得这些地区的含水层环境管理非常急迫，而且现在就应该严肃对待。

4.1.3　私人及公共地下水源水使用模式：质量管理问题

北美地下水供应很多由私人控制，特别是在美国的东部（见图 4.2）。对于广大的乡村家园和许多小村庄，长期以来私人控制水井是主要供水模式。这与法国形成鲜明对照，在法国对农村的公共供水服务是一项规定。

地下水质量和供应量的局部变化，为发展和拓展农村公共供水系统造成影响。在地下水含量丰富且水质适合的地方建造单独的供水井是更经济有效的。在地下水质量很差或水量有限的地方，只能用更昂贵的办法将处理后的水从中心水源通过管道引水确保供应。在美国，已经实施农村公共供水系统，所需资金由政府承担，如今许多地区已经形成了私人水井和公共管道供应相结合的供水模式。

4.1.3.1　农村地下水质量管理

农村水质管理挑战性很强，主要源于自然条件与地而异，处理问题时资金和人力资源不足。

1. 微生物健康风险

农村私人水井最为常见的水质问题是能够检出总大肠菌群（TC）。多年来统计学研究发现，很多水井水总大肠菌群呈阳性。源于近期重大课题的数据显示（结果来自于疾病控制与预防中心的中西部研究课题），居民水井的水样中有 41% 呈总大肠菌群阳性，11% 呈粪便大肠菌（CDC，1998）阳性。这样的污染大部分是因水井的建设缺陷和水质恶化造成的（Exner et al.，1985；Smith，1997；NGWA，1998）。大多数的含水层并非被污水污染，尽管发生过这样的事件（地面水地质学分册，1961）。最近在美国非常关注因动物废物管理不当引起的集中动物饲养作业（CAFO）中微生物的影响。迄今为止，CAFO 已经作为地表水的问题受到关注，但对地下水也有潜在的危险，例如鸡肥料沉积在浅岩床上使耐抗生素的沙门氏菌广泛分布在附近水井中。

Jun　Bing

图 4.2 美国民用现场给水供应系统的住房单位密度（以县计）

（来源：美国环保局，给水办公室，固废管理计划办公室，1977，向国会的报告：废物丢弃活动以及它们对地下水的影响，Van der Leeden，Troise和Todd翻印，1990）

Jun
Bing

疾病控制预防中心的相关性研究显示（1998），TC 的阳性率与下列因素呈正相关：井龄长、井条件及维护不好、井深不够及某些井型（比如挖）。这说明了水井建设标准和水井维护的重要性（Smith，1997）。然而，最近在一些未受到干扰的含水层进行的相关研究（例如，Jones 等，1989）提出一个问题，即在大肠菌为介质环境下呈阳性生长的细菌在含水层中是原来就有的，不能作为含水层受外界污染的指示。

2. 杀虫剂和硝酸盐

另一个问题是杀虫剂和硝酸盐从地表渗透污染，本章后面将详细讨论这个问题。由于这些化学品用于农业及园艺，因此是典型的农村和郊区地下水质量所关注的问题。杀虫剂和硝酸盐代表了农业地区含水层化学污染的主要来源（Dupuy，1997）。杀虫剂和硝酸盐污染问题很好地阐明了环境保护管理要素之间的相互关系，如化学品使用和应用方法、水文地质学、气候因素及因场地而异的情况等等。与工业化规模农业中对微生物影响的有限认识相反，人们对诸如 CAFO 等设施的硝酸盐管理问题的理解和认识相对来说较为透彻。然而在荷兰，由于肥料的散布提高了地下水硝酸盐水平，提供了一个令人深思的反面教材。

3. 公共供水井

私人水井污染事件不是独一无二的。然而，公共水井更有可能远离污染源，且建造得更好。井龄较长、老旧退化、建造得不好的水井（公共的或者私人的）就非常有可能发生大肠菌污染问题（EPA，1990；USGS，1997）。

井地密集和存在现场废物处理系统（经常被遗忘或者忽略）的地方多半会出现水井硝酸盐和杀虫剂污染事件。如果正好发生在生态脆弱的石灰岩含水层，问题就愈发突出。很多废弃且敞开或者密封不好的水井就成为污染物向地下渗透的污染通道（Gass et al.，1977；Banks，1984；Smith，1994）。

4.1.3.2　自然环境对地下水质的影响

地下水水质反映出交互作用于水自身的物理、化学以及生物作用。作为水文循环的一部分，水作为降雨下落，受到表层及附近土壤和生物体的影响。饱和层中的地下水，会受到贮水层成层特性影响（包括微生物生态）。含水层的影响取决于水保留在含水层的时间以及地表新鲜水回注的快慢。

4.1.3.3　含水层成分构成和贮藏效应

地下水运动相对较慢，即使是在动态流动系统中。水流与构成含水层微粒或裂隙通道的矿石密切接触。

这些矿石反映出含水层沉积环境。比如，石灰岩，位于富含碳酸盐的沉淀物、化石和化石碎片之下，主要成分为碳酸钙及其杂质。石灰石发生化学变化形成白云石，镁含量较高。碳酸盐含水层可以提供一种碱性的、总溶解性固体（TDS）高的水，钙镁硬度也较高，但如图 4.3 所示，历史成因略有不同的碳酸岩含水层水质会发生很大的变化（Cummings，1989）。

砂岩（黏合石英砂）和火山岩正好相反，可能是酸性的（除非黏合碳酸盐）。这种水可能相对较软，尤其是岩石群存在钠矿石时，或者 TDS 很低（但不总是这样）。

冰砂、冲击砂及砂砾的化学影响趋向于反映组成岩石物质的材料成分。

所有自然形成的含水层都含有杂质，使水质变得格外复杂。大部分的含水层含铁，许多含水层也含锰及其他少量的金属物质。某些火成岩、页岩、砂岩及源于上述岩石的松散堆积物，可能含有高的重金属或者放射性核物质。

在孟加拉国和印度的本加尔西部地区是悲剧性的例子。该地区在富含砷的冲击岩和三角岩层挖掘管式井取水，以替代水质不好的浅层地下水和地表水水源（例如，Bhattacharya 等，1997；Mushtaq 等，1997）。这些沉淀岩由富含砷的陆地源岩演化而成。这些岩石的位置靠近古老地球的陆地边缘（可能与现在的陆地边缘不同），可能包含相当数量的蒸发岩，比如岩石盐或石膏，富含氯化物或硫酸盐。

Jun　Bing

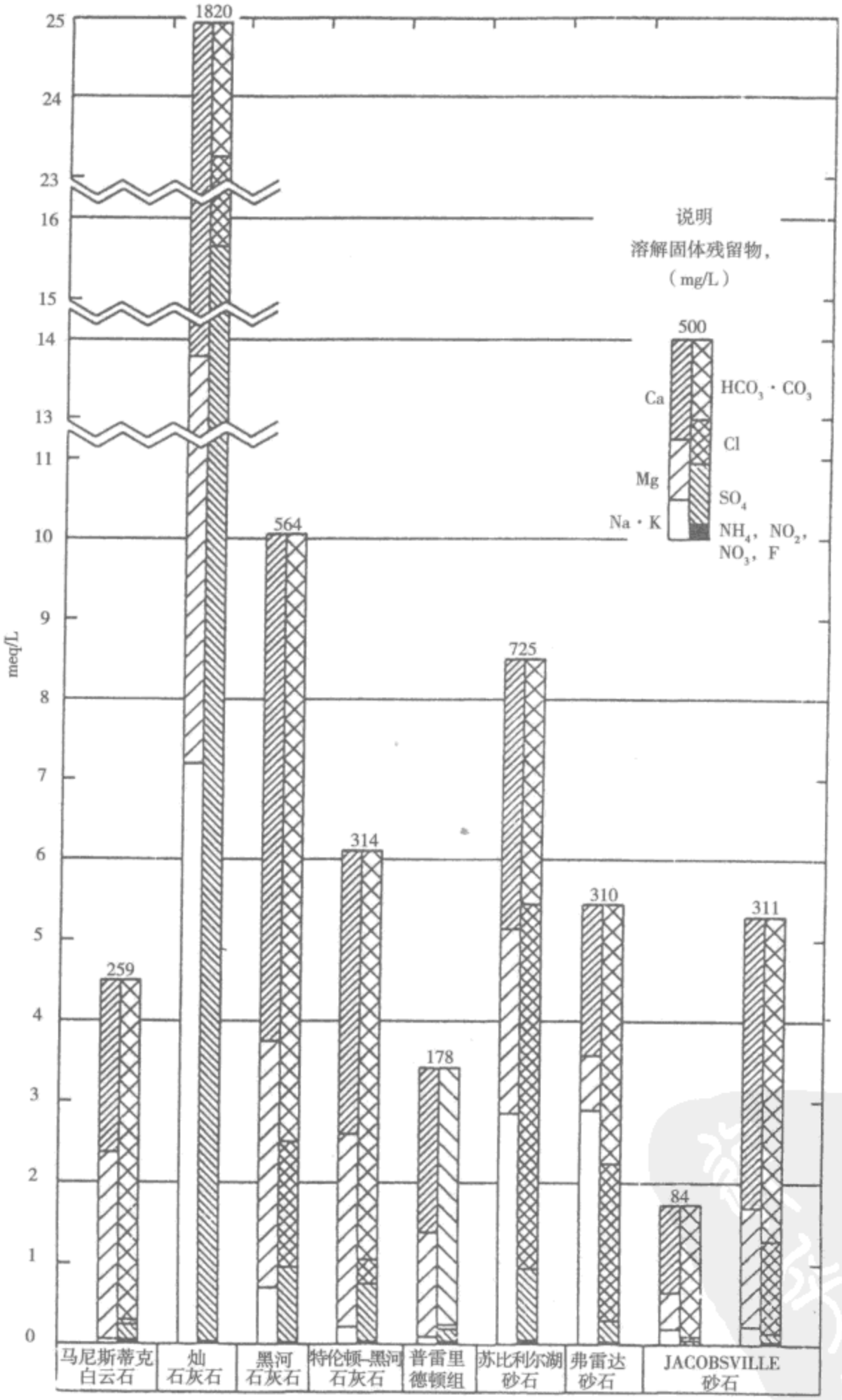


图 4.3 基岩中水的化学性质（志留纪，奥陶纪，寒武纪和前寒武纪）

（来源：Cummings，1989）

Jun Bing

地下水中高浓度的氡和其他放射性核物质（比如镭）与富含放射性物质的岩石类型分布密切相关（比如新英格兰，美国的加拿大地盾区和加拿大，俄亥俄州页岩地区及其以东的、来源于页岩的沉淀岩地区）。如图 4.4 所示，由变形岩石演变而来的沉积岩，可能含有固体状态的放射性核素，如新泽西州的 Kirkwood-Cohansey 含水层（USGS，1998a）。富含高放射性同位素物质的佛罗里达磷酸盐沉淀岩也可能属于这一类型。

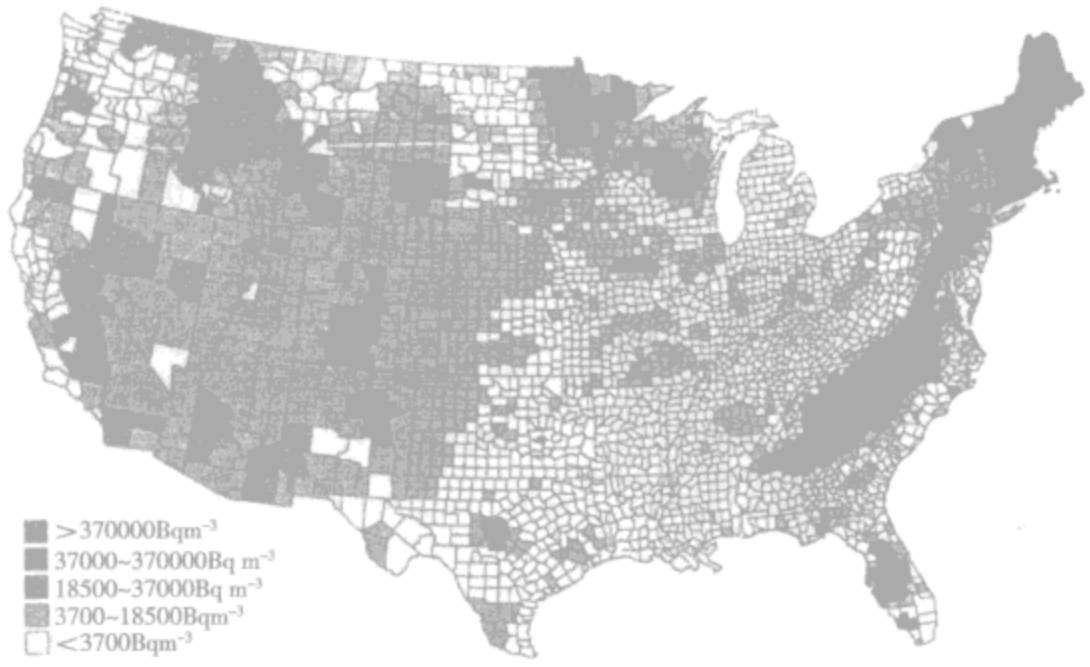


图 4.4　地下水中氡的分布（以县为单位，以可用的数据和含水层类型为基础）

（来源：J. Michel，1987，环境中的氡（81～130 页），C. R. Cothern 和 J. E. Smith 编辑，纽约 Plenum 出版社）

在水文学上不能从地表水回注的深井通常包含盐水流（通常与浅层地下水地球化学性质有明显差别），如果含水层之间存在缺口或凿洞之类的通道，咸水流就可以沿着密度梯度迁移到淡水层。表 4.1 对不同含水层的井水水质进行了概括性描述。

表 4.2 显示了一个地区（密歇根州）含水层的所选参数平均分析值的变化，说明水质和地球化学是多么难以概括。

各含水层类型的典型水质[*]　　**表 4.1**

	总溶固	碳酸盐硬度	主要溶解性矿物的性质	金属和放射性物质的性质
玄武岩	非常低，<250mg/L	非常低，<120mg/L[†]	钠，氯，硅远未达到饱和	可能有高含量外源性金属和放射性物质
碳酸岩	高，>500	非常高，>500	碳酸钙和碳酸镁接近饱和，主要的硫酸盐混合物与蒸发岩的沉积有关	高铁，低品质碳酸岩中可能含有超过最大容许浓度的放射性物质
火成岩和变形岩	低<250	低于中等<120～500	混合物质，与岩石的矿物来源有关	可能有高含量外源性金属和放射性物质
表层沙砾	低于中等<250～500	中等，120～240，冰川和冲刷沉积岩可能含有较高碳酸盐硬度	混合物质，与岩石的矿物来源有关，冰川和冲刷沉积岩可能主要以碳酸盐为主	除了有微生物活动的区域（比如 Kirkwood-Cohansey 含水层，Pine Barrens，新泽西），铁浓度都很低，在抽出的地下水中金属浓度低是该类含水层的典型性质

Jun　Bing

续表

	总溶固	碳酸盐硬度	主要溶解性矿物的性质	金属和放射性物质的性质
砂岩	低于中等	中等	混合物质，与岩石的矿物来源有关，在含有碳酸盐粘固的砂岩中接近碳酸盐的饱和，在美国东部，砂岩含水层一般与煤炭沉积层混杂	浓度高低与黏固的材料和砂岩的来源以及水冲刷的程度有关，可能含有超过最大容许浓度的放射性物质，与砂岩来源有关（砂岩是主要的铀沉积的来源）
页岩	中等	中等		一般具有较高的氡和其他放射性物质以及金属（在被过度冲刷的页岩中很典型）

* 这些摘要是高度概括的，可能随着地区和地点的不同而有所差异，水质必须在水源或者含水层中调查。

† 数字来源于 Lehr 等（1980），被认为具有普遍性和代表性。

密歇根州含水层中物理和化学参数的中位值选登　　**表 4.2**

来　源	总硬度（以钙计，mg/L）	溶解铁（μg/L）	总硼（μg/L）	溶解氯酸盐（mg/L）
冰川砂岩（更新世）	8	50	<20	1.5
冰川砾岩（更新世）	27	270	40	1.8
Engadine 白云石	515	1290	80	1.2
Paleozoic 白云石	250	160	80	1.3
Sylvania 砂砾	600	1800	110	47
Freda 砂砾	101	16	640	11
Portage 湖火山岩	29	47	700	5.3

来源：Cummings（1989）附录 A。

含水层中有代表性的受微生物影响的化学和氧化还原活动　　**表 4.3**

	反应活动*	微生物影响†
方解石溶解	$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3$	呼吸作用，DOC 的去除和二氧化碳的增加
铁的还原	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	Fe^{3+} 的异化作用
硫酸根还原	$SO_4^{2-} + 10H^+ + e = H_2S + 4H_2O$	SO_4^{2-} 作为最终的接受电子方
甲烷产生	$CO_2 + 6H^+ + e = CH_4 + H_2O$	原始细菌的异化还原作用

来源：* Freeze 和 Cherry（1979）。

† Chapelle（1993）。

4.1.3.4　含水层生物地球化学

岩石学（岩石类型和组成）清晰地揭示了自然状态下的地下水水质，但含水层中微生物生态学的影响，一般都促进氧化还原反应，使局部地区的水质变得复杂化。没有微生物的调节作用，大多数金属的氧化还原状态的转化（氧化还原作用）也是可能发生的，但是在地下水温度和测到的氧化还原电位下是不大可能发生的。例如，在可饮用地下水的 pH 和温度下，氧化还原电位在 Eh +600 ~ 700 范围内才能将 Mn Ⅱ 氧化成 Mn Ⅳ（Hem 1985）。图 4.5 显示了锰的 Eh - pH 稳定范围（灰色面积代表固态 Mn Ⅳ）。像这样一个高的氧化还原电位在地下水中是不可能存在的，而实际上，Mn Ⅳ会出现在氧化还原电位远低于此值的地下水中。铁、锰、砷和多种其他金属的还原已被证实是生物控制的结果。除了在极端的温度和压力下，硫的氧化和还原大多是靠细菌作用。目前为止，Chapelle（1993）和 Amy 以及 Haldeman（1997）总结了这方面的研究成果，而且研究还在继续进行。

Jun　Bing

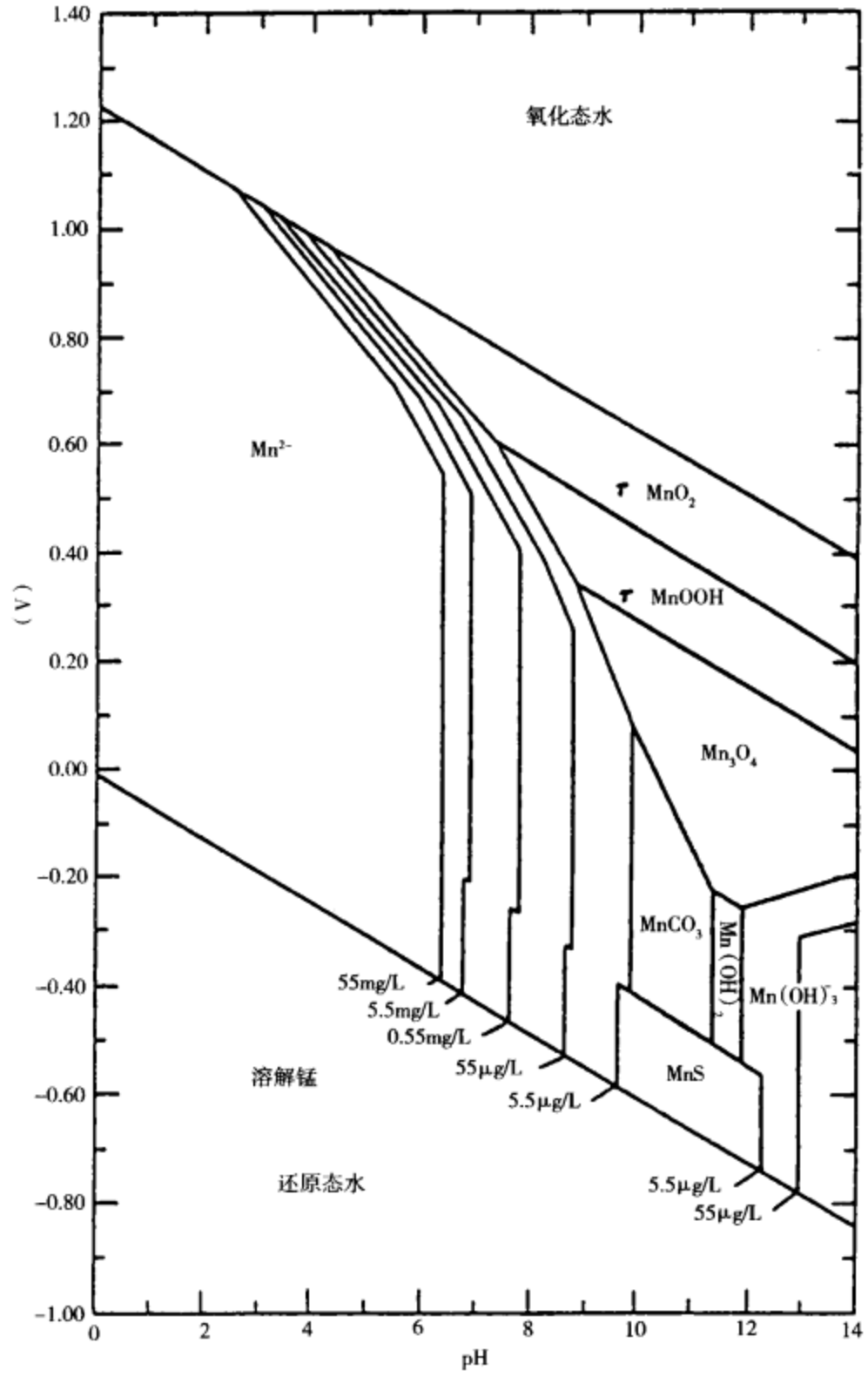


图 4.5　以 Eh 和 pH 为函数的固体锰与溶解平衡态锰的活性区域（25℃，一个大气压，硫的活度为 96mg/L（以硫酸根计），二氧化碳的浓度为 61mg/L（以碳酸氢根计））
（来源：Hem，1985，87 页）

有机碳是影响微生物活动的一个重要因素。碳和碳氢化合物广泛地分布于整个美国和世界各地，为细菌提供了稳定的有机碳源。酸性的煤矿水为铁氧化细菌提供了更为适合的生长环境，然而令人意外的却是，铁细菌为矿质化学营养菌，通常不利用有机碳。

碳氢化合物通常存在于碳酸盐和其他还原性沉淀岩如页岩中，可以提供各种有机碳化合物，还能提供还原性条件以促进硫酸盐的还原（形成硫化氢）或者在微生物作用下产生甲烷。Jones 等（1989）总结了含水层中硫酸盐还原菌和产烷生物的形成和生态学。硫酸盐（如石膏）和短链碳氢化合物（如乙酸盐）稳定存在的地区，H_2S 的产生量就非常大。横跨美国大湖地区的碳酸盐含水层很好地阐述了这一现象。

含水层中相对活跃的微生物活动会产生大量的二氧化碳，形成气态水和低 pH 环境，从而使平衡由碳酸盐向重碳酸盐方向转移。这种酸性条件会依次使岩石溶解，析出较多钙和镁，增加硬度。图 4.6 是

影响含水层条件的碳系统的概要，表4.3是含水层受地下微生物影响的物理化学特性的概要。

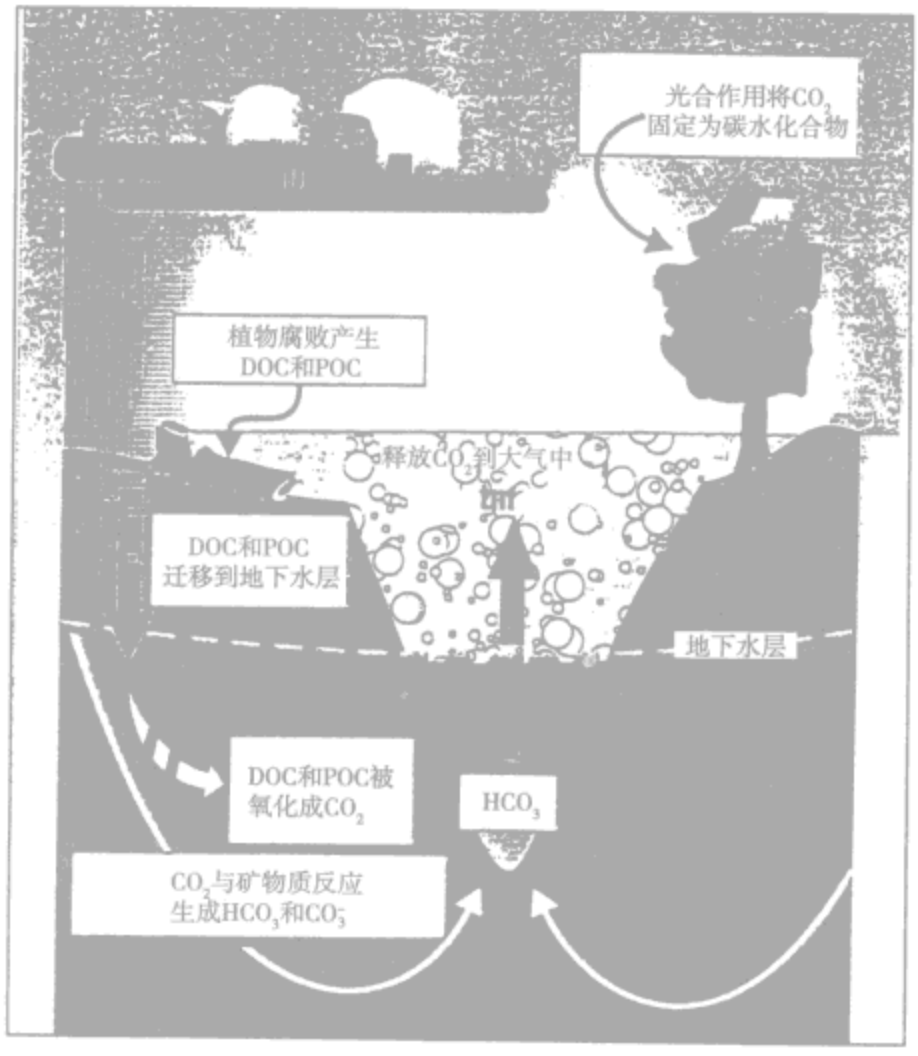


图4.6　流动系统中的碳循环

（来源：F. H. Chapelle，1993，地下水微生物学与地球化学，1993，John Wiley & Sons出版社版权所有，经John Wiley & Sons允许翻印）

当水井建设完成之后，源于非生物和生物对金属影响的氧化还原梯度就形成了（Cullimore，1993）。这些梯度非常明显，在这些氧化还原作用梯度范围内某一适宜的氧化还原电位下铁可以很容易发生氧化，在如图4.7所示Eh－pH环境条件下，会经常发现参与铁沉积的微生物存在（Smith and Tuovinen，1985）。溶解性Mn（Ⅱ）由于细菌的活动，能够被催化氧化成Mn（Ⅳ）（Hatva et al.，1985；Vuorinen et al.，1988），其机制有点类似于Fe（Ⅱ）—Fe(Ⅲ）氧化体系（Hatva et al.，1985）。硫化氢也会被不同的硫氧化菌氧化成S直至硫酸盐。这种氧化产物（固体S和硫酸盐）通常会堵塞水井的吸水格栅、水泵和管道，并且使水具有颜色和气味。

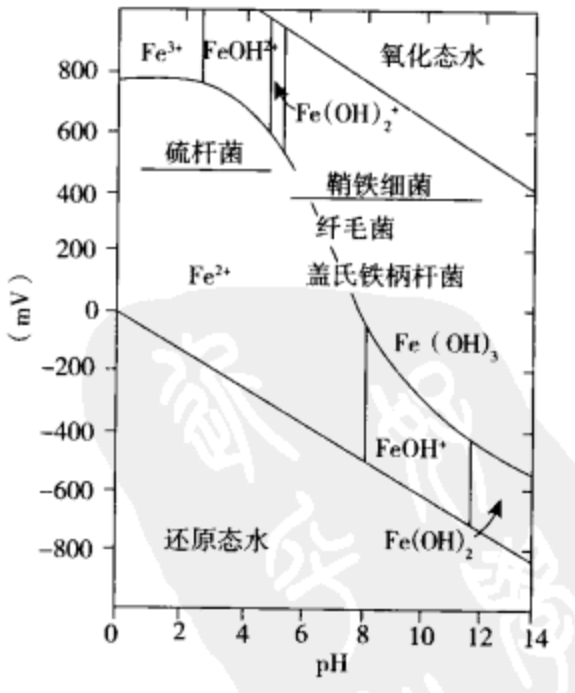


图4.7　环境中主要铁离子种类与铁细菌分布关系的Eh－pH图

（来源：S. A. Smith 和 O. H. Touvinen，地下水和井水中的铁沉淀细菌的环境分析，地下水监测综述，5（4），1985：45－52）

4.1.3.5　人类的影响

除了考虑影响地下水质量的自然因素之外，地下水源质量管理也要考虑人类的影响。在总管理范围内，大多数的规章是针对人类的影响。人类活动的负面影响包括为潜在的病菌或化学品污染地下水提供通道及过度开采地下水。另外一些人类活动可能会防止或是减轻这些负面影响，这就是地下水资源管理机构涉及的一些管理行动。

Jun　Bing

4.1.3.6　地下水中与健康有关的微生物活动

由于地下水中的有害微生物和病毒是被自然去除的，因此地下水是供水的首选，尤其是小的供水系统和私人水井，使处理工作最小化是最优先的考虑。

虽然细菌在地下水中并不罕见，可以采取各种方式减少总大肠菌群和粪便细菌，一般能够处理到检不出的水平。在地下水中经常检出大肠菌通常指示着与地表水源形成短路［虽然一些研究对这种设想表示怀疑（Jones et al.，1989）］。除非存在直接和紧邻的接种源，地下水中的致病菌或原生动物通常不为人所知或不经常存在。

尽管病毒在地下水中已被检出，但是含水层中是否存在却是未知的。目前，由于深入细致的现场研究受到限制，因此对此研究获得的结论仅是初步的。美国水厂服务公司管理的全美460口井的取样研究显示（LeChevallier，1997），在许多地下水水源中都会有病毒，7%采样点采集的水样中发现了可培养的病毒（培养在组织细胞中）（LeChevallier，1997）。需要说明的是，分析方法的不同会影响测定的统计学结果。这些方法和它们不同的结果在Abbaszadegan（1998）等人的研究中有所讨论。

虽然已将病毒与地下水水源引发的肠道疾病联系起来病毒数量及其在人类疾病中发挥的作用很难有定论（例如，Craun and Calderon，1997）。然而，这种爆发必须很明显才能被觉察。病毒爆发安全预警水平的评价也常常因收集和分析方法的限制受到阻碍。

微生植物群落和病毒的传播及其命运依赖于各种因素复杂的交互作用，这些因素包括土壤特性、水文学、气候、水质和生物体或病毒自身特性。Gerba和Bitton（1984）发表了土壤和地下水中的细菌和病毒传播及衰亡方面的概念性评述。表4.4和表4.5总结了影响土壤中肠道细菌生存和病毒移动的一些因素。

影响肠细菌在土壤中存活的因素　　**表4.4**

因　素	注　释
湿度	在湿润土壤和大量降雨时有较长生存时间
湿度保存能力	在涵水能力低的砂性土壤中生存时间短
温度	低温存活时间长，冬天存活时间长于夏天
pH	在酸性土壤（pH=3~5）中存活时间短于在碱性土壤中
阳光	在土壤表面的生存时间较短
有机物	当有机物存在时，存活几率以及再生可能性都增加
土壤微生物群的抗性	在贫瘠的土壤中生存可能性更高

来源：C. P. Gerba和G. Bitton，微生物污染，微生物在地下水中的存活和传送类型，在地下水污染微生物学的65~88页，C. P. Gerba和G. Bitton编辑，纽约Wiley-interscience，1984，John Wiley & Sons公司版权所有，经John Wiley & Sons公司允许翻印。

可能影响病毒向地下水运动的因素　　**表4.5**

因　素	注　释
土壤类型	结构较好的土壤对病毒截留较好，铁的氧化物增加了土壤的吸附能力，粪土一般吸附能力较差
pH	一般来说，当pH降低时，吸附增加，然而，由于多方面因素影响，报道的趋势并不是清晰的
阳离子	当阳离子存在时，吸附增加（阳离子有助于降低病毒和土壤颗粒的排斥力）。雨水可能将土壤吸附的病毒释放到低电导率的地方
溶解的有机物	一般与病毒竞争吸附点位，在废水出水浓度下，没有明显的竞争。腐植酸和富里酸降低了土壤对病毒的吸附
病毒类型	吸附与病毒的种类和张力有关，病毒可能具有不同的等电点
流速	流速越大，土壤吸附的病毒越少
饱和与未饱和流动	在未饱和的流动条件下，病毒活动较低

来源：C. P. Gerba和G. Bitton，微生物污染，微生物在地下水中的存活和传送类型，在地下水污染微生物学的65~88页，C. P. Gerba和G. Bitton编辑，纽约Wiley-interscience，1984，John Wiley & Sons公司版权所有，经John Wiley & Sons公司允许翻印。

Jun　Bing

地下水所具有的特性适于病毒的传播，如缺乏强氧化剂，较低的温度和经常是碱性的 pH 环境。然而，据报道病毒的传播距离是以米计的。Yates（1997）在纽约长岛的垃圾填埋场下坡 402m 处和土地处置淤泥下 3m 处检测到病毒（两者都是病毒接种体的潜在强烈来源）。Bales 等（1995）研究表明细菌的寄生菌 PDF －1 于 24d 内在冰砂上向上移动 14m。细菌的衰亡因素至少在粒状含水层中是起作用的（Bales et al.，1995）。据 Schijven and Rietveld（1997）报道，在荷兰堤岸过滤距离超过 30m 之后，肠道病毒的对数去除率大于 2.6～2.7，呼吸道病毒的对数去除率大于 4.7～4.8。

尽管这些研究结论提供了病毒迁移受阻机制的证据，但很难模拟灭活去除程度（Schijven and Rietveld，1997；Yates，1997），并且灭活去除过程可能是可逆的（Bales et al.，1995）。

所有这些因素决定了在供水工程中，哪些方面需要进行风险评价，如何选址和保护水井。美国环保局 EPA（Macler，1996；Macler and Pontius，1997）计划在 21 世纪第一个 10 年初颁布地下水（消毒）导则（GWDR），并将重点放在降低地下水公共供水系统中病毒疾病的风险上。以上述及有关病毒的产生、传播和命运的研究将支持 GWDR 的发展计划，有关学科中的新发现新知识将在导则制定过程中进行调整充实。

4.1.3.7　点源化学污染

地下水点源污染产生于特定的小区域污染源，比如单一场所或单一性质。多年来在北美和世界其他地区，消除地下水点源污染已经成为公众健康导则的焦点。很久以前，化粪池或厕所的泄漏被视为公共健康风险产生的点源。而最近，水源化学污染如地下蓄水池或废物坑等化学污染的点源已经成了环境导则制定的焦点。

点源经常通过现场检查和测试污染源来确认，一般受政府机构严密控制，如市政或有害垃圾填埋场、地下蓄水池或是深层回注井。通过采取修复、置换或是密封等简易行动即可减轻对地下水的污染。这种“补救”效果可以从大幅度减少和消除污染得到快速判断。然而，一个点源被去除之后，污染的减少或消除过程也可能持续好多年。点源也可能在公共健康法规中提及，以至于在随后可能发生问题时可以找到责任方。

4.1.3.8　非点源化学污染

地表水非点源污染是一个众所周知的问题，在本书文献和其他地方有深入的讨论。非点源污染物如硝酸盐或杀虫剂在地表使用区域也会渗透到地下水中。在大量使用化肥和化粪池的砂土地区可能会使浅水井的硝酸盐含量升高，在易受破坏的土壤区是一个全球性问题。

在许多地区，地下水中硝酸盐含量可以达到和超过水质标准（例如，美国饮用水 NO_3 浓度为 10mg/L，欧共体 NO_3 浓度为 50mg/L）。在大量使用矿物质化肥以及大量抽水灌溉农作物的地区均会导致该地区地下水被硝酸盐污染（Dupuy et al.，1997；USGS，1997）。这种污染的动力学（长期存在）和广泛性（区域性污染），连同在含水层中的行为不确定性，使之成为一个敏感的环境问题。

1997 年，USGS（美国地质调查局 United States Geological Survey）总结了当今 USGS 研究成果，报道称在过去的 30 年间，对杀虫剂在地下水和土壤中出现的问题已进行了 300 多项课题。详细数据被编辑整理在国家水质评价项目（NAWQA）中。规定性的概要资料和解说（修订主题）可以从国际互联网 USGS（USGS，1998b）中获取，该网站可以快速及时地发布类似信息。USGS 的研究表明：

（1）每一种主要化学类别的杀虫剂均能在地下水中检出。

（2）农业区的地下水中杀虫剂很常见，但多以低浓度存在，很少超过水质标准。

地下水中杀虫剂的检出与大肠菌群的发现（图 4.8）遵循相同的模式。

目前 USGS 已经得出关于农田中杀虫剂和硝酸盐污染的几个结论（USGS，1997）：

（1）与杀虫剂在水井中检出可能性最为密切关联的要素为，杀虫剂的高使用频率、雨水或农田灌溉水的高补给、浅层或密封不当或井龄长的水井（与 EPA 1990 年报道结果一致）（图 4.9 和图 4.10）。

Jun　Bing

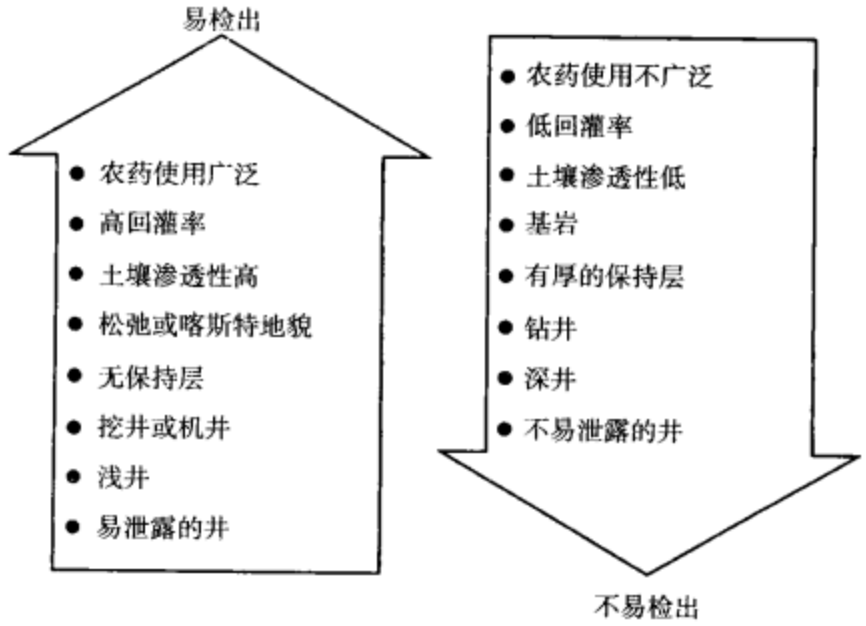


图 4.8　USGS 杀虫剂分布模式

（来源：//water. wr. usgsgov/pnsp/images/gw7. gif）

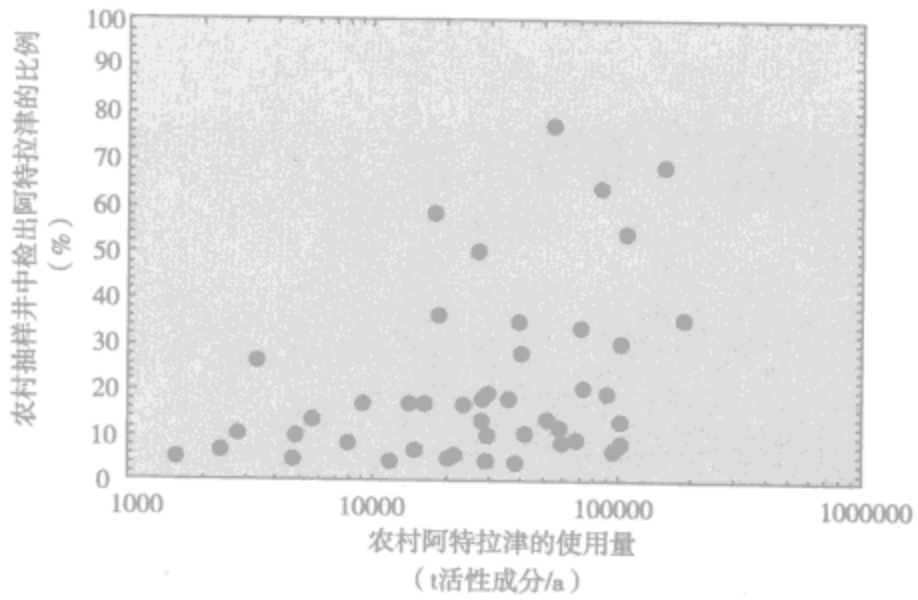


图 4.9　检测出阿特拉津的取样井与乡村使用的关系比例。井的取样是国家草不绿（草甘膦）井水调查的一部分

（来源：美国地质调查与地下水杀虫剂，USGS Fact Sheet FS－244－95，http：//water. wr. usgs. gov/pnsp/gw5. html）

（2）易受破坏的地下水最可能发生污染，如浅层、无保护措施的砂地，或者高溶解性的（喀斯特）或断裂的岩石区。

（3）通常浅层地下水比深层地下水和井蔽比较接近水位线的地方更可能存在杀虫剂污染，但这种关联并不总是很确定。

（4）在杀虫剂使用频率较低的地区杀虫剂检出频率总是较低，但是在高使用率的地方检出频率变化很大。

（5）农业区地下水中杀虫剂的含量水平存在显著的季节性变化（与 Dupuy（1997）结论一致），最高值通常出现在春季使用之后，杀虫剂含量波动变化随着深度增加而减少，并且在松散沉积岩区的变化要高于岩床区。

与杀虫剂相似，地下水被硝酸盐污染的风险各地并不相同（Nolan and Ruddy，1996）。图 4.11 显示的是按风险依次增加顺序排列的 4 组反映土壤特性的数据：

Jun　Bing

图 4.10　合作私人井水检测计划中在各县的 10 个或者
10 个以上的取样井中发现阿特拉津除草剂的频率

（来源：U. S. Geological Survey, Pestrcides in Groand Water, USGS Fact Sheet, FS - 244 - 95, http://water. wr. usgs. gov/pnsp/gw5. html）

图 4.11　美国对硝酸盐污染最为敏感的地下水区域（在图中以灰蓝色表示），
这些区域通常具有浇灌较好的土地，并且有肥料，施肥和大气沉降等方
面的高氮输入。高风险区域主要在美国的西部，中西部和东南地区

（来源：U. S. Geological Survey Fact Sheet FS - 092 - 096, http://www. rvares. er. usgs. gov/nawqa/fs - 092 - 96/figl. html）

（1）氮输入水平很低、排水不好的土壤（地图上白色区域）。

（2）氮输入水平很低、排水很好的土壤（浅灰色区域）。

（3）氮输入水平很高、排水不好的土壤（中灰色区域）。

（4）氮输入水平很高、排水很好的土壤（深灰色面积）。

排水很好的土壤可以很容易使水和硝酸盐渗入地下水。相反，其他 3 组硝酸盐污染的风险相对较低，这是因为土壤排水不好和/或氮输入水平低。排水不好的土壤对水和化学物质的渗透速度要比排水很好的土壤慢一些（Nolan 和 Ruddy, 1996），排水沟和沟渠通常被用来从排水不好的农田中转移过剩的水，硝酸盐则因此转移到了附近的小溪中（并且由此污染地表水）。

英国的研究成果概述了肥料的使用影响，英国地质调查局（BGS）专题研究地下水中的硝酸盐问题

Jun　Bing

已有 15 年多了。和欧洲其他地区一样，在英国主要的含水层地下水中，硝酸盐含量通常呈上升趋势，并且一些地下水源已经超过了欧共体（EC）饮用水导则有关 50mg/L NO_3 的标准限值（11.3mg/L NO_3—N）。BGS 指出，如果当前农业实际情况继续保持不变的话，许多其他指标也可能超过这个限制。

通过对 1987 年和 1989 年间（图 4.12）英格兰南部 4 块草原的调查研究，证实大多数牧区地下孔隙水中硝酸盐浓度大多超过了欧共体限值，同时草原牧区地下水经沥滤接受氮源超过 100kgN/(hm^2 · a)，因而增加了硝酸盐浓度，并超过了欧共体地下回灌水限值。草原地下未饱和区（图 4.13），硝酸盐浓度（NO_3—N）范围在 10 ~ 100mg/L，最高 NO_3—N 浓度达到了 250mg/L，该数值要高于农耕区地下水浓度值，而低沥滤草原区地下水 NO_3—N 含量则小于 5mg/L 。硝酸盐因输入地下而损失百分比在 15% ~ 45%（以 N 计）之间，表明潜在沥滤损失和氮使用总量之间有很好的相关性（BGS，1997）。

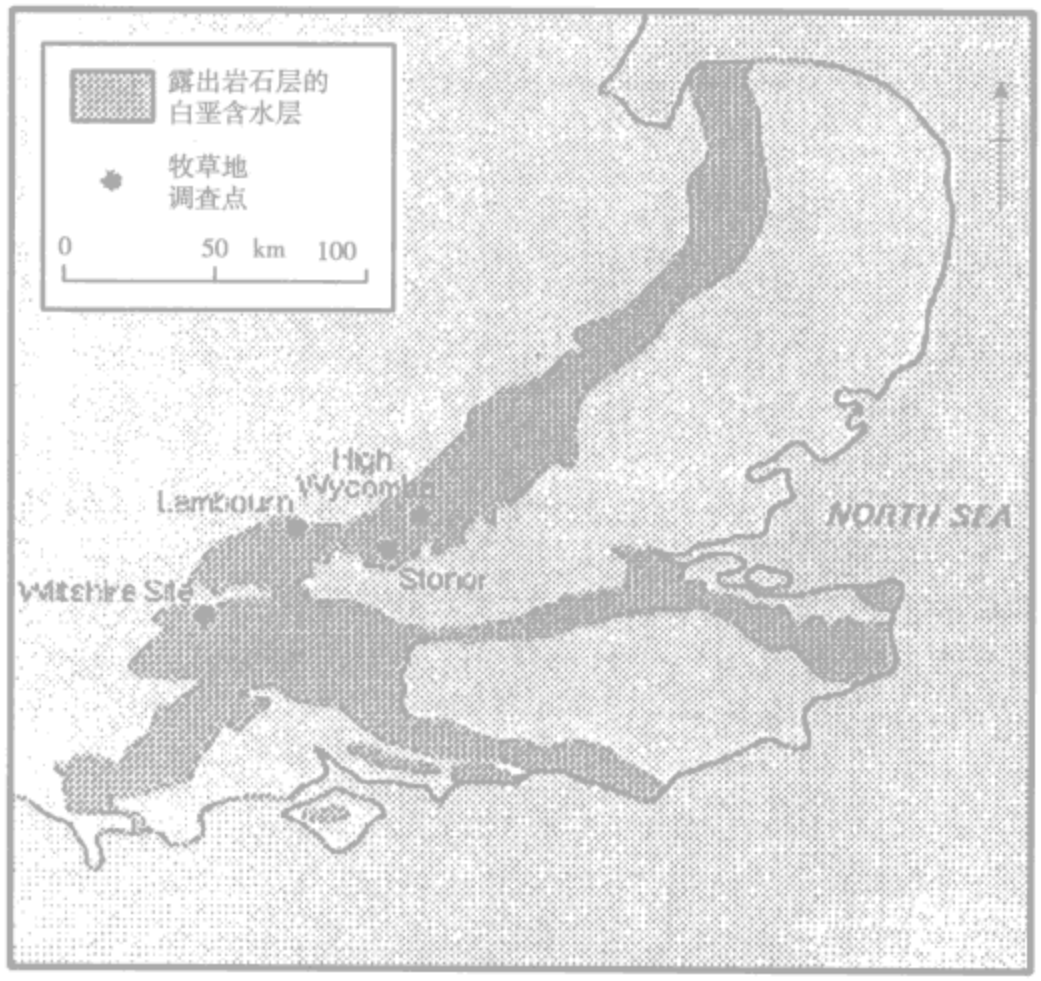


图 4.12　东南英格兰和牧草地调查点露出岩石层的白垩含水层

（来源：BD/IPR/20 - 7，英国地址调查，NERC 版权所有。http：//www. akw. ac. uk/bgs/w3/hydro/nitrate. html）

尽管居民区、高尔夫球场等非农业区化学品的使用频率通常会超过农产区，但有关这些区域地下水中杀虫剂的检出信息历来较少。然而，在麻萨诸塞州 Cape Cod 地区和佛罗里达州高尔夫球场（Cohen，1996；Cohen et al.，1990；Swancar，1996）进行的相关研究能够给我们一些启发。Swancar（1996）调查了 9 个高尔夫球场的地下水，其中有 7 个检出杀虫剂，痕量浓度水平的占 45%，低于 MCLs 或健康咨询标准线（HALs）的占 92%。在佛罗里达，检出了痕量浓度的二嗪农，尽管在 20 世纪 80 年代高尔夫球场就禁用这种杀虫剂。

对土地使用的控制也是需要认真考虑的事情。例如，在公共水井周围设立保护区以减少或预防地下水的污染，就是一种经常使用的方法。设置限制农业的保护区可减少硝酸盐含量，譬如用草地和林地来代替耕作并对农民进行适当的赔偿。BGS 研究指出，为减少地下水水源中硝酸盐含量，当土地用作草地时也要限制使用肥料。

Jun　Bing

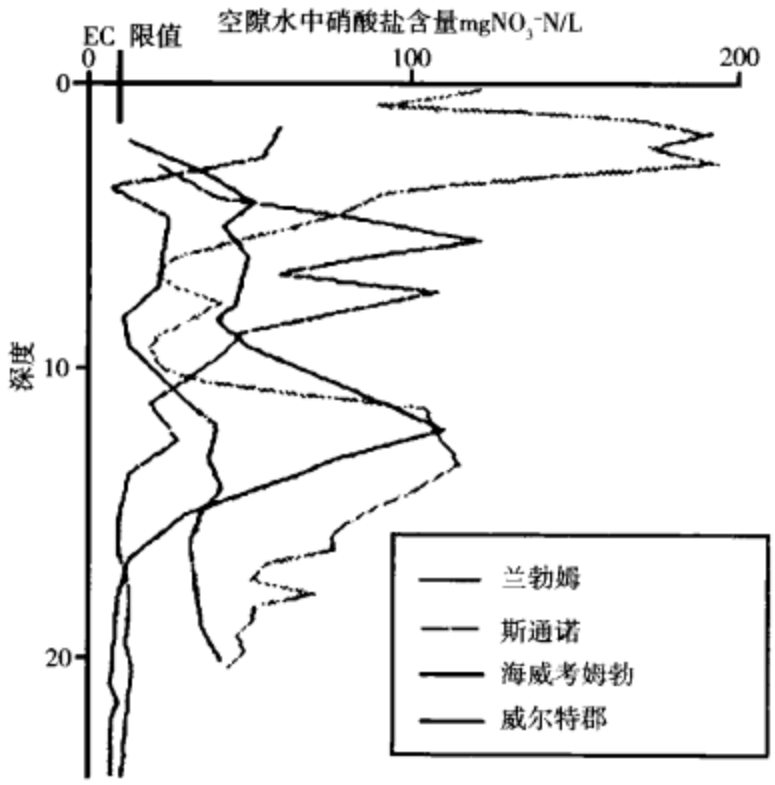


图 4.13　选定的放牧过的牧草地中未饱和区域空隙中硝酸盐数据

（来源：BD/IPR/20－7，英国地址调查，NERC 版权所有）

地下水中的污染物向地表水中释放是地下水和地表水之间的另一种相互关系。比如，水源中 TDS、盐、金属或工业化学品的含量高可能就是因为受到含有这些成分的地下水源的污染。监测水样中杀虫剂含量就可以解释地下水和地表水这种潜在的亲密关系（USGS，1998b）。一方面，在河水大量渗入冲击岩含水层期间，河水中高浓度杀虫剂污染物将导致农业区浅层地下水的污染。在春耕之后，杀虫剂大量使用及河流进入汛期之时，情况尤为严重。另一方面，在枯水期，冲击岩含水层中的杀虫剂也可能流入邻近河流。在许多地区，河水渗入邻近供水井时，冲击岩含水层“土地渗透”技术对杀虫剂无去除效果。

4.1.3.9　工业化的农业：点源污染和非点源污染并存

从传统意义上讲，农业活动是土地上的低密度活动。直到最近，动物排泄废物还是通过放牧或机械薄薄地散布在牧场上。问题一旦发生，即为非点源污染类型，例如雨水流经未适当保护的土地排入地表水中。

最近一段时期，猪、牛和家禽的养殖越来越集中了，在大型动物（牛和猪）的集中饲养作业 CAFO（Concentrated Animal Feeding Operation）中，废物以液态汇集于泻湖且周期性地抽出、运走或喷撒。这种管理方法有效创建了一个集中点源（泻湖），但不包括土地上的硝酸盐和细菌等非点源污染物。这样，只要泻湖不渗漏，同时防止非点源径流，就可有效地保护地下水免遭污染的风险。

大规模鸡和火鸡产业的 CAFO 作业也有相似的效果。动物废物必须以一定的方式进行疏散以防止地表水和地下水受到污染。一种对策是将这些废物供农场主撒布，然而，一旦非点源污染问题出现，使用废物的农场主会代替废物的生成者承担法律责任。

鸡蛋－母鸡饲养业会产生点源和非点源家禽废物污染问题。例如，每天为 100 万只母鸡洗蛋就会产生数千立方米的废水，这些废水必须经过适当的处理或转移。大批鸟类和牲畜繁殖过程中可造成一定比列的死亡，这些动物尸体如果不从现场清理出去，就必须进行适当的现场处理。假如动物尸体处理不当，就会产生微生物污染的风险。

4.1.3.10　过度抽水对水质的影响

除了废物或是化学品污染含水层使水质下降以外，过度抽水可能会对抽取的地下水水质造成局部

Jun　Bing

或是大面积影响。例如，在长岛、纽约、新泽西州、佛罗里达海岸和加利福尼亚等地区，都发生过海水缓慢渗透问题。同样的情况发生在如夏威夷和巴哈马群岛等海洋诸岛上，这些地方的做法是引海水补充淡水。过度抽水也会从其他含水层引入不符合要求的水，如从深层沉积岩系列含水层抽到含溴水。

后者引出了在管理水质方面井或井地使用的话题。单一含水层通常不会产生水量过度抽取或展现出相关水质问题。然而，如果以未经允许的速度抽水的话（抽水速度必须单独经过测定），个别的井或井地可能会引起局部的水质下降。最为普遍的影响是 Fe 和 Mn 过度氧化。

4.1.3.11　人类行为和质量下降的内在联系

大区域 Fe 和 Mn 氧化的主要负面影响是形成 Fe 和 Mn 氧化物、在水位下降区降低水力传导性，并引起水位进一步下降。这个过程循环延续，且为井地长期老化过程的一部分。含水层传导性（流量乘以含水层厚度）可能会随水位下降而显著降低。这导致水井受影响面积增加，且产生诱导作用使低质水或污染物渗入井水的可能性增加。有机污染物（比如石油产品）的迁移可严重增加 Fe 和 Mn 含量，这已在前面讨论过。

对蓄水层或井地老化现象知之甚少。在过去几十年里，被观察研究的井群似乎存在这样一种倾向，即水井修复的频率和强度在不断增加。例如，在俄亥俄州河谷，冲积岩井地在大约 20 年后维护问题加快发生。这可能是一个井边现象，但是也在井地范围内大规模发生。

4.1.3.12　地下水质管理方式

一旦了解了影响地下水质量的因素，就可以采取相应的方法进行水质管理或对管理方法进行评价。地下水管理具有自然的区域特性，但仍可以同时使用以下两种管理方法：（1）一般方法，适于区域或含水层范围内（2）特殊方法，适于井地范围。

4.1.3.13　全局管理：区域和含水层管理

地下水管理对象可能为区域性盆地或含水层。和湖泊、河流等大型地表水体一样，含水层和盆地不会考虑地表行政区划的管理权限（图 4.14），所以“区域性”可能不同于人为的（例如州）边界。例如，在系统规划范围内，大西洋和海湾沿岸平原含水层体系横跨美国的好几个州。奥瓜拉拉（Ogallala）含水层就延伸穿越数个州，对这些体系进行系统管理需要有关主要行政地区的合作（甚至是国际合作，如在美国—墨西哥和华盛顿—不列颠哥伦比亚边境，更具戏剧性的是中东地区，在那里，发生政治冲突国家之间共同分享含水层）。

另一方面，个别含水层可能地区性比较明显，尤其是小的冰川含水层或者冲积扇含水层，这些含水层的管理也不会考虑地面上的政治边界。共用同一个含水层的城镇或私人团体，可能需要邻近政治团体作出安排来保护他们合法边界以外的地区。无论是整个地区合作，还是局部合作，地下水管理中都可能会遇到最大挑战，即政治团体、私人集团在保护地下水这种无形资源时的平等性。

无论基于区域管理还是基于含水层管理，理想情形是有准确、完整的水文地质学信息和为编制保护管理含水层计划所需的地图。在地下水资源地图中，应该包括岩石学、沉积层、深度、流量和质量等信息。县级行政颁布的地图应该包含水文地质信息，同时也可作为联系邻近地区的纽带及水源分布的参考书。广泛可得的数字地图的出现使这项工作变得容易一些。

然而实际上，编制地下水资源或易受破坏性地图时，会面临一个普遍问题，即可利用的信息有限。限于经费预算，政府或类似的水资源管理机构可能没有财力编制非常详细的地图、验证文件以及有用的区域性信息。当地地下水用户应该进行调查研究以改编总地图，或对他们需要的当地详细资料进行评价。

Jun　Bing

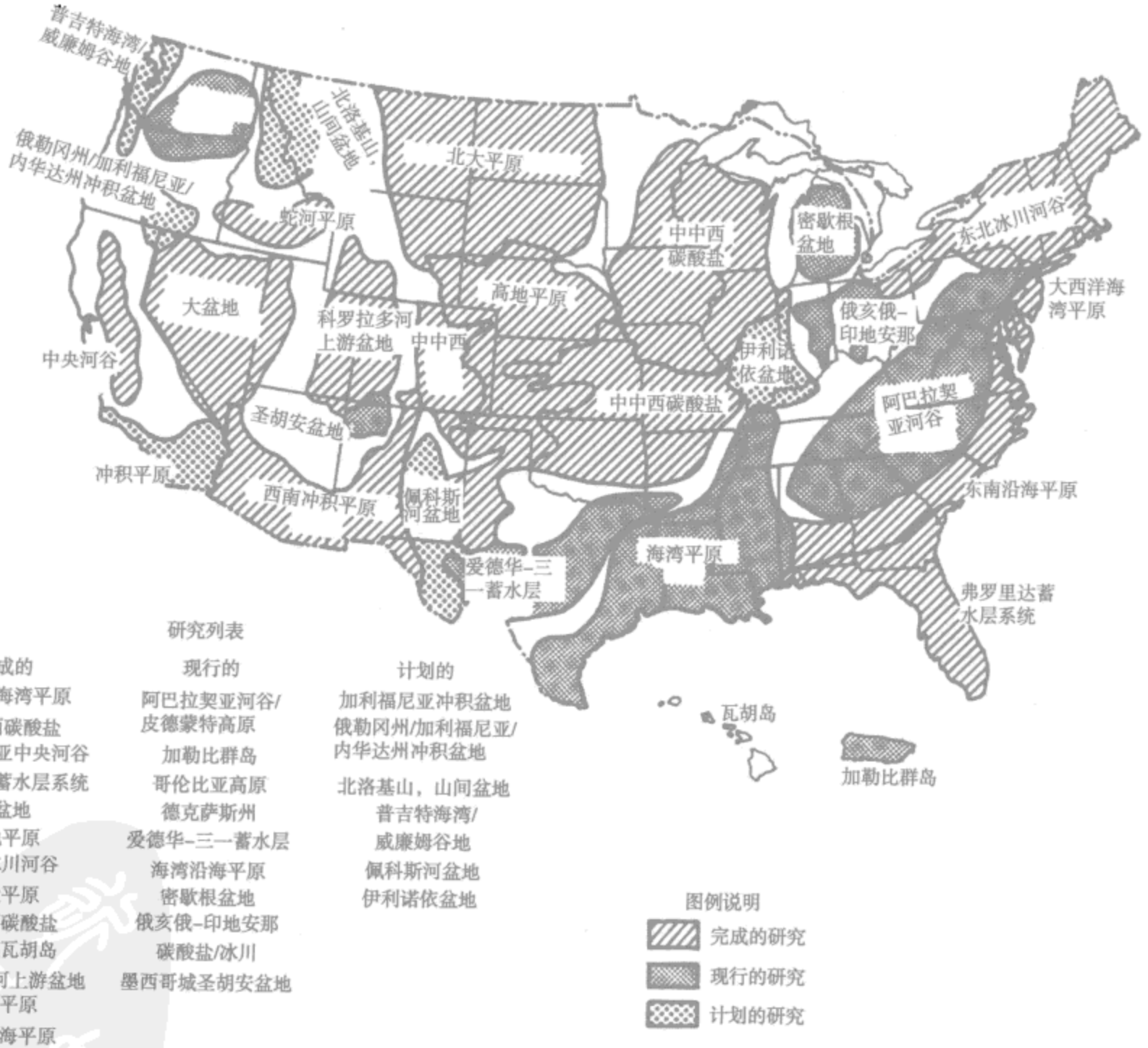


图 4.14　美国区域含水层研究

（来源：Van der Leeden，Troise 和 Todd，1990，最初来源于Cardin.C.W和其他人的20世纪80年代水资源划分，1986，美国地质调查通知1005）

Jun Bing PDG

4.1.3.14　州/省/部落和联邦政府地下水管理策略

可以采取多种方法来管理地下水，取决于政治结构和传统。在加拿大、美国和澳大利亚联邦制国家中，地下水管理和保护是在联邦政府（州、省或部落）不同管理级别下完成的，其他国家则使之成为一个国家的政府职责或者是严格的地方事务。

在美国，联邦政府立法在一定程度上服务于保护地下水和地下水公共供水系统水源，但是没有独立的地下水保护法律。资源保护及回收法（RCRA）和综合环境响应、补偿和责任法（CERCLA 或“Superfund”），连同其他立法，把地下水保护当作一个目标。安全饮用水法（SDWA）对于公共供水系统要求有水源水（包括井口）保护计划（因而对利用地下水作为水源水的系统而进行的地下水保护）。

在美国和加拿大（Fetter，1980），州和部落有用水的优先权和分配权。在美国西部的 17 个州，优先占有原则被用于地表水管理。优先占有，即“谁先来，谁优先”，那么后来者，则享有较少的优先权。一些州（如新墨西哥州）也采用这种原则管理地下水。其他一些州，如加利福尼亚，则采用“相关的权利”：地下水使用权作为一种潜在财富属于土地所有者，只要使用是“合理”的就可以使用。在其他一些州（比如科罗拉多州）地下水和地表水资源合成一个水域，不再分别管理。

无论水权体制的基础是什么，地下水资源可能会基于诸如优先需要和水可用性等标准进行分配。在一些州如北达科他州（澳大利亚昆士兰州作为比较），水属于州政府（或澳大利亚州的 Crown），水的分配是以体积为定量基础的。土地所有者、公用水供给商或水管理机构每年均有权利使用一定体积的水。这样的分配可适用所有的水使用者，而一些群体分配权被免除了（如私人水井拥有者）。这样的分配通常基于可利用的贮备水资源和可利用的补充水资源。干旱时期，水的分配更加受到限制。

由于降雨量超过土壤水分蒸发蒸腾损失总量，在更为湿润的美国东部地区盛行两种地下水使用原则，一个英制规则：土地所有者对地下水拥有绝对的权利，没人关心使用价值如何；再就是美制规则：土地所有者只能利用“合理”数量的水而不应危害邻居利益，即邻居们也有水的使用权。整个美国东部，通过单独立法，美制规则的应用日益增加。然而，西部诸州，再加上东部一些州和中西部州（如威斯康星州）已经采用广泛而全面的地下水管理计划，而放弃了“案例”式管理。

这种计划的有效性还没有被最后确认，因为还没有适当的地方和充分的时间进行系统评价。大多数计划仍然处于研究阶段（如俄勒冈州 Willamette 河谷，（USGS，1996））。然而，有些计划已相当成熟。这些案例包括美国北达科他州的爱德华兹含水层使用权、水资源管理系统（美国北达科他州水资源委员会）和特拉华河谷管理委员会（宾夕法尼亚州、纽约州、新泽西州和特拉华州）。自流井含水层管理也有一些著名的成功案例，其中之一是澳大利亚州际计划，即在昆士兰州西部、新南威尔士州及北部地区（Harth，1993；Free 等，1995），通过控制大自流井盆地中流体静力学的水头损失，已经成功堵住无法控制的自流井，尽管干旱状态下的泉水和含水层流体静力学水位的维持还有一定的风险。

对于水源短缺的美国西部来说，部落拥有水权是一个很有意义的挑战。在 19 世纪 30 年代，有着欧美文化传统的人们将土著民族从美国水源丰富的土地上驱逐出去，并且在西部更干旱的土地上安置下来。然而，根据历史上有名的 1908 年美国最高法院决议，联邦政府必须保留足够的水权以提高部落土地产量，而且水量必须足够用于灌溉耕地。州政府不能拥有水权或将这些水分配其他用途。1908 年决议优先用于地表水，在 1976 年，最高法院又把这种规则延伸到地下水。

在水权判决中一个重要的问题是要决定谁享有回灌水或是贮备水的权利。1969 年，加利福尼亚州颁布法律，优先回灌地下水（超过其他土地使用）以补充供水系统使其达到历史性水平。在加利福尼亚，用水权等同于回灌权获得支持。在美国，一般认为从事地下水回注的运营商拥有含水层贮存和修复后地下水的拥有权。

对于水质，各州可以应用一些特殊的环境法规来保护地下水，或充实有问题的法规或“合理使用”原则。一般而言，如果一个团体危害地下水质量，或者造成了潜在危害，政府就会开始行动。有优先权的州经常使用联邦政府法律强制执行环境方面的问题。在那些没有优先权的州、部落或自治区，美国联

Jun　Bing

邦代理机构可以直接采取行动。在加拿大，省或联邦政府可以在这样的情况下行动。

政府有权立法来保护由于过度使用而退化的地下水。当政府试图解决因诸多问题而非直接污染引起的水质变化时，发现困难不少。在这种情况下，采取区域性方法来消除因过度抽水带来的质量问题会变得更加有效。这些案例包括沿海一些州确立了回灌方案以保护被海水侵扰的大部分地区。

4.1.3.15　地方级别的水源水（包括水源和含水层）保护

尽管州或地方行动已被赋予法律权威，且有时在管理水用途方面是有效的，但在实际的地下水质量管理问题上，地方性行动更为重要。污染源大都限制在数米以内，离水井的距离最远大于数公里。

认识到这些问题之后，在为适应公共地下水使用体系而修改了的美国联邦 SDWA 框架下（现在为 1996 年修改的水源水保护计划的一部分），1987 年确立了水源保护计划（WHPP），这就是著名的“联邦 1 号”计划，代表着地方性决议的高度权威。在加拿大也执行了相似计划。在美国，现有的 WHPP 和发展中的 SWAP 都允许在全面管理中放宽州政府的管理范围。在加拿大，省政府被授权管理所有的资源。

作为一个法律程序，WHPP/SWAP 依赖于收集地方水文地质学和潜在的污染源信息，并且鼓励地方管理和初期教育。执行 WHPP 计划的团体可能是政府代理机构，或水资源管理机构，或地方水运营商，这些必要的信息对于涉及的公共供水井地来说是高度因地而异的。

WHPP（作为 SWAP 的一部分）适用于指定的水井保护地区（WHPA），这些区域需要经过科学界定，一般是通过收集并分析水文和地理数据以确定地下水有效区和集水区。对于许多公共供水井群来说，WHPA 界定过程为他们的管理提供了全部和精确的（有时是仅有的）水文地质学的信息。

WHPA 规划和 WHPP 管理计划都存在一个潜在的根本性错误。大部分 WHPA 规划依靠地下水流动的水文学模型。有效的模型依赖采集代表地面状态的数据。不同的地下水模型在计算中强调不同的参数。如果数据和计算不完整或不准确，或模型应用无效，WHPA 的形状对于管理目的来说就可能是错误的。数据和模型的有效性必须根据地下条件通过适当的水文地质学分析得到验证。

WHPA 轮廓界定后，区域之内的井地风险必须进行评估。在风险评估过程中会问到如下一些问题：是什么构成了这些风险？这些潜在的风险如何归类？所有有意义的真正风险都鉴别出了吗？历史的影响是怎样的？在靠近河流的低平区能发生什么风险？这些油井或油池曾经是什么？这类问题经“工业化考古学家”和其他一些专家（包括“工程师”、“管理者”和“水文地质学家”）回答，就可以确认水系统可能需要地下水资源保护。在现行法规约束下，现代工业活动对地下水的影响可能远比过去小得多。鉴定和评估这些工业活动在选址时是否需要进一步的测试就显得非常重要了。

在执行保护任务时，水的供应商实际上是采取行动维护 WHPA。提出和编制一个计划是容易的，但是执行计划就是另外一回事了。WHPA 经常越过司法边界。如果一个城市为了 WHPA 而提出了 WHPP，其中包含了邻近乡村的土地，那如何让邻居们采取强制行动来保护他们的井地？什么样的权力被用来保护这个 WHPA？要强制还是教育？

Witten（1995）提出了许多可利用的方法。对于地方政府来说，其中最有力的工具是土地使用规则（在个别州依靠地方法规的权威）。地方政府对土地使用进行限制，否则会反过来影响地下水质。政府鼓励工业活动重新部署离开 WHPA，或从事某种特定活动，如危险品的处置时要有特别许可。实际上，必须采取区域限制来平衡过度开发，而这些开发需要对土地所有者进行补偿。然而有些情况下，对移走危险处置活动进行补偿可能是一种好的投资。

WHP 规划在一些许可权限的运用上出现了一个令人遗憾的无奈结果，即通过拒绝的方式或设置不尽合理的限制条款来阻止那些最接近疑似或潜在污染源水井的开采。规划管理者执行现有法规时控制不了潜在污染威胁，相反却控制了地下水的开采。最终结果是将一些没有受到污染（或永远不可能受到污染的）的水井弃置不用。

Jun　Bing

4.1.3.16　地方级别水源保护：含水层保护

WHPP计划是针对公共供水系统的。美国SDWA没有授权美国EPA管理私人供水系统。相反，私人供水系统保护由各州和地方环境健康或水资源机构进行管理。州和地方政府一般负责管理废物处置、水井的选址及安装。

不断进化的SWAP计划比WHPP管理范围要宽广一些，期望官方政府在水源水规划中有较大的参与程度，而不是WHPP框架下的地方政府负责规划。比如在俄亥俄州，州环保局将会负责水源水区域规划，这样减轻了地方官员的责任，但该规划在一定程度上不够详尽，地方上的重点区域会相应减少。

除SWAP之外，联邦政府点源地下水控制法律也会发挥作用。垃圾填埋场、灌注井或者是放射性废物贮藏坑的管理可以保护私人地下水井。

例如，美国联邦法律对特定化学品使用、贮备和处置进行限制。然而，控制非点源污染的实际有效的保护性规划却很少。即使有专门监管机构存在，鉴定一口井中的碳氢化合物、硝酸盐或氨的来源也是有困难的，且耗时、成本高。工业化农业对地下水产生的作业风险，从受到危害的少量人口来说，其反响会是压倒性的。

为了防止杀虫剂和硝酸盐到达易受点源污染物侵袭的供水井，有必要采取一些步骤进行鉴定和去除：（1）污染的来源，（2）污染物侵袭含水层的优先途径（例如废井）。污染源控制战略的案例有许多，如在敏感区域不用化粪池沥滤系统，改用更为高级的处置系统或排水系统，鼓励进行现场维护，对农耕区进行高质量管理以使杀虫剂和肥料保持在根部土壤里。这需要设置县级排水管理机构，并在区域性地下水规划中积极开展土壤和水的保护活动。

废弃井也位于“未执行的命令”的清单。几乎所有的州都立法要求完全密封废弃井、井孔和各种竖井。然而，这些规定很难执行，或有选择性地执行，如基于“控告体制”。另外不是所有的“井”都能被这些规定所覆盖，比如废弃的油井、气井和水井均要求密封，但是井孔就没有要求密封。在美国富含石油和气体的地区，数百万的地震留下的洞穴仍然没有被密封。在美国东部，一些水井从19世纪70年代起就保持未密封状态。Eger和Vargo（1989）记述了这样的问题，并且在肯塔基尝试补救措施。在危险区未被监测的井（比如Welling和Foster，1994）对于适于饮用的含水层来说也是潜在的污染途径。

明尼苏达州的州级管理项目越来越有效，他们的做法是财产出卖者必须提供财产中所有井的信息，对不再按水井标准进行维护的井予以密封。在1993年，存档的强制密封报告达到12000口井，而且从此之后一直保持很高的数量。

当缺乏有效的政府行动时，有效的地下水保护机制可能会由公民发起，并竭力保护着地下含水层。最简单的做法就是确认一个“元凶”，如提议中的填埋场或实施产业化运作的大型“鸡场”。在公众评论期间，公民们通常有权对许可证提出质疑，或是提请诉讼使拟议中的运作要花很大代价才能启动。

“危险型”含水层管理存在两个问题，一个为费用过大，再就是担心水污染和无视水文地质学的不正常心态。开发商可能有财力和管理经验，但因无法超越当地习惯势力和铜墙铁壁，以至于无法开发活动。拟议中的土地使用和环境管理计划可能很好地吻合州政府许可证的要求，因此否决它无法律依据。为响应这种情况，同情当地居民的地方政府会发布不合法的场地分区法规或岐视性的消防法规。有时一些土地使用计划设计非常好，尽管似乎令人生厌，基本上不会对地下水造成真正的风险。

一个更有效的办法是在危机来临之前提出超前的地下水保护计划。这个方法类似于水源保护计划，但有一个所有含水层保护目标。不列颠哥伦比亚环境、公园和国土部出版了一本详尽而有说服力的加拿大地下水管理方面的论文（BCMELP，1996），可以作为范本。表4.6介绍了一个有效的地下水管理项目的主要特征。

Jun　Bing

地下水保护计划有效性的评判标准　　表 4.6

标　准	范　围
目标和目的	保护计划需要有明确的目标和目的。能够显示对地下水问题的认识，有足够的法律权威，并且有对计划成功与否的评判标准以及对计划进行必要的修订
信息	计划必须在信息的基础上，信息应保证来源可靠并且便于评价
技术基础	有效的计划需要有充分的能连接行动和结果的技术基础
源头消除和控制	长期计划的目标必须消除或者控制地下水污染的源头
政府间和机构间的链接	全面的保护计划必须在每个层面上使政府机构通力合作
有效的执行和足够的基金	计划必须有充分的法律权威，来源以及稳定的制度结构
经济，社会，政治和环境影响	具有预防性的计划认定地下水保护是长期运行中花费最少的策略。预防性的活动必须从经济，社会，政治和环境影响等方面进行评价
公共支持和响应	计划必须对公众有响应和可信度

来源：美国地质调查，国家水摘要，1986，修改自国家研究理事会，Van der Leeden，Troise 和 Todd，1990 年翻印，第 712 页。

在美国流行单水源含水层管理机制，该机制是在 SDWA 框架下由美国国家环保局批准的。该机制要求向州政府权威部门说明特定含水层或是含水区域是惟一实际向社区供水的水源。这个社区可能包括私人水井所有者、公共供水系统或兼而有之。像这种应用计划需要具有水文地质学和用水地图，并且要指导应用过程。最终如果通过，将会提高政府保护土地水平和限制土地使用的能力。

即使一个规划很好的含水层保护计划，目标冲突和政治－法律冲突对有效的管理也会引起挑战。爱德华兹含水层管理区和得克萨斯州的爱德华兹碳酸盐含水层在交叉行政管理方面规划协调得非常好，但爱德华兹含水层用水优先权的冲突已经争议很久，而且还要继续下去（McCarl 等，1993）。

对实施 WHPP 计划和含水层保护来说最有效的工具是公众教育。为了使公众教育在保护地下水质量方面有效，需要使人们知道（1）他们的水源和（2）水井如何使用、维护及其他影响地下水质量的活动。比如，如果化粪池维护是减少含水层中硝酸盐含量的一个因素，就需要向人们讲明。公众的知情对于废弃井的有效密封也可能是最有效的工具。如果人们知道了他们的废井或邻居的废井危害到他们自己的井，更多的井洞就会被密封。

为了保护当地的地下水，一个积极而广泛接受且能鼓舞公众和私人共同努力的方法是地下水基金会的地下水保护计划（地下水基金会，林肯市，内布拉斯加州）。该方法的操作程序是，运行机构为地下水保护自行设定目标，然后按照目标计划实施，且每年都要向基金会报告。公众教育得到显著加强。该计划需要一个资深委员会进行指导，公众希望委员会成员来自不同的利益集团。上报基金会的年度报告既是责任，又可以为完成目标提供动力。

4.1.3.17　地下水质量管理：技术手段

除了制定公共政策和规章制度之外，一系列的技术手段有助于地下水质量管理。对于保护和管理地下水来说，最好的手段是正确和充分的信息。要想有效地保护一口井，该井的所有者和管理者需要知道这口井的最大出水量和水质如何？水从哪里来？井地的影响面积是多少？抽到的水是从填埋场来的吗？会不会引起盐水上拱？水井的间隔和排列能否有效防止水井枯竭或带来维护问题？回答这样的问题需要水文地质学的分析，与其他的相关数据结合。表 4.7 列出了地下水管理需要的信息。

Jun　Bing

地下水管理决策中需要的信息系统的主要组成部分　表4.7

水文地质学
土壤和未饱和区域的性质
含水层性质
涉及的深度
流动类型
回灌的性质
传送和储存特性
周边水质
和地表水的相互作用
边界条件
矿物学，包括有机物的成分
水的抽取和利用类型
地点
数量
用途（生活，工业，农业）
趋势
潜在污染来源和性质
点源污染
工业和采矿废物倾倒
商业废物倾倒
有害物质和废物贮存
生活废物倾倒
非点源污染
农业
化粪池
废物的土地利用
城市径流
交通泄漏物（也可以被认为是点源污染）
管道（能源的和废物的）（也可以被认为是点源污染）
人口类型
人口统计学
经济趋势
土地利用类型

来源：美国地质调查，国家水摘要，1986，修改自国家研究理事会，Van der Leeden，Troise 和 Todd，1990 年翻印，第 7 页。

调查研究手段和方法本身十分依赖调查规模和调查的关键性。是大规模的地区性含水层地图研究？还是一个井地规模的污染描述？或是一个超前预防性的研究（WHPA）？已知的有哪些？节省时间的方法（如地球物理学的调查）能被有效利用吗？需要深度钻井以确定含水层区域和面积大小吗？归纳的信息是否足够和方便获取？Boulding（1995）对这些决策过程和可用手段进行了精彩总结。

4.1.3.18　含水层及井地的水文、水质情况的分析

任何研究的意义在于获取合理的、有价值的信息。在勘探与检测地下水时，必须按照既定检测目标的要求选择适当的取样程序。取样时应兼顾到待检测水体的空间状况，应考虑到取表层水面之下的取样

Jun　Bing

点难以触及，这是与表层水体不一样的。

水样的收集可分为定点取样（按水质标准常规监测时）和在线取样（分析显微粒子时）。在线检测间隔布置的井水水质时会使用电极。在通常状况下，要分析含水层核心区水样以测定含水层介质的流动特征，其特性与从井中抽上来的水相差极大。

应力争使取的水样具有代表性。当水样从目标水源中取上来的时间较短、送检过程中没有大的变化时，我们就可以说这样的水样具有代表性。对于固体样品的收集（用于评价含水层介质本身），只有旋转抽取核心区样品才完全具有代表性。另外一些高品质的样品可以认为只有轻微的变化因而在详细的检测分析中有较高应用价值，该样品取自一种双管结构的、逆循环的、旋转抽取的核心位置（Wright and Cunningham，1994；ADITC，1997）。钻孔切割的方法可以应用于初始勘探，用来检测诸如半挥发性烃类污染的总量。

为了从获取样品中得到有价值的信息需要进行分析，这依赖于适当的检测设备和检测方法。像光离子检测器（PID）之类的气体检测设备，可以用来检测核心区和断层处的挥发性有机物，可以用来编制污染地区的剖面图并确定检测点所在的区域。光离子方法同样可以用来检测泥浆中存在的有机物。除了能用于科学监测以外，核心土壤气体读数还可以用来选取个人的保护浓度。

液体样品的有效性以及是否具有代表性还依赖于取样点的质量（图 4.15）。应从三维空间的角度全方位考虑取样，在需要取样的区域选择或建造合适的监测井。例如，比重较大的溶剂会沉积在含水层底部，即使监测井在结构上相当合理，从井中取出的样品只能代表整体的水平，这些样品对于反映细微污染区域没有什么帮助。另外，由于疏水性有机物易于吸附（黏附）在黏土颗粒上，当用泵抽水时，它们很难转移到监测井中。

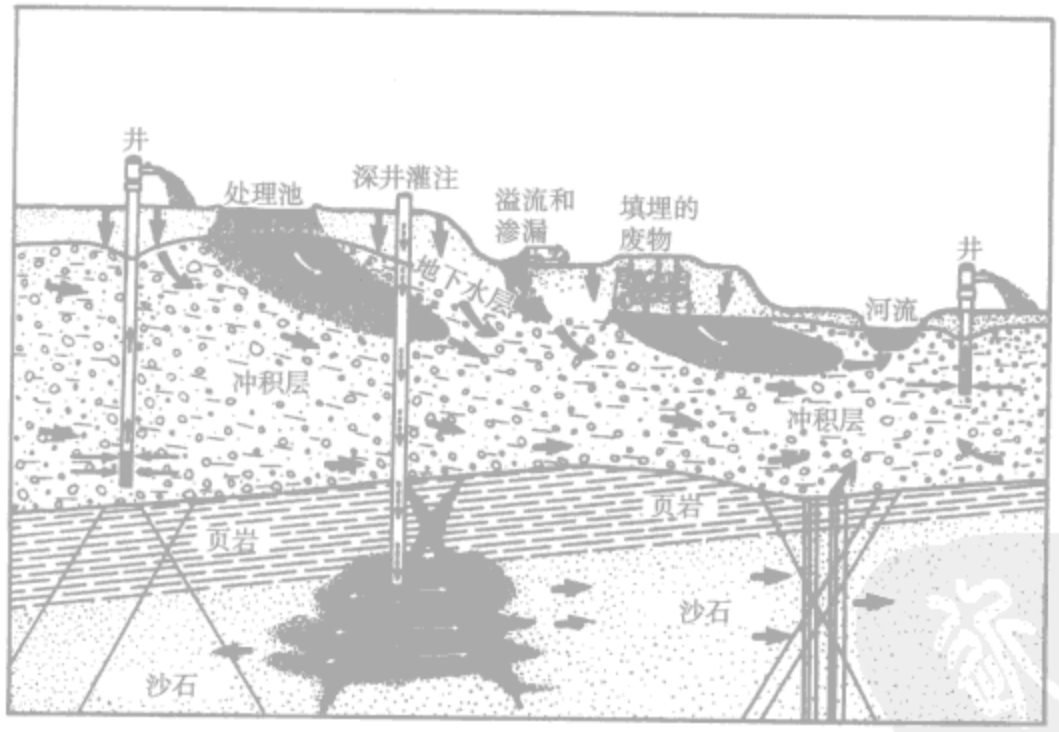


图 4.15　废物处置实践和地下水污染（污染物在未饱和区域，冲积含水层和岩床中的运动用暗阴影表示）

（来源：Van der Leeden，Troise 和 Todd，1990，最初来源于美国地质调查水事实列表，毒性飞舞和地下水污染，1983）

可以采用直接推进的方法取样，该方法（Cordry，1994；ADITC，1997）既经济又简便，而且与钻孔和监测井相比，在检测时对潜在污染源的干扰较小。采用工具在设定的深度上间隔（通常要快速）取样，检测完毕后收回工具，在下一个取样点上重复进行。严格地讲，这是一种液体样品的操作方法，但是根据流动的速率可以估算孔隙率。采用直接推进或类似的方法并与样品现场分析方法联用，可以迅速测定出污染源的地球学和其他特性。

Jun　Bing

从监测点采集地下水样品目前在技术上仍然存在着争议、在方法上仍然需要改进。除了直接推进的方法，技术关键在于从监测井中抽水时应有一个封闭区域并且井的吸水口位置需要精心设置，以求获得更能有效反映空间状况的样品。

方法在不断演变（读者应该关注当前方法的新进展），虽然技术在不断进步，但是一些方法仍有可能保留。这包括减少挥发性有机化合物 VOCs 的挥发量，采用无菌技术检测细菌。至于地下水取样方法的详细介绍，可参考 Boulding（1995）和 Nielsen（1991）编著的通用参考书，还可以向资深教授请教。

4.1.3.19　含水层流动性分析和水源保护的计算机模拟

计算机模拟软件是一种数学工具，可用来模拟含水层的物理状况和流动特性。软件的计算与算法可用来测定流动特性或溶质迁移状况。模拟程序的有效性依赖于其内在的假定和算法是否有效，并且依赖于输入的数据是否准确。如果输入的数据无效，再复杂的模拟软件也会得出错误的结论。所有现有的模拟软件都要求对真实的实际状况进行简化，但数据越少，与实际状况的偏离就越大。

计算机模拟系统是地下水调查的一部分，这种方法极有可能被滥用和误用。采用模拟系统可以检测地下水流动的方向、速度和其他至关重要的信息，例如流动的时间。使用模拟系统可以被认为是使用一种超现实的魔法，在操作过程中，你确信这种魔法是正确的，同时，客户（地下水的使用者）并不明白它的作用机理。

虽然还有一些限制（在实际过程中有时会错用），模拟系统在对地下水的流动特性和溶质的迁移特性进行分析时仍然有着非常重要的应用价值。在任何实际使用时间和合理成本下，这是惟一的能全方位反映当前实际状况的工具。如果条件随时间的变化而发生变化（例如，水泵运行模式），模拟系统能够迅速显示结果，这种情况在地下水的管理过程中较为普遍（例如，Sun and Zheng，1999），Boulding（1995）对模拟技术在概念上进行了非常详尽的概括。

由于综合了水文地质学和计算机科学技术的双重优点，模拟类型得以迅速升级，容量快速扩大，大量模拟软件被迅速淘汰。获得适用专用软件包的最有效方法是查阅互联网、万维网和由诸如美国地质勘测局拥有的网站就这个专题发起的论坛。

一般来说，目前应用的流体模拟系统分为两大类：解析类型的和数字类型的（两者在某些一定程度上相互交融）。解析模拟系统（例如，美国环保总局 WHPA 的 GPTRSAC 系统）比较简单，所需的输入时间较短，计算机功能较低，可以给出精确值，但是不能模拟出复杂含水层的关键细微之处。

数字模拟系统（例如，由 USGS 开发的 MODFLW 系统）比解析模拟系统要复杂得多。另外，数字模拟系统可以提供流体的三维状况，可以用于模拟系统的细微之处。数字模拟系统的结果是个近似值，而不是精确值。然而数字模拟系统可以模拟出诸如用泵抽水时液面下降这样的过渡状态，而解析系统只能局限于模拟静态的、稳定的状态。

数字模拟系统要求特殊的输入单元，系统耗时巨大。尽管不能和更为便捷的新产品相媲美，但配备用户友好的预处理程序包后应用起来方便多了。随着计算机技术的发展，所需存贮和计算能力已不再是问题。例如，相当大的、烦琐的复合数字模拟系统可以在目前普通的台式电脑上安装并运行，尽管仅仅在几年前主机还是不可缺少的。

半解析模拟系统是一种中间状态，它使用数字方法近似得出复杂的解析结果。这种模拟方式的重要优越性在于：它比解析模拟系统具有更大的灵活性，同时，对数据的要求并没有显著增长。

粒子轨迹模型（例如，MODPATH）使用流体模型的计算结果描述流体运动的时间和方向。例如，MOCPATH，可以很灵活地将离散的粒子置于三维运动状态。这些粒子的运动轨迹是描绘 WHPA 模型的基础。

溶质传送模拟代码（例如，SUTRA）用来近似得出：（1）地下水中物质的分布；（2）延迟/退化；（3）化学反应转换。如果首先关注惰性成分（很难反应的）的话，如硝酸盐和氯化物，就要用到分布代码。延迟/退化模型包括延迟或退化因子。化学反应转化码在表示方法上最为复杂（但最

Jun　Bing

精确是没有必要的），例如像氧化还原转化这样的地球化学转化反应。如果希望我们要研究的成分出现并且它的迁移速度快于或慢于地下水自身的流速（通常情况就是这样），这就要用到溶质迁移模型。

4.1.3.20　地下水水质监测和水文地质研究：方法，标准以及问题

决定检测地下水的方案时通常需要根据地质、方法、目标进行权衡。地下水水源的管理者应该注意到地下水的检测方法和检测技术发展极为迅速。然而，需要有一个标准的方法用以指导整个过程，以保证任何调查都是基于科学的实践基础的。北美、澳大利亚、欧洲以及其他地方的科学家、工程师和主管部门政府官员正在改编一些方法、标准和规章，这些方法、标准和规章应用于地下水的收集、水文地质的检测与分析。美国试验与材料协会（ASTM）制定了大量的标准用以项目的设计与评估。其他资源包括美国政府以及美国州政府、加拿大、澳大利亚的代理部门、研究机构制定的指导手册。例如表4.8中所列的ASTM标准。

ASTM标准选摘以及与地下水研究相关的实践　　**表4.8**

D5092	含水层地下水监测井的设计和建造实践
D5254	确定地下水点的最少数据元素设定实践
D5299	环境活动中的地下水水井退出服务，渗流区域监测设备，地面凿井和其他设备的使用指导
D5521	颗粒含水层地下水监测井的设计指南
D5716	用循环口堰法测定水井出水速率的试验方法
D573	测定水井出水速率的方法指南
D5786	在测定含水层的水力性质时，测定流出井的水位降低量常数的方法实践（现场步骤）
D5787	监测井保护的实践

其他的一些新的标准指南正在起草和拟订。在地下水科学与工程领域，ASTM标准比刻板的烹饪菜谱更灵活、涉及范围更广阔。就ASTM标准制订过程而言，目前普遍存在一种批评意见，即认为它具有潜在的被一些社会团体滥用的可能，这些团体会在具有相同优点的两种技术中选择并极力倡导他们所需要的一种。另外，标准的出版发行压制专业评判，而专业评判在地下水科学领域是必需的。

当然，由于地下水调查具有高度的场地特殊性，普通标准（即使是适应性很强的标准）根本不能考虑到方方面面的细微之处。随着技术与方法的不断进步，这种环境类型的标准也会过时。基于上述原因，高水平的、专业的水文地质指南对于地下水调查分析总是非常必要的。

水文地质领域高水平专业方法的定义并不像工程和法律等行业那样严格。水文地质专家可能受过综合性教育，并不是单纯的地理学家或水文地质学家。他们所受的教育和拥有的实践经历是最重要的评价标准，联邦地下水协会、美国地质专业学院和国际水文地质学协会颁发的合格证明可用于参考。

4.1.3.21　天然地下水水质的优化管理

可以采用井区规划来优化天然地下水的水质，所谓天然地下水，是指没有被人类活动污染的水。充分了解水质较差水源的水质情况后，井和井区的管理者可以用水泵将不需要的水排掉。流体体系、井区特性、风险以及其他要点一旦被分析确定，优化水质的水质管理办法就可以投入实施。

与地表水一样，土地的使用和流域的管理在防止非点源污染方面是非常关键的。在应使用独立的含水层或WHPP模型时要进行风险评估。控制非点源污染虽然比较困难，但并不是不能克服。

举个例子，有一个建立在多砂含水层上的井区，这个含水层周围是略呈碱性的河口。模拟上述系统的结果显示：过度抽取这片井区会使水的碱度、色度升高，并且水中溶解性有机碳的含量也会升高。应该合理选择抽取的水量使产水量在达到最大化的同时不会影响优质水和劣质水的分界面。可以使用模拟

Jun　Bing

系统进行这方面的测定（采用当地地下水的真实数据校正该模拟系统）。Jalink 和 Kap（1994）的研究是关于这方面管理的较好范例。

另一个例子是建立在深层石灰岩含水层的井区，该含水层中的地下水含硫化物。过度抽取含硫化物的地下水会导致臭味问题，如果和含铁的水混合，还会导致黑色的结壳。井水的常规采样分析就可检测水中是否含硫化物。通过水泵抽水就可以确定最佳抽水量。

含水层的贮存与再生（ASR）就是在丰水期把过多的地表水或处理过的水贮存在含水层中，以备枯水期抽水，或减少对限制性含水层水源的影响。ASR 还可以作为地下水质量管理的方法。Castro（1994）对南卡罗莱纳州靠近 Myrtle 海滩沿大西洋海滩的系列含水层进行了可行性研究。将处理后的水以 100gal/min 的速度注入含水层，在注入井的屏蔽区周围形成一个清水区和一个由注入水与高矿物质地下水混合而成的混合区。这项试验性研究的结论表明混合水的水质会随着时间的延长而提高。

4.1.3.22　受污染地下水的修复与控制

尽管有许多的防护措施，地下水还是会被污染。地下水的使用者不得不与过去一些无知的、错误的残余思想作抗争，这些思想体现在废弃物的处理和原料的处置方面。美国有很多这样的例子，例如，19世纪初期发生的由于人类活动造成的污染仍然存在。一个著名的例子就是在新泽西州浅层的、松散的 Kirkwood-Cohansey 含水层中有严重的、多样化的污染物，这些污染物是由过去的工业和农业活动引起的，包括杀虫剂和镭。另一个例子是马萨诸萨州的 Woburn，由于备受关注的两座 Woburn 井的污染应对白血病及其他病例的发生率的上升负责，该区成为了著名的法律诉讼活动的中心。Woburn 是一个工业中心，土地和水受到污染（如多环芳烃、砷和铬等），该事件的影响甚至超过了 Anderson VWR Grace 公司氯化有机物事件及相关法律诉讼。

自 1980 年资源保护和恢复法案 RCRA（Resource Conservation and Recovery Act）生效以后，美国的做法逐步发生了改变。在英国、加拿大、澳大利亚等采用相似环境法规的国家也发生了改变。然而，由于政府的疏忽、经济的落后，世界上很多国家的主要城市、郊区的地下水用户仍然在无任何约束地污染地下水。俄罗斯由于西伯利亚石油管道无法修复的泄漏带来了极其严重的问题。乌克兰床岩含水层中的放射性污染较为严重。墨西哥的墨西哥城、阿根廷的布宜诺斯艾利斯、秘鲁的利马等城市的穷人们使用水井取水，这些水井散落于受污染的郊区。

在北美，地下水的污染问题比以前要小得多，但污染的范围以及带来的长期影响比以前想像的要严重。低含量的（通常小于 MCLs）常见化学污染物，例如四氯乙烯（PCE）和可燃烃类以及他们的添加剂（如可溶性的流动性的难降解物质 MtBE），在易受破坏的含水层中常常相当普遍。

被化学物质污染的地下水难以修复。大多数污染物质黏附在土壤颗粒上难以用水冲刷去除。卤化高浓度非水液体（DNAPL）（包括极普通的去油剂），在含水层中显现的特性与水中溶解性物质有明显的不同，并且非常难以去除。在富含铁和碳的地下水中，由于微生物的影响，用泵抽上来进行处理的再生修复系统经常面临着维护问题（Smith，1995）。

Boulding（1995）发表了一篇关于制定地下水修复方案与实施的综述文章。关于解决地下水水质问题的一个有争议的方面是对“什么是纯净的”的答案给出定义。在美国，修复、保护地下水资源的通常目的是使其作为生活饮用水使用。CERCLA 标准在美国是 SDWA MCLS 的一部分，美国正在执行这些标准，而在其他地方正在对其加以改进，例如在欧洲，那里的地下水污染范围和污染程度严重（Danahy，1996）。

在欧洲，需要修改和补充的地下水水质标准一般低于生活饮用水的水质标准（来源于 WHO 的水质标准）。由于地下水的污染程度属于中等偏下，欧洲的做法比美国更加务实（Danahy，1996）。在这种情况下，欧洲的规章不要求将地下水修复到生活饮用水那样高的严格标准。与传统的美国处理地表水的办法类似，欧洲的法规趋向于在作为生活饮用水之前应先对地下水进行必要的预处理。

Jun　Bing

就地下水清洗标准而言，欧洲存在两个等级（Danahy，1996）。“目标值”或“参考值”分别代表组分的“期望浓度”或“背景浓度”。“干涉值”是“目标值”的10～1000倍，代表需要修复的标准浓度。在这两个浓度等级之间时，需要研究一种技术上的解决办法。

在欧盟的不同国家，各种指标的数值各不相同，但是荷兰的36项指标是一个实际标准（在那里没有另一个官方标准）。像美国（以及像所期望的一些独立的国家之间）一样，欧盟成员国之间也不完全一致。例如在英国和德国，在地下水源中有苯的水质标准而在饮用水水质标准中却没有。欧盟的其他国家的饮用水水质标准中对苯有规定。

北美在实际运用中正在对一项政策进行改进，这项政策认为：按“干涉值”（胜于按照SDWA的标准进行处理）标准拦截并处理在很多情况下更为实用。在很多州，这种观点是“棕色田野brownfields”计划的基础，例如宾西法尼亚州和俄亥俄州，如果对人类的健康和安全危害很小，它们允许在对工业史上已知的废物进行回收与利用时采用较为宽松的标准。工业区中封闭的炼油厂是一个例子，如果该地区的地下水没有被开采。“棕色田野Brownfield”计划是基于对老的土地清洁标准的认识而发展起来的，该标准为以下内容：抛弃现有的工业项目，在以前的非工业地产上（一般指农业）建设“绿色”项目。

可以采取多种方式拦截污染物，包括采用像木桩和木板墙这样竖立的物理障碍物或建立抽水井这样的水力障碍物。有一项正在不断发展的技术叫作生物墙，所谓生物墙，即建立具有生物处理功能的屏障，这些屏障位于含有微量污染物的地下水通道上。另一个相关的方法是铁的氧化还原屏障，通过建立氧化还原电位梯度和吸收性能来固定碳氢化合物（烃类）。大多数方法是多级屏障原理：例如，物理的和水力的拦截措施，饱和区现场修复，不饱和地区的排放以及随后的处理。有时会采用自然衰减的方法（在没有采取积极的人工干预的情况下，污染物被去除或发生转变）。

对目标采取完全修复还是控制或部分修复，很难做出选择，这可能取决于受污染的含水层对于人类或环境的价值。若作为村庄供水系统惟一水源的含水层受到污染，则更有可能采取彻底的治理措施。同样的，易于影响环境的污染物对去除的要求也较高。另一方面，对位于以地表水为水源的城市炼油厂下方的少量含水层进行成本－收益分析，其结果可能会建议采取拦截措施。

4.1.3.23　相对于修复技术的预防性管理措施案例

不管以何种情况、何种标准，采取预防性措施而不是对地下水中的污染物进行修复，是去除地下水潜在污染的最好的方法。这与关于“管家”的古老概念相吻合，此概念是将有价值的事物委托给某人并期望它在失效之前得到管理或改进。严格地从会计学角度讲，管理财产（车辆、森林、河流或含水层）比等到损害发生后再进行维修或替换要简单且便宜得多。相对于地表水修复技术的高成本和不确定性，对地下水进行防护所产生的环境效益就显得更为明显了。

尽管地下水的管理和防护具有高度的场地特征，任何有效的管理过程都具有几个必要的特征：

（1）选择地下水水源、建设水处理系统的过程中，首先应尽可能选择水质最好的水。水质标准应比诸如初期建设成本或方便之类的标准更加重要。

（2）应采取措施使地下水尽可能地保持高水质，防止由于人类活动所带来的自然退化和污染。与遭受污染后进行修复或开发替代供水系统相比，这也是成本最低的选择（几个数量级）。

科学、公众参与、政治需求与合作都是地下水源管理的必要特征。开发高质量的地下水源并使其保持最佳状态，通常需要掌握各种知识，如水源、对后期水质的潜在风险以及管理方法的选择。与防护地下水源有关的管理者和指导者必须以极大的热情提供水源并选择必要的措施来管理水源。公众也要参与进来，这样才能使对具有众多人类活动的大区域管理切实可行。如果上述因素都考虑了进去，地下水质就会达到最优状态。

Jun　Bing

4.2　地表水

John A. Hroncich
Senior Project Engineer
United Water Management and Services Company
Harrington Park, New Jersey

对水源进行管理要求了解自然和人为因素对水质的影响，需要尽可能地掌握控制、减小或者消除这些影响的方法。以地表水为水源的供水单位着重关注浊度、富营养化、微生物污染、杀虫剂、三卤甲烷前体物（Chauret et al.，1995）。城市发展和农业活动会对水质产生影响。

4.2.1　水文循环

典型的水文循环（见图 4.16）显示了地表水和地下水之间的关系以及环境中水的永恒运动。地球表面的水蒸气蒸发形成云，云又很快以雨、雪或冰雹的形式降落到地面。湿气被土壤吸收并渗透到地下。如果雨水降落的速度超过渗透的速度，就会形成地表径流，众多的地表径流最终汇聚到小溪、河流、水库。地表水会最终汇聚到海洋，在那里，随着蒸发过程的开始又重新了新的水文循环。水文循环受土壤特性和海洋气流的影响，后者决定着天气状况的变化并使降水不均衡，使有的地区雨水充足而有的地区很少降雨。

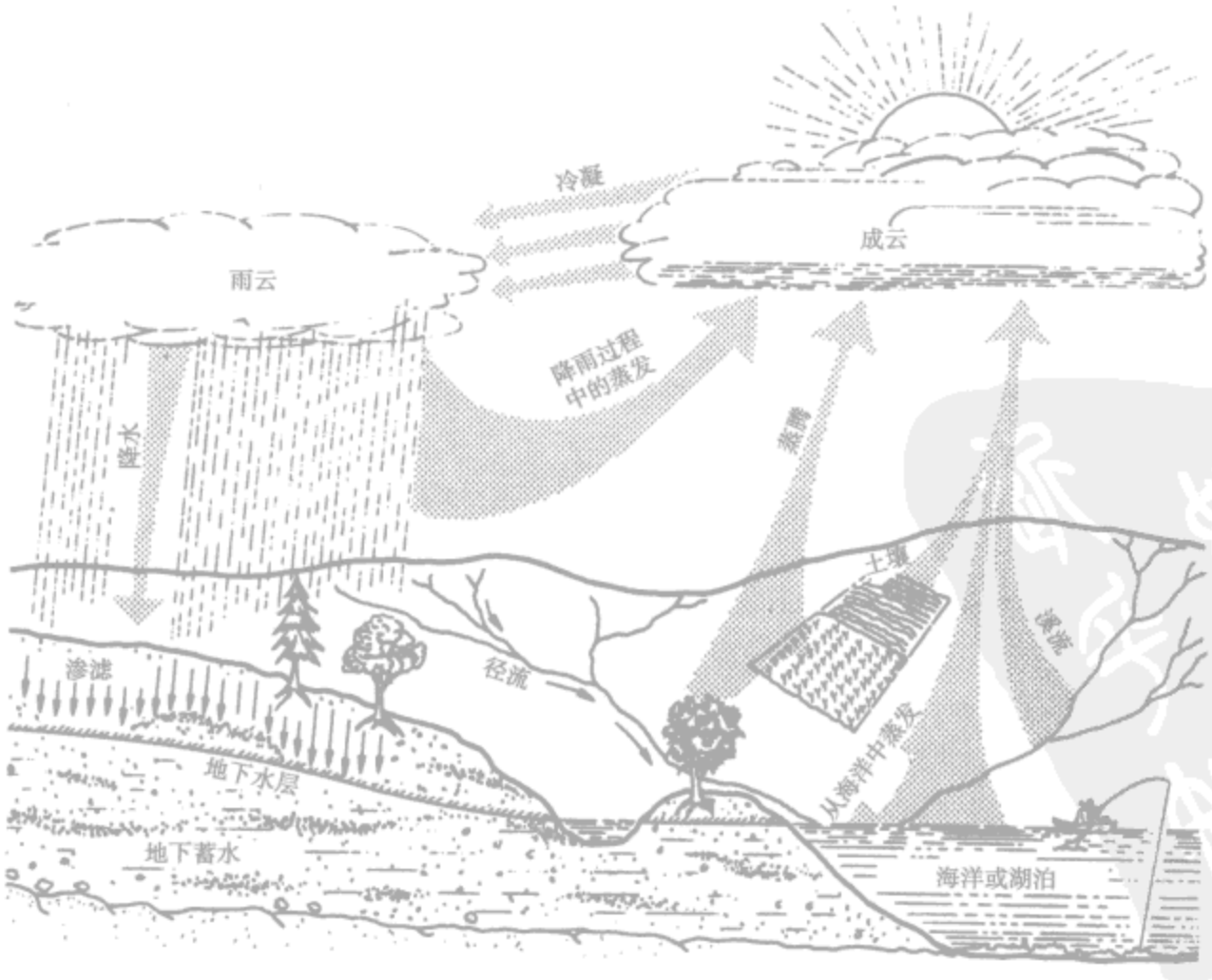


图 4.16　水文循环

Jun　Bing

水源的污染发生在水文循环过程中。污染物在循环过程中会被稀释、富集、转移，会对饮用水产生影响。水源水质管理的目标是最大限度地减少流域盆地内的污染物（如果可能，最好是去除污染物），所谓流域盆地就是可以容纳大量水源水的地理区域。

水源会受到长期和短期水质污染的双重影响。长期的影响比较微小，会持续很长时间，将导致水源水水质逐渐退化。关于长期影响的一个例子就是流域内人类活动的不断增长，致使湖中或水库中营养物质的含量随之增长，最终导致富营养化。短期的影响就像是发生了一起意外，例如石油泄露，这种事情可以被很快地修复。水质管理者必须对各种源水水质影响作出鉴定以便在水厂或水源地作出反应，最大限度地减小对饮用水水质的影响。保护水质可能会使现有水厂暂停供水一段时间，或建立一套附加设施以应对源水水质的变化。

像季节交替、气候变化对水质的影响一样，流域的地质状况也会对水质产生影响。湖中或水库中微生物的活动会对水质产生影响。各种人类活动会产生细菌，会使水中营养物质的含量提高，最终导致湖和水库的富营养化。

4.2.2　影响整体源水水质的因素

影响源水水质的因素可以在起源上分为自然或人为，在影响上分为点源或非点源。点源可从管道中流出或从其他可以定义为点的地方排泄或释放。非点源可从流域内整个区域或局部区域产生。

影响水质的典型自然因素包括气候、流域地形和地理状况、营养物质、火灾、海水入侵、湖或水库密度分层等。点源类型中典型的人为因素包括污水排放、危险污染物的产生、泄露和排放。对非点源类型，人为因素包括农业和城市径流、土地开垦、大气沉淀和娱乐活动。了解这些因素对水质的影响可以有助于水质管理者作出决定，最大限度地减小水质退化。

4.2.2.1　水质问题

较为关注的水质参数包括固体颗粒和浊度、营养物质（包括氮和磷）、有机碳、大肠杆菌、金属、石油、油脂、钠、有毒化学物质、藻类、溶解氧和降低感官性状指标的物质。上述大多数指标都会受到多种环境因素的影响，包括自然的和人为的污染物输入。

水中悬浮物浓度较高的情况下需要加大混凝剂投加量，这可能会相应增加处理残留物的含量。在更为严格的过滤条件下才能使处理后水的浊度保持在较低的水平。悬浮固体的来源包括生活污水、城市和农业地表径流、河床侵蚀及建设活动。

营养物质可以促进微生物繁殖，增加出厂水的臭味问题。营养源包括腐败物质、垃圾渗沥液、污水厂排水、草地和道路径流、动物饲养厂、农业径流和雨水。

总有机碳（TOC）是对水中溶解性和微粒状态有机物的检测，这些物质与消毒副产物的形成有关。一些天然有机物（特别是腐殖酸和富里酸）与氯反应会生成消毒副产物，SDWA 对其中的一些消毒副产物制定了限制标准。天然有机物（NOM）包括腐烂的有机物和死亡的有机体。TOC 中的其他部分来源于人类生活和工业活动，包括污水排放、农业和城市径流和垃圾渗沥液。

微生物污染物因其致病性风险而与人类健康有关。数十年来，一直以大肠菌作为影响人类健康的微生物代表。粪便大肠菌是温血动物排泄污染物的指标。其来源包括生活污水、下水道污水、化粪池系统、城市径流、动物饲养场和牧场、水鸟栖息地和动物排泄物堆积池。在加拿大已经完成的课题指出：在人口密集区和农业活动密集区的下游，从渥太华河中取出的地表原水中有大量的贾第鞭毛虫和隐孢子虫两种原生动物。研究结果表明，这些原生动物普遍存在于地表水中，即使是我们认为很干净的水，而人类活动是产生这些原生动物的主要来源（Chauret et al.，1995）。

金属既与公众健康有关又与水生生物的生活有关。其来源包括工业活动、污水、非点源废弃物，有时与天然地质构造有关。SDWA 对下列金属作出了限制性规定：锑、砷、钡、铍、镉、铬、铜、铅、汞、硒和铊。对砷的健康问题的重新关注会使其限值下降，并且会对那些流域内自然状态下含砷量较高

Jun　Bing

的水处理系统产生影响。砷的限值被最终确定后，加利福尼亚的水处理可能会受到影响（Fruth et al.，1996）。由于人类活动，汞在地表水中比较典型，它不但有毒而且可以在鱼组织中生物累积。含汞的沉淀物和土壤在暴雨过程中会被释放出来，携带金属迁移到下游。

油和油脂会干扰生物处理过程，这会引起（污水处理厂）处理系统的维护问题，并且影响水体的感观指标。其来源包括煤油废弃物、泄漏的润滑油、沥青、加油站、食品垃圾、食用油。油和油脂的浓度与土地的使用情况有关，其范围在城市生活区的4.1mg/L到在停车场的15.3mg/L（Stenstrom et al.，1984）之间。用以除冰的盐会使地表水中钠的含量在短期内升高。虽然饮用水中较高的钠会导致高血压和心脏病，但饮用水对钠的总摄入量贡献很小。对水处理行业来说，一般不认为钠是一个严重的健康问题，在SDWA中它属于二类指标。研究表明：与钠、氯化物相比，用于除冰的化学物质引起的一些其他水质问题更为严重，主要体现为雪和融雪水中的生物需氧量（BOD）、铬、铜、铅、镍、锌（Richards and Legrecque，1973）。另一项研究将固体物质、磷、铅、锌等浓度水平的提高归咎于明尼苏达州公路防滑砂和除冰盐的应用（Oberts，1986）。

合成有机化合物能够影响水生生物和人类健康，其影响可能是长期的，也可能是短期的。从远期法规制定前景来看，对人类有潜在致癌影响的污染物是最为关心的水质问题，如除草剂、杀虫剂和多氯联苯等。

感观性状指标包括臭和味、色度、浊度和锈渍。这些指标包括：

- 臭和味——工业化学物质、藻类代谢产物、天然有机物、尿素、以及其他在水处理过程中能与氯反应的物质。
- 色度——金属、天然有机物、藻类。
- 浊度——固体悬浮物和藻类。
- 锈——金属。

同水处理过程中产生的其他问题一样，藻类会引发饮用水的臭和味问题。像土臭素和2－甲基异莰醇这样的代谢产物在万亿分之一的低浓度下就能引发臭和味问题。另外一些种类的藻会产生内毒素和外毒素，这些毒素对有机体、野生动物和人类有害。

溶解氧不足会导致铁和锰释放到溶液中，导致水处理过程可能出现问题。由于溶解氧的不足可能会潜在地造成硫化氢和其他硫化物的产生，因而产生臭和味问题。

供水单位应该认识到饮用水源中这些指标的明显变化可能会导致一系列的问题，如感观问题、人体健康问题。由表4.9可知这些水质参数的概况、来源以及它们对自来水的潜在影响。

水质关注方面　　**表4.9**

参　数	来　源	对供水方的影响
固体和浊度	生活污水，城市和农业径流，建筑活动，采矿	影响水处理的过程，降低水处理效率，对微生物消毒起到遮蔽作用，降低水库容量
营养物质	化粪池泄流，污水厂释放，草坪和道路径流，动物饲养，农田，水土流失，土地填埋泄漏，降雨（特别是氮）	硝酸盐可能对婴儿和未出生胎儿有毒性，加速富营养化：高浓度藻类，溶解氧消耗殆尽，增加藻类活动，高色度和浊度，形成消毒副产物，产生臭味问题
天然有机物	自然产生，流域中的湿地倾向于增加天然有机物浓度	影响营养物质的有效性，活化疏水有机物，形成消毒副产物
合成有机污染物	生活和工业活动，泄漏和溢流，废水排放，农业和城市径流，渗出液，废水处理和运输	对人体健康和水生生物有负面作用
大肠杆菌	废水排放中的生活污水，下水道，化粪池，城市径流，动物饲养和放牧，水鸟粪便，动物排泄物的土地处理	粪大肠菌是恒温动物粪便污染的指示物，与病原微生物如贾第鞭毛虫和隐孢子虫以及病毒等对人体健康产生危害

Jun　Bing

续表

参　数	来　源	对供水方的影响
金属	工业活动和废水，径流	对水生生物和公共健康产生负面影响
油和油脂	加油站、工业、生活、商业和公共机构等废水以及含有柴油、润滑油和沥青的径流	干扰废水的生物处理，造成维护问题，影响水生生物，感官影响，特定的碳氢化合物与人体健康有关系
钠	道路除冰和盐类贮存	高血压和心脏病
有毒物质	农业，草坪维护，工业，道路和公园，废水	对人类和水生生物有毒害
感官指标	臭味：工业化学品，藻类代谢物，天然有机物，尿素。颜色：金属，天然有机物，藻类，AOC。浊度：悬浮物和藻类。锈迹：金属	感观问题，降低公众对饮用水安全的信任度
藻类	废水处理厂排放，化粪池，土地填埋渗出液，城市和农业径流，沉降	臭味问题，滤床堵塞，部分藻类对水生生物有毒害
溶解氧	有机物，废水排放，径流，好氧水生生物和化学物质的消耗	水处理问题，释放铁和锰，臭味问题，产生氨

4.2.3　自然因素对地表水水质的影响

4.2.3.1　气候

极度潮湿和干旱均会影响水质。大雨会冲起水底的沉积物，使水的浊度、微生物、色度、金属以及其他污染物质的含量增加。大雨会使天然有机物的浓度增加，在消毒过程中，这些有机物会形成消毒副产物。干旱会使水库或湖中的水停滞，致使藻类繁殖。在干旱的环境下，由于水量减少，水体稀释所产生的效果减小了，点源排放物对水质的影响就相应地加强了。温度对微生物活动、氧气溶解度、物质迁移速率的影响极大。季节性降雨已被证实能增加贾第鞭毛虫和隐孢子虫卵囊的含量，这是由河底和排洪沟中的悬浮颗粒引起的（Atherholt et al.，1998）。

4.2.3.2　流域特性

地形、植被以及野生动植物对源水水质的影响极大。在较大的径流冲刷作用下，坡度较大的地形可以产生残骸、沉积物、营养物质，这些物质可以引起色度、浊度以及藻类问题。三卤甲烷（THM）前体物的来源包括湖和水库的生物区、藻类、动物、大型植物和沉积物（Cooke and Carlson，1989）。地表的植被为非点源污染物提供了天然过滤层，因而对保护水质有利。野生动物能够传播和扩散病原微生物（如贾第氏鞭毛虫和隐孢子虫），如果处理不当，会对人类健康产生影响。研究显示，迁徙的水禽可以从荒野、农田以及娱乐场所获取微生物卵囊，然后把它带到很远的地方污染其他的水体和陆地（Fayer et al.，1997）。

4.2.3.3　地质

地下地质构造对地下水和地表水的水质有决定性影响，包括钙、锰污染物和某些地区的放射性（铀、镭和氡）。土壤在缓冲酸雨方面起一定的积极作用。缓冲能力的大小影响着湖和水库中微生物的活动，影响着水处理过程以及配水系统的腐蚀速度。当地地质的风化特性会对腐蚀速度产生影响。紧密型土壤对“冲击腐蚀”的抵抗作用比松散型更为有效。浅层的、渗透性较差的土壤不宜用于单水源易腐蚀系统，能够使城市流域附近的地下水和地表水受到污染。

4.2.3.4　营养物质

湖中或水库中的自然生物链包括三个阶段或三个营养等级，以营养物和生物代谢活动进行区分。贫营养等级所需营养物质很少、产生的藻类有限、微生物代谢水平较低。中营养等级消耗中等水平的营养物质、进行中等水平的代谢活动。富营养等级把溶解氧消耗殆尽，产生较高的浊度、色度，生成消毒副产物的前体物。在运行中干扰生产，堵塞滤池，产生臭和味问题。富营养化的一个共同特征是水体中的藻类过度繁殖。藻类过度繁殖会严重降低溶解氧含量，创造了一个还原性环境，使铁、锰等物质溶解，使底泥中的磷释放出来，使硝酸盐氮和有机氮转化为氨，给水厂带来一系列麻烦。

Jun　Bing

4.2.3.5　分层

浅层湖泊水库（小于20ft（ft=30.48cm））和深层湖泊水库（大于20ft）的季节性密度或热量分层会有所不同。

在浅层水库，夏季的水温和溶解氧含量受风力造成混合的影响。当表层水的温度升高，水体就会因密度不同而分层。在底泥与水的交接面上，溶解氧的缺乏会形成厌氧环境，这会导致底泥中营养物质和金属释放到水体中，臭和味、色度、浊度等就会增加。在冬季，由于水的密度比较均衡、分层状态基本不存在，因此水温和溶解氧含量在整个水体中大体保持均衡。在严寒的冬季，表层水结冰后，如果空气和水在一定时间内交换减少，水体就会呈现厌氧状态。

在深层水体，热量会分层，会在表层水面以下形成界面清晰的三层水体。顶层被称为表温层；底层被称为低温层；中间层被称为温跃层或变温层。在夏季，低温层会因为与表温层逐渐隔离而形成，这会产生厌氧环境，从而带来水质问题。在冬季，一般不会发生低温层缺氧的现象。对分层深型水库，季节性温度变化时会引起水体翻覆，这种现象令人关注。当秋天的水温下降时，较冷的表层水进入低温层，导致水体混合，使底部营养盐含量高处于厌氧状态的水上升。这可能会带来色度、浊度、铁、锰、氨以及臭和味问题。大多数水厂从水体的不同深度取水以减小分层现象对水处理效果的影响。

4.2.3.6　天火和森林砍伐

在干燥、高温的条件下，天火会毁坏植被，由于降低了对径流的自然过滤能力而增加了土壤被腐蚀的潜在危险。火对于森林植被的更新有积极的一面。植被的存在对水源水质的改善好处多多，包括降低侵蚀、过滤雨水、促进微生物对营养物质和污染物质的吸收分解（Robbins et al.，1991）。天火会增加尖峰流量，增加水中的沉淀物，提高浊度和水温，增加水中营养物质（Tiedemann et al.，1979）。定期的有计划的放火可以减少易燃的灌木，控制供水区内发生灾难性的天火（Berg，1989）。

4.2.3.7　海水入侵

当水厂的水源地位于沿海地区或位于受潮汐影响的河口时，应该谨防海水入侵。必须解决在低水位情况下供水河流的淡水－海水交界面的转移问题。

4.2.4　人类活动对地表水水质产生的点源影响

点源包括污水、工业废水、危险废弃设备、矿区排水、溢流和事故泄漏。点源特指那些可以确认为点的污染释放点，例如管道、泻湖、导管。收集雨水的管道一般不作为点源，因为它收集的雨水来自一片广阔的地区，我们把它称作非点源。点源废水的排放一般与特定的设备相关联。

污水对所排入河流的影响大小取决于河流自身吸收污染物的能力。河流吸收污染物的能力就是指它的自净能力（Metcalf and Eddy，1979）。清洁水法案（Clean Water Act）中的TMDL项目（每天总的最大环境容量）提供了非常有帮助的信息，使我们可以控制污染物向河流中的排放量而不超过地表水的水质标准（RSEPA，1997）。

废水是营养物、细菌、病毒、寄生虫以及化学污染物的主要来源。在上游设计并运行污水处理设施以提高水质，有利于下游水厂的运行。多数水处理设施有二级处理（Robbins et al.，1991）。尽量减少合流下水道的溢流、管道泄漏与破裂，尽量减少水源地泵站的运行故障，可以减小污染物对河流的压力。处理后的废水中如果氨和氮含量较高，会导致藻类繁殖。排放经过处理的和未经处理的废水会使细菌含量升高、溶解氧含量急剧下降，会使鱼类死亡，由于营养物质的升高以及有机、无机物质的增加造成很多负面影响。

工业废弃物通过向水体排放、陆地处置、释放到空气中而影响水质。上游地区的废水排放口应予鉴定，对水源的潜在风险应予评估。工业废弃物会对水源形成污染并经由水处理设施进入配水系统。由于偶然的泄漏，一些设备也会对水源形成污染。一些老化的没有二级抑制和监控设备的地下蓄水设施可能会带来问题。未经处理的泄漏释放会造成空气污染。

1977年，在俄亥俄州的辛辛那提，发生了工业四氯化碳的泄漏，在配水系统中检测出的含量为80μg/L。

Jun　Bing

水处理工艺并不能将这些化合物自水中完全去除。针对这次事件，该城市逐步建立了完善的水源监测系统，用来检测俄亥俄河中的挥发性溶剂和石油。该系统沿俄亥俄河布置了17个检测站，从宾西法尼亚州的匹兹堡一直覆盖到肯塔基州的巴杜赫（Paduch）。其中有3个检测站能够自动取样，连续检测挥发性有机化合物（DeMarco，1995）。

联邦资源保护与修复法案对处理、贮存、处置危险物品的设施作出了定义，要求必须采取足够的预防措施以防止危险污染物的释放。由联邦综合环境影响与赔偿责任法（CERCLA）界定的停止使用的危险废弃场所应该被当作是潜在的点污染源。

矿区活动会带来很多水质问题，包括排放酸水、重金属的渗漏和排放，产生沉积物。当存在含硫矿石时，含硫矿石暴露于空气中与水反应就会生成硫酸，因此矿区废水就会呈酸性。从矿区排出的废水会使河流酸化，使周围环境岩石中和土壤中的金属溶解，在pH值呈中性的河流中，铁会沉淀下来（Robbins et al.，1991）。采矿作业影响地形、去除植被，会引起严重侵蚀。酸矿废水会改变源水的化学性质，产生溶解性的铁、锰以及其他污染物质。与矿区废水有关的金属包括锌、铅、砷、铜、铝（Davis and Bocgly，1981）。根据USEPA第7部分，在产生有毒金属方面，矿业属于二类产业（仅次于市政废水设施之后）（Chesters and chierow，1985）。

流域内若横贯有重要的高速公路和货运铁路，则易于因交通事故发生泄漏。由于石油的比重较低，可以船运，因此经常发生石油泄漏。对于溶解性的物质，需采用中和、氧化、沉淀、吸附等方法将它们从源水中去除。

4.2.5　人类活动对地表水水质的非点源影响

很多非点污染源影响与农用土地开垦、开发、娱乐以及酸性沉淀物有关。对非点源的定义不很容易，但与点源相比，它收集废水的区域要广阔得多。有一些非点源得到控制，特别是那些被管理机构确认的非点源。

农业非点源大多是沉积物、悬浮固体、营养物质、细菌、致病微生物以及有毒物质（Christensen，1983）。每年有大约40亿t的沉积物排入邻近的48个州的下水道，其中有75%来自农业用地（National Research Council Committee on Agriculture and the Environment，1974）。仅农田（不包括其他农业活动）就占排入美国排水沟的沉积物的50%（USEPA，1973）。在48个相邻的州中，有超过半数的氮和70%的磷来自农业（USEPA，1975）。农业活动也包括使用杀虫剂、除草剂和用以提高农作物产量的肥料。有一些杀虫剂和除草剂已被禁止使用，其他的在使用时应进行控制。使用者应经过严格的培训并获得许可。虽然大多数杀虫剂和除草剂最终会分解，还是会有一些（特别是triazine除草剂）通过春季的径流进入地表水，其含量超过MCLs饮用水标准。使用肥料会增加土壤中的营养物质，如果使用不当，会造成附近地表水源的富营养化并使硝酸盐超标。合理的耕作技术和植被整理技术可以减少土壤的侵蚀、降低沉积物的转移。家畜会造成细菌性污染以及富营养化，无节制的放牧会破坏植被，增加土壤被侵蚀的机会。

在城市，来自高速公路、街道、商业区的径流会对地表水形成大量污染，包括氮、磷、悬浮颗粒、大肠菌、重金属以及有机污染物（Whipple et al.，1974）。城市径流中的主要污染物是铜、铅和锌。其他城市污染物包括高浓度的大肠菌、氮、磷、总悬浮固体，这些物质达到一定的浓度会导致富营养化，并超过污水处理系统出水含量（USEPA，1983）。

对未开垦土地的开发会降低植被的过滤能力，增加地表径流，这些径流来自屋顶、人行道、街道。不管这种开发是建综合办公场所还是个人的住宅楼，这样的人类活动会影响地表水的水质。过度的营造景观会使用杀虫剂、除草剂和化肥。使用这些化学药品并不要求特别的培训和许可，用户可以过量的使用，进而影响地表水水质（尽管这只是一种假设，没有具体证明其实际存在）。在没有下水道的地方，应使用适当的污水系统处理污水，保护水质。一些州或地方政府通常会颁布化粪池标准（以防止泄漏）和相关的技术参数以确保正确安装。由于具有家用和商用双重用途的燃料贮存池没有像大型地下贮存池

Jun　Bing

那样的严格法规限定，因此它们也被认为是一种潜在的污染源。

像游泳、划船、钓鱼、露营这样的娱乐活动以及其他机动活动都会影响水质。在地表水源进行的娱乐活动多年来已经备受指责。有一些作为饮用水水源的水库位于农村，当地政府倾向于将水库作为娱乐场所使用，并且认为通过管理能使两种用途很好地协调起来（Robbins et al.，1991）。美国水厂协会（AWWA）对饮用水水库的娱乐用途作出了规定，禁止那些没有其他备用饮用水水源的水库作娱乐用。在那些既能供水又能作娱乐用途的水源，AWWA 建议禁止像游泳这样人体与水接触的活动发生（AWWA，1987）。身体与水接触的活动是众所周知的一种排泄物污染源，它会增加指示剂和致病微生物的浓度，包括像沙门氏菌这样的细菌，像肝炎病毒、脊髓灰质炎病毒这样的肠病毒，像隐孢子虫和贾第鞭毛虫这样的原生动物（Wtewart et al.，1997）。

摩托艇运动会向水库中排放石油类污染物。钓鱼本身不会对水体造成严重污染，但是要确认是从船上钓鱼还是在岸边钓鱼。众所周知，露营会意外引发森林火灾，烧毁森林，破坏植被。水源管理者必须权衡上述各种活动对水源水的影响和风险，选择合理的管理措施以最大限度地降低它们对综合水质的影响。在保护水源水与作娱乐用途之间寻求平衡，并系统模拟加以选择。对气垫船、划船、钓鱼等三种不同的娱乐活动进行评价，以确定娱乐活动对水质的综合影响，在国家级水源地——西弗吉尼亚新乔治河进行了类似的评价（Flug et al.，1990）。

对缅因州的两座湖进行了研究，这两座湖的湖泊特性相同，但是在是否作为娱乐用途方面不同，该研究历时 3 年半，研究结果表明，作娱乐用途的湖中的大肠菌的含量明显高出很多。这项研究的结果与我们通常的认识相左，我们通常认为低水平的娱乐活动不会影响水质（McMorran，1997）。

酸性径流和水源水中和形成酸性沉积物，这会降低污染物在土壤、砾石中的沉淀、过滤效果（Perry，1984）。这些令人关注的污染物是汞、铝、镉、铅、石棉、硝酸盐（Quinn and Bloomfield，1985）。在对酸性沉淀较敏感的美国 27 个州中，超过半数的河流存在风险或已经被酸雨污染（OTA，1984）。多数研究过多注重酸雨对环境和水生生态系统的影响，很少能关注对水质的影响。

4.2.6　地表水源的水质管理

4.2.6.1　常规项目

1996 年安全饮用水修正法（见第 1 章）包括源水的保护规定，为水质管理者提供保护地表水和地下水的办法。现有的联邦、州、地方规章中还规定了保护水源水不受污染的措施。例如清洁水法案，规定污染物应通过国家污染废弃物处理系统后再排入水源。公有的污水处理厂和处理污水的工业设施排出的水必须被检测并向有关部门汇报。水质管理者可以采用这些法规审核位于水源地的污水处理厂，经处理的水合格后允许向水体中排放。对污水处理厂上游和下游的检测可以为水质保护提供更充足的信息。其他已建立的规章包括：

- 源水保护与修复法（RCRA）
- 联邦杀虫剂、杀真菌剂、灭鼠剂法案（FIFRA）
- 综合环境影响赔偿责任法案（CERCLA）
- 有毒物质控制法案（TSCA）
- 清洁空气法案（CAA）

每种法规都有侧重点。例如，RCRA 对危险废弃设备作出限制，而 CERCLA 则对停用的或废弃的危险场所作出规定。各个州可以根据自身优先控制情况，制定比联邦法更严格的法规。例如，新泽西州生活饮用水标准中关于一些挥发性有机化合物的指标就比联邦法严格。另外，新泽西州法规还增加了一些联邦法规 SDWA 没有规定的水质参数。水源地的管理者并不必明了所有的法规，但是必须对法规具备常识性认识，以便保护水源。

1996 年 SDWA 修正法案要求各州对水源进行评估，编制保护指南，以保护公共饮用水源。水源水

Jun　Bing

的保护者必须明悉水源地所在州的法规，以确保水源满足所有的要求，这样饮用水的安全才有保障。USEPA 通过州法案以后，对源水的评估必须在 2 年内完成，延长期不得超过 18 个月（USEPA，1997）。

4.2.6.2　管理规划的运用

水源保护是减少或减轻污染物对生活饮用水造成影响的第一屏障。排入污染物浓度的日益增加，水源水质的不断恶化，加大了水厂的负担，增加了水处理成本。如果水源受到影响或觉察到存在污染，公众的信心就会受到打击。随着生物分析技术的发展，水源的保护法规有助于减少公众的健康风险，这些风险与污染物和病原菌有关。下列修正法案可指导水源地管理者加强水源保护的管理工作（Standish-Lee，1995）。

- 对地表水源的鉴定及其特点
- 水源潜在影响的鉴别和特征
- 确定入口处易受污染物破坏的程度
- 建立保护目标
- 发展保护战略
- 项目计划的执行
- 项目的监测与评估

（1）对地表水源的鉴定及其特点

应该确定囊括所有水源地的流域外围边界。这片区域包括所有的地势较高的河流和水体，它们可以流到水厂的取水口。可以亲身穿越流域，利用地形图来确定流域的边界。当穿越流域时，必须从排入口开始，沿着排水沟的上游进行，并注意地图或航空照片上的关键特征。必须首先在地形图或航空照片上鉴别流域盆地的边界，然后沿着边界开始穿越。可以使用美国地质勘测局提供的地图，该地图能够以数字的形式在计算机地理信息系统中使用（GIS）。其他的地图来源包括州的一些部门，这些部门管理着土地使用、矿产开发和水源；还包括地方计划委员会和像“美国森林服务中心”这样的联邦土地管理机构（Robbins et al.，1991）。

有关流域和地表水源的其他信息包括气候、地形、地质、植被、野生生物、土地使用和所有权。还应该鉴定地下水回灌区以确定地下水和地表水相互性影响的程度。了解这些因素可以使流域的管理者评估自然界对水质的影响。

（2）水源潜在影响的鉴别和特征

下一个需要考虑的问题是确定影响水源的影响因素，包括个人的和市政污水的处理，城市、工业、农业径流，家畜污染物，森林与娱乐场所，固体和危险废弃物的处置，交通，及其他类似因素。管理上述目录所列污染源时，需要根据污染水质的能力和程度确定潜在污染源，并根据优先控制原则分类排队。可将上述水质影响因素划分为自然因素和人为因素。由于流域内的活动和土地利用会造成污染，因此应通过一些可得到的检测数据对其进行鉴定。流域的一些自然特征，例如陡坡、高侵蚀性以及黏性土壤，另外还有野生生物和河岸地区也需要进行鉴定。一些地方机构，例如土壤保护中心和 USGS，以及其他负责管理土地的机构在当地的土地利用方面拥有一些有价值的信息。还要包括一些进入流域地区的潜在污染源，如空气污染物和交通工具。日益增加的土地利用及开发项目都会影响水质，需要对这种状况进行评估。目录至少每 5 年修正 1 次，如果土地利用的活动加强，修正的频率要增加。化学物品的使用和娱乐观光应每年都要进行修正（Robbins et al.，1991）。

使用 GIS 模型对流域进行评估，这对 MDC（大城市区域委员会）而言是一个非常有效的管理手段，MDC 管理和保护着 297 平方英里的流域，该流域为波士顿供水。MDC 是一个非独立性机构，它与马萨诸萨州水源机构密切合作，负责超过 200 万人的水处理和输配工作。这两个机构都采用 GIS 方法研究 400 多平方英里的流域，对现有的潜在污染源进行鉴定、绘图、归类，这些潜在污染源包括腐败物质、娱乐活动、暴雨、伐木、石油贮存，还有自然影响，包括侵蚀和动物数量。这些研究介绍了标定现在的

Jun　Bing

和将来的污染源的方法，有助于通过建立缓冲区的立法（USEPA et al.，1999）。

全面的目录清单依赖于现有规模和处置能力。例如，对新奥尔良市而言，收集整条密西西比河的信息是一项繁重的工作，本身也没有必要这样做。必须从较广阔的范围中确定对新奥尔良这样一个城市危害最严重的因素，然后根据受关注程度将这些因素区分出优先次序。

（3）确定入口处易受污染物破坏的程度

需要确定入口处易受所列场地污染物破坏的程度。由于流速和污染物的负荷可知，点源的排放物就易于评估。而对于不可界定的非点源，其对饮用水水源的影响则难以评估，因为影响的频率和强度基于排放事件。在随机时间内发生的偶然性泄漏更加难以评估，除非能够测定以往事件发生的频率（Robbins et al.，1991）。

取水口易受破坏程度取决于水处理工艺去除污染物的能力，以及阻止污染物进入配水系统或形成消毒副产物的能力。水质监测、模拟、现场评估是确定土地利用对水源水质造成影响的三种方式。

（4）建立保护目标

水源保护的基本目标是向用户提供高品质的水。目标的实现依赖于一些较为关注的水质参数和流域特性。例如，减少污染物排放量，城市发展的保护，避免处理和消毒过程的改变，减小危险化学物的污染风险、自然灾害的延伸效应，土地保护，改善鱼类和野生动植物的生存环境。保护目标一旦确定，利益团体和个人就会考虑放缓利润的盲目追求（Robbins et al.，1991）。

（5）发展保护战略

水源保护战略包括土地使用控制，在城市、农村及森林地区实现最佳管理（BMP）（见表4.10）。在城市，BMP可以是建筑性的，也可以是非建筑性的。建筑性的BMP包括一些控制水质的物理性构筑物。例如处理来自暴雨径流污染物的沉淀池。非建筑性的BMP包括一些活动，土地拥有者会采取这些活动来控制污染。一个非建筑性的例子是选用替代除草剂。在选择提高水源水质保护措施的控制方法方面具有一定的挑战性。

提议的最佳管理实践（BMP）列表　　**表4.10**

农　业	林　业	城　市
非建设性的		
耕地和农田侵蚀控制	收获前林业管理	土地利用的计划和管理
除草剂和化肥的应用	河边地带管理区域	水源地的公共获得
山脉和牧场管理	森林化学药品管理	最小化取点区域的限制
依照地势耕作和清除农田覆盖物	消防管理	密封性表层限制
限制养殖管理	受干扰区域的绿化	缓冲带和缩进
覆盖种植		公共信息和教育
农作物残渣利用		公民咨询委员会
农田灌溉管理		流域标记记录
		暴雨排水沟管理
		非法倾倒和违法连接的控制
		物品暴露控制
		物品倾倒和再循环
		家居有害物品回收日
		使用后机油的收集
		废水处置限制
		化粪池管理
		社区废水系统控制
		公共厕所下水道设施安排与管理
		滤污器和街道清洁
		建筑地点土地稳定化

Jun　Bing

续表

农　业	林　业	城　市
建设性的		
动物粪便管理	侵蚀和沉淀管理	滞留/截留设施
梯田系统	道路可行性	湿保持塘
转移系统	集材道	深度保持塘
沉淀池	溪流交汇	植被化沼泽和覆盖物清除
过滤带和区域边界	过滤带沉淀管理	人工湿地
		渗入塘和渗入沟
		排水装置建筑控制
		进水可气浮物控制
		油水分离器
		介质过滤
		侵蚀和沉淀控制
		河岸稳定化和河滨缓冲带
水体最佳管理实践：水源水的娱乐活动功用需要通过河流和水库管理方进行约束，控制身体接触的娱乐方式，摩托艇运动，控制鸟类和河岸活动。		

农业方面的 BMP 包括正确使用化学品、有节制的放牧、动物污染的管理、耕作边界、农作物换代、保护耕地、梯田、农用排水沟。在森林地区，BMP 包括道路和入口的设计与建设、侵蚀的控制措施、因季节变化而对操作的限制、对砍伐的处理、直升机搬运等（Robbins et al.，1991）。

很多战略受制于当地政策和对土地利用的渴望程度。它可能需要与利益团体合作，宣传保护流域的意义以获取反对限制措施和 BMP 计划的团体的支持。考虑到实施 BMP 计划带来的好处，土地拥有者会限制土地的使用，甚至会建造构筑物以减少污染物的排放。必须认识到，土地拥有者并没有污染水源的特权。

针对水体的两个相关的 BMP 创新是控制营养物的生物干预和细菌接种/生物刺激。这两种战略促进细菌和藻之间对无机氮和磷的竞争，因而能控制藻的生长。这些研究大多还处于试验阶段，它在特殊状态下和低水力负荷或低流速状态下运行良好（Coastal Environmental Services，1996）。

对使用土地的控制包括缓冲区、使用限制措施、土地的获取、综合计划、分区制、批准、法律、签署、公民教育程度、利益持有人参与和定期监督检查等诸多方面。很多战略经数年才能完成。

土地的获取会导致长期税率和维护成本，这可能会与处理费用形成竞争或减少处理费用，反之亦然。关键在于寻求最佳平衡或与土地拥有者实现双赢合作。

流域保护管理者必须利用现有有关环境的法规，合法地对污染者采取行动。公众和管理者可能会从公众利益和管理角度出发，联合起来一起对水源进行保护。

（6）项目计划的执行

有效地完成保护任务的关键是获得上层管理部门的支持。“推销”一个水源保护项目时，必须注重收益，包括节省的成本或避免的损失。如果项目的某些方面没有完成，必须考虑对可能产生的影响进行界定。管理必须有一定的经济基础作为支持，用来支付各种活动及个人开支。

对流域实行有效控制的程度是完成项目的关键因素。如果承办者不能对流域实现完全或部分的控制，那么就需要发展那些有控制经验、能对流域提供保护的机构。所有的利益持有者都可以在流域保护方面各尽所能，例如各种环境组织，都可以经过批准参与进来。利益团体参与和公共管理手段都可以发展信息资源共享的平台。项目执行可能必须面对来自法规方面的威胁，这些法规可能会潜在地削弱项目的地位。

Jun　Bing

（7）项目的监测与评估

对水质的监测基本上是确定对流域的保护项目是否有效。需要对常规检测数据进行分析，以确定水质发生了什么变化。监测 BMP 的有效性可以为迫近的问题提供预警信号。应该周期性地进行特殊研究和卫生调查，以便更好地了解流域的动态。通过比较项目的目标和任务的评估结果，流域的管理部门可以作出调整。

4.2.6.3　模拟

依赖于所研究的机制，模型试验在流域保护方面具有广阔的用途。通常使用水库负荷、迁移和转化模型来评估流域内的活动对水质的影响。水库负荷模型试验通过监测营养物、藻类、透明度以及其他相关参数来评估湖或水库的营养状况。1976 年，Larson 和 Mercier 与 Vollenweider 一起开发了预测磷的模型。1977 年，Carlson 又开发了营养状态模型，该模型把总磷、叶绿素、透明度与营养状态联系起来（North American Lake Management Society，1990）。对模型试验的结果也存在着争议，其是否精确取决于模型模拟真实状态的接近程度。

迁移与转化模型用来预测影响水质的污染物排入。针对纽约流域进行的一项模型试验指出：虽然牛卵污染负荷要远小于污水负荷，但流域区域内的牛粪肥料中牛卵污染负荷要超过污水负荷，并且对农业有重要的指导意义（Walker and Stedinger，1999）。

4.2.6.4　流域管理的技术资源

由于现有的有关流域管理的信息和研究成果数量过多，不可能在这样一个较短的章节中详尽地叙述出来，因此，本章中的有关地表水水质部分不是完整无遗漏的。然而，可以把它作为一个有关流域保护问题的概述，同时把它作为获取更多信息的跳板。为了更深入地了解流域保护课题，本章在最后提供了一些非常有价值的参考文献。其他有参考价值的技术资源包括：《湖和水库的修复与管理（第 2 版）》，作者为 G. Dennis Cooke，Eugene B. Welch，Spencer A. Peterson，and Peter R. Newroth 等人（Lewis Publishers，Ann Arbor，Michigan）；《富营养化：产因，后果和解决办法》，研讨会论文集，国家科学研究院，华盛顿，1969；《环境工程化学（第 3 版）》，作者为 Clair N. Sawyer and Perry L. McCarty（McGraw-Hill Book Company，New York，1978）。

Jun　Bing

第5章

空气吹脱和曝气

David W. Hand, Ph. D.
David R. Hokanson, M. S.
John C. Crittenden, Ph. D., P. E., DEE
Department of Civil and Environmental Engineering
Michigan Technological University
Houghton, Michigan

在水处理工艺中广泛应用几种不同类型的空气吹脱和曝气系统。最常见的几种类型有扩散曝气、表面曝气、喷淋和填料塔系统。这些系统在水处理中的用途包括：吸收反应性气体以保证水质稳定和消毒；沉淀无机污染物；通过空气吹脱去除挥发性有机物（VOCs）和有害的溶解气体。扩散曝气（或气泡）系统主要用于吸收反应性气体，如：氧（O_2）、臭氧（O_3）以及氯气（Cl_2）等。氧通常用于氧化/沉淀水中的铁锰；臭氧用于消毒、脱色及氧化总有机碳（TOC）；氯气主要用于消毒，有时作为氧化除铁锰或其他目的预氧化剂。扩散曝气系统还用于去除导致臭味的化合物和 VOCs；表面曝气主要用于去除 VOCs；填料塔和喷淋系统主要用于 NH_3、CO_2、H_2S 和 VOCs 气体的去除。填料塔系统分为逆流式、顺流式和横流式等构造类型。喷淋系统包括塔式构造和喷水式构造两种类型。

本章首先论述了空气转移基本理论，然后介绍构筑单元的运行机理，设计公式的推导和设计算例。

5.1 空气转移理论

为合理地设计并操作曝气和空气吹脱装置，需要对化合物在空气和水中的分配平衡以及经过气—水分界面的质量转移率有一个基本了解。系统最终在动态中达到平衡。平衡状态的偏移将决定吹脱或曝气所需要的液体（气体）的量，也会限定控制质量转移（如化学物质从一种相态转入另一种相态的速率）的推动力的大小，这样反过来决定了吹脱或曝气装置的尺寸。在质量平衡公式中由于引入平衡和质量转移的概念，可以用于推导设计公式。故接下来先介绍这些基本概念。

5.1.1 平衡

在水处理中应用的大部分曝气和空气吹脱工艺流程，在空气和水之间的气体或有机污染物的平衡分布情况符合亨利定律。亨利定律平衡表达式由图 5.1 所示的密闭容器系统推导而得。如果容器中含有空气和水，且组分 A 已在恒温下达到两相的平衡状态，则平衡状态由下式表示：

Jun Bing

$$K_{eq} = \frac{\{A\}_{air}}{\{A\}_{aq}} \tag{5.1}$$

式中　K_{eq}——平衡常数；

$\{A\}_{air}$——组分 A 在气相中的活度；

$\{A\}_{aq}$——组分 A 在液相中的活度。

在 1 个标准大气压下，气体的运动为理想状态，式（5.1）简化为：

$$H = K_{eq} = \frac{P_A}{\gamma_A [A]} \tag{5.2}$$

式中　H——组分 A 的亨利常数（atm-L/mol）；

P_A——组分 A 在气相中的压力（atm）；

γ_A——组分 A 在液相中的活度；

$[A]$——液相中 A 的摩尔浓度（mol/L）。

对于有机化合物或气体而言，因为水中空气的溶解度很低，故空气的存在不会影响亨利定律常数。在浓度非常低的情况下，亨利定律表达如下：

$$P_A = H[A] \tag{5.3}$$

当溶解在水中的有机物或无机物种类对平衡分布无影响时，公式（5.3）适用于浓度低于 0.01gmol/L 的情况。但在某些情况下，即使浓度高达 0.1gmol/L 时，该公式同样适用（Rogers，1994）。公式（5.3）中 H 的单位是 atm - L/mol，但 H 也有其他的单位，图 5.2 表示了 H 最常用的三种单位。当组分 A 的气相浓度采用气压单位，液相浓度采用摩尔百分率时，H 采用气压单位 atm；当组分 A 的气相浓度用气压单位表示，液相浓度用每升水中所含组分 A 的摩尔数表示时，H 的单位采用 L - atm/gmol；当组分 A 的气相浓度和液相浓度用相同的单位时，H 为无量纲的物理量。因为 H 的单位种类较多，故有必要在各类单位系统之间进行转换。表 5.1 给出了各单位之间的换算关系。由于无量纲单位在质量平衡中应用十分方便，故本章中采用无量纲单位。

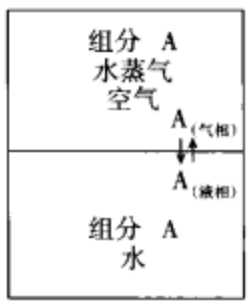


图 5.1　组分 A 在气相和液相中的平衡状态图

当一种组分的亨利常数值难于查询时，该参数值可以通过求出此组分的蒸汽压力和在水中的溶解度而进行估算。出现下述两种情况时可以对组分 A 的亨利常数进行估算：（1）组分 A 在水相中极易混合，（2）组分 A 在水相中难溶。当组分 A 易溶于水相且其摩尔分数等于 1（$x_{H_2O} = 0$）时，则 A 的分压等于给定温度下纯组分 A 的蒸汽压，此时 H 可以表示为：

$$H = P_{v,A} \tag{5.4}$$

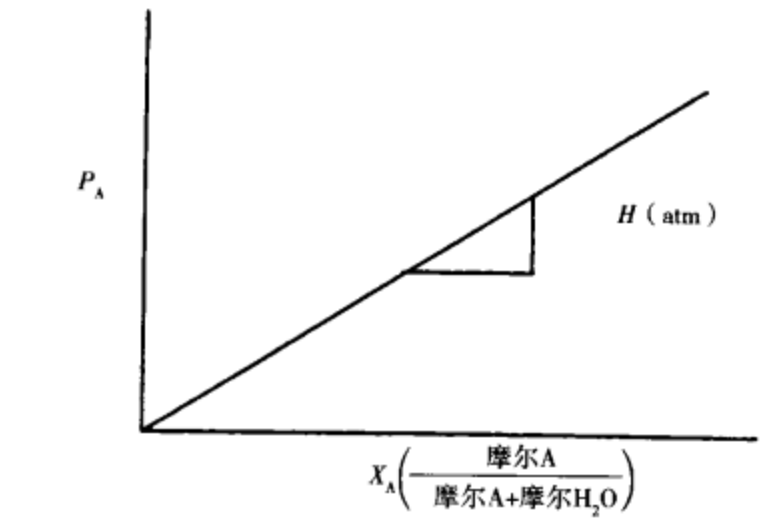
式中　$P_{v,A}$为给定温度下纯组分 A 的蒸汽压（atm）。当组分 A 与水不互溶时，一旦 A 超过溶解度，组分 A 会在液相中形成第三相即另一相。若第三相中含水，因为组分在第三相中的分配情况不清楚，所以 H 不能通过蒸汽压和溶解度确定。然而，如第三相中仅包括纯组分 A，可以用下列公式计算亨利常数：

$$H = \frac{P_{v,A}}{C_{s,A}} \tag{5.5}$$

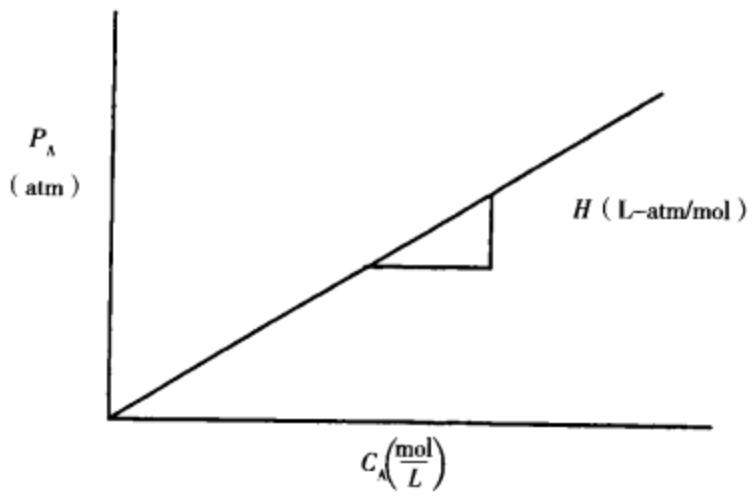
式中　$C_{s,A}$——组分 A 在液相中的溶解度（mg/L）。

利用公式（5.4）和公式（5.5）估算出的 H 值与经验报道值相差 ±50% ~ 100%，因此，这种方法只能在 H 值无法测量的情况下应用。

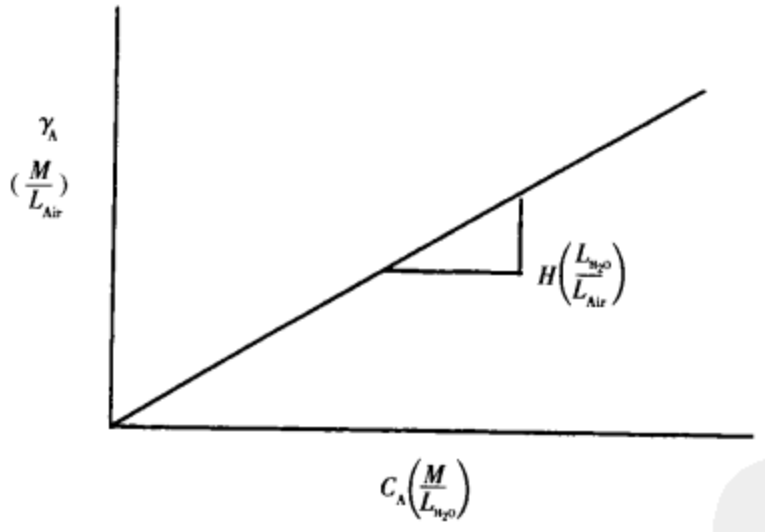
Jun　Bing



（a）



（b）



（c）

图 5.2　（a）以 atm 表示的 H 图；（b）以 L（水）. atm/mol 表示的 H 图；（c）以 L（水）/L（空气）的 H 图

亨利常数单位转换一览表　　**表 5.1**

$H\left(\mathrm{L_{H_2O}}\Big/\mathrm{L_{Air}}\right)=\dfrac{H\left(\frac{\mathrm{L\cdot atm}}{\mathrm{mol}}\right)}{RT}$
$H\left(\frac{\mathrm{L\cdot atm}}{\mathrm{mol}}\right)=H\left(\mathrm{L_{H_2O}}\Big/\mathrm{L_{Air}}\right)\times RT$

Jun　Bing

续表

$H\left(\frac{L_{H_2O}}{L_{Air}}\right)=\frac{H\ (\text{atm})}{RT\times 55.6\ \frac{\text{mol}\ H_2O}{L_{H_2O}}}$
$H\left(\frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}}\right)=\frac{H\ (\text{atm})}{55.6\ \frac{\text{mol}\ H_2O}{L_{H_2O}}}$
$H(\text{atm})\ =H\left(\frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}}\right)\times 55.6\ \frac{\text{mol}\ H_2O}{L_{H_2O}}$
$H(\text{atm})\ =H\left(\frac{L_{H_2O}}{L_{Air}}\right)\times RT\times 55.6\ \frac{\text{mol}\ H_2O}{L_{H_2O}}$
$R=0.08205\ \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}^{\circ}\text{K}}\quad T=^{\circ}\text{K}$

温度、压力、离子作用力、表面活性剂和溶液 pH 值（对于可电离的物质如 NH_3 和 CO_2 等）均可影响到组分在空气与水中的平衡分布。由于大部分曝气和吹脱装置均是在大气压下进行操作，故系统总压力对 H 的影响可以忽略不计。

在水处理过程的温度变化范围内，随着温度的升高，组分蒸气压升高而在液相中的溶解度降低，导致 H 值变大。表5.2 概括总结了几种有机物在不同温度下的 H 值。表5.3 则列举了20℃下一些气体的 H 值。假设在一定温度变化范围内水中溶解组分的标准焓变（ΔH^0）是一常数，H 随温度的变化规律可用下面的 Van't Hiff-type 公式估算：

$$H_2=H_1\times\exp\left[\frac{-\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)\right] \tag{5.6}$$

式中　ΔH^0——随水中溶解各组分不同而改变的标准焓变（Kcal/kmol）；

R——气体通用常数（1.987kcal/kmmol·℃）；

H_1——已知温度为 T_1（℃）时的亨利常数；

H_2——所要求的温度为 T_2（℃）时的亨利常数；

C——常数。

公式（5.6）可简化为公式（5.7）。表5.4 列出了各种不同化合物的 ΔH^0 与 C 值。

$$\log_{10}(H)\ =-\frac{\Delta H^0}{RT}+C \tag{5.7}$$

另一种常见的表示温度与 H 的相关性的方法是将 ΔH^0、R 和 C 作为参数 A 和 B 来处理，得到如下公式：

$$H=\exp\left(A-\frac{B}{T}\right) \tag{5.8}$$

表5.5 列举了几种不同化合物所对应的 A、B 值，在 283～303℃的温度变化范围内，表中所列的 A，B 值均十分准确（Ashworth et al.，1988）。

在固体溶解量大的水中，气体或挥发性有机物的挥发性（或表观亨利常数）要高于其在固体溶解量小的水中的挥发性。这就导致了挥发性化合物溶解度的降低（盐析现象），这在数学上表现为组分 A 在液相中活性系数——γ_A 的增加。随着离子强度的增加，γ_A 也将增大（$\gamma_A>1$），从而导致亨利常数的表观值 H_{app} 大于亨利常数 H 的热力学值。下述公式可用于计算 H_{app} 值：

Jun　Bing

$$H_{app} = \gamma_A H = \frac{P_A}{[A]} \tag{5.9}$$

式中　γ_A——离子强度的函数。

γ_A 可利用下面的经验公式进行计算：

$$\log_{10}\gamma_A = K_s \times I \tag{5.10}$$

式中　K_s——Setchenow 常数或“盐析”常数（L/mol）；

I——水中离子强度（mol/L）。

I 的数值可通过 Lewis 和 Randell 公式联合估算得到：

$$I = \frac{1}{2}\sum_i (C_i Z_i^2) \tag{5.11}$$

式中　C_i——i 离子的摩尔浓度（mol/L）；

Z_i——i离子的电荷；

K_s——由于没有通用的理论来估算 K_s 值，故只能凭经验加以确定。

表 5.6 列举了 20℃下部分化合物的“盐析系数”，对于大部分的供水，其离子强度均小于 10mmol/L，活性系数等于 1。只有在离子强度很高的水，如海水中，才能观察到挥发性和表观亨利常数发生明显的增加。

pH 不影响亨利常数本身，但是却影响溶质在离子态与非离子态之间的分布。由于只有非离子态（即未电离）的化合物才具有挥发性，所以 pH 会进一步影响化合物在气相与液相之间的分布。例如，在中性条件下，氨以氨基离子形式存在，难以通过吹脱去除；然而在 pH 较大（大于 10）的条件下，氨呈非离子态，可以利用吹脱法去除。为预测 pH 对溶解度的影响，一个必须考虑的因素就是适宜的酸度常数 pKa。若酸不带电荷，如 HCN 和 H_2S，且 pH 值远小于 pKa（低 2 个单位），则平衡分布可利用不带电组分的亨利常数进行描述。若酸带电荷，如 NH_4^+，且 pH 远高于 pKa（高 2 个单位）；或者酸不带电荷，如 H_2S，且 pH 值远小于 pKa（低 2 个单位），则化合物具有挥发性，其平衡分布情况可用不带电组分的亨利常数进行描述。

45 种有机化合物的享利常数（单位为 atm · m^3/gmol）　　**表 5.2**

化合物	亨利常数 H				
	10℃	15℃	20℃	25℃	30℃
壬烷	0.400（17.2）	0.496（21.0）	0.332（13.8）	0.414（16.9）	0.465（18.7）
n－己烷	0.238（10.3）	0.413（17.5）	0.883（36.7）	0.768（31.4）	1.56（62.7）
2－甲基戊烷	0.697（30.0）	0.694（29.4）	0.633（26.3）	0.825（33.7）	0.848（34.1）
环己烷	0.103（4.44）	0.126（5.33）	0.140（5.82）	0.177（7.24）	0.223（8.97）
氯苯	0.00244（0.105）	0.00281（0.119）	0.00341（0.142）	0.00360（0.147）	0.00473（0.190）
1,2－二氯苯	0.00163（0.0702）	0.00143（0.0605）	0.00168（0.0699）	0.00157（0.0642）	0.00237（0.0953）
1,3 二氯苯	0.00221（0.0952）	0.00231（0.0978）	0.00294（0.122）	0.00285（0.117）	0.00422（0.170）
1,4 二氯苯	0.00212（0.0913）	0.00217（0.0918）	0.00259（0.108）	0.00317（0.130）	0.00389（0.156）
邻二甲苯	0.00285（0.123）	0.00361（0.153）	0.00474（0.197）	0.00487（0.199）	0.00626（0.252）
对二甲苯	0.00420（0.181）	0.00483（0.204）	0.00645（0.268）	0.00744（0.304）	0.00945（0.380）
间二甲苯	0.00411（0.177）	0.00496（0.210）	0.00598（0.249）	0.00744（0.304）	0.00887（0.357）
丙基苯	0.00568（0.245）	0.00731（0.309）	0.00881（0.366）	0.0108（0.442）	0.0137（0.551）

Jun　Bing

续表

化合物	亨利常数 H				
	10℃	15℃	20℃	25℃	30℃
乙基苯	0.00326（0.140）	0.00451（0.191）	0.00601（0.250）	0.00788（0.322）	0.0105（0.422）
甲苯	0.00381（0.164）	0.00492（0.210）	0.00555（0.231）	0.00642（0.263）	0.00808（0.325）
苯	0.00330（0.142）	0.00388（0.164）	0.00452（0.188）	0.00528（0.216）	0.00720（0.290）
甲基乙基苯	0.00351（0.151）	0.00420（0.178）	0.00503（0.209）	0.00558（0.228）	0.00770（0.310）
1,1－二氯乙烷	0.00368（0.158）	0.00454（0.192）	0.00563（0.234）	0.00625（0.256）	0.00776（0.312）
1,2 二氯乙烷	0.00117（0.0504）	0.00130（0.0550）	0.00147（0.0612）	0.00141（0.0577）	0.00174（0.0700）
1,1,1－三氯乙烷	0.00965（0.416）	0.0115（0.487）	0.0146（0.607）	0.0174（0.712）	0.0211（0.849）
1,1,2－三氯乙烷	0.000390（0.0168）	0.000630（0.0267）	0.000740（0.0308）	0.000910（0.0372）	0.00133（0.0535）
顺式 1,2 二氯乙烯	0.00270（0.116）	0.00326（0.138）	0.00360（0.150）	0.00454（0.186）	0.00575（0.231）
反式 1,2 二氯乙烯	0.000590（0.0254）	0.00705（0.298）	0.00857（0.356）	0.00945（0.386）	0.0121（0.469）
四氯乙烯	0.00846（0.364）	0.0111（0.467）	0.0141（0.587）	0.0171（0.699）	0.0245（0.985）
三氯乙烯	0.00538（0.237）	0.00667（0.282）	0.00842（0.350）	0.0102（0.417）	0.0128（0.515）
四氯化萘	0.000750（0.0323）	0.00105（0.0444）	0.00136（0.0566）	0.00187（0.0765）	0.00268（0.108）
萘烷	0.0700（3.105）	0.0837（3.54）	0.106（4.41）	0.117（4.79）	0.199（8.00）
氯乙烯	0.0150（0.646）	0.0168（0.711）	0.0217（0.903）	0.0265（1.08）	0.028（1.13）
氯乙烷	0.00759（0.327）	0.00958（0.405）	0.0110（0.458）	0.0121（0.495）	0.0143（0.575）
六氯乙烷	0.00593（0.255）	0.00559（0.237）	0.00591（0.246）	0.00835（0.342）	0.0103（0.414）
四氯化碳	0.0148（0.637）	0.0191（0.808）	0.0232（0.965）	0.0295（1.21）	0.0378（1.52）
1,3,5－三甲基苯	0.00403（0.174）	0.00460（0.195）	0.00571（0.238）	0.00673（0.275）	0.00963（0.387）
二溴乙烷	0.000300（0.0129）	0.000480（0.0203）	0.000610（0.0254）	0.000650（0.0266）	0.000800（0.0322）
1,1－二氯乙烯	0.0154（0.663）	0.203（8.59）	0.0218（0.907）	0.0259（1.06）	0.0318（1.28）
二氯甲烷	0.00140（0.0603）	0.00169（0.0715）	0.00244（0.102）	0.00296（0.121）	0.00361（0.145）
三氯甲烷	0.00172（0.0741）	0.00233（0.986）	0.00332（0.138）	0.00421（0.172）	0.00554（0.223）
1,1,2,2－四氯乙烷	0.000330（0.0142）	0.000200（0.0846）	0.000730（0.0304）	0.000250（0.0102）	0.000700（0.0282）
1,2－二氯丙烷	0.00122（0.0525）	0.00126（0.0533）	0.00190（0.0790）	0.00357（0.146）	0.00286（0.115）
二溴氯甲烷	0.000380（0.0164）	0.000450（0.0190）	0.00103（0.0428）	0.00118（0.0483）	0.00152（0.0611）
1,2,4－三氯苯	0.00129（0.0556）	0.00105（0.0444）	0.00183（0.0761）	0.00192（0.0785）	0.00297（0.119）
2,4－二甲苯酚	0.00829（0.357）	0.00674（0.285）	0.0101（0.420）	0.00493（0.202）	0.00375（0.151）
1,1,2－三氯三氟代乙烷	0.154（6.63）	0.215（9.10）	0.245（10.2）	0.319（13.0）	0.321（12.9）
甲基乙基酮	0.000280（0.0121）	0.000390（0.0165）	0.000190（0.0790）	0.000130（0.0532）	0.000110（0.0443）
甲基异丁基甲酮	0.000660（0.0284）	0.000370（0.0157）	0.000290（0.0121）	0.000390（0.0160）	0.000680（0.0274）
甲基溶纤剂	0.0441（1.90）	0.0363（1.54）	0.116（4.83）	0.0309（1.26）	0.0381（1.53）
三氯氟甲烷	0.0536（2.31）	0.0680（2.88）	0.0804（3.34）	0.101（4.13）	0.122（4.91）

注：括号内 H 值的单位为 L 水/L 气体。

出处：《Journal of Hazardous Materials》第二版，第 18 卷。Ashworth，Home，Mullins 和 Rogers.《稀溶液中有机物的气—水分布率》pp. 25－36. 经《Elsevier Science》授权，版权 1988。

Jun　Bing

水中气体化合物在20℃时的亨利常数　　表 5.3

化合物	$H\left(L_{H_2O}/L_{Air}\right)$
氨	0.000574
二氧化碳	1.14
氯气	0.442
二氧化氯	0.0408
硫化氢	0.389
甲烷	28.7
氧气	32.5
臭氧	3.77
氡	1.69
二氧化硫	0.0287

亨利常数的温度校正因子（在标准大气压下）　　表 5.4

化合物	$\Delta H \times 10^{-3}$	C
氧气	1.45	7.11
甲烷	1.54	7.22
二氧化碳	2.07	6.73
硫化氢	1.85	5.88
四氯化碳	4.05	10.06
三氯乙烯	3.41	8.59
苯	3.68	8.68
三氯甲烷	4.00	9.10
臭氧	2.52	8.05
氨气	3.75	6.31
二氧化硫	2.40	5.68
氯气	1.74	5.75

注：J. M. Montgomery. Inc. 1985.

用于计算作为温度函数的 H 值（亨利常数）所需的相关参数　　表 5.5

化合物	A	B	r^2
壬烷	-0.1847	202.1	0.013
n-己烷	25.25	7530	0.917
2-甲基戊烷	2.959	957.2	0.497
环己烷	9.141	3238	0.982
氯苯	3.469	2689	0.965
1,2-二氯苯	-1.518	1422	0.464
1,3 二氯苯	2.882	2564	0.850
1,4 二氯苯	3.373	2720	0.941
邻-二甲苯	5.541	3220	0.966
对-二甲苯	6.931	3520	0.989
间-二甲苯	6.280	3337	0.998
丙基苯	7.835	3681	0.997
乙基苯	11.92	4994	0.999
甲苯	5.133	3024	0.982
苯	5.534	3194	0.968
甲基乙基苯	5.557	3179	0.968

Jun　Bing

续表

化合物	A	B	r^2
1,1 - 二氯乙烷	5.484	3137	0.993
1,2 二氯乙烷	-1.371	1522	0.878
1,1,1 - 三氯乙烷	7.351	3399	0.998
1,1,2 - 三氯乙烷	9.320	4843	0.968
顺 - 1,2 二氯乙烯	5.164	3143	0.974
反 - 1,2 二氯乙烯	5.333	2964	0.985
四氯乙烯	10.65	4368	0.987
三氯乙烯	7.845	3702	0.998
四氯化萘	11.83	5392	0.996
萘烷	11.85	4125	0.919
氯乙烯	6.138	2931	0.970
氯乙烷	4.265	2580	0.984
六氯乙烷	3.744	2550	0.768
四氯化碳	9.739	3951	0.997
1,3,5 - 三甲基苯	7.241	3628	0.962
二溴乙烷	5.703	3876	0.928
1,1 - 二氯乙烯	6.123	2907	0.974
二氯甲烷	8.483	4268	0.988
三氯甲烷	11.41	5030	0.997
1,1,2,2 - 四氯乙烷	1.726	2810	0.194
1,2 - 二氯丙烷	9.843	4708	0.820
二溴氯甲烷	14.62	6373	0.914
1,2,4 - 三氯苯	7.361	4028	0.819
2,4 - 二甲苯酚	-16.34	-3307	0.555
1,1,2 - 三氯三氟代乙烷	9.649	3243	0.932
甲基乙基酮	-26.32	-5214	0.797
甲基异丁基甲酮	-7.157	160.6	0.002
甲基溶纤剂	-6.050	-873.8	0.023
三氯氟甲烷	9.480	3513	0.998

注：Ashworth 等人，1988。

20℃时的 Setschenow 系数 K_s（或盐析系数）　　**表 5.6**

化合物	K_s（$L \cdot mol^{-1}$）	参考资料
四氯乙烯	0.213	Gossett，1987
三氯乙烯	0.186	Gossett，1987
1,1,1 - 三氯乙烷	0.193	Gossett，1987
1,1 - 二氯乙烷	0.145	Gossett，1987
三氯甲烷	0.140	Gossett，1987
二氯甲烷	0.107	Gossett，1987
苯	0.195	Schwarzenbach 等人，1992
甲苯	0.208	Schwarzenbach 等人，1992
萘	0.220	Schwarzenbach 等人，1992

Jun Bing

表面活性剂同样影响化合物的挥发性。多数自然水体中不含有高浓度的表面活性剂，因此在设计吹脱装置时可不考虑表面活性剂对挥发性的影响。然而，如果水体中存在表面活性剂，他们可通过几种机理来降低化合物的挥发性。其中最重要的一个因素就是表面活性剂在气—水界面上发生聚集，减少了界面上化合物的摩尔分数，从而使表观亨利常数降低。以未处理的污水为例：由于表面活性剂的存在使O_2的溶解量降低了30%～50%。表面活性剂对于憎水性有机物的另一个影响是，促使溶解的有机物进入其胶束（此过程只在高于表面活性剂临界胶束浓度的情况下才会发生），从而降低了气—水界面上有机物的浓度，从而减弱了有机物的挥发性。

5.1.2　质量传递

两相之间质量传递的推动力源于系统从平衡状态到非平衡状态的转移。图5.3展示了气相与液相之间正在发生的质量传递情况。图5.3（a）显示出从液相向气相发生的质量传递过程；图5.3（b）显示出从气相向液相发生的质量传递过程。由于上述两种质量传递过程的机理和假设条件在本质上是相同的，故只对其中一种情况进行详细的解释说明。考虑这样一种情况：挥发性污染物由于吹脱从液相向气相转移（图5.3（a））。此时水中所含的污染物浓度比在气相—液相达到平衡状态时的浓度要高。趋于平衡的倾向促使污染物分子从浓度为C_b的液相向浓度为C_s的气—液界面扩散。由于C_b大于C_s，二者之间的浓度差提供了吹脱的推动力。同样地，空气界面上的气相污染物浓度y_s大于空气主体的污染物浓度y_b，扩散作用促使分子从气相界面向空气中转移。y_s和y_b的浓度差是气相吹脱的推动力。

在10埃（10^{-10}m）的尺度范围内，分子的随机运动导致了污染物在液相中的扩散以及向气相的挥发，从而在气—液界面上形成局部平衡（当运动的范围较大时，可使整个系统向非平衡状态转移，从而产生扩散）。因此，可利用亨利定律将y_s与C_s联系起来（Lewis and Whitman，1924）。

$$y_s = HC_s \tag{5.12}$$

Fick's定理可简化为推动力的线性近似式。由此可得出，通过气—水分界面上的通量（单位时间内单位界面积上传递的质量）与浓度梯度成比例。通过气—水界面上A的通量N_A可用数学式表达为：

$$N_A = k_l\ (C_b - C_s)\ = k_g\ (y_s - y_b) \tag{5.13}$$

式中　k_l——用于描述污染物A从液相主体向气—水分界面传递速率的液相质量传递系数（L/t）；

k_g——用于描述污染物A从气—水分界面向气相主体传递速率的气相质量传递系数（L/t）。

由于k_l和k_g取决于其各自相态内的气—水界面或界面附近的环境状况，故二者有时被称为气液相的局部质量转递系数。由于界面浓度y_s和C_s不能测量，且为未知量，所以通量值N_A不能通过公式（5.13）求得。因此，有必要通过一假设的浓度来建立另外的通量公式。此假设的浓度需满足以下条件：（1）较易确定，（2）可以描述系统从平衡状态向非平衡状态的转移情况。如果假设所有阻碍质量传递的阻力均集中在液相这一侧，气相一侧不存在浓度梯度，且假设的浓度C_s^*可用图5.3（a）所示加以定义，则

$$y_b = HC_s \tag{5.14}$$

式中　C_s^*——假设气相中无浓度梯度情况下气—液界面上A的液相浓度（mol/L^3）。

此时气相主体浓度与界面液相浓度平衡。相应地，如果假设所有阻碍质量传递的阻力均集中在气相这一侧，液相一侧不存在速度梯度，假设的浓度y_s^*可用图5.3（a）中所示加以定义，则

$$y_s^* = HC_b \tag{5.15}$$

式中　y_s^*——假设液相中无浓度梯度情况下处于平衡状态的气—液界面上A的气相浓度（mol/L^3），可通过主体液相浓度进行计算。

对于吹脱操作，通常按液相中的质量平衡来进行计算。如下式所示，且利用假想浓度C_s^*和总的质量转递系数K_L来计算质量传递速率十分简便：

$$N_A = K_L\ (C_b - C_s^*) \tag{5.16}$$

将公式（5.13）和式（5.16）联合可得：

Jun　Bing

$$N_A = k_l\ (C_b - C_s)\ = k_g(y_s - y_b)\ = K_L\ (C_b - C_s^*) \tag{5.17}$$

根据图 5.3（a），我们可得到如下关系式：

$$(C_b - C_s^*)\ = (C_b - C_s) + (C_s - C_s^*) \tag{5.18}$$

将 $C_s = \frac{y_s}{H}$和 $C_s^* = \frac{y_b}{H}$代入公式（5.18）中，联合式（5.17）可得：

$$\frac{N_A}{K_L} = \frac{N_A}{k_l} + \frac{N_A}{Hk_g} \tag{5.19}$$

或

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{Hk_g} \tag{5.20}$$

公式（5.20）简要地表明，质量转递所受到的总阻力等于气相与液相中质量转递所受阻力之和。该式描述了总的质量转递速率，但并没有应用假设的界面浓度。

在设计曝气和吹脱工艺时，质量转递的速率常以容积而非界面面积来表示。通量 N_A 乘以特定的分界面积 a 可转换为一基于体积的物理量。a 是指单位系统体积中可用于质量转递的分界面面积（L^2/L^3）。将公式（5.19）的等号两边的 N_A 均乘以 a，则公式（5.20）可以表示为体积质量转递速率。

$$\frac{1}{K_L a} = \frac{1}{k_l a} + \frac{1}{Hk_g a} \tag{5.21}$$

虽然上式的变形是基于液相一侧，但也包括了气相中对质量转递所施加的阻力，且给出了通过气—水界面质量流的准确描述，类似的关系式也适用于在气相一侧整体的质量转递系数，这对于涤气操作十分有用。该公式为：

$$\frac{1}{K_G a} = \frac{H}{k_l a} + \frac{1}{k_g a} \tag{5.22}$$

式中　K_G——总的气相质量转递系数（L/t）。

质量通量可根据气相质量平衡时将 K_G 乘以假想的推动力（$C_b - C_s^*$）得到。

在进行曝气和吹脱流程的优化设计与运行时，确定哪一种相态对质量传递速率起控制作用是十分重要的。例如，若是液相一侧的阻力控制质量传递速率，则增加空气混和对提高转递率是没有多大影响的。而增大分界面面积则可提高转递效率。公式（5.20）表明，阻碍质量传递的总阻力等于气相与液相中的阻力之和，因此，该式可以改写为：

$$R_T = R_L + R_G \tag{5.23}$$

式中　R_T（$1/K_L$）——阻碍质量传递的总阻力（t/L）；

R_L（$1/k_L$）——液相中质量传递的阻力（t/L）；

R_G（$1/k_g$）——气相中阻碍质量传递的阻力（t/L）。

公式（5.20）也可整理成下式，用来判断哪一种相态控制质量传递速率：

$$\frac{R_L}{R_T} = \frac{\frac{1}{k_l}}{\frac{1}{k_l} + \frac{1}{Hk_g}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{(k_g/k_l)\ H}} \tag{5.24}$$

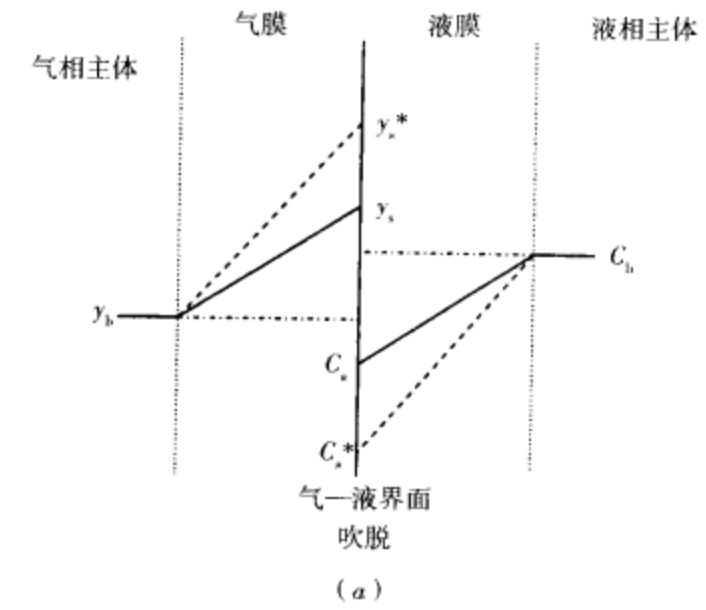
或

$$\frac{R_L}{R_T}\ (\%)\ = \frac{100}{1 + \frac{1}{(k_g/k_l)\ H}} \tag{5.25}$$

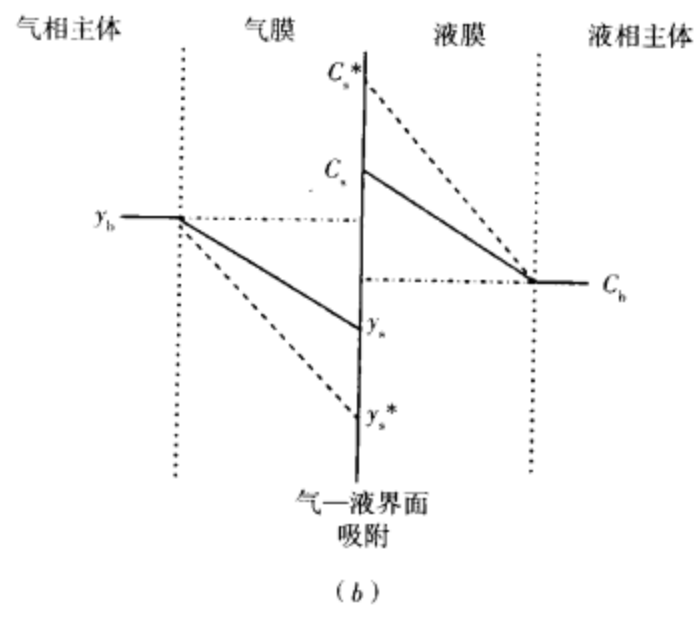
据文献报道，k_g/k_l 的比值介于 40 ~ 200 之间（Munz 和 Roberts，1989），取决于曝气和吹脱系统的类型。假设 k_g/k_l 为 100，公式（5.25）可用来确定究竟是哪一种相态控制通过分界面的质量传递速率。表 5.7 列出了一系列化合物在很大的亨利常数范围内其传递速率的控制相态。通常情况下，H 值大于 0.05 且在液相中的溶解度很低的化合物，其质量传递速率由液相来控制；H 值小于 0.002 且在液相中的溶解度很高的化合物，其质量传递速率由气相来控制。对于 H 值介于 0.002 ~ 0.05 之间的化合物，两种

Jun　Bing

相态均起控制作用，都可影响质量传递速率。



(a)



(b)

图 5.3　利用双膜理论描述气相与液相之间的平衡状态框图

几种化合物的控制相态　　表 5.7

化合物	H（25℃）（$LH_2O/Lair$）	R_L/R_T（%）	控制相态
氧气	29.29	100	液相
四氯化碳	1.2	99	液相
三氯乙烯	0.40	98	液相
三氯甲烷	0.15	94	液相
丙酮	0.001	9	气相

5.2　运行装置

5.2.1　填料塔

填料塔在水处理中主要用于吹脱挥发性有机物（VOCs）、CO_2、H_2S 和氨。图 5.4 所示是填料塔的示意图。水通过泵抽入填料塔上部，经过液体分配装置将水均匀地分布在塔内各处，然后在重力作用下，水

Jun　Bing

流通过填料，与此同时，利用鼓风机将新鲜空气鼓入塔底部，上升的气流与下降的水流呈逆流方式，空气通过润湿的填料之间的孔隙穿过填料层。填料的作用是提供了巨大的气—液界面面积，从而提高了挥发性污染物从水中向空气中的转递效率。经吹脱处理后不含污染物的水从填料塔底部流出，而含有污染物的空气从塔顶部排出进行深度处理或直接排放至大气。各单个填料被随机地填装在填料塔内的圆柱体部分（见图 5.4）。图 5.5 列举了几种不同种类的市售填料。表 5.8 列举了几种填料及其生产厂家提供的物理参数。

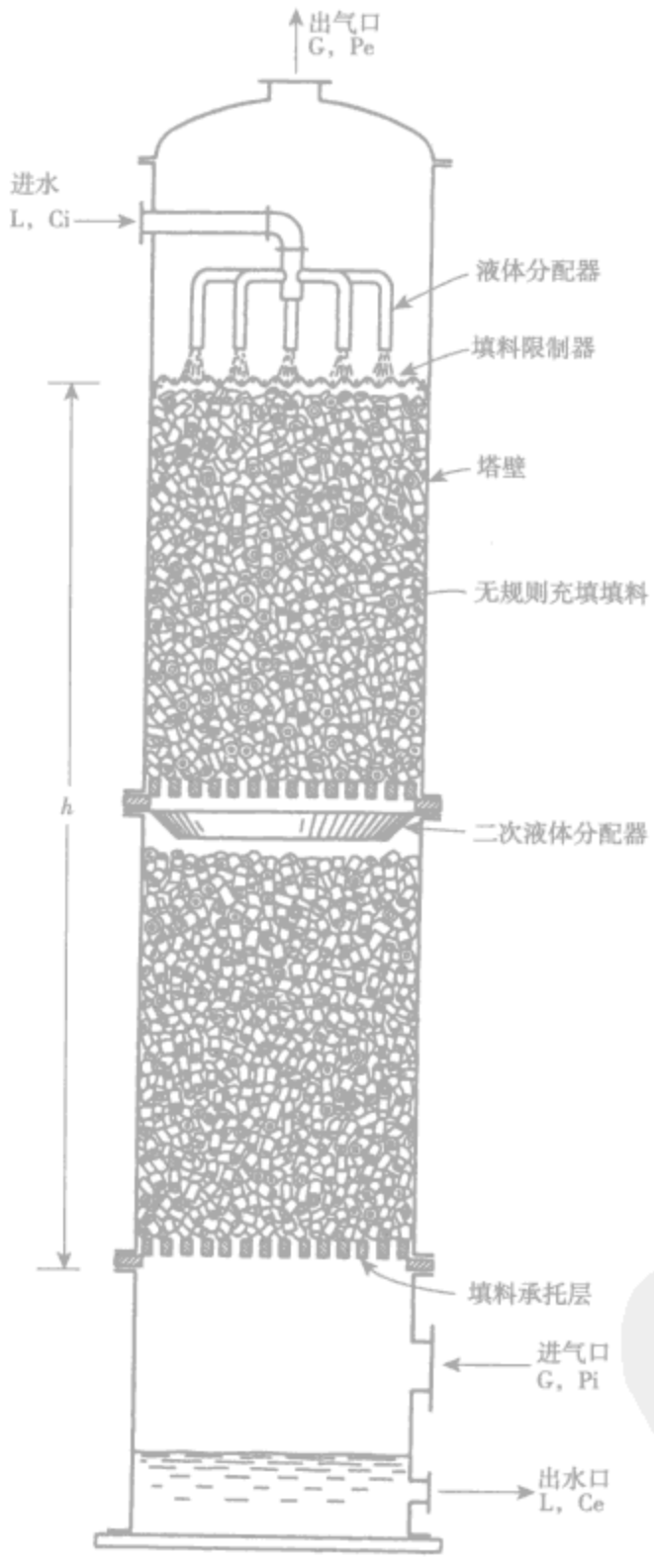


图 5.4　填料塔简图

横流式、阶梯式以及顺流式填料塔的构造基本相同，但各自的空气导入方式不同。在横流塔中，气流与水流方向成 90°角，有关测试分析横流塔运行性能的方法可查阅有关文献（Little 和 Selleck，1991）。在阶梯式系统中，新鲜空气从沿塔身方向上的多点进入填料塔，并与水流方向逆流（Nirmalkhandan et al.，1991，1992）。与传统的逆流式系统相比，横流和阶梯式系统在较低的气压下提供了较大的气流速率。较大的气流速率可以产生较大的吹脱推动力，从而使低挥发性的污染物得以高效地去

Jun　Bing

除。当去除中、低挥发性的污染物而需很高的气—水比时，推荐使用横流和阶梯式填料塔系统。在顺流式系统中，水和空气均从塔顶进入，然后流经填料，从塔底部流出。在水处理中很少使用顺流式系统。

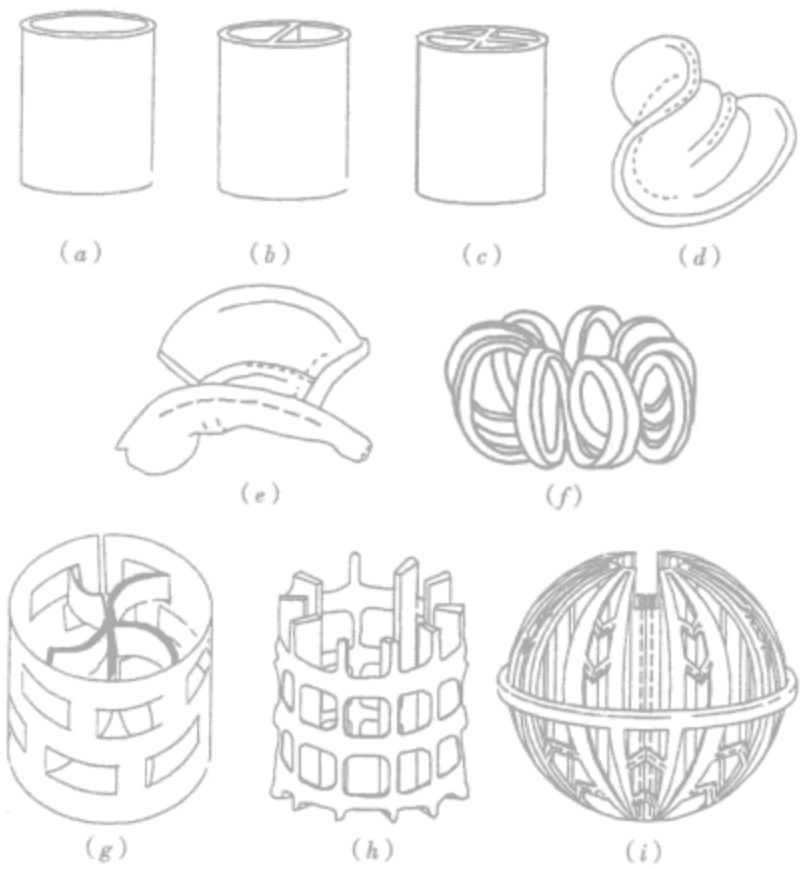


图 5.5　空气吹脱塔填料样品

(a) 瑞辛环；(b) Lessing 环；(c) 分割垫圈；(d) 马鞍形填料；(e) 矩鞍形填料；(f) 特勒花环形填料；(g) 鲍尔环填料；(h) Nor-Pac 环；(i) Tri-Pac

填料的相关物理参数　　表 5.8

填料类型	标准尺寸		填料因子	比表面积		表面张力	
	in.	m		ft^2/ft^3	m^2/m^3	lb - ft	N/m
塑料马鞍形填料[a]	3.0	0.0762	16.0	27.1	89.0	0.024	0.033
	2.0	0.0508	20.0	33.5	110.0	0.024	0.033
塑料 Tri - Pac 填料[b]	3.5	0.0889	14.0	42.0	138.0	0.024	0.033
	2.0	0.0508	15.0	47.8	157.0	0.024	0.033
塑料鲍尔环状填料[a]	2.0	0.0508	25.0	31.0	102.0	0.024	0.033
塑料 telleretters 填料[c]	2.0	0.0508	20.0	34.1	112.0	0.024	0.033
Nor - Pac[b]	1.5	0.0381	17.0	43.9	144.0	0.024	0.033
	2.0	0.0508	12.0	31.1	102.0	0.024	0.033
Flexring[d]	2.0	0.0508	24.0	35.1	115.0	0.024	0.033
	3.5	0.0889	20.0	28.0	92.0	0.024	0.033
IMPAC[e]	3.3	0.0838	15.0	64.9	213.0	0.024	0.033
	5.5	0.140	6.0	32.9	108.0	0.024	0.033
LANPAC[e]	2.3	0.0584	21.0	68.0	223.0	0.024	0.033
	3.5	0.0889	14.0	45.1	148.0	0.024	0.033

a Norton Co., Akron, Ohio.

b Jaeger Co., Houston, Texas.

c Ceilcote Co., Cleveland, Ohio.

d KOCH Co., Wichita, Kansas.

e LANTEC Co., Los Angeles, California.

Jun　Bing

最近，筛盘塔（sieve tray columns）与底层吹脱装置（low-profile air strippers）已用于去除污染水中的 VOCs，其中筛盘塔按逆流式操作。填料塔柱体高度通常低于 10ft（3m），内有一些穿孔圆盘沿柱体连续设置。水从填料塔顶部进入，然后沿水平方向流经每一个圆盘。进水渠与出水渠或降水管设在每个圆盘的尾部，从而使水可在圆盘之间流动。与此同时，新鲜的空气从塔的底部鼓入，经过圆盘上的孔洞和流经各盘的水层而上升。通常采用较大的空气流速，从而使空气与水流接触时产生很小的气泡或发泡。发泡为质量转递的发生提供了大的气水表面积。由于水流是水平流经每个圆盘，所以可通过增加圆盘的长度或宽度而非高度来达到所需的有效去除率。相比于传统的填料塔吹脱装置，底层空气吹脱装置具有以下优点：（1）体积小而紧凑，且密封性好，（2）易进行周期性的维护工作。缺点是二者的去除率相等时，后者所需的空气流量明显更高，因此运行费用将相应提高。另外，底层空气吹脱装置只限于水流量低于 1000gal/min（0.0630m^3/s）的吹脱处理。

5.2.2　设计公式

用于描述水处理中逆流式填料塔的数学模型已非常完善，可参考相关文献（如：Sherwood 和 Hollaway，1940；Treybal，1980；Kavanaugh 和 Trussel，1980；Ball，Jones 和 Kavanaugh，1984；Singley 等人 1981；Umphres 等人，1983；Cummins 和 Westerich，1983；Mckinnon 和 Dyksen，1984；Roberts 等人，1985；Gross 和 TerMaath，1985；Roberts 和 Levy，1985；Hard 等人，1986；Dzombak，Roy 和 Fang，1993；Hokanson，1996）。这些数学模型已成功地用于描述填料塔空气吹脱工艺和计算给定去除率条件下填料塔的尺寸。图 5.6 是对图 5.4 所示填料塔流程的数学描述。在模型的建立过程中作了如下的系列假设：（1）空气与水流均呈活塞式流动；（2）进入填料塔的空气中不含有污染物质；（3）进水所含污染物浓度为一常数；（4）空气温度和水温恒定不变且等于进水温度；（5）可用亨利定律表示气相与液相之间的化学平衡。设计公式应用的第一步是确定填料塔内部气相与液相污染物浓度之间的关系。图 5.7 对填料塔空气吹脱中的平衡线（由亨利定律公式定义）与运行曲线进行了比较。运行曲线将气相主体中的污染物浓度与液相主体中的污染物浓度联系起来，并根据吹脱塔底部区域的质量平衡而绘制。

$$y_b\ (z) = \frac{Q}{V}\left[C_b\ (z) - C_e\right] \tag{5.26}$$

式中　y_b——填料塔任意高度处气相主体中的污染物浓度（mol/L^3）；

Q——流入塔内的水流流量（L^3/T）；

V——流入塔内的气流流量（L^3/T）；

C_b——填料塔任意高度处，液相主体中的污染物浓度（mol/L^3）；

C_e——填料塔底部液相主体中的污染物浓度（mol/L^3）。

用于吹脱的推动力可通过比较平衡线与运行线来确定。给定液相污染物浓度，求相应的气相污染物浓度时，保持 C 不变作垂直线与运行线相交，相交点的纵坐标即为气相污染物浓度。相应的，给定气相污染物浓度，平衡时液相污染物浓度可通过保持 y 不变作水平线与平衡线相交来求得。上述两种浓度差值便是用于吹脱的推动力，只有差值为正时，才能发生吹脱。

将上述假设条件赋予图 5.6 中由虚线所包围的微分单元的液相质量平衡中，可得出下述计算填料塔内污染物去除率的公式。

$$\frac{dC_b}{dz} = \frac{K_L aA}{Q}\left(C_b - C_s^*\right) \tag{5.27}$$

式中　C_s^*——填料塔任意高度处，液相中污染物浓度与气相中污染物浓度达到平衡时的浓度。

将式（5.27）进行积分可得：

$$\int_0^L dz = \frac{Q}{AK_L a}\int_{C_e}^{C_0}\frac{dC_b}{C_b - C_s^*} \tag{5.28}$$

式（5.28）中需要将 C_s^* 用含 C_b 的式子表达。根据图 5.7，利用亨利定律可将 C_s^* 用气相中污染物

Jun　Bing

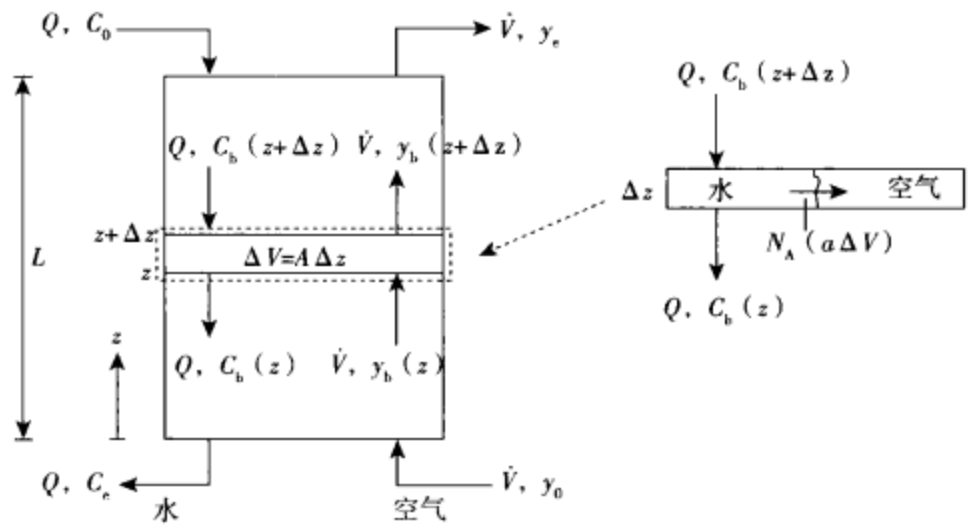


图 5.6　推导设计公式时所用的填料塔简图

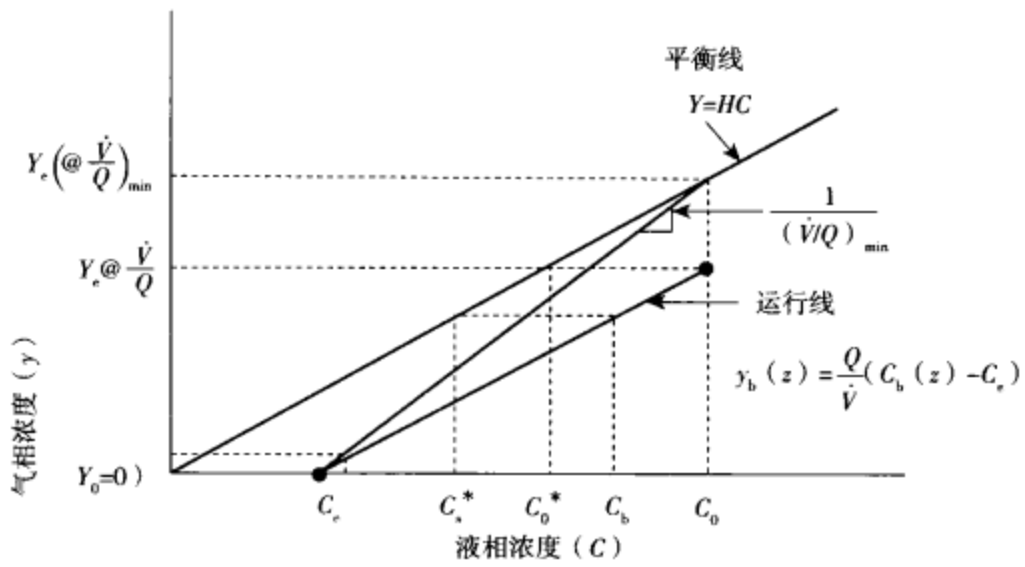


图 5.7　填料塔中运行线简图

浓度来表示，代入式（5.26）可得：

$$C_s^* = \frac{Q}{\dot{V}H}\left[C_b - C_e\right] \tag{5.29}$$

将式（5.29）代入式（5.28）再进行积分，可得逆流式填料塔工艺的设计公式：

$$L = \frac{Q}{AK_L a}\left[\frac{C_0 - C_e}{C_0 - C_e - C_0^*}\right]\log_e\left[\frac{C_0 - C_0^*}{C_e}\right] \tag{5.30}$$

$$C_0^* \ (z = L) = \left(\frac{Q}{\dot{V}H}\right)(C_0 - C_e) \tag{5.31}$$

式中　C_0^*——与出口处气相中污染物浓度 y_e（mol/L^3）达到平衡的液相中的污染物浓度。假设 $y_b = y_b$，$C_b = C_0$，将 y_e/H 用 C_0^* 代替，整理公式（5.26）即可得出 C_0^*。

公式（5.30）和式（5.31）有时联合使用，并将 $(\dot{V}H)/(Q)$ 的比值定义为吹脱因子 R。

吹脱所需的最小气—水比可以通过分析填料塔顶部的吹脱推动力来确定。在最佳条件下，处理后的出气中污染物含量将和进水中的污染物含量形成平衡，即公式（5.31）中的 $C_0^* = C_0$，将其代入公式（5.31）可得下列公式：

$$\left(\frac{\dot{V}}{Q}\right)_{min} = \frac{(C_0 - C_e)}{HC_0} \tag{5.32}$$

Jun　Bing

气—水比的最小值$\left(\frac{\dot{V}}{Q}\right)_{min}$是指利用填料塔达到给定的污染物处理目标 C_e 所需的最低气—水比。如果所选用的气—水比低于此最小值，则不可能设计出满足处理目标的填料塔，因为在达到处理目标之前塔内已达到平衡状态。这可用吹脱因子 R 来解释。R 是反映平衡能力的参数。当 R 大于 1 时，则空气有足够的能力受纳水中的所有溶解物，只要填料塔的柱体部分足够长，便可通过吹脱处理完全地去除污染物；当 R 小 1 时，系统的运行情况受限于平衡水平，去除率的百分数接近于 R 值（例如当 L→∞ 时，$1 - C_e/C_0 \rightarrow R$）；当 $R = 1$ 时，填料塔便在吹脱所需的最低气—水比的工况下运行。

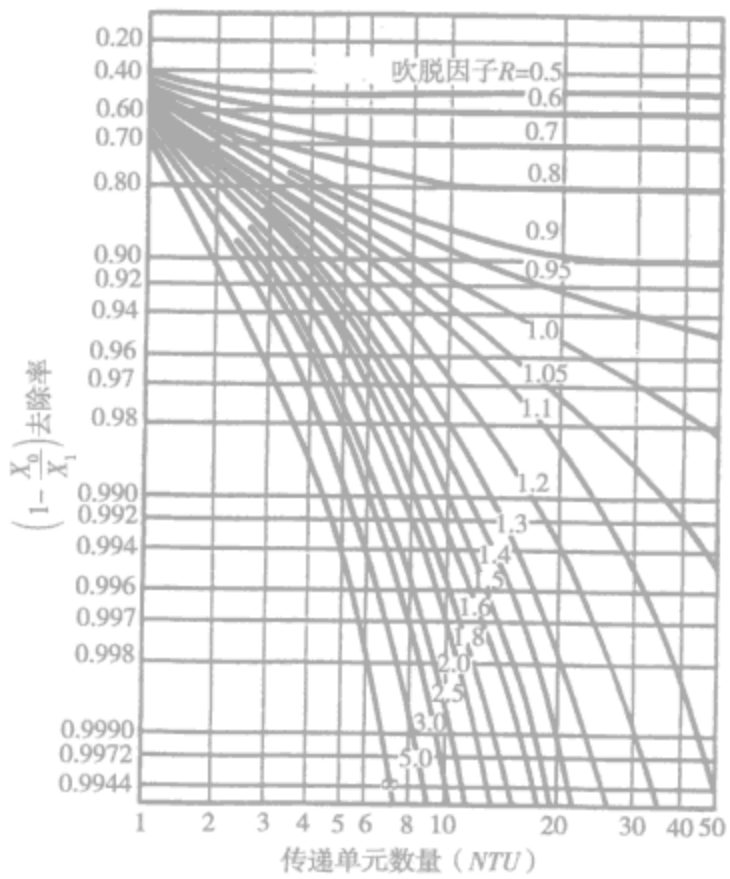


图 5.8　*NTU* 和吹脱因子对去除率的影响

（源自：Treybal，R. E. 1980，Mass Traqnsfer Operations，纽约；Chem. Engrg. Series，McGraw-Hill Bock Co.，3rd. 经 McGraw-Hill 公司授权翻印）

关于最佳气—水比的选择，Hand 等人于 1986 年证明：当气—水比取最小气—水比的 3.5 倍时可使亨利常数大于 0.05 的污染物达到较高的去除率，此时填料塔的体积最小且能耗最低，对应的 R 值为 3.5。

在填料塔空气吹脱工艺中，塔长通常被定义为传递单元的高度（*HTU*）与传递单元数量（*NTU*）的乘积。下述公式给出了 *HTU* 和 *NTU* 的定义：

$$HTU = \frac{Q}{AK_L a} \tag{5.33}$$

$$NTU = \left[\frac{C_0 - C_e}{C_0 - C_e - C_0^*}\right] \ln\left[\frac{C_0 - C_0^*}{C_e}\right] \tag{5.34}$$

将式（5.31）和 R 代入式（5.30），可得：

$$NTU = \left[\frac{R}{R-1}\right] \ln\left[\frac{\frac{C_0}{C_e}(R-1) + 1}{R}\right] \tag{5.35}$$

将公式（5.33）、（5.34）或（5.35）代入公式（5.30），可得：

$$L = HTU \times NTU \tag{5.36}$$

Jun　Bing

NTU 取决于吹脱所需的推动力，且与吹脱所需的层数（即假设的平衡状态下的完全混合池）相对应。公式（5.34）表明 *NTU* 取决于 *R* 和 VOC 的去除率。图5.8 也显示了 *NTU*、*R* 以及 VOC 三者之间的变化关系。对于给定的 *R*，去除率随着 *NTU*（即假设的完全混合池的数量）的增加而增加。另外，对于给定的去除率，增加 *R* 或气—水比将会使所需 *NTU* 的数目变小。*HTU* 是指每一层的高度，由质量转递速率确定。要根据公式（5.30）确定填料塔的高度，必须预先确定 K_La 的值和塔的直径。

5.2.3　K_La 的确定

填料塔的 K_La 值可通过中试研究确定，也可通过填料生产厂家或已做的现场研究的试验数据来获得。当 K_La 的试验数值无法获得时，可利用 K_La 与质量传递的相互关系来估计。对于给定 VOC 含量的污染水，确定其 K_La 值时应优先考虑通过中试试验确定。中试填料塔装置的尺寸：高度在 2～6m（6.5～20ft）之间，直径在 0.3～6.1m（1～4ft）的范围内。柱体部分所采用的直径由所需的填料尺寸来确定。通常，推荐使用的柱体部分直径与填料直径的比值应大于 10∶1（最好是 >15∶1），以消除由于水通过塔壁向下导流而造成的误差（Treybal，1980）。同时填料塔柱体部分的高度与直径之比应大于 1∶1，以利于配水均匀（Roberts et al.，1995；Treyball，1980）。如上所述的一些中试装置的设计准则以及填料塔中试装置单元的制造与操作方法在其他文献也有相关介绍（JMM Consulting Engineers，1980）。

对于给定的挥发性有机物，利用中试数据与公式（5.36）可以确定 K_La。K_La 值是基于填料部分去除的挥发性有机物而得到的。然而，当水与空气在塔顶部的填料上方或塔底部的填料下方接触时，也可去除挥发性有机物。这种污染物的去除有时被称为“末端作用”（Umphers et al.，1983）。因此，确定 K_La 值时需要使用 *NTU* 校正因子从而把末端作用的影响考虑在内。下列公式可用来计算填料的 *NTU*（Umphers，et al.，1983）：

$$NTU_{填料} = NTU_{测量} - NTU_{末端作用} \tag{5.37}$$

式中　$NTU_{测量}$——从试验性数据中确定的试验值；

$NTU_{末端作用}$——由末端作用而引起的 *NTU*。

联合式（5.36）和式（5.37），得出下列线性表达式，可用于确定 K_La 值。

$$NTU_{测量} = \frac{1}{HTU}(Z) + NTU_{末端作用} \tag{5.38}$$

式中　*Z*——塔内沿填料方向从填料顶部到取样点处的距离。

对于给定的进水和进气负荷，沿柱体在进口、出口以及各取样点处均进行液相污染物浓度的评估。公式（5.35）可用来计算每个取样口处的 $NTU_{测量}$ 或 *Z* 值（从填料塔顶部到测量 C_e 浓度的取样点的距离）。作出 $NTU_{测量}$ 与 *Z* 之间的关系图，该图应与式（5.38）一致。K_La 可通过直线斜率（1/*HTU*）和公式（5.33）来确定。利用试验确定的 K_La 可认为是生产性填料塔在操作过程中所预先确定的几种气—水比下进水负荷的函数。对于给定的进水负荷率和气—水比，可利用公式（5.33）～公式（5.36）确定 K_La 值，进而确定实际填料塔的所需高度。

利用试验确定的 K_La 值来计算实际填料塔的高度通常比较保守。对于给定的填料尺寸，K_La 值通常随填料塔直径的增大而增大（Wallman 和 Cummings，1986）。这是由于塔壁内部的导流作用，有时被称为“塔壁作用”所致。比起在填料内部，经过柱体塔壁而造成的挥发性有机物的去除率要低一些，原因是与前者相比，后者的气水接触时间、表面积和混和程度均不及前者。当塔的直径增加时，由于塔壁作用而造成的影响程度减小，因此在实际填料塔内的 K_La 值要大于试验用填料塔内的 K_La 值。

表5.9 总结了大量填料塔对几种挥发性有机物和不同污染原水的 K_La 值的研究结果。在操作条件（温度、水力负荷和空气负荷）、填料种类和尺寸均相同的情况下可以应用该表的 K_La 值。

Jun　Bing

填料塔空气吹脱 VOCs 的 K_La 值的中试研究小结　　**表 5.9**

参考文献	水　体	VOCs
Umpheres 等人，1983	位于北加州的 Sacramento – San Joaquin 三角洲水体	氯仿，二溴氯甲烷，溴二氯甲烷，三溴甲烷
Ball 等人，1984	涨潮时的海水与含氮排放污水混合后的水体	四氯化碳，四氯乙烯，三氯乙烯，氯仿，三溴甲烷
Byers and Morton，1985	华盛顿州塔科马城的地下水	1,1,2,2—四氯乙烷，反式 1,2 二氯乙烯，四氯乙烯，三氯乙烯
Roberts 等人，1985	实验室级无有机物的纯水	氧气，四氯乙烯，氟利昂 – 12，1,1,1 – 三氯乙烷，三氯乙烯，四氯化碳
Bilello and Singley，1986	佛罗里达州迈阿密北海岸的地下水和佛罗里达州 Gainsville 城的地下水	氯仿
Wallman and Cummins，1986	纽约 Brewster 村的地下水	顺式 1,2 二氯乙烯，三氯乙烯，四氯乙烯
Lamarche and Droste，1989	安大略省渥太华市格洛斯特地区的地下水	氯仿，甲苯，1,2 – 二氯乙烷，1,1 – 二氯乙烷，三氯乙烯，乙醚

当这些 K_La 值不易获取时，可以按下列质量传递的相互关系式进行估算（Onda，Takeuchi and Okumoto，1968）：

$$a_w = a_t\left\{1-\exp\left[-1.45\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)^{0.75}\left(\frac{L_m}{a_t\mu_l}\right)^{0.1}\left(\frac{L_m^2 a_t}{\rho_l^2 g}\right)^{-0.05}\left(\frac{L_m^{\ 2}}{\rho_l a_t \sigma}\right)^{0.2}\right]\right\} \tag{5.39}$$

$$k_l = 0.0051\left(\frac{L_m}{a_w\mu_l}\right)^{2/3}\left(\frac{\mu_l}{\rho_l D_l}\right)^{-0.5}(a_t d_p)^{0.4}\left(\frac{\rho_l}{\mu_l g}\right)^{-1/3} \tag{5.40}$$

$$k_g = 5.23\ (a_t D_g)\left(\frac{G_m}{a_t\mu_g}\right)^{0.7}\left(\frac{\mu_g}{\rho_g D_g}\right)^{1/3}(a_t d_p)^{-2} \tag{5.41}$$

式中　a_t——填料的总比表面积（L^2/L^3）；

a_w——填料润湿部分的表面积；

d_p——填料的名义直径（L）；

D_g——要去除的污染物在气相中的扩散度（L^3/t）；

D_l——要去除的污染物在液相中的扩散度（L^3/t）

g——重力常数（L/t^2）；

G_m——空气质量负荷率（$mol/(L^2 \cdot t^{-1})$）；

L_m——水的质量负荷率（$mol/(L \cdot t^{-1})$）；

μ_l——水的黏滞系数（$mol/(L \cdot t^{-1})$）；

μ_g——空气的黏滞系数（$mol/(L \cdot t^{-1})$）；

ρ_l——水的密度（mol/L^3）；

ρ_g——空气的密度（mol/L^3）；

σ——水的表面张力（mol/L^3）；

σ_c——填料的临界表面张力（mol/L^3）。

公式（5.40）适用于进水负荷率介于 1.1 ~ 63gal/min/ft²（0.8 ~ 43kg/($m^2 \cdot s^{-1}$)）之间的情况；公式（5.41）适用于空气负荷率介于 2.206 ~ 267.9cfm/ ft²(0.014 ~ 1.7kg/($m^2 \cdot s^{-1}$)）之间的情形。为利用这些相关性，要假设 a_w 与 a 等值。对于名义尺寸 2in（0.0508m）以下的填料，公式（5.40）和公式（5.41）是相关的。Roberts 等人于 1985 年，Cummias 和 Westrick 于 1983 年分别表明：对于几类挥发性有机物，通过 Onda 关系式获得的 K_La 值与中试装置所得数据相当吻合。Lamarche 和 Droste 于 1989 年得出了填料塔曝气质量传递的通用模型（Onda Takeucki and Okumoto 1968；Sherwood and Hollaway，1940；

Jun　Bing

Shulman Ullrich and Wells，1955），且确定 Onda 模型是用于计算质量传递系数的最佳工具。

最近，几位学者的著作表明：利用公式（5.39）~公式（5.41）计算得出的结果要高于实际的 K_La 值（Lenzo et al.，1990；Thom and Byers，1993；Djebbar and Narbaitz 1995），上述问题在使用大尺寸填料（名义直径 >1in）时显得尤为突出。目前对于大尺寸填料还没有合适的公式能够将 K_La 的计算误差控制在 ±10% 之内。鉴于此：基于上述引用的文献资料，在使用名义尺寸大于 1in 的填料时，建议引入一个 0.75 的安全系数（K_La/Onda K_La）为填料高度计算提供一个相对保守的值。

5.2.4　填料塔直径的确定

单个填料塔的直径可利用图 5.9 所示的广义压力下降曲线确定（Eckert，1961）。诸如填料的密实程度、气—水比和单元填料高度的压降等条件确定后，就可以通过图 5.9 或下列一组公式确定空气负荷率和塔的直径（Cummins and Westrick，1983）。

$$G_m = \sqrt{\frac{M\rho_g\ (\rho_l - \rho_g)}{C_f\ (\mu_l)^{0.1}}} \tag{5.42}$$

经验参数 M 可利用下列关系式确定：

$$\log_{10}\ (M)\ = a_0 + a_1E + a_2E^2 \tag{5.43}$$

参数 E 定义为

$$E = -\log_{10}\left[\left(\frac{V}{Q}\right)\sqrt{(\rho_g/\rho_l)\ -\ (\rho_g/\rho_l)^2}\right] \tag{5.44}$$

参数 a_0，a_1 和 a_2 通过下列关系式进行定义：

$$a_0 = -6.6599 + 4.3077F - 1.3503F^2 + 0.15931F^3 \tag{5.45}$$

$$a_1 = 3.0945 - 4.3512F + 1.6240F^2 - 0.20855F^3 \tag{5.46}$$

$$a_2 = 1.7611 - 2.3394F + 0.89914F^2 - 0.11597F^3 \tag{5.47}$$

公式（5.41）~公式（5.43）中的参数 F 定义为：

$$F = \log_{10}\ (\Delta P/L) \tag{5.48}$$

压力下降关系式适用于 $\Delta P/L$ 值介于 50 ~ 1200N/($m^2 \cdot m^{-1} \cdot d$) 的情况。公式（5.42）~公式（5.48）的推导采用了一组特定的单位，应用这些公式时，必须保证所提供数值的单位与公式所规定的单位一致。

其中　G_m——空气质量负荷率（kg/($m^2 \cdot s^{-1}$)）；

M——经计算得出的经验参数；

ρ_g——空气的密度（kg/m^3）；

ρ_l——水的密度（kg/m^3）；

C_f——压实因子（无量纲）；

μ_l——水的黏度（kg/($m \cdot s^{-1}$)）；

a_0，a_1，a_2——经计算得出的经验参数；

E——经计算得出的经验参数；

V/Q——气水体积比（m^3/m^3）；

F——经计算得出的经验参数；

$\Delta P/L$——空气压力下降梯度（N/($m^2 \cdot m^{-1}$)）。

将 G_m 除以空气质量流量，即可确定填料塔直径。实际填料塔的操作范围与图 5.9 中所示的横坐标数值在 0.02 ~4.0 之间的范围相对应（JMM 工程师咨询期刊，1985）。当横坐标数值大于 4 时，过大的水力负荷会降低由填料表面积提供的气水接触面积，完全抑制了塔内空气流的上升，导致了 VOC 去除效率的下降。同样地，当横坐标数值低于 0.02 时，过高的空气流量可导致进入塔内的水由于空气的导

Jun　Bing

流作用而带出填料塔。对于需要用大空气流量来达到高去除率（ >95% ）的情况，在塔底部设置均匀的空气入口分布系统是十分重要的（Thom and Byers，1993）。

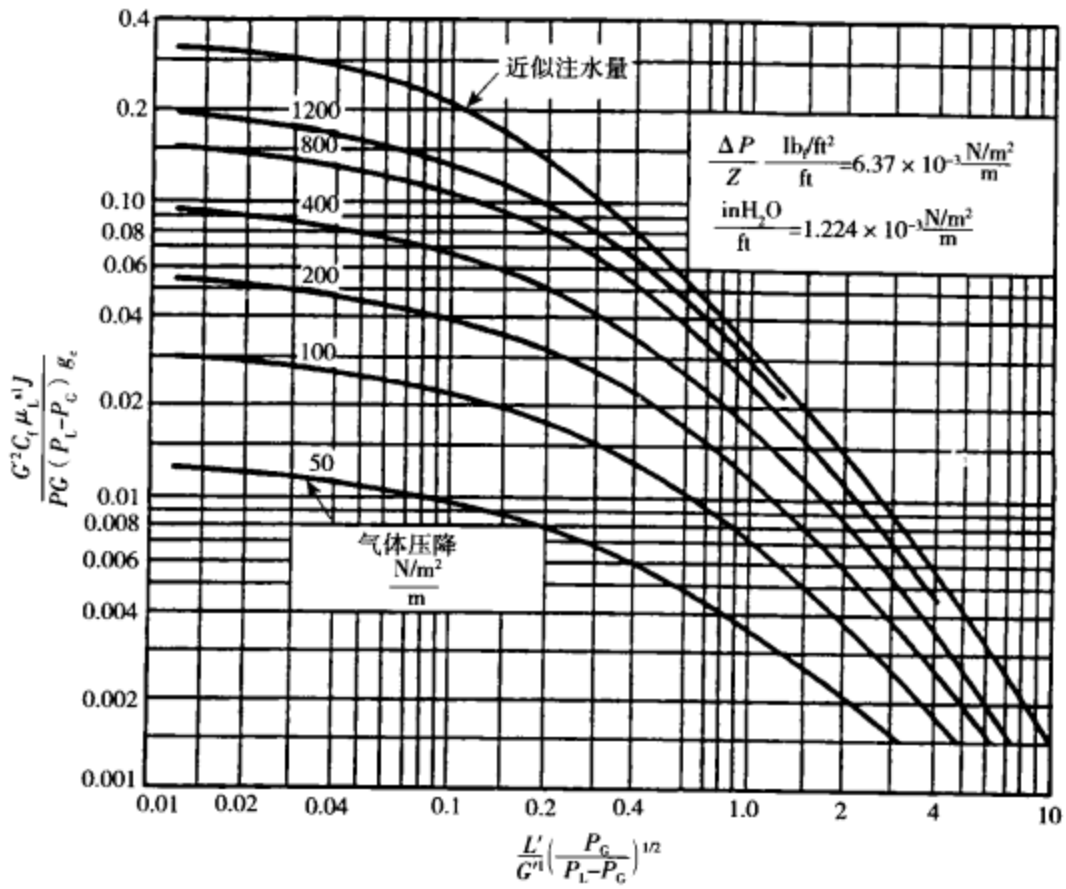


图 5.9　无规则充填填料塔中的进水量和压降

源自：Treybal. R. E，1980《Mass Transfer Operations》纽约：Chem，Engrg，Series，McGraw-Hill Book Co.，3rd，ed. 经 McGrow-Hill 公司授权翻印

单个空气吹脱填料塔系统操作所需的功率是鼓风机和水泵制动所需功率之和。鼓风机制动功率可通过下列关系式加以确定：

$$P_{\text{鼓风机}} = \left(\frac{G_m R_g T_{\text{空气}}}{1000 n_a Eff_b}\right)\left[\left(\frac{P_{\text{输入}}}{P_{\text{输出}}}\right)^{n_a} - 1\right] \tag{5.49}$$

式中　Eff_b——鼓风机机组的效率，用小数表示，与鼓风机的叶轮和发动机有关；

G_m——空气的质量流量（M/T）；

n_a——用于确定鼓风机制动功率的常数，对于空气介质 $n_a = 0.283$；

$P_{\text{输入}}$——填料塔内部入口的空气压力（位于塔底部）（mol/(L·T^{-2}·L^{-2})）；

$P_{\text{输出}}$——填料塔内部出口的空气压力（位于塔顶部），通常等于环境压力值（mol/(L·T^{-2}·L^{-2})）；

R_g——理想气体常数；

$T_{\text{空气}}$——绝对空气温度，通常假设 $T_{\text{空气}} = T$。

$P_{\text{输入}}$是指填料塔底部的压力，即气流进口处的压力。$P_{\text{输入}}$是外界压力与通过填料、消雾器、填料支撑板、导管系统、填料塔入口和出口引起的压力降的计算和。求解 $P_{\text{输入}}$的公式为：

$$P_{\text{输入}} = P_{\text{外界}} + \left[\left(\frac{\Delta P}{L}\right)L\right] + \Delta P_{\text{损失}} \tag{5.50}$$

$\Delta P_{\text{损失}}$由下式确定（Hand et al.，1986）：

$$\Delta P_{\text{损失}} = \left(\frac{\dot{V}}{A}\right)^2 k_p \tag{5.51}$$

式中　V——气流体积流量（L^3/T）；

Jun　Bing

A——填料塔断面面积（L^2）；

k_p——等于 $275NS^2/m^4$ 的常数，用来估计除了由于填料引起的压力损失之外的压降（mol/L^3）。

公式（5.51）表示空气通过消雾器、填料支撑板、导管系统、填料塔入口和出口而产生的压降，假设塔内呈紊流状态且大部分压力损失发生在塔内（在填料支撑板和消雾器上）。

水泵所需功率可由下式确定：

$$P_{水泵} = \frac{\rho_l QHg}{1000 Eff_p} \tag{5.52}$$

式中　Eff_p——水泵效率；

H——从水泵到填料塔顶部液体分配器的垂直距离（L）。

公式（5.52）仅用于计算水泵将水抽到填料塔顶部所需水头。

5.2.5　设计方法

特定填料塔的设计程序取决于设计问题的类型。最为常见的设计问题是对现有的填料塔进行改进并为新建填料塔制定设计标准。因此，设计人员要具体问题具体分析，针对每一个问题使用不同的解决方法。例如，为提高现有填料塔运行效率可采用增大空气流量，添加高效填料或增加填料塔高度等措施。或设计者可利用现售的标准柱体尺寸来设计新的填料塔系统。此类问题需要很繁琐的计算，但也可利用商业软件轻易地解决上述问题。这些软件工具，诸如 ASDC（Dzombak et al.，1993）、AIRSTRIP（Haarhoff，1988）和 ASAP（Hokanson，1996）等都可用来评估各种不同工艺对处理性能的影响。这些工具还包括各种设计公式和前面所讲的关系式，并且采用了友好的用户界面，提供了现已大量商售的填料类型和在地下水及地表水中几类常见 VOCs 的物理特征的数据库。

现在所讲的方法是一种逐步设计程序，用来确定填料塔的尺寸等设计和运行的重要参数。此程序只是已成功应用于填料塔设计的几种方法（Kavanaugh and Trussell，1980；J. M Montgomery，Inc. 1985）中的一种。关于该程序的详细介绍可参阅其他文献（Hand et al.，1986）。在此只简单强调空气吹脱填料塔的设计参数为（1）气水比，（2）空气压降，（3）填料类型。一旦污染物的物理特性、进水中所含污染物浓度、处理目标、水和气的性质等条件已知，则可选择设计参数使整个系统的土建、运行和维修费用最低。正如前面所讨论的一样，对于亨利常数大于 0.05 的污染物，其最佳气水比为最小气水比的 3.5 倍，这种选择能将填料塔的体积与总能耗降到最低。因此，由公式（5.32）计算得出的最小气水比乘以 3.5 即可得到最佳气水比的估算值。为降低鼓风机能耗，应选择较低的空气压。多数情况下选用的空气压降值为 50～100N/m^2。确定最佳空气压降可使设计的填料塔的费用最低。为得出与填料塔体积和所需能量有关的实际费用，需要进行详细的经济分析。许多研究人员对此进行了详细的经济分析，研究结果表明：采用低的空气压降（约 50～100N/m^2）和 3.5 倍于最低气水比的气水比会使年度总处理费用最低（Cummins，1985；Dzombak，Roy and Fomg，1993）。在低空气压降工况下操作的另外一个优点是：如果鼓风机的选型比较保守，则可在其他运行条件变动不大的情况下通过提高空气流量来满足较高的去除率要求。但是利用此种方法所需的填料塔高度有时在某种特定的应用中会显得过大。在这种情况下，要达到一定的去除率，可通过增加空气流量来提高气水比的方法来获得相对较小的填料塔高度。

选择填料类型和尺寸的标准应根据进水流量和运行所需的灵活性程度来确定。对于低流量情况，推荐使用名义直径小于等于 2in（0.0508m）的填料，以减小水在流经塔壁时的导流或短流作用。要减弱导流作用的影响，则须使塔的直径与名义填料直径之比大于 12～15。如果设计要求操作具有较大的灵活性，则在填料塔的初步设计时应选用较大粒径、低效率的填料类型。由于较大尺寸填料的比表面积要小于小尺寸填料的比表面积，故采用大尺寸填料时会导致填料塔的体积增大。然而，如果所要求的处理目标很严格或进水中含有不易吹脱去除的化合物时，需将大粒径、低效率的填料换成小尺寸、高效率的填料，以达到所要求的去除率。建造操作灵活性大的填料塔所需费用远低于将现有填料塔增加高度（如果可能）或在系统中加设填料塔所需的投资。在初步设计阶段，为提高运行的灵活性会增加额外的基建费

Jun　Bing

用，但最终会降低后期的运行、管理费用，且可防止系统在运行中出现各种问题。

在多数水处理情况下，原水中通常含有多种污染物，在一些特定的情况下填料塔必须按去除全部化合物的要求进行设计。对于已给定的填料塔的设计，下列公式可用来确定出水中多种污染物的浓度。

$$C_e = \frac{C_0\ (R-1)}{\left\{R\ \exp\left[\frac{LK_La\ (R-1)}{(Q/A)\ R}\right]-1\right\}} \tag{5.53}$$

然而，在设计阶段，必须首先确定能够控制设计的限制性化合物。通常情况下，亨利常数最小的污染物被用来确定气—水比，去除率最高的污染物用来控制所需的填料高度。例 5.1 为我们提供了确定填料塔各部分尺寸的典型的设计步骤。

例题 5.1　去除三氯乙烯的填料塔曝气计算举例

设计一用于去除三氯乙烯（TCE）的填料塔，使 TCE 浓度由 100μg/L 降至 5.0μg/L。表中所列内容分别为运行工况，TCE，空气与水的理化性质，填料类型和填料参数。设计进水流量为 0.1577m^3/s（2500gal/min）。试确定填料塔直径，填料塔高度和所需功率。

运行工况	
项　目	数　值
温度（T，$T_{空气}$）（℃）	10
压力（P，$P_{外界}$）（atm）	1

TCE、水和空气的相关参数	
项　目	数　值
TCE 摩尔质量	131.39
亨利常数（H）无量纲	0.230
进水 TCE 浓度（C_i）（μg/L）	100
出水 TCE 浓度（C_e）（μg/L）	5.0
沸点温度下的摩尔体积（V_b）（cm^3/gmol）	107.1
TCE 标准沸点（℃）	87.0
水的密度（ρ_l）（kg/m^3）	999.75
水的黏度（μ_l）［kg/(m·s^{-1})］	1.31×10^{-3}
空气密度（ρ_g）（kg/m^3）	1.25
空气黏度（μ_g）［kg/(m·s^{-1})］	1.72×10^{-5}
水的表面张力 σ（N/m）	0.0742

填料相关参数	
填料类型：名义直径为 3.5 英寸的 Tripacks	
项　目	数　值
标称直径（d_p）（m）	0.0889
标称表面积（a_t）（m^2/m^3）	125
临界表面张力（σ_c）（N/m）	0.0330

常　数	
项　目	数　值
重力加速度（g）（m/s^2）	9.81
鼓风机效率（Eff_b）（%）	35
水泵效率（Eff_p）（%）	80

Jun　Bing

解：（1）利用公式（5.32）计算最小气水比$\left(\frac{\dot{V}}{Q}\right)_{min}$

$$\left(\frac{\dot{V}}{Q}\right)_{min}=\frac{(C_0-C_e)}{HC_0}=\frac{100\ \frac{\mu g}{L}-5.0\ \frac{\mu g}{L}}{0.230\times100\ \frac{\mu g}{L}}=4.13$$

（2）计算合理的$\dot{V}/Q$值，将$(\dot{V}/Q)_{min}$乘以3.5的倍数

$$\left(\frac{\dot{V}}{Q}\right)_{mult}=\left(\frac{\dot{V}}{Q}\right)_{min}\times3.5=4.13\times3.5\approx15.0$$

（3）计量空气流量

$$\dot{V}=\frac{\dot{V}}{Q}\times Q=15.0\times0.1577=2.37\ \frac{m^3}{s}$$

（4）计算填料塔直径D

（a）选择较低的$\Delta P/L$值，$\Delta P/L=50N/(m^2\cdot m^{-1})$

（b）利用公式（5.42）~公式（5.48）分别计算F、a_0、a_1、a_2、E、M和G_m，然后根据G_m或L_m确定填料塔的面积。

$$F=\log_{10}(\Delta P/L)\ =\log_{10}\left(50\ \frac{N}{m^2\cdot m}\right)=1.699$$

$$\begin{aligned}a_0\ &=-6.6599+4.3077F-1.3503F^2+0.15931F^3\\&=-6.6599+4.3077\ (1.699)\ -1.3503\ (1.699)^2+0.15931\ (1.699)^3\\&=-2.45758\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}a_1\ &=3.0945-4.3512F+1.6240F^2-0.20855F^3\\&=3.0945-4.3512\ (1.699)\ +1.6240\ (1.699)^2-0.02855\ (1.699)^3\\&=-0.63315\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}a_2\ &=1.7611-2.3394F+0.89914F^2-0.11597F^3\\&=1.7611-2.3394\ (1.699)\ +0.89914\ (1.699)^2-0.11597\ (1.699)^3\\&=-0.18684\end{aligned}$$

$$E\ =-\log_{10}\left[\left(\frac{\dot{V}}{Q}\right)\sqrt{(\rho_g/\rho_l)-(\rho_g/\rho_l)^2}\ \right]$$

$$=-\log_{10}\left[15.0\ \sqrt{\left(\frac{1.25\ \frac{kg}{m^3}}{999.75\ \frac{kg}{m^3}}\right)-\left(\frac{1.25\ \frac{kg}{m^3}}{999.75\ \frac{kg}{m^3}}\right)^2}\ \right]$$

$$=0.2756$$

$$\begin{aligned}\log_{10}\ (M)\ &=a_0+a_1E+a_2E^2\\&=-2.45762+\ [\ -0.63313\times\ (0.2756)\ ]\ +\ [\ -0.18683\times\ (0.2756)^2\ ]\\&=-2.6463\Rightarrow\end{aligned}$$

$$M=0.0022578$$

（c）利用公式（5.42）计算空气质量负荷率G_m

$$G_m=\sqrt{\frac{M\rho_g\ (\rho_1-\rho_g)}{C_f\ (\mu_1)^{0.1}}}=\sqrt{\frac{2.2578\times10^{-3}\times1.25\ \frac{kg}{m^3}\left(999.75\ \frac{kg}{m^3}-1.25\ \frac{kg}{m^3}\right)}{12\ \{1.31\times10^{-3}\ [kg/(m\cdot s^{-1})]\}^{0.1}}}=0.675kg/(m^2\cdot s^{-1})$$

Jun　　Bing

（d）计算水的质量负荷率 L_m

$$L_m = \frac{G_m}{\left(\frac{\dot{V}}{Q}\right)\left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)} = \frac{0.675\ \frac{kg}{m^2/s}}{\left(15.0\ \frac{m^3}{m^3}\right)\left(\frac{1.25\ kg/m^3}{999.75 kg/m^3}\right)} = 36.0 kg/(m^2 \cdot s^{-1})$$

（e）计算填料塔的横截面面积 A

$$A = \frac{Q\rho_l}{L_m} = \frac{0.1577\ \frac{m^3}{s} \times 999.75\ \frac{kg}{m^3}}{36.0 kg/m^2 \cdot s^{-1}} = 4.38 m^2$$

（f）计算填料塔直径 D

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} = \sqrt{\frac{4\ (4.38 m^2)}{\pi}} = 2.36 m\ (7.75 ft)$$

标准填料塔柱体部分直径的模数通常为 0.3048m（1ft），因此本设计中采用的填料塔直径为 2.44m（8.0ft）。对应于 2.44m 直径，下列参数作出相应调整。

$$A = 4.67 m^2 \quad L_m = 33.76 kg/(m^2 \cdot s),\ G_m = 0.634 kg/(m^2 \cdot s) \quad \frac{\Delta P}{L} = 43\ \frac{P_a}{m}$$

（5）计算填料塔长度 L

（a）利用公式（5.31）计算 TCE 与排出气体达到平衡时的液相浓度 C_0^*。

$$C_0^* = \left(\frac{1}{(\dot{V}/Q)\ \times H}\right)(C_0 - C_e) = \left(\frac{1}{(15.0)\ \times 0.230}\right)\left(100\ \frac{\mu g}{L} - 5.0\ \frac{\mu g}{L}\right) = 27.4\ \frac{\mu g}{L}$$

（b）利用公式（5.39）计算用于质量传递的比表面积 a_w。

$$a = a_w$$

$$a_w = a_t\left\{1 - \exp\left[-1.45\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)^{0.75}\left(\frac{L_m}{a_w\mu_l}\right)^{0.1}\left(\frac{L_m^2 a_t}{\rho_l^2 g}\right)^{-0.05}\left(\frac{L_m^2}{\rho_l a_t \sigma}\right)^{0.2}\right]\right\}$$

$$= 125\ \frac{m^2}{m^3}\left\{1 - \exp\left[\begin{array}{l} -1.45\left(\frac{0.0330\ \frac{N}{m}}{0.0742\ \frac{N}{m}}\right)^{0.75}\left(\frac{33.76\ \frac{kg}{(m^2 \cdot s)}}{125\ \frac{m^2}{m^3} \times 1.31 \times 10^{-3}\ \frac{kg}{(m \cdot s)}}\right)^{0.1} \\ \times\left(\frac{\left(33.76\ \frac{kg}{(m^2 \cdot s)}\right)^2 \times 125\ \frac{m^2}{m^3}}{\left(999.75\ \frac{kg}{m^3}\right)^2 \times 9.81\ \frac{m}{s^2}}\right)^{-0.05} \times\left(\frac{\left(33.76\ \frac{kg}{(m^2 \cdot s)}\right)^2}{999.75\ \frac{kg}{m^3} \times 125\ \frac{m^2}{m^3} \times 0.0742\ \frac{N}{m}}\right)^{0.2} \end{array}\right]\right\}$$

$$= 83.10\ \frac{m^2}{m^3}$$

（c）利用下列关系式计算 TCE 在水中的分散度 D_l（Hayduk and laudie 1974）。

$$D_l = \frac{13.26 \times 10^{-5}}{\mu_w^{1.14} \times V_b^{0.589}} = \frac{13.26 \times 10^{-5}}{(1.31cp)^{1.14} \times \left(107.1\ \frac{cm^3}{gmol}\right)^{0.589} \times \frac{100 cm^2}{1 m^2}}$$

$$= 6.21 \times 10^{-10}\ \frac{m^2}{s}$$

式中　μ_w——水的黏度（厘泊 $= 10^{-2}$ 泊 $= 10^{-2}$P）；

V_b——摩尔体积（$cm^3/gmol$）。

（d）利用公式（5.40）计算液相质量传递系数 k_l。

$$k_l = 0.0051\left(\frac{L_m}{a_w\mu_l}\right)^{2/3}\left(\frac{\mu_l}{\rho_l D_l}\right)^{-0.5}(a_t d_p)^{0.4}\left(\frac{\rho_l}{\mu_l g}\right)^{-1/3}$$

Jun　Bing

$$=0.0051\left(\frac{33.76\left(\frac{kg}{m^2}\cdot s^{-1}\right)}{83.10\frac{m^2}{m^3}\times1.31\times10^{-3}\left(\frac{kg}{m}\cdot s^{-1}\right)}\right)^{2/3}\left(\frac{1.31\times10^{-3}\left(\frac{kg}{m}\cdot s^{-1}\right)}{999.75\frac{kg}{m^3}\times6.21\times10^{-10}\frac{m^2}{s}}\right)^{-0.5}$$

$$\times\left(125\frac{m^2}{m^3}\times0.0889m\right)^{0.4}\left(\frac{999.75\frac{kg}{m^3}}{1.31\times10^{-3}\left(\frac{kg}{m}\cdot s^{-1}\right)\times9.81\frac{m}{s^2}}\right)^{-1/3}$$

$$=3.12\times10^{-4}\frac{m}{s}$$

（e）利用下列 Hirschfelder-Bird-Spotz（1949）关系式计算气相分散度 D_g（Loccit，Treybal，1980）。

i）为计算气体扩散度，须首先确定下列参数。

$$r_A=1.18\ (V_b)^{1/3}=1.18\left(0.1071\frac{m^3}{kgmol}\right)^{1/3}=0.561nm\ (TCE)$$

$$\varepsilon_A/K=1.21\ (T_b)_A=1.21\times\ (87+273.15)^{\circ}K=435.6^{\circ}K$$

式中　r_A——分子 A 的半径（nm（TCE））；

V_b——沸点温度下分子 A 的摩尔体积（TCE）；

ε_A——分子 A 的力常数（J（TCE））；

K——波尔兹曼常数（J/°K）；

T_{bA}——分子 A 的沸点温度（°K（TCE））；

r_B——气体介质的特征半径（nm）对于空气 $r_B=0.3711nm$。

计算 TCE 在空气中发生碰撞时的分子间距 r_{AB}。

$$r_{AB}=\ (r_A+r_B)\ /2=\frac{0.561nm+0.3711nm}{2}=0.4661nm\ （空气中的\ TCE）$$

计算分子 A（TCE）和分子 B（空气）之间的分子吸引势能。

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{K}=\sqrt{\frac{\varepsilon_A}{K}\times\frac{\varepsilon_B}{K}}=\sqrt{435.6\times78.6}=185.0\ （空气中的\ TCE）$$

计算分子 A（TCE）分散在 B 介质（空气）中的碰撞函数，碰撞函数由 Treybal 于 1980 年提出，并由 Cummins 和 Westrick 于 1983 年进行了相关分析。

$$EE=\log_{10}\ (KT/\varepsilon_{AB})\ =\log_{10}\left(\frac{283.15^{\circ}K}{185.0}\right)=0.185$$

$$NN=\begin{pmatrix}-0.14329-0.48343\ (EE)\ +0.1939\ (EE)^2+0.13612\ (EE)^3\\-0.20578\ (EE)^4+0.083899\ (EE)^5-0.011491\ (EE)^6\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}-0.14329-0.48343\ (0.185)\ +0.1939\ (0.185)^2+0.13612\ (0.185)^3\\-0.20578\ (0.185)^4+0.083899\ (0.185)^5-0.011491\ (0.185)^6\end{pmatrix}$$

$$=-0.225$$

$$f\ (KT/\varepsilon_{AB})\ =10^{NN}=10^{-0.225}=0.595$$

ii）计算气相分散度 D_g，如下所示：

$$D_g=\left\{\frac{10^{-4}\left(1.084-0.249\sqrt{\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}}\right)\ (T^{1.5})\ \sqrt{\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}}}{P_t\ (r_{AB})^2 f\left(\frac{KT}{\varepsilon_{AB}}\right)}\right\}\frac{m^2}{s}$$

Jun　Bing

$$= \left\{ \frac{10^{-4}\left(1.084 - 0.249\sqrt{\frac{1}{131.39}+\frac{1}{28.95}}\right)(283.15^{1.5})\sqrt{\frac{1}{131.39}+\frac{1}{28.95}}}{101325\ \frac{N}{m^2}\ (0.4661nm)^2 0.595} \right\} \frac{m^2}{s}$$

$$= 7.71 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}$$

（f）利用公式（5.41）计算气相 TCE 的质量传递系数 k_g。

$$k_g = 5.23\ (a_t D_g)\left(\frac{G_m}{a_t \mu_g}\right)^{0.7}\left(\frac{\mu_g}{\rho_g D_g}\right)^{1/3}(a_t d_p)^{-2}$$

$$= 5.23\left(125\ \frac{m^2}{m^3} \times 7.71 \times 10^{-6}\frac{m^2}{s}\right)\left(\frac{0.634\ (kg/(m \cdot s^{-1}))}{125\ \frac{m^2}{m^3} \times 1.72 \times 10^{-5}\ (kg/(m \cdot s^{-1}))}\right)^{0.7}$$

$$\times \left(\frac{1.72 \times 10^{-5}\ (kg/(m \cdot s^{-1}))}{1.25\ \frac{kg}{m^3} \times 7.71 \times 10^{-6}\frac{m^2}{m^3}}\right)^{1/3}\left(125\ \frac{m^2}{m^3} \times 0.0889m\right)^{-2}$$

$$= 2.65 \times 10^{-3}\frac{m}{s}$$

（g）利用公式（5.21）计算 $K_L a$。

$$\frac{1}{K_L a} = \frac{1}{k_l a_w} + \frac{1}{H k_g a_w}$$

$$= \frac{1}{3.12 \times 10^{-4}\frac{m}{s} \times 8.31\ \frac{m^2}{m^3}} + \frac{1}{2.65 \times 10^{-3}\frac{m}{s} \times 8.31\ \frac{m^2}{m^3} \times 0.230}$$

$$K_L a = 0.0171 s^{-1}$$

（h）假设安全系数为 0.75，计算 $K_L a$。

$$K_L a = K_L a \times (SF)_{K_L a} = 0.0171 s^{-1} \times 0.75 = 0.0128 s^{-1}$$

（i）利用公式（5.30）计算填料塔长度 L。

$$L = \frac{Q}{AK_L a}\left[\frac{C_0 - C_{TO}}{C_0 - C_{TO} - C_0^*}\right]\ln\left[\frac{C_0 - C_0^*}{C_{TO}}\right]$$

$$= \frac{0.1577\ \frac{m^3}{s}}{4.67 m^2 \times 0.0171 s^{-1}}\left[\frac{100\ \frac{\mu g}{L} - 5.0\ \frac{\mu g}{L}}{100\ \frac{\mu g}{L} - 5.0\ \frac{\mu g}{L} - 27.54\ \frac{\mu g}{L}}\right]\ln\left[\frac{100\ \frac{\mu g}{L} - 27.54\ \frac{\mu g}{L}}{5.0\ \frac{\mu g}{L}}\right]$$

$$= 9.94m\ (32.6ft)$$

填料塔高度通常不超过 9.0m（30ft）。在本设计中，可通过增加气流率来提高气—水比，从而在塔高较小的情况下达到相同的处理目标。例如，气—水比增加到 30，要达到相同处理效果，填料塔高度只需要 7.62m（25ft）。

（6）计算所需功率

（a）计算鼓风机所需功率

i）根据空气体积流量计算其质量流量 G_m。

$$G_{me} = \dot{V} \times \rho_g = 2.37\ \frac{m^3}{s} \times 1.25\ \frac{kg}{m^3} = 2.96\ \frac{kg}{s}$$

ii）利用公式（5.51）计算空气流经消雾器、填料支撑板、导管系统、进气口和出气口时产生的压降 $\Delta P_{损失}$

Jun　Bing

$$\Delta P_{\text{损失}} = \left(\frac{\dot{V}}{A}\right)^2 k_p = \left(\frac{2.37\text{m}^3/\text{s}}{4.67\text{m}^2}\right) \times 275\text{N} \cdot \text{s}^2/\text{m}^4 = 70.83\text{N}/\text{m}^2$$

k_p = 用于估算填料塔内除填料之外而造成的压降损失的常数

$$275\ \frac{(\text{N} \cdot \text{s}^2)}{\text{m}^4}\ \text{(Hand et al., 1986)}$$

iii）利用公式（5.50）计算填料塔进口处的压力 $P_{\text{输入}}$

$$P_{\text{输入}} = P_{\text{外界}} + \left[\left(\frac{\Delta P}{L}\right)L\right] + \Delta P_{\text{损失}} = 101325\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} + \left[\left(43\ \frac{(\text{N}/\text{m}^2)}{\text{m}} 9.94\text{m}\right)\right] + 70.83\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$= 101823\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

iv）利用公式（5.49）计算鼓风机的制动功率

$$P_{\text{鼓风机}} = \left(\frac{G_{\text{mc}} R_g T_{\text{air}}}{1000 n_a Eff_b}\right)\left[\left(\frac{P_{\text{输入}}}{P_{\text{输出}}}\right)^{n_a} - 1\right]$$

$$= \left(\frac{2.96\ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \times 286.7\ \frac{\text{J}}{(\text{kg} \cdot \text{K})} \times 283.15\text{K}}{1000\ \frac{\text{W}}{\text{kW}}\ (0.283)\ (0.35)}\right)\left[\left(\frac{101823\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{101325\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}\right)^{0.283} - 1\right]\left(\frac{1\text{W}}{1\ \frac{\text{J}}{\text{s}}}\right)$$

$$= 3.37\text{kW}$$

（b）利用公式（5.52）计算泵所需功率 $P_{\text{水泵}}$。

$$P_{\text{水泵}} = \frac{\rho_l Q L g}{1000 Eff_p} = \left(\frac{999.75\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 0.1577\ \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \times 9.94\text{m} \times 9.81\ \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{1000\ \frac{\text{W}}{\text{kW}} \times 0.80}\right)\left(\frac{1\text{W}}{1\ \frac{\text{kgm}}{\text{s}^2} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}}}\right)$$

$$= 19.2\text{kW}$$

Eff_p = 水泵效率

（c）计算所需总功率 $P_{\text{总}}$

$$P_{\text{总}} = P_{\text{鼓风机}} + P_{\text{水泵}} = 3.37\text{kW} + 19.2\text{kW} = 22.6\text{kW}$$

5.2.6　溶解性固体对填料塔运行的影响

填料塔空气吹脱存在的一个比较重要的问题是水中的无机化合物可能会由于沉淀作用沉积在填料上，从而使塔内的有效体积持续地减小，而压降却持续地增大，最终可能导致塔内堵塞。这种现象在处理地下水、分层湖泊的均温层水与水库中富含游离性 CO_2 的下层滞水时显得尤为突出。地下水中 CO_2 含量达 30～50mg/L 的情况不很常见。在空气吹脱塔中，CO_2 和 VOC 可一起从水中除掉。由于 CO_2 是酸性气体，被去除后会使水中的 pH 值上升。随着 pH 值的上升，碱度的存在形式发生改变，从而导致 CO_2 从重碳酸盐和碳酸盐中释放出来，产生了下列化学反应。

$$2HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2CO_3 \qquad (5.54)$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2OH^- + CO_2 \qquad (5.55)$$

这样，空气吹脱去除 CO_2 会导致碱度存在形式上的转换：即从重碳酸盐变为碳酸盐，再从碳酸盐变为氢氧化物。

在含有少量 Ca^{2+} 的自然水体中，当水中碳酸钙离子浓度很高时，便可与 Ca^{2+} 结合成 $CaCO_3$，当 $CaCO_3$ 浓度超过其在水中的溶解度时，就以 $CaCO_3$ 沉淀的形式析出。

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3\ (s) \qquad (5.56)$$

空气中 CO_2 的体积含量约占总体积的 0.035%，CO_2 在 25℃时的亨利常数为 6.11（1500mg/(L·

Jun　Bing

atm^{-1}））。因此，CO_2 与空气达到平衡状态时的平衡浓度约为 0.45mg/L。空气吹脱会将游离 CO_2 的浓度降低至其与空气平衡时的浓度。在多数情况下，可进行理论沉淀计算来确定导致填料塔堵塞的最大沉淀量和沉淀速率。然而，游离性 CO_2 含量被降低到仅仅高于平衡浓度，因此阻塞空气吹脱填料塔所需的时间常会远大于理论计算所得的时间。实际的沉淀速率只能通过中试试验来确定。利用酸或适宜的抑制剂来控制沉淀的所需费用很高，在某些情况下可能是最主要的一项支出费用。因此，在进行设计时这一点不容忽视。

5.2.7　利用吸附对空气吹脱尾气进行控制

空气吹脱工艺由于 VOC 的去除而造成的空气污染促使相关机构制定了排放标准。尾气处理工艺，诸如气相颗粒活性炭（GAC）吸附法、焚烧法和催化焚烧法均可降低甚至消除从空气吹脱器中排出的 VOC。焚烧法或催化焚烧法用于 VOC 浓度非常高或 VOCs 难以被吸附的情况。挥发性有机物浓度在多数的水处理过程中会得到稀释，因此，GAC 固定床吸附法是应用最为广泛的一种工艺，原因是此方法对于处理经稀释后的尾气气流十分经济，且多种常见的 VOC 污染物（如三氯乙烯，四氯乙烯，甲苯，二甲苯等）极易吸附在 GAC 上（Critten et al.，1988）。下文简单地介绍固定床吸附器的设计和在控制空气吹脱器中 VOC 尾气的操作运行中需要考虑的几个重要参数。

设计原则和吸附在水处理中的应用在第 13 章中具体叙述。气相吸附的基本原则与液相吸附的基本原则十分相似，但有一点例外，气相吸附的传递液由水变成了空气。例如：液相系统设计所用的平衡概念和质量传递概念同样地可应用于气相吸附器设计中。两种吸附工艺最主要的区别在于：在气相吸附中，必须考虑水蒸气对 VOC 吸附的影响，而 NOM 对有机污染物吸附的影响可忽略不计。气相吸附剂的有些特征（如颗粒尺寸、孔隙尺寸分布、憎水性）在设计时应满足气相吸附的要求，吸附剂的再生技术应根据所选吸附剂的种类而改变。

图 5.10 为典型的空气吹脱器尾气的 GAC 控制系统简图。富含 VOC 的空气吹脱器尾气含有相对湿度（*RH*）达 100% 的水蒸气。水蒸气对于诸如 GAC 之类的吸附剂的吸附容量有很大的影响。对于多数的 GAC 吸附剂，当 *RH* 超过 40% 时，对水的吸附就成为主要吸附。在 *RH* 很高时，会发生毛细管凝结现象，此时水蒸气将开始在吸附剂的微细孔中产生凝结。凝结后的水将会与 VOC 一起竞争有限的吸附位置，结果是吸附剂对 VOC 的吸附容量明显降低。然而，当 *RH* 值低于 40% 时，吸附在 GAC 上的水量就会很少，原因是水蒸气的毛细管凝结作用可以忽略不计，因此水蒸气对 VOC 吸附容量的影响也可忽略（Crittenden et al.，1988）。对于多数的气相 GAC 吸附剂，建议在吸附工序之前将尾气的 *RH* 降低至 40% 以下。对应于某种特定吸附剂所做的水蒸气等温吸附线可用来确定使设计方案经济性达到最佳的 *RH* 值。如图 5.11 中所述，当用 GAC 作为吸附剂时，最常用的一种方法是加热尾气以降低 *RH* 值。最近，*RH* 值接近 100% 的人工合成吸附剂已研发成功。但这类吸附剂的造价很高，在生产中很难得到推广应用。

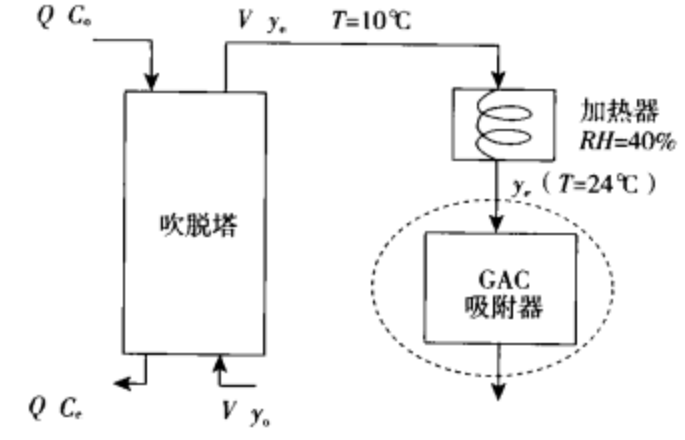


图 5.10　利用 GAC 吸附器控制尾气吹脱的工艺简图

气相 GAC 固定床吸附器的典型设计参数包括：空床接触时间（EBCTs）介于 1.5 ~ 5.0s；空气负荷介于 0.25 ~ 0.50m/s。气相吸附应用的 GAC 通常是名义尺寸在 4 × 6 ~ 6 × 6 的美国标准网孔尺码范围内的微孔炭。为减少空气流经固定床时的压降，用于气相的 GAC 颗粒尺寸通常要大于用于液相的 GAC 颗粒尺寸。气相固定床吸附器的压降范围为 0.2 ~ 5.0kPa/（m 填料床深度）。

在气相吸附中，有机污染物的质量传递区域非常短，只占据了固定床的很少一部分。对于吸附性能

Jun　Bing

为中等至很强的 VOCs（如三氯乙烯，甲苯，四氯乙烯），MTZ 长度在 0.025 ~ 0.043m 的范围内（Crittenden et al.，1988），对于深度为 1.0m 的标准压实床，MTZ 占床总深度的 4.3% 以下。因此，在初步设计计算中，可利用平衡模型来确定 GAC 在处理有机化合物时的利用率。基于初步设计计算，可以进行试验性研究且对最经济的设计方案和运行方法进行评估。

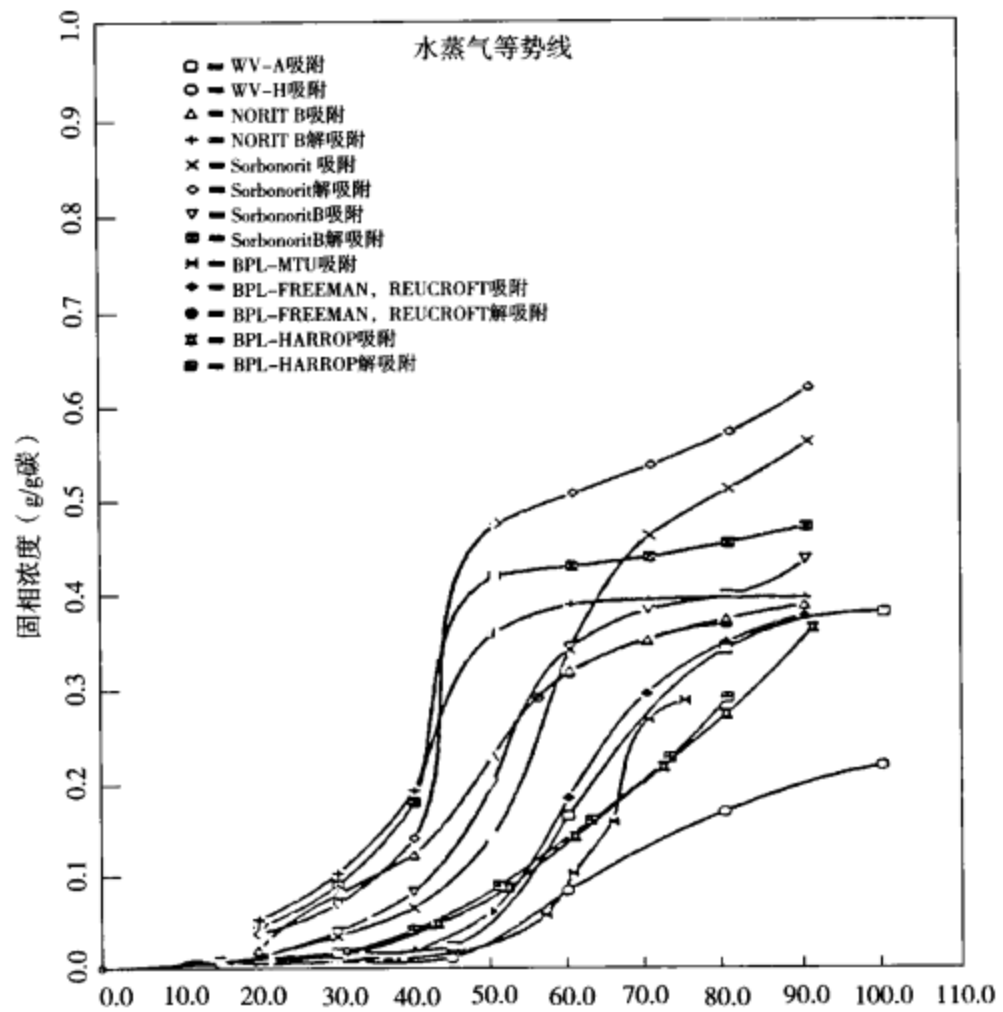


图 5.11　多种颗粒活性吸附的水蒸气等势线（Tang et al.，1987）

应用 Dubinin-Raduskevich（D－R）公式可在几种气相 VOCs 的等温线之间建立起相应的关系（Tang，et al.，1987）。根据一些研究人员的成果（Reucraft et al.，1971；Rasmuson，1984. Crittenden et al.，1988），下列形式的（D－R）公式可用来估算 GAC 对单一成分气相 VOC 的吸附容量。

$$q = \rho_L W = \rho_L W_0 \exp\left[\frac{-B\varepsilon^2}{\alpha^2}\right] \tag{5.57}$$

$$\varepsilon = RT\ln\left(\frac{P_s}{P}\right) \tag{5.58}$$

式中　q——与 P 达到平衡状态的固相 VOC 浓度（M/M）；

W——被吸附物质占据的吸附空间或毛孔体积（L^3/M）；

W_0——最大的吸附空间（L^3/M）；

B——微孔常数（$M^6/(L^6t^{-2}M^{-1}L^{-2})$）；

ε——吸附电位（$M/(L^2M^{-1}t^{-2})$）；

T——温度（°K）；

P_s——温度为 T°K 时，VOC 的饱和蒸气压（mol/L^2）；

P——气体中 VOC 的局部压力（mol/L^2）；

Jun　Bing

ρ_L——VOC 液体密度（mol/L^3）；

α——VOC 的极化强度（L^3 M），α 未知时，可通过 Lorentz - Lorentz 公式求得。

$$\alpha = \frac{(\eta^2 - 1)\ M}{(\eta^2 + 2)\ \rho_l} \tag{5.59}$$

式中　η——VOC 的折射指标；

M——VOC 的分子重量。

几类市售气相吸附剂的典型 W_0 值和 B 值　　**表 5.10**

吸附剂类型	W_0（cm^3/gm）	B（cm^6/cal^2）	参考资料
CalgonBPL（6×16 网孔）	0.515	2.99×10^{-5}	Crittenden 等人，1988
CalgonBPL（4×6 网孔）	0.460	3.22×10^{-5}	Crittenden 等人，1988
CECA GAC—410G	0.503	2.42×10^{-5}	CECA Inc 1994

公式（5.57）和公式（5.58）通过几类偶极力矩小于 2 德拜（2×10^{-18}静电单位 厘米）的化合物等温线数据进行相互联系（Reucroft et al.，1971；Crittenden et al.，1988）。W_0 和 B 仅取决于吸附剂本身的特性。当把某一给定吸附剂的等温线数据点绘于 W 和（ε/α^2）组成的坐标系中，对于不同的 VOCs 和温度，这些点基本上是一条线（Crittenden et al.，1988）。表 5.10 概括总结了三种气相吸附剂的 W_0 和 B 值。$D-R$ 值是以作为参照化合物的甲苯计算出来的。$D-R$ 公式（式（5.57）和式（5.58））的最重要的限制条件是：（1）由于 VOC 毛细管凝结现象的发生，此公式只适用于相对压力 P/P_s 小于 0.2 的情况；（2）此公式只适用于相对湿度（RH）低于 50% 的情况。当相对压力大于 0.2 时，吸附剂吸附容量可通过假设吸附剂的微孔体积均已被凝结的 VOC 所填满来计算得出。对于空气吹脱器尾气中含有多种 VOC 的情况，可用平衡圆柱计算模型（ECM）来估算每种 VOC 的吸附剂利用率（Cortright 1986；Crittenden et al.，1987）。当 GAC 的吸附容量达到饱和时，通常是将其运回制造厂家进行再生及循环再用。

例题 5.2　利用吸附控制空气吹脱器尾气的计算

例题 5.1 对气相吸附器去除吹脱器尾气中的 TCE 进行了初步的设计计算。要确定 GAC 的利用率，需要满足 TCE 不可察的限制条件，且混和床的适用周期呈如下情况：EBCT 为 2.5s，负荷率为 0.5m/s。进行计算所需的空气吹脱器尾气和 TCE 的参数总结如下：

空气吹脱器的相关数据为

$$\dot{V} = Q \times \frac{\dot{V}}{Q} = 0.1577\ \frac{m^3}{s} \times 30\ \frac{m^3\ 空气/s}{m^3\ 水/s} = 4.73\ \frac{m^3}{s}$$

$$C_0\ (TCE)\ = 100\ \frac{\mu g}{L} \quad C_e\ (TCE)\ = 5.0\ \frac{\mu g}{L}$$

假设尾气温度为 10℃，$RH = 100\%$，

$$y_e\ (10℃时\ TCE\ 在尾气中的浓度)\ = \frac{C_0 - C_e}{V/Q} = \frac{(100.0 - 5.0)\ \frac{\mu g}{L}}{30} = 3.2\ \frac{\mu g}{L\ 空气}$$

（1）第一步要确定必需的尾气加热条件，以降低 RH 对于 TCE 吸附的影响。确定将 RH 从 100% 降低至 40% 所必需的能量和电耗，尾气离开加热器后的温度和 TCE 浓度。

（a）根据空气湿度曲线，可按下述步骤确定 RH 从 100% 降至 40% 时发生的焓变。另外，加热之后的尾气温度同样可由图 5.12 来确定。

Jun　Bing

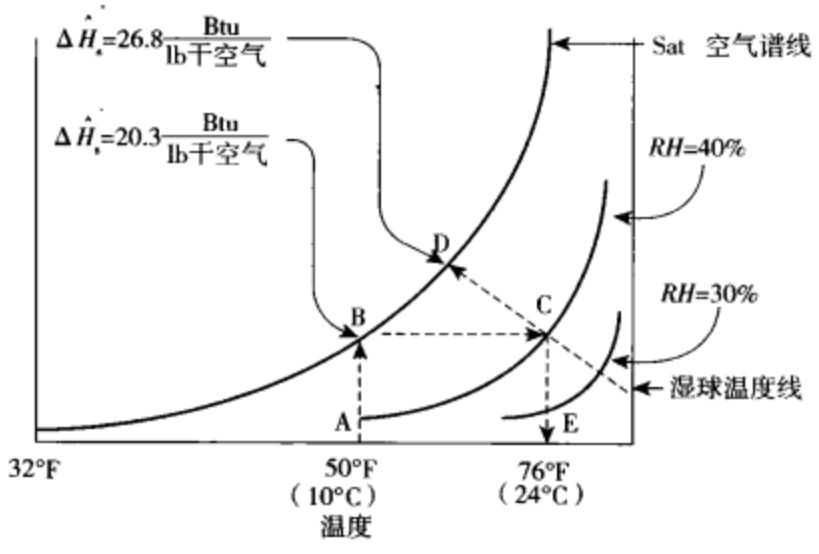


图 5.12　加热后蒸汽温度的确定

根据下述步骤可结合利用空气湿度曲线确定所需的加热条件和 *RH* 为 40% 时所需的温度。

步骤 1　在图的 *x* 轴上定位进口温度于点 A；

步骤 2　过点 A 作垂直于 *x* 轴直线与 *RH* 为 100% 的曲线相交于 B 点。在 B 点，饱和状态下的焓可确定为 20.3Btu/lb 干空气；

步骤 3　过点 B 作平行于 *x* 轴直线与 *RH* 为 40% 的曲线相交于点 C，然后沿湿球温度线到达 D 点，在 D 点，饱和状态下的焓为 26.8/lb 干空气；

步骤 4　沿 C 点竖直向下，对应于 *x* 轴上一点 E，E 点所对应温度 76℉（约为 24℃），则为加热后空气的温度；

步骤 5　下列计算表明所需热量向所需能量的转换。

$$\{\text{所需热量（Btu/d）}\} = \left(4.73\frac{m^3}{s}\right)\left(\frac{\text{kgmol 空气}}{22.4m^3}\right)\left(\frac{28.97\text{kg 空气}}{\text{kgmol}}\right)\left(\frac{86400s}{d}\right)$$

$$\left(\frac{2.203\text{lb}}{\text{kg}}\right)\left(\frac{26.8-20.3\text{Btu}}{\text{lb}}\right)=7.57\times10^6\frac{\text{Btu}}{d}$$

$$\{\text{所需能量（kW）}\} = \left(7.57\times10^6\frac{\text{Btu}}{d}\right)\left(\frac{d}{86400s}\right)\frac{1\text{kW}}{0.9478\frac{\text{Btu}}{s}}=92.4\text{kW}$$

$$\{\text{所需电耗（kW}\cdot\text{h}^{-1}\text{/d）}\} = (92.4\text{kW})\left(\frac{24h}{d}\right)=2218\frac{\text{kWh}}{d}$$

（b）根据上述步骤 4，离开加热器进入吸附器的尾气温度为 24℃（76℉）。

（c）加热会导致尾气中所含的 TCE 浓度有少许降低。恒压 760mmHg 下的理想气体定律可用来对此进行校正，即

$$y_e\text{（24℃）} = 3.2\frac{\mu g}{\text{L 空气}}\text{（10℃）}\left(\frac{273+10}{273+24}\right)=3.05\frac{\mu g}{\text{L 空气}}$$

（d）假设不存在质量传递阻力，计算最适合的 GAC 利用率。假设设计中采用的吸附剂为 Calgon BPL 4×6 网孔 GAC（D—R 参数：$B=3.22\times10^{-5}\text{cm}^6/\text{cal}^2$，$W_0=0.460\text{cm}^3/\text{gm}$）。当 GAC 吸附器中达到质量平衡时，可用如下的公式计算 GAC 的利用率：

$$\frac{\dot{M}}{\dot{V}t_e}=\frac{y_e}{q_e}=\text{GAC 利用率}$$

式中　$\dot{M}$——固定床中 GAC 的质量；

t_e——固定床中 GAC 完全失去吸附特性所需要的时间；

q_e——和 y_e 达到平衡时 TCE 的吸附相浓度，可利用公式（5.57）计算求得。

Jun　Bing

如果将公式（5.57）和（5.58）联合之后再除以 $M\times10^{-6}$，可得到求解 q_e 的下列公式：

$$q_e=\left(\frac{W_0\rho_l}{M\times10^{-6}}\right)\exp\left[\frac{-B}{\alpha^2}\left\{RT\ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right\}^2\right]$$

根据朗格《化学手册》，可用 Anroine's 公式求 P_s。

$$P_s=10^{[A-B/T(℃)+C]}$$

对于 TCE：$A=7.72$，$B=1742$　$C=273$

$$P_s\ (T=24℃)\ =10^{(7.72-1742/24+273)}=71.56\text{mmHg}$$

y_e 可根据 P 并利用下列公式进行转换

$$P\ (24℃)\ =y_eRT=\left(3.05\ \frac{\mu g}{L}\right)\left(0.08205\ \frac{L-atm}{mol-°K}\right)\ (279°K)\ \left(\frac{mol}{131.39gm}\right)\left(\frac{gm}{10^6\mu g}\right)\left(\frac{760mmHg}{1atm}\right)$$

$$=4.3\times10^{-4}\text{mmHg}$$

利用公式（5.59）可以求出 TCE 的可极化性。根据 CRC 第 71 版，

$$\eta\ (\text{TCE})\ =1.4773$$

$$\alpha\ (\text{TCE})\ =\frac{[(1.4773)^2-1]\ 131.39\ \frac{gm}{mol}}{[(1.4773)^2+2]\ 1.464\ \frac{gm}{cm^3}}=25.37\ \frac{cm^3}{mol}$$

$$q_e=\left(\frac{\left(0.460\ \frac{cm^3}{gm}\right)\left(1.464\ \frac{gm}{cm^3}\right)}{131.39\times10^{-6}\ \frac{gm}{\mu mol}}\right)$$

$$\exp\left[\frac{-3.22\times10^{-5}\ \frac{cm^6}{cal^2}}{25.37^2\ \frac{cm^6}{mol^2}}\left\{\left(1.987\ \frac{cal}{mol-°K}\right)\ (297°K)\ \ln\left(\frac{71.56mmHg}{4.3\times10^4mmHg}\right)\right\}^2\right]$$

$$q_e=413\ \frac{\mu\text{mol 被吸附的 TCE}}{\text{gmGAC}}$$

$$\{\text{GAC 利用率}\}\ =\frac{y_e}{q_e}=\frac{\left(3.05\ \frac{\mu g}{L\text{ 空气}}\right)\left(\frac{1kg}{1000gm}\right)}{\left(413\ \frac{\mu mol}{gm}\right)\left(131.39\ \frac{\mu g}{\mu mol}\right)\left(\frac{m^3}{1000L}\right)}$$

$$=5.62\times10^{-5}\ \frac{kgGAC}{m^3\text{ 处理的空气}}$$

$$\{\text{GAC 利用率}\}\ =17793\ \frac{m^3\text{ 处理的空气}}{kgGAC}$$

（e）假设 EBCT = 2.5s，$v_s=0.5$m/s，计算所需 GAC 质量和 GAC 吸附床的使用周期。

$$\{2.5\text{sEBCT 和床中 GAC 质量}\}\ =\text{EBCT}\ \dot{V}\rho_F=2.5s\left(4.73\ \frac{m^3}{s}\right)\left(531\ \frac{kg}{m^3}\right)=6279kg$$

$$\{2.5\text{sEBCT 处理空气体积}\}\ =\frac{2.5\text{sEBCT 中 GAC 质量}}{\text{TCE 利用率}}=\frac{6279kgGAC}{\frac{kgGAC}{17793m^3\text{ 空气}}}$$

$$=1.12\times10^8m^3\text{ 空气}$$

$$\{\text{GAC 床使用周期}\}\ =\frac{(1.12\times10^8m^3\text{ 空气})}{\left(4.73\ \frac{m^3\text{ 空气}}{s}\right)\left(\frac{86400s}{d}\right)}=274d$$

Jun　Bing

5.3　扩散曝气或鼓泡曝气

扩散曝气或鼓泡曝气工艺由气泡与水相接触部分组成，其目的是将气体迁移至水中（如 O_3、CO_2、O_2）或利用吹脱将 VOC 从水中去除。此工序可在干净的水井或池深为 9 ~ 15ft 的矩形混凝土池中进行。图 5.13 所示为扩散曝气系统的几种不同类型。最常见的扩散系统是由一组穿孔管（或膜）或设置在池底部的多孔板组成，目的是使气体与水进行充分的接触。在美国环保局所编著的《技术交流设计手册》中关于微孔曝气系统的部分介绍了多种类型的扩散器与扩散系统的设计（Loccit，EPA/625/1 ~ 89/023）。喷淋曝气装置也经常用于提供良好的气—水接触（Mandt and Bathija，1978）。这些曝气装置由喷射器组成，可产生微气泡并强化混合，从而提高吸附效率。

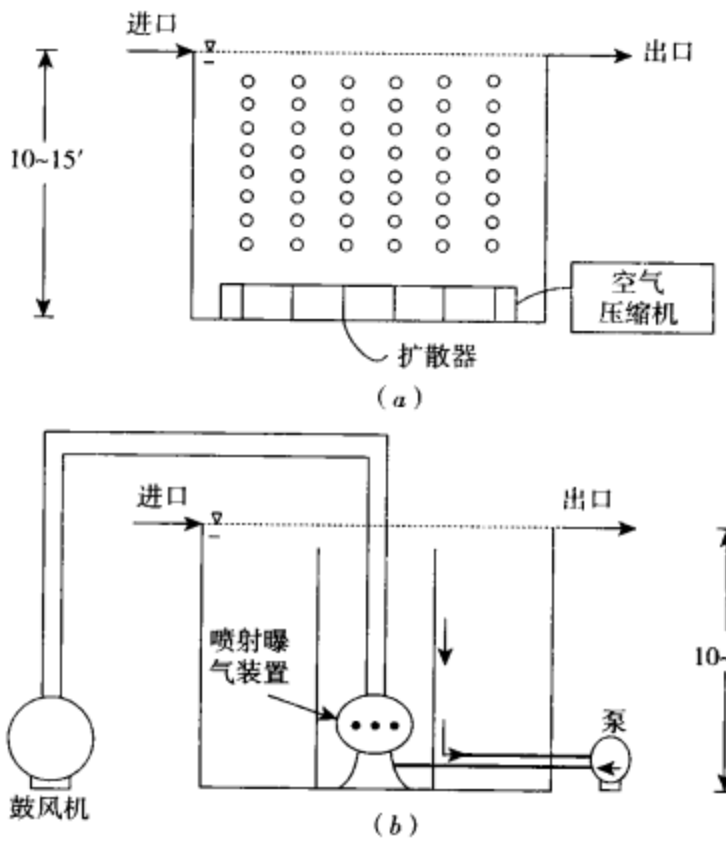


图 5.13　各种曝气装置简图

（a）气泡类型；（b）扩散曝气装置

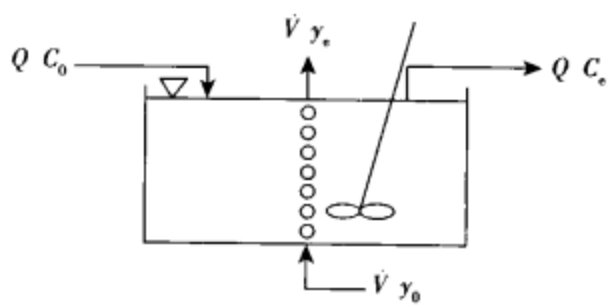


图 5.14　推导设计公式所用的完全混合曝气池简图

5.3.1　设计公式

图 5.14 为单池鼓泡曝气系统的简图。利用鼓泡曝气进行空气吹脱的发展情况在相关文献中已有描述（Matter – Müller，Gujer and Giger，1981；Munz and Roberts 1982；Roberts，Munz and Dändliker，1984）。推导鼓泡曝气工艺的设计公式时做了下列假设：（1）液相完全混合，（2）气相呈活塞流流态，

Jun　Bing

(3) 此工序处于稳定状态，(4) 进口处 VOC 的气体浓度为零。图 5.14 描述了池中的液相质量平衡情况，根据上述假设，可得出下列关系式：

$$QC_0 - QC_e - \dot{V}(y_0 - y_e) = 0 \tag{5.60}$$

利用进口处 VOC 的气体浓度为 0（即 $y_0 = 0$）和排出气体与液相主体达到平衡（即 $y_e = HC_e$）的两个假设，由公式（5.60）可得出$\frac{\dot{V}}{Q}$值，即鼓泡曝气的最小气水比。

$$\left(\frac{\dot{V}}{Q}\right)_{min} = \frac{C_0 - C_e}{HC_e} \tag{5.61}$$

最小气—水比代表着鼓泡曝气池中为达到处理目标 C_e 而应采用的最低的气水比值。

图 5.15 所示为鼓泡曝气池中的起泡简图。除去液相主体与排出气体达到平衡的假设外，在气泡周围也达到质量平衡（假设气相中均为活塞流状态），则可根据公式（5.60）得出关于 y_e 的计算公式（Hokanson，1996；Matter—Müller et al.，1981）：

$$y_e = HC_e(1 - e^{-\phi}) \tag{5.62}$$

式中　ϕ——等于 Stanton 数，定义为

$$\phi = \frac{K_L a V}{HV} \tag{5.63}$$

式中　$K_L a$——鼓泡曝气中总的质量传递系数（T^{-1}）；

V——鼓泡曝气池的体积（L^3）；

H——亨利常数（无量纲）；

V——空气流量（L^3/T）；

将公式（5.62）代入公式（5.60）可得出鼓泡曝气的设计公式。

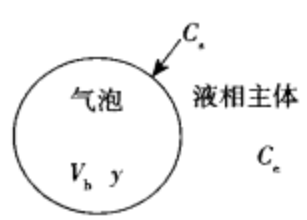


图 5.15　曝气池中单个气泡简图

$$QC_0 - QC_e - VHC_e(1 - e^{-\phi}) = 0 \tag{5.64}$$

为设计一座新的鼓泡曝气池，将公式（5.64）整理后可求出 V 值（注：公式（5.64）中的 C_e 表示处理目标）：

$$V = -\frac{H\dot{V}}{K_L a}\ln\left\{1 - \left[\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right)\left(\frac{1}{\frac{\dot{V}}{Q}H}\right)\right]\right\} \tag{5.65}$$

切记：为使鼓泡曝气池能够达到指定的处理目标，公式（5.65）中的气水比（$\dot{V}/Q$）必须大于式（5.61）中所定义的最小气水比，即 $(\dot{V}/Q)_{min}$。为估算体积为 V 的鼓泡曝气池出口处的多种化合物的浓度，需要通过求解公式（5.65）而得到 C_e：

$$C_e = \frac{C_0}{1 + \frac{\dot{V}}{Q}H(1 - e^{-\phi})} \tag{5.66}$$

在两种情况下（新建曝气池或正在运行的曝气池），池子出口处的气相浓度可利用下式确定：

$$y_e = \frac{C_0 - C_e}{\frac{\dot{v}}{Q}} \tag{5.67}$$

通过将鼓泡曝气系统设置成多池串联运行的方式，可对处理流程进行较大幅度的改进（如：要求总体积较小的情况下）。图 5.16 所示为鼓泡曝气系统是多池串联操作运行的简图。有时这种操作方式可通过将挡流板置于池中而实现。下列设计公式通常适用于 n 级池子串联的情形。假设所有池子的尺寸均相等，且单座池子的假设条件也同样适用于 n 级池子串联的情形，则根据质量平衡原理可得 1 号池子的计算关系式为：

Jun　Bing

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + \frac{\dot{V}}{Q}H\ (1 - e^{-\phi})} \tag{5.68}$$

式中　C_1——1 号池子出水的液相浓度。

根据质量平衡原理可得 2 号池子的计算关系式如下：

$$C_2 = \frac{C_1}{1 + \frac{\dot{V}}{Q}H\ (1 - e^{-\phi})} = \frac{C_0}{\left[1 + \frac{\dot{V}}{Q}H\ (1 - e^{-\phi})\right]^2} \tag{5.69}$$

式中　C_2——2 号池子出水的液相浓度。

同样地，根据质量平衡原理可得出 n 级池子的计算关系式如下：

$$C_n = \frac{C_{n-1}}{1 + \frac{\dot{V}}{Q}H\ (1 - e^{-\phi})} = \frac{C_0}{\left[1 + \frac{\dot{V}}{Q}H\ (1 - e^{-\phi})\right]^n} \tag{5.70}$$

式中　C_n——n 号池子出水的液相浓度。

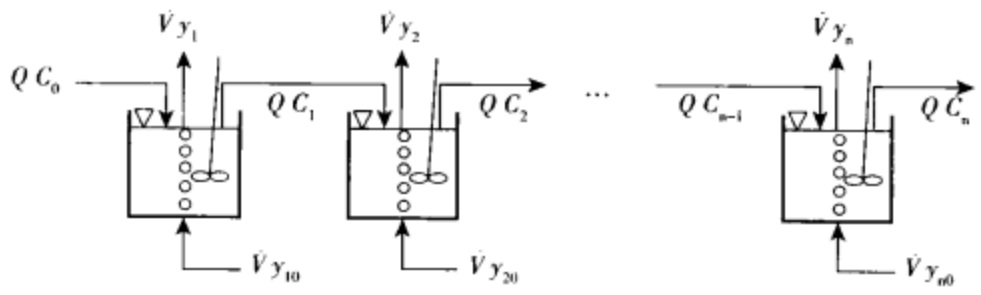


图 5.16　多池串联曝气系统简图

公式（5.70）是由鼓泡曝气系统组成的多池串联系统中出水浓度的一般表达式。在设计新的多池串联系统时，进水浓度和预计出水浓度均已知，因此，重新整理式（5.70）可确定单个池子的体积 V_n，即：

$$V_n = \frac{H\dot{V}}{K_L a}\ln\left\{1 - \left[\left(\frac{C_0}{C_e}\right)^{1/n} - 1\right]\left(\frac{1}{\frac{\dot{v}}{Q}H}\right)\right\} \tag{5.71}$$

对于单池运行的情况，为每个池子提供的气水比必须超过最小气水比，只有如此，才会使系统达到预期的处理目标。多池串联系统的最小气水比可由下式确定：

$$\left(\frac{\dot{v}}{Q}\right)_{min} = \left[\left(\frac{C_0}{C_e}\right)^{1/n} - 1\right]\frac{1}{H} \tag{5.72}$$

某些情况下，有必要确定曝气池排出气体的气相浓度，一系列池中单个池子排出气体的气相浓度可通过下式进行计算：

$$y_n = \frac{C_{n-1} - C_n}{\frac{\dot{v}}{Q}} \tag{5.73}$$

由于描述鼓泡曝气池中吹脱（吸附工艺）的公式与描述化合物从气体向液体中迁移的公式十分类似，图 5.14 中的鼓泡曝气简图同样适用于此类情况。假设条件中除了将进口处气相浓度为 0 换成进口处液相浓度为 0 外，吸附工艺设计公式在推导过程中所用的假设条件与吹脱所用假设条件完全相同。在图 5.14 所示的池子中，根据质量平衡原理，可得出下列公式：

$$-QC_e + \dot{V}y_0 - \dot{V}y_e = 0 \tag{5.74}$$

Jun　Bing

为了确定池子尺寸，将公式（5.62）代入公式（5.74），求出 V 值，可得下列公式：

$$V = -\frac{H\dot{V}}{K_L a}\ln\left\{1-\left[\frac{1}{H\frac{\dot{v}}{Q}\left(\frac{y_0}{y_e}-1\right)}\right]\right\} \tag{5.75}$$

对于吹脱的情况，为使吸附正常进行，采用的水气比必须超过最低水气比。

$$\frac{Q}{\dot{V}} \geqslant \left(\frac{Q}{\dot{V}}\right)_{\min} = H\left(\frac{y_0}{y_e}-1\right) \tag{5.76}$$

为估算体积为 V 的已运行的鼓泡曝气池出口处各种化合物的气相浓度，求出式（5.74）中的 C_e 值，将结果代入公式（5.75）中，得到 y_e：

$$y_e = \frac{y_0}{1+\left[\frac{1}{H\dot{v}/Q\ (1-e^{-\phi})}\right]} \tag{5.77}$$

对于鼓泡曝气和表面曝气，由于每种不同的系统，其 k_l 和 k_g 值变化很大，且难以测量，所以很难根据公式（5.21）确定化合物的 $K_L a$ 值。在鼓泡曝气和表面曝气中，用于估算化合物 $K_L a$ 值的一般公式是从将氧气作为参照化合物的公式（5.21）推广而来。

$$K_L a_i = K_L a_{O_2}\left(\frac{D_{Li}}{D_{LO_2}}\right)^m\left[1+\frac{1}{H_i\left(\frac{k_g}{k_l}\right)}\right]^{-1} \tag{5.78}$$

式中　$K_L a_{O_2}$——O_2 的质量传递系数（1/T）；

D_{Li}——组分 i 在液体中的分散度（L^2/T）；

m——分散度指数（无量纲）；

$\frac{k_g}{k_l}$——气相质量传递系数与液相质量传递系数的比值（无量纲），对于固定的曝气系统，此比值趋向于一常数。

其中，D_{Li}可从关于水中小分子的 Hayduk 和 Laudie（1974）关系式中求得，D_{LO_2}可从 Holmen 和 Liss（1984）关系式求得：

$$D_{LO_2} = \left[10^{(3.15+(-831.0)/T)}\right]\ (1.0\times10^{-9}) \tag{5.79}$$

式中的 T 是指以 K 为单位的温度。在鼓泡曝气中，分散度指数 m 的推荐值为 0.6（Holmen 和 Liss，1984）。Munz 和 Roberts（1989）指出在空气和水两相之间的质量传递中，$\frac{k_g}{k_l}$的值为介于 100 ~ 150 之间的常数值。因此在鼓泡曝气中，$\frac{k_g}{k_l}$的取值为 100 时是比较保守的。$K_L a_{O_2}$值可从清水中 O_2 的传递试验资料中获得（Brown and Baillod，1982；Baillod et al.，1986）。

$$K_L a_{O_2} = K_L a_{20}^*\ (1.024)^{T-20} \tag{5.80}$$

式中　T——温度，单位为℃；

$K_L a_{20}^*$——O_2 在 20℃时的质量传递系数，可通过下列一组关系式求得：

$$K_L a_{20}^* = \frac{K_L a_{20}}{1-\frac{K_L a_{20}}{2\phi_0}} \tag{5.81}$$

$$K_L a_{20} = \frac{SOTR}{VC_\infty^*} \tag{5.82}$$

$$C_\infty^* = C_s^*\left[\frac{P_b - P_v + \gamma_w d_e}{P_s - P_v}\right] \tag{5.83}$$

Jun　Bing

$$\phi_O = \frac{M_O \rho_a Q_a}{M_a H_O (P_b + \gamma_W d_e)} \tag{5.84}$$

式中　ϕ_O——氧化系数（1/T）；

C_∞^*——时间趋于无限长时溶解氧饱和浓度（mol/L^3）；

$SOTR$——标准 O_2 传递速率（M/T）；

V——池中水的体积（L^3）；

C_s^*——20℃时溶解氧饱和浓度的表解数值（M/L^3）；

P_b——气压计压力（$M/(L \cdot T^{-2} \cdot L^{-2})$）；

P_s——标准状况下的气压计压力（$M/(L \cdot T^{-2} \cdot L^{-2})$）；

P_v——20℃时水的蒸气压（$M/(L \cdot T^{-2} \cdot L^{-2})$）；

γ_W——水的比重（mol/L^3）；

d_e——有效饱和深度（L）等于水深的 1/3；

M_O——O_2 的分子质量（amu）；

M_a——空气的分子质量（amu）；

Q_a——空气的体积流量（L^3/t）；

H_O——O_2 的亨利常数（mol/L^3）（$M/(L \cdot T^{-2} \cdot L^{-2})$）。

上述公式只适用于清水而不适用于污水。

鼓泡曝气总的运行功率等于每座池子中鼓风机的制动功率乘以池子数量，然后再乘以每座池子所拥有的鼓风机台数。鼓风机的制动功率可通过公式（5.49）求出。其中，P_{in}是指池子顶部的压力，表示外界压力与将水提升至进水口所需水头之和，可用下式求得。

$$P_{in.b} = P_{ambient} + \rho_l H_b g \tag{5.85}$$

式中假设压力水头 H_b 等于池中水深 d_b。

例题 5.3　鼓泡曝气计算示例

将一部分现有的清水池改造为包括有鼓泡曝气系统的清水池。改造之后，可将三卤甲烷（THM）的浓度从 160μg/L 减少至低于 50μg/L。清水池的总体积为 $3785m^3$（1mgal）（深 = 5.0m，长 = 30m，宽 = 25m）。水厂的平均流量为 $0.2191m^3/s$（5mgd），水温为 20℃。化合物的进水浓度（C_0）、分子质量（MW）、亨利常数（H）以及常压沸点时的摩尔体积（V_b）均在下表中给出。与清水中 O_2 传递数据相关的池子的制造参数在表后有相关说明，这些数据是确定 $K_L a_{20}$所必须的。

试确定停留时间，空气流量，以及为达到处理目标时单池所需的功率。假设清水池可改造为三座池子串联运行的系统，鼓风机的效率为 30%。

系统中化合物的参数

化合物	C_0（μg/L）	MW（g/mol）	H（-）	V_b（cm^3/mol）
三氯甲烷（$CHCl_3$）	120.0	119.38	0.143	87.0
溴代二氯甲烷（$BrCl_2CH$）	30.0	163.82	0.087	94.5
二溴一氯甲烷（Br_2ClCH）	10.0	208.27	0.033	102.0

曝气池施工方提供的 O_2 在清水中的传递试验资料

参　数	数　值
$SOTR$（kg O_2/d）	1500
空气体积流量（m^3/h）	1700
池子体积（m^3）	500
池子深度（m）	3

Jun　Bing

解：（1）确定单池的停留时间

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{3785\text{m}^3}{0.2191\ \frac{\text{m}^3}{\text{s}}} = 172755\text{s} = 287\text{min} = 4.79\text{h}$$

（2）求解 O_2 质量传递系数 $K_La_{O_2}$

（a）在计算 $K_La_{O_2}$过程中，除了给定的 O_2 在清水中传递试验的相关数据外，下列数值也是必须的。

C_s^*——20℃时溶解氧表面饱和浓度的表列数值（M/L^3）=9.90mg/L（Metcalf 和 Eddy）；

P_b——气压计压力（$M/(L\cdot T^{-2}\cdot L^{-2})$）=1atm；

P_s——标准状况下的气压计压力（$M/(L\cdot T^{-2}\cdot L^{-2})$）=1atm；

P_v——20℃时水的蒸气压（$M/(L\cdot T^{-2}\cdot L^{-2})$）=2.34kN/m²（Metcalf and Eddy，1991）；

γ_W——水的比重=62.4lb/ft³；

d_e——有效饱和深度（L）=1/3 水深=1.67m；

M_O——O_2 的分子质量（g/mol）=32.0；

ρ_a——20℃时的空气密度=1240mg/L；

M_a——空气的分子质量（g/mol）=28.0；

H_O——O_2 的亨利常数（mol/L^3）（$M/(L\cdot T^{-2}\cdot L^{-2})$）=50.0mg/（$L\cdot atm^{-1}$）。

利用这些数值和例题提供的已知数据，$K_La_{O_2}$的计算如下。

（b）利用公式（5.83）计算 C_∞^*

$$C_\infty^* = C_s^*\left[\frac{P_b - P_v + \gamma_W d_e}{P_s - P_v}\right]$$

$$= 9.09\ \frac{\text{mg}}{\text{L}}\left[\frac{1\text{atm} - \frac{2340\text{Pa}}{101325.0\text{Pa/atm}} + \frac{62.4\text{lb/ft}^3 \times 1.67\text{m} \times 3281\text{ft/m}}{144\text{in}^2/\text{ft}^2 \times 14.696\text{psi/atm}}}{1\text{atm} - \frac{2340\text{Pa}}{101325.0\text{Pa/atm}}}\right] = 10.59\ \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

（c）利用公式（5.82）计算 K_La_{20}

$$K_La_{20} = \frac{SOTR}{VC_\infty^*} = \frac{1500\ \frac{\text{kg}}{\text{d}}\left(10^6\ \frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right)\left(\frac{1\text{d}}{86400\text{s}}\right)}{500\text{m}^3 \cdot 10.59\ \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 1000\ \frac{\text{L}}{\text{m}^3}} = 3.28\times10^{-3}\frac{1}{\text{s}}$$

（d）根据公式（5.84）计算 ϕ_O

$$\phi_O = \frac{M_O\rho_a Q_a}{M_a H_O V_{试验}\ (P_b + \gamma_w d_e)}$$

$$= \frac{32\times1240\ \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1700\text{m}^3/\text{h}}{3600\text{s/h}}}{28.95\cdot 50\ \frac{\text{mg}}{\text{L}\cdot\text{atm}}\cdot 500\text{m}^3\left(1\text{atm} + \frac{62.4\text{lb/ft}^3 \times 1.67\text{m} \times 3.281\text{ft/m}}{144\text{in}^2/\text{ft}^2 \times 14.696\text{psi/atm}}\right)}$$

$$= 0.0301\ \frac{1}{\text{s}}$$

（e）利用公式（5.81）计算 $K_La_{20}^*$

$$K_La_{20}^* = \frac{K_La_{20}}{1 - \frac{K_La_{20}}{2\phi_o}} = \frac{3.28\times10^{-3}\text{l/s}}{1 - \frac{3.28\times10^{-3}\text{l/s}}{2\ (0.0301\text{l/s})}} = 3.5\times10^{-3}\text{l/s}$$

（f）利用公式（5.80）计算 $K_La_{O_2}$

Jun　Bing

$$K_L a_{O_2} = K_L a_{20}^{*}\ (1.024)^{T-20} = 3.5\times10^{-3}\frac{1}{s}\ (1.024)^{20-20} = 3.5\times10^{-3}\frac{1}{s}$$

（3）计算 O_2 和 THMs 的液体分散度

（a）利用 Holmen 和 Liss（1984）公式计算 O_2 的液体分散度

$$D_l\ (O_2) = 10^{3.15+-8.31/293.15}\times 1E-09 = 2.07E-09\ \frac{m^2}{s}$$

（b）根据 Hayduk 和 Laudie（1994）公式计算 THMs 的分散度

$$D_l\ (CHCl_3) = \frac{13.26\times10^{-5}}{(1.02cp)^{1.14}\ (83.3)^{0.589}} = 9.6\times10^{-6}\frac{cm^2}{s} = 9.6\times10^{-10}\frac{m^2}{s}$$

$$D_l\ (BrCl_2CH) = 9.234\times10^{-10}\frac{m^2}{s}$$

$$D_l\ (Br_2ClCH) = 8.9\times10^{-10}\frac{m^2}{s}$$

（4）计算 THMs 的总的质量传递系数

$$K_L a_{(Cl_3CH)} = 4.075\times10^{-3}s^{-1}\left(\frac{9.6\times10^{-10}\frac{m^2}{s}}{2.07\times10^{-9}\frac{m^2}{s}}\right)^{0.6}\left[1+\frac{1}{0.143\times100}\right]^{-1}$$

$$= 2.402\times10^{-3}s^{-1}$$

$$K_L a_{(BrCl_2CH)} = 2.252\times10^{-3}s^{-1}$$

$$K_L a_{(Br_2ClCH)} = 1.88\times10^{-3}s^{-1}$$

（5）利用公式（5.61）计算最小气水比。由于 $CHCl_3$ 是目前含量最多的 THM，假设

$$C_e\ (CHCl_3) = 30\mu g/L$$

$$\left(\frac{\dot{V}}{Q}\right)_{min(CHCl_3)} = \frac{C_0 - C_e}{HC_e} = \frac{(120-30)\ \frac{\mu g}{L}}{0.143\times30\ \frac{\mu g}{L}} = 21$$

（6）计算空气流量

$$\dot{V} = \left(\frac{\dot{V}}{Q}\right)_{min}\times Q = 21\times0.2191\ \frac{m^3}{s} = 4.6\ \frac{m^3}{s}$$

（7）利用公式（5.63），计算每种 THM 的 Stanton 数 ϕ。

$$\phi_{CHCl_3} = \frac{2.402\times10^{-3}\frac{1}{s}\times3785m^3}{4.6\ \frac{m^3}{s}\times0.143} = 13.8$$

$$\phi_{BrCl_2CH} = 21.3$$

$$\phi_{Br_2ClCH} = 46.9$$

（8）利用公式（5.66）计算池子出水中 THM 浓度 C_e

$$C_{eCHCl_3} = 30\ \frac{\mu g}{L}$$

$$C_{eBrCl_2CH} = \frac{30\ \frac{\mu g}{L}}{1+21\times0.087\times\ (1-e^{-21.3})} = 10.6\ \frac{\mu g}{L}$$

$$C_{eBr_2ClCH} = \frac{10\ \frac{\mu g}{L}}{1+21\times0.033\times\ (1-e^{-46.9})} = 5.9\ \frac{\mu g}{L}$$

Jun　Bing

出水中总的 THM 浓度 $=30+10.6+5.9=46.5\ \frac{\mu g}{L}$

假设 $CHCl_3$ 的出水浓度为 30μg/L，对于吹脱所需的最小气水比的计算值有些偏小，此值应有少量增加才可满足 THM 的处理目标 50μg/L。

(9) 计算为达到处理目标所需的鼓风机的总功率

(a) 计算空气流量 G_{me}

$$G_{me}=4.6\ \frac{m^3}{s}\times 1.24\ \frac{kg}{m^3}=5.07\ \frac{kg}{s}$$

(b) 利用公式 (5.85) 计算曝气池进口处的空气压力 $P_{in.b}$

$$P_{in.b}=101325\ \frac{N}{m^2}+998.26\ \frac{kg}{m^3}\times 5m\times 9.81\ \frac{m}{s^2}=150290\ \frac{N}{m^2}$$

(c) 利用公式 (5.49) 计算鼓风机所需总功率 $P_{鼓风机}$

$$P_{鼓风机}=\left[\frac{5.07\ \frac{kg}{s}\times 286.7\ \frac{J}{kg\cdot K}293.15K}{100\ \frac{W}{kW}\times 0.283\times 0.30}\right]\times\left[\left(\frac{150290\ \frac{N}{m^2}}{101325\ \frac{N}{m^2}}\right)^{0.283}-1\right]\times\left(\frac{1W}{1\ \frac{J}{s}}\right)=592kW$$

出于比较的目的，假设一部分清水池可改造成为三池串联运行系统，总的停留时间为 1h。

(1) 如果总的停留时间为 1h，计算所需总体积

$$V_n=Q\tau_n=0.2191\ \frac{m^3}{s}\times 1h\times\frac{3600s}{1h}=789m^3$$

(2) 确定单池体积 V

$$V=\frac{V_n}{池子数量}=\frac{789m^3}{3}266m^3$$

假设单个池子均具有相同的池深，各级池子的质量传递系数不变。第三个池子之后的去除率可通过下列关系式进行确定。

(3) 利用公式 (5.72) 确定三级串联系统中的最小气水比。假设 $CHCl_3$ 的出水浓度为 30μg/L。

$$\left(\frac{\dot v}{Q}\right)_{min(CHCl_3)}=\left[\left(\frac{C_0}{C_e}\right)^{1/n}-1\right]\frac{1}{H}=\left[\left(\frac{120\ \frac{\mu g}{L}}{30\ \frac{\mu g}{L}}\right)^{1/3}-1\right]\frac{1}{0.143}=4.11$$

(4) 确定每座池子的气流速率

$$\dot V=\left(\frac{\dot v}{Q}\right)_{min(CHCl_3)}\times Q=4.11\times 0.2191\ \frac{m^3}{s}=0.901\ \frac{m^3}{s}$$

(5) 计算每种 THM 的 Stanton 数 ϕ

$$\phi_{Cl_3CH}=\frac{2.402\times 10^{-3}\ \frac{1}{s}\times 266m^3}{0.901\ \frac{m^3}{s}\times 0.143}=4.96$$

$$\phi_{BrCl_2CH}=7.64$$

$$\phi_{Br_2ClCH}=16.8$$

(6) 计算出水中 THM 的总浓度 C_3

$$C_{3Cl_3CH}=\frac{120\ \frac{\mu g}{L}}{[1+4.11\times 0.143\times\ (1-e^{-5.827})]^3}=30.2\ \frac{\mu g}{L}$$

$$C_{3BrCl_2CH}=12.0\ \frac{\mu g}{L}$$

Jun　Bing

$$C_{3Br_2ClCH} = 6.83\ \frac{\mu g}{L}$$

出水中总的 THM 浓度 $= 30.2 + 12.0 + 6.83 = 49.03\ \frac{\mu g}{L}$

三级串联系统的出水浓度满足总 THM 的处理目标 50 μg/L。

（7）确定三级串联曝气池鼓风机所需的功率

（a）求出空气的质量流量 G_{me}

$$G_{me} = 0.901\ \frac{m^3}{x} \times 1.24\ \frac{kg}{m^3} = 1.12\ \frac{kg}{s}$$

（b）计算曝气池的进口压力 P_{inb}

$$P_{inb} = 101325\ \frac{N}{m^2} + 998.26\ \frac{kg}{m^3} \times 5m \times 9.81\ \frac{m}{s^2} = 150290\ \frac{N}{m^2}$$

（c）计算鼓风机所需总功率 $P_{鼓风机}$

$$P_{鼓风机} = \left[\frac{1.12\ \frac{kg}{s} \times 286.7\ \frac{J}{(kg \cdot K)} \times 293.15K}{1000\ \frac{W}{kW} \times 0.283 \times 0.30}\right] \times \left[\left(\frac{150290\ \frac{N}{m^2}}{101325\ \frac{N}{m^2}}\right)^{0.283} - 1\right] \times \left(\frac{1W}{1\ \frac{J}{s}}\right)$$

$$= 131kW/池$$

停留时间为 1h 的三级串联曝气池系统所需的鼓风机总功率为 393kW。而单池的功率为 592 kW，超过三池串联系统功率的 34%。从运行的角度来看，三池串联系统比单池系统更为经济。但如果要确定哪种设计方案的总费用最低，则需要进行总体的经济分析。

例题 5.4　臭氧吸附计算示例

设置停留时间为 15min 的臭氧扩散系统向地表水提供 O_3，O_3 的投加量为 3.0mg/L。利用空气作为原料来生产 O_3，产率一般为 0.02mg O_3/mg O_2。水流量为 5000gal/min。系统的温度（水和空气）是 23℃，压力为 1atm。臭氧的相关参数见下表。曝气池施工方已提供了估算 $K_La_{O_2}$ 所需要的清水中 O_2 传递试验的相关资料，如下表所列。

假设水中臭氧 O_3 的衰变率可以忽略，确定排出气体中 O_3 浓度（y_e）和水中的 O_3 浓度（注：可结合式（5.60）的一级反应计算衰变率）。

O_3 的参数	
参　数	数　值
分子质量（mg/（m · mol））	48.0
亨利常数（一）	3.77
液体扩散度（m^2/s）	1.7×10^{-9}

曝气池施工方所提供的 O_2 在清水中的传递试验资料	
参　数	数　值
SOTR（kgO_2/d）	1500
空气体积流量（m^3/h）	1700
试验曝气池体积（m^3）	500
池深（m）	3

Jun　　Bing

解：（1）计算空气流量率 $\dot{V}$

$$\dot{V}=\frac{Q\cdot\text{投加量}}{\rho_a\cdot(\text{空气中 }O_3\text{ 所占\%})}=\frac{\left(5000\ \frac{\text{gal}}{\text{min}}\cdot\frac{1\text{min}}{60\text{s}}\cdot\frac{1000\text{L}}{264.17\text{gal}}\right)\cdot 3\ \frac{\text{mgO}_3}{\text{L}}}{1.19\ \frac{\text{kg 空气}}{\text{m}^3}\left[\left(0.02\ \frac{\text{mgO}_3}{\text{mgO}_2}\right)\left(0.21\ \frac{\text{mgO}_2}{\text{mg 空气}}\right)\right]\cdot\left(10^6\ \frac{\text{mg 空气}}{\text{kg 空气}}\right)}$$

$$=0.189\ \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

（2）确定曝气池体积 V

$$V=\tau\cdot Q=(15\text{min})\left(5000\ \frac{\text{gal}}{\text{min}}\times\frac{1\text{m}^3}{264.17\text{gal}}\right)=284\text{m}^3$$

（3）确定 O_2 的质量传递系数 $K_La_{O_2}$，详见前面例题中步骤 2A ~ 2E

$$K_La_{O_2}=K_La_{20}^{*}\ (1.024)^{T-20}=0.00408\ \frac{1}{\text{s}}\ (1.024)^{23-20}=0.00438\ \frac{1}{\text{s}}$$

（4）确定 O_2 与 O_3 的液体分散度，利用 Holmen 和 Liss（1984）公式计算 O_2 的液体分散度。

$$D_l\ (O_2)\ =10^{(3.15-831/296\text{K})}\times 1.0\times10^{-9}\frac{\text{m}^2}{\text{s}}=2.20\times10^{-9}\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

（5）确定 O_3 的总质量传递系数 $K_La_{O_3}$

$$K_La_{O_3}=K_La_{O_2}\left(\frac{D_{LO_3}}{D_{LO_2}}\right)^{0.6}\left[1+\frac{1}{H_i\ (100)}\right]^{-1}=0.00438\ \frac{1}{\text{s}}\left(\frac{1.7\times10^{-9}}{2.2\times10^{-9}}\right)^{0.6}\left[1+\frac{1}{3.77\ (100)}\right]^{-1}$$

$$=3.7\times10^{-3}\frac{1}{\text{s}}$$

（6）计算 y_e

$$y_e=\frac{y_0}{1+\left[\frac{1}{H\ (\dot{V}/Q)\ (1-e^{-\varphi})}\right]}=\frac{3\ \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{1+\left\{1/\left[3.77\left(\frac{0.189}{0.315}\right)\ (1-e^{[-0.0037(1/\text{s})284\text{m}^3]/[3.770\cdot189(\text{m}^3/\text{s})]})\right]\right\}}$$

$$=1.75\ \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

（7）假设 O_3 不参与反应，计算 C_e

$$C_e=\frac{\dot{V}}{Q}\ (y_0-y_e)\ =\left(\frac{0.189}{0.315}\right)\ (3-1.90)\ \frac{\text{mg}}{\text{L}}=0.66\ \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

5.4　表面曝气

表面曝气主要应用于 O_2 吸收和去除率低于 90% 情况下气体及其挥发性污染物的吹脱。表面曝气包括转刷曝气和涡轮曝气，如图 5.17 所示。转刷曝气装置是由一定数量的刷子连结在转动的鼓轮上组成的，鼓轮位于池中且处于半淹没状态。当鼓轮转动时，将水散布在周围的空气中，使水与空气达到充分的接触，从而有利于质量的传递。涡轮式曝气装置由位于池中且呈完全淹没状态的螺旋桨及其周围的汲取管组成。当淹没的螺旋桨转动时，将水从汲取管的外部经内部提升至空气，形成气 - 水接触区。这些类型的曝气系统已被广泛地应用于污水曝气中，与其相关的设计与运行方式已制成了相应的规范和标准（《城市污水处理厂设计》，WEF - ASCE，VO1. 1，1992）。

5.4.1　设计公式

Jun　　Bing

图 5.18 所示为单池表面曝气系统简图，利用表面曝气进行空气吹脱的模型的发展情况已在相关文献中有所描述（Matter-Miller，Gujer and Giger，1981；Roberts and Dändliker，1983；Roberts，Munz，and Dändliker，

1984；Roberts and Levy，1985；Munz and Roberts，1989）。此设计工艺的开发包括了下列假设：（1）池中的液体呈完全混合状态，（2）池中污染物的气相浓度为0，（3）工序流程运行稳定，（4）可应用亨利常数。将上述假设条件代入图5.18所示池子的总质量平衡方程式中，可得到下列关系式（Hokanson，1996）。

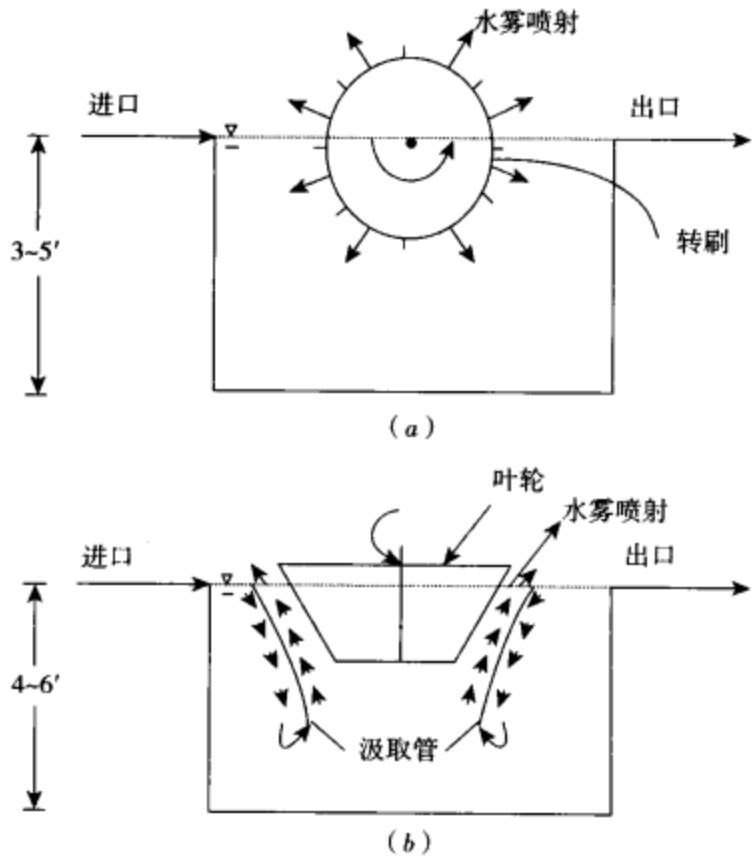


图5.17　表面曝气设备简图

（a）转刷式；（b）涡轮式

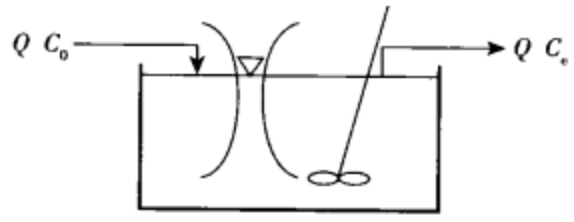


图5.18　用于单池设计公式推导的机械表面曝气池简图

$$QC_0 - QC_e - K_L a C_e V = 0 \tag{5.86}$$

解式（5.86）求 V 值，可得出为达到处理目标 C_e 而所需的单池最小体积：

$$V = \frac{Q\ (C_0 - C_e)}{K_L a C_e} \tag{5.87}$$

将公式（5.87）进行转换，用水力停留时间 τ 表示，其中 τ 等于 V/Q。代入式（5.87）中可得：

$$\tau = \frac{(C_0 - C_e)}{K_L a C_e} \tag{5.88}$$

如果对于已经运行的曝气池，要求出某种给定化合物的去除率，则求解公式（5.86）和（5.87）可得 C_e 值：

$$C_e = \frac{C_0}{1 + K_L a\left(\frac{V}{Q}\right)} = \frac{C_0}{1 + K_L a \tau} \tag{5.89}$$

此工艺流程可通过设置多个表面曝气系统串联运行的方式进行较大幅度的改造，从而使池子所需的总

体积减小。图 5.19 所示为表面曝气系统在多个池子中串联运行的简图。假设所有池子的尺寸相同，且单池系统中的假设条件在串联运行工况下同样适用，则根据质量守恒定律可得出 1 号池子的计算公式：

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + K_L a\left(\frac{V}{Q}\right)} \tag{5.90}$$

式中　C_1——1 号池子的出水浓度。

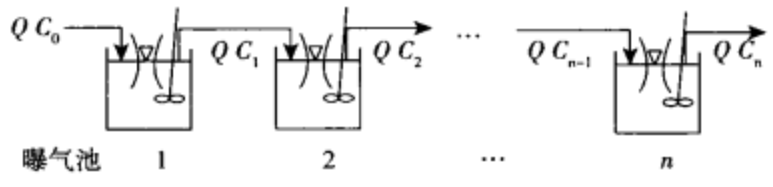


图 5.19　多池串联表面曝气系统简图

同理可得 2 号池子的计算公式如下：

$$C_2 = \frac{C_1}{1 + K_L a\left(\frac{V}{Q}\right)} = \frac{C_0}{\left[1 + K_L a\left(\frac{V}{Q}\right)\right]^2} \tag{5.91}$$

式中　C_2——2 号池子的出水浓度。

以此类推，根据质量守恒定律，可得出 n 号池子的计算公式如下：

$$C_n = \frac{C_{n-1}}{1 + K_L a\left(\frac{V}{Q}\right)} = \frac{C_0}{\left[1 + K_L a\left(\frac{V}{Q}\right)\right]^n} \tag{5.92}$$

式中　C_n——n 号池子的出水浓度；

C_{n-1}——$n-1$ 号池子的出水浓度。

公式（5.92）是求解由多池串联组成的表面曝气系统出水浓度的总公式。求解公式（5.92），可得出每个单池的体积为：

$$V = \frac{Q}{K_L a}\left[\left(\frac{C_0}{C_n}\right)^{1/n} - 1\right] \tag{5.93}$$

式（5.93）中的 V 替换成 τQ，可得出每个池子的水力停留时间为：

$$\tau = \frac{1}{K_L a}\left[\left(\frac{C_0}{C_n}\right)^{1/n} - 1\right] \tag{5.94}$$

将公式（5.93）的两边同时乘以 n 可得出池子的总体积 V_n：

$$V_n = V \times n = \frac{nQ}{K_L a}\left[\left(\frac{C_0}{C_n}\right)^{1/n} - 1\right] \tag{5.95}$$

同样地，将公式（5.94）的两边同时乘以 n 可得出池子的总停留时间：

$$\tau_n = \tau \times n = \frac{n}{K_L a}\left[\left(\frac{C_0}{C_n}\right)^{1/n} - 1\right] \tag{5.96}$$

由于 V、V_n、τ 和 τ_n 的数值并不是各自独立的，所以在根据上述公式计算其中的一个变量时，应同时考虑到确定其他三个参数。计算时流量 Q 和池子的数目已确定。

可以利用公式（5.78）计算表面曝气的 $K_L a$ 值。分散度指数 m 建议使用 0.5，k_g/k_l 的比值建议使用 40（Munz and Roberts，1989）。根据下述公式可估算 O_2 的总转递系数（Roberts and Dandliker，1983）：

$$K_L a_{O_2} = 2.9 \times 10^{-5}\left(\frac{P}{V}\right)^{0.95} \tag{5.97}$$

式中　P/V——曝气池单位体积输入的功率（W/m^3）。

Jun　Bing

公式（5.79）适用于 P/V 值介于 10～200W/m³ 之间的情况，且假设反应器内呈完全混合状态。根据 Hayduk 和 Laudie（1974）关系式可计算 O_2 的液体分散度。

表面曝气所需的总功率根据为曝气器所提供的功率来进行估算。下列公式可用于计算所需的功率：

$$P_{表面} = \left(\frac{P}{V}\right)\frac{V \times n_{池子}}{1000 Eff_s} \tag{5.98}$$

式中　Eff_s——表面曝气器的发动机效率。

例题 5.5　表面曝气计算举例

将现有清水池改造成含有表面曝气系统的构筑物。经此构筑物处理后，总的三卤甲烷浓度可从 160μg/L 降至低于 50μg/L 的水平。清水池的总容积为 3785m³（1Mgal）（深度 =5.0m，长度 =30m，宽度 =25m）。水厂的平均流量为 0.219m³/s（5mgd），水温为 20℃。下表列出了进水浓度（C_0），分子质量（MW），亨利常数（H）和标准沸点下 THMs 的摩尔体积（V_b）。

假设清水池可改造成为单池串联运行系统，总停留时间为 1h。确定曝气池单位体积内的输入功率和总的输入功率。假设鼓风机的效率为 30%。

THM 的理化参数

化合物	C_0（μg/L）	MW（g/mol）	H（-）	V_b^*（cm³/mol）
氯仿（$CHCl_3$）	120.0	119.38	0.143	81.0
溴代二氯甲烷（$BrCl_2CH$）	30.0	163.82	0.087	94.5
二溴一氯甲烷（Br_2ClCH）	10.0	208.27	0.033	102.0

根据 LeBas 方法确定。

解：（1）首先假设单位体积内的输入功率为 15W/m³，确定每种 THM 的总质量转递系数，

$$T_{水} = 20℃ = 293°K \quad \mu_{水} = 1.02cp$$

（a）利用 Holmen 和 Liss 关系式（1984）计算 O_2 的液体分散度

$$D_1\ (O_2) = 10^{(3.15-831/293°K)} \times \left(1.0 \times 10^{-9}\frac{m^2}{s}\right) = 2.06 \times 10^{-9}\frac{m^2}{s}$$

（b）利用 Hayduk 和 Laudie 关系式（1974）计算各种 THM 的液体分散度

$$D_1\ (CHCl_3) = \frac{13.26 \times 10^{-5}}{(1.02cp)^{1.14}\ (87.0)^{0.589}} = 9.34 \times 10^{-6}\frac{cm^2}{s} = 9.34 \times 10^{-10}\frac{m^2}{s}$$

$$D_1\ (BrCl_2CH) = 8.9 \times 10^{-10}\frac{m^2}{s}$$

$$D_1\ (Br_2ClCH) = 8.52 \times 10^{-10}\frac{m^2}{s}$$

（c）利用公式（5.97）计算 K_La（O_2）值

$$K_La\ (O_2) = 2.9 \times 10^{-5} \times \left(\frac{P}{V}\right)^{0.95} = 2.9 \times 10^{-5} \times \left(15\frac{W}{m^3}\right)^{0.95} = 3.8 \times 10^{-4}s^{-1}$$

（d）利用公式（5.96）计算各种 THM 的 K_La

$$K_La\ (CHCl_3) = 3.8 \times 10^{-4}s^{-1}\left(\frac{9.34 \times 10^{-10}\frac{m^2}{s}}{2.06 \times 10^{-9}\frac{m^2}{s}}\right)^{0.6}\left[1 + \frac{1}{(0.143)(40)}\right]^{-1}$$

$$= 2.06 \times 10^{-4}s^{-1}$$

$$K_La\ (BrCl_2CH) = 1.78 \times 10^{-4}s^{-1}$$

$$K_La\ (Br_2ClCH) = 1.27 \times 10^{-4}s^{-1}$$

（2）利用公式（5.90）计算表面曝气的去除率

Jun　Bing

清水池体积 = 1mgd = 3786m³

平均流量 = 5mgd = 0.2191m³/s

$$C_e\ (CHCl_3) = \frac{120\mu g/L}{1 + (2.06\times10^{-4}s^{-1})\left(\frac{3786m^3}{0.2191m^3/s}\right)} = 26.3\ \frac{\mu g}{L}$$

$$C_e\ (BrCl_2CH) = 7.4\ \frac{\mu g}{L}$$

$$C_e\ (Br_2ClCH) = 3.1\ \frac{\mu g}{L}$$

$$出水中\ THM\ 的总浓度 = 26.3\ \frac{\mu g}{L} + 7.4\ \frac{\mu g}{L} + 3.1\ \frac{\mu g}{L} = 36.8\ \frac{\mu g}{L}$$

当 P/V 值为 15 W/m³ 时，THM 的排出浓度略低于处理目标值 50μg/L。可采用稍微小一些的 P/V 值重复上述计算，但是结果相对较保守。

（3）利用公式（5.98）计算 1 号池子所需的总功率

$$P = \left(15\ \frac{W}{m^3}\right)\left(\frac{3786m^3}{0.50}\right)\left(\frac{kW}{1000W}\right) = 114kW$$

（4）假设总的停留时间为 45min，利用公式（5.98）计算三池串联系统所需的 P/V 值假设 P/V = 15 W/m³，则：

$$C_e\ (CHCl_3) = \frac{120\mu g/L}{\left[1 + (2.06\times10^{-4}\ (15min))\left(\frac{60s}{min}\right)\right]^3} = 72.0\ \frac{\mu g}{L}$$

为达到指定的处理目标，串联系统的 C_e 值应等于单池运行的 C_e 值，故 P/V 值应予以提高。假设 P/V = 60 W/m³，重新计算 O_2 和 THMs 的 K_La 值及 C_e 值。

$$K_La\ (O_2) = 1.42\times10^{-3}s^{-1} \quad K_La\ (CHCl_3) = 7.64\times10^{-4}s^{-1}$$

$$C_e\ (CHCl_3) = 25.0\ \frac{\mu g}{L}$$

$$K_La\ (BrCl_2CH) = 6.67\times10^{-4}s^{-1} \quad C_e\ (BrCl_2CH) = 7.3\ \frac{\mu g}{L}$$

$$K_La\ (Br_2ClOH) = 4.76\times10^{-4}s^{-1} \quad C_e\ (Br_2ClCH) = 3.4\ \frac{\mu g}{L}$$

$$出水中\ THM\ 的总浓度 = 25.0\ \frac{\mu g}{L} + 7.3\ \frac{\mu g}{L} + 3.4\ \frac{\mu g}{L} = 35.7\ \frac{\mu g}{L}$$

根据计算发现，P/V = 60W/m³ 时，完全可以达到预期的处理目标。

（5）利用公式（5.98）计算三池串联运行系统所需的总功率

$$\{三池串联系统总体积\} = \left(5\times10^6\ \frac{gal}{d}\right)\left(\frac{1d}{1440min}\right)(45min)\left(\frac{ft^3}{7.48gal}\right)\left(\frac{0.3048m}{ft}\right)^3$$

$$= 592m^3$$

$$\{三池串联系统所需的总功率\} = \left(60\ \frac{W}{m^3}\right)\left(\frac{592m^3}{0.5}\right)\left(\frac{1kW}{1000W}\right) = 71kW$$

对一小部分清水池进行改造使其成为三池串联运行系统，对比于整个清水池进行曝气的方式，可节省大约 50% 的能耗。

5.5　喷淋曝气

喷淋曝气在水处理中已应用多年，主要用于地下水除铁除锰和空气吹脱去除气体（如 CO_2，H_2S）以及挥发性有机化合物（VOCs）等方面。利用曝气对铁离子进行有效的氧化，在曝气之后至少需要 1 个小时的停留时间。利用曝气对锰进行氧化的速度很慢，且 pH 值低于 9.5 时不再有效。除锰通常需要

Jun　Bing

强氧化剂。CO_2 和 H_2S 的去除率介于 50% ~90% 之间，这取决于水的 pH 值。第 12 章详细地讨论了金属化学与氧化。选择合适的亨利常数，挥发性有机物的去除率可达 90%。

喷淋曝气系统由一系列管网和固定于上面的喷嘴组成。管网可置于塔内，一般称为喷射塔（或喷水池）。将水从贮水池的原水表面喷出，耐压喷嘴将小液滴分散至周围的空气中，形成了很大的气—水接触面，从而利于质量传递。水处理中最常用的两种喷嘴为中空锥状喷嘴和实锥形喷嘴。实锥形喷嘴释放出均匀的雾状液滴；中空锥状喷嘴释放出环形雾状液滴，多数液滴集中在圆周外。中空锥状喷嘴通常优于实锥形喷嘴，因为前者能产生更小的液滴，虽然所需压降较大，但可提供更利于质量传递的条件，气水接触面积更大。中空锥状喷嘴产生的液滴直径约为 5mm，且趋向于活塞流流态。为避免堵塞，建议在喷射管里装设多层同轴过滤器。

喷水池型喷射器由于其对现有水处理系统的适应性极强，因而已广泛应用于水处理中。此类曝气器的设计方法与应用如下所述。关于喷射塔曝气系统的设计方法与应用在其他文献中有具体介绍（J. M Montgomery，Inc，第一版，1985）。

5.5.1　设计公式

图 5.20 所示为单独喷水池型喷淋曝气器的简图。通过水滴暴露在空气过程中的质量平衡，可得到估算挥发性污染物去除率的设计公式。如果假设所有的水滴尺寸相同且在空气中的暴露时间相同，则可得出下列质量平衡关系式：

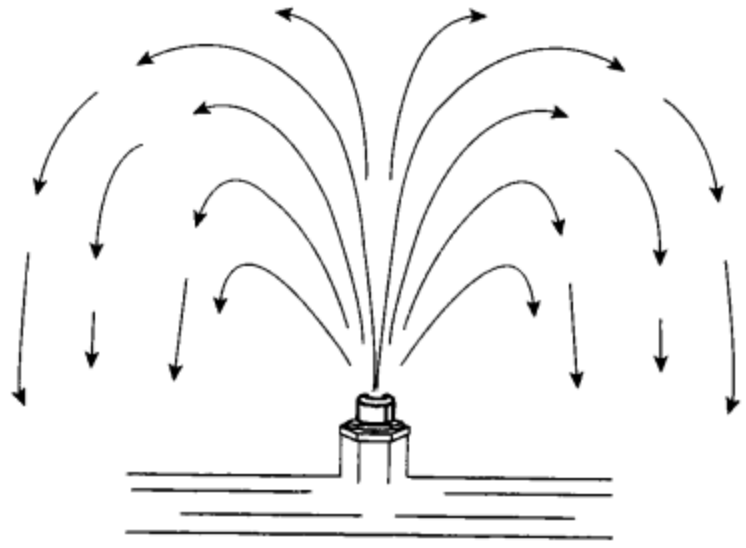


图 5.20　单个喷水器曝气简图

$$\left|\text{单位时间内水滴中损失的质量} = \text{单位时间内穿过水滴气-液界面的质量}\right| \tag{5.99}$$

$$V_d \frac{dC}{dt} = K_L a \left[C\ (t) - C_s\ (t) \right] V_d \tag{5.100}$$

式中　V_d 等于液滴的体积（L^3）。在喷淋曝气法中，假设户外的气相污染物浓度为 0，则 C_s 同样假定为 0，因为 C_s 与污染物气相浓度呈平衡状态。整理公式（5.100）并在液滴暴露时间内积分，可得下列关于水滴经与空气接触后所含污染物浓度的计算公式：

$$C_e = C_0 e^{-K_L at} \tag{5.101}$$

式中　C_0——暴露于空气前的水滴中最初污染物液相浓度（mol/L^3）；

t——空气和水滴的接触时间，取决于水滴离开水面的速度和运动轨迹。t 可通过下式估算：

$$t = \frac{2v_d \sin\alpha}{g} \tag{5.102}$$

式中　α——与水平方向所成的喷射角度（度）；

g——重力加速度（L/t^2）；

Jun　Bing

v_d——水滴离开喷嘴时的速度（L/T）。

$$v_d = C_d \sqrt{2gh} \tag{5.103}$$

式中　C_v——喷嘴的速度系数；

h——喷嘴的总水头（L）。

C_v 在 0.4 ~ 0.95 之间变化，具体数值可通过喷嘴制造厂商获得。经过给定喷嘴的流量 Q 可根据下式计算：

$$Q = C_d A \sqrt{2gh} \tag{5.104}$$

式中　A——喷嘴开口面积（L^2）；

C_d——喷嘴的喷射系数（无量纲）。

总的质量传递系数 K_L 可利用下列关系式求得（Higbie，1935；Jury，1967）：

$$\frac{2D_l t^{1/2}}{d_p} < 0.22 \text{ 时} \qquad K_L = 2\left(\frac{D_l}{\pi t}\right)^{1/2} \tag{5.105}$$

$$\frac{2D_l t^{1/2}}{d_p} > 0.22 \text{ 时} \qquad K_L = \frac{10D_l}{d_p} \tag{5.106}$$

式中　d_p——水滴的平均沙得直径（SMD）（SMD 通过总喷淋体积除以总表面积得到）；

D_l——污染物的液体扩散率（cm^2/s）；

t——水滴与空气的接触时间（s）。

进行质量传递的水滴界面面积可根据下列公式求出：

$$a = \frac{6}{d_p} \tag{5.107}$$

例题 5.6　喷嘴曝气计算示例

井水在 pH 为 6.2 的情况下，所含的总硫化物为 1.0mg/L。泵从井中的抽水量为 0.0631m^3/s（1000gal/min），泵的扬程为 28m（40psi）。试确定所需的喷嘴数目和预期的 H_2S 去除率。假设水样有足够的缓冲能力，可使曝气过程中水的 pH 值保持在 6.2。下列数据由喷嘴制造厂商提供：$SMD = 0.10cm$，$\alpha = 90℃$，$C_v = 0.45$，$C_d = 0.1$，喷嘴直径 = 1.25cm。

（1）确定所需喷嘴数目

$$A_{\text{喷嘴}} = \frac{\pi}{4}\left(\frac{1.25\text{cm}}{100\ \frac{\text{cm}}{\text{m}}}\right)^2 = 1.23 \times 10^{-4}\text{m}^2$$

可利用公式（5.104）计算经过一个喷嘴的流量 $Q_{\text{喷嘴}}$

$$Q_{\text{喷嘴}} = C_d A_{\text{喷嘴}} \sqrt{2gh} = 0.25\ (1.23 \times 10^{-4}\text{m}^2) \sqrt{2\left(9.81\ \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right)\ (28\text{m})} = 7.21 \times 10^{-4}\ \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

喷嘴的数目可通过总流量除以单个喷嘴流量求得：

$$\{\text{喷嘴的数目}\} = \frac{Q}{Q_{\text{喷嘴}}} = \frac{0.0631\ \frac{\text{m}^3}{\text{s}}}{7.21 \times 10^{-4}\frac{\text{m}^3}{\text{s}}} = 88$$

（2）确定 H_2S 的去除效率。利用公式（5.103）计算水滴离开喷嘴时的速度

$$v_d = C_v \sqrt{2gh} = 0.45 \sqrt{2\left(9.81\ \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right)\ (28\text{m})} = 10.6\ \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

利用公式（5.102）计算水滴与空气的接触时间

$$t = \frac{2v_d \sin\alpha}{g} = \frac{2\left(10.6\ \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)\sin 90°}{9.81\ \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} = 2.16\text{s}$$

利用公式（5.105）计算总的液相质量传递系数

Jun　Bing

$$\frac{2D_1t^{1/2}}{d_p}=\frac{2\left(1.6\times10^{-5}\frac{cm^2}{s}\right)(2.14s)^{1/2}}{0.10cm}=4.68\times10^{-4}$$

$$4.68\times10^{-4}\ll0.22$$

$$K_L=2\left(\frac{D_1}{\pi t}\right)^{1/2}=2\left(\frac{1.5\times10^{-5}\frac{cm^2}{s}}{\pi(2.14s)}\right)^{1/2}=0.0031\frac{cm}{s}$$

根据公式（5.107）计算进行质量传递的界面面积

$$a=\frac{6}{d_p}=\frac{6}{0.1cm}=60cm^{-1}$$

计算：K_La：$K_La=\left(0.0031\frac{cm}{s}\right)(60cm^{-1})=0.19s^{-1}$

H_2S 与水相互反应形成 HS^{-1} 和 S^{2-}，如下列化学方程式所示：

$$H_2S+H_2O\rightleftharpoons H_3O^++HS^- \qquad K_1=1.0\times10^{-6.99}\frac{mol}{L}\ (25℃)$$

$$HS^-+H_2O\rightleftharpoons H_3O^++S^{2-} \qquad K_2=1.0\times10^{-18.2}\frac{mol}{L}\ (25℃)$$

在气相一侧，硫的存在形式只有 H_2S 一种；在液相一侧，硫有两种存在形式，即 H_2S 和 HS^{-1}。所以，下列的一般表达式适用于液相一侧。

$$C_s=C_{H_2S}+C_{HS^-}$$

式中　C_s——液相中的总硫浓度（mol/L^3），其值等于 C_{H_2S} 与 C_{HS^-} 之和。C_{H_2S} 可以通过电离分数 α_0 与 C_s 进行联系。α_0 的定义式如下：

$$\alpha_0=C_{H_2S}/C_s=\left(1+\frac{K_{a1}}{[H^+]}+\frac{K_{a1}K_{a_2}}{[H^+]^2}\right)^{-1}$$

如果公式（5.104）根据总硫改写，且假设条件不变，出水中 H_2S 的液相浓度计算公式可写成：

$$C_{Se}=C_{S0}e^{(-\alpha_0K_La_{H_2S}t)}$$

式中　C_{Se}——经喷淋曝气后，出水中总硫的液相浓度；

C_{S0}——进水中总硫的液相浓度；

$K_La_{H_2S}$——H_2S 的质量传递系数。

一级电离常数 α_0 可按下式计算：

$$\alpha_0=C_{H_2S}/C_s=\left(1+\frac{10^{-6.99}}{[10^{-6.2}]}+\frac{10^{-6.99}10^{-18.2}}{[10^{-6.2}]^2}\right)^{-1}=0.860$$

进水中 H_2S 浓度为 1.0mg/L，则最初的总硫浓度为：

$$C_{S0}=\frac{C_{(H_2S)0}}{\alpha_0}=\frac{1.0\frac{mg}{L}}{0.860}=1.16\frac{mg}{L}$$

经吹脱后，出水中总硫的液相浓度可按下式计算：

$$C_{Se}=1.16\frac{mg}{L}e^{(-0.860\times0.19s^{-1}\times2.14s)}=0.818\frac{mg}{L}$$

出水中液相 H_2S 浓度为：

$$C_{e,H_2S}=\alpha_0\times C_{se}=(0.860)\times\left(0.818\frac{mg}{L}\right)=0.703\frac{mg}{L}$$

由于吹脱作用而引起的 H_2S 去除率按下式计算：

$$H_2S\text{ 去除率}=\frac{1.0\frac{mg}{L}-0.703\frac{mg}{L}}{0.10\frac{mg}{L}}\times100=29.7\%$$

Jun　Bing

第6章

混凝和絮凝

Raymond D. Letterman, Ph. D., P. E.
Professor, Department of Civil and Environmental Engineering, Syracuse University, Syracuse, New York

Appiah Amirtharajah, Ph. D., P. E.
Professor, School of Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia

Charles R. O'Melia, Ph. D., P. E.
Abel Wolman Professor, Department of Geography and Environmental Engineering, The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland

混凝是增加悬浮液中细小颗粒的接触机会并使其易于附着在颗粒表面（比如滤床中的滤料颗粒）的过程。混凝也可用于吸附或沉淀工艺去除某些溶解性物质。混凝过程主要是促进颗粒间相互作用以便形成更大的絮体，是常规水处理系统中的基本组成部分。常规水处理系统主要包括混凝、沉淀、过滤、消毒四个部分，用于净化水体、去除和灭活水中微生物类污染物，例如病毒、细菌、致病原生动物的孢囊和卵囊。尽管混凝对于微生物污染物质的去除很重要，但是，去除天然有机物（NOM）以减少消毒副产物形成这一新课题备受人们的关注。

铝盐和铁盐一直用于去除由 NOM 造成的色度。这些有机物存在于所有的地表水体及许多地下水体中，它们可能来自土壤或湿地扩散的沉积物，也可能是细菌和浮游生物的释放物。天然有机物吸附在颗粒表面，并在地表水中充当颗粒稳定剂的角色，并可能与有毒金属以及合成有机化学物（SOCs）相关。当氯气或其他化学消毒剂用于消毒或氧化时，天然有机物被氧化为对人体健康有影响的消毒副产物的前驱物质。由于这些原因，混凝工艺去除 NOM 引起了人们的高度重视。美国环保局（USEPA's）1 阶段消毒副产物规则要求在常规水处理系统中通过强化混凝法去除 NOM。

自 1880 年以来，混凝是美国水厂快速过滤前处理工艺的重要组成部分。开始，铝盐和三价铁盐一直被用作混凝剂，而且铝盐应用最广泛。在 20 世纪 30 年代，Baylis 开始使用活化硅酸作为助凝剂，活化硅酸通过现场制备，是一种阴离子聚合物或者是小的带负电胶体。合成有机聚合物从 20 世纪 60 年代引入水处理中，特别是阳离子聚合物得到广泛使用。有机淀粉早于合成化合物用于水处理，聚合物有助于改善预处理和过滤工艺，其中包括多层滤料过滤和深床过滤、均匀滤料快速过滤、直接过滤（包括快速搅拌，絮凝和过滤，省去沉淀）以及在线过滤（只有快速搅拌和过滤）。

Jun Bing

混凝也用于改善膜微滤系统的性能（Wiesner et al.，1989）以及作为颗粒活性炭（GAC）接触床的预处理工艺（Nowack and Cannon，1996），以延长使用寿命。新化学药剂的开发以及浊度去除标准的提高，促使混凝工艺在设计和操作方面发生相当大的变化，并且将来也会不断改变。

Cleasby 等人（1989）对生产高质量滤后水的快速过滤水厂进行评价时认为，在过滤之前的化学预处理比改进水厂具体设备更有效，他们的报告建议水厂使用明确的混凝控制策略，该策略需要考虑原水水质的变化。毫无疑问，快速过滤必须与混凝剂紧密结合，该系统只有混凝剂使用恰当时才能正常运转。

6.1　定义

混凝是一个复杂的工艺，它包括许多反应和质量传递过程。用于水处理过程中的混凝工艺实质上是三个独立与连续的过程：混凝剂形成、颗粒脱稳、颗粒间碰撞。混凝剂形成、颗粒脱稳以及混凝剂与 NOM 的相互作用在快速混合阶段药剂分散后迅速发生。在快速混合阶段，颗粒相互碰撞促进絮体（矾花）初步形成，但是絮体主要形成于絮凝阶段。例如，采用 14 水硫酸铝作为混凝剂，可以形成一系列的化学物种，这些都是铝盐的水解产物，正是这些水解产物产生混凝。这些水解产物生成于铝盐与水混合过程或者混合之后。混凝剂有时在快速混合之前就已形成（或部分形成），例如：活性硅酸，合成有机聚合物以及最近引进的预水解金属盐（如聚合氯化铝 PACl 和聚合氯化铁 PICl）。

“混凝”这个术语一直没有规范化的定义。但是，在多数水处理文献中，混凝是指所有能导致处理水中颗粒凝聚的反应和机理，包括混凝剂形成（这里指可用的混凝剂产物）、颗粒脱稳、颗粒间碰撞。引起颗粒间接触碰撞的物理过程称作絮凝。

混凝和絮凝的这些定义是基于早期研究者（例如：Camp，1955）使用过的术语。但是，在胶体科学中，LaMer（1964）认为颗粒的脱稳仅仅是化学作用，并且用混凝和絮凝这两个名词来区分物理、化学作用间的差异。LaMer 将颗粒在简单盐氯化钠作用下的脱稳定义为“混凝”，而颗粒在大分子有机聚合物吸附作用下的脱稳以及随后形成的颗粒—聚合物—颗粒之间的架桥作用称为“絮凝”。

水处理文献中有人对“混凝剂”和“絮凝剂”这两个术语之间的差异作了区分。认为混凝剂是一种化学药剂，用于悬浮颗粒脱稳，主要投加在快速混合工艺中。在大多数情况下，絮凝剂用于混凝剂之后；投加絮凝剂的目的是促进絮体形成，增加絮体结构强度，有时也称之为“助凝剂”。絮凝剂通常用于增加过滤性能（本书中也称之为助滤剂）和改善污泥脱水效果。混凝剂有时也称为絮凝剂，反之亦然，这些都取决于以何种方式在何地使用并以何种剂量投加。本章混凝剂和絮凝剂两者之间没有区别，都指混凝剂。

6.1.1　混凝剂和废物处理

用于水处理设备中的混凝剂种类和投加量对工艺产生的剩余物种类与数量有着显著的影响。剩余污泥量（即重量和体积）影响着处理成本和水厂的环境效益。因为在大多数水处理设备中，混凝过程产生大量污泥，这些污泥的处理、处置过程及其成本在混凝剂的选择与使用过程中必须加以考虑。强化混凝的使用就是一个重要的实例，因为较高混凝剂量产生的污泥更难脱水，水厂废物的处理和处置将在第 16 章中阐述。

6.2　污染物

6.2.1　天然有机物（NOM）

腐殖质是给水中 NOM 的主要组成部分。它们主要来自土壤，也通过化学和生物过程产生于天然水

体和沉积物，比如植物的分解。腐殖质是低或中等分子量的阴离子聚合电解质。它们的电荷主要由羧基和酚基基团产生，它们都含有芳烃与脂肪质的成分，而且都具有表面活性；并且非常稳定，可以呆上几个世纪甚至更长时间。腐殖质可以采用从水中或土壤中提取的方法确定。一般来说，它们可以分为高溶解性富里酸（FA）和低溶解性腐殖酸（HA）。然而在大多数水体中是以富里酸为主。

水中天然有机物的浓度一般通过有机碳的含量表示。能够通过 0.45μm 孔径膜过滤的有机碳称为溶解性有机碳（DOC），不能通过的称为颗粒有机碳（POC）。总有机碳（TOC）是 DOC 和 POC 之和。大多数地下水的 TOC 含量低于 2mgC/L，而湖水的 DOC 含量处于 2mgC/L（甚或更少（寡/贫营养湖））－10mgC/L（富营养湖）之间（Thurman，1985）。高地上的小溪流 DOC 含量降至 1～3mgC/L。主河流 DOC 含量为 2～10mgC/L。最高 DOC 含量（10～60mgC/L）在湿地（如沼泽地）中出现。高地湖泊 DOC 浓度与靠近湿地的流域面积百分数有着直接的联系（Driscoll et al.，1994）。美国地表水处理厂原水 TOC 的均值约为 4mgC/L（Krasner，1996）。

6.2.1.1　消毒副产物

由消毒药剂（比如氯）产生的消毒副产物的量与水中有机碳含量成正比。文献中已有许多关于有机碳与消毒副产物浓度间数值关系的报道。例如，Chapra，Canale，Amy（1997）采用地下水、农业排水与地表水（江河，湖泊，水库）得出的数据表明：TOC 与三卤甲烷生成潜能（THMFP）之间具有高度相关关系：

$$\mathrm{THMFP} = 43.78\mathrm{TOC}^{1.248} \tag{6.1}$$

式中，THMFP 的单位是 μg/L，TOC 的单位是 mgC/L。由 Chapra 等收集的数据与频繁出现的现象一致，即与低 TOC 含量的水体比，高 TOC 含量水体（含有较高数量的腐殖酸）中，单位数量的 TOC 能产生更多的 THMs（三卤甲烷）。对于低 TOC 含量的水体，产生量是 20～50μg THMFP/mgC，而高 TOC 含量的水体则是 50～100μgTHMFP/mgC。消毒副产物的形成将在 12 章中再详细阐述。

6.2.1.2　单位紫外吸光率（SUVA）

具有芳烃结构或共扼双键结构的有机化合物能在紫外光波长范围内吸收光。NOM 分子量较高的部分（这一部分易于由混凝工艺去除，但会产生更多的消毒副产物）吸收紫外光，因而紫外光吸光率（尤其是波长为 254nm 时）也可以简单地间接检测 DOC 含量。紫外吸光率与 DOC 浓度的比值（也称作单位紫外吸光率或 SUVA）可以用作水体中 NOM 分子量分布的指标，在 254nm 波长的吸光率可用光程（m）的倒数除以 DOC 浓度 mgC/L 来表达，因而 SUVA 的单位是 $L/(mgC \cdot m^{-1})$。对于低浓度腐殖酸水体（一般说来是低浓度 DOC 水体），其 SUVAs 值小于 $2L/(mgC \cdot m^{-1})$，而高浓度腐殖酸水体的 SUVAs 值介于 3～5$L/(mgC \cdot m^{-1})$ 之间。高 SUVA 值意味着水中 DOC 易于受混凝剂量控制，可以获得相对较高的 DOC 去除率（50%～80%）。当 SUVA 值 $< 3L/(mgC \cdot m^{-1})$，混凝剂量对 DOC 的影响可以忽略，而且 DOC 的去除率可能相对较低（20%～50%）（Edzwald，Benschoten，1990）。

6.2.1.3　美国环境保护局（USEPA）对强化混凝的要求

1998 年 USEPA 1 阶段消毒副产物规则（DBPA）要求采用“强化混凝”去除 NOM 以限制所有消毒副产物 DBPs 形成，应用在常规水处理设备处理地表水或受地表水影响的地下水。水厂 TOC 的去除率受原水 TOC 含量和碱度的影响，强化混凝将 TOC 的去除要求与原水碱度联系起来，避免投加高剂量水解金属盐（HMS）将 pH 控制在 5～6 之间，在这个范围，水解金属盐混凝剂效率最高。众所周知，当原水 TOC 浓度相对较高时，通常可获得较高的 TOC 去除率，易于被 HMS 混凝剂去除的 NOM 比例也更大。表 6.1 给出 DBPR 要求的 TOC 的去除百分率。

表 6.1 的应用可用以下的例子来说明。某水厂原水 TOC 为 3.5mgC/L，碱度 85mg/L（以 $CaCO_3$ 计），根据表 6.1，要求 TOC 去除率为 25.0%，通过下面的关系式计算：2.6 = 3.5 ×（1 − 0.25），得知加氯消毒之前 TOC 含量必须小于 2.6mgC/L。

法规制定者在用公式表示强化混凝要求时，他们关心的是，处理水中带有不需去除的高含量 NOM

Jun　Bing

而造成絮凝剂使用成本可能过多。对于这些水厂，表6.1的要求是不可行的。规则允许他们进行烧杯试验以确定一个合理的、可供选择的TOC去除要求（White et al，1997）。

不同的TOC去除要求根据烧杯试验的结果确定，每年至少四次。在这些试验中，铝盐或铁盐混凝剂以10mg/L的量增加，直到pH降至目标值，该目标值随原水碱度变化。当碱度在0～60、60～120、120～240、240mg/L（以$CaCO_3$计）以上时，pH目标值分别为5.5、6.3、7.0、7.5。当烧杯试验结束后，绘出残余TOC浓度与混凝剂投加量（用mg混凝剂/L计）曲线，在曲线上找到一个“下降后又回升的最低点”，或称为PODR，该点即为可供选择的TOC百分数。PODR即混凝剂量，在该剂量下，TOC—混凝剂量曲线的斜率从大于0.3mgC/10mg混凝剂量变化到小于0.3mgC/10mg混凝剂量。如果曲线没有出现PODR，则认为该水质不必进行强化混凝，主管部门可以允许一个放弃强化混凝要求的系统。烧杯试验过程的细节在美国环境保护局USEPA关于强化混凝和强化沉淀软化指导手册中给出。（USEPA，1999）。

1998年1阶段消毒副产物规则要求通过强化混凝去除总有机碳的百分率　　**表6.1**

原水总有机碳浓度（mg C/L）	原水碱度（mg/L，以$CaCO_3$计）		
	0～60	>60～120	>120
>2.0～4.0	35	25	15
>4.0～8.0	45	35	25
>8.0	50	40	30

1阶段DBPR为强化混凝与处理条件提供了不同的执行标准，6项标准如下：

（1）源水TOC含量低于2.0mgC/L。

（2）处理后水中TOC含量低于2.0mgC/L。

（3）源水TOC低于4.0mgC/L，碱度高于60mg/L（以$CaCO_3$计），处理后系统的TTHM低于40μg/L，HAA5低于30μg/L。

（4）系统TTHM低于40μg/L，HAA5（haloacetic acids）低于30μg/L，只采用氯气消毒且能维持配水系统的余氯。

（5）处理前源水中的SUVA小于或等于2.0L/(mg·m^{-1})。

（6）处理后水的SUVA值小于或等于2.0L/(mg·m^{-1})。

为确保系统满足标准1，2，5，6，需每月检测1次，并按季度计算运行的年平均值。而标准3，4是基于每月TOC和碱度的检测，以及每季度TTHMS和HAA5的检测，并按季度计算运行的年平均值。

6.2.2　颗粒

天然水体中的颗粒在来源、浓度、尺寸以及表面化学特性方面差别很大。有些颗粒来自土壤或空气（例如黏土、风化产物、泥沙、致病微生物、石棉纤维、陆地上的碎石和排放的废物成分），有些颗粒产生于水源内部的化学与生物过程（比如藻类，碳酸钙、氢氧化铁及二氧化锰沉淀物和水生生物的分泌液），某些有毒金属离子和SOCs吸附在固体颗粒上，因此，混凝对溶解物质及与健康有关的污染物颗粒的凝聚很重要。

颗粒尺寸的分布相差几个数量级，在几十纳米（病毒和高分子量的NOM）到几百微米（浮游动物）之间变化。通过对混凝、沉淀、过滤设备的合理设计和操作可以有效去除所有这些物质。致病原生动物（鞭毛虫和似隐包菌）的包囊和卵囊都是卵形颗粒，尺寸在4～12μm。水中颗粒尺寸和滤膜孔径范围的对比见图6.1。

尺寸小于1μm的小颗粒通常称为胶体，大于1μm的颗粒称为悬浮物。溶解性颗粒与悬浮物的区别

在于能否通过 0.45μm 孔径的滤膜，但胶体颗粒可以小于该尺寸。与布朗运动引起的扩散迁移相比，胶体颗粒在重力作用下的迁移运动可以忽略。与悬浮颗粒相比，单位质量胶体颗粒具有更大的比表面积。

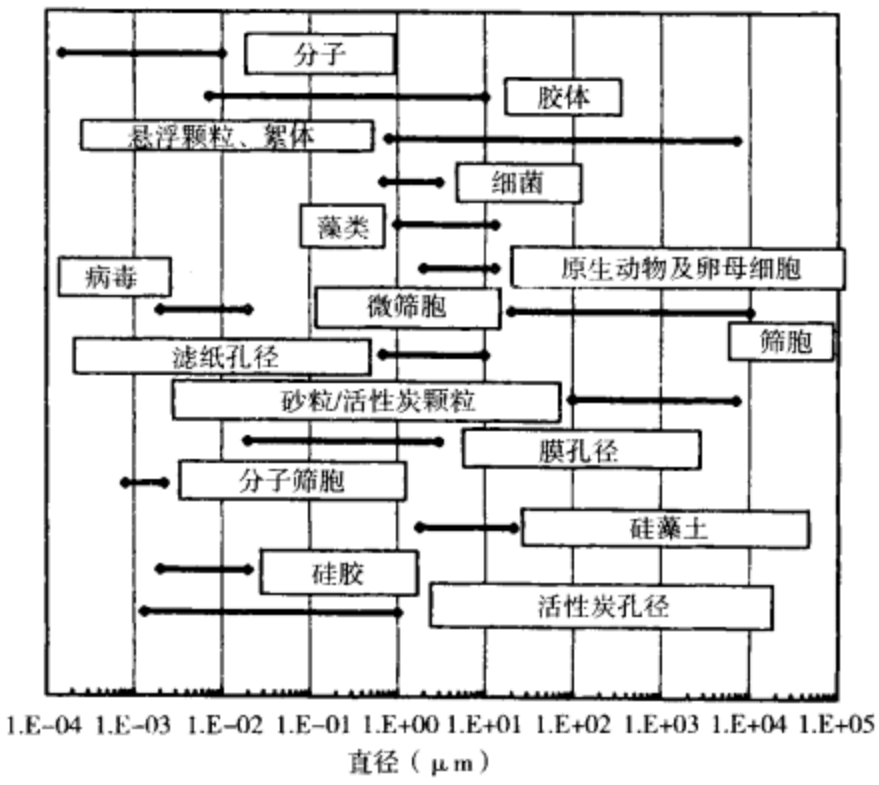


图 6.1　水中颗粒以及滤料孔径的尺寸分布

（来源：Stumm and Morgan，1981）

6.2.2.1　颗粒浓度测定

水处理中颗粒去除率最基本的检测方法是浊度测定法和颗粒计数法，这些测定方法有其局限性，对工艺性能进行监测与控制时单独采用一种方法也许不能准确提供足够的信息。

浊度采用浊度仪（或浊度计）检测，这种仪器是测试入射光在一个或多个角度的散射光强度。光被颗粒散射是一个复杂的过程，散射光的角度分布与很多条件有关，其中包括入射光的波长和颗粒的尺寸、形状和组成等（Sethi et al.，1996）。因此，很难将浊度与悬浮液中的颗粒个数、数量或质量浓度联系起来。

当浊度测试用作校正时，理论上需要一种标准的标定悬浮液，可以在任何水处理设备进行检测，得到一个没有偏差的结果，这个结果与测试设备得到的平均浊度很接近。为了获得合理的结果，需要考虑 3 个因素：仪器的设计、校准仪器的材料、检测技术。基于这些需要，许多机构组织使用公众认可的工艺发展了浊度仪的设计，校准方法和操作标准，这些组织包括水与废水标准检测方法（2130 节），美国材料试验学会（简称 ASTM，1889 方法 D），国际标准组织（ISO7027－1948E），美国环境保护局（方法 180.1）。但是，标准化过程非常困难并存在缺陷，据报道（Hart et al. 1992），使用这些标准进行设计与校准的仪器，所得到的结果可以有很大的差别。

浊度检测最初用于维持处理水的感观舒适上。1974 年，美国安全饮用水法通过后，美国环保局将滤后水浊度标准控制在 1NTU 以下，他们解释说，因为造成浊度的颗粒会保护微生物免受消毒剂（比如氯）的破坏，从而对消毒工艺产生影响。现在，浊度检测也用作评价过滤性能。可以这样认为，浊度是过滤工艺去除耐消毒致病菌程度的重要指标。滤后水浊度标准必须符合美国地表水处理规则（1986 年修订版）中规定的原生动物的包囊和卵囊以及病毒的去除率。

Jun　　Bing

颗粒计数仪在水厂应用日益广泛，特别是用于检测和控制过滤工艺的性能。水厂用它控制早期过滤穿透和维持水厂的高效运行。在水处理系统中的不同位置，在线装置对于连续检测预定尺寸范围内的颗

粒浓度特别重要，同时也可以采用间歇式采样装置。在水处理应用中，颗粒计数/尺寸传感器很重要，有两种类型：光阻仪和光散射仪（Hargesheimer et al，1992；Lewis et al.，1992）。目前水厂中使用光阻型传感器的仪器更为普遍。

用于水厂的颗粒计数仪类型很有限（Hargesheimer et al，1992），大多数不能检测到粒径小于1μm的颗粒，所以必须和可以探测到这些小颗粒的浊度仪联合使用。各种仪器的感应器光学特性不同，计数与粒径测试结果也有很大差别。对于传感器分辨率或颗粒计数和尺寸测定的准确性没有工业范围的标准。对于给定的悬浮液，不可能制出相似的传感器得出相同的颗粒数和尺寸大小。在切实可行之前，颗粒计数仪测试的法定使用范围将受到限制。

6.3　悬浮液颗粒的稳定性

水处理中，混凝工艺用于增加颗粒凝聚与絮体形成的速率和动力学。目的是将稳定态悬浮液（这种悬浮液中的粒子不易凝聚或不易附着于滤料颗粒表面）转变成非稳定态。颗粒以稳定的和离散的状态存在于湖水中几个月甚至几年，若能成功地使这些颗粒脱稳，那么它们可在一个小时或者更短的时间内凝聚。混凝工艺的设计和操作要求对颗粒的脱稳和随后的颗粒凝聚过程进行合理控制。

当悬浮液中的颗粒相互靠近或流动液体中的颗粒靠近静止颗粒表面（例如滤料）时，产生使颗粒表面相互排斥的力，同时，也会产生一种使颗粒表面相互吸引的力。其中最著名的斥力是表面双电层产生的作用力（“静电”稳定性），而最重要的吸引力是范德华力，它是由电极和磁极自发产生的，能够在颗粒内部和颗粒之间的空间产生一个波动的电磁场。这两种类型的力：排斥力和吸引力，构成了Derjaguin，Landau，Verwes，Overbeek（DLVO）胶体稳定性理论的基础。其他力包括表面离子水合力（一种排斥力）和聚合物吸附产生的排斥力（“空间位阻”作用力）和吸引力（聚合物架桥作用）。当颗粒相互接触时，它们之间的液体必定流走，这种液体位移产生的排斥力称为水力延滞。

6.3.1　静电稳定性

6.3.1.1　表面电荷的来源

水中大部分颗粒、矿石和有机物，表面都带有电荷，电性通常为负电。（Niehof，Loeb，1972；Hunter，Liss，1979）。下面就讨论产生这种负电的三个重要过程。首先，固体颗粒的表面基团与水发生反应，接受或者给出质子。对于氧化物（如硅土）表面，其表面活性点带有≡SiOH基团，将发生下列离解反应：

$$\equiv SiOH_2^+ \rightleftharpoons \equiv SiOH + H^+ \tag{6.2a}$$

$$\equiv SiOH \rightleftharpoons \equiv SiO^- + H^+ \tag{6.2b}$$

有机物表面带有羧基（COO^-）和氨基（NH_3^+）时的离解反应如下。

(6.3a)

(6.3b)

在这些反应中，固体颗粒表面的电性取决于溶液中的质子（$[H^+]$）浓度或者pH值（$=-\log[H^+]$）。当pH增加时（$[H^+]$浓度降低），方程6.2与6.3的反应向右边进行，表面电荷逐

Jun　Bing

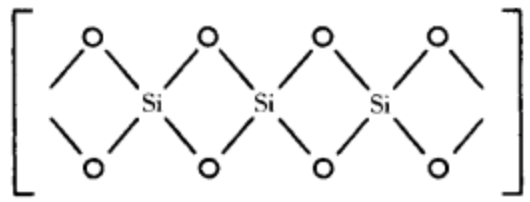
渐变成负电性。pH 值大于 2 时，硅土在水溶液中呈负电性；蛋白质含有羧基和氨基基团，在 pH 大于 4 条件下通常呈负电性。NOM 吸附在颗粒表面也会发生上述反应。

其次，除质子以外，颗粒表面基团在水中也会与溶质发生反应。继续以硅土表面基团≡SiOH 为例：

$$\equiv SiOH + Ca^{+} \rightleftharpoons \equiv SiOCa^{+} + H^{+} \tag{6.4}$$

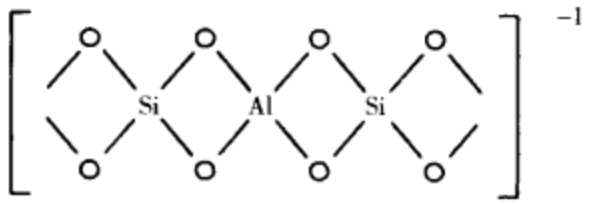
$$\equiv SiOH + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons \equiv SiOPO_3H^{-} + OH^{-} \tag{6.5}$$

这些表面复杂的化学反应包括颗粒表面化学基团（如硅烷醇基团）和溶质（如钙与磷酸离子）之间的特性化学反应。表面电荷与溶液化学特性相关。再次，由于颗粒结构内部的缺陷也会使表面电荷增加，称为同晶移位或置换，这是很多黏土颗粒带电的真正原因。黏土颗粒为层状结构，在这些结构中，硅的四面体片状结构与铝的八面体片状结构交错结合。硅的四面体结构的基本组成是 SiO_2，结构如图 6.2*a* 所示。在这种晶格形成过程中，如果其中一个硅原子被水中大小大致一样的铝原子置换时，则会产生一个如图 6.2*b* 的带负电的结构。



无静电荷

（*a*）



净电荷为-1

（*b*）

图 6.2　SiO_2 结构

（*a*）无静电荷；（*b*）带一个单位的负电荷

同理，二价阳离子如 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 置换氧化铝八面体结构中的三价 Al^{3+} 后，也会产生一个负电荷，这种由于同晶置换产生的电荷数量和带电符号与结晶后水的特性无关。

6.3.1.2　双电层

胶体悬浮液中总的电荷是平衡的；但是，整个系统中颗粒的主要电荷也必须平衡。图 6.3 给出了一个负电荷颗粒周围的平衡离子云（即“扩散层”）示意图。由于颗粒带负电，大量带相反电荷（正电荷）的离子聚集在界面区域。这些反离子与颗粒表面电荷构成双电层。扩散层是由反电荷离子的静电引力、同种电荷的静电排斥力以及静电效应产生的浓度梯度作用下的热运动、分子扩散等生成。扩散层的生成示意图见图 6.3 和图 6.4*a*。

由于颗粒表面电荷的作用，在颗粒表面和主体溶液之间存在静电位（伏特数）。这种电位可以描述为电压，该电压可以将带有与主体电荷相同符号的单位电荷从主体溶液移至一定距离处（见图 6.4*b*）。颗粒表面的电势最大，越远离颗粒表面，电势越低。电势下降受扩散层特性的影响，因而受到主体溶液中离子类型和离子强度的影响。

6.3.1.3　双电层的动力学特性

颗粒间的相互作用可以根据位能评估（例如，将两个颗粒从无限远处拉到一定距离所需的能量），如果位能为正，则颗粒间的作用是相互排斥的，那么必须向系统输入能量。如果位能为负，则两者的净作用表现为吸引。

Jun　Bing

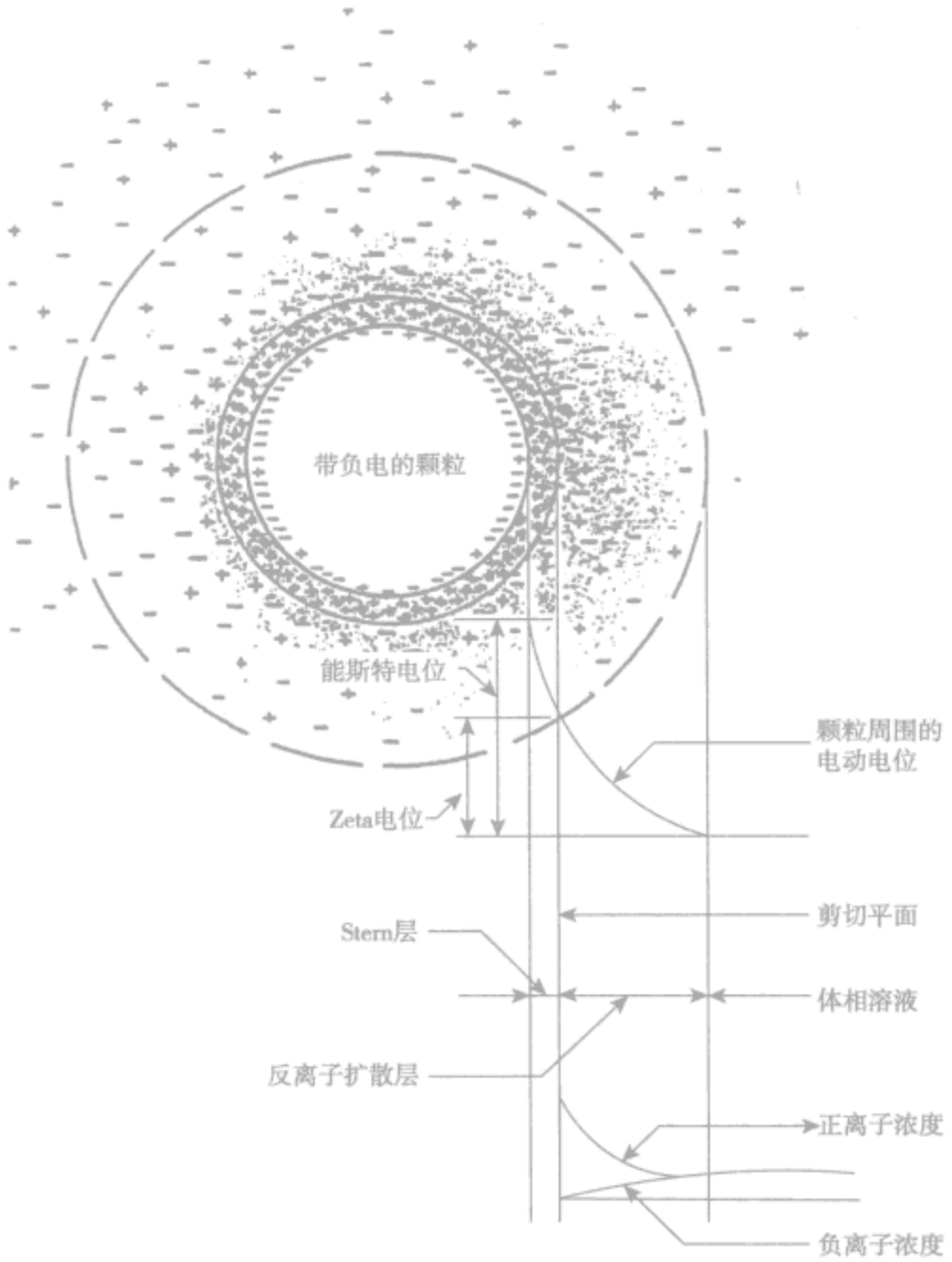


图 6.3　带负电颗粒、扩散双电层以及 ξ 电位位置示意图

颗粒在液体中移动或者液体流过静止的颗粒时，一部分电荷为了平衡表面电荷而随液体移动。因而，剪切面上（滞留电荷与移动电荷的界面）的动电位低于颗粒表面的静电位。由于无法确定滑动面的确切位置，因此，很难将滑动面所测电位（采用动电技术例如电泳或流动电流）与表面电位联系起来。Lyklema（1978）将滑动面定位在 Stern 层之外（见图 6.3）。

图 6.3 和 6.4 中对双电层的数学处理由 Gouy 和 Chapman 分别开发，处理结果称为 Gouy-Chapman 模型，Verwey 和 Overbeek（1948 年）对该模型的细节进行了详细解释。在这个模型中，扩散层的形成是静电、库仑吸引和扩散共同作用的结果。将离子处理成点电荷（无因次），没有别的物理和化学特性。

当两个相似的胶体颗粒相互接近时，它们的扩散层相互重叠，产生排斥势能 ψ_R，排斥势能随颗粒间距的减小而增加。图 6.4（c，d）描绘了排斥势能与相互作用颗粒表面间距间的关系。

所有类型颗粒之间都存在引力（范德华力），无论它们存在多大差异。这些力产生于偶极间的交互作用，不是持久性力，就是感应力，存在于构成作用面的原子和水体内。引力势能 ψ_A 随着间距的增大而减小，范德华引力势能的示意曲线如图 6.4（c，d）所示。与静电斥力不同的是，范德华力基本上与溶液的组成无关，它们取决于胶体颗粒中原子与连续相（水）的种类和数量。

排斥势能 ψ_R 和引力势能 ψ_A 的总和可以用来计算两个胶粒之间的净作用能。这种合作用能用 $\psi_R - \psi_A$ 表示，它是相隔距离的函数，见图 6.4（c，d）。作用于颗粒上的力的微分形式可以表示为 d（ψ_R -

Jun　Bing

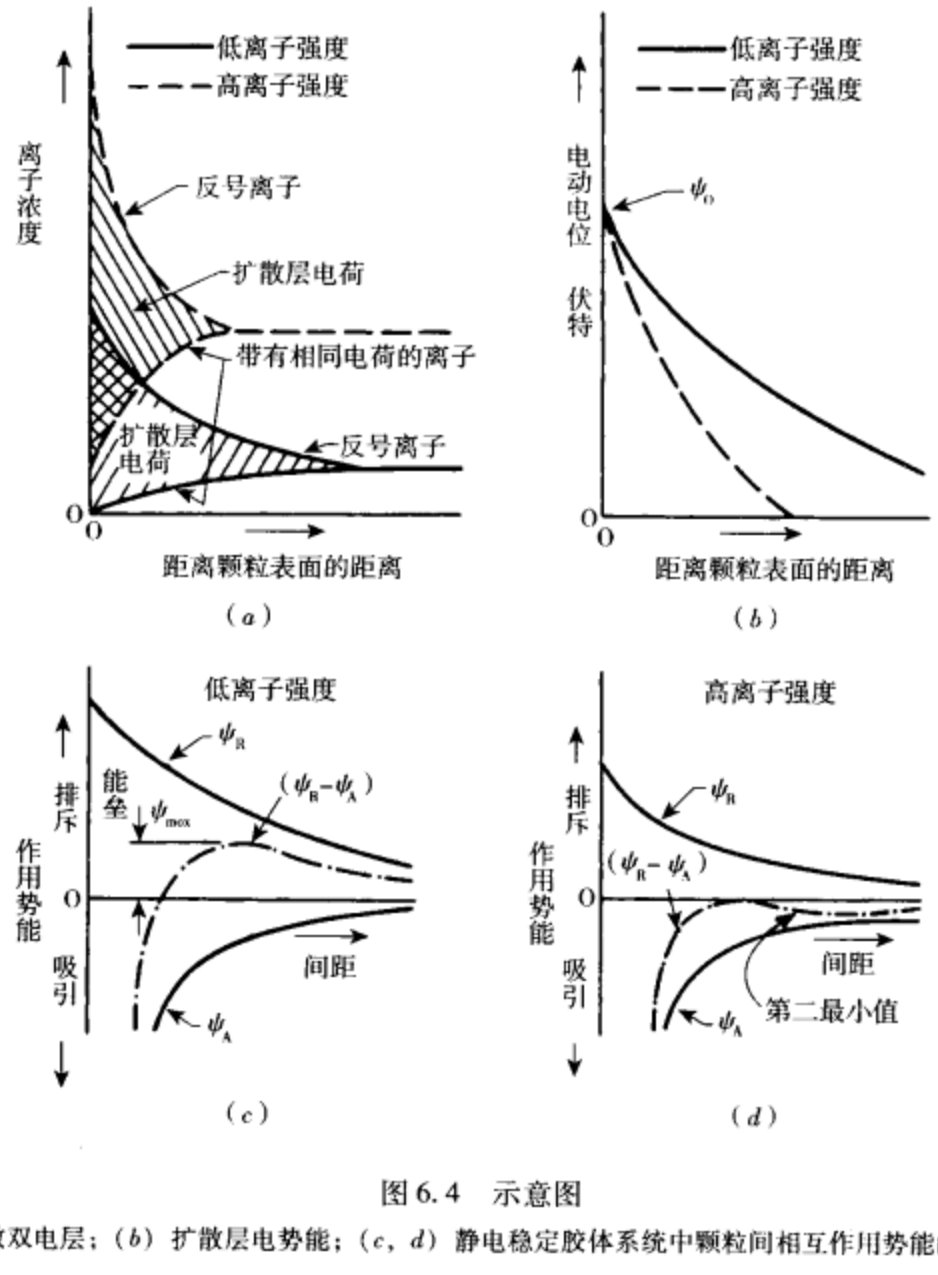


图 6.4　示意图

(a) 扩散双电层；(b) 扩散层电势能；(c, d) 静电稳定胶体系统中颗粒间相互作用势能的两种情况

ψ_A) /ds，式中 s 为间距。在颗粒 - 颗粒相互作用过程中，当静电斥力占优势时，有人认为，悬浮液处于静电稳定状态，仅存在“慢速”混凝过程。在水处理中，静电稳定是目前理解“混凝”理论的基础，为了对静电稳定有进一步的了解，可以参考 Verwey 和 Overbeek（1948）的数学处理过程以及 Lyklema（1978）所做的总结。Morel（1983），Stumm 和 Morgan（1980）以及 Elimelech 等（1995）对静电稳定模型的建立方法，数学处理过程以及模型的意义所作的各种阐述见下文。

Gouy-Chapman 模型对于静电稳定的起源作了定性的描述，但它对于一些重要特征如混凝条件和反应速率并没有提出定量的预测方法。它的主要缺点在于将所有的离子特征都当作点电荷处理，这样，只考虑到静电的物理表征，而忽略了化学作用的描述。例如：Na^+，$C_{12}H_{25}NH_3^+$ 和 H^+ 具有同样的电荷，但不是同一种混凝剂。

有许多关于氧化物表面化学模型和带有可电离点的其他类型表面定量模型。有些模型广泛使用了计算机程序（如 MINEQL），可使表面与溶液计算同步进行。使用最普遍的是表面配位模型，该模型描述了颗粒 - 水界面电荷、电位以及离子吸附如何产生。所有表面配位模型都是基于这种基本概念：认为吸附发生在确定的配位点（如有限表面氢氧根基团），吸附反应能由质量作用表达式定量描述（Goldberg，Davis 和 Hem，1996）。各种模型对静电作用条件使用了不同的假设。例如，有些模型认为，颗粒表面电荷和电位之间存在简单的线性关系（如 Stumm 和 Schindler（1992）的常容量模型），有些模型则使用了更为精确的关系，如 Davis 及其合作者（1978）的三电层模型（triple - layer model）。所有的表面配位模型都可以简化为一组相似的有数值特解的联立方程，这些方程包括：（1）用于所有表面反应的质量作用方程；（2）用于表面羟基基团的质量平衡方程；（3）用于表面电荷计算的方程；（4）以描述双电层

Jun Bing

电荷与电位关系的方程组。许多研究者一直尝试着使用这些模型预测溶液和悬浮液中的变量对使用铝盐（Letterman and Iyer，1985）作混凝剂和氧化铁粒子的混凝速率（Liang and Morgan，1988）对混凝效果的影响，但存在很大的局限性。

6.3.1.4　第二最小凝聚

某些系统中相互作用颗粒的运动能与双电层特性可能使颗粒在叫做第二最小能级处发生凝聚，见图6.4（*d*）。在这种条件下，颗粒可以通过范德华引力相互靠近（至少是瞬间的），但是，由于双电层产生斥力时仍然会存在几个纳米的间距。如果颗粒动能增加，斥力可能不足以抵抗颗粒的相互靠近，颗粒就会在第一最小能级凝聚。在这种情况下，如图6.4（*c*）所示，颗粒间距会减小，直到（$\psi_R - \psi_A$）的数值低于ψ_{max}。

6.3.2　空间稳定

空间稳定产生于固－液界面聚合物的吸附。大分子聚合物能在固体颗粒表面形成带有环状或尾端状的吸附片段伸入溶液中（如图6.5所示）（Lyklema，1978）。吸附的聚合物稳定与否取决于聚合物与固体颗粒的相对数量、聚合物对固体颗粒与水的亲合力、电解质种类和浓度以及其他因素。稳定聚合物通常带有两种基团，一种与固体颗粒有着良好的亲合力，另一种是带有更多的能伸入溶液中的亲水基团（Gregory，1978）。这种界面区域的构造很难用理论或试验表征。这就很难定量描述在混凝过程中颗粒相互碰撞时这两种界面区域间所产生的作用力。然而，仍然可以对其进行一些有意义的定性描述。

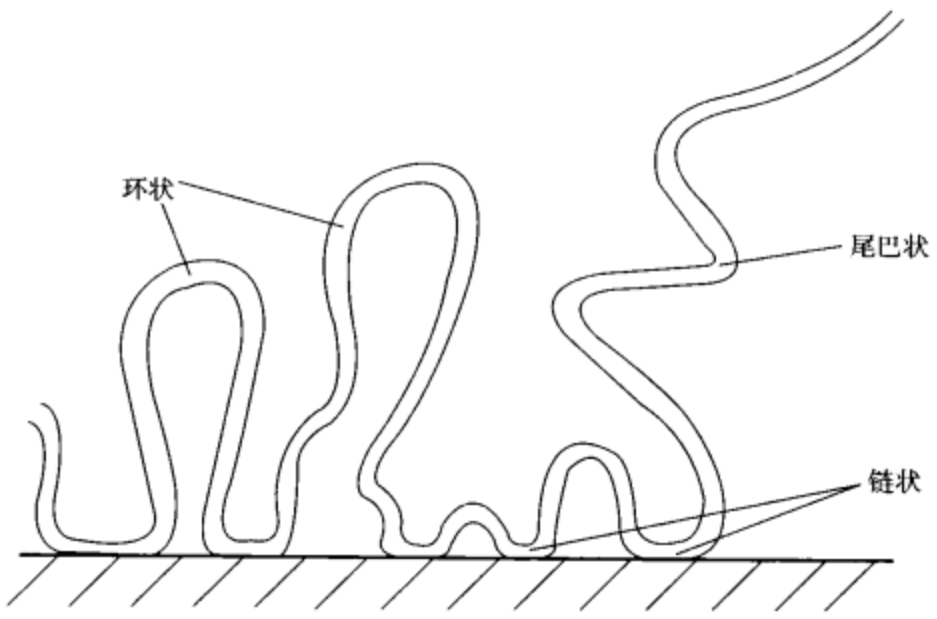


图6.5　带有环状、链状与尾端状的吸附聚合物构象示意图
（来源：Lyklema，1978）

Gregory（1978）总结了两个聚合物包覆的颗粒近距离相互作用产生斥力的两个过程（如图6.6所示）。第一个过程：颗粒相互碰撞吸附层被压缩，吸附分子的有效体积减小。体积的减小限制着聚合物的移动（熵减少了）并在颗粒之间产生斥力。第二个过程经常发生：吸附层由于碰撞而相互渗透，增加了聚合物片段在混合区域的浓度。如果伸出的聚合物片段具有很强的亲水性，那么与其他聚合物片段相比，它们更容易与溶剂发生反应。因此，重叠部分将产生斥力。除了聚合物吸附对颗粒所带电荷与颗粒之间的范德华力产生影响外，这两种过程是独立的。带电聚合物（聚合电解质）能改变颗粒所带电荷；有机聚合物也会减小颗粒间范德华力引力势能。空间稳定在工业胶体的制造中应用非常广泛，例如颜料和制蜡行业。天然有机物质如腐殖质在给水水源中普遍存在。它们是阴离子聚合电解质，吸附在界面上，能使表面活化，通过空间位阻作用增加颗粒的稳定性（O'Melia，1995）。

Jun　Bing

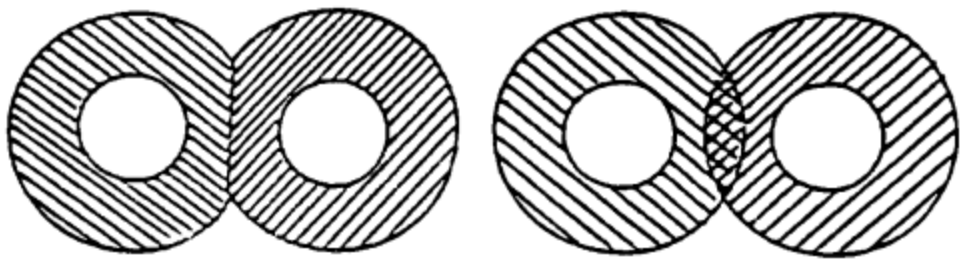


图 6.6　空间稳定胶体体系中吸附聚合物层的两种可能的排斥作用（Gregory，1978）

6.4　混凝剂

6.4.1　简介

混凝剂广泛应用于水处理中许多方面。它们基本的用途是使悬浮液中颗粒脱稳并提高絮体的生成速率。水解金属盐也用于吸附水中的天然有机物 NOMs 和某些无机物，如：磷酸盐、砷化合物与氟化物等而形成絮状沉淀物。

多年来，多数水厂采用水解金属盐（硫酸铝）作为混凝剂。直到 20 世纪 60 年代，有机聚合物（聚合电解质）才开始广泛使用。在过去的 10 年中，用于水处理的混凝剂产品数量增加显著。现在，混凝剂包括铁盐和预水解金属盐加化学混合物以及增加了添加剂的产品。在一些国家，从天然物质中提取的有机物质也可用作混凝剂。

6.4.2　脱稳机理

脱稳是稳定悬浮液中颗粒通过改性而易于相互接触黏附（或者是易于附着在静止表面，如滤料或沉积物表面）的过程。悬浮液中脱稳颗粒的凝聚要求彼此相互靠近。在过滤过程中，必须将它们输送到静止滤料表面。悬浮液中颗粒的输送过程将在本章的絮凝章节讨论，过滤中颗粒的输送在第 8 章讨论。

6.4.2.1　双电层压缩

胶体颗粒脱稳最典型的方法是双电层压缩。要压缩双电层，可将一种简单的电解质如 NaCl 加入悬浮液中，与颗粒表面净电荷符号相反的离子进入颗粒周围的扩散层，如果投加了足够多的反号离子，扩散层被压缩，减少了两颗粒相互靠近所需的能量。压缩双电层并不是水处理中较为实用的方法，因为要使颗粒脱稳所投加盐的浓度将接近海水中盐的浓度，无论怎样，在所有悬浮液中（除了大多数浓缩悬浮液外）颗粒凝聚的速率相对来说仍然缓慢。然而，在某些天然系统中，双电层压缩是颗粒脱稳的一个重要机理（例如：海湾（O'Melia，1995））。

6.4.2.2　表面电性中和

表面电性中和脱稳指的是减少悬浮液中颗粒的表面净电荷。随着表面净电荷的降低，颗粒周围扩散层的厚度会减小，使颗粒相互接触碰撞所需能量降至最低。

要完成表面电性中和有两个过程，首先，带有反号电荷的混凝剂吸附到颗粒表面（在某些情况下，混凝剂是一个个非常小的颗粒沉积在悬浮颗粒表面）。用于电性中和的混凝剂通常在颗粒表面有很强的吸附（附着）能力，例如，合成或天然有机聚合电解质以及一些金属盐混凝剂的水解产物，这些化合物在颗粒表面是否易于吸附通常可归因于混凝剂与溶剂间较弱的相互作用，以及混凝剂或混凝剂上的各种基团对颗粒表面的化学亲合力。用于电性中和的大多数混凝剂吸附到一定量表面时可使表面净电荷变号。在某些情况下，吸附到表面的量增加至一定值时会使悬浮液发生再稳现象。

Jun　Bing

通过降低颗粒表面的净电荷，调节溶液的化学性质能够使一些常见的悬浮液粒子脱稳。例如，当大部分表面电荷是由颗粒表面离子化产生时（见公式6.1），投加酸碱调节溶液的pH值可以使颗粒脱稳。对某些颗粒表面，比如带正电荷的氧化物或氢氧化物的表面，简单的多价阴离子（如：硫酸根和磷酸根）或者复杂的多价有机化合物（如腐殖质）的吸附会减少正电荷而使悬浮液脱稳。

异性混凝是一种吸附反号溶解性物质后类似表面电性中和过程的脱稳机理。但是，在这种情况下，混凝包括一个颗粒在另一个反号电荷颗粒上的沉积过程。例如，带有高负电性表面电荷的大颗粒可能接触带有相对低正电荷的更小颗粒。因为颗粒带有相反表面电荷，静电引力增强了颗粒间的相互作用。随着大颗粒表面负电荷因为沉积了正电荷颗粒而降低，大颗粒悬浮液得以脱稳。

6.4.2.3　吸附与粒间架桥

当高分子聚合物不止吸附在一个颗粒上时，可使颗粒之间彼此连接而发生架桥脱稳。当聚合物分子与胶体颗粒发生接触时，聚合物上面的某些反应基团吸附在颗粒表面，其他部分则伸入溶液中。如果另一个具有裸露表面的颗粒可以吸附伸出的分子链，那么该聚合物就在颗粒之间形成一个桥梁，聚合物分子必须足够长以便延伸至超过双电层（这样，当颗粒接近时可以使双电层斥力降至最低），而且附着颗粒必须具有可利用的表面。吸附过多聚合物会导致悬浮液中颗粒再稳。例如钙离子会影响架桥作用，它会占据聚合物链与颗粒的作用点（Black et al.，1965；Lyklema，1978；Dentel，1991）。

6.4.3　水解性金属盐（HMS）混凝剂

在水处理中应用最广泛的是带有Al^{3+}和Fe^{3+}的硫酸盐和氯化物。在水溶液中，这些微小的、带有高价正电荷的离子会形成强有力的结合键，该键带有6个氧原子包围水分子，这些水分子中氢原子和氧原子之间的结合力被削弱，氢原子易于释放到溶液中（见图6.7），这个过程就是水解。所产生的氢氧化铝和氢氧化铁物质称为水解产物。在写这些水解产物的化学式时，水分子通常被省略，但是它们在决定水解产物特性时非常重要。

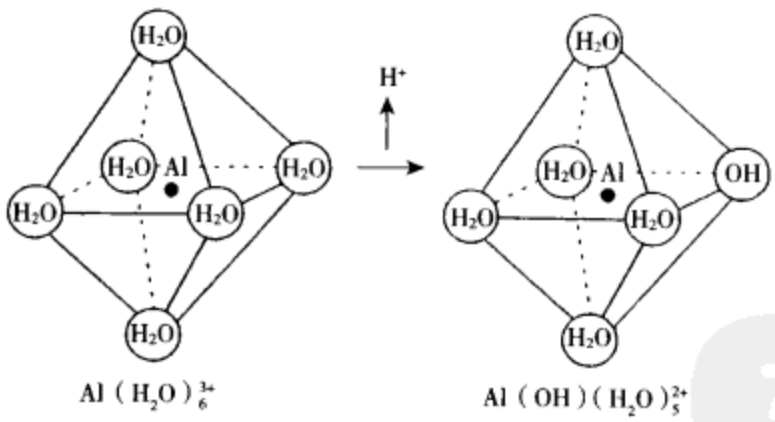


图6.7　铝水解的第一步：水合铝离子的脱氢过程

（摘自Letterman，1991）

铝、铁水解反应的化学过程以及水解产物复杂而不为人们完全了解。当水解发生时，如果系统中有足够的金属离子，那么简单的单核分子会形成复杂的多核产物，接着形成微晶体与金属氢氧化物沉淀（见图6.8）。水解产物能够在许多不同种类的颗粒表面发生吸附（并且继续水解）。水解产物容易与天然有机物NOM高分子量部分发生反应。溶解性水解产物能与天然有机物质上的官能团结合，微小的、带正电的金属氢氧化物微晶体颗粒通过吸附带负电的天然有机物包覆物而稳定（Kodama，Schnitzer，1980；Bertsch，Parker，1996）。

金属氢氧化物沉积物的溶解性是在确定混凝剂性能达最佳以及处理后水中残余铝、铁量降至最低时

必须考虑的因素。在低 pH 时，金属氢氧化物的分解产生带正电的、可溶性水解产物以及水合金属离子（Al^{3+} 和 Fe^{3+}）。在高 pH 时，会形成带负电的溶解性水解产物 $Al(OH)_4^-$ 和 $Fe(OH)_4^-$。这些产物大多数是四面体结构而不是八面体，因此不会进一步发生脱氢反应。在 25℃下，氢氧化铝沉淀物最小溶解度的 pH 值大约是 6.3（见图 6.9）；对氢氧化铁来说大约是 8（图 6.10）。最小溶解度的 pH 值随温度的下降而增加。在 4℃时新产生的氢氧化铝沉淀物最小溶解度的 pH 值在 6.8 左右（Van Benschotes，Edzwald，1990）。

利用列于表 6.2 中的生成常数（$\beta_{x,y}$）和溶解度常数（K_{sp}）数据绘制了图 6.9 和图 6.10 的溶解度示意图。离子强度假定为 0.001M。表 6.2 中的生成常数，用于表示反应和质量作用的形式表达式：

$$xM^{3+} + yH_2O \rightleftharpoons M_x(OH)_y^{(3x-y)+} + yH^+ \tag{6.6}$$

$$\beta_{XY} = \frac{[M_x(OH)_y^{(3x-y)+}]\ [H^x]^y}{[M^{3+}]^X} \tag{6.7}$$

溶解度常数用于表示反应以及溶解产物之间形式上的关系：

这里，水解产物化学式中省去了水分子。

$$M(OH)_3(s) + 3H^+ \rightleftharpoons M^{3+} + 3H_2O \tag{6.8}$$

$$K_{sp} = \frac{[M^{3+}]}{[H^+]^3} \tag{6.9}$$

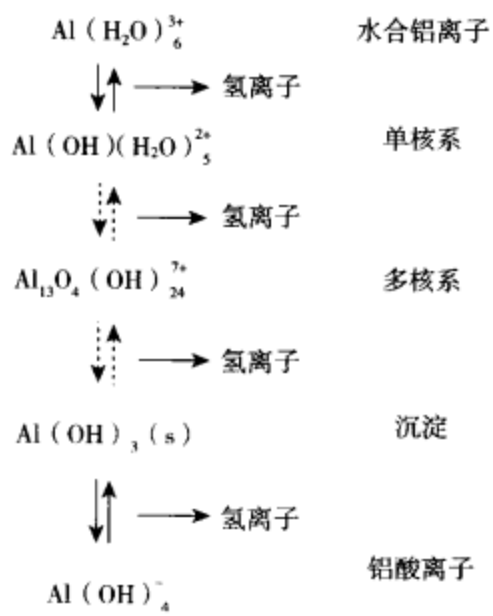


图 6.8　铝的水解产物
（摘自 Letterman，1991）

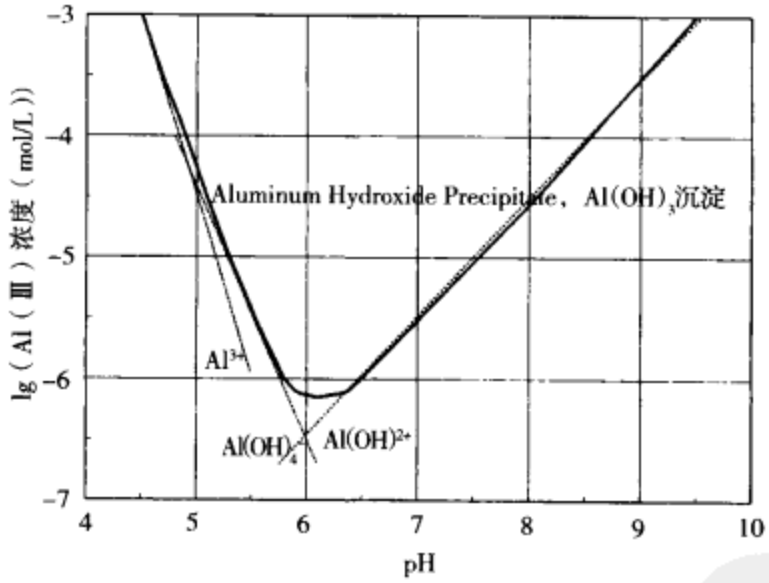


图 6.9　新产生的无定形氢氧化铝的溶解度表，省略水分子

许多研究者认为，重要的单核铝水解产物包括 $Al(OH)_2^+$，$Al(OH)_2^+$，$Al(OH)_3^0$ 和 $Al(OH)_4^-$（Bertsch and Parker，1996）。其他研究者（包括 Letterman 和 Driscoll（1994），Hayden 和 Rubin（1974），Van Benschoten 和 Edzwald（1990））报道说，pH 值对新产生的氢氧化铝沉淀物溶解度的影响可以仅仅通过水合铝（Al^{3+}）与两个单核水解产物［$Al(OH)^{2+}$，$Al(OH)_4^-$］进行准确预测。这个假设用于绘制图 6.9。

绘于图 6.9 中的点线表示各种铝系水解产物与 $Al(OH)_3$ 沉淀物平衡时的浓度。各线的方程式通过联立等式（6.6）和（6.8）并使用离子强度修正后的合适平衡常数得到。例如，当离子强度 I = 0.001mol/L 时，log［$Al(OH)^{2+}$］的方程式为：

$$\log[Al(OH)^{2+}] = \log\beta_{1,1} + \log K_{sp} + 2\log H^+ = 5.57 - 2pH \tag{6.10}$$

Jun　Bing

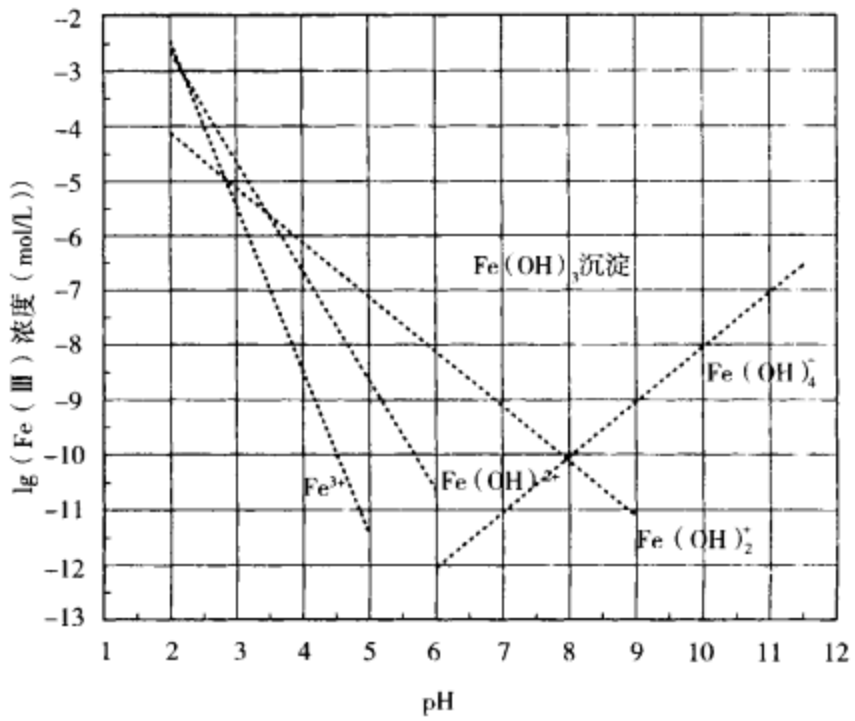


图 6.10　新产生的无定形氢氧化铁的溶解度表，省略水分子

$I=0.001$mol/L 时 $\log\beta_{1,1}$，和 $\log K_{sp}$的值列于表 6.2。

用于描绘无定形氢氧化铝和氢氧化铁沉淀物溶解度示意图的生成常数和溶解常数，$T=25$℃，$I=0$*　　表 6.2

水解产物	$p\beta_{x,y}$和 pK_{sp}	参考文献
无定形氢氧化铝		
$Al(OH)^{2+}$	4.99（5.07）	Ball，Nordstrom 以及 Jenne，1980
$Al(OH)_4^-$	23.00（23.12）	Ball，Nordstrom 以及 Jenne，1980
$Al(OH)_3$（s）	-10.50（10.64）	Ball，Nordstrom 以及 Jenne，1980
无定形氢氧化铁		
$Fe(OH)^{2+}$	2.2	Stumm 以及 Morgan，1981
$Fe(OH)_2^+$	5.7	Stumm 以及 Morgan，1981
$Fe(OH)_4^-$	21.6	Stumm 以及 Morgan，1981
$Fe(OH)_3$（s）	-3.6	Stumm 以及 Morgan，1981

* 圆括号中的数值是在离子强度 $I=0.001$mol/L 下校正的。

当铝盐溶液用强碱滴定时，铝离子水解速度增加，形成各种水解产物。水解平衡时，Al（Ⅲ）在水中的各种水解产物的分布取决于溶液的 pH 值和总的铝离子浓度（Al_T）。pH 值对铝系各种水解产物分布的影响可用公式（6.7）和（6.9）计算，铝系各种水解产物和平衡常数（$I=0.001$mol/L）列在表 6.2 中。当总铝浓度分别为 1×10^{-6}mol/L［0.03mgAl/L 或 0.33mg 铝（$Al_2(SO_4)_3 14H_2O$）/L］和 3×10^{-4} mol/L［8.1mgAl/L 或 89mg 铝（$Al_2(SO_4)_3 14H_2O$）/L］时，计算结果点绘在图 6.11（*a* 和 *b*）中。

从图 6.11（*a*）（$Al_T=1\times10^{-6}$mol/L）中可以看出，在 pH = 5.8 ~ 6.5 之间有少量 $Al(OH)_3$ 沉淀物产生。在 pH = 6.1 时，$Al(OH)_3$ 沉淀物量达最大值。$Al(OH)_4^-$ 和 $Al(OH)_2^+$ 是最主要的两种水解产物，占系统中总铝含量的 70% 以上。当总铝含量较高（$Al_T=3\times10^{-6}$mol/L）时，图 6.11（*b*）表明，pH = 4.7 时，$Al(OH)_3$沉淀物开始生成，当 pH = 9.0 时，所有的沉淀物都溶解成 $Al(OH)_4^-$。在 pH = 5.5 ~ 8.5 之间，$Al(OH)_3$沉淀物是主要的水解产物。

Jun　Bing

有文献清楚地表明，在一定条件下能够形成多核水解产物。表 6.3 列出了文献提供的三种多核水解产物的例子。大多数［OH］/［Al］的摩尔比在 2.3 ~ 2.5 的范围内。核磁共振（NMR）光谱（Bertsch，Parker，1996）的分析结果为 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ 的存在提供了强有力的证据。Bertsch 和 Parker 认为，多核水解产物是溶液中固相（例如水铝矿 Al_2O_3 或无定形 $Al(OH)_3$）达到或超过过饱和临界值时形成的亚稳态中间产物。

多核 Al（Ⅲ）系举例　　表 6.3

多核 Al（Ⅲ）系	［OH］/［Al］	参考文献
$Al_8(OH)_{20}^{4+}$	2.5	Hayden 以及 Rubin，1974
$Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$	2.46	Bertsch，1986
$Al_{14}(OH)_{32}^{10+}$	2.29	Turner，1976

在多核（微晶）水解产物中，大多数金属原子通过双羟基键相互连接。双羟基键不易被打断，因此，当复杂的金属氢氧化物水解物系从它所形成的溶液中转移到一个它不能形成或者是不稳定的溶液中，要转变成一组新的水解产物是非常缓慢的。例如，在悬浮液中加入浓缩的多核水解产物溶液作为混凝剂，在该系统中形成新的稳定分布的水解产物系可能需要很长时间（几天或者几个月），也就是说，多核水解产物非常稳定。因此，使用预制的多核水解产物（Dempsey，Ganho and O'Melia，1984）得到的颗粒或 NOM 去除率图表可以显示出有效的混凝区域，在这些区域中，基于平衡条件下相应的溶解度曲线［比如图 6.9（$Al(OH)_3$）］不能说明脱稳水解产物的生成情况。

Bertsch 和 Parker（1996）认为，采用复杂的反应（例如方程 6.6）解释多核水解产物的生成与稳定性是不合适的。这些反应运用电解理论和传统方法描述单离子的行为特性。使用电解理论描述较大的、多价的、多核产物的行为特性不正确。因此，将多核产物纳入图 6.9 和 6.10 那样的溶解度计算表在热动力学上不正确。

多核水解产物通常在较高的总铝浓度（$>1\times10^{-3}$mol/L）和 pH 在 7 与图 6.9 中 $Al(OH)_3$ 沉淀的酸性范围之间进行检测。分散的多核水解产物在高浓度脱稳多价阴离子（如硫酸根）或者较高离子浓度溶液存在条件下无法检测（de Hel，Stol，deBruyn，1976）。

6.4.4　用于水处理的水解性金属盐（HMS）混凝剂种类

以下介绍的是一些主要的水解性金属盐混凝剂种类。列出的这些混凝剂并不全面，因为在激烈的商业竞争中不断有新产品涌入水处理市场。

6.4.4.1　简单金属盐类

简单的 HMS 混凝剂有硫酸铝，硫酸铁和氯化铁。市场上销售的有干结晶状的固体和浓缩的水溶液（约 2M）。虽然铝盐一直在 HMS 混凝剂中占主要地位，但是铁盐的使用日益显得重要。

6.4.4.2　预水解金属盐

如上所述，当 HMSs 加入到待处理水中并得到稀释后，水解反应产生的氢离子会与溶液中的碱类物质起反应。如果在混凝剂的加工过程中，有部分酸被碱中和，则相应的产品即为预水解金属混凝剂溶液。水解产生的氢离子被预中和的程度称为碱度。碱度可用下式表示：

$$碱度（\%）=\left(\frac{100}{3}\right)\times\frac{[OH]}{[M]} \tag{6.11}$$

式中［OH］/［M］是未稀释的混凝剂溶液中所有金属水解产物中络合的氢氧根离子与金属离子摩尔比的加权平均值。例如，如果假定溶液中只有一种水解产物 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$，那么［OH］/［Al］= 2.46 =［24 +（2 ×4）］/13，碱度 =82% =（100/3）×2.46。商业混凝剂溶液中，碱度变化范围为 10%

Jun　Bing

（较低的预水解）～82%。当碱度增至超过75%时，在运输或长期贮存中生成氢氧化物沉淀的难度增加。AWWA标准B408－98对液态聚合氯化铝提供了一种确定产品溶液碱度的实验室方法。

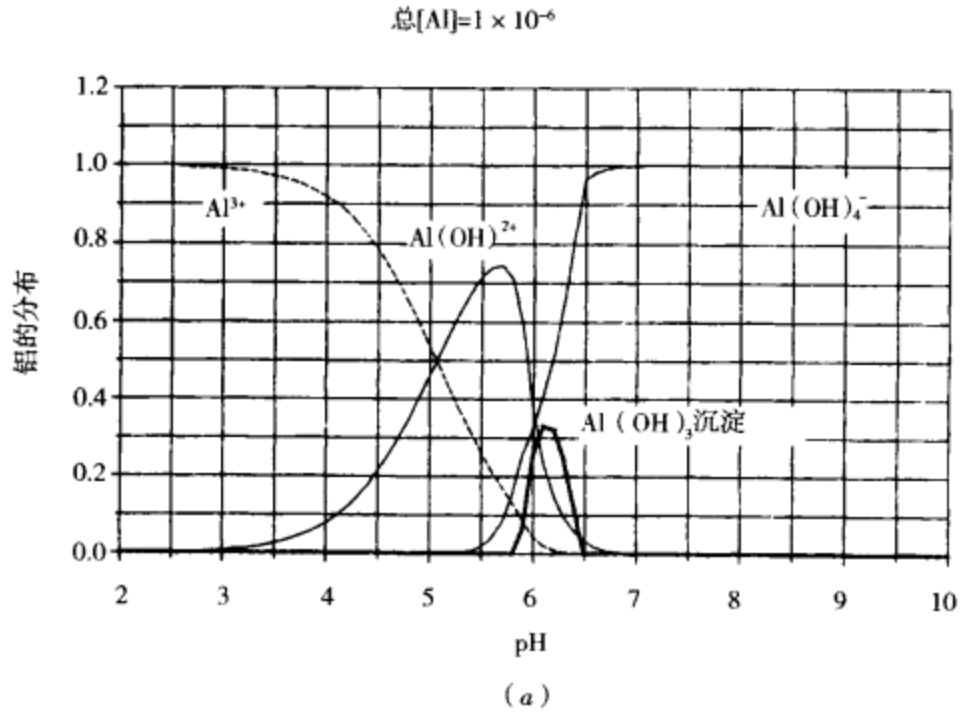


图6.11　pH值以及铝离子浓度对Al（Ⅲ）种类分布的影响
（a）$Al_T = 1 \times 10^{-6}$mol/L；（b）$Al_T = 3 \times 10^{-6}$mol/L

为了避免在预水解产品溶液中形成沉淀，制造高碱度产品时通常使用氯作为主要阴离子；多价阴离子，如硫酸根（SO_4^{2-}），易于使带正电的多核与微晶体水解产物脱稳。使用氯化铝生产的预水解金属盐混凝剂称为聚合氯化铝或聚合羟基氯化铝或简化成PACl。使用术语聚铝、聚铁（对铁盐产品）基于这样的假定，即产品溶液中含有大量的多核金属水解产物，对高碱度（超过70%）溶液，这种叫法是对的。一些研究人员（Bottero et al.，1987）认为，在碱度大于75%的氯化铝溶液中主要的水解产物是$Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$。预水解铁盐溶液目前还没有得到广泛使用。Tang和Stumm曾讨论过铁盐混凝剂溶液中碱度的重要性（1987）。

Jun　Bing

6.4.4.3　强酸合成金属盐

有几家混凝剂制造厂家制备的混凝剂溶液中含有金属盐（比如铝）和一定浓度的强酸（如硫酸）。典型的铝加酸产品（又叫酸性铝）中含有 5% ~20%（以重量计）的 93% 硫酸。目前也有添加硫酸的铁盐混凝剂溶液。加入水中的一定数量的金属离子（铝、铁）溶液，强酸加强后与碱反应，比未加强时能将金属盐溶液的 pH 值降至更低。

6.4.4.4　添加剂合成金属盐

加有特殊添加剂（如磷酸、硅酸钠和钙盐等）的金属盐混凝剂溶液可以作为混凝剂使用。在铝盐中加入磷酸会有酸性铝的某些特征，但是，该溶液加入水中后会产生磷酸铝 $AlPO_4$ 沉淀。金属盐溶液也可以预先与聚合电解质，如表氯醇二甲胺（epiDMA）和聚氯化二烯丙基二甲胺（polyDADMAC）混合后再销售。

6.4.4.5　铝酸钠 $NaAlO_2$

铝酸钠是造纸业中常用的化学药剂，有时用作水处理混凝剂，比如，与铝结合处理低碱度水。铝酸钠的化学性质使得它比铝及其他金属盐产品更难处理，这种特性以及制作成本限制了它的使用。铝酸钠是一种基本的铝盐，加入水中并形成氢氧化铝沉淀后，溶液的碱度和 pH 值会增加。

$$AlO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3(s) + OH$$

1mg/L（Al/L）的铝酸钠剂量增加的碱度为 0.037meq/L 或 1.9mg/L（以 $CaCO_3$ 计）。

6.4.5　HMS 混凝剂中的杂质

HMS 混凝剂中的杂质主要来源于原材料。例如，铝盐通常是将铝溶解在硫酸中制得。铝的主要来源是铁矾土、高铝黏土、铝的三水化合物以及高纯铁矾土。铝盐中往往出现铝源中的杂质，最主要的杂质是铁。铝盐的标准溶液（含 4.2% 的铝）可能含有 1000ppm 的铁。在铝的标准溶液中可能也会发现少量的重金属（如铬，铅）（Lind，1995）。

在硫酸或盐酸中溶解各种铁源（含铁的岩石以及废铁）或者将铁碾磨厂与铁铸造厂产生的酸性铁盐溶液进行再加工制得铁盐混凝剂。氯化铁由再加工二氧化钛溶液制造而成。和铝一样，铁盐混凝剂中同样含有金属杂质，通常是：Mn、Cu、V、Zn、Pb 以及 Cd 等金属。它们的含量随原材料变化，因此，检查金属浓度时需十分慎重。

大多数情况下，HMS 混凝剂中重金属的含量低，对处理后水中金属离子的浓度影响不大。因为混凝剂加入水中后，这些金属离子可能形成不溶性物质或者产生沉淀或者吸附在絮体上。然而，这样会增加处理残余物中金属离子的浓度。

关于 HMS 混凝剂，AWWA 标准中（如 AWWA B403 -98）只有关于限制混凝剂中杂质含量的规定。规定指出，在合理使用该产品时，杂质含量不能对人体产生有毒有害的影响。对于铝盐混凝剂，惟一的杂质限制是针对铁而言。

饮用水中的铝可能是老年痴呆症的致病因素。然而，到目前为止，还不能证实这一说法。一份关于铝盐混凝剂的 AWWA 执行委员会的报告（Anonymous，1997）指出，研究结果并不完全一致或者准确地赞成普通铝或者饮用水中的铝是老年痴呆症的致病原因的观点。可以通过优化过滤使颗粒物质去除率达到最大，以及在混凝或絮凝阶段把 pH 值保持在 6 ~6.5（氢氧化铝最小溶解度附近）之间使处理后水中残余铝量降至最低（Letterman 和 Driscoll，1993）。

6.4.6　水解金属混凝剂的酸度

当酸性 HMS 混凝剂（如铝盐或聚合氯化铝）溶解在待处理水中时，水解反应产生氢离子降低了溶液的碱度，pH 值随之降低，例如：

$$H^+ + HCO_3^- \longrightarrow H_2CO_3(CO_2 + H_2O) \qquad (6.12)$$

Jun　Bing

商业用混凝剂溶液中的强酸含量或酸度取决于产品预水解产物的碱度（Eq. 6. 10）和酸化混凝剂中的酸的含量。Letterman，Chappell 和 Mates（1996）曾指出，有效酸度可用下式估算：

$$\text{有效酸度（meq/mg 金属）} = \frac{300 - 3B}{100\ (AW)} + \frac{A}{52.7\ (MC)} \tag{6.13}$$

式中　B——预水解产物的碱度（%）；

A——93% 硫酸溶液占酸化产物的重量百分含量；

AW——金属原子量；Al = 27 和 Fe = 55. 9；

MC——溶液中金属的浓度（重量百分含量）。

公式（6. 13）是基于混凝剂投加后主要水解产物为金属氢氧化物沉淀［$Al(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_3$］的假设，金属氢氧化物中氢氧根与金属离子的摩尔比为 3。因为絮凝剂生产商不可能在预水解混凝剂溶液中追加硫酸，可以假定，当 $B > 0$ 时，$A = 0$，相反地，当 $A > 0$ 时，$B = 0$。表 6.4 中列出了 4 种商用 HMS 混凝剂溶液的酸度值。

混凝剂的有效酸度可用于确定絮凝与絮体分离后的混凝剂量与 pH 值间的关系。有一种方法可建立这种关系，用已知酸度的混凝剂溶液缓慢滴定待处理水，同时测定 pH 值。根据滴定结果绘制 pH 值与混凝剂投加量（meq/L）的关系曲线。混凝剂投加量（meq/L）等于 mg 金属/L 剂量乘以酸度（meq/L 金属）。如果混凝剂量最初是以每体积水中混凝剂溶液的体积计的话，则可通过下式转化为质量浓度单位：

$$\text{混凝剂投加量（mg 金属/L）} = \text{投加的体积数（μL/L）} \times SG \times \rho_w \times MC/100 \tag{6.14}$$

所选商业用混凝剂产品的计算有效酸度*　　**表 6.4**

混凝剂类型	碱度（%）	硫酸含量（%，93% 的硫酸）	产品溶液中的金属浓度（质量百分比）	计算酸度（meq/mgM）⊕
硫酸铝	0	0	4. 3	0. 111
聚合氯化铝	75	0	12. 3	0. 028
酸化铝	NA#	10	2. 95	0. 168
硫酸铁	7	0	12	0. 051

* 计算中采用的溶液特性参数源于厂家提供的数据表。

⊕ NA——未使用。

M——铝或铁。

这里 SG 是指混凝剂溶液的比重，ρ_w 是水的密度（1mg/μL），MC 是混凝剂溶液中的金属浓度（重量百分数）。相对密度和金属浓度可以从产品数据表上查取。混凝剂投加量与溶液 pH 值之间的关系随反应时间发生变化。它同样受到二氧化碳在溶液与大气之间迁移的影响。因此，实验室测试得到的关系并不总是与水厂实际运行时的数据吻合一致。

举例：图 6. 12 是一种水质的滴定曲线样例。该水质的初始碱度为 3. 7meq/L（185mg/L，以 $CaCO_3$ 计），初始 pH 值为 8. 75。滴定剂是酸度为 0. 111meq/mg Al 的铝盐。举这个例子的目的是为了使用该滴定曲线确定投加混凝剂后溶液的最终 pH 值，这里投加的混凝剂是聚合氯化铝（75% 的碱度，有效酸度 0. 028meq/mg Al），投加量为 8mg Al/L（每升悬浮液中投加 47. 5μL 的商用聚合氯化铝溶液）。对这种 PACl 产品，使用有效酸度与投加剂量来确定由混凝剂溶液加入的酸量（例如：8mg Al/L × 0. 028meq/mg Al = 0. 22meq/L）。根据图 6. 12，当混凝剂投加量为 0. 22meq/L 时，最终 pH 值大约为 7. 8。

最终 pH 值也可以使用描述无机碳系统（Snoeyink，Jenkins，1980）的化学平衡关系式。首先，水中初始无机碳浓度（C_T）由初始 pH 值和碱度（分别为 8. 75meq/L 和 3. 70meq/L）计算得到。在这个例子中，假设溶液温度为 25℃，离子强度为 4×10^{-3} mol/L，$C_T = 3.6 \times 10^{-3}$ mol/L。然后，最终碱度可用水的初始碱度（3. 70meq/L）和表 6.4 中 PACl 混凝剂溶液的酸度与投加量（分别为 0. 028meq/mg Al 和 8mg Al/L）计

Jun　Bing

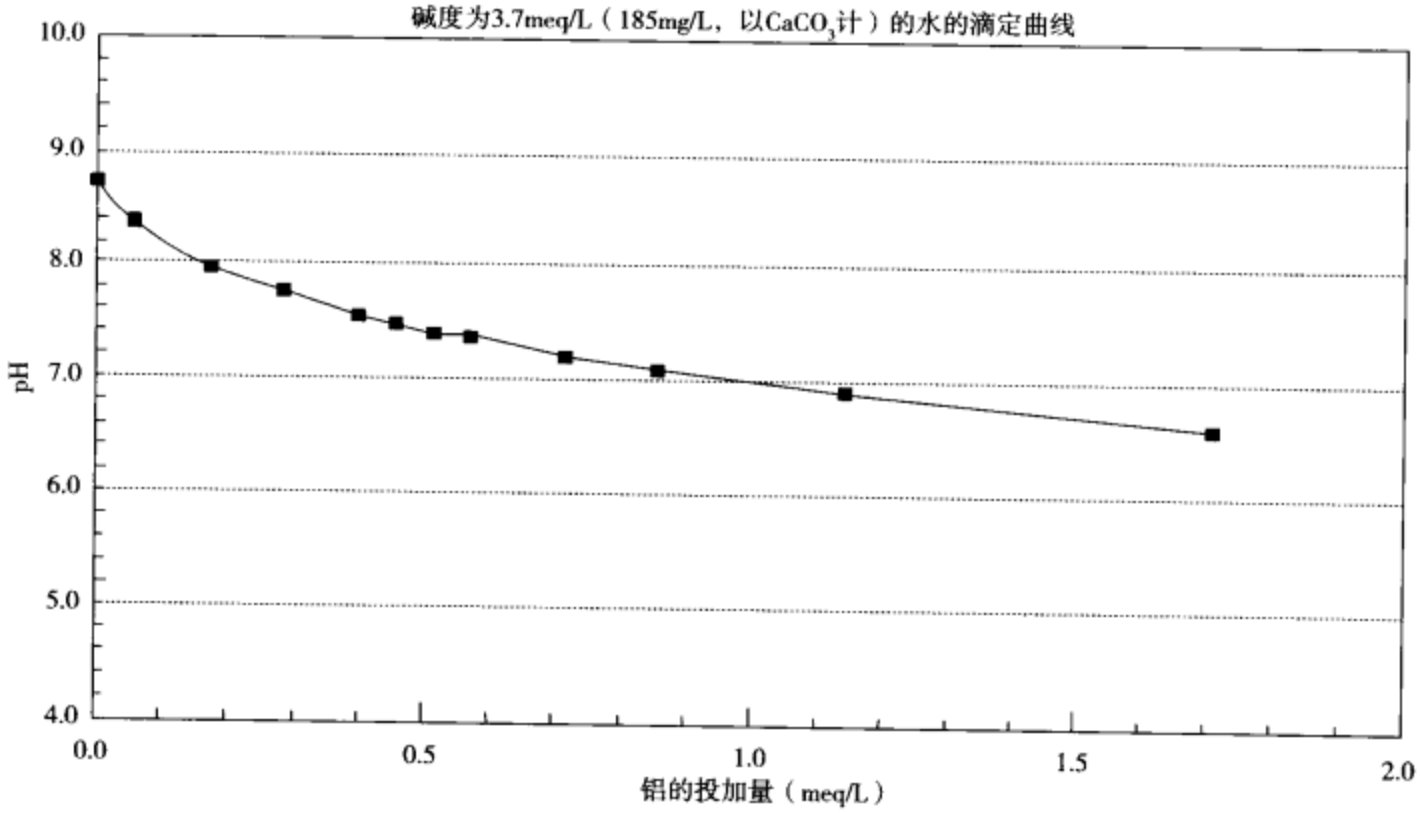


图 6.12　碱度为 3.7meq/L（185mg/L，以碳酸钙计）的重碳酸盐的滴定曲线（采用硫酸铝滴定）

算。最终碱度等于 3.48meq/L = 3.70 meq/L - (8mg Al/L × 0.028meq/mg Al)。最后，继续运用化学平衡关系式，使用最终碱度（3.48 meq/L）、初始 C_T（3.6×10^{-3}mol/L）、温度以及离子强度计算最终 pH 值为 7.75。

使用初始 C_T 值计算最终 pH 值要求作如下假设，即，在絮凝和絮体分离过程中，系统没有和大气进行明显的二氧化碳交换。这对于水处理厂来说是一个合理的假设（Shanker，Letterman，1996）。

6.4.7　水解金属盐混凝剂的作用（机理）

图 6.13 列出了 HMS 混凝剂加入含有颗粒和 NOM 的水中后水解产物可能遵循的反应途径。如果混凝剂量足够，物理化学条件较好，水解产物则会促使颗粒聚集体（絮体）形成。与每种反应途径有联系的过程在下面逐一讨论。

6.4.7.1　途径 A 和 B

途径 A 和 B 代表着金属水解产物与污染物颗粒（矿物、微生物等）表面上的金属络合点的反应，可能也包括溶解性水解产物与溶解性天然有机化合物相互结合的过程（VanBenschlten and Edzwald，1990）。Dempsey（1989），Bpttero and Bersillon（1989）认为，使用 HMS 混凝剂去除 NOM，溶解性水解产物与溶解性 NOM 的结合不是一个关键的步骤，在所有条件下，NOM 在沉淀颗粒上的吸附是一个决定性过程。

如果络合配位点数相对水解产物的浓度更丰富，这些点对铝、铁水解产物具有亲合力，那么，形成的所有水解产物与颗粒表面的反应基本上是不可逆的。遵循这些反应途径的水解产物不利于金属氢氧化物沉淀的形成。

对于带有负电荷的黏土和微生物颗粒而言，带有正电荷和络合配位点的金属水解产物可以中和颗粒表面的电荷而使悬浮液脱稳，通常称这一过程为电性中和混凝。

例如，带有负电荷表面络合点（$\equiv SiO^-$）的硅土颗粒，其水解吸附反应可能是：

$$Al^{3+} + \equiv SiO^- \longrightarrow \equiv SiO^- Al(OH)_2^+ + 2H^+ \qquad (6.15)$$

在公式（6.15）中，硅土络合点黏结了铝水解产物的总电荷为 +1 价。经铝盐处理后并具有相同数量的 $\equiv SiO^-$ 和 $\equiv SiO^- Al(OH)_2^+$ 络合点的硅土颗粒，其表面净电荷为零。根据前面讨论的胶体稳定原理，悬浮液中颗粒发生表面电性中和而脱稳。

在某些水厂中，特别是采用了直接过滤工艺的系统，它不需要甚至不希望出现大粒径、易沉降的絮

Jun　Bing

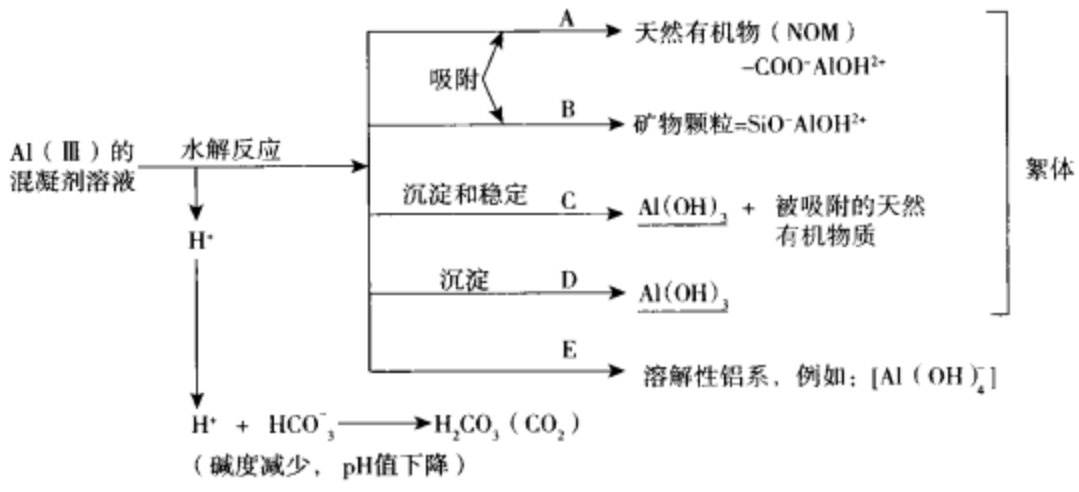


图 6.13　当 HMS 加入含有颗粒或者 NOM 的水中时，水解反应的几种途径

体，投加混凝剂的目的通常是为了满足电性中和所需的剂量。电性中和所需的正电荷数量与颗粒表面结合点的密度以及悬浮液中的总表面积浓度成正比。溶液 pH 值以及溶液中阴、阳离子与水解产物对黏接络合点的竞争吸附也是影响电性中和的因素。在稀悬浮液中发生电性中和脱稳时，絮凝速率通常比大量金属氢氧化物沉淀物形成时的絮凝速率低得多。

6.4.7.2　途径 C 和 D

途径 A 和 B 所需的混凝剂量基本满足后，金属氢氧化物沉淀与溶解性金属水解产物开始形成。Edzwald 和 VanBenschten（1990）认为，水解产物遵循哪种反应途径取决于水解产物对颗粒表面络合点与溶液中金属黏合物系相应的亲合力，以及水解产物有效浓度的比率。当黏结水解产物的络合点数相对较低时，主体溶液中与黏结络合点反应和金属氢氧化物沉淀物生成同时发生。将混凝剂分散于水体中的混合作用的好坏和强度可能是确定主要反应途径的因素（Clark and Srivastava，1993；David and Clark，1991）。

当金属氢氧化物在含有 NOM 的水中沉淀时，NOM 中亲水性较强与分子量较高的部分易于通过途径 C 吸附并包裹在胶体微晶体上。对含有可吸附性 NOM 的水体而言，这一过程要求投加较多的混凝剂。当吸附的 NOM 密度相对较高时，微晶颗粒将带有负电性净表面电荷，在称为胶溶作用或空间稳定过程下保持稳定和分散。

当 HMS 投加量增加时，微晶体表面积浓度增加，颗粒表面单位面积上吸附的 NOM 量减少。最后，在较高 HMS 投加量下，NOM 表面没有足够的负电荷使带正电的沉淀颗粒稳定，悬浮液脱稳而形成絮体，这些絮体由金属氢氧化物沉淀物与吸附的 NOM 组成。许多研究者证明，达到这一临界点所需的 HMS 投加量与水中 NOM 的初始浓度成正比（Nakis and Rebhun，1977；Dempsey，1987；Edzwald，1993）。也有数据表明，混凝剂投加量与金属氢氧化物沉淀物上带有的正电荷成反比。氢氧化物表面带有的初始电荷的差异可以解释为什么在给定 pH 值下去除同样数量的 NOM 氢氧化铁所需的量要比氢氧化铝多。Edzwald（1997）使用了以 NOM 吸附机理为基础的模型预测 HMS 混凝剂对 NOM 的去除率。

混凝剂量投加过多会形成一种不稳定的（絮状物）沉淀，促使肉眼可见的絮体快速形成，这一过程通常称为卷扫絮凝或者是网捕。在多数情况下，絮凝效率与悬浮液中沉淀物的体积浓度成比例增加。网捕卷扫絮体的形成是金属氢氧化物颗粒的相互作用及其与杂质颗粒互相接触的结果。与沉淀物作用的杂质颗粒上的金属黏接络合点可能会被简单的水解产物占有，如果含有 NOM，则它可能吸附在沉淀物表面。

特别是低 pH 值（<6.5）与稀溶液情况下，带有较高正电性表面电荷的微晶体沉淀物可能会成为稳定、分散的颗粒。当胶体反号时，通过絮体分离工艺（沉淀，浮选，粗介质过滤）去除胶体沉淀物颗粒几乎是不可能的。高价阴离子，如硫酸根和磷酸根以及 NOM，容易吸附到正电性氢氧化物表面，降低表面净电荷而使悬浮液脱稳。因此，当待处理水含有相当数量的高价阴离子或者是通过混凝剂溶液（如来自硫酸铝和硫酸的硫酸根离子）加入大量高价离子时，在低 pH 值下不会形成稳定可沉淀的悬浮液（Letterman and Vanderbrook，1983）。

Jun　Bing

低 pH 值下某些稀溶液水处理中，电性中和脱稳在较低混凝剂量下可能发生。当投加量增加并且形成稳定的胶体沉淀物时，颗粒表面吸附有高正电性水解产物可能再稳，在这些条件下，不会形成易沉降的絮体。Dentel（1988，1991）对 HMS 混凝提出的沉淀—电性中和模型假设，如果超过金属氢氧化物的溶解度极限，悬浮液就开始脱稳。微小的、带正电的沉淀颗粒通过杂交混凝沉积在带负电颗粒的表面，电性中和脱稳发生。该模型没有指出沉淀物形成之前颗粒表面吸附的可溶性水解产物，但修正模型后可以达到目的。

6.4.7.3　途径 E

图 6.13 中途径 E 代表着 HMS 混凝剂形成可溶性金属水解产物的过程。在给定的混凝剂量和需求量下，形成的絮状金属氢氧化物沉淀物量取决于溶液的最终 pH 值（还有反应时间、温度和其他因素）。如果最终 pH 值接近金属氢氧化物最小溶解度 pH 值，沉淀物量达最大，水中残余可溶性金属离子的数量降至最低。氢氧化铝和氢氧化铁最小溶解度对应的 pH 值分别是 6 和 8（见图 6.9 和 6.10）。最终 pH 值由水的初始碱度（和 pH 值）和混凝剂溶液在系统中增加或形成的氢离子量确定。氢离子的数量由混凝剂溶液的酸度来量化（如前面讨论的“有效酸度”）。如前所述，有效酸度是确定混凝剂量和溶液最终 pH 值之间关系的重要参数。

6.4.8　混凝结果的说明

HMS 混凝剂的性能由上面讨论的反应途径和过程相互结合共同确定。表征该性能的主要因素有：混凝剂量、原水碱度与 pH 值、初始 NOM 和颗粒浓度、金属氢氧化物种类，包括沉淀物的表面特性和溶解性。这些因素的复杂多变使得准确预测给定水源的混凝性能很难。但是，通过对混凝过程的分析和试验室的模拟，可以对该过程有一个定性的理解。一旦完成了这些分析与模拟，就有可能确定出主要的混凝机理，因而，针对具体的水质和混凝剂，可以改善工艺的设计与操作。实验室模拟主要是完成批次试验，如烧杯试验，可以探索出大范围的工作条件。下面的例子表明，无论混凝现象存在多大差异，都可以通过烧杯试验观察到并得以解释。

下面例子中给出的结果包括电泳迁移率（*EM*）测试。*EM* 测试在本章稍后讨论，它是通过测试给定电场中颗粒迁移的速率得到的，与 ζ 电位和颗粒表面附近的电荷有关，这是动电测试方法之一。在某些假设条件下，它能将颗粒表面电荷大小与悬浮液稳定性联系起来。对许多悬浮液而言，当 *EM* 值从零向正或负方向变化时，悬浮液中颗粒趋于凝聚的可能性降低。

6.4.8.1　给定 pH 值并忽略 NOM 下的颗粒混凝

点绘于图 6.14 中的数据来自于烧杯试验。该试验在 pH = 6 时使用硝酸铝使硅土悬浮液脱稳。使用硝酸盐后，硫酸根离子的浓度不受铝离子浓度的影响。当 *EM* 为零时，絮凝、沉淀后测试的剩余浊度达到最小值。这一现象表明，脱稳通过电性中和产生。当铝浓度大于 10^{-5}mol（0.27mg Al/L）时，颗粒的凝聚过程可以忽略，因为在这些试验中的 pH 值下以及缺乏吸附/脱稳的阴离子（如硫酸根）时，带正电的颗粒以及胶体水解产物是稳定的，网捕过程不会发生。

图 6.15 是 *EM* 与剩余浊度曲线，除了溶液中含有 3×10^{-3}mol/L（288mgSO_4^{2-}/L）的硫酸根外，曲线中的数据是与图 6.14 相同条件下得到的。SO_4^{2-} 是在悬浮液制备时以 Na_2SO_4 形式加入的。

根据图 6.14 和图 6.15，不管有无硫酸根离子，为实现电性中和（*EM* = 0），投加的铝离子量大约为 3×10^{-6}mol/L（0.081mg Al/L）。这一发现与 Meng 观察到的现象吻合一致，即硫酸根离子与铝水解产物在硅土表面的络合反应几乎可以忽略。

从图 6.14 可以看出，当系统中没有硫酸根离子而铝浓度很高时，在带有大量表面正电荷及黏结络合点铝的水解产物包裹下，硅土颗粒悬浮液发生再稳现象。这种条件下的 *EM* 值大于 +5（μm · s^{-1}）/（V · cm^{-1}）。当铝离子浓度略微超过电性中和所需量时（约 1×10^{-5}mol/L 和 0.27mg Al/L），负电性硫酸根离子就能使分散的正电性水解产物脱稳（通过在斯特恩（Stern）层上的吸附而降低颗粒表面的净电荷）而发生网捕作用。经硫酸根脱稳与沉淀物包覆后，颗粒的 *EM* 值大约是 +1（μm · s^{-1}）/（V ·

Jun　Bing

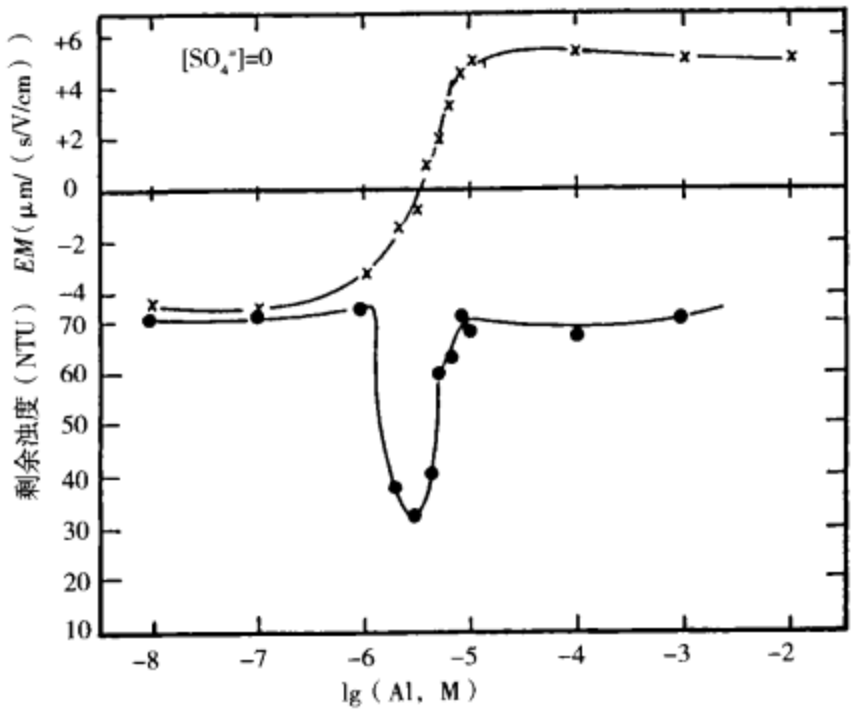


图 6.14　絮凝、沉淀后铝离子浓度对颗粒 *EM* 与剩余浊度的影响。铝离子以硝酸铝的形式加入。系统中无硫酸根离子，pH = 6

cm^{-1}）（如图 6.15）。

在大多数烧杯试验中，硫酸根的浓度并不像本例一样控制在某一定值。实际上，如果采用铝盐混凝剂，硫酸根离子随铝离子一起加入会增加硫酸根离子的浓度，它直接与铝盐的投加量成正比。在低剂量下，图 6.14 是适用的，但在高剂量下，硫酸根离子的影响可应用图 6.15 解释。

图 6.15 中较高铝盐浓度下的剩余浊度远低于图 6.14 中电性中和时的最小值（32NTU）。尽管两个系统在这些条件下都发生脱稳现象，但是，当存在大量氢氧化铝沉淀物发生网捕作用时，颗粒凝聚的速率要高得多。而仅仅存在铝的络合产物时，情况相反。如图 6.15 所示，当［Al］$> 1 \times 10^{-5}$ mol/L（0.27mg Al/L）时，铝浓度一旦增加，就会形成更多的沉淀物，颗粒的沉淀去除率随之增加。

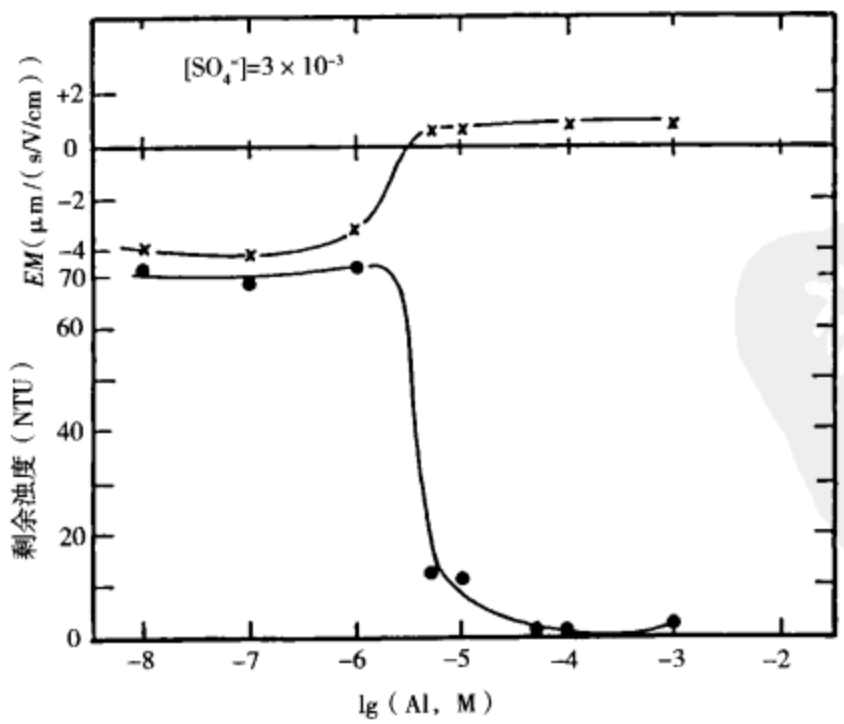


图 6.15　絮凝、沉淀后铝离子浓度对颗粒 *EM* 与剩余浊度的影响。铝离子以硝酸铝的形式加入。系统中硫酸根离子浓度为 3×10^{-3} mol/L（288mgSO_4^{2-}/L），pH = 6

Jun　Bing

6.4.8.2　各种因素的综合考虑

当综合考虑各种碱度、NOM 存在与否以及金属氢氧化物溶解性等因素的影响时，前面所讨论的混凝过程将会更加复杂。在下面的例子中，这些因素使混凝过程复杂化，但是结果可用主要的物理—化学作用进行逻辑分析。

图 6.16 是铝浓度（mg/L）与 pH 值的关系曲线图。该图包括两条滴定曲线，A 和 B；和表示新形成的氢氧化铝沉淀物量（0.1，1，10，100mgAl/L）的 4 条曲线。例如，在标有 >10mgAl/L 的曲线上或者曲线上部，氢氧化铝沉淀物量等于或大于 10mgAl/L。表示氢氧化物沉淀物量的曲线根据表 6.2 中所列的生成常数和溶解度常数绘制。

绘制图 6.16 中的滴定曲线时，假设混凝剂是标准商用铝盐，有效酸度为 0.111meq/mgAl。对于滴定曲线 A，初始碱度和 pH 值分别是 3.5meq/L（175mg/L，以 $CaCO_3$ 计）和 8.7；对于曲线 B，则分别是 0.25meq/L（12.5mg/L，以 $CaCO_3$ 计）和 7.5。在本例中，假设待处理水中含有适量的 NOM（约为 5mgC/L），且具有相对较高的 SUVA 值，但是忽略固体颗粒物质的含量。

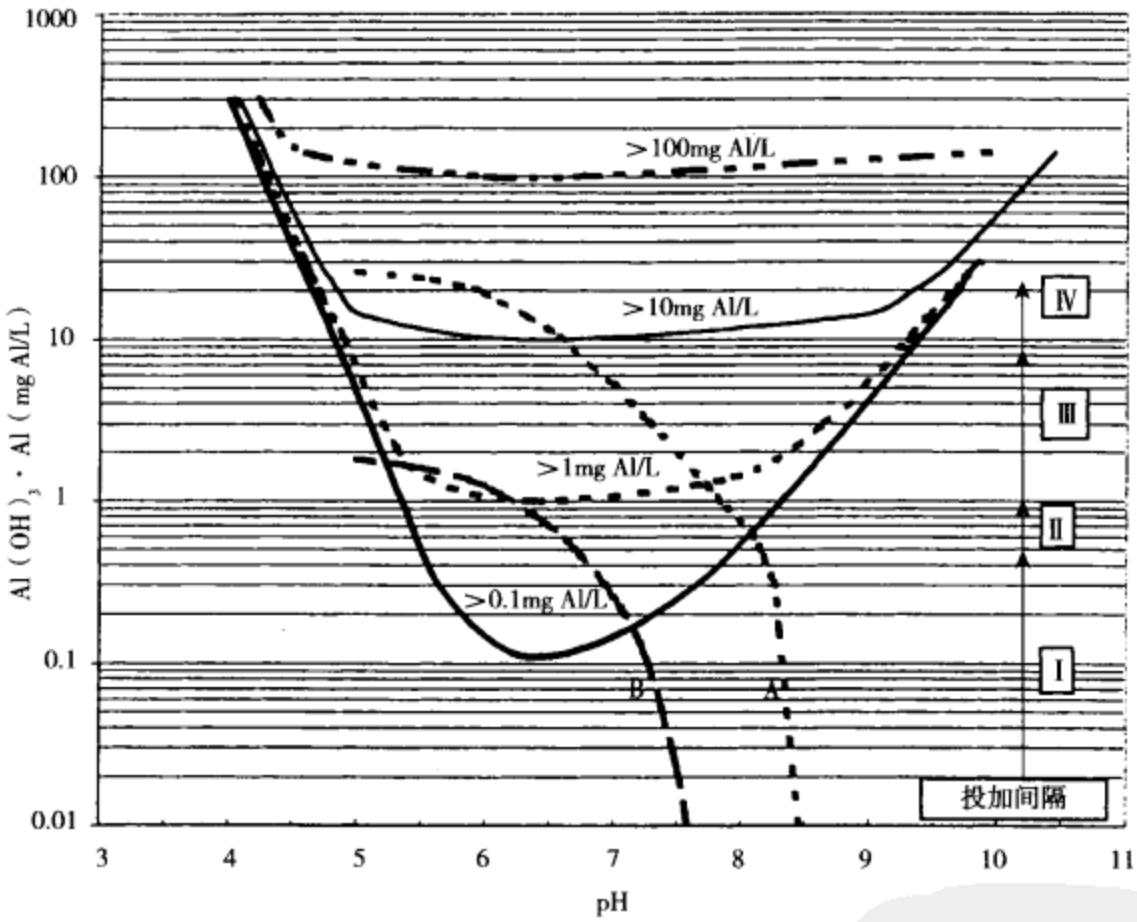


图 6.16　滴定曲线图，该曲线叠加在表示氢氧化铝沉淀物生成量的曲线上。曲线 A 对应的初始碱度为 3.5meq/L（175mg/L，以 $CaCO_3$ 计）；曲线 B 对应的初始碱度为 0.25meq/L（12.5mg/L，以 $CaCO_3$ 计）。

注：$1mgAl/L = 12.8mgAl_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O/L = 2.9mgAl(OH)_3/L$

图 6.17（$a \sim d$）表明，在图 6.16 中滴定曲线 A 的试验条件下，有机碳浓度、浊度、溶解性铝浓度以及滤出液 pH 值与混凝剂量存在相关关系。下面，对图中指示的四个混凝剂量范围（Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ）进行讨论。

剂量范围Ⅰ和Ⅱ

当铝盐投加量小于 1.0mgAl/L 时，投加量对过滤去除的有机碳和浊度的影响可以忽略［图 6.17（a 和 b）］。在投加剂量范围Ⅰ内（投加量 <0.5mgAl/L），由于没有超过氢氧化铝的溶解度，所以没有可过

Jun Bing PDG

滤颗粒在铝表面发生络合反应，因此，滤出液中可溶性铝的含量（尽管很低）与投加的铝量基本相等。在下一个剂量范围（0.5～1.0 mgAl/L），由于超出了氢氧化铝的溶解度，氢氧化铝沉淀物颗粒开始形成。但是，这里说的“沉淀物”指的是包覆着带负电的 NOM 的稳定微晶状氢氧化铝颗粒胶状悬浮液。由于胶体颗粒不能通过过滤去除，因此，滤出液浊度开始上升（图 6.17（*b*）），有机碳的去除率很小（图 6.17（*a*））。在范围Ⅱ中，滤出液中总铝含量（包括溶解性的铝和微晶状氢氧化铝胶体颗粒）（图 6.17（*c*））等于投加的铝的含量，但是，由于微晶状铝形成，滤出液中可溶性铝的含量减少。

剂量范围Ⅲ

投加剂量在范围Ⅲ中时（1.0～10 mgAl/L），微晶状沉淀物的表面积浓度增加，颗粒表面吸附的 NOM 的密度小于使颗粒稳定所需的量，悬浮液开始发生絮凝。这时，滤出液中有机碳浓度（图 6.17（*a*））、浊度（图 6.17（*b*））、总铝含量（图 6.17（*c*））都减少了。如果大部分 NOM 是憎水性高分子物质，且极易吸附在金属氢氧化物表面，那么滤出液中有机碳浓度会急剧降低。如果 NOM 的组成物质的分子量分布较宽，且与金属氢氧化物表面的亲合力不同，那么这种转变是一个渐进的过程，高混凝剂量下滤出液中有机碳浓度并不低。去除主要有机碳所需的混凝剂量与有机碳的初始浓度成正比（在这个试验中，大约是 1.0 mgAl/L）。

在Ⅲ剂量范围中，pH 值随混凝剂量的增加而降低（图 6.17（*d*））。然而，由于 pH 值保持在 6（这是氢氧化铝最小溶解度对应的 pH 值）以上，所以沉淀物不易溶解，滤液中铝的含量下降［如图 6.17（*c*）］。

剂量范围Ⅳ

第 4 个剂量范围，即最后一个剂量范围是 10～25 mgAl/L［如图 6.17（*a*～*d*）］，在这个范围中，pH 值突破了氢氧化铝最小溶解度的点，滤出液中铝浓度达到最小值后逐渐上升（图 6.17（*c*））。同样，随着 pH 值的降低（图 6.17（*d*）），沉淀物表面电性逐渐转为正，这一转变使颗粒趋于稳定而分散在悬浮液中。在剂量范围Ⅳ中，沉淀物溶解度和稳定性的改变引起 NOM 和浊度的去除率降低（图 6.17（*a* 和 *b*））。

用于描绘图 6.17（*c* 和 *d*）曲线上点的计算假设，用铝盐滴定时，在每个点上都已达到化学平衡。在剂量范围Ⅳ内，这一假设很可能不充分，尤其是，如果实际的铝滴定过程完成很快，在较高 pH 值下形成的氢氧化铝在滴定进行前还没有足够的时间溶解达到新的平衡。在这种情况下，第Ⅳ个剂量范围内达到平衡时的滤出液铝浓度值（图 6.17（*c*））以及 pH 值（图 6.17（*d*））都将高于实测值。

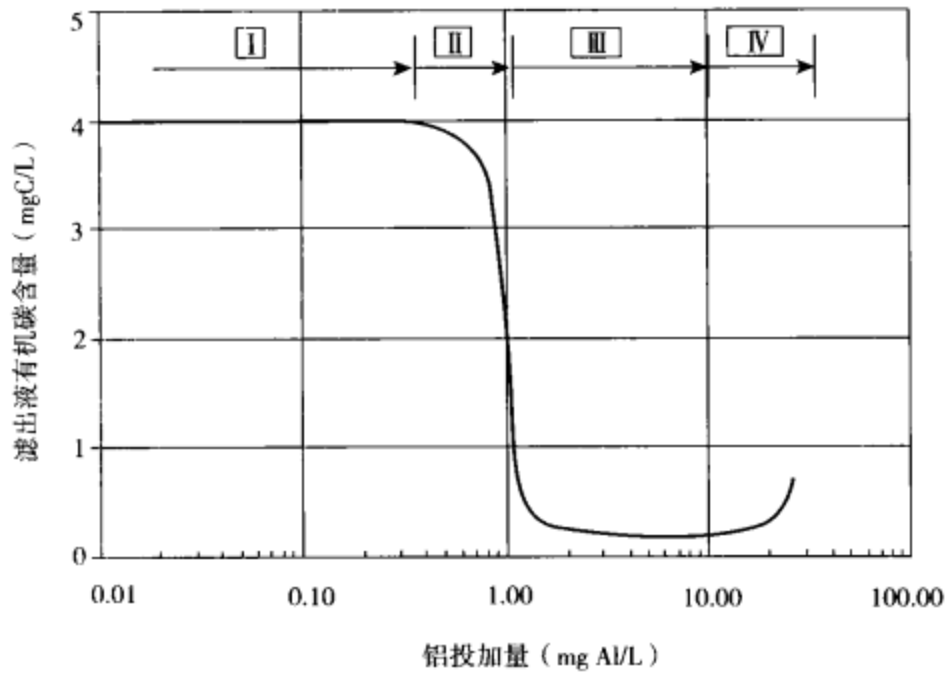
6.4.8.3　低碱度原水

图 6.16 中曲线 B 是铝盐滴定低碱度原水（0.25 meq/L 或 12.5mg/L，以 $CaCO_3$ 计）的滴定曲线。该曲线穿过氢氧化铝沉淀区域的较低部分。在氢氧化铝最小溶解度的 pH 值处，生成的沉淀物量小于初始 NOM 浓度所需要的混凝剂量，因此，对 NOM 几乎无去除效果。也就是说，很少有 NOM 在过滤中得以去除，滤出液中总铝浓度等于加入水中铝的含量。类似这种低碱度原水，可以加入碱性物质（如，NaOH，$Ca(OH)_2$，Na_2CO_3）与/或加入有效酸度较低的混凝剂溶液（如有较高碱度的 PACl 药剂）可以成功改善混凝剂的性能。

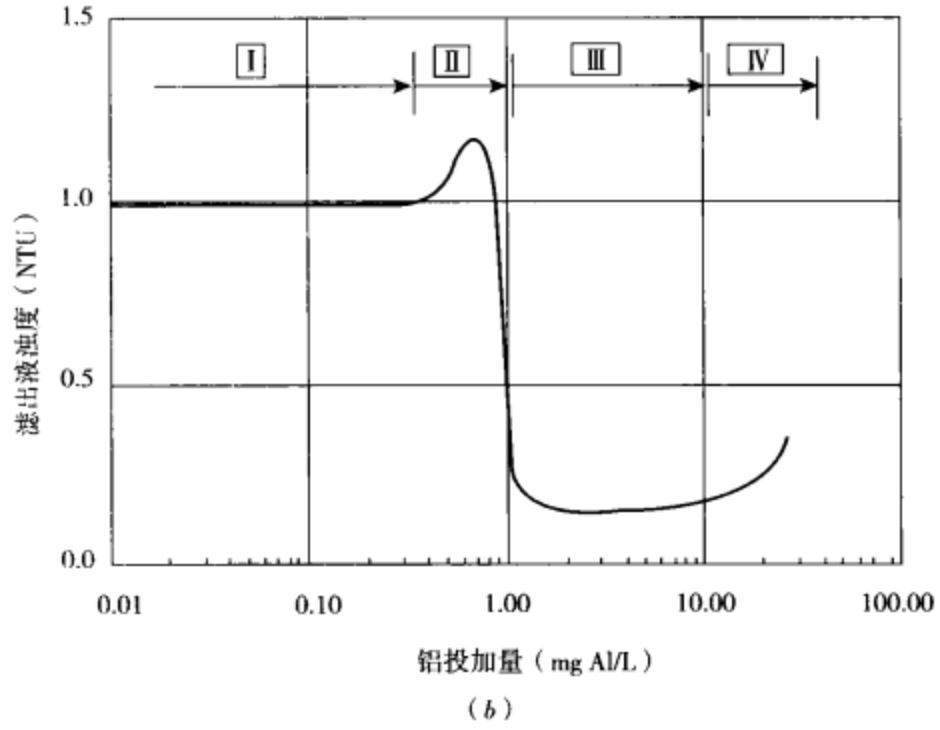
6.4.8.4　使用混凝图表估算所需混凝剂的酸度

将 HMS 混凝剂的有效酸度和混凝图结合起来可以选择合适的混凝剂产品以及根据具体情况确定混凝剂量。混凝图是使用金属混凝剂量－pH 值坐标确定混凝剂性能区域的图。这些区间经常处于金属氢氧化物沉淀物热动力学稳定性图表的上方（如图 6.9，图 6.10）。只有在混凝数据，如合适的化学溶剂，温度，颗粒种类，浓度（或 NOM 种类与浓度）以及混凝剂种类（铝或铁），都已知时，混凝图表才有实用性。絮体分离法（沉淀，膜滤，浮选或其他方法）也是这样。

图 6.18 这个混凝图（Amirtharajah and Mills，1982）适用于铝盐和低碱度（≤50%）聚合氯化铝处理含极少量 NOM 颗粒物质的悬浮液。通过沉淀进行絮体分离。本例的目的是获取“最佳卷扫混凝”。



（*a*）



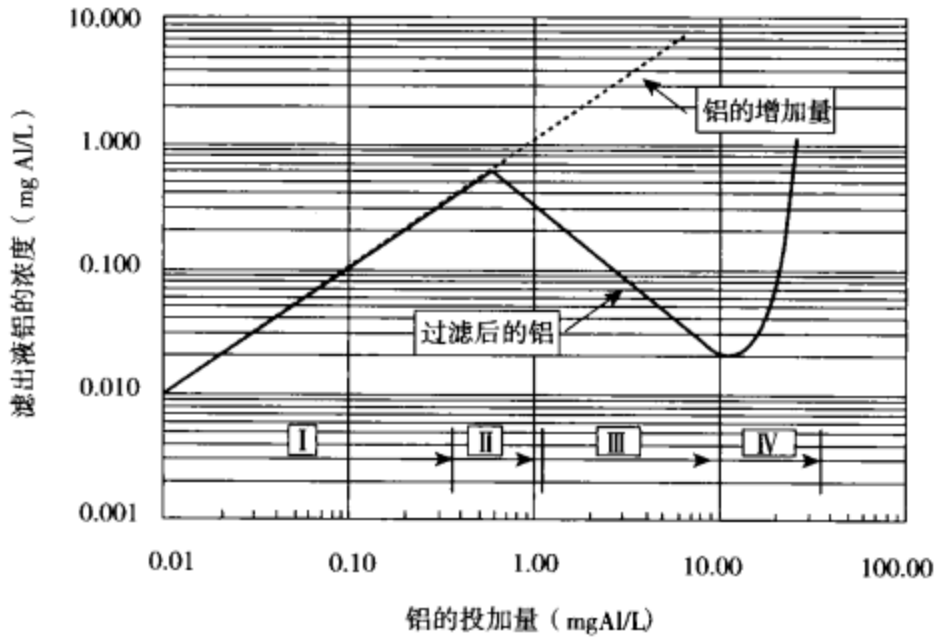
（*b*）

图 6.17　混凝剂投加量对有机碳浓度（*a*）以及浊度（*b*）的影响（针对图 6.16 中的曲线 A）。图 6.16 中混凝剂投加量的变化区间位于图中的上部

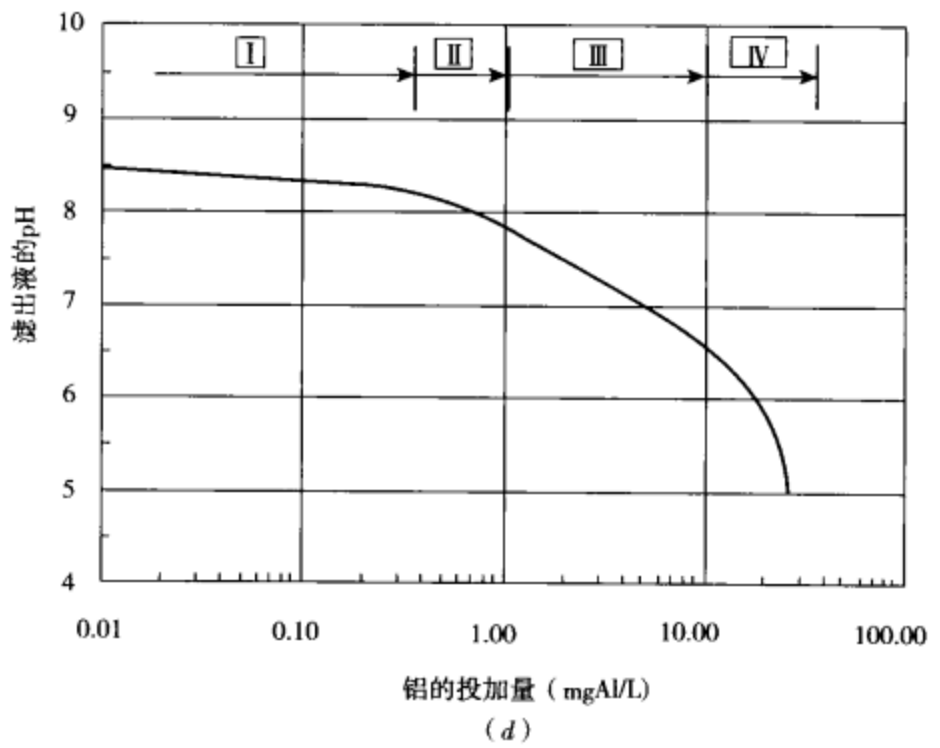
根据混凝图，达到这一条件的最小铝浓度和 pH 值分别是 8×10^{-5} M（2.16mgAl/L 或 24mg $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$/L）和 7.5。用于前一个例子的滴定曲线（图 6.12）也可用于这种情况。这一条滴定曲线适于初始碱度为 3.7meq/L（或 185mg/L，以 $CaCO_3$ 计）的原水。根据图 6.12，要使 pH = 7.5 则要求投加的絮凝剂量为 0.43meq/L。因为达到性能目标所需铝的浓度为 2.16mg/L，所以，选择的混凝剂必须具有 0.2meq/mgAl ｛0.2meq/mgAl = ［0.43 meq/L/(2.16mgAl/L)］｝的有效酸度。由于商用铝盐溶液的有效酸度约为 0.1meq/mgAl，结果表明，应当考虑在产品中加酸。根据方程 6.13，93% 硫酸酸化溶液占 15% 的酸化铝时有效酸度为 0.2 meq/mgAl。因此，在混凝剂投加之前，强酸可用于降低初始碱度。

6.4.8.5　NOM 的去除

图 6.19 ~ 图 6.22 显示的烧杯试验数据来自纽约北部未经过滤的小区自来水的研究结果。原水水样



（*c*）



（*d*）

图 6.17（续）　混凝剂投加量对（*c*）溶解铝的浓度；（*d*）图 6.16 中滴定曲线 A 中滤出液 pH 值的影响。混凝剂投加量变化区间见图中罗马字体表示

pH7.6，碱度 1meq/L，总溶解性固体浓度 190mg/L，浊度 0.9NTU 以及 Pt－Co 色度 50 个单位，TOC 浓度约为 9mgC/L。点绘于图中的“铝剂量”是试剂级硫酸铝，以 mg $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$/L 计。

混凝剂浓度对 NOM 去除率的影响通过使用 0.45μm 孔径的膜过滤上清液部分确定。对于低浊度（0.9NTU）原水，由于形成的絮体密度小，沉淀效果不明显。

从图 6.19 可以看出铝剂量对滤液色度（Pt－Co 单位）的影响。未投加铝盐进行膜过滤时，色度能降低 20%。色度的有效去除要求在 40mg$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$/L（3.2mgAl/L）左右。若滤液的剩余色度值小于约 5Pt－Co 单位，则滤液的残余色度不能准确测定。

正如前面所讨论的，UV 吸光度与溶解有机碳的比值（即 SUVA）可以有效测定 NOM 中能被 HMS 混凝剂去除的部分。图 6.20 是滤液样品的 UV 吸光度值与铝剂量的关系曲线图。紫外光对有机化合物的有效去除至少需要铝剂量 30$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$/L（2.4mgAl/L）。要达到最大去除率，则大约需要铝剂量 100$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$/L。大约有 12% 的紫外光吸收化合物不能通过混凝（在任意铝剂量下）和

Jun　Bing

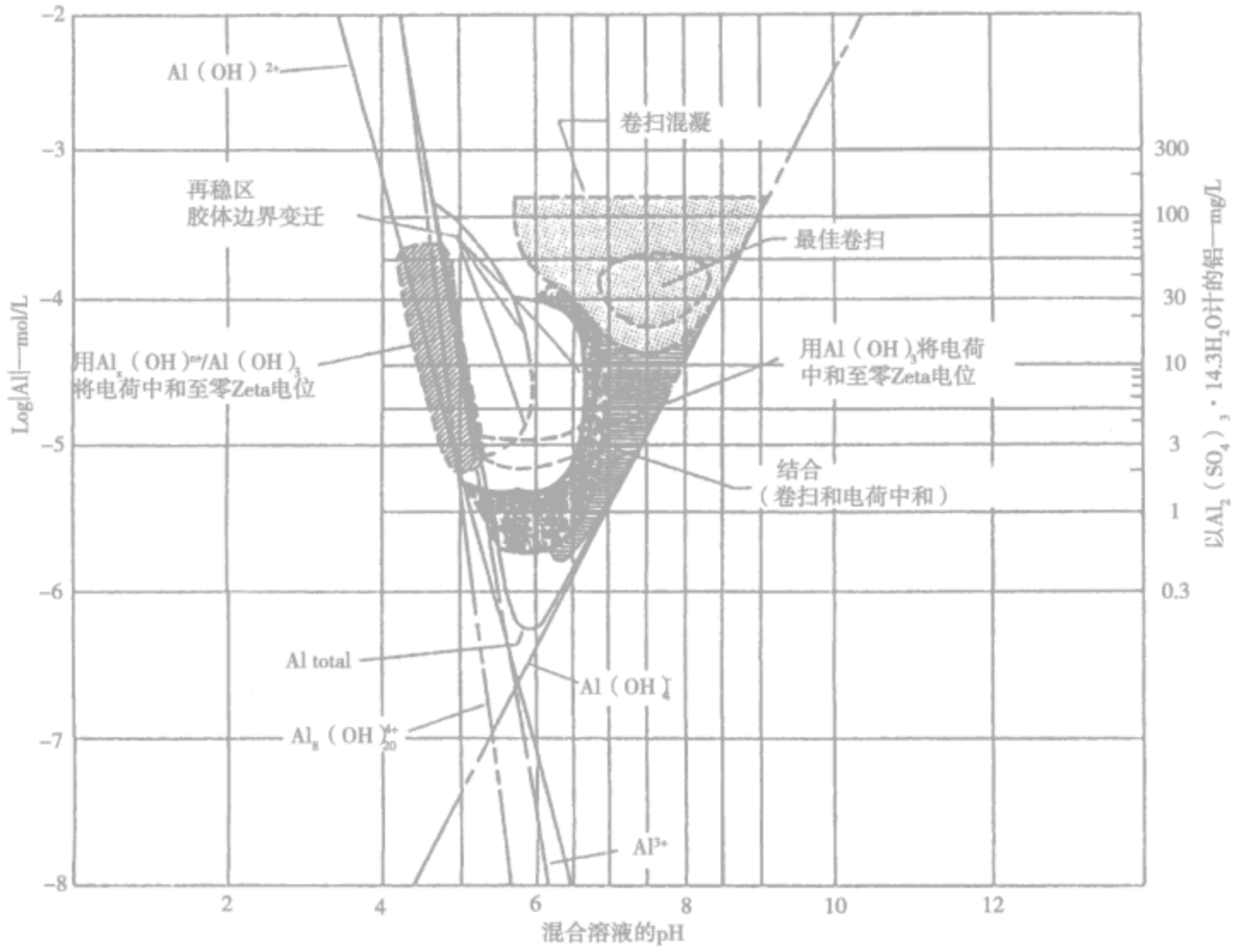


图 6.18　铝盐混凝图表

（来源：Amirtharajah and Mills，1982）

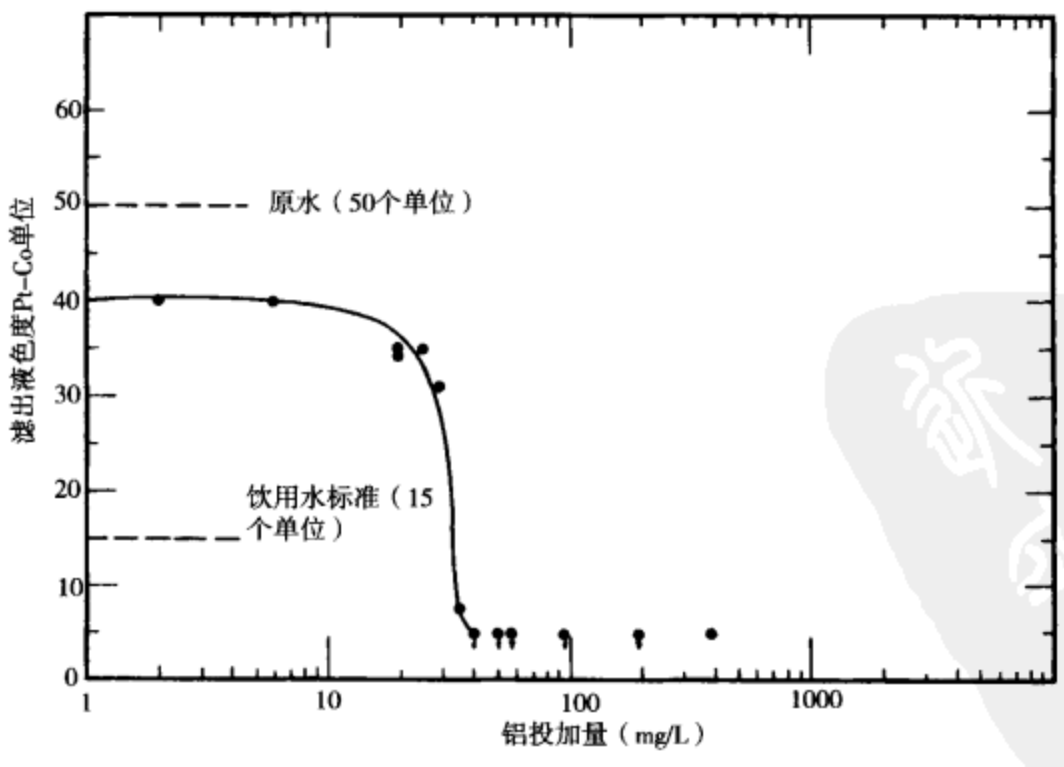


图 6.19　烧杯试验结果：铝投加量对滤出液色度的影响

Jun　Bing

过滤工艺去除。较低的不能去除部分与 3.5L/(mgC·m^{-1}) 较高 SUVA 原水吻合一致。

图 6.20 中滤液 UV 吸光度曲线表明，NOM 浓度随铝剂量的增加而降低得相对较快。这是分子量相对较高且成分均一的 NOM 所具有的特性。如果该系统含有分子量较低的 NOM，且分子量分布较宽（典型的低 NOM 浓度水体（<5mgC/L））则残余 NOM 量随混凝剂量的增加呈渐进降低趋势，且高混凝剂量下 NOM 的最大去除率总是不及前者显著。Randtke 曾经讨论过 NOM 特性对混凝剂特性的影响（Randtke，1987，1988）。

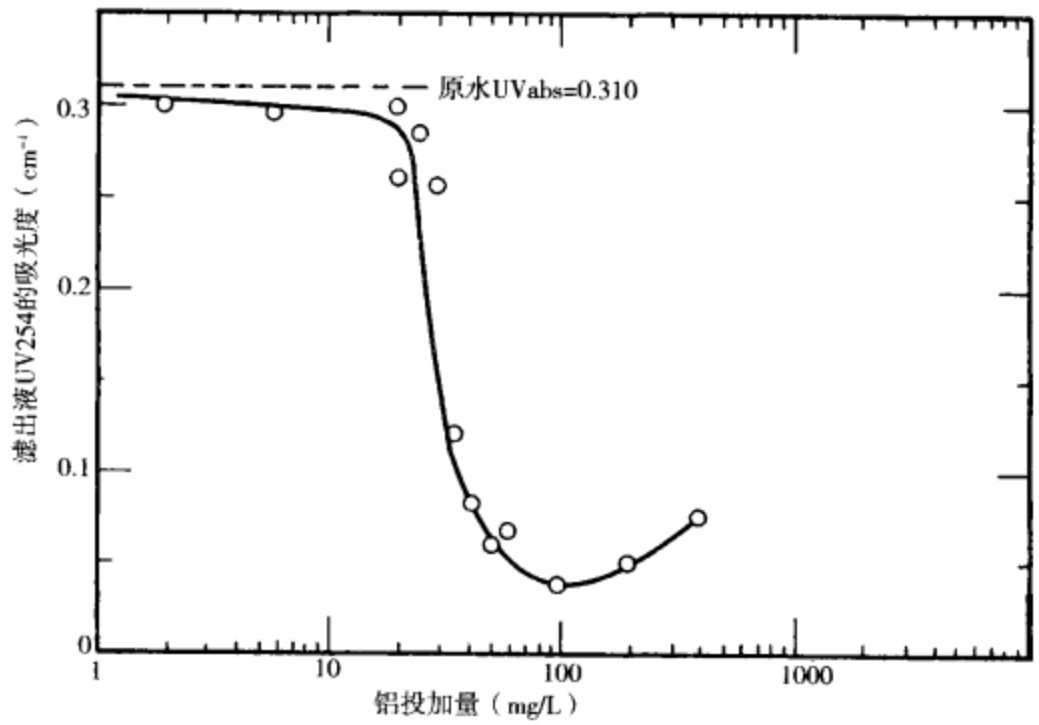


图 6.20　烧杯试验结果——铝剂量对滤后水紫外分光吸光度的影响

图 6.21 表明了铝剂量对滤液浊度和铝浓度的影响。当铝剂量范围在 2～2.5$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$/L（0.2～2mgAl/L）之间时，投加的大多数铝通过膜滤都可以在滤液中测出。下方曲线显示的逐渐增加的滤液浊度（以及图 6.19 和图 6.20 中高滤液色度和 UV 吸光度测定值）表明，铝是以胶体状、光散射形式存在。当铝剂量约为 30mg/L(2.4 mgAl/L) 时，滤液浊度和铝浓度急剧下降表明，此时包裹有氢氧化铝粒子的悬浮液成为不稳定系统，可过滤絮体开始形成。

从图 6.22 可知，溶液 pH 值随铝剂量增加而下降，从大约是 7 的值（10 mg$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$/L）下降到 4.3（20 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$/L）。当铝水解释放 H^+时，它们耗尽了系统的碱度，pH 值下降。

根据图 6.21 滤出液中铝含量曲线，当铝剂量超过 100mg$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$/L（8.1mgAl/L）时，滤液中铝的浓度增加。这种特性至少可以部分归结于低 pH 值（表示铝的投加量高）下 $Al(OH)_3$ 的溶解度（见图 6.22）。同时，在低 pH 值下，胶状 $Al(OH)_3$ 水解产物可以获得高正电性电荷并通过膜过滤。

在本例中，沉淀作为预处理或许不是有效的分离工艺。由于需要相当数量的铝盐（30～40mg $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$/L）才能有效去除 NOM，因此直接过滤可能也不可行。（悬浮液进水中高体积浓度的沉淀物可能会限制过滤周期太短而达不到经济运行时间，详见第 8 章）。结果表明，应当考虑采用预处理分离工艺，如溶解气浮、粗滤料过滤。

6.4.9　聚合电解质混凝剂

用于水处理的聚合电解质混凝剂是高分子合成有机聚合物，该聚合物在悬浮液中具有强烈吸附到大多数颗粒表面的特点。聚合电解质由叫作单体的单元组成。不同厂家生产的聚合物总数及单体的类型会不同，因此聚合物种类很多，且已经生产出各种类型的聚合物。聚合物链可以呈线性的、分枝状的或交

Jun　Bing

联状的情况增加了它们的复杂性。

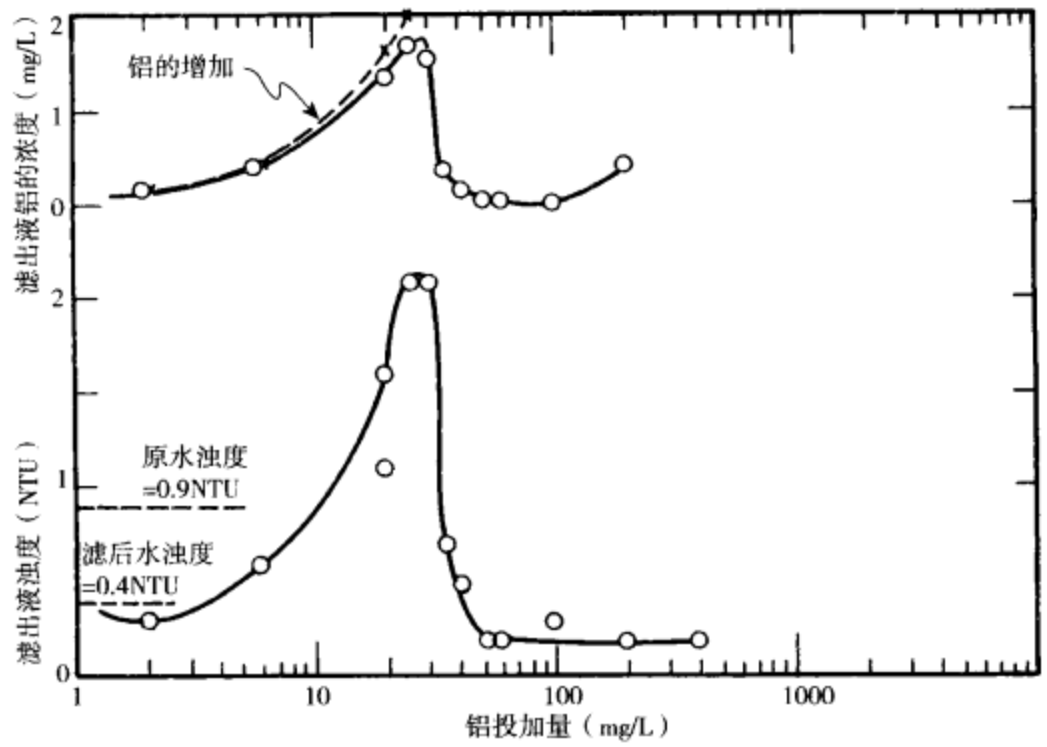


图 6.21　烧杯试验结果——铝剂量对滤后水总铝浓度与浊度的影响。
上部曲线中的点线表示投加的铝量

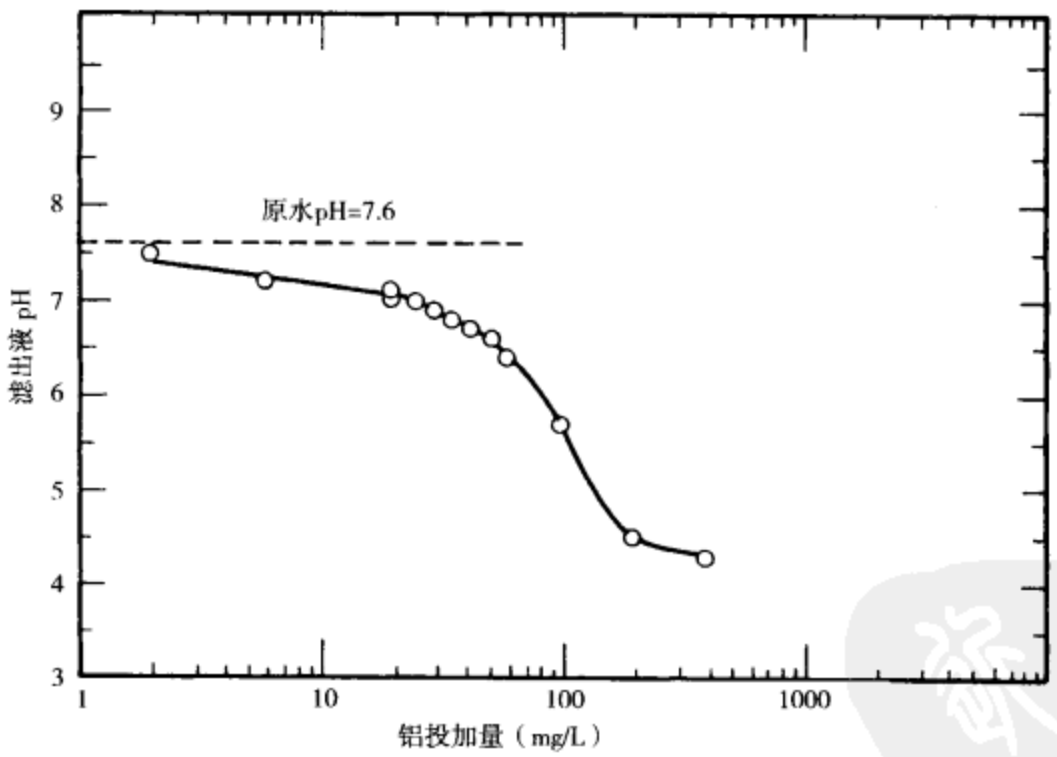


图 6.22　烧杯试验结果：铝投加量对滤出液 pH 的影响

6.4.9.1　聚合电解质类型

聚合物中的单体可能带正电荷，也可能带负电荷。某些情况下，荷电点通过离子化反应形成，分子表面的总电荷数取决于溶液的 pH 值和离子强度。负电荷电点占优势的聚合物为阴离子型，正电荷电点占优势的为阳离子型。不带荷电点或在水溶液中很难带上荷电点的聚合物为非离子型（尽管按最严格的化学定义它不是聚合电解质，但仍使用该术语描述非离子聚合物）。两性聚合物既带正电荷，也带负电荷。

Jun Bing

6.4.9.2　用途

统计数据表明（AWWA 混凝与过滤委员会，1982），美国有一半以上的水厂使用一种或多种聚合电解质以改善处理效果。Cleasby 等人（1989）发现，具有优质滤后水的 23 个水厂中有 20 个水厂使用了一种或多种聚合物絮凝剂与/或助滤剂。Cleasby 的报道表明在高速过滤（快速砂滤）水厂基本上需要添加这些辅助药剂。

6.4.9.3　聚合电解质中的杂质

聚合电解质中含有许多来自生产过程的杂质，如残留的单体、其他反应物及反应副产物，这些对人类健康有着极大的潜在危害（Letterman & Pero，1988）。由于关系到某些杂质存在聚合物中，瑞士和日本不允许在饮用水处理中使用聚合电解质，西德、法国和加拿大也对聚合物的应用进行了严格的限制。美国的部分州要求使用聚丙烯酰胺和表氯醇/二甲胺（epi/DMA）化合物的水厂要公布其中单体的含量。

多年来，美国公众健康机构以及 USEPA 评估了聚合电解质产品对健康的影响，并且提供了关于许多州在法规调整与评定活动中允许使用的产品清单。该清单包括了每种产品所允许使用的最大剂量。在 20 世纪 80 年代，USEPA 筹划了一种基于国家卫生基金会支持的非官方标准（NSF 标准）新体系的发展和启动。

USEPA 以及 NSF 列出了许多可以使用的聚合物产品，但这并不意味着饮用水处理中数百种聚合物正在使用。事实上，Letterman 和 Pero（1988）指出，这些清单中的产品仅有较少的 12 种化合物在使用。目前只有聚合 DADMAC 以及 epi/DMA 得到广泛使用，其他许多产品都是将同种化合物稀释而成。

6.4.9.4　用于水处理的聚合电解质种类

用于饮用水处理的聚合电解质通常分为：主混凝剂聚合物或絮凝剂（即助凝剂）聚合物。主混凝剂聚合物一般是阳离子型，且大多数具有相对较低的分子量（<500000）。主混凝剂聚合物可以通过吸附与颗粒表面电性中和作用提高带负电荷颗粒的混凝与沉淀（过滤）效果。如果悬浮液中投加的聚合物过量，各粒子的总表面电性可能变为正，这种现象称为再稳，对混凝及过滤产生负面影响。

对于处理稀无机悬浮液与有机物引起的高色度水体，聚合电解质可能不如铝盐或铁盐有效。例如，由沉淀工艺去除絮体。大量的金属氢氧化物沉淀的网捕作用可以增加悬浮液的体积浓度，从而使颗粒凝聚的速率增加到一个有效的水平。使用聚合电解质作主混凝剂，网捕作用通常不是主要的，尽管稀悬浮液通过主混凝剂能有效脱稳，但颗粒凝聚速率可能会太低而不能在一定的时间内形成大而易沉降的聚集体。

另一方面，当预处理的目的是为了得到适于直接过滤（即中间没有聚集体去除步骤，比如沉淀）的小而密度高的聚集体时，则单独使用主混凝剂常常是一种有效的方法。然而，必须注意，投加的主混凝剂量不能超出权威机构出于健康保护而提出的有机物产品剂量限定范围。

（1）阳离子聚合电解质

水处理中使用最广泛的两种阳离子聚合电解质是聚合二烯丙基胺氯化铵（polyDADMAC）和表氯醇二甲胺（epiDMA）。这两种有机化合物均以液态销售，它们称为季胺类物质。季胺类物质中的每个单体包含 1 个与 4 个碳原子成键的氮原子，且带有 1 个正电荷。这个正电荷不像可电离基团的电荷，它在很大程度上不受稀溶液化学性质（尤其是 pH）的影响。

图 6.23 显示了硅土悬浮液中投加阳离子聚合电解质（PolyDADMAC）的烧杯试验结果。当聚合电解质溶液浓度为 10^{-4}g/L 时，浊度去除率达最大。这种情况下的产品溶液大约含有 20% 的聚合电解质。所有销售的产品溶液的质量浓度范围约为 10% ~60%。

图 6.23 中，颗粒去除率达最大（剩余浊度最低）时所需剂量下的电泳迁移率为 0。EM 为 0 时，颗粒去除率达最大，与电性中和机理吻合一致。高于剂量界限约 1mg/L 时（还是这种 SiO_2 颗粒尺寸和浓度），聚合电解质的吸附使 EM 变为正。颗粒上较高的正电荷引起悬浮颗粒再稳，浊度去除率几乎可以忽略。

（2）阴离子和非离子聚合电解质

絮状聚合物通常为阴离子或非离子，且具有相对较高的分子量，可能是一般主混凝剂聚合物分子量

的 10 倍或更多。它们通常投加在絮凝过程之后，目的是增加聚集体的尺寸和强度。因为它们具有较高分子量和合适的链长，所以聚合物在颗粒的凝聚过程中起到架桥联结作用。

低剂量非离子型高分子聚合物（0.005 到 0.05mg/L）通常只投加在粒状滤料滤池前。这一步骤可以改善总的出水水质，降低受干扰的可能性，如滤速的突然变化对过滤性能有着不利的影响。在全部或部分反冲洗水中投加低剂量非离子聚合物，可以缩短粒状滤料滤床的成熟期（Yapijakis，1982；Harris，1972）。

大部分阴离子和非离子聚合物由丙烯酰胺单体制得，称为聚丙烯酰胺聚合体。供水行业的调查数据（AWWA 混凝与过滤委员会，1982；Dentel 等人，1989）表明，许多水处理厂使用了这种聚合物，而且，正如前面提到的那样，Cleasby 等人（1989）提出，要保持快滤池良好的过滤性能，一定要使用这种聚合物。Dentel 等人（1989）制定了一本手册，该手册能指导确定用于水处理中的可行的聚合物絮凝剂种类及其最佳投加量的试验。

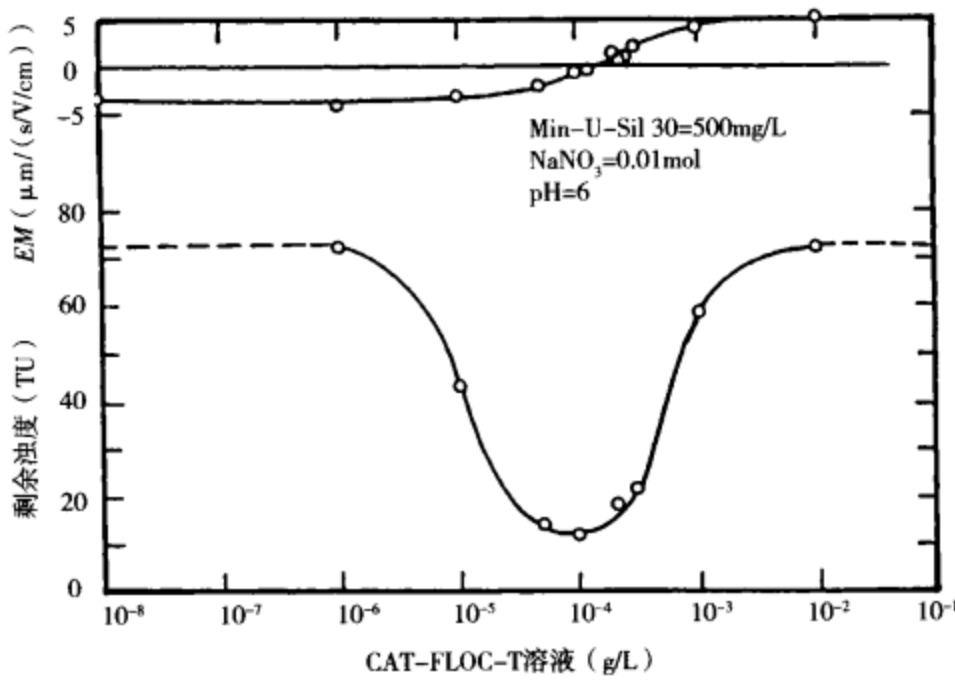


图 6.23　聚合电解质（PolyDADMAC）浓度对絮凝、沉淀后粒子的 *EM* 与剩余浊度的影响

6.4.9.5　来自天然有机化合物的聚合混凝剂

来自天然有机化合物的聚合混凝剂有时也会用于水处理。这种应用在发展中国家最常见。在这些国家中，这些化合物可能比水解金属盐混凝剂更便宜。一个例子就是热带阴地植物种子的提取液（Jahn，1988；Sutherland 等人 1989），该提取液中含有二聚物阳离子蛋白质，分子量约为 13 千道尔顿。另一个例子是甲壳纲动物壳中的角素。

6.4.10　活性无水硅酸

Baylis（1937）最早描述了活性无水硅酸的应用，现在它的使用受到限制。这种材料由酸化的硅酸钠溶液制得，在芝加哥寒冷冬季的月份用作一种絮凝剂，与铝盐一起用于改善絮凝和沉淀的效率。Stumm 等人（1967）和 O'Melia（1985）描述了活性无水硅酸的作用模型和影响其性能的因素，其中动力学和热力学的许多因素很重要。

在制备活性无水硅酸时，酸化浓缩的硅酸钠溶液（1.5～1.78 SiO_2%）使之趋于过饱和而析出无定形无水硅酸。多种酸都能用于酸化，包括硫酸、盐酸、铝盐和二氧化碳。沉淀开始于聚合反应，在聚合反应中单体浓缩形成 Si－O－Si 键（Stumn et al.，1967），这些聚硅酸盐进一步交叉结合与凝聚，形成带负电的硅溶胶，继续反应会产生硅胶；然而，当酸化溶液稀释至接近或刚刚超过不溶性极限，反应通

Jun　Bing

常会中止或反向进行。活性无水硅酸种类繁多，从阴离子聚硅酸盐到二氧化硅胶体都属于它的范围。可以通过改变初始原料溶液的浓度与碱度、酸化方法与酸化程度、成熟期、稀释程度以及温度等制备出不同类型的活性无水硅酸。这些活性无水硅酸，虽然热力学性质不稳定，但作为絮凝剂能保持活性几个星期。

水处理中活性无水硅酸的用量通常以 $mgSiO_2/L$ 计。试验表明，在给定的 pH 值下，活性无水硅酸最佳剂量与铝盐剂量成比例，浓度常为铝剂量的 7% ~11%。很明显，如果在悬浮液中投加量过大，由于絮体颗粒外包裹有一层负电性无水硅酸聚合物，有可能发生再稳现象。投加量及处理效果往往随水中化学成分的变化而改变。活性无水硅酸可用于需要聚合电解质絮凝剂和助滤剂的场所，这样可以减少药剂成本，但是需要更多的操作时间和规范化的管理。

6.4.11　絮凝剂的组合使用

1982 年水厂的全国性调查中（AWWA 混凝和过滤委员会，1982），大部分被调查者表示，他们将阳离子聚合物与可水解金属混凝剂（如铝盐）结合使用。这样使用的好处包括减少了污泥处理和处置的问题，减少了碱度的消耗，改善了直接过滤系统的性能。

硅土悬浮液烧杯试验结果（Letterman & Sricharoenchaikit，1982）表明，在正电性条件下，铝的水解产物通过电性中和脱稳。要获取最大限度的浊度去除率，所需的 Al 剂量与阳离子聚合电解质量之间存在着一种简单的平衡关系。在氢氧化铝沉淀物形成与硅土颗粒网捕作用发生的试验中，吸附的聚合电解质被沉淀物覆盖，悬浮液的稳定性受沉淀物涂层的控制。许多公司都在销售由两种活性成分混合的混凝剂溶液（如铝盐或预水解铝盐与阳离子聚合电解质的混合物）。

Hubel 和 Edzwald（1987）研究了阳离子聚合电解质与铝盐结合使用用于低浊、低碱度原水中 NOM 的去除，单独使用低分子量阳离子聚合电解质比单独使用铝盐时效果差。不加铝盐时，要实现电性中和 NOM 的有效去除，阳离子聚合电解质的投加量与初始 NOM 浓度成正比。这种投加量对于所有的情况（除了初始 NOM 浓度很低）都会很高，易于超过基于健康考虑的剂量限制范围。

高分子聚合电解质作为絮凝剂在水中与铝盐一起使用与单独使用铝盐时相比，提高了浊度去除率，减少了污泥体积，但不能改善 NOM 去除率（Hubel & Edzward，1987）。使用高电荷密度阳离子聚合电解质与铝同时作主混凝剂时，可以获取较高的 NOM 去除率，且减少了工艺中产生的污泥量。

6.4.12　臭氧与混凝

在北美的水处理实践中，臭氧作为一种主要消毒剂逐渐得到认可。臭氧除了是一种有效的消毒剂和氧化剂外，它还能使颗粒脱稳和絮凝。在洛杉矶的新水处理厂，预臭氧能改善过滤效果，且能降低传统混凝剂量和较长的絮凝周期（prendiville，1986；Monk 等人，1985）。

臭氧引起颗粒脱稳的机理还没有完全弄明白。可能是臭氧先氧化金属离子如 Fe（Ⅲ）再形成不溶性沉淀物。游离的和吸附的腐殖质都可能被氧化而产生更多的极性，还有资料表明，臭氧处理使稳定的天然有机物从矿物胶体表面发生解吸作用（Edwards & Benjamin，1992；Chandrakanth & Amy，1996；Paralkar & Edzwald，1996）。

6.5　絮凝工艺

6.5.1　絮凝目的

絮凝的目的是为了促进颗粒的相互作用与形成絮体，以便能在后续的分离工艺（如沉淀、浮选和粗滤料滤床过滤）中得到有效去除。为了得到有效絮凝，悬浮液必须脱稳，这往往可以通过投加混凝剂来实现。

Jun　Bing

6.5.2　迁移机理

许多机理能够使脱稳悬浮颗粒间发生相对运动和碰撞，包括布朗运动、层流中的速度梯度，不均匀沉降速度和紊流扩散。每一种迁移机理都已经推导出絮凝速率方程，这些方程是假设凝聚过程是二级反应过程，在该反应过程中，大小为 i 和 j 的颗粒之间的碰撞速率与两个碰撞单元（n_i 和 n_j）的浓度积成正比，这些关系的总表达式为：

$$N_{ij} = \alpha_{ij} k_{ij} n_i n_j \tag{6.16}$$

这里，k_{ij}是一个二级反应速率常数，它与迁移机理及包括颗粒大小在内的许多因素有关；α_{ij}是絮凝速率修正系数，在水处理文献中通常称为碰撞效率系数。它等于胶体化学文献中稳定比 W 的倒数，大小在 0 到略大于 1 之间变化。

方程 6.16 中的 α_{ij}项修正是为了简化假设，假定两种颗粒相互靠近时，迁移不受影响颗粒运动的短程力的干扰。重要的短程力有双电层斥力、范德华引力和流体阻力，前两种力已在本章前面讨论过；流体阻力是颗粒开始碰撞时，由颗粒之间流体的黏性流动引起。流体阻力和双电层斥力往往会减缓颗粒的运动和碰撞速率，而范德华力易于促进颗粒的运动与碰撞。用于预估 α_{ij}大小的方程通常来自下面的研究：对相互作用颗粒的完整运动方程的数字解与不考虑短程力的简化迁移方程的解进行比较。

6.5.2.1　布朗扩散

悬浮在流体中的小颗粒的随机运动由于受到周围水分子的持续碰撞而产生，运动强度是流体热能 $k_B T$ 的函数，其中 k_B 是玻尔兹曼常数，T 为绝对温度。这个过程称为布朗扩散。由布朗扩散引起的颗粒相互作用称为布朗絮凝，也叫异向絮凝。静止流体中异向絮凝的速率常数（方程 6.16 中的 k_{ij}）k_p 由下式给出：

$$k_p = \left(\frac{2}{3}\right)\frac{k_B T}{\mu}\frac{(d_1 + d_2)^2}{(d_1 d_2)} \tag{6.17}$$

根据方程 6.17 可知，异向絮凝速率与绝对温度成正比，对相同粒径（$d_1 = d_2$）的颗粒，异向絮凝速率与颗粒大小无关。对由布朗扩散引起的迁移运动而言，方程 6.16 中的絮凝速率修正系数 α_{ij}就是 α_p。它考虑了流体阻力和双电层斥力对颗粒 - 颗粒相互作用的“延滞效应”，α_p 的值可用 Kim 和 Rajagopolan's（1982）推导的表达式估算。这些表达式使用了下面的参数：相互作用曲线的净能量的势能垒高度（即图 6.4（c）中的 ψ_{max}）、d_1 和 d_2，A 称为 Hamaker 常数。

在有显著混合和对流的系统中，布朗扩散在主体溶液中显得相对不太重要。然而，当小颗粒接触大絮体颗粒时，布朗扩散仍能控制小颗粒在絮体表面穿过流层的迁移运动，迁移絮体表面的速率是以下参数的函数：絮体粒径、紊流运动强度以及布朗扩散通量 D 表达式为：

$$D = K_B T/(3\pi\mu d)$$

式中　d 是扩散颗粒的直径。

6.5.2.2　层流剪切中的迁移机理

当颗粒悬浮在层流流场中时，位于流体速度高处的颗粒比低速度处的颗粒运动速度要快。如果颗粒间的距离足够小，它们不同的运动速度最终会引起颗粒间的相互碰撞。这个过程称为同向絮凝。絮凝速率常数 $k_{ij} = k_o$ 由下式给出：

$$k_o = \left[\frac{(d_1 + d_2)^3}{6}\right]\left(\frac{du}{dz}\right) \tag{6.18}$$

式中$\left(\frac{du}{dz}\right)$代表速度梯度。

van de Ven 和 Masson（1997）已经对公式（6.16）中同向絮凝的絮凝速率修正因子（$\alpha_{ij} = \alpha_0$）进行了估算。在忽略双电层斥力，同时考虑范德华力和水流阻力为主要控制短程力时，他们提出了一个修正因子的近似公式。假定两个相互作用的粒子有相同的直径 d，则 α_0 的表达式为：

Jun　Bing

$$\alpha_0 = 0.8\left\{\frac{A}{[4.5\pi\mu d^3\ (\mathrm{d}u/\mathrm{d}z)]}\right\}^{0.18} \tag{6.19}$$

根据公式（6.19），当忽略双电层斥力时，水流阻力使同向运动过程中的颗粒碰撞速率降低。对于更大的颗粒和更高的剪切速率，这种影响会更大。

6.5.2.3　差分（或拥挤）沉降

如果颗粒具有不同的沉降速率，且在垂直方向上呈直线排列，当其中一个颗粒赶上另外一个颗粒时容易发生碰撞，从而产生拥挤沉降絮凝。这种沉降机理的驱动力为重力，絮凝速率常数 $k_{ij} = k_d$ 由下式给出：

$$k_d = \frac{\pi g\ (s-1)}{72v}\ (d_1 + d_2)^3\ (d_1 - d_2) \tag{6.20}$$

式中　s——颗粒的相对密度；

v——运动黏性系数。

这个公式基于以下几个假设得出：颗粒为球形且具有相同的密度，颗粒的沉降速度可用 Stoke 公式计算。根据公式（6.20）可知，当颗粒大而密实且大小差别悬殊时，则拥挤沉降絮凝速率达最大。Han 和 Lawler（1991）评估了短程力对拥挤沉降絮凝速率的影响。

6.5.2.4　紊流迁移机理

在紊流中，流体运动的上下波动会形成大小不等的旋涡。最大的旋涡尺寸与容器或叶轮的大小近似相等，大尺度旋涡的动能可以转化给更小的旋涡，最后，当旋涡的长度尺度小至某一值时，能量就以热的形式耗散殆尽。按照 Kolmogoroff 微尺度模型，旋涡尺度分成两个独立的区域，一是惯性区，该区域的能量在转化过程中极少损耗；二是黏性区，该区域的能量以热的形式损耗。

紊流涡旋内有随时间变化的速度梯度，这些速度梯度能引起旋涡中携带的颗粒的相对运动，与层流中的情况相似，这些相对运动促使絮凝发生。

在均一各向同位紊流流动中，两个中性悬浮颗粒间的碰撞絮凝速率常数 $k_{ij} = k_t$ 由下式给出：

$$k_t = \left[\frac{(d_1 + d_2)^3}{6.18}\right]\left(\frac{\varepsilon}{v}\right)^{1/2} \tag{6.21}$$

式中 ε 是单位质量流体的局部紊流能耗速率。

公式（6.21）是 Saffman 和 Turner（1956）使用颗粒直径小于紊流运动的 Kolmogoroff 微尺度的假设导出，$\eta = (v^3/\varepsilon)^{1/4}$。根据公式（6.21），紊流扩散引起的颗粒碰撞速率随着颗粒大小和流体的能耗速率的增大而增加。

对于紊流流动中同等大小颗粒的相互作用，Spielman（1977）指出絮凝速率修正因子 $\alpha_{ij} = \alpha_t$，可用公式（6.19）进行近似计算，而公式（6.19）是由 van de Ven 和 Masson（1996）根据层流流态中颗粒的相互作用提出的。Spielman 用 $(\varepsilon/v)^{1/2}$ 替换了层流速度梯度（$\mathrm{d}u/\mathrm{d}z$）后得到下式：

$$\alpha_t = 0.8\left\{\frac{A}{[4.5\pi\mu d^3\ (\varepsilon/v)^{1/2}]}\right\}^{0.18} \tag{6.22}$$

从这个表达式可以看出，α_t 随颗粒直径和混合强度的增大而减小。

Delichatsios 和 Probstein（1975）推导出各向同位紊流流动中两种条件的絮凝动力学模型：第一种条件是碰撞球体的半径 $(d_1 + d_2)/2$ 小于 Kolmogoroff 微尺度；第二种条件是碰撞球体的半径要大于它。对于第一种情况，絮凝速率常数方程与方程 6.21 形式相似，只要将公式中的常数 1/6.18 替换为 1/19.6 即可；而第二种情况（即 $(d_1 + d_2)/2$ 大于微尺度），絮凝速率常数表达式如下：

$$k_{t,d-p} = (0.427)\ (d_1 + d_2)^{7/3}\varepsilon^{1/3} \tag{6.23}$$

从公式可以看出，对于大的絮体颗粒，颗粒相互作用的速率与 ε 的 1/3 次方成正比而不是公式（6.21）中的 1/2 次方，同时，与公式（6.21）不同的是，公式（6.23）中颗粒的相互作用速率与流体的黏性无关。

Jun　Bing

6.5.2.5　G 值概念

在 1940 年代，Camp 和 Stein（1943）在 Smoluchowski（1917）均匀层流剪切絮凝公式的基础上，推导出适用范围更广、适于紊流流动的絮凝速率方程。他们计算得出，对于紊流运动的均方根（rms）速度梯度能用于代替层流絮凝速率方程（方程（6.18））中的层流速度梯度，均方根（rms）速度梯度，即 G 值，可用下式表示：

$$G = \left(\frac{P}{V\mu}\right)^{1/2} \tag{6.24}$$

式中　P——流体所耗功率（例如，通过旋转叶轮桨片提供）；

V——容器中水的体积；

μ——水的绝对黏度。

Camp 和 Stein 修正的 Smoluchowski 同向絮凝公式的絮凝速率常数表达式为：

$$k_{0,c-s} = \frac{(d_1 + d_2)^3}{6} G \tag{6.25}$$

如果假定 G 值等于 $(\varepsilon/v)^{1/2}$（这里 ε 含义与前面注释一样，是单位质量流体的局部紊流能耗速率），方程（6.25）与 Saffman & Turner（1956）推导的更为严格的表达式（方程（6.21））很相似。

关于 G 值含义的局限性，许多学者已经对其进行过深入的讨论，他们包括 Cleasby（1984），Mcconnachie（1991），Hanson 和 Cleasby（1990），Han 和 Lawler（1992）。Clark（1985）认为：Camp 和 Stein 在推导 G 值的过程中所做的假设不合适，因此，推导出的 G 值公式不是紊流条件下平均速度梯度的正确表达式。因为絮凝速率不仅受到流体运动强度的影响，而且也受到流体动能如何越过紊流流场中旋涡尺度而发生损耗的影响，所以，公式（6.24）中的 G 值作为设计参数及反应器按比例放大的工具在理论上的合理性是可疑的。对于给定的混合强度（即对流体施加的总能量或局部能耗速率），能量分配由叶轮和容器系统的几何形状与尺寸决定。

絮凝中使用 G 值概念受到另外 3 个因素的影响。

首先，机械搅拌容器中局部能耗速率随容器中位置的不同而发生很大变化。在靠近旋转桨板处单位质量流体的总能量输入速率可达 $P/(V\rho)$ 的数百倍，而在远离桨板处，总能量输入速率只是 $P/(V\rho)$ 的一小部分（Schwartzberg and Treybal，1968，Mcconnache，1991）。因此，局部颗粒凝聚速率（可能是局部絮体破碎速率）随容器内位置的不同变化很大，由于絮体在容器内随着流体运动而发生破碎、再重组现象，因而絮体结构与密实度不断发生改变（Clark & Flora ，1991）。

其次，向旋转叶轮轴提供的能量有一部分是以热量的形式直接损耗在叶轮与容器壁的表面，这部分损耗能量不会使流体产生紊动。容器中流体各个要素 ε 的加权平均值（按流体质量计）将小于 $P/(V\rho)$ ——容器中单位质量流体的总能输入；叶轮旋转使紊流动能增加的效率随混合系统几何形状发生变化。

最后，根据 Han 和 Lanler（1992）的理论计算可知，絮凝动力学中，只有当相互作用的颗粒尺寸相当且大于 1μm 时，流体的剪切力和由此产生的 G 值为控制因素。当一个颗粒大而另外一个颗粒小（$<1\mu m$）时，布朗扩散运动易于控制颗粒间的相对运动。尽管混合强度仍然重要，但流体中的絮凝速率和总能耗速率之间的关系式可能不同于方程 6.21 所示的形式。

我们对于机械搅拌容器中的紊流运动的理解并不完全但在日益加深。遗憾的是，对于测试絮凝性能，尤其是测试生产性构筑物中的絮凝性能仍然没有一套行之有效的方法，因此，除非有更为科学的计算理论出现，否则使用 Camp 和 Stein 的 G 值理论进行絮凝池设计和按比例扩大应当是合理的。

6.5.3　间歇式与推流式反应器的絮凝动力学

完全混合间歇式反应器中的絮凝可利用下面关于尺寸为 k 的颗粒浓度变化速度表达式进行描述。表达式假设：尺寸为 k 的颗粒是由尺寸为 i 和 j 的颗粒碰撞生成（$k = i + j$）。

Jun　Bing

$$\frac{\mathrm{d}n_k}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\sum_{\substack{i+j=k\\ i=1}}^{i=k-1}\alpha_{ij}k_{ij}n_in_j-n_k\sum_{k=1}^{\infty}\alpha_{ik}k_{ik}n_i \tag{6.26}$$

式中左项$\frac{\mathrm{d}n_k}{\mathrm{d}t}$是反应器中尺寸为 k 的颗粒的浓度变化率。右边第一项是尺寸为 i 与 j 的颗粒碰撞后生成尺寸为 k 的颗粒的速率；右边第二项说明了尺寸为 k 的颗粒与其他颗粒碰撞后损失的速率。这个表达式仅适用于不可逆凝聚过程，并不能说明絮体的破碎或侵蚀的原因。如果颗粒尺寸分布连续，则可以写出该表达式的积分形式（Elimelechi et al.，1995）。

要使用等式（6.26）是很难的，最主要的问题是速率常数 k_{ij} 和 k_{ik} 以及絮凝速率校正因子 α_{ij} 与 α_{ik} 很难确定。这些因子与颗粒的性质及引起颗粒相互作用的迁移过程有关（Elimelechi et al.，1995），所以必须建立絮体的形状和密度怎样随尺寸大小变化的关系式。最简单的假设是颗粒像油滴一样互相结合，但这显然是对固体颗粒相互作用十分近似的假设。

大多数絮凝池属于机械混合连续流反应器，流体运动处于紊流状态；由层流速度梯度和不均匀沉速引起的颗粒间的相互作用可以忽略。下一部分描述了预测完全混合连续流絮凝反应器性能的关系式。在此类反应器中，紊流运动是颗粒传输的主要机理，且对于颗粒尺寸分布作出了简化假设。

6.5.4　理想连续流絮凝反应器

Argaman 和 Kanfman（1970）表明，连续流絮凝反应器性能可用基于完全混合串联模型建立的关系式进行预测（Levenspiel，1972）。假设反应器中每个完全混合单元（CFSTR）都含有两个峰值的颗粒尺寸分布，该分布中尺寸较小颗粒来自进水，称为初始颗粒；较大的颗粒是聚集体或絮体。絮体是初始颗粒相互粘结而成。因为假定串联系统中的每个反应单元均处于完全混合状态，所以稳定情况下的出水特性（絮体与初始颗粒的混合物）与整个反应器相同（如图 6.24 所示）。

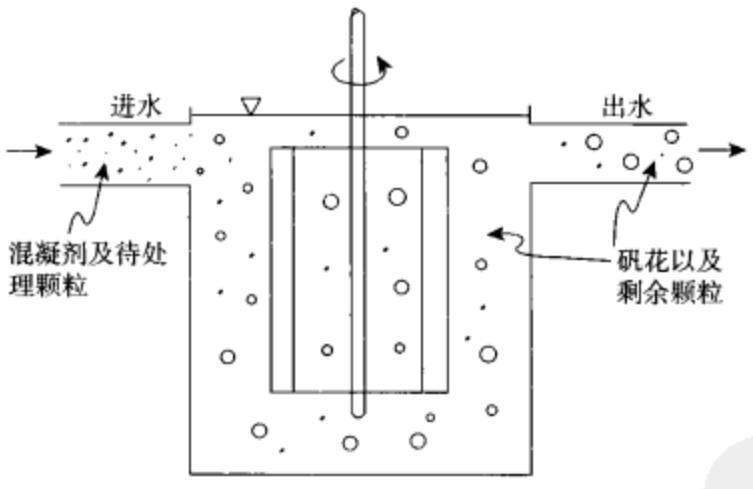


图 6.24　含有两个峰值颗粒尺寸分布的理想完全混合式絮凝反应池单元示意图

下面的方程式是基于 Argaman 和 Kaufman（1970）模型的简化形式，在这种简化模型中，絮体破碎可以忽略。初始粒子和较大絮体颗粒在某个完全混合单元中的碰撞速率可使用式（6.20）和式（6.21）计算。假定絮体形状为球形，粒径比初始粒子要大得多（如 $d_2\gg d_1$），则 $\Phi=n_2\pi d_2^3/6$，式中 n_2 和 d_2 是絮体个数浓度和直径。Φ 是絮体体积分数（即单位悬浮物中絮体的体积），将 Φ 代入式（6.16）和式（6.21）得：

$$N_{12}=\alpha_{12}\frac{0.97}{\pi}\phi\left(\frac{\varepsilon}{v}\right)^{1/2}n_1 \tag{6.27}$$

方程（6.27）是 n_1 的一阶表达式。在完全混合反应器单元中，可以将初始颗粒的质量平衡同这个

Jun　Bing

表达式结合起来，并且假设 $\alpha_{12}=1$，则可以得到下式：

$$\frac{n_1}{n_{10}}=\frac{1}{1+k\,\bar{t}} \tag{6.28}$$

式中：絮凝速率常数 k 为

$$k=\left(\frac{0.97}{\pi}\right)\phi G \tag{6.29}$$

$\bar{t}$ 为流体在反应器单元中的平均停留时间，n_1 和 n_2 分别表示出水与进水中的初始颗粒个数浓度。假设 $\varepsilon=P/(V\rho_w)$，即单位质量流体的总能量输入速率；V 为反应器中水的容积；ρ_w 为水的密度。

对电性中和脱稳而言，反应器中絮体体积浓度由初始颗粒（絮体由初始粒子合成）体积和絮体的密度确定。

$$\phi=V_1 n_{10}\left(1-\frac{n_1}{n_{10}}\right)\frac{\rho_p-\rho_w}{\rho_f-\rho_w} \tag{6.30}$$

式中 V_1 表示初始颗粒的体积，ρ_f 和 ρ_p 分别表示絮体和初始颗粒的密度。$V_1 n_{10}=C_0/\rho_p$，C_0 是进入第一个反应单元的初始颗粒的质量浓度。根据式（6.29）～式（6.31），絮凝反应器性能（n_1/n_{10}）是 n_{10}、ρ_f、ρ_p、无量纲乘积 $G\times\bar{t}$ 以及反应器中黏附在絮体上初始颗粒的数量等因素的函数。由于做了简化假设，这些方程式都很相似；然而，他们解释了混合强度、停留时间与进水中颗粒浓度对连续流絮凝反应器性能影响的重要性。

经常有人报道，颗粒浓度相对较高的原水比颗粒浓度低的原水容易处理。也有一些处理系统在絮凝反应器中使用悬浮粗滤料（Schulz et al.，1994）或者补充投加另外的悬浮物（例如硅土颗粒）增强低浓度、絮凝很慢的悬浮液的絮凝速率。能在系统中观察到这些现象与效果的一个原因是，对给定的 $G\times\bar{t}$ 值，絮体体积浓度随进水颗粒浓度的增加而增加，因而絮凝速率以及初始颗粒转化成絮体的部分变得更大。

用于计算连续流絮凝反应器单元絮凝性能的方程式*　　表 6.5

$\frac{n_{1m}}{n_{10}}=\prod_{i=1}^{m}\frac{1}{1+k_j\,\bar{t}_j}$	(6.31)
$k_j=\left(\frac{0.97}{\pi}\right)\Phi_i G_i$	(6.32)
$G_i=(\varepsilon/v)_i^{1/2}$	(6.33)
$\Phi_i=\frac{C_0}{\rho_p}\left(1-\frac{n_{1m}}{n_{10}}\right)\frac{\rho_p-\rho_w}{\rho_f-\rho_w}$	(6.34)

* 在这些方程中，下标 i 指的是 m 个串联反应器单元中第 i 个单元。n_{10}是进入第一个单元的颗粒个数浓度，n_{1m}是第 m 个单元出水中颗粒的个数浓度。C_0 是进入第一个单元的初始颗粒的质量浓度。反应器的流体总停留时间 $T=\sum\bar{t}_i$。假定初始粒子－絮体相互作用 $\alpha=1$。

典型的连续流絮凝反应器有多个反应单元，每个单元的流体平均停留时间和 G 值可能不同。随着初始颗粒与单元中絮体不断接触，絮体体积浓度与絮凝速率常数增加。表 6.5 中列出的方程式根据公式（6.28）～公式（6.30）得到，并且用于计算 n_{1m}/n_{10} 的数值，这些值对于进水颗粒质量浓度 3 个值（n_{10}、n_{1m}、T）是无因次乘积 $G\times T$ 的函数（n_{10}是进入第一个单元的颗粒个数浓度，n_{1m}是第 m 个单元出水中颗粒的个数浓度。以及 $T=\sum\bar{t}_i$）。在本例中假定絮凝反应器中分成 3 个等容积的单元（$m=3$），每个单元的平均停留时间 $\bar{t}_i$ 和搅拌强度（$G_i=G$）相同；初始颗粒和絮体的密度分别是 2.5g/cm^3 和 1.02g/cm^3，结果绘于图 6.25 中。

由图 6.25 可知，絮凝反应器性能随 $G\times T$ 值和进水颗粒浓度增加而增加4。假如 $C_0=5$mg/L，当$G\times T$ 增至接近 50000 时，絮凝反应器出水中初始颗粒的浓度才对絮凝产生影响。当 $G\times T$ 值在 50000～200000 范围内，n_{1m}/n_{10}从略小于 1 降至 0.02 左右。当 $C_0=5$mg/L、$n_{1m}/n_{10}=0.5$ 时，对应的 $G\times T$ 值为

Jun　Bing

72000。当 $C_0=100mg/L$，在 $G\times T$ 值为 2800 时絮凝开始对初始颗粒有着明显的去除效果；浓度不变且 n_{1m}/n_{10} 值为 0.5 时，相应的 $G\times T$ 值为 3600。当 $C_0=50mg/L$，$n_{1m}/n_{10}=0.5$ 时，相应的 $G\times T$ 值为 7200。进水中初始颗粒浓度和初始颗粒去除率之间存在一般的关系，这是因为给定的絮凝反应器单元的絮凝速率常数 k_i 与该反应单元中絮体体积浓度 Φ_i 有关，而 Φ_i 取决于絮凝反应器进水中的初始颗粒浓度（见方程 5.2 和 5.4，表 6.5）。这种关系已在实践中见到过（Hudson，1981）。

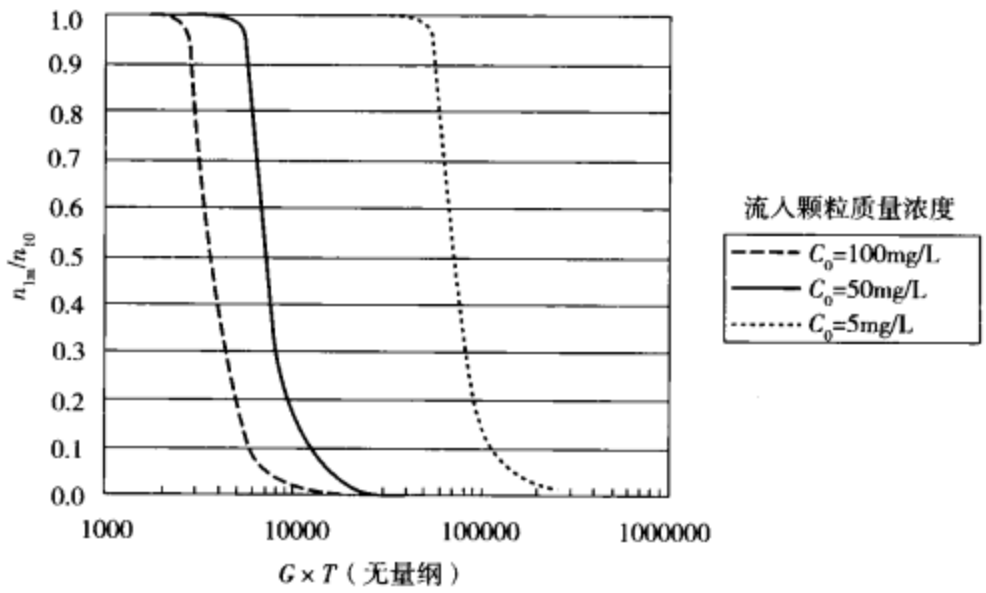


图 6.25　在几种进水初始颗粒浓度下，相同反应器单元中无因次参数 $G\times T$ 对絮凝反应器性能的影响。初始颗粒和絮体的密度分别为 2.5g/cm^3 和 1.02g/cm^3，每个反应器单元中的 G 值为 25s^{-1}

在水处理厂设计中，AWWA（1998）指出，用于现代水处理系统的 $G\times T$ 值范围为 24000～84000，典型的 T 值为 20min。

表 6.5 中的方程能用于表示絮凝反应器的性能（n_{1m}/n_{10}）和 $G\times T$ 值的关系，这种关系取决于絮凝反应器中等容积反应单元数（m）。例如，若 $C_0=100mg/L$，$m=3$，则得到 $G\times T$ 值为 3600 时的 $n_{1m}/n_{10}=0.5$。

对只有 1 个反应单元的反应器而言（$m=1$），$G\times T$ 值可能会降至 2200，当反应单元为 $m=5$ 时，$G\times T$ 值会增至 5300。其他 C_0 值下的计算也有类似的变化趋势。总而言之，只有 1 个 CFSTR 反应单元的絮凝反应器需要最低的 $G\times T$ 值以达到给定的性能水平。这是因为每个反应单元的性能取决于 $G\times T/M\times\Phi_i$ 的乘积（见表 6.5 中的方程式（6.31），（6.32），（6.34））。在多个单元串联反应器中的第一个单元对应的 Φ_i 值比只有一个反应单元的反应器低，因此，为了达到要求的总絮凝效果，$G\times T/m$ 值要求更大些。

图 6.26 中的曲线根据表 6.5 中的方程绘制得到，该曲线图用于解释划分絮凝单元与进水中颗粒浓度对给定 $G\times T$ 值絮凝反应器性能的影响。初始颗粒和絮体的密度分别为 2.5g/cm^3 和 1.02g/cm^3，每个反应器单元中的 G 值为 25s^{-1}。$G\times T=90000$，是个常量。当进水中初始颗粒浓度最低时，$C_0=10mg/L$，$m=5$ 对应的絮凝性能最好。当 $m=1$ 时，残余的初始颗粒百分数约占原来的 12%，而 $m=5$ 时仅为 1.7%。当 $C_0=20mg/L$ 和 100mg/L，$m<10$ 时，絮凝反应器性能随着分隔单元的增多而增强。如果分隔单元数一定，残留在絮凝反应器出水中的初始颗粒数随着进水初始颗粒浓度的增加而减少。

6.5.4.1　絮体离解

絮体破碎对絮凝反应器性能的影响非常明显，特别是当搅拌强度很高（$G>100s^{-1}$）且絮体成长为较大粒径时更显著。有些研究者观察到间歇式反应器在使用高强度与相对较长的混合周期时絮体会趋于一种稳定的尺寸分布。这种现象的一种解释是随着时间的推移，絮体和初始颗粒表面发生变化（化学的与物理的），絮体悬浮液再稳。另一种解释是假定颗粒凝聚与离解速率最终达到一种动力平衡。

Jun　Bing

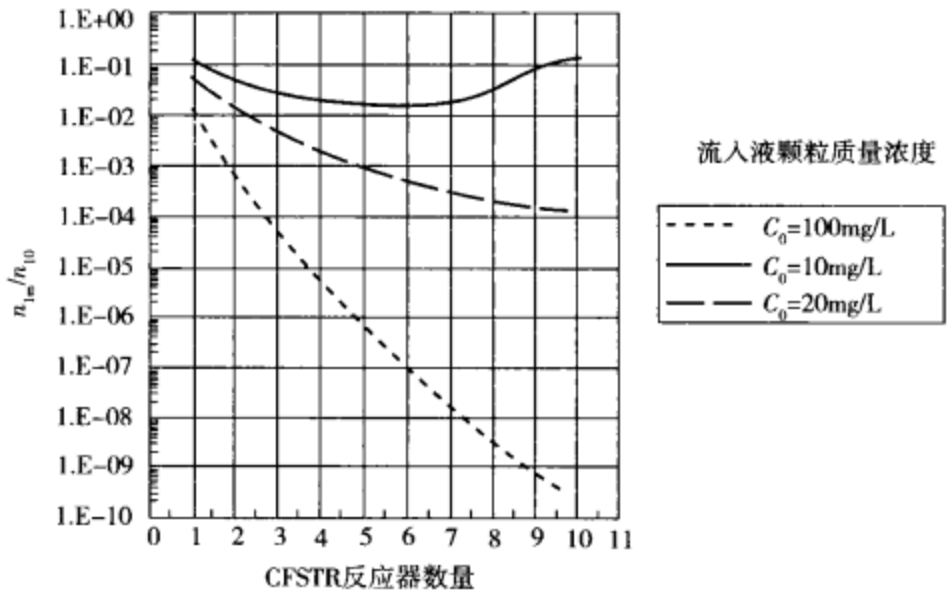


图 6.26　初始颗粒浓度与反应器单元的个数对絮凝反应器性能的影响。$G \times T = 90000$，T 表示流体总平均停留时间，初始颗粒和絮体密度分别为 2.5g/cm^3 和 1.02g/cm^3，每个反应器单元中的 G 值为 25s^{-1}

20 世纪 70 年代大量研究调查表明（Spielman，1978；Argaman and Kaufman，1970；Parker et al.，1972），絮体破碎与离解的主要机理如下：

1. 初始颗粒从絮体表面剥离脱落；

2. 絮体碎片形成更小的子凝聚体。

Argaman 和 Kaufman（1970）考虑了颗粒凝聚与絮体剥离脱落后推导出一个类似方程 6.21 的表达式用于预测只有一个完全混合式连续流絮凝反应器单元的性能。下面的一级速率反应方程式用于描述初始颗粒在凝聚与剥离机理下的生成与消失过程：

$$r = -k_a GC + k_b G^2 \tag{6.35}$$

式中　C——初始颗粒的质量浓度；

k_a——絮凝速率常数；

k_b——絮体的破碎（离解）系数。

对于只有一个完全混合式絮凝反应器单元而言，由式（6.35）可得出下面的絮凝反应器性能表达式：

$$\frac{n_{11}}{n_{10}} = \frac{1 + k_b G^2 \bar{t}}{1 + k_a G \bar{t}} \tag{6.36}$$

图 6.27 解释了速率表达式中剥离项对反应速率的影响，其中显示了 $k_a = 5 \times 10^{-5}$ 和 $k_b = 1.0 \times 10^{-7}$ 以及 $k_b = 0$s 时的絮凝反应器性能曲线。$k_b = 0$s 时的曲线同使用方程式（6.28），式（6.29），式（6.30）得到的曲线基本相同。根据图 6.27，当考虑在连续流絮凝反应器中的絮体离解，则反应器性能方程会产生一个最优的混合强度，这个强度同式（6.28）得到的不同。同样，当考虑絮体发生剥离时，稳定的 $G \times T$ 值并不能使反应器性能稳定。

式（6.35）只适用于完全混合反应器，该反应器中每个反应单元容纳有稳定粒径分布的絮体悬浮液。对于推流式反应器不适宜使用这个公式（或图 6.27），因为该反应器中絮体粒径分布随时间发生变化。

6.5.4.2　絮体的大小和密度

试验表明，絮体粒径分布与紊流强度以及絮体结构特征有着相关关系。许多研究者（Parker et al.，1972；Muhle and Domasch，1991；Tambo and Francois，1991）指出，在絮体凝聚速率等于离解速率时的稳态条件下，絮体的某种特征尺寸（如絮体的最大直径）与 G 值存在下面的简单关系，其中，指数 b 为

Jun　Bing

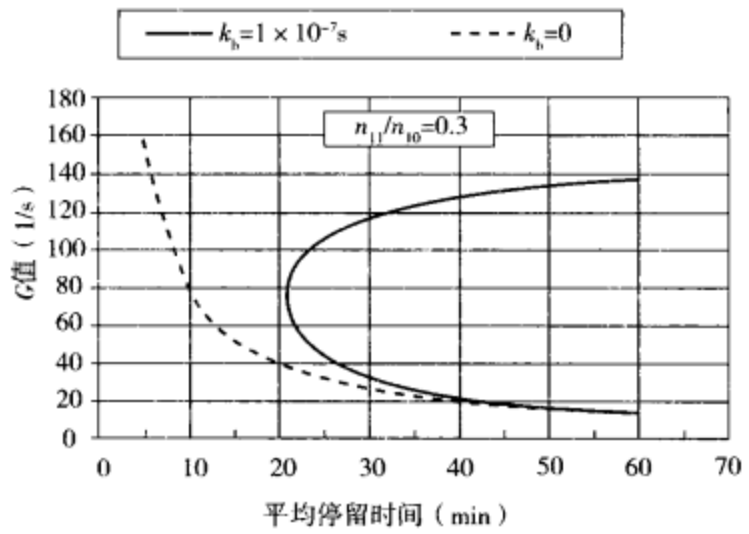


图 6.27　絮凝反应器性能曲线反映了式（6.36）中絮体离解项的意义（$n_{11}/n_{10}=0.3$；$k_b=1.0\times10^{-7}$s；$k_b=0$s）

正整数。根据该表达式可以得出，稳定状态下的絮体大小随混合强度增加而减小：

$$d_f=\frac{P}{G^b} \tag{6.37}$$

式（6.37）中的参数 P 与絮体的“强度”有关（Parker et al.，1972；Tambo and Francois，1991）。根据 Parker 等人的研究，指数 b 的大小取决于与紊流涡旋特征尺寸有关的絮体粒径，紊流涡旋特征尺寸能导致初始颗粒剥离或者絮体离解。对于尺寸大于紊流中 Kolmogoroff 微尺度的絮体，$b=2$，而小于该尺度的絮体，$b=1$。针对絮体破碎机理而言，两种紊流尺度区域都取 $b=0.5$。也有试验研究（Argaman and Kaufman，1970；Lagvankar and Gemmell，1968）报道指数 b 的值为 1（即：絮体的特征尺寸与 G 值成反比）。对紊流中絮体破碎采用理论方法推导出与方程 6.37 形式相似的表达式（Tambo & Francois，1991；Muhle，1993）。Tambo 和 Francois（1991）对絮体大小以及破碎机理的文献作了总结。大多数分离工艺（比如沉淀）中的絮体去除率取决于絮体的密度，而絮体密度与絮体大小及组成有关。

对絮体凝聚过程使用计算机模拟，Vold（1963）确定出絮体的漂浮密度（$\rho_f-\rho_w$）和粒径 d_f 倒数之间的关系（即等于投影面积圆的直径）如下：

$$\rho_f-\rho_w=Bd_f^{-0.7} \tag{6.38}$$

这个关系式表明，絮体的密度随絮体粒径的大小增加而降低，与一般的试验结果吻合一致（Lagvankar and Gemmell，1968）。综合考虑方程（6.28）和方程（6.29）可以得到，随着絮凝反应器中搅拌强度的增加，稳态下絮体特征尺寸减小（式（6.37）），而絮体的漂浮密度增加（式（6.38））。Tambo 和 Francois（1991）讨论了絮体的大小、结构以及密度之间的关系。

根据式（6.28）~（6.30），增加絮体的漂浮密度会对絮凝反应器性能产生不利的影响。例如，若初始颗粒密度为 1.5g/cm³，当絮体漂浮密度从 2×10^{-3}g/cm³ 增至 1×10^{-2}g/cm³ 时，残留在连续流絮凝反应器出水中的初始颗粒数从 1.6×10^{-5} 增至 2×10^{-3}。得到这个结果的原因是，随着漂浮密度的增加，Φ 及方程 6.28 中的絮凝速率常数 k 值降低。这些研究结果表明，增加混合强度对絮凝反应器性能的正面效应在某种程度上可以弥补高混合强度产生粒径小（见式（6.37））、体积也小（即密度高）的絮体（见式（6.38））所造成的负面影响。

分形几何学已被用于表征颗粒聚集体的物理特性（Meakin，1988）。对于一个分形物体，聚集体的质量（M）与它的大小（例如直径 R）存在如下关系：

$$M=R^F \tag{6.39}$$

式中，指数 F 称为分形维数（或质量分形维数）。如果颗粒（例如球形油滴）由聚结形成，那么 F 等于 3。一般来说，当不规则聚集体由固体初始颗粒形成时，F 值小于 3 很多。当聚集体结构变得更加开放

Jun　Bing

且不规则时，F 值会降低。漂浮密度与聚集体粒径大小间关系（见式（6.38））中的指数与分形维数相关，关系式为：$F=3+$指数。对于式（6.39）中的 F 值为 $3-0.7=2.3$。对模拟结果与模型系统中的分形维数范围一般在 1.6～2 之间（Elimelech et al.，1995）。

6.5.4.3　絮体密度－氢氧化物沉淀网捕的关键

在网捕浓度范围内使用铝盐或铁盐时，金属氢氧化物沉淀对絮体的体积浓度、漂浮密度以及絮凝反应器性能产生显著影响。当进水中初始颗粒浓度较低时，这种影响尤其明显。Letterman 和 Iyer（1985）针对铝盐发生网捕作用时推导出的 Φ 方程式为：

$$\Phi=\frac{S}{\rho_p}+120\ [\mathrm{Al_p}] \tag{6.40}$$

式中，S 是沉淀过程中网捕得到的密度为 ρ_p 的初始颗粒的质量浓度，$[\mathrm{Al_p}]$ 是沉淀过程中 Al 的摩尔浓度。对于 120L/mol 的 Al，这个系数通过测定絮体的漂浮密度确定，絮体漂浮密度是铝沉淀物量与初始颗粒质量比值的函数。

对铝盐混凝剂而言，絮体的漂浮密度由初始颗粒的质量浓度和铝盐投加量的比值确定。使用 Lagvankar 和 Gemmell（1968）测定的絮体密度，Letterman 和 Iyer（1981）推导出如下经验公式：

$$\rho_f-\rho_w=4.5\times10^{-3}\left(1+\frac{S}{Q}\right)^{0.8} \tag{6.41}$$

式中，Q 表示铝盐（$Al_2(SO_4)_3\cdot18H_2O$）的投加量。S 和 Q 的单位是 mg/L，$\rho_f-\rho_w$ 的单位是 g/cm^3。当 $S/Q\ll1$ 时，$\rho_f-\rho_w$ 值降至最低，约为 $4.5\times10^{-3}g/cm^3$，即为氢氧化铝沉淀物的漂浮密度。当 $S/Q\gg1$ 时，絮体的漂浮密度基本上与 S/Q 成正比，即与絮体中初始颗粒和金属氢氧化物沉淀的比值成正比。因为 Lagvankar 和 Gemmell 试验中的初始颗粒是高岭土片状颗粒，方程（6.41）只适合于这种类型的初始颗粒。有证据表明，溶液的化学组成影响金属氢氧化物沉淀的结构和密度，这个因素必须考虑进去。

根据式（6.41），那些网捕在低密度沉淀颗粒母体中的较高密度的颗粒会对絮体的密度产生很大的影响。降低颗粒浓度所需的混凝剂量（即增加 S/Q）可以增加絮体密度。然而，正如式（6.41）所表示的，减少混凝剂量同时也能降低絮体的体积浓度，而且，由式（6.28）～（6.30）可知，这种变化会降低絮凝反应器的性能。当然，当混凝剂浓度低至悬浮物脱稳所需的剂量时，颗粒很难聚集形成絮体。

当进水中初始颗粒浓度低时，金属氢氧化物沉淀对絮凝反应器性能的影响特别明显。下面这个例子假定絮凝反应器只有一个反应单元，$C_0=S=5mg/L$，$G\times\bar{t}=1\times10^5$，$\rho_p=2.5g/cm^3$，$Q=20mg/L$ 时使用方程（6.28）～（6.30）。对于没有金属氢氧化物（$Q=0$）沉淀的聚集过程而言，假定絮体密度为 $1.01g/cm^3$（这个密度对聚合电解质使颗粒脱稳而形成的絮体而言是合理的），式（6.30）可用于替代式（6.40）计算 Φ。

当进水中初始颗粒浓度低时（$C_0=S=5mg/L$），根据式（6.40）计算存在氢氧化铝沉淀时已形成絮体的 Φ 值是 $7.2\times10^{-3}L/L$。对无氢氧化铝沉淀形成的絮体，根据式（6.30）计算的 Φ 值明显要小，为 $3\times10^{-4}L/L$。因此，存在铝盐时，残留在絮凝反应器出水中的初始颗粒分数为 0.005；而没有铝盐时，这个值更高，为 0.1。

当 C_0 增至 100mg/L 而其他参数不变时，不管有无铝盐氢氧化物沉淀，残留在反应器出水中的初始颗粒分数约为 0.005。较高初始颗粒浓度产生的絮体体积浓度（$6\times10^{-3}L/L$），对于简单的、只有一个单元反应器而言并不需要增加沉淀物量来获取较高初始颗粒凝聚速率。

6.5.5　快速混合

快速或瞬间混合是絮凝前的高强度混合过程，目的是将混凝剂快速分散在悬浮液中并开始颗粒凝聚过程。在有水解金属盐情况下，快速混合的主要目的是快速分散金属盐以便在氢氧化物沉淀形成之前使简单的水解产物与颗粒发生接触碰撞。沉淀之前进行快速分散有助于混凝剂均匀分布在颗粒之间。对这

Jun　Bing

个过程目前还缺乏了解，但是可能与以下因素有关：投加的金属盐混凝剂浓度、混凝剂量、颗粒物大小和浓度、温度以及溶液中的离子成分以及快速混合设备中的紊流条件（即输入的总能量以及紊动的能量范围）等。Amirtharajah 和 O'Melia（1990）对这些因素可能会怎样影响快速混合装置的性能进行了总结，AWWA 研究基金会（1991）出版了另一本有用的书《混凝和絮凝中的混合》。

当使用聚合电解质混凝剂时，除了混凝剂和溶液之间的反应没有那么重要之外，快速混合过程的意义可能类似投加水解金属混凝剂，聚合电解质快速且不可逆地吸附在颗粒表面。因此，如果在混凝剂投加处没有剧烈的搅拌，有理由作如下假定，某些颗粒可能比另外一些颗粒吸附了更多的聚合物。如果吸附较多聚合物的颗粒被吸附较少或者没有吸附聚合物的颗粒包围，则在形成足够大的絮体之前，凝聚过程可能会减慢甚至停止。

快速混合同样也是絮凝过程的开始。投加混凝剂后颗粒会脱稳，高强度混合引起快速凝聚发生。颗粒离解与絮体形成可能同时进行。事实表明（AWWA 研究基金会，1991），相对较小的絮体稳定态下尺寸分布可能表征快速混合结束后的悬浮液的特征。而且，有限的文献提出，过长时间的高强度混合将不利于后续处理工艺性能的发挥，这可能是因为破碎的絮体由于其表面物理的或化学的性质发生改变而难以在短时间内重新聚合的缘故。

6.5.6　温度对混凝和絮凝的影响

水温对于混凝和絮凝有着重要的影响（Hanson and Cleasby，1990；Kang and Cleasby，1995）。一般，絮体生成速率和初始颗粒去除率随温度的降低而下降。对于稀悬浮液，温度的负面影响最大。温度会影响金属氢氧化沉淀物的溶解度和金属水解产物的形成速率。$Fe(OH)_3$ 和 $Al(OH)_3$ 的溶解度通常随温度降低而下降，而溶解度最小点的 pH 值略微上升（见图 6.9，6.10）。当水温下降时，金属氢氧化物的水解速率与沉淀速率，以及水解产物分散或再平衡的速率都会降低（该产品在待处理水中被稀释后，多核产物消失）。低温情况下，多核产物能长时间存在水中。温度同样能改变紊流流场中整个流体运动的动能分布。Kang 和 Cleasby（1990）总结得出化学因素比流体运动效应更显著。他们使用恒定的 pOH 值而不是 pH 值在一定程度上改善了低温效果，但仍达不到室温条件下的颗粒去除率水平。

另外，Morris 和 Knocke（1984）提出了这样的事实，物理因素比化学动能更不如温度对混凝和絮凝性能的影响。在他们的研究工作中，发现温度对氢氧化铝絮体粒径分布有显著的影响。

6.5.7　动电测量法

动电测量法用于监测混凝剂和溶液化学性质的改变对颗粒表面化学性质以及颗粒稳定性和悬浮物沉淀性能的影响。水处理中有两种动电测量法，即电泳迁移率法（ζ 电位）和流动电流法。这两种方法用于控制混凝剂的投加以及监测影响混凝剂混凝性能的条件。

6.5.7.1　电泳迁移率测定法

工程文献中有很多参考文献都提到使用电泳迁移率测定法（*EM*），或者 ζ 电位测定法作为混凝过程的一种控制技术。很多的这类文献尝试着将 *EM* 值的范围或者是 *EM* 值的改变（如电荷反号）与絮凝—沉淀—过滤工艺对颗粒的去除效果联系起来。

电泳是一种动电效应，因此，可用和其他动电现象相同的基本原理解释，譬如：流动电流（或者流动电压），沉降电压与电渗。在电泳过程中，液体中的悬浮颗粒通过电场感应在整个系统中移动。许多年以来，胶体化学家将这项技术用于确定悬浮液中颗粒的净电荷或者近表面电位（ζ 电位）（Hunter，1981；Anonymous，1992）。

许多年以来，通过 *EM* 测量方法控制固液分离系统中混凝化学药剂的应用已经广为人知。然而，尽管有相当多的支持者建议使用 *EM* 法控制混凝过程，然而，*EM* 测试确定的结果不一致且难以解释以及检测时间过长的缺点限制了 *EM* 法在传统水处理厂操作中的广泛应用。

Jun　Bing

有许多不同技术可用于确定颗粒的 *EM* 值。在水处理应用中最重要的技术是微电泳法。在微电泳法中，悬浮液装在一个小管径的玻璃管或塑料管中，大多数情况下，这种测试管具有圆形或矩形的横截面。使用稳定的恒定电压与插在测试管底部密封流体中的惰性电极（例如镀铂电极）在测试管的轴向产生电场，颗粒会在给定电压下沿轴向迁移。通过电泳容器的电压梯度除以测得的颗粒迁移平均速度可以确定 *EM* 值。除了特殊步骤外，测得的速率必须根据电泳容器中电渗产生的颗粒移动进行修正。利用通过的电压除以电泳容器的有效长度可以得到电压梯度。

6.5.7.2　流动电流测定法

最初的流动电流检测仪（SCD）由 Gerdes（1966）在 1965 年申请了专利，许多年以来，该仪器的不同种类在水处理厂中用于控制混凝剂投加量。Dentel 等（1988）发现 SCD 的电子输出和混凝剂处理后的颗粒表面净电荷成比例关系。

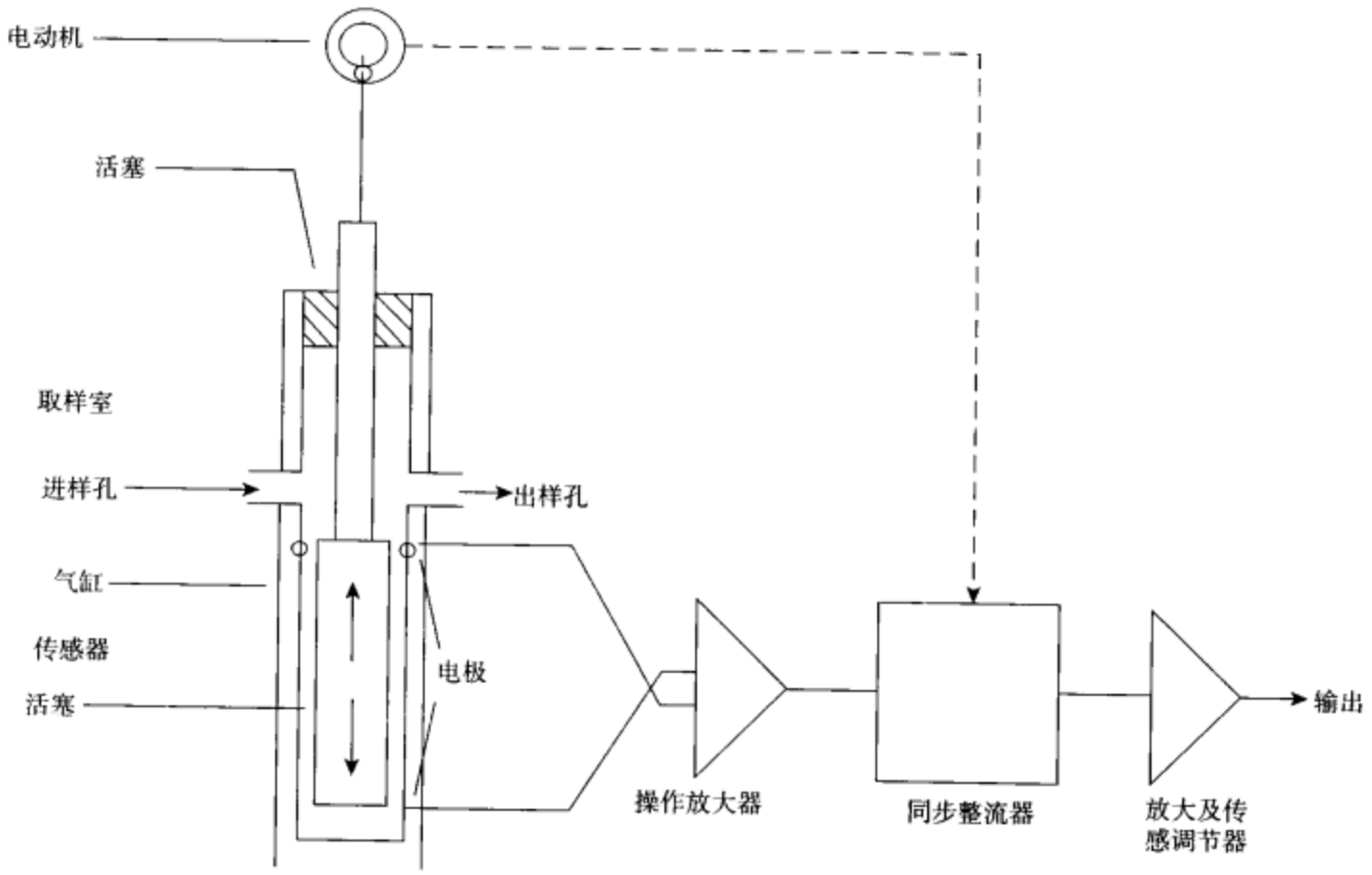


图 6.28　广泛使用的流动电流仪（SCD）横截面图

广泛使用的流动电流仪（SCD）剖面图如图 6.28 所示。样品室的作用是容纳混凝后的悬浮液。取样室内的互动活塞可在圆筒内作垂直运动。活塞运动使水在活塞与圆柱体间的环形空间内流动，并抽吸通过取样室。*SC* 由附在圆筒内部的电极检测。

动电流是由附在固定圆筒和运动活塞壁面上的荷电颗粒确定。随着水流在环形空间的来回流动，荷电颗粒附近双电层中的离子也会随着水流移动。流体不断流经静止颗粒引起电荷的相对运动会产生一种正弦曲线的电流，这种电流在圆筒内与溶液接触的电极之间流动。电流大小与附在颗粒表面电荷的数量有关。该电流通过仪器中的电路得到放大、矫正以及时间平整，该过程中的信号称为流动电流。

6.5.7.3　解释 *EM* 和 *SC* 的测定值

同向絮凝中的颗粒反应速度由碰撞效率因子 α 与悬浮液的体积浓度 Φ 的乘积近似确定（见式(6.27)）。理论关系表明 α 与悬浮液中颗粒的 *EM*（或者 *SC*）有关（Anonymous，1992）。当 *EM* 或者 *SC* 接近零时，α 将达到最高值（此值等于或略大于 1）。如前所述，Φ 值与悬浮液中颗粒与沉淀物的体积浓度有关。

Jun　Bing

当 Φ 相对稳定时，电泳迁移率以及 *SC* 的测定能有效预测絮凝速率且絮凝速率只受到 α 值的影响（见图 6.16、图 6.17 和图 6.23）。当混凝剂（尤其是 HMS 混凝剂）的投加影响 α 和 Φ 时，则很难解释 *EM* 和 *SC* 测定值。

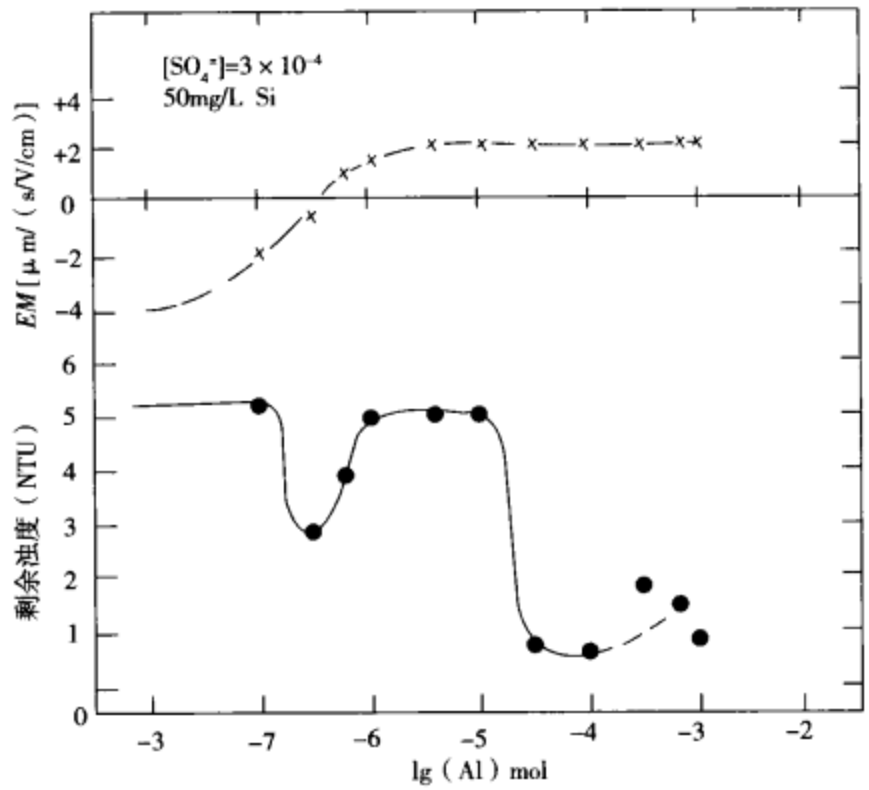


图 6.29　烧杯试验数据表明絮凝和沉淀后硝酸铝剂量对于 *EM* 和剩余浊度的影响，原水条件：50mg/L 硅土，pH = 6，$[SO_4^{=}] = 3 \times 10^{-4}$

绘于图 6.29 中的数据是使用 50mg/L 的硅土与 3×10^{-4}mol/L 的硫酸盐条件测得。由于硅土浓度比获取图 6.14 和 6.15 中数据所用的浓度要低，因此用于电性中和所需的铝量也比前面图中需要的量少（2×10^{-7}或者 5.4×10^{-3} mgAl/L）。

图 6.29 阐述了水解金属盐混凝剂的一个重要特点，即应用 *EM* 测定法难于控制混凝剂量。铝浓度大约在 10^{-6}和 10^{-5}之间时（即 0.027 和 0.27mgAl/L 之间），剩余浊度较高，这意味着再稳现象发生。然而，当铝浓度增至超过 2×10^{-5}mol/L（即 0.54mg/L）时，剩余浊度下降到比电性中和点（*EM* = 0）时观察到的最小余浊更小的值，*EM* 测定值保持 2 不变。这种测试结果并不能表明铝浓度增至超过电性中和点后絮凝效果应当得到改善的结论。

图 6.29 中显示的结果可以通过考虑铝浓度对絮凝速率与 $\alpha\Phi$ 乘积大小的影响得到解释。显然，在得到图 6.29 结果的试验条件下以及铝浓度处于 10^{-6}（0.027mgAl/L）和 10^{-5}（0.27mgAl/L）之间时，α 和 $\alpha\Phi$ 乘积的大小不够高，难以产生有效絮凝。然而，当铝浓度增至超过 10^{-5}（0.27mgAl/L）时，Φ 值一直增加直至 α 达最佳值并且获得有效絮凝。

据报道，流动电流测定法是控制 HMS 混凝剂去除 NOM 的一项有效技术。根据 Dempsey（1994）的研究结果，流动电流检测仪对去除 NOM 是否有效的条件非常敏感。然而，Dentel（1994）声明，尽管流动电流法对于监测强化混凝过程显得很有效，但对于低浊度、高 NOM 浓度，特别是 pH 值高的水体而言，这个方法可能会出现问题。

Jun　Bing

第7章

沉淀与气浮

Ross Gregory

WRc Swindon

Frankland Road, Blagrove

Swindon, Wiltshire

England

Thomas F. Zabel

WRc Medmenham

Medmenham, Oxfordshire

England

James K. Edzwald

Professor, Department of Civil and Environmental Engineering

University of Massachusetts

Amherst, Massachusetts

U. S. A.

在水处理过程中，沉淀与气浮是两种用于固—液分离的最常见的工艺，通过这两种方法可以降低固体浓度或者粒状滤料滤池的负荷，从而使滤池运行更加简便并降低制水成本。沉淀和气浮工艺均包括多种方法，每一种有其各自的优缺点。究竟采用何种方法则取决于被处理水的水质、当地的环境以及水质要求等。

7.1 沉淀工艺的发展史

7.1.1 早期历史

自从人类将水收集并将其储存在罐子或者其他容器中，应用沉淀工艺提高水质的方法就已经开始付诸实践了。将水静止地贮存一段时间，然后在不搅动的条件下让其流出或用勺子舀出便可以改善水质，这种方法一直沿用至今。

Jun Bing

随着社会的发展，水库和蓄水池应运而建。虽然水库和蓄水池的建造是基于战略意义上的考虑，但是两者确实也起到了改善水质的作用，此类例子在早期文明时代便不胜枚举。如：大约公元前600年，

亚丁（Aden，也门首都）建造的古代地表水贮水池以及公元前150年在迦太基（Carthage，非洲北部古代城堡）建造的雨水贮水池（Ellms，1928）。在罗马建立的水渠系统中，类似于城堡的水池及养鱼池塘均起到了沉淀池的作用，其实在建造伊始，人们并无此意图。

7.1.2　现代沉淀工艺

到了工业时代，由于需水量增加，沉淀工艺才得到了长足的发展。贮水库逐渐演变为沉淀池。基于沉淀目的而修建的最大的水库可能要数在美国俄亥俄州辛辛那提（Cincinnati，Ohio）通过挖掘而形成的两座水库。它们的容积达1.48×10^9L（3.92×10^8gal），设计时按“充—放”（fill-and-draw）方式运行，但在实际操作中并未采用此运行方式（Ellms，1928）。沉淀池工艺的发展促使了矩形沉淀池的出现，该池型可确保配水的均匀性，并使污泥的排除更加简单。随着絮凝工艺的应用以及大量污泥的产生，机械排泥应运而生。

为了降低矩形沉淀池的建造成本，出现了多层沉淀池。在现代水处理工艺发展的早期阶段，直径达60m（200ft）的巨大圆形沉淀池就已建成。其他工业，如污水处理、选矿、糖的精制以及水的软化等工艺则需用到各种特殊的沉淀形式，从而使适用于这些特定工艺的特殊沉淀池也得到了发展，随后被广泛地应用于许多工业设计中。在这些应用中，产生了诸如圆形辐流式水池以及很多具有专利权的设计，这些设计均是关于通过机械设备进行预先混合及再循环的固体颗粒碰撞单元的应用。

虽然斜板沉淀池的理论要追溯到20世纪20年代和30年代用于血液处理的试验（Nakamura and Kuroda，1937；Kinosita，1949），但是该沉淀池同样来源于工业应用（Barhan，Matherne and Keller，1956）（图7.1）。体积紧凑的斜板沉淀系统产生于20世纪50年代的瑞典，是在一项开发快速而且体积紧凑的水处理工艺的研究中发现的，此项研究的目的是能够以较低的成本将构筑物置于室内以消除冬季寒冷天气对反应的不利影响。斜管沉淀系统产生于20世纪60年代的美国，该工艺的最新研究成果包括将斜板（管）沉淀器与致密材料结合，用于减小水厂的占地面积（de Dianous，Pujol，and Druoton，1990）。

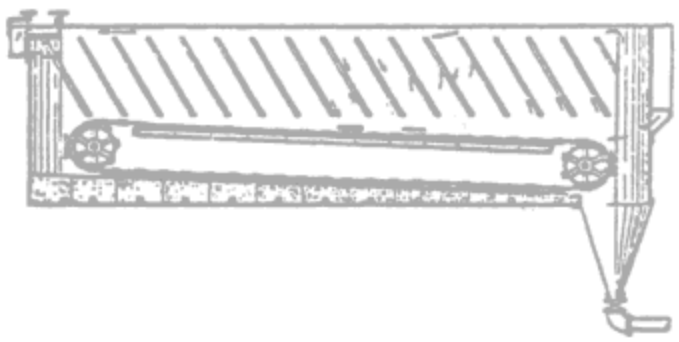


图7.1　早期斜板沉淀专利
（源自：Barham et al.，1956）

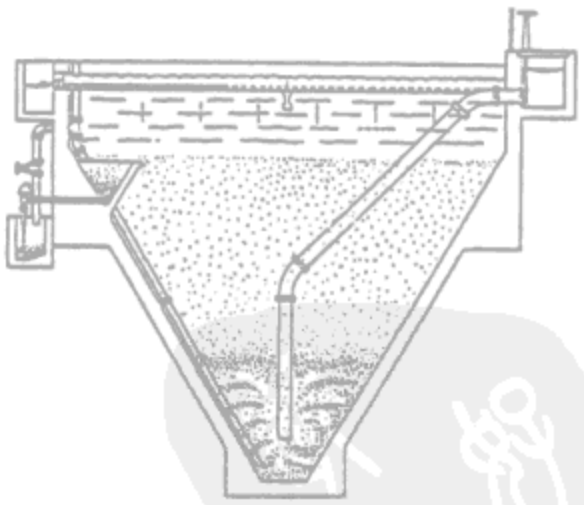


图7.2　Candy锥形絮凝层沉淀池
（源自：PWT）

7.1.3　絮体层沉淀工艺与其他改进

在水处理中，絮体层沉淀工艺（floc-blanket process）是1932年在印度以Candy锥形沉淀池的形式出现的（图7.2）。Imhoff于1906年在污水处理工艺中应用过类似的池型（Kalbskopf，1970）。1935年，Spaulding澄清池（图7.3）随之产生（Hartung，1951），其他类似的固体接触澄清池也随之产生。

Jun　Bing

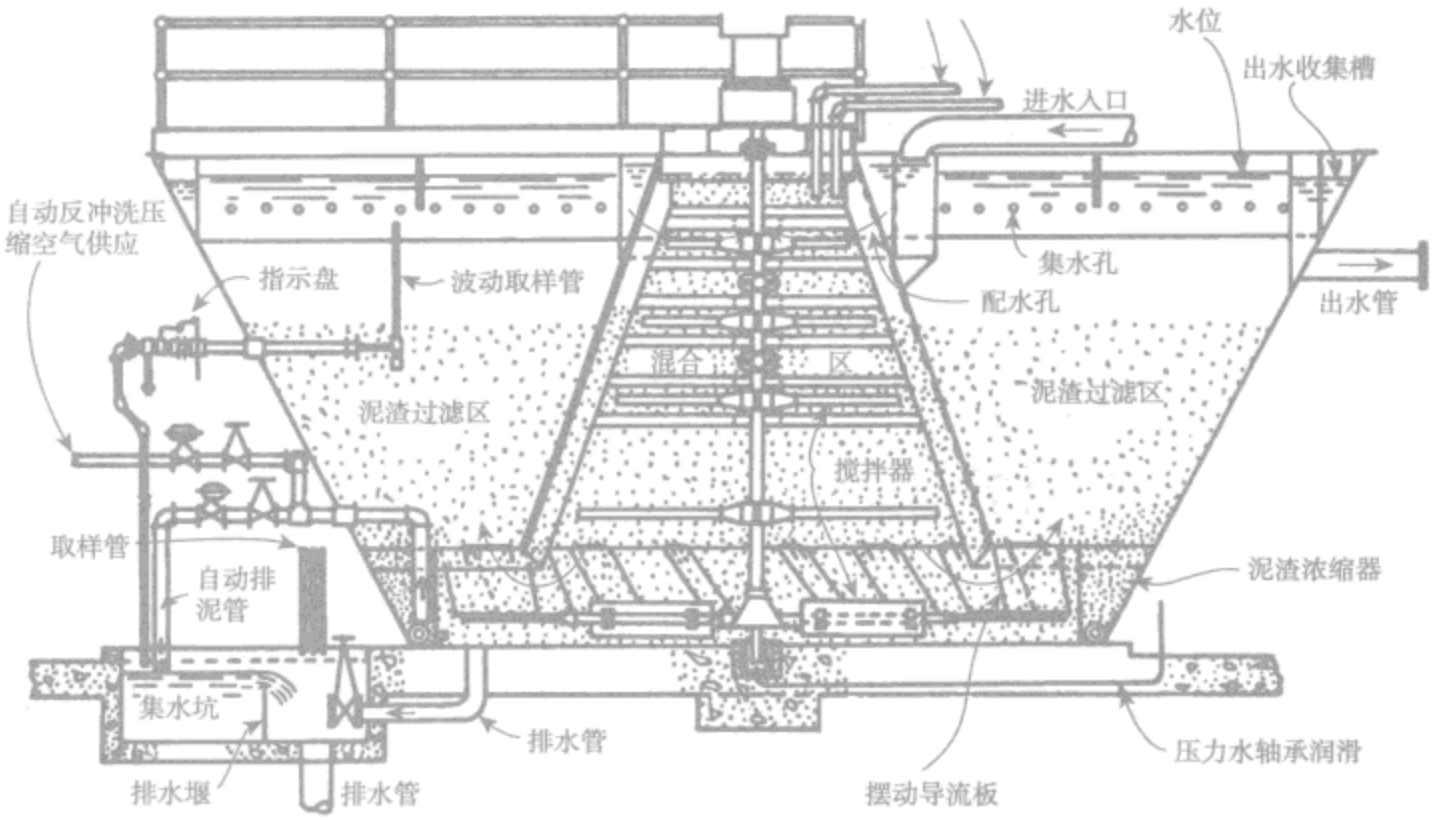


图 7.3　Spaulding 固体接触澄清池

（源自：Hartung，1951）

Candy 沉淀池由于其巨大的倾斜池壁而导致造价昂贵，因此人们开始构思一种工程造价较低且能提供絮体层的新池型，目的是尽量减少漏斗形状的建筑单元，且能提供良好的配水均匀性以产生稳定的絮体层。1945 年以后，沉淀池从多斗池、凹槽池发展到现在的通过枝状配水系统或侧向配水系统以达到高效、均匀配水的平底池（图 7.4，图 7.5）。

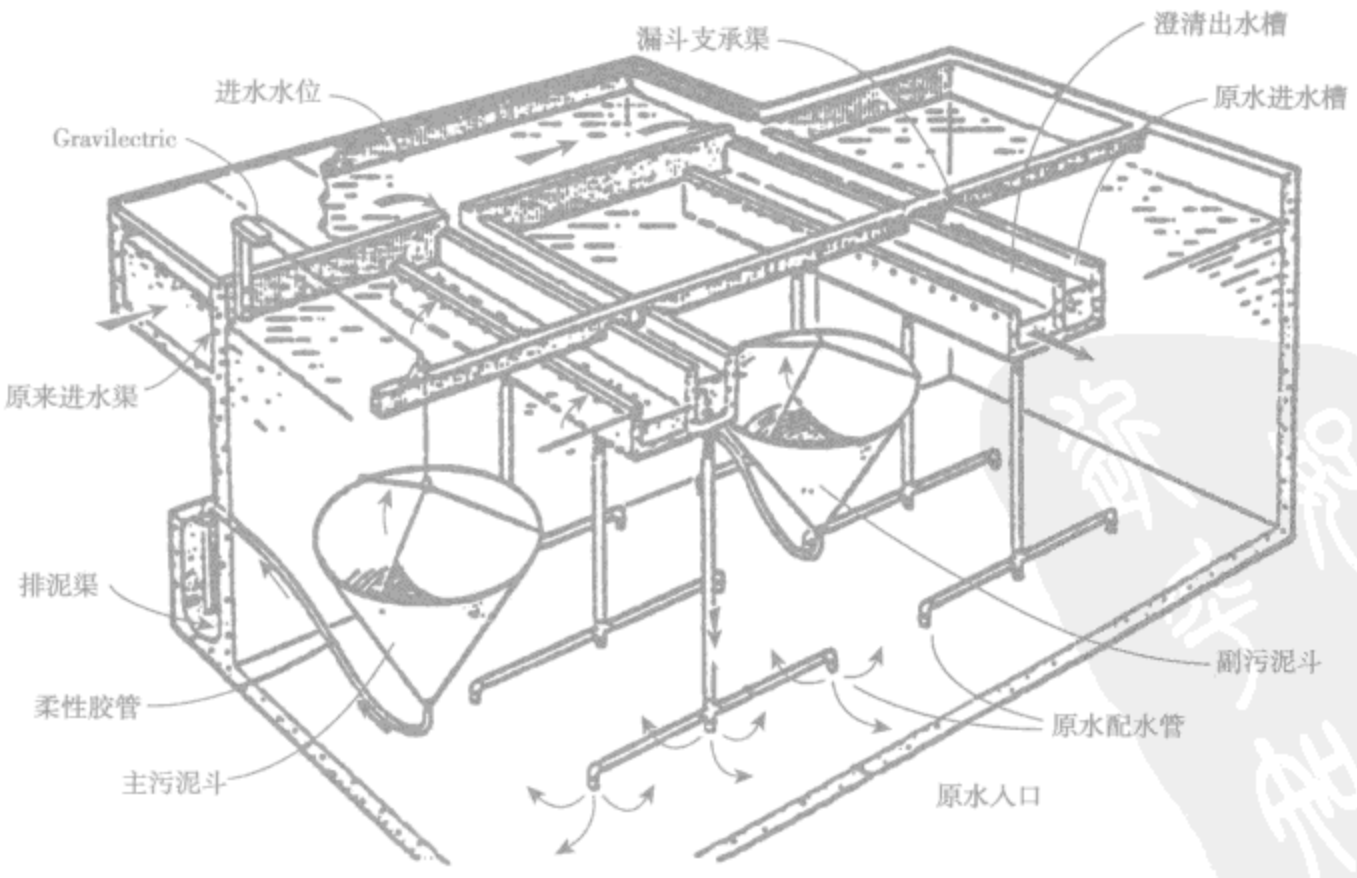


图 7.4　平底枝状配水澄清池

（源自：PWT）

Jun　Bing

20 世纪 70 年代的一项改进成果是在絮体区中放置间距较宽的斜板（图 7.5）。其他的改进措施如：使用聚合电解质、投加或回流泥渣以增加絮体密实度、改善絮体层的控制同样也提高了沉淀池的表面负荷。英国、法国和匈牙利等国家是这些改进工艺的发源地。

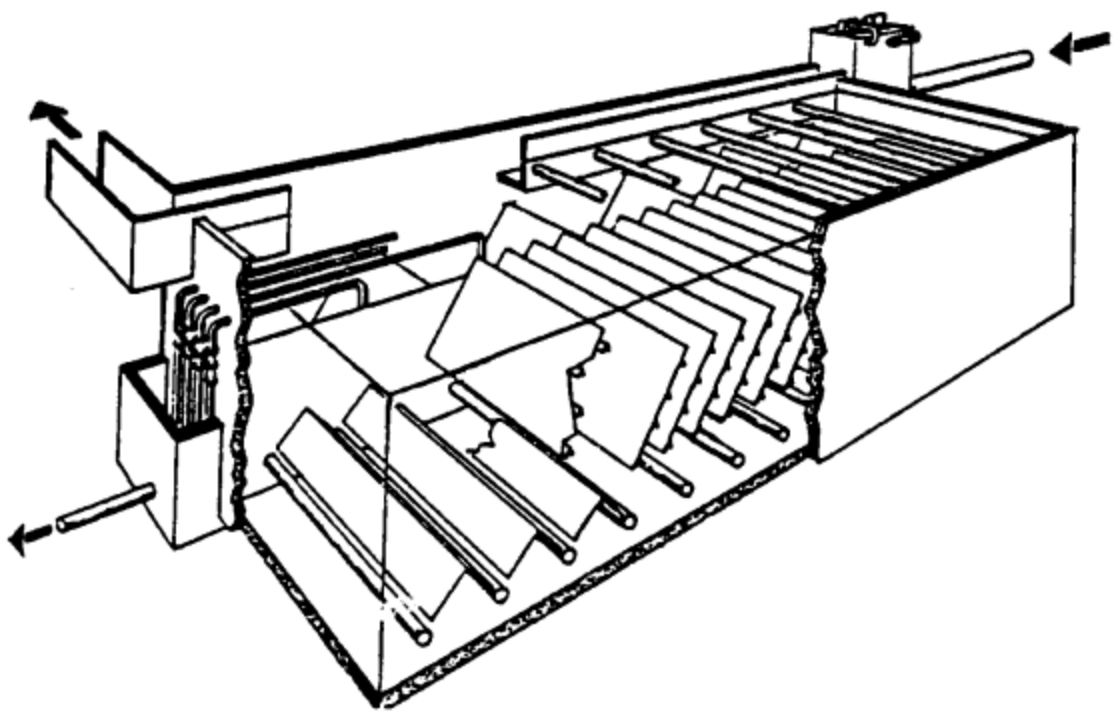


图 7.5　平底侧向配水脉冲澄清池

（源自：Courtesy of Infilco Degremont, Inc., Richmond, VA）

7.2　沉淀理论

由于颗粒形状、密度、尺寸等的不均匀性，导致水处理技术人员和科研人员很难用一种纯理论的分析来描述固—液分离工艺的机理。然而关于理想状态固液分离系统的理论论述却是在很多复杂情况下对已发现规律进行合理解释的有用工具。

颗粒沉淀方式通常分为 4 种。

沉淀是用来描述水中悬浮颗粒或颗粒聚合体通过重力作用从液体中分离出来的术语。当颗粒或颗粒聚合体彼此碰撞时，沉淀作用便产生了。下面几种关于沉淀方式的定义在美国已被广泛应用，与受阻沉降、通量理论的综合分析是一致的。

第一类：自由沉降，当颗粒浓度很低时，絮凝作用和颗粒之间相互影响均忽略不计的情况下发生的沉淀。

第二类：絮凝沉降，颗粒浓度很低但存在絮凝作用时发生的沉淀，因为颗粒之间黏合作用的存在，导致颗粒质量增大，沉淀速度变快。

第三类：受阻沉降或区段沉降，颗粒浓度的升高导致颗粒间相互的影响，其中包括絮凝作用。在一定范围内，沉淀速度随颗粒浓度变化而变化。沉降速度的不同产生不同浓度的颗粒层。在此类沉降中存在 a 和 b 两种沉淀方式。即：a 对应于颗粒浓度小于最大通量浓度的沉降；b 对应于颗粒浓度大于最大通量浓度的沉降。对于后者而言，颗粒浓度已达到了临界点，在临界点的状态下，大部分颗粒与其周围的颗粒进行常规的物理接触、碰撞，并且很快地形成松散的结构体。随着这一区域高度的不断增加，结构体便开始形成浓度不同的泥渣层，浓度较低的泥渣层之间不断地进行物理碰撞，直至最终在最低层达到一种压缩状态。

第四类：压缩沉降，区段沉降继续进行便会达到压缩沉降状态。压缩沉速取决于时间和上部固体形

Jun　Bing

成重力的大小。

7.2.1　自由沉降

7.2.1.1　最终沉速

当颗粒浓度较小时，每一个颗粒均独自沉降，彼此之间互不干扰。当固体颗粒密度大于液体密度时，单个颗粒从静止开始，在重力作用下其沉速将逐渐增加。沉速不断增加，直至液体的阻力等于颗粒的重力时，加速停止。此后，沉速基本上保持一常数。此沉淀速度即被称为最终沉速，用 v_t 表示。最终沉速值受固体颗粒本身以及液体等诸多因素的影响。

对于沉速的多数理论与实际计算而言，固体颗粒的形状被假设为球体，不是球体的颗粒可以用与其相同体积的球体来表示。

求单个颗粒最终沉速的公式是根据作用在颗粒上的各种力的合力为零得到的，这些力包括阻力 f_d，浮力 f_b 和重力 f_g，因此：

$$f_d = f_g - f_b \tag{7.1}$$

液体对运动颗粒的阻力可表示为（Prandtl and Tietjens，1957）

$$f_d = \frac{C_D v^2 \rho A}{2} \tag{7.2}$$

式中　C_D——阻力系数；

v——沉降速度；

ρ——液体密度；

A——固体颗粒在水流方向上的投影面积。

任何与上述假设一致的、尺寸类似的单元均可应用公式（7.2）和下述所有公式。

当沉速达到恒定时（即达到最终沉速）：

$$f_g - f_b = Vg\ (\rho_p - \rho) \tag{7.3}$$

式中　V——固体颗粒的有效体积；

g——重力加速度；

ρ_p——固体颗粒密度。

将式（7.2）和式（7.3）代入等式（7.1）可得：

$$\frac{C_D v_t^2 \rho A}{2} = Vg\ (\rho_p - \rho) \tag{7.4a}$$

整理可得：

$$v_t = \left[\frac{2g\ (\rho_p - \rho)\ V}{C_D \rho A}\right]^{1/2} \tag{7.4b}$$

当颗粒为固体球状时

$$v_t = \left[\frac{4g\ (\rho_p - \rho)\ d}{3C_D \rho}\right]^{1/2} \tag{7.5}$$

式中　d——球体直径。

v_t（最终沉速）值是固体颗粒和液体之间的速度差，虽然在实际流体中存在由于速度梯度而产生的二次力，但是在本质上不受液体水平或垂直方向运动的影响。因此，上述关系式同样适用于周围有向上流动液体的致密颗粒或有向下流动液体的飘浮颗粒。

对于一给定的系统，要计算其 v_t 值比较困难，主要是因为阻力系数 C_D 的确定取决于颗粒周围液流的性质，这种关系可用雷诺数 Re 来描述（Re 与颗粒直径有关），Re 分区详见图 7.6。

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} \tag{7.6}$$

Jun　Bing

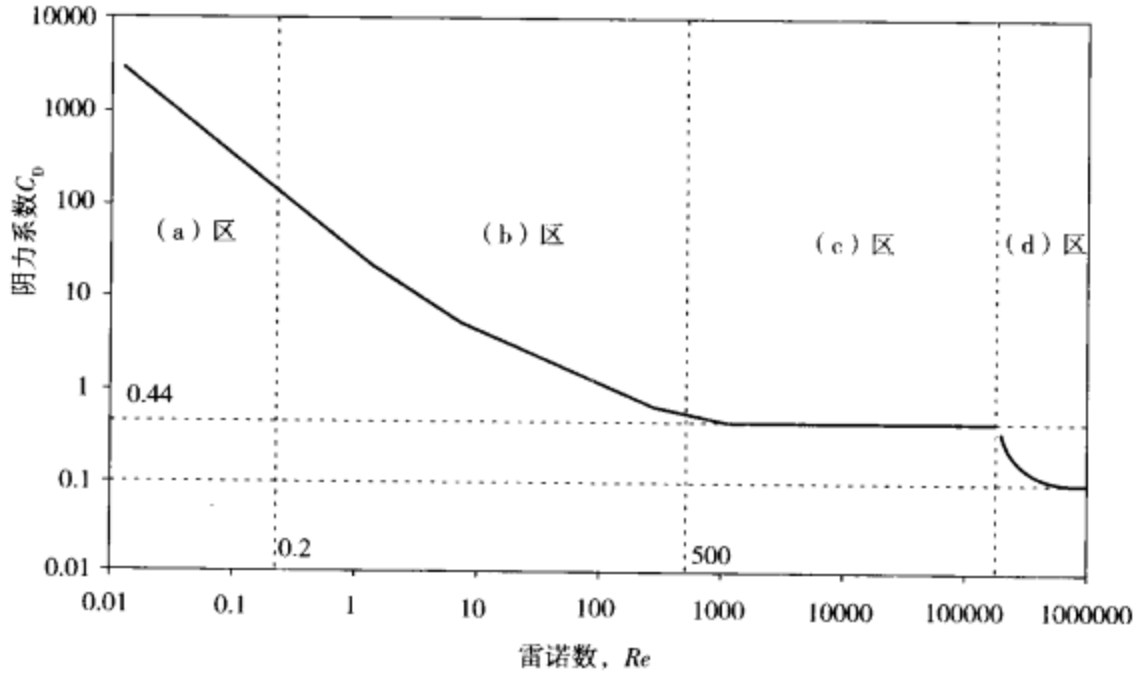


图 7.6　单个颗粒沉降时阻力系数随雷诺数的变化曲线

式中　μ——液体的动力黏度；

v——颗粒与液体的相对速度。

当 Re 数值增大时，C_D 值反而下降。但 C_D 值的变化规律取决于 Re 数的数值范围，对于球体颗粒：

a 区：$10^{-4} < Re < 0.2$ 在此区内的 Re 值较小，液体呈层流状态，公式可近似地表示为：

$$C_D = 24/Re \tag{7.7}$$

将上式代入公式（7.1），可得到层流状态下的斯托克斯等式

$$v_t = \frac{g(\rho_p - \rho)d^2}{18\mu} \tag{7.8}$$

b 区：$0.2 < Re < 500 \sim 1000$

这一过渡区是最难用数学表达式描述的，目前已提出了很多的假设模型。对于球体颗粒，其中被普遍接受的表达式是由 Fair，Geyer 和 Okun（1971）提出的：

$$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{3}{Re^{1/2}} + 0.34 \tag{7.9}$$

自然水体中多数固体颗粒的密度和直径导致其雷诺数值在此范围内。

c 区：$500 \sim 1000 < Re < 2 \times 10^5$

在此紊流区，C_D 值几乎为一常数 0.44，将此值代入公式（7.5）可导出牛顿方程式：

$$v_t = 1.74\left[\frac{(\rho_p - \rho)gd}{\rho}\right]^{1/2} \tag{7.10}$$

d 区：$Re > 2 \times 10^5$

固体颗粒表面的紊流称为边界层紊流，伴随着边界层紊流不断发展，阻力减小的幅度很大。此时 C_D 值等于一常数 0.10。不过在水处理的沉淀工艺中 d 区的情况很少出现。

7.2.1.2　固体颗粒形状的影响

公式（7.4b）表明了颗粒形状是如何影响最终沉速的，在雷诺数一定的条件下，非球体的颗粒形状会使 C_D 值增加。结果导致了非球体颗粒的沉速小于与其体积及密度相同的球体颗粒的沉速。有时采用一个简单的形状因子 Θ 来表征。例如，在公式（7.7）中，

$$C_D = \frac{24\Theta}{Re} \tag{7.11}$$

以下几种颗粒，其典型的 Θ 值为（Degreownt 1911）

Jun　Bing

砂　　子	2.0
煤　　炭	2.25
石　　膏	4.0
片状石墨	22

球体和非球体颗粒在沉淀过程中的详细说明可查阅经典论文（例如 Coulson 和 Richardson 1978）。

7.2.1.3　絮凝

对于絮体颗粒，其形状因子 Θ 很难确定。原因是其形状和尺寸与其在各种水流状态下形成和破裂的结构紧密相关。当颗粒絮凝时，会形成松散且不规则的结构体，这种结构体可能具有相对较大的形状因子 Θ 值。另外，在絮凝作用下，颗粒的有效尺寸增大，而其有效密度则在一定的范围内减小，这一点与分形维数（a fractal dimension）相一致（Lagvankar and Gemmel，1968；Tambo and Watanabe 1979）（详见第 6 章）。

絮凝是一个颗粒相互碰撞聚集的过程。聚集通过布朗扩散、差异沉降和水流剪力产生的速度梯度而进行。摩擦碰撞主要是由于过大的速度梯度产生的（详见第 6 章）。

在第 6 章的絮凝理论中详细介绍了速度梯度（G），时间（t）和颗粒体积浓度（Φ）等影响絮凝的主要因素。对于浓度较小的悬浮液，最佳的絮凝条件通常认为只与 G 和 t 有关，即

$$Gt = 常数 \tag{7.12}$$

Camp（1955）证明平流沉淀之前的絮凝工艺的最佳 Gt 值介于 10^4 至 10^5 之间，对于絮体层澄清池而言（此工艺之前无絮凝阶段），其 G 值通常小于絮凝工艺中的 G 值，且其 Gt 值约为 20000（Gregory，1979），此值小于通常所认为的在斜管沉淀池和溶气气浮设备之前所必需的絮凝池中的 Gt 值。

当悬浮物浓度较大时，例如在受阻沉降过程中，较大的颗粒浓度（以体积浓度 Φ 为例）通过增加颗粒之间的碰撞机会和增大速度梯度（也可用水流通过悬浮层时的水头损失来表示）而有助于絮凝，因此对于浓度较大的悬浮物，其最佳的絮凝条件可由 Fair Geyer 和 Dkun（1971）；Ives（1968）及 Vastrcil（1971）得出的公式来表示：

$$Gt\Phi = 常数 \tag{7.13}$$

在最大通量时，常数值大约为 4000，Φ 是絮体所占的体积分数，Φ 值的增加对于常数值的影响并不明显（Gregory1979，Vostrcil，1971）。

由于颗粒的尺寸、形状及其他因素的改变，导致了絮体颗粒悬浮物体积浓度的测量比较困难。一个简易的沉淀试验，即一种最简单的标准测量方法是（例如在量筒中进行的半小时沉淀试验）（Gregory，1979）：取一个 100mL 或 1L 的量筒，向其注满所要测定的悬浮液至最高刻度线，半小时沉淀固体体积即为 30min 后已沉淀下的固体悬浮物所占的体积，用其占所取样品总体积的百分数来表示。

絮凝过程继续进行到一定程度时便开始沉淀。假设絮凝颗粒之间的碰撞只发生在具有不同斯托克斯速度的颗粒之间，则浓度为 n_i，尺寸为 d_i 的颗粒与浓度为 n_j，尺寸为 d_j 的颗粒之间的碰撞频率 N_{ij} 可由 Amirtharajah 和 O'melia（1990）得出的公式表示为：

$$(N_{ij})_d = \frac{\pi g\ (s-1)}{72v}\ (d_i - d_j)^3\ (d_i - d_j)\ n_j n_i \tag{7.14}$$

式中　s——固体颗粒的相对密度；

v——运动黏度。

7.2.1.4　沉淀池中的沉降

在理想化的上向流沉淀池中，最终沉速超过液体上向流速的颗粒则被截留下来

$$v_t \geqslant \frac{Q}{A} \tag{7.15}$$

式中　Q——沉淀池的进水流量；

A——沉淀池断面面积。

Jun　Bing

在矩形平流沉淀池中，颗粒的沉淀是由竖向和横向两部分运动合成的。如图 7.7 所示：

$$L = \frac{tQ}{HW} \tag{7.16}$$

式中　L——沉淀区水平距离；

t——停留时间；

H——沉淀区水深；

W——池宽。

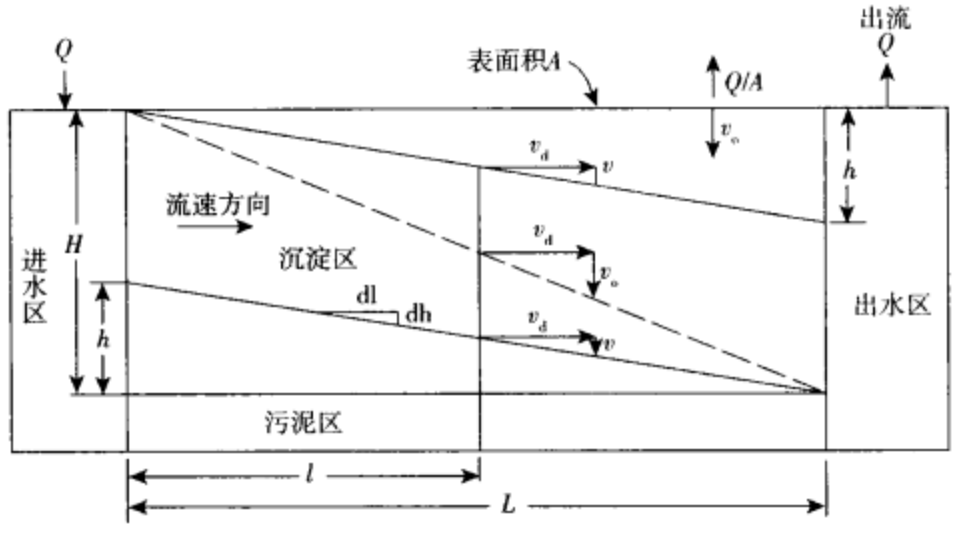


图 7.7　沉淀池中水平流速和竖直沉速

（源自：Fair，Geyer and Okun，1971）

颗粒沉淀的竖向距离 h

$$h = vt \tag{7.17a}$$

因此，对于进入池内的颗粒，当 h 给定时，其沉淀时间为

$$t = \frac{h}{v} \tag{7.17b}$$

将上式代入公式（7.16），可得出在理想条件下的沉淀区水平长度：

$$L = \frac{hQ}{vHW} \tag{7.18a}$$

或

$$v = \frac{hQ}{LHW} \tag{7.18b}$$

如果要使所有沉降速度为 v 的颗粒均能沉入池中，则 $h = H$，因此，这一特殊情况可用来定义理想沉淀池中表面负荷率或溢流率

$$v^* = \frac{Q}{L^* W} \tag{7.19a}$$

$$v^* = \frac{Q}{A^*} \tag{7.19b}$$

式中　L^*——理想沉淀池的池长；

A^*——理想平流沉淀池的设计面积。

所有沉速大于 v^* 的颗粒均能通过沉淀而去除，速度小于 v^* 的颗粒则按 $v : v^*$ 的比例去除。

沉速 v' 小于 v^* 的颗粒，如果要全部去除，则所需的池长要大于 L^*，可按下式计算：

$$\frac{v'}{v^*} = \frac{L^*}{L'} \tag{7.20}$$

Jun　Bing

$\frac{v'}{v^*}$的比值决定了具有沉速 v'的颗粒在池长为 L^*的沉淀池中的去除率。公式（7.19a）表明沉淀率（去除率）取决于沉淀池表面积的大小。此式同样适用于圆形池子。

等式（7.19a）表明在理想沉淀池中去除率与池深无关而只与沉淀池的表面积有关。这一规律有时被称为哈真（Hazens）理论。相反，停留时间 t 则决定于池深 H，如下式所示：

$$t = \frac{AH}{Q} \tag{7.21}$$

而在实际情况中，池深是一个很重要的因素。当 H 较大时会影响水流稳定性，当 H 较小时会产生水流冲刷。

7.2.1.5　预测沉淀效率（沉淀类型 1 和类型 2）

对于自由沉降（沉淀类型 1），颗粒尺寸及密度的不同产生沉速分布，沉速分布可由圆筒沉淀试验所收集的数据而确定，圆筒沉淀试验可得到关于 x_1（沉速小于或等于 v_1 的颗粒所占的百分数）和 v_1 的数据。这些数据用来制成沉淀速率分析曲线（见图 7.8）（Metcalf and Fddy，1991）。

公式（7.20）表明了在给定的时间内，沉速小于 v^*的颗粒被去除的比例。如果设 x^*为沉速小于或等于 v^*的颗粒所占的百分数，则沉淀池总的去除率可由 Thirumurthi（1969）推导的公式表示为：

$$F_1 = (1 - x^*) + \int_0^{x^*} \frac{v}{v^*} dx \tag{7.22}$$

上式可用图 7.8 解释。

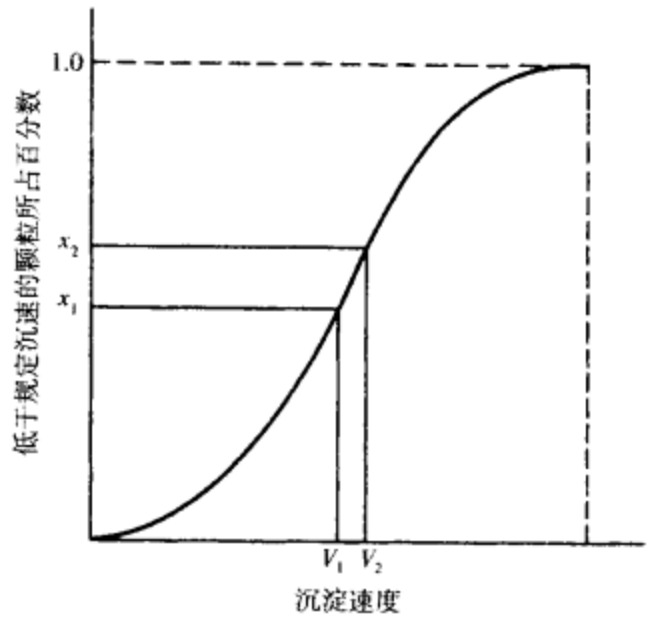


图 7.8　分散颗粒的沉速分析曲线

（源自：Camp，1936；Metcalf 和 Eddy，Engineers，1991，《污水工程》3rd，ed，纽约：McGraw-Hill，经 McGraw-Hill 公司授权复印）

在絮凝沉降中（沉淀类型 2），颗粒在沉淀过程中同时发生絮凝。为评价絮凝作用、池深等因素对沉淀效果的影响，需用到在不同深度处设有多个取样口的沉淀试验筒（Zanori and Blomquist，1975）。筒长尽量接近实际沉淀池的深度，每 20min 取样一次，这样的操作至少要保证 2h。悬浮固体的浓度可在每个取样口处测定，并与开始时悬浮固体浓度百分数相减，即可得到去除率 R。这些结果在由时间和池深组成的坐标系中标出，将去除率相等的各点连成曲线，便得到图 7.9 所示的随着沉淀时间的增大沉速不断增加的絮凝沉淀的示意图。静止状态下有效沉速可定义为有效深度与达到给定去除率所需时间的比值。在图 7.9 的每条去除率相等的曲线上，由 h_n 和时间 t_n 均可得到相应的沉速 v_n

$$v_n = \frac{h_n}{t_n} \tag{7.23}$$

Jun　Bing

因此，所有沉速大于或等于 v_n 的颗粒均可被去除；沉速小于 v_n 的颗粒将按 v/v_n 的比例被去除。

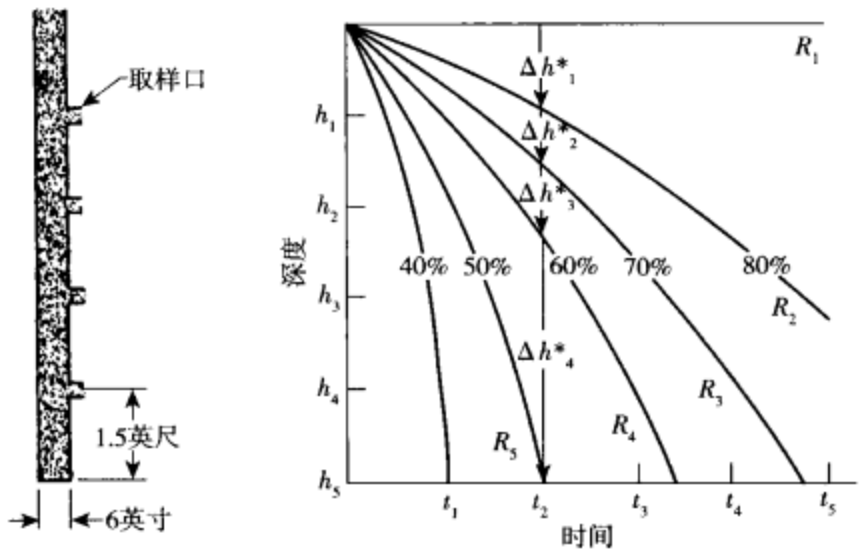


图 7.9　凝聚性颗粒沉淀试验及去除百分数等值线

（源自：Metcalf 和 Eddy 工程师，1991《污水工程》，3rd ed。纽约：McGraw-Hill，经 McGraw-Hill 公司授权复印）

由公式（7.23）可知，对于相同的时间 t_n，去除率可由 h/h_n 的比值得出，则对于深度为 h_n 处的所有颗粒去除率为：

$$\Delta R = \frac{1}{h_n}\int_0^{h_n} R \cdot dh \tag{7.24}$$

上式可理解为［Metcalf 和 Eddy（1991）］

$$\Delta R = \sum_0^n \left[\frac{\Delta h_n}{h_5} \times \frac{R_n + R_{n+1}}{2}\right] \tag{7.25a}$$

对于图 7.9，上式可写成：

$$\Delta R = \left[\frac{\Delta h_1}{h_5} \times \frac{R_1 + R_2}{2}\right] + \left[\frac{\Delta h_2}{h_5} \times \frac{R_2 + R_3}{2}\right] + \left[\frac{\Delta h_3}{h_5} \times \frac{R_3 + R_4}{2}\right] + \left[\frac{\Delta h_4}{h_5} \times \frac{R_4 + R_5}{2}\right] \tag{7.25b}$$

虽然缺少实际数值的对比，但是 Agrawal、Bewtra（1985）和 Alisan（1989）在克服了前提假设的部分缺点后，对上述计算方法进行了修正。

在沉淀池的实际设计中，沉速应为圆筒沉淀试验中沉速乘以 0.65 ~ 0.85 的系数，停留时间应为圆筒沉淀试验中的停留时间乘以 1.25 ~ 1.5 的系数［Metcalf and Eddy（1991）］。

7.2.2　受阻沉降（沉淀类型 3a 和 3b）

接下来是与澄清相关的受阻沉降。与浓缩相关的受阻沉降和压缩沉降详见第 16 章。

7.2.2.1　颗粒间的相互作用

在颗粒浓度高的水中，由于其他颗粒的存在以及悬浮液流动特性易受影响等特点，导致了单个颗粒的运动受外部因素影响较大。随着颗粒浓度的增大，颗粒之间的自由空间变小，从而增加了颗粒间的水流速度，并改变了颗粒周围的水流方式。因此，在浓度较高的悬浮液中颗粒的平均沉速通常小于相同尺寸单个颗粒的沉速。

悬浮液中颗粒的尺寸、形状或密度的不均一性导致每个颗粒具有不同的沉降速度。小于悬浮物平均沉速的颗粒会增加悬浮液的有效黏度，小颗粒会被下沉的大颗粒带动一起沉降。当颗粒距离很近时，絮凝作用会增加颗粒的有效尺寸（如由于沉速不同而引起的絮凝，见公式（7.13））。

7.2.2.2　固体通量

悬浮物的沉降速度 v_s 取决于悬浮液中颗粒的浓度。固体悬浮物的沉速 v_s 和质量浓度 C 的乘积便是

Jun　Bing

固体质量通量，即单位时间内单位面积上通过的固体质量

$$F_M = v_s C \tag{7.26a}$$

将上式中的 C 用固体体积浓度 Φ 表示时，则可得到固体体积通量

$$F_V = v_s \Phi \tag{7.26b}$$

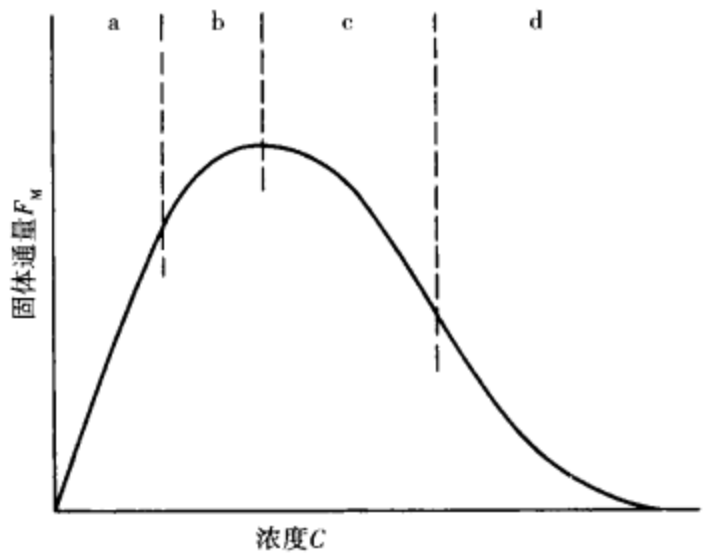


图 7.10　间歇式沉降中固体通量和浓度的关系

F_M 和 C 二者关系如图 7.10 所示，由于 v_s 受固体浓度的影响使得 F_M 和 C 二者的关系较复杂。此关系曲线可划分成 4 个区。

a 区：自由沉降和絮凝沉降，固体通量 F_M 与颗粒浓度成比例地增加，具有不同沉速的各种颗粒和上清液之间存在扩散界面。

b 区：沉淀类型 3a 区：随着颗粒浓度的增加，受阻沉降迅速起作用，最终固体通量 F_M 达到最大值。此时，悬浮物和上清液之间的扩散界面十分明显，且所有的固体颗粒均以同一速度下沉。

c 区：沉淀类型 3b 区：颗粒浓度的进一步增加导致沉速下降，从而使固体通量 F_M 降低。在此区，所有悬浮物一起沉降。

d 区：压缩沉降区：

与通量—浓度曲线上的拐点有关，当浓度达到拐点处的值时，即可认为已开始进行压缩沉降。

7.2.2.3　受阻沉降公式

目前关于悬浮液在 b 区和 c 区的运动规律已形成了大量的理论分析和经验公式。这些公式对于理解絮体层澄清原理相当重要，其中最简便的表达式为（Grogory，1979）：

$$v_s = v_0 \exp(-q\Phi) \tag{7.27}$$

式中　q——悬浮液常数；

v_0——颗粒浓度外推至零时所对应的颗粒沉速；

Φ——悬浮液的体积浓度。

其他的经验公式也已提出，其中被普遍接受且经过验证的公式是 Richardson－Zaki 公式（Coulson 和 Richardson，1978）。该式最初仅适用于刚性固体颗粒—液体系统中粒径大于 0.1mm 的颗粒，后来此公式被证明为可应用于沉淀过程，

$$v_s = v_t E^n \tag{7.28}$$

式中　E——悬浮液的孔隙率（例如：单位体积悬浮液中的液体体积 $E = 1 - \Phi$）；

n——指数，取决于颗粒雷诺数；

v_t——无阻力流中颗粒的最终沉速（例如：不考虑其他颗粒的影响）。

对于刚性颗粒，上述关系式适用于孔隙率在 0.6～0.95 范围内的情况（当孔隙率为 0.6 时对应着最

Jun　Bing

小流态化速度）。雷诺数决定了 n 值（Coulson and Richardson，1978）。对于均一的球体颗粒悬浮物，当 Re 小于 0.2 时，$n=4.8$。随着 Re 数的增加，n 反而减小，当 Re 数大于 500 时，n 恒等于 2.4。

如果将公式（7.28）应用于絮状悬浮液（Grogory，1979），因考虑颗粒变形和压缩产生的影响，则必须引入修正系数来校正有效体积。如果通过 30min 沉降试验测出了颗粒体积浓度，由于此试验仅仅是提供了表观浓度的相对测量，故有必要进行校正。

$$v_s = v_t k_1 \ (1 - k_2 \Phi^*)^r \tag{7.29}$$

式中　k_1，k_2——系统的常数；

Φ^*——表观固体体积浓度；

r——由系统决定的参数。

将式（7.26b）中的 Φ 用 $1-E$ 代替，并把公式（7.28）代入式（7.26b）（Coulson and Richardson，1978），则

$$F_M = v_t E^n \ (1 - E) \tag{7.30}$$

将公式两边对 E 求导，

$$\frac{dF_M}{dE} = v_t n E^{n-1} - v_t \ (n+1) \ E^n \tag{7.31}$$

当 $\frac{dF_M}{dE}=0$ 时，F_M 具有最大值，此时 $E=E^+$（E^+ 为 F_M 取最大值时的孔隙率）

将式（7.31）两边同除以 $v_t E^{n-1}$，并令左边 $=0$，则

$$0 = n - (n+1) \ E^+ \tag{7.32a}$$

或

$$n = E^+ / (1 - E^+) \tag{7.32b}$$

上式表明：孔隙率 E^+ 或最大通量时的体积浓度 Φ^+ 是描述悬浮液沉速的一个重要的参数。

对于刚性均一球体颗粒，如果 n 在 2.4～4.6 之间变动，则当体积浓度介于 0.29～0.18 之间时，F_M 取最大值。在实际情况中，对处于最佳混凝条件和最佳 pH 条件下的铁盐和铝盐絮凝体，采用 30min 沉淀试验测出体积浓度的范围介于 0.16～0.20 之间（Gregory，1979；Gregory，Hand and Graham1996），此时 n 在 4.0～5.26 之间变动。如果对公式（7.31）求二阶导数，则

$$\frac{d^2 F_M}{dE^2} = v_t \left[n \ (n-1) \ E^{n-2} - (n+1) \ n E^{n-1} \right] \tag{7.33}$$

E 在实数范围内，当 $\frac{d^2 F_M}{dE^2}=0$ 时，则存在一个拐点，由

$$0 = n - 1 - \ (n+1) \ E \tag{7.34a}$$

得：

$$E = \frac{n-1}{n+1} \tag{7.34b}$$

对于刚性均一球体颗粒，如 n 在 2.4～4.6 的范围内变动，则拐点处于浓度为 0.59～0.35 范围内的某一点上；对于非刚性、形状不规则且尺寸不均一的颗粒，情况会更为复杂。

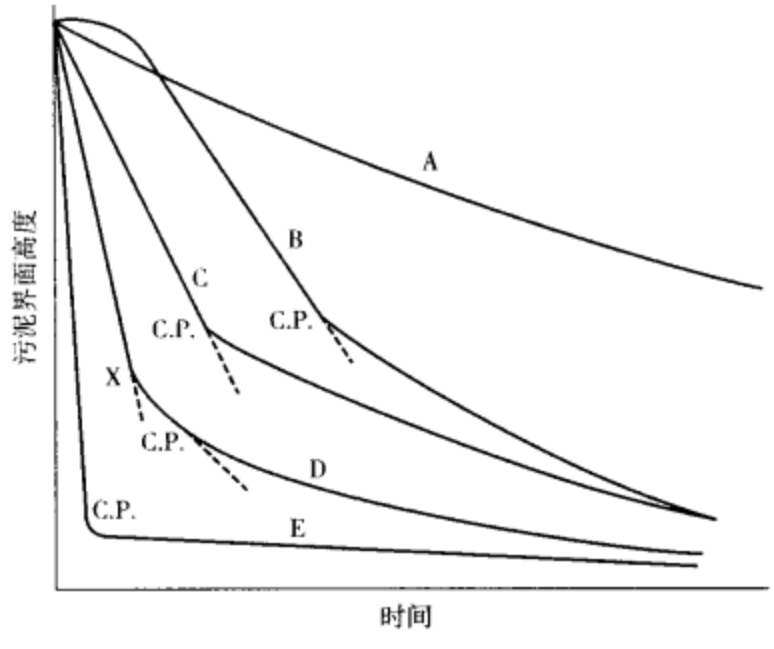
该拐点与受阻沉降和压缩沉降之间的过渡阶段有关，受阻沉降和压缩沉降将在第 16 章中关于浓缩的叙述中加以介绍。

7.2.2.4　沉降速率的预测

通过公式（7.5）和（7.28）可得出刚性球体颗粒悬浮物的受阻沉降速度。对于由形状不规则和絮凝状的颗粒组成的悬浮物，其沉速应通过测量确定。最为简易的方法是采用量筒沉淀试验，通常是用一个 1L 的量筒。试验的步骤是首先将量筒内装满样品至最高刻度线，然后每隔一定的时间记录上清液和悬浮物之间界面的位置高度，当悬浮物浓度大于 F_M 对应的浓度时，此分界面十分清晰，将所得的结果绘在坐标图中便可得到标准沉降曲线（图 7.11）。在静止状态下，曲线上斜率为常数的直线段之后的一段便是受阻沉降区。如果悬浮物浓度大于固体质量通量曲线上拐点所对应的浓度，即图 7.10 中 c、d 两区之间的过渡区所对应的浓度时，则在曲线 A 中不会出现沉速为常数的区段和压缩点（CP）。压缩点意

Jun　Bing

味着悬浮物中的所有颗粒均已进入压缩沉降或致密区。到出现压缩点为止，伴随着交界面的上升，压缩区内的固体在悬浮物的底部堆积。在压缩点处，交界面恰好到达沉降悬浮物顶部。



A—浓缩、絮凝或未絮凝泥渣；
B—半絮凝或未絮凝泥渣；
C—同B但未显示出诱导期；
D—稀释的絮凝泥渣；
E—稀释的未絮凝泥渣；
C.P.—压缩点。

图 7.11　间歇沉降标准曲线

（源自：Pearse，1977）

7.2.3　流态化

当液体以较低的流速从下部流经均一的颗粒固定床时，其流态与液体从上部流经固定床时相同。当液体向上流速足够大，导致颗粒所受液流冲力等于其本身表观重量（实际重量－浮力），则颗粒重新分布使液体所受阻力减小，固定床发生膨胀。随着液体流速的增大，固定床将达到最小聚集稳定状态。如果上向流流速进一步增大，颗粒分离开来，在液体中独自运动，此时固定床则达到流态化状态。

对于刚性、均一的颗粒，例如滤池中滤料层，在滤层开始发生流态化时，滤层膨胀率约为 10%。颗粒尺寸和密度愈不均匀，则流态化的发生点愈不明显。已流态化的滤床其特征用滤床膨胀度描述。此过程包括液体流速从最小流态化流速增加至颗粒达到自由悬浮状态为止（例如自由沉降）。

流态化在水力特征上同受阻沉降相似。在流态化滤床中，颗粒不发生移动，而受向上液流支配。在受阻沉降中，一个简单的例子就是间歇式沉降试验，颗粒一起向下运动而液体并没有发生流动。现已发现 Richardson—Zaki 公式以及其他公式（式（7.28））同时适用于流态化过程和受阻沉降（Coulson Richardson，1978）。

在水处理中，絮体层澄清工艺在很大程度上被认为是流化床而非受阻沉降工艺。根据大量絮体层数据以及由 30min 沉淀试验测定的 Φ^*，且 Φ^* 在 0.16～0.20 之间变动时，可将公式（7.29）简化为

$$v_s = v_0\ (1 - 2.5\Phi^*) \tag{7.35a}$$

或

$$v_0 = \frac{v_s}{(1 - 2.5\Phi^*)} \tag{7.35b}$$

这些数据是通过对高碱度、富含有机物的河水进行明矾混凝（最佳的 pH 值和混凝条件下）试验获得的。但公式（7.29）中 k_2 值取 2.5 被证明在达到相同絮凝效果的其他类型水质中同样适用。k_2 值可通过压缩点处颗粒浓度与 30min 沉淀浓度的比值估算。在颗粒为球体的假设条件下，通过公式（7.36b）估算的 v_0 值要比通过斯托克斯公式估算的 v_t 值小 1/2～1/3 左右。关于粒径及密度非均匀的颗粒的受阻

Jun　Bing

沉降和流态化理论则更为复杂，目前正在不断发展和完善之中。在某些情况下，当沉速一定时会产生两种或更多的不同相态。每种相态具有不同的颗粒浓度。上述现象在上向流增加导致澄清池早期而短暂的恶化时可以观察到（Gregory and Hyde，1975，Setterfiled，1983）。上向流的增加导致了几种相态的混合，上向流的继续增加则会受到混合相特征的限制。此理论已经用来解释并预测多层滤料滤池中滤床在反冲洗之后产生的混合和水力分级等现象（Patwardan and Tien，1985；Epstein and Leclair，1985）。

例题 7.1　预测絮体层沉淀工艺中的最大体积通量。

解：在一定范围内改变上向流絮体层沉淀工艺的流速，并收集不同流速时的絮体层样品。测量这些样品的 30min 沉降比，将结果记录于下表中。

上向流速度（m/h）	1.6	1.95	2.5	3.05	3.65	4.2	4.7	5.15
絮体 30min 沉降比（%）	31	29	25	22	19	16	13	10
絮体层通量 = 上向流速 ×30min 沉降比（% m/h）	49.6	56.6	62.5	67.1	69.4	67.2	61.1	51.5

上述结果表明当上向流流速为 3.7m/h 时，达到最大通量值。如将通量值点绘于以上向流流速和 30min 沉降比组成的坐标系中，则最大通量值位于流速为 3.4m/h，30min 沉降比为 20% 的坐标点处，如图 7.12 所示。

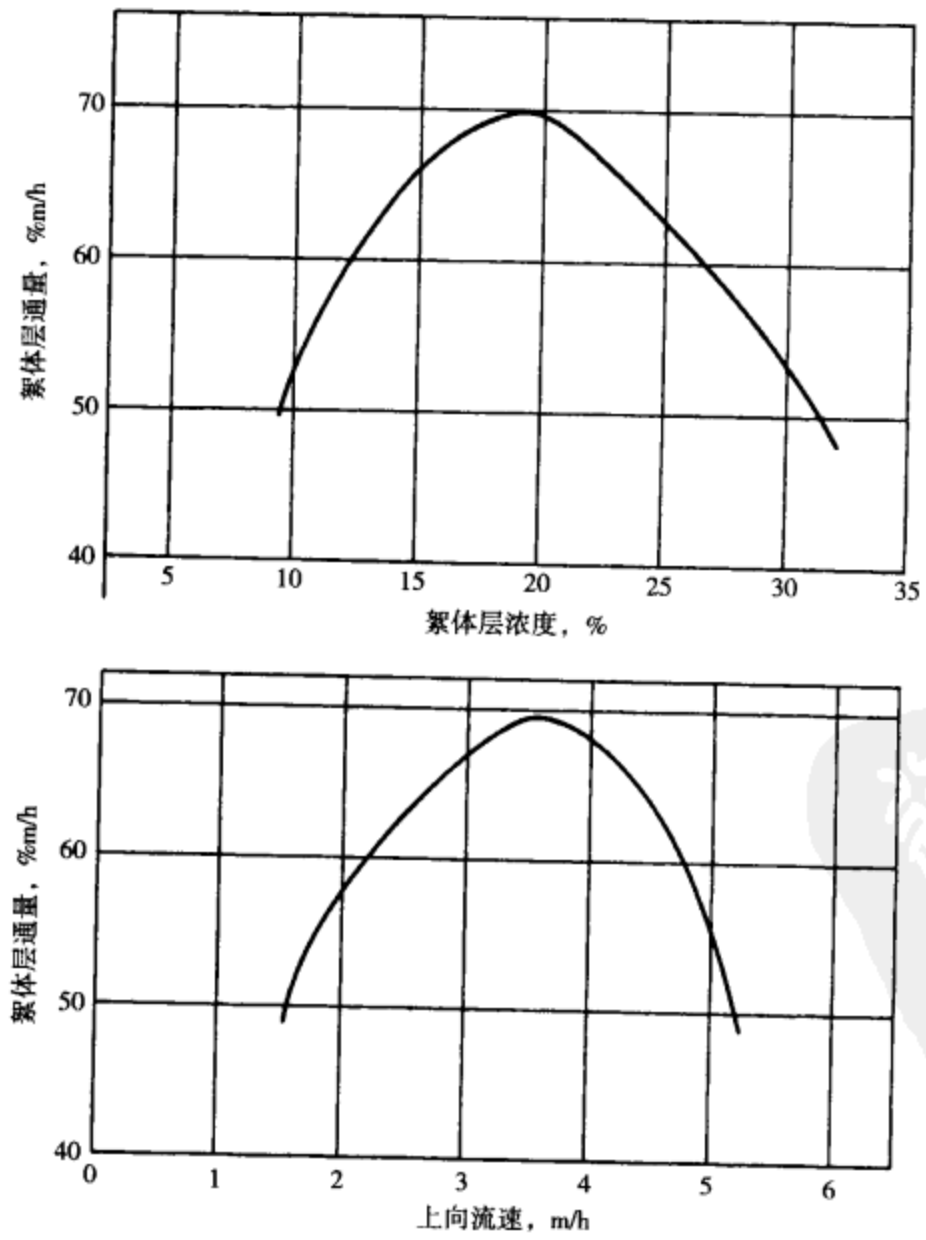


图 7.12　例题 7.1 中所示絮体层通量，絮体层浓度和上向流速的相互关系

Jun　Bing

将上述结果代入公式（7.35a）中

$v_s = v_0 (1 - 2.5\Phi^*)$

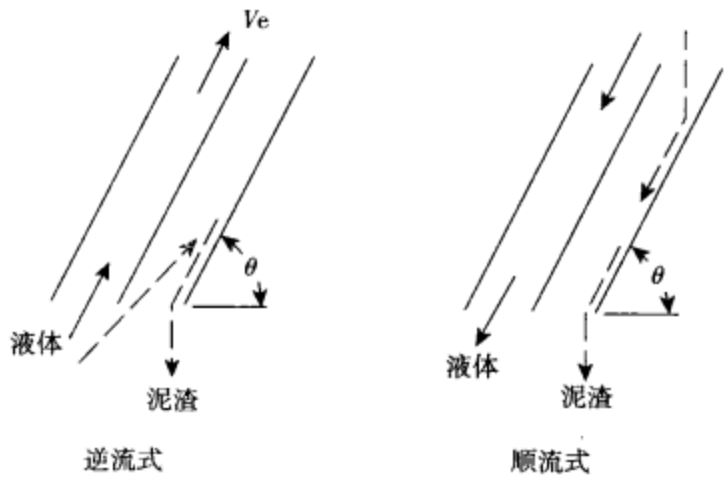
$3.44 = v_0 (1 - 2.5 \times 0.2)$

$v_0 = 3.44/0.5 = 6.9\text{m/h}$

上式表明在最大通量时，理论上絮体的最终沉速为 6.9m/h。在稳定运行的池子中，絮体层的最大运行沉速相当于理论最终沉速的 70% 左右，即 4.8m/h。

7.2.4　斜管（板）沉淀

在平流沉淀池中，颗粒的沉降效率决定于沉淀池的有效面积。因此可以通过增加沉淀池表面积的方法来提高沉淀效率。有些则采用增加沉淀池层数的方法来达到此目的。其中最为成功的一种改进措施是在池子中安装体积紧凑的轻质斜管（板）结构。



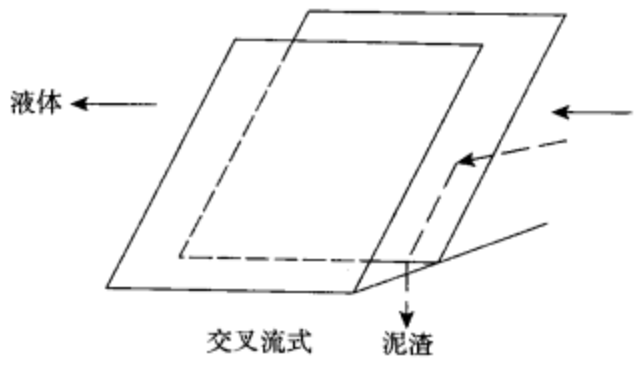


图 7.13　斜管/板沉淀系统的三种基本形式

按照液体流动方向以及颗粒沉淀方向的不同，将斜管（板）沉淀系统（图 7.13）分成三种类型：逆流式、顺流式和交叉流式。Yao 于 1970 年已经完成了三种流动形式之间几何关系的理论综合分析。Yao 的理论分析是基于由薄片组成的渠道中的水流状态而建立的。在实际情况中，利用两斜管之间且平行斜管表面的平均速度 v_θ 和水渠的水力直径 d_H 计算雷诺数时，雷诺数必须小于 800。其中

$$d_H = \frac{4A_H}{P} \tag{7.36}$$

式中　A_H——渠道中水流的横断面积；

P——A_H 的周长。

故公式（7.6）变为：

$$Re = \frac{\rho v_\theta d_H}{\mu} \tag{7.37}$$

Jun　Bing

7.2.4.1　逆流式沉淀

沉淀距离为两平行斜面之间垂直距离，其所需的沉淀时间 t 为

$$t=\frac{w}{v\cos\theta} \tag{7.38}$$

式中　w——两平行斜面之间的垂直距离；

θ——斜面与水平方向之间的倾角。

如果两平行斜面之间的液体流速是 v_θ，则斜面长度为

$$L_p=\frac{w\ (v_\theta-v\sin\theta)}{v\cos\theta} \tag{7.39a}$$

整理上式，如果 $v\geqslant\frac{v_\theta w}{L_p\cos\theta+w\sin\theta}$，　(7.39b)

则所有沉速大于或等于 v 的颗粒均可得以去除。

当应用于许多斜管或斜板时，

$$v_\theta=\frac{Q}{Nwb} \tag{7.40}$$

式中　N——由 $N+1$ 块斜板或斜管组成的 N 个渠道；

b——与 w 和 Q 成直角的斜面尺寸。

7.2.4.2　顺流式沉淀

在顺流式沉淀中，沉淀距离为两平行斜面之间的垂直距离。其所需的沉淀时间 t 与逆流式沉淀中的时间相同。所需斜面长度则是基于下向流而非上向流所得：

$$L_p=w\frac{(v_\theta+v\sin\theta)}{v\cos\theta} \tag{7.41a}$$

因此，颗粒能被去除的条件则是：

$$v\geqslant\frac{v_\theta w}{L_p\cos\theta-w\sin\theta} \tag{7.41b}$$

7.2.4.3　交叉流式沉淀

沉淀距离为两平行斜面之间的垂直距离，其所需的时间 t 与逆流式沉淀时间相同。液流为平流式且不会影响竖向的颗粒沉速。因此

$$L_p=\frac{v_\theta w}{v\cos\theta} \tag{7.42a}$$

$$v\geqslant\frac{v_\theta w}{L_p\cos\theta} \tag{7.42b}$$

7.2.4.4　其他流态沉淀系统

上述三种分析仅仅适用于平行面系统，为简化其他几何流态的分析，Yao 于 1970 年提出了参数 S_c 的概念，并定义为：

$$S_c=v\frac{(\sin\theta+L_r\cos\theta)}{v_\theta} \tag{7.43}$$

式中 $L_r=L/w$ 是沉淀器的相对长度。

在特殊条件下，即所有颗粒沉速大于或等于 v^* 就可被全部去除的情况下，对于平行面的沉淀器，$S_c=1.0$；对于圆管系统 $S_c=4/3$；对于截面为正方形的斜管，$S_c=11/8$（Yao，1973）。不同沉淀系统的 S_c 值可能相同，但相同的 S_c 值并不代表其沉降规律相同。

设计时溢流率同样由公式（7.43）中的 v^* 加以定义，Yao 通过对单个颗粒运动轨迹的微分方程进行积分，得到了斜管（板）沉淀器中的溢流率为：

$$v^* = \frac{k_3 K v_\theta}{L_r} \tag{7.44}$$

式中 k_3 为常数，其值 $=8.64\times10^2\ \mathrm{m^3/d\times m^{-2}}$。

$$K = \frac{S_c L_r}{\sin\theta + L_r\cos\theta} \tag{7.45a}$$

对于一定的溢流率和溢流表面积，当 $\theta=0$ 时，公式（7.45a）可变形为：

$$\frac{S_c}{L} = \mathrm{cons\ tant} \tag{7.45b}$$

公式（7.45b）表明，S_c 越大，为达到理想的溢流效果所需的沉淀池长度越长。实际上，应该考虑每种不同流态所引起的配水均匀性、稳定性等水力问题与理想化的计算之间的不同。

例题 7.2　池中放置长度达 2m（6.6ft）、间距为 50mm（2in）的正方形斜板，斜板的倾斜角度可在 5°~85°之间调节。池子进水口和出水口可任意安装，因而该池子可以按逆流式、顺流式或交叉流式中的任一方式运行。如果不存在由于配水不均等因素引起的限制。试问哪一种运行方式最合适？

解：将式（7.39b）应用于逆流式沉淀，式（7.41b）应用于顺流式沉淀，式（7.42b）应用于交叉流式沉淀来进行比较。例如：倾角为 85°时，逆流式的计算结果为：

$$\frac{v}{v_\theta} = \frac{50}{2000\cos 85 + 50\sin 85} = \frac{50}{174.3 + 49.8} = 0.223$$

求出最小的 v 值，在倾角 5°~85°的范围内：

倾角（θ）	5	15	30	45	60	75	85
逆流式（v/v_θ）	0.025	0.026	0.028	0.035	0.048	0.088	0.223
顺流式（v/v_θ）	0.025	0.026	0.029	0.036	0.052	0.106	0.402
交叉流式（v/v_θ）	0.025	0.026	0.029	0.035	0.050	0.096	0.287

从上述结果可知：当倾角 <60°时，三种运行方式差别不大；当倾角大于 60°时，逆流式可实现在颗粒沉速最小时的沉降效果较好。

7.2.5　絮体层澄清

最为简单的絮体层澄清池是池底为平底或漏斗形状、上部断面为竖直平行池壁围起的池子。原水与适量絮凝剂混合，从底部进入池子，如有需要可调节 pH。与药剂混合后的上向流开始发生絮凝作用，体积较大的絮体颗粒在池中保持悬浮状态。开始时悬浮状的颗粒增长较为缓慢，然后由于加速絮凝和其他因素的影响，增长速度加快并最终达到一最大值。此值受到了颗粒特性和上向流流速的限制。当达到最大值时，则认为絮体层已形成。

当絮体颗粒增长时，絮体层中悬浮液所占体积增加，其上表面位置也在升高，絮体层的上表面位置高度是通过对絮体层中颗粒的去除来控制的，以便保证在倾斜槽（出水堰）和絮体层之间有一定高度的清水区。

即使可将上述工艺看作是受阻沉降的一种形式，但絮体层却是由絮体颗粒组成的流化床。然而真正的受阻沉降仅仅存在于污泥斗上部用于控制絮体层絮凝程度的区域内，其中污泥斗的作用是排除沉积下来的污泥。在污泥斗的下部区域内发生污泥压缩。从絮体层中去除的多余的絮体以剩余污泥的形式排出，经过浓缩最终形成污泥（详见第 16 章）。

7.2.5.1　澄清机理

Jun　相比于在絮体层的表面和上部进行的沉淀卷扫和颗粒淘洗，在絮体层中发生的澄清机理更为复杂，Bing 其中包括了絮凝，颗粒网捕和沉淀作用。实际上，水在絮体层中的停留时间已超过了絮体成长所需的时

间，其中絮体增长主要是用来控制澄清效率的（小颗粒形成大颗粒的一部分，变成更易保持的絮体，这一点十分重要。有诸多其他因素促使颗粒通过絮体层）。

水在通过絮体絮体层时，通过拦截作用和絮凝作用而进行的物理去除与深层滤床中发生的颗粒表面吸引作用是相同的。其中最重要的作用可能是机械俘获和黏附，即小颗粒不能通过絮体层中大颗粒之间的空隙而被拦截下来（此机械机理不同于通过石英砂固定床的过滤机理，因为所有的颗粒是处于水力悬浮状态）。颗粒的截留效率受悬浮絮体颗粒之间间距大小的影响，其次和所形成的絮体的质量（形状、密度等）及水流速度有关。当悬浮层不稳定、混凝效果不佳时，絮体层变得很薄弱，从而导致大量的小颗粒通过絮体层（详见第6章关于混凝剂和颗粒脱稳的介绍）。

7.2.5.2　性能预测

在絮体层中，絮体浓度与上向流流速的关系已在公式（7.26）至公式（7.29）中进行了说明和描述。为建立预测固体颗粒去除规律的理论曾进行了一些尝试，但均以失败告终（Cretu，1968；Shogo，1971）。沉淀出水水质与絮体层中絮体浓度的关系以及上向流流速、固体通量（图7.14）等因素对于理解并控制水厂运行具有实际性的意义（Gregory，1979）。最近，絮体层澄清已模拟成功（Hart，1996；Gregory，Head and Graham，1996；Head，hart and Graham，1997）。

由Head及其同伴负责的模型试验已在动态模拟和水厂运行中取得了成功。此模型试验是基于许多研究人员包括Could（1967）和Gregory（1979）等的理论和著作之上开展的。虽然此模型试验认同主要颗粒的去除率取决于絮体层浓度这一原则，但去除的规律却是基于对澄清器絮体层区是一种完全混合连续式反应器（CSTR）的模拟（考虑到混凝效果可能不佳，此模型试验假设有一部分固体不可去除）。

图7.14表明，当絮体浓度降低至最大通量所对应的浓度以下时，沉淀水水质迅速变差（点A）。相反地，将絮体浓度增加到大于最大通量所对应的浓度（位于A点和B点的左侧）时，对于提高沉淀水水质作用不大。这是因为当浓度大于 F_M 对应的浓度时，颗粒之间的间距对于截留作用已足够小，而不能对澄清工艺起支配作用。

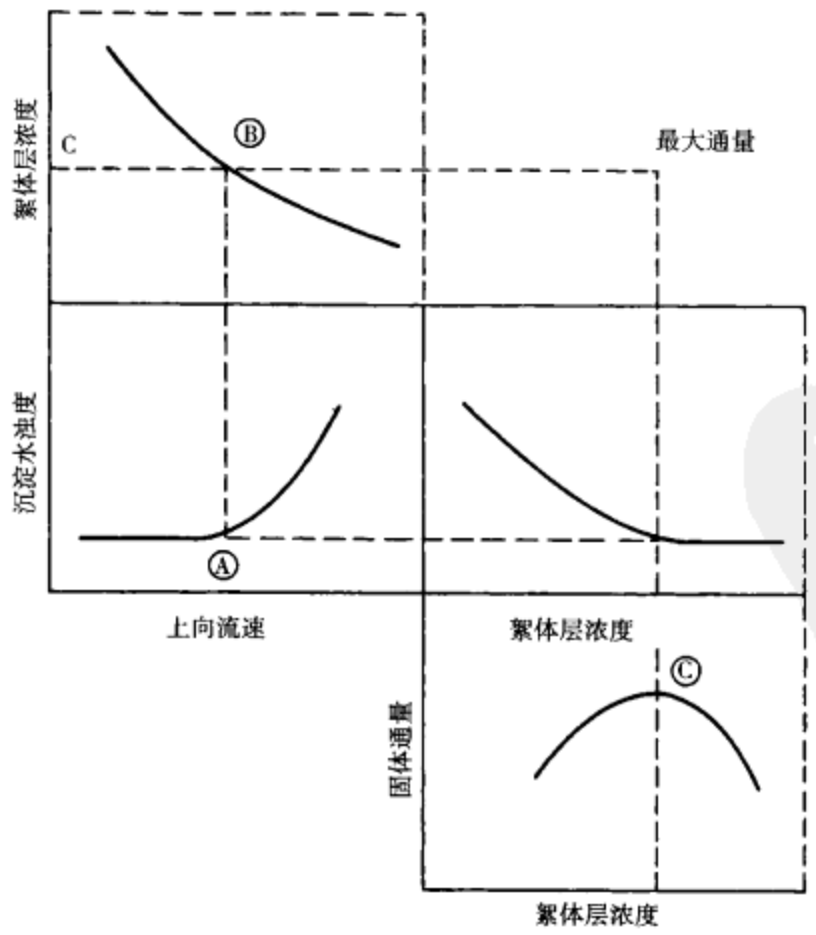


图7.14　沉淀水质和絮体层浓度，上向流速和固体通量的典型关系
（源自：Gregory，1979）

Jun　Bing

当浓度降低至 F_M 所对应的浓度以下时，颗粒之间特别是大颗粒之间的距离随之增大，颗粒的活动也更为激烈，一些较大的颗粒可能承受不住增大的水流剪切力作用而破裂，因此导致了一些小颗粒通过絮体层。故最大通量状态代表着最理想的操作状态和设计时所选定的限值。最大通量状态和其运行情况取决于多方面因素，这也是水和颗粒表面及混凝成分之间存在差别的原因，这些内容将在后述章节中进行说明。

7.2.5.3　上向流流速的影响

絮体层澄清的表面负荷用上向流流速或溢流率来表示。对于一些絮体层澄清系统，运行曲线是一个四次多项式曲线，反映出随着上向流流速的增加，早期的水质降低状况（图7.15）。一般认为水质降低与由于颗粒沉速变化范围较大而引起的颗粒分区有关。上述现象不仅在高含砂率的水处理工艺中存在，而且在应用粉末活性炭（Setterfield，1983）和用铁盐絮凝剂进行沉淀软化时（Gregory and Hyde 1975）均发现了此现象。当表面负荷增大时，在水质暂时降低的峰值处颗粒进行重新混合，这是由于已沉淀下来的颗粒层重新被水流带起的缘故。

对于絮体层澄清而言，其曲线上的拐点（如图7.14中的A点）和最大通量 F_M 点密切相关。一部分学者（Bond，1965；Tambo et al.，1969，Gregory，1979）把保证可靠运行的最高上向流流速定义为最终沉速。Bond于1965年发现当沉速达到 $0.5v_0$ 左右时，絮体层表面与上清液之间保持着清晰的界面；当沉速达到 $0.55v_0$ 时，界面有轻微的紊动；当沉速增大至 $0.65v_0$ 时，澄清效果明显降低。Tambo等人发现当沉速小于 $0.7v_0$ 时，絮体层保持稳定；当沉速大于 $0.8v_0$ 时，絮体层便会变得极不稳定。Gregory于1979年发现，当最大通量时的半小时沉降比为20%时，由公式（7.35）可得出 F_M 值对应的沉速为 $0.5v_0$。Gregory还发现当沉速小于 F_M 所对应的沉速时，絮体层表面显得凹凸不平，有尖峰形成。然而，当上向流流速增加并超过此值时，絮体层表面扩散现象较为严重。当流速超过 $0.75v_0$ 时，絮体层很难保持稳定的状态。因而控制最佳运行效果的指导原则便是通过上向流流速来控制絮体层浓度使絮体层表面发生扩散。

在烧杯试验中，为降低金属离子浓度和浊度而投加一定量的混凝剂并且调节pH值时，最大通量点所对应的30min沉降比通常在16%～20%的范围内。无论是否投加聚合电解质助凝剂，在铝盐和铁盐混凝中均发现了上述规律（Gregory，Head and Graham，1996）。实际的数值则取决于原水水质和混凝剂的种类，因为这些因素决定了絮体的强度、尺寸大小和密度等特性。肉眼可见的絮体层存在时所要求的最小固体体积浓度为10%～12%，如果上向流继续增大则可导致絮体层被稀释，甚至随水流一起溢出而不复存在。

7.2.6　沉淀池中水力混合和停留时间的分配

7.2.6.1　理想流状态

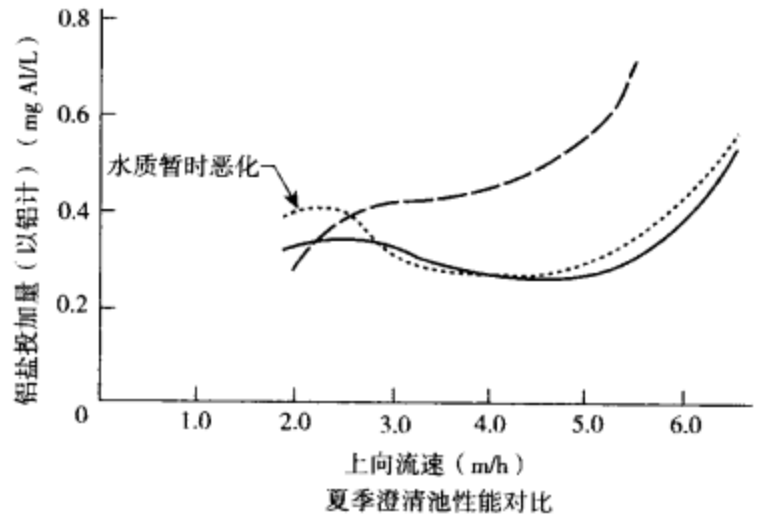
最简单的流态是活塞流，该流态下所有的流体以相同的速度前进。只有当全部液体在紊动较小的情况下才近似地呈现出此种流态。在无紊动的层流状态下，存在着一个相同的速度梯度，速度在池壁处为0，在水流所流经的渠道中心处增加至最大值。因此，在层流状态下活塞流不复存在。

沉淀池中活塞流、层流现象较少是因为配水和集水的不均，以及风、上升的气泡、由温度和浓度不均引起的密度差异。上述因素引起的流动导致了短流、整体混合等现象，并造成了理论预测与实际沉淀规律的较大偏差。这些偏差的变动幅度可利用停留时间分配分析来估算。停留时间分配分析可通过示踪法或用流体力学模拟计算的方法来得到（CFD）。

7.2.6.2　停留时间

理论均数停留时间等于从投配点或上道工序的终点算起至出口处的容积除以流量。对于平流式沉淀池，整个池子的容积对于评估沉淀效率十分重要。同样，斜管（板）沉淀池两斜面之间的容积，絮体层澄清池中絮体层的容积也是很重要的。深度可以反映絮体层的体积大小。

Jun　Bing



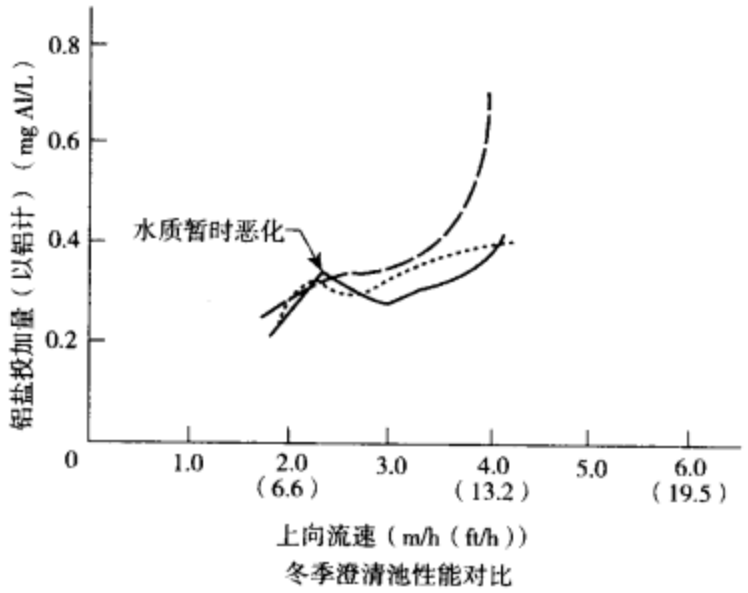


图 7.15　沉淀水质暂时恶化的絮体层澄清池运行曲线

（源自：Setterfield，1983）

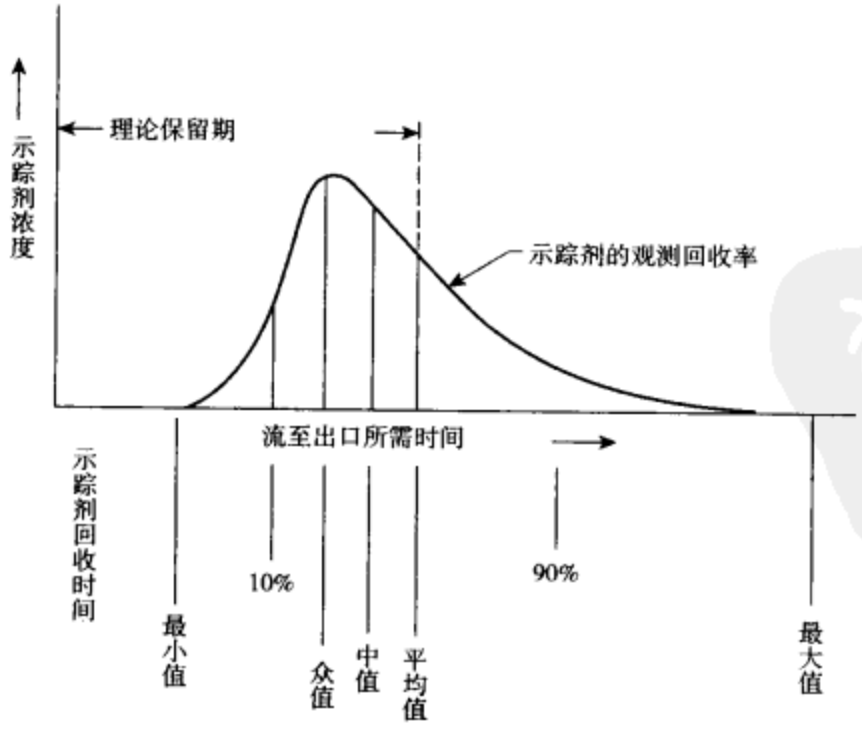


图 7.16　投加芯片作为示踪剂的流动过程标准曲线

（源自：《给水与排水设备》2nd ed. G. M. Geyer 和 D. Aoken，版权 1971JohnWiley & Sons，Inc. 经 John Wiley & Sons，Inc 授权再版）

Jun　Bing

沉淀过程的均数停留时间可表示为水流方向上的有效长度除以平均流速。因此，均数停留时间反映出平均沉速或溢流率，并且与沉淀效率相关。

流动过程曲线（液体停留时间分配曲线）（图 7.16）是对水流状态基本元素—停留时间分配的图表描述。这些结果经过分析可用来建立对水流配水效率和水池容积利用率的评估，从而可以估算通过优化水流状态来提高沉淀效率的提高程度。Clement 和 Khattab 已于 1968 年通过模拟研究证明了沉淀效率是和活塞流所占比例相关的。

7.2.6.3　示踪法试验

进行停留时间分配分析试验最简单的方式便是在液体中注入一种示踪物，并且监测流出的液体中示踪物的浓度。这些监测结果被点绘在坐标系中，制成流动过程曲线；引入示踪物作为监测目标，得出的曲线如图 7.16 所示。可供选择的示踪试验方法以及试验结果的分析方式在标准试验法中均有描述（例如，Levenspiel，1962）。上述方法通常用来分析沉淀过程曲线。表 7.1 中所列举的池子也常用到此方法。（Rebhun and Argaman，1965；Marske and Boyle，1973；Hart and Gupta，1979），另一种更具有解析意义的方法是将结果制成 $F(t)$ 曲线（Wolf and Resnick，1963；Rebhun and Argaman，1965，Hudson，1975）。$F(t)$ 曲线可表示出到达取样点处的示踪物占所投加示踪物的百分数，适用于在整个试验过程中连续投加示踪物的试验（和脉冲式投加相反）。$F(t)$ 曲线通常是以 t 和 T 为坐标轴，其中 t 是示踪物注入时间，T 是理论停留时间或水力停留时间。因此，其数学模型可表示为

$$1-F(t)=\left[\exp\frac{-1}{(1-p)\ (1-m)}\right]\left(\frac{t}{T}-p^{(1-m)}\right) \tag{7.46}$$

式中　p——运动液流中活塞流所占比例；

$1-p$——运动液流中混合流所占的比例；

m——死水区所占沉淀池总体积的百分比。

流动过程分析曲线中常用指标　　表 7.1

指　标	含　义
T	理论停留时间
t_i	出水中最初发现示踪物的时间间隔
t_p	达到最大浓度值所需时间，即模式时间
t_g	达到曲线形心（centroid of curve）所需时间
t_{10}，t_{50}，t_{90}	出水中出现 10%、50% 和 90% 示踪物时各自所需的时间（t_{50} = 均数时间）
t_{90}/t_{10}	Morril 扩散指标，表明混合程度。当此值增加时，混合程度增加
在理想活塞流流态下，下列指标值接近于 1.0	
t_i/T	短流指标
t_p/T	模式停留时间指标
t_g/T	平均停留时间指标
t_{50}/T	均数停留时间指标

Rebhun 和 Argaman（1965）将 $F(t)$ 曲线和流动过程曲线进行了对比并得出了对比结果。$F(t)$ 曲线提供了定量的测量，而且其结果具有很明显的物理意义。流动过程曲线分析已在 SWTR 指导手册关于臭氧接触池运行情况测量的文章中进行了介绍（AMNA，1990）。

化学工程中应用示踪法研究的扩散指标 δ，分别由 Levenspiel（1962）和 Thirumnrthi（1969）引入。扩散指标 δ 可通过计算染料扩散曲线得出。当 δ 值趋向于 0 时，则显示出理想活塞流流态。Marsko 和 Boyk 于 1973 年将扩散指标和表 7.1 中所列的其他指标进行比较，他们发现扩散系数是在统计上最能够准确反映接触池中水力状态的参数。在常规的参数中，Morril 指标 t_{90}/t_{10} 是最接近 δ 的。

Jun　Bing

上述水力特征参数中有一部分是在日本对五种池型（包括圆形池和矩形池）的流速范围进行比较时确定的（Kahlamnra，1991）。结果表明具有进水导流墙的矩形池通常能消除短流、并使活塞流最大化。

7.3　沉淀池的运行与设计

7.3.1　沉淀池类型

7.3.1.1　平流式沉淀池

7.3.1.1.1　矩形池

在矩形平流沉淀池中，待处理水从池子一端进入，处理后的水从另一端流出。进水整流装置必须使配水达到均匀，即尽量为所有的颗粒提供可以沉淀下来的机会和条件。如果絮凝阶段已形成较大尺寸的絮体，则进水口处的水流不能将絮体破坏、打碎，这就需要尽量降低配水渠道以及池体中的水头损失。然而，为达到配水均匀，具有一定的水头损失是难免的。其中一种选择方案是把沉淀池和絮凝池首尾相接以改善配水。

池子的长度和池形必须要防止循环流和冲刷流等流态的产生。出水处的整流措施必须要保证产生合理的流态形式。各种池型关于进水和出水处整流方面最主要的区别在于：长、宽、深的比例以及排泥的方法。对于长宽比很小的平流式矩形池，沉淀效率最终会受到影响。实际上，进水处和出水处的配水将会影响所有水流的流态和停留时间的分配。当池深大于池宽时，相对于长宽比，长深比则会占据主导地位。

对于平流式沉淀池和图 7.17 中所示的已确定反应器扩散指标 δ 的斜管（板）沉淀器而言，要使其水流状态达到活塞流而得到最高的沉淀效率，长宽比需达到 20 或更大的比例。如此之高的长宽比可能在经济上难以接受。如果配水均匀性已达到要求，则长宽比在较低值时，如长宽比为 5 时，可能更为经济。当安装了纵向挡板或分流墙时，则可以进一步提高长宽比，增加长宽比同样可以增加 Fr 数：

$$Fr = \frac{2v^2}{d_H g} \tag{7.47}$$

因为增加长宽比时会增大流速 v，同时减小水力直径 d_H，故 Fr 数会随着长宽比的增加而增大。Camp 于 1936 年指出数 Fr 数的增加会提高水流稳定性。

当配水性能较差时，可能会在池子底部产生主流或较高流速，从而产生局部冲刷或颗粒从已沉淀的污泥层中重新浮起。冲刷作用会导致固体颗粒沿池子底部到达出水口排出。足够大的池深可以防止冲刷的产生，因而深度小于 2.4m（8ft）的沉淀池在实际设计中很少见（Gemmell，1971）。为避免冲刷，长深比或者表面积与横断面积的比值必须小于 18（Kalkskopf，1970）。

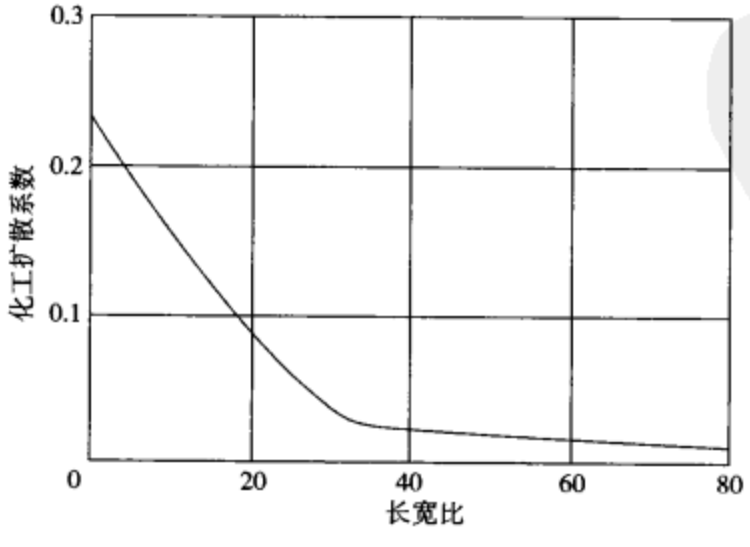


图 7.17　长宽比对扩散指标的影响

（源自：Marske，D. M 和 J. D. Boyle，1973. 氯气接触室设计——现场评估《给水与污水工程》，120:70。经《给水与污水工程》授权翻印）

Jun　Bing

最初，池中污泥的排除是通过简单的手工和水力方式。为避免沉淀过程的中断和减少人工，引进了机械辅助排泥方式。最常用的方法是利用刮刀装置将污泥推入池子入口末端的污泥斗中，污泥斗进行定期水力排空。

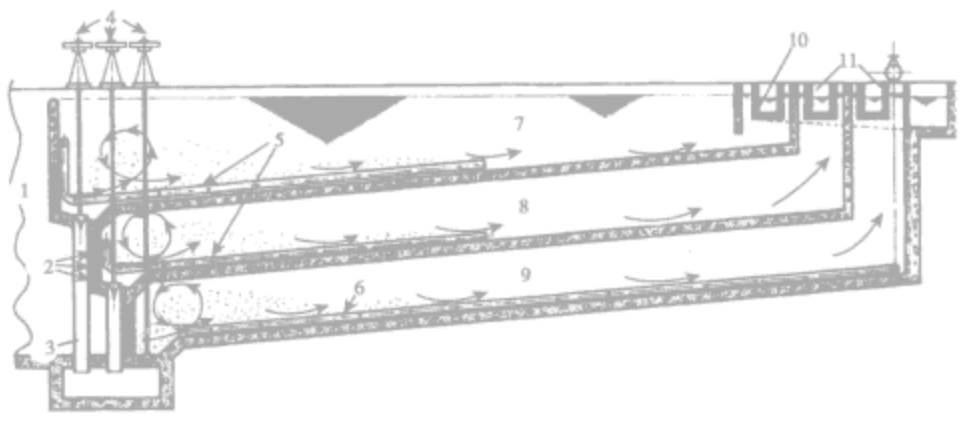
如果平流沉淀池中污泥不是定期排除，则池子必须保证有一定的深度来储集污泥，从而使沉淀效率不受影响。污泥可以储存至水质开始变差时为止，池底应向进口处倾斜，因为大部分污泥常常沉积于入口端处。

污泥排放的频率取决于污泥聚集速度，这可以通过质量平衡计算来估计。有时，为了防止污泥中有机物分解，则必须加大污泥排放频率。如果可行的话，可以利用预氯化来控制有机物的分解。否则，有机物分解产生的气泡会扰动污泥并形成破坏性的流态。

常见的排泥方法是利用机械污泥刮刀将污泥刮至入口端处的污泥斗内。频繁排泥可以保证池子的有效体积率，连续的操作还可以提高产率。

7.3.1.1.2　多层沉淀池

多层沉淀池（tray tanks）是充分意识到沉淀面积对于沉淀效率的重要性的产物。多层沉淀池存在两种基本的水流方式。多格沉淀池可以并联运行（图 7.18），也可以串联运行。在美国便存在着两级串连运行的逆向流多格沉淀池。美国新泽西州（克雷福顿市）巴赛克水处理委员会所属的小福尔斯净水厂就应用了双层逆向流沉淀池的串联运行方式（共 4 级）。水经混凝后从下层流入，然后返回上层，清水通过淹没式集水槽收集。刮泥机沿水流方向运行，将沉淀物质刮向第一层远端的集泥斗内。每一个刮泥机在返回之前需在出水端稍作停留，从而使泥渣落入底层进水通道。



1—絮凝池；2—分支一侧倾入口；3—上层排泥管；4—手动控制顶阀；
5—COMBCET污泥抽吸系统（可任选）；6—WATERINSE：水冲洗系统（可任选）；
7—上层清洗室；8—中层清洗室；9—底层清洗室；10—鸭舌槽：出水控制器；
11—澄清水收集区。

图 7.18　三水平并联多层沉淀池

（源自：《Courtesy of OTV》．巴黎，法国和 Kubota Construction Co.，Ltd. 东京，日本）

多层沉淀池在地价较高的地区很有吸引力，存在的问题便是由于底部无支撑导致结构上宽度受到限制，配水均匀性，污泥的去除以及水中机械的维护等问题。美国已成功运行的实例表明上述困难可以得到克服，然而，由于池子中水流的 180 度转向导致沉淀效率的降低。

7.3.1.1.3　圆形池

圆形沉淀池的水流通常是从中心配水部分呈辐射状流至外围的出水堰（如图 7.19），池底通常以倾角较小的圆锥形状倾向中心污泥井。池底设有刮泥机将泥刮向中心污泥井。为达到配水均匀，圆形池内设有配水井，同时由于设计时需考虑絮凝的效果，故设有搅拌装置。如果搅拌程度过大，则会将扰动传至外部的沉淀区，从而影响沉淀效率（Parker etal 1996）。

由于辐射流流速从配水中心向四周迅速减小，故理论上很受设计人员的关注。池子周边的出水堰提供了足够的长度使出水堰的负荷相对降低。出水堰板必须能够自由调节和精确安装，以避免池子周围产

生不同的水流流态。圆形沉淀池与矩形池相比尽管土地使用效率不高，但是结构上较为方便，钢结构以及混凝土结构都可以，而且排泥的问题已基本得到解决。圆形沉淀池的沉淀效率会低于预期的效果，究其原因是因为配水时水从配水中心向四周辐射，面积越来越大，配水很难保持均匀。圆形池之间最大的区别在于池底剖面和刮泥设备两方面。

7.3.1.2　斜板（管）沉淀池

斜管（板）沉淀池特制或预制的模块均可由合适的材料制作。预制的模块具有以下优点：材料的利用率高，间距的精确度高，结构质量轻，结构刚性好。倾斜部分可安装在一个形状合适的池子内，以适用于逆流式、顺流式或交叉流式等多种沉淀方式。如果沉淀前设有混凝工艺，则良好的絮凝过程是斜管（板）沉淀池取得较高沉淀效率的前提条件。斜管（板）沉淀池的运行包括沉淀过程、絮凝过程以及污泥的初步浓缩过程（图 7.20）。絮体颗粒通过致密处理可以提高颗粒的去除率，例如 Actiflo 工艺（de Dlanqus，Pujol and Druoton，1990）。

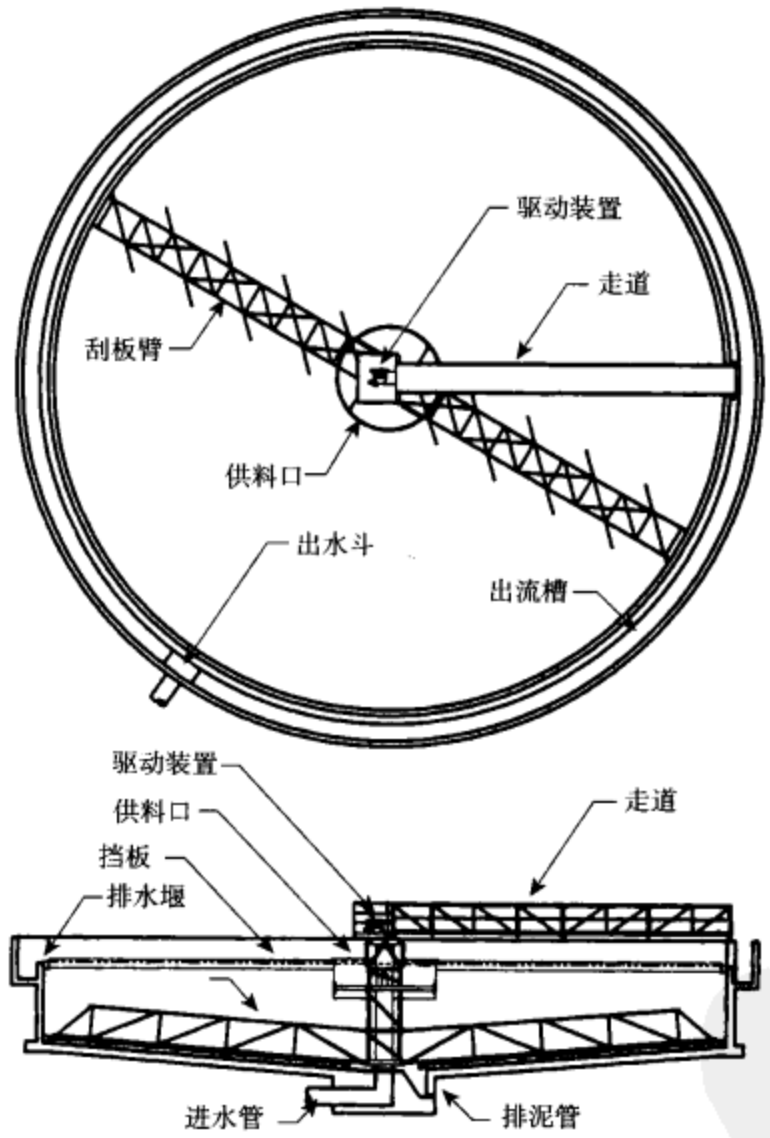


图 7.19　圆形辐流式澄清池

（源自：Courtesy of Baker Process Equipment Co. 盐湖城，犹他州）

斜板或斜管的倾斜角度取决于实际应用的情况、自动清洗的要求以及斜管（板）表面上沉积污泥的流动特性等。当倾斜角度足够大，即大于 50°～60°时，斜（板）表面可以达到自动清洗的要求（Yao1973）。Demir 于 1995 年发现对于安装在试验性平流沉淀池末端的斜板而言，最佳的倾斜角度是 50°，此时斜板表面负荷明显增加。当倾斜角度较小时，则沉淀池必须定期停止运行来清洗污泥，这是由于斜板表面竖向间距较小、污泥可沉积量少造成的。如果倾斜角度小至 7°时，为了排除污泥必须像滤池反冲洗一样对沉淀池进行反冲洗。对于非受阻沉降，斜管（板）表面之间的典型距离一般为 50mm

Jun　Bing

(2in)，斜板（管）长度为 1 ~ 2m（3 ~ 6ft）。

斜管（板）沉淀池发展的主要目标是能够达到接近于理论计算的沉淀效率。因此，对于每条管渠内的均匀配水，管渠内水流的稳定流动，收集污泥时防止污泥重新悬浮等问题必须做好充分考虑。

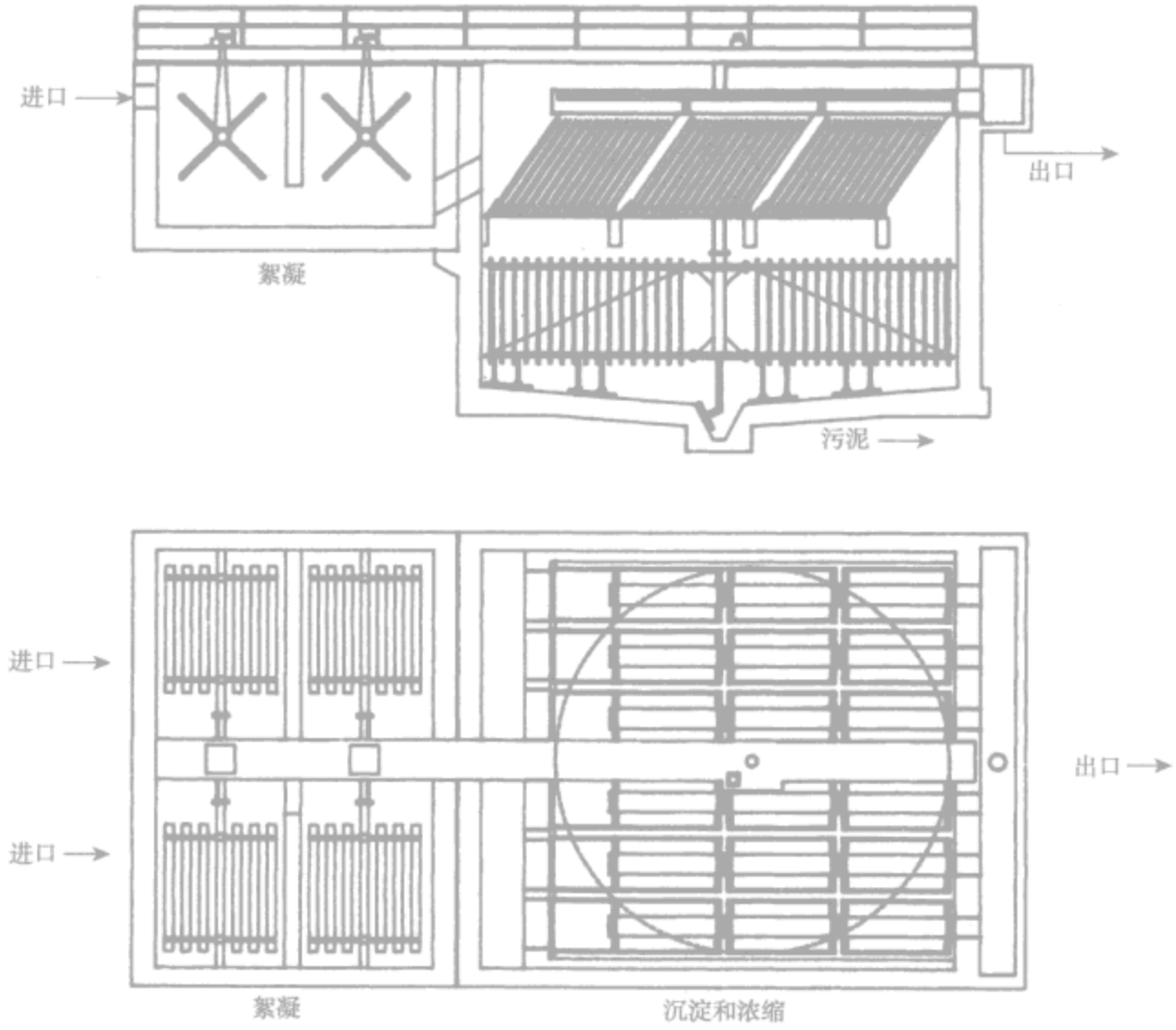


图 7.20　预絮凝和浓缩联用的斜板沉淀池

（源自：Courtesy of US filter-zimpro Products，Rothschild，Wis.）

斜管（板）沉淀池管渠内的轴向速度决定了水流的方式。实际上，沉淀效率通常和基于沉淀系统所占设计面积的表面负荷率、上向流流速以及基于整个沉淀系统可利用的总面积的表面负荷率有密切关系。

（A）逆流式沉淀池

在逆流式斜管（板）沉淀池中，悬浮固体流向沉淀池的底部，液体沿斜管（板）表面向上流动（图 7.13）。固体沉积在每条管渠的底部表面上。如果倾斜角度足够大，则沉积的固体会沿着与水流流动相反的方向从斜管（板）表面自动滑下。否则需要定期停止运行，利用反冲洗来排泥。

逆流式沉淀多采用斜管沉淀器，斜管具有多种构造外形（图 7.21），包括竖向薄板形成的正方形斜管、相邻竖向夹层之间交替倾斜的斜管、竖向薄板之间形成的人字形斜管以及六边形斜管。

逆流式斜管沉淀系统适合安装在现有的平流沉淀池和一些接触澄清池中，用来提高出水水质和产水率。斜板间距较大时（0.3m，即 1ft）比较经济，间距较小的斜面沉淀系统在絮凝澄清池中使用的经济效益不高。斜管系统在一定程度上可以作为挡板来改善水流均匀性，从而提高产水速率。

（B）顺流式沉淀池

在顺流式沉淀中，待处理悬浮液从斜管（板）上部进入，水流经管渠从上往下流动（图 7.13）。沉

Jun　Bing

淀在低处斜管表面上的污泥沿水流流动方向从斜管（板）表面脱落。必须重视每个管渠底部沉淀水的收集以防止已沉淀下来的固体重新上浮。

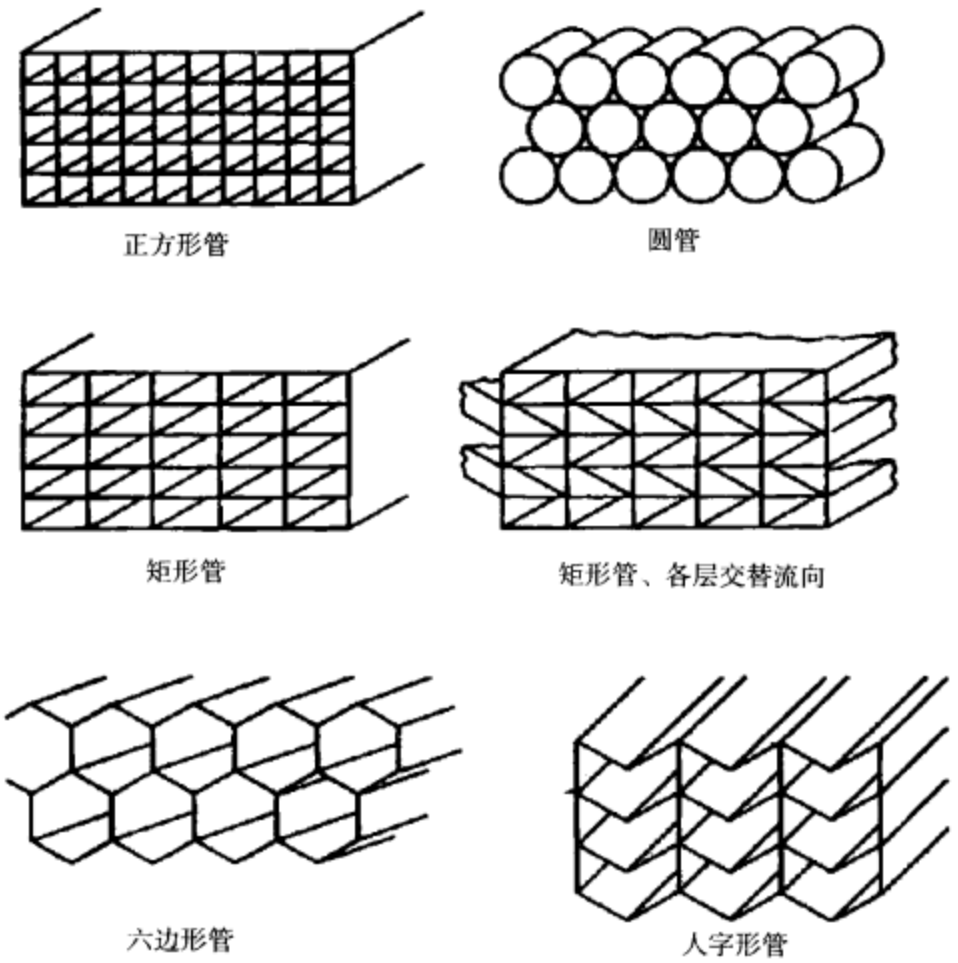


图 7.21　管材的不同类型

（C）交叉流式沉淀池

在交叉流式沉淀池中，液体在相邻的斜管（板）表面之间作水平流动，沉积的污泥沿斜面滑下（图 7.13）。相比于逆流式沉淀池和顺流式沉淀池，交叉流式沉淀池中沉淀污泥重新上浮的问题很少出现，但在斜管方向交替改变的一些沉淀系统中这一现象仍然可能出现。（如图 7.22 所示沉淀系统）（Gomella，1974）。斜管方向交替改变的沉淀系统可以提高池子的有效容积和结构的稳定性。日本是发展和应用交叉流式沉淀池的主要国家。

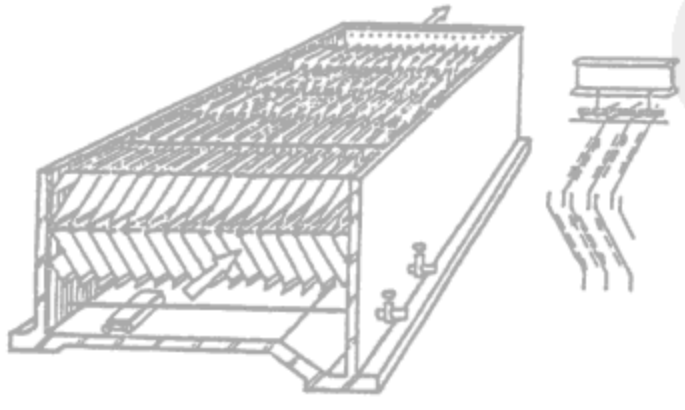


图 7.22　交替交叉流式薄层沉淀器

（源自：Gomella，Co. Clarification avant filtration；ses progres recents（Rapport General 1）. Int'l Water Supply Assoc. Int'l Conf.，1974.）

Jun　Bing

7.3.1.3　固体接触澄清池

接触澄清池多为圆形，其中包括混合设备、回流装置以及刮泥装置。接触澄清池有许多变形，并且多数为专利设计。Hartung 于 1951 年对 8 种不同的澄清池进行了归纳和综述。接触澄清池有预先混合型（如图 7.3 所示）和预先混合—泥渣回流型（如图 7.23 所示）两种类型。

在构造相对简单的预混合澄清池中，待澄清水进入由机械搅拌的中心预混合区。围成圆形的挡板将此混合区与外部环形沉淀区分割开来。混凝剂可投加到中心混合区内，混合区内流出的液体从挡板下部流向沉淀区的底部。

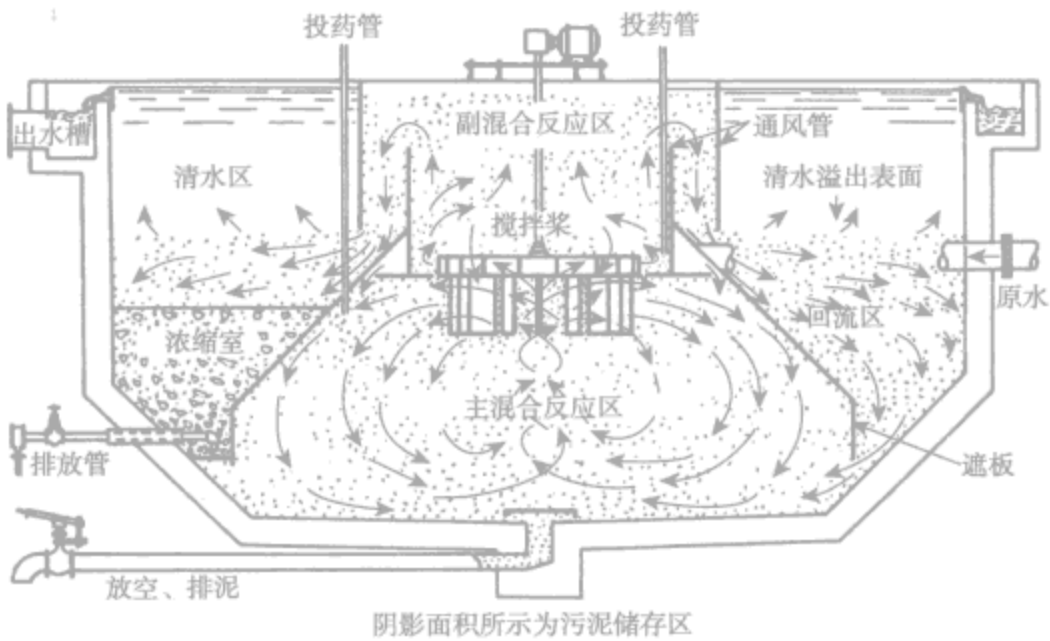


图 7.23　固体加速接触澄清池

（源自：Hartung，1951）

在预先混合—泥渣回流型沉淀系统中，水从预先混合区顶部提升至中央沉淀区。回流流速可以比进水流速大，如此一来，沉淀区的剩余污泥向下流动从挡板底部回流至预先混合区，这些回流污泥可以提高混合区的絮凝效果。

接触澄清池中的机械搅拌系统根据产水量进行调节和校正。沉淀区内搅拌过多会产生负面的效果。但搅拌不足会导致挡板下部辐流式配水均匀性较差以及混合、絮凝效果不理想等问题。在泥渣接触单元中，污泥沉淀在池底由机械设备排除。具有回流设备且泥渣呈悬浮状态的澄清池允许多余的污泥在污泥浓缩区中沉积，如图 7.23 所示。对污泥沉淀区的合理操作有助于控制悬浮状态的污泥浓度，并能够影响澄清池的沉淀效率。

7.3.1.4　絮体层澄清池

如果在上述两类接触澄清池中能够形成稳定而明显的泥渣层，且泥渣层在沉淀区能长期保持，则可认为是絮体层澄清池在发挥澄清作用。但只有少数接触澄清池的设计是向此目标发展。通常情况下，接触澄清池内循环接触单元的体积和浓度比较小，难以在外部的分离区形成并维持较厚的絮体层。

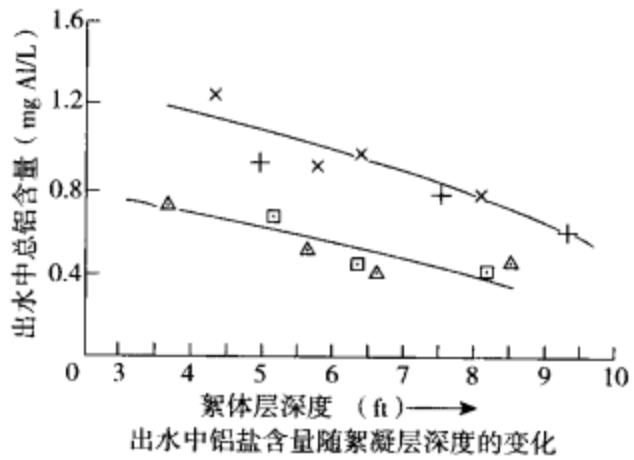
（A）底部为漏斗形的澄清池

最初设计的絮体层接触澄清池底部有一单独漏斗，截面多为正方形或圆形。在该装置中，水经混凝处理后从漏斗顶点进入澄清池。漏斗的形状是下尖上粗，水从底部进入上部大截面空间，这种设计有助于配水均匀，由于过流断面变大，上向流流速变缓，从而给絮体生长创造了合适的条件，有利于大颗粒固体保留在悬浮层中，从而形成絮体层。虽然通过絮体层的压力损失相对较小，但可以帮助形成均匀的上向流。

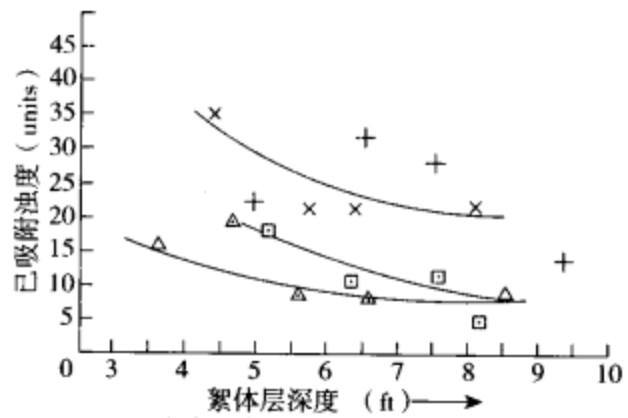
一个圆锥形或棱锥形漏斗，相比于占地面积相同的柱体，其有效体积仅为后者的 33%。除此之外，

其建筑成本较高，且尺寸受构造规模的限制。为解决上述缺点并保留漏斗形澄清池良好的水力特性，许多改进形式相继产生，这些形式包括多漏斗式、楔形或凹槽式、环状楔形式（如图7.3所示的预先混合型澄清池）和复合凹槽式。

随着絮体层厚度的增加，沉淀出水的水质也随之提高，但回流量却随之减小（图7.24）（Miller, West and Robinson, 1966）。絮体层的厚度决定了悬浮层中固体颗粒的数量。如果有效深度定义为絮体层的总体积除以絮体层上部表层的面积，则漏斗的有效深度约为实际深度的1/3。因此对于有效深度相同的平底澄清池和漏斗式澄清池，前者的实际深度远小于后者的实际深度。絮体层的有效深度多介于2.5～3m之间（8～10ft）。



出水中铝盐含量随絮凝层深度的变化



出水浊度随絮凝层深度的变化

RUN 23 1-5/6/64
铝盐投加量42.5mg/L pH 7.0 温度16℃　　上清液深度 2ft
上向流速＋12ft/h × 12ft/h ⊡6ft/h △6ft/h

图7.24　随絮体层深度增加沉淀水质的变化曲线
（源自：Miller, West and Robinson, 1966）

悬浮层中固体颗粒的数量取决于絮体层的深度和浓度，由于其对絮凝效果的影响而进一步影响到沉淀效率。另外，经过絮体层可提高配水均匀性，保证絮体层更加稳定，从而得到更高的颗粒浓度。

稳定的絮体层在运行时，其上部只需较浅的清水区即可，一般可小至0.3m（1ft），而不会产生泥渣被携带流出的现象（Miller West and Robinson, 1966）。实际上，上述情况的可行性关键取决于出水堰的间距和由风可能产生的扰动。通常，絮体层在工作运行时会产生一个扩散层，此扩散层会增加水流紊腾、降低控制水平。因此，清水区的深度至少要1m（3ft），以减少水流紊动。清水区的深度一般设计为2m（6ft），如果控制水平较高，且能及时对上向流流速的增加采取相应的处理措施，则深度可适当降低（Hart, 1996）。

通过利用泥浆堰或在适当高度设有底脚的污泥斗可对絮体层表面实施控制。污泥斗可通过自动定时阀定期排泥。有一种获得专利的悬浮污泥斗系统是利用应变仪来启动悬挂帆布锥体内的污泥的排放。另一种方法便是在合适位置连续取样并对浊度进行监测来实现污泥的排放。

Jun　Bing

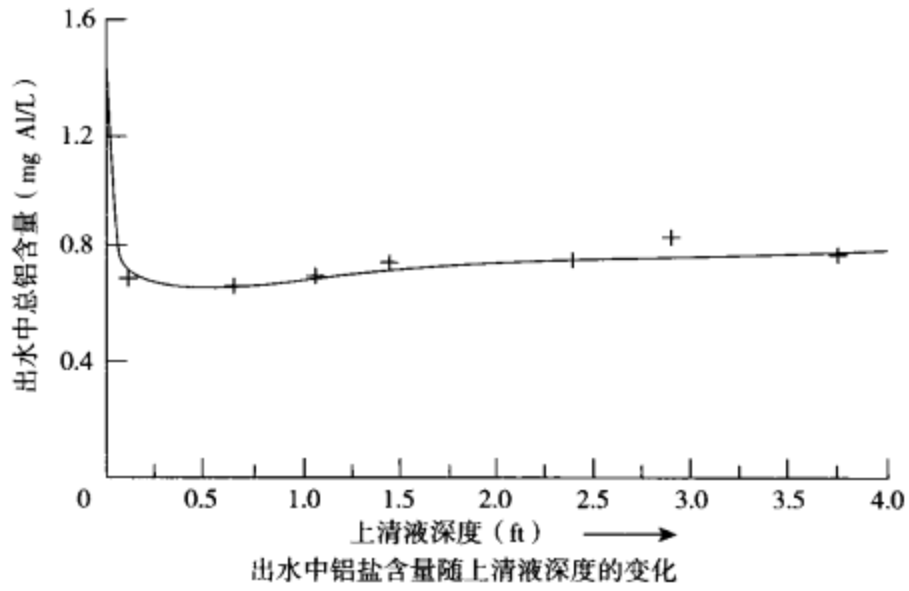


图 7.25　上清液深度增加时沉淀水质的变化曲线

（源自：Miller，West and Robinson，1966）

污泥斗，污泥囊和污泥锥室的尺寸必须按最有效的污泥去除率进行设计（Pieronne，1996）。其体积必须足够大，以利于在其内部进行污泥的预浓缩，即使是在高污泥排除率的情况下，也能满足上述要求。在化学药剂投加量较大的时期，流过速度有较大的增加，从而导致了排泥速率的提高。Hart 于 1996 年进行了动态模拟试验，同年 Gregory，Head，Graham 也做了类似的试验。Hart 和 Graham 于 1997 年提出污泥斗的合理尺寸以及排泥操作的重要性，尤其是当流过澄清池的处理水量增加时，上述两点更为重要。如果污泥斗尺寸和排泥操作均达不到相应要求，则当流量增加时，会发生絮体层控制效果降低和沉淀水水质变差等问题。

例题 7.3　在例题 7.1 中所提到的各种条件下，在絮体层接触澄清池中，要通过去除絮体的方法来控制絮体层，需要多大的澄清面积？

解：假设铝盐混凝剂的投加量为 3.2mg Al/L，絮体层中铝的浓度在最大通量（絮体的体积浓度为 20%）时是 110mg Al/L，絮体层中铝的浓度与絮体的体积成正比。从例题 7.1 得知的条件如下表所示：

上向流流速（m/h）	1.6	1.95	2.5	3.05	3.65	4.2	4.7	5.15
半小时沉降体积（%）	31	29	25	22	19	16	13	10

澄清池的面积比例由质量平衡得到：

（铝盐投加量）×（澄清池的总体积流量）=（絮体层铝盐浓度）×（沉淀区容积沉淀流量）

其中（澄清池的总体积流量）=（上向流流速）×（池内上向流过流断面的总面积）

且（沉淀区容积沉淀流量）=（上向流流速）×（沉淀区面积）

因此：（沉淀区面积）×（絮体层中铝的浓度）=（池内上向流过流断面总面积）×（铝盐投加量）

上式意味着为去除絮体所需絮体层澄清池的面积比例是絮体层中铝盐的浓度与铝盐投加量的比值。例如：当上向流流速值为 1.95m/h 时，则絮体层中铝的浓度为 = 110 × 29/20。故所需的面积比例 = 3.2/

Jun　Bing

$110 \times 20/29 \times 1/100\% = 2.0\%$。

上向流流速（m/h）	1.6	1.95	2.5	3.05	3.65	4.2	4.7	5.15
所需的面积比例（%）	1.9	2.0	2.3	2.6	3.1	3.6	4.5	5.8

当铝盐投加量不同时，所需的澄清面积应相应的增大或减小。当上向流流速增加较快时，为了能在短期内快速去除多余絮体，从而防止絮体层被水流带出水槽的现象发生，实际运行中通常需要的澄清面积大于由计算得出的面积。

（B）平底澄清池

由于平底澄清池的建造相对简单且成本较低，因而现在很少使用底部为漏斗形的澄清池。在平底沉淀池中，可以利用多个倒置的枝状配水管或采用与池底侧向交叉配水的方式来实现配水均匀（如图 7.4 和图 7.5 所示）。

倒置枝状配水系统可以在很大的流量范围内保证配水均匀性，但有时会妨碍斜管（板）沉淀系统的安装。另一种配水方式则用于侧向配水系统。Pulsator 的专利设计就是利用侧向的脉冲流来保证配水效果的可靠性。

（C）设有絮体层的斜管（板）沉淀池

在絮体层澄清池中，斜面之间标准间距为 50mm（2in）的斜管模组并不经济（Gregory，1979）。此时的絮体层在斜管下方，其出水水质与没有安装斜管的絮体层澄清池相比并无明显提高。

对于斜管浸没在絮体层中的系统，絮体层中的絮体浓度提高了大约 50%，但出水水质并没有得到相应成比例的提高。利用减小斜管表面的间距来增加受阻沉淀的沉速这一方法之所以行不通，主要是因为斜管表面的间距较小以及水流的循环运动破坏了絮体层内部对固体颗粒的网捕和吸附作用（Gregory，1979）。加大斜管表面间距可以解决上述问题。比较有效的间距是 0.3m，但据笔者所知，目前并没有关于最优间距研究的相关报道。Casay，O'Donnel 和 Purcell 在1984 年的研究表明：斜板采用长板(2.9)m 的效果要优于短板（1.5m）。与只形成良好的絮体絮体层而未设斜管（板）的澄清池相比，由于抑制了水流的紊动且增大了沉淀面积，设有斜管（板）的絮体层接触澄清池的产水量提高了 50%，这就是所谓的大间距脉冲澄清池专利设计——Superpulsator 澄清池。

（D）絮体致密系统（Ballasted-floc systems）

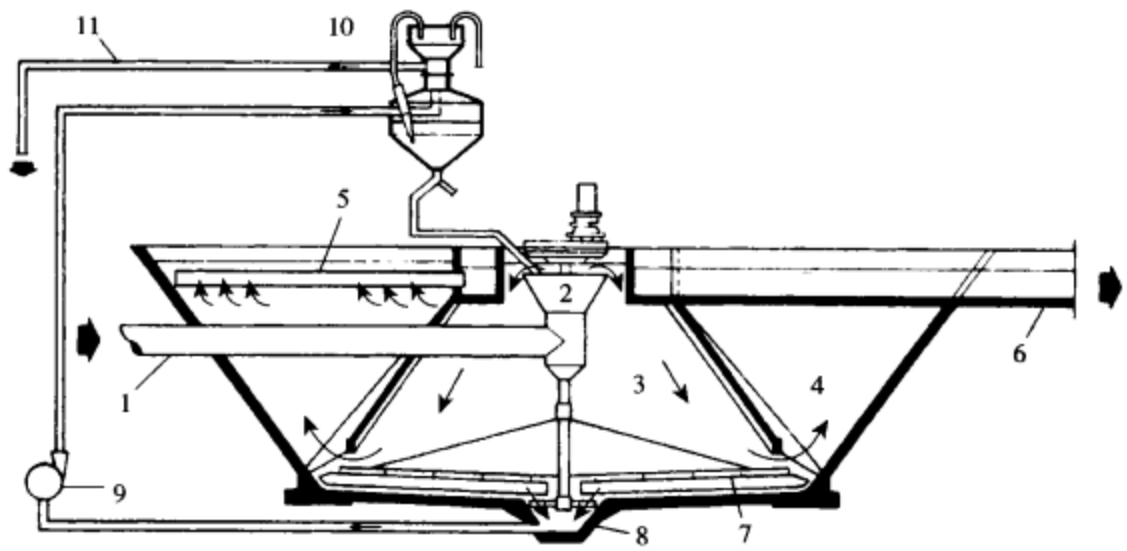
富含黏土颗粒的原水经过混凝产生的絮体与低矿物浊度水混凝后产生的絮体相比，前者的沉降速度远大于后者。因此，为提高絮体的密实度而增加浊度的方法是可行的。所添加的矿物成分通常选用膨润土，东欧的许多水厂多考虑选用粉煤灰。在利用粉末活性炭对水质进行臭和味的控制和残留农药的去除以及用铁盐混凝剂软化水的工艺中，经致密处理后的絮体更显现出其优势所在。有时常用细砂作为絮体致密材料。

用细砂作为致密材料的水处理工艺于 20 世纪 50 年代和 60 年代在匈牙利得到了较大的发展。出于经济方面的考虑，此工艺对细砂进行了回收再利用（图 7.26）。在法国该应用较为广泛，此工艺的专利名称被称作 Cyclofloc（Siony，1981）或 Sinhafier（Webster et al.，1977）。回收后的细砂与聚合电解质联合作用，在投加铁盐混凝剂前投加到原水中，附加的聚合电解质可以作为絮体层沉淀之前的助凝剂。砂子通过小型水力旋流器，用泵抽吸污泥得以回收。Densaday 系统（Degremont，1991）和 Actiflo 系统（de Dianous，Pujol and Druoton，1990）是细砂致密和斜管（板）沉淀两种工艺的组合，Fluorapide 系统是絮体层沉淀和利用斜管（板）沉淀促进细砂致密的组合（Sibony，1981）。

粉末状磁铁矿通常被用作絮体致密物质，它可以通过鼓形磁性过滤器得到回收。澳大利亚有一种名为 Sirofloc 的专利处理工艺，便是基于磁铁矿循环利用而省略了混凝过程（Dixon，1984）。这些磁铁矿与 NaOH 联合使用，因此不再需要投加金属盐混凝剂。Sirofloc 工艺去除絮体效率非常高，以至于后续的

Jun　Bing

过滤工艺可以省去。为去除残留的磁铁矿和仅由 Sirofloc 工艺难以除掉的 Mn，需增加一道快速过滤工艺，滤速可高达 20m/h。



1—污水进口；
2—钟罩形进口装置；
3—反应区；
4—澄清区；
5—回收区；
6—澄清水出口；
7—刮泥板；
8—泥渣和细纱收集泵；
9—回收泵；
10—泥渣和细纱斗；
11—排泥管。

图 7.26　Cyclofloc 澄清系统

（源自：《Courtesy of OTV》巴黎，法国和《Kubota Construction》Co. 东京，日本）

7.3.2　影响沉淀效率的其他因素

7.3.2.1　流过率

7.3.2.1.1　表面负荷

沉淀池的表面负荷是指沉淀池中沉淀区单位面积上的流量。所有的沉淀工艺都与表面负荷率有关。当表面负荷升高时，沉淀出水水质变差（图 7.15）。导致水质变差的原因很多，但（尤其对于颗粒分离沉淀工艺）主要是由于流量的变化会影响到絮凝性能和沉淀效率。

如图 7.15 所示的曲线上的合格水质的控制点限定了可以接受的最大表面负荷。从经济方面考虑，应选择尽可能大的表面负荷率，然而，沉淀效率对于表面负荷率和水质的较大变动更为敏感。对于一种给定的沉淀工艺，其可接受的表面负荷率受很多因素影响。例如：在冬季利用絮体层澄清池处理高色度、低碱度原水时，表面负荷率仅为 1m/h（3ft/h）；然而，在夏季利用助凝剂处理高浊度、高碱度原水时，表面负荷率可大于 7m/h（23ft/h）（注：1ft/h = 0.125gal/min × ft　23ft/h = 2.9gal/min × ft^2）。

7.3.2.2　沉淀池尺寸和池型

7.3.2.2.1　尺寸和数量

沉淀池的数量可以控制水厂运行的灵活性。当沉淀出水水质达到极限时，如果只设一座沉淀池，这时沉淀池要停止运行，这样一来就减少了水厂的总产水量。为提高水厂运行的可靠性，至少需设两座沉淀池。当然，三座沉淀池更能提高水厂运行的适应性和灵活性。

沉淀池的尺寸将受到结构方面的限制，这就间接地决定了池子的最少个数。虽然影响沉淀效率的因素包括负荷率和流速，但是这些都可以在任何尺寸的池子中得到保证，尺寸过大的沉淀池可行性不高，而且上述因素会限制沉淀池的尺寸。例如：面积过大的沉淀池易受到环境因素的影响，如由风引起的环境因素等。

当考虑池子的数量时，絮体絮体层的运行情况取决于上向流流速、絮体层中的絮体浓度、絮体层有

效深度、投配时间以及滞后时间等因素。因此，若假设池子的尺寸和形状不影响上述因素，则任何尺寸和形状的澄清池均可认为不会影响沉淀效率。然而，由于每个池子水力情况、絮凝效果以及配水均匀性不同，沉淀效率总会受到影响。

虽然絮体层澄清池中的挡板有助于提高沉淀效率，但长宽比却与此不相关（Gregory and Hyde，1975）。澄清池中安装有斜管（板）沉淀器时，水流流经的路线长度可影响沉淀效率（Yao，1973）。当长度较短时，可降低沉淀效率。此外，配水不均匀的问题表明窄板斜板沉淀器的沉淀效率要远远高于宽板斜板沉淀器。

7.3.2.2.2　池深

根据哈真理论（公式（7.19））可知，颗粒去除率与池子面积有关而与池深无关。然而实际上，在平流式沉淀池与斜板（管）沉淀池中，增加池深可以提高沉淀去除效率，并且去除效率与池宽也相互关联。最小深度可以防止前面所讲的水流冲刷。池深同样会影响斜管间距、层数以及沉淀效率。

7.3.3　整流

7.3.3.1　进水和出水

进水处整流的目的就是当池子进水流量变化较大时尽量使配水均匀，出水处的整流对于保证均匀出水同样重要。很多研究已表明（Fair and Geyer，1954；Thirumurthi，1969）在平流式沉淀池中，进水处和出水处是如何影响配水停留时间和去除率的。沉淀池模型试验（Price and Clements 1974；Kawamura，1981）已表明，配水结构必须是对称的；池中的障碍物（如支撑墙和支墩）会破坏配水均匀性。简单的整流系统可达到与复杂整流系统相同的效果。例如，有一种淹没式均匀出水堰可以不需要导流板的辅助而达到很均匀的出水效果。对于各种沉淀池，进水渠管道中必须避免因流速过低而产生矾花提前沉淀的现象。相反地，如果流速过高，则可能会打碎絮体，此现象也必须避免。

在澄清池中，进水管出口处的流速控制着进水的能量大小，进而会影响絮体层的稳定性。如能量过大，可能会引起“紊腾”现象发生。“紊腾”会直接导致絮体被携带流出，以及絮体层浓度降低等问题发生，最终使沉淀出水水质变差。

出水堰或出水槽长度以及出水负荷将影响出水的配水均匀性。因此，出水堰或出水槽必须保持清洁且顺流通畅，但是长出水槽的出水效率难以保证（Kawamura and Lang，1986）。

7.3.3.2　导流设施

导流墙对于改善平流式沉淀池的进水和出水，纵向上提高长宽比均十分有用，同时也有助于改变水流方向。Kawamura 于 1981 年做了大量有关扩散墙的模型试验，并从中得出了很多与扩散墙位置、过水面积等相关的设计指导数据。

在底部呈漏斗状的絮体层澄清池中，导流墙可以起辅助进水配水（Gould，1967；Hale，1971）的作用，但首先必须要对进水处的中心进行校对。在絮体层澄清池中，如果配水均匀性较差，可以在絮体层中加设一系列的纵向导流墙来改善池子的运行工况（Gregory and Hyde，1975）。

在接触澄清池中安装竖向导流墙可以防止中心混合器在沉淀区内引起液体旋涡，否则液体旋涡将会把絮体带至沉淀区。有一种管状导流系统的专利产品（Enviroteck Corp）已被用来改善辐流式沉淀池的配水均匀性。水面处的挡板还可以用来防止由风引起的扰动。

7.3.4　水中颗粒和水质

7.3.4.1　季节性水质

沉淀效率会随着因季节变化而带来的温度、碱度以及其他参数如色度和浊度等的变化而改变。温度通过影响化学反应速率、溶解度、水的黏度等进而改变颗粒沉淀速度，最终影响到沉淀效率。温度同样可以作为在相同的季节性变化条件下其他参数变动的替代参数。富营养水体中碱度、色度、浊度以及正

Jun　Bing

磷酸盐浓度的变化均可影响到混凝反应效果和产生的絮体颗粒的沉淀速率。

例如对于絮体层澄清池，夏季能够安全运行的最大上向流流速是冬季的两倍以上（图 7.15）（Gregory，1979；Setterfield，1983），这对于解决水厂面积或水厂日常产水量受限的问题十分重要。

例题 7.4　按照例题 7.1 给定的各种条件，在最大通量下，不同的温度各自对应的上向流流速分别是多少？

解：颗粒的斯托克斯沉速与液体介质的黏度成反比，公式（7.8）

$$v_{温度1} = v_{温度2} \times (\mu_{温度2}/\mu_{温度1})$$

不同温度下的水的黏度如下表所示：

温度（℃）	5	10	15	20	25
黏度（mNs/ m^2）	1.52	1.31	1.14	1.01	0.893

现假设例题 7.1 中的结果是在 10℃时得到的，且认为水的化学成分不变，其他因素对絮体无影响，则在 20℃时最大通量对应的上向流流速为

$$v_{20℃} = 3.44 \times 1.31/1.01 = 4.46 m/h$$

故，在上述温度变化范围内：

最大通量对应的上向流流速（m/h）	2.96	3.44	3.95	4.46	5.05

上述数据表明，在可靠的运行工况下，夏季的上向流流速是冬季上向流流速值的 1.5 倍多。

7.3.4.2　混凝

颗粒沉速受颗粒本身许多特性的影响，主要包括颗粒尺寸、形状和密度。混凝剂的种类、化学组成以及利用率均影响絮体颗粒的特征。混凝剂的选择应从化学反应方面考虑（详见第 6 章），投加量应通过烧杯试验进行预测。烧杯试验可预测色度去除情况和水中溶解性金属离子的浓度，但对浊度去除的预测有限，原因是批次试验和连续沉淀工艺中的水力情况均存在差异。

要取得较好的混凝效果，必须对混凝剂的投加和混合进行有效的控制。如果因改变混凝剂投加量或 pH 值而提高了沉淀效率，那么现有的混凝剂投加量可能不准确，或者是搅拌以及絮凝不够充分。原水相同的同一组沉淀池，其沉淀效率不同，可能是由于每个池子单独投加混凝剂而导致投加数量不同，或者是分流前混凝剂与水混合效果较差，还可能是流经沉淀池的水流流量、流态等不同而造成的。

7.3.4.3　絮凝

如果沉淀之前设有絮凝工艺，则平流沉淀池或斜管（板）沉淀池的沉淀效率取决于前序工艺的絮凝效果。固体颗粒单元接触的效率由预混合的效果决定。混合有助于混凝剂在水中的充分扩散以及絮凝作用的加强，还有利于固体颗粒的悬浮以及配水均匀。由于上述各因素之间存在矛盾，因此当流速发生变化时，必须对混合速度进行相应调整。但由于调整比较困难，故在实际运行中很少应用。

絮体的生长取决于速度梯度和絮凝时间（详见第 6 章）。从絮凝剂开始投加到原水并流入到澄清池这段时间里，在构筑物的连接管渠内发生了初步的絮凝。这段时间会影响絮体层澄清的沉淀效率（图 7.27）（Miller and West，1968；Yaday and West，1975）。从投加混凝剂到投加聚合电解质，以及从投加聚合电解质到原水流入澄清池的这段时间同样会影响到澄清池的沉淀效率（图 7.28）。至于为何需要这样一段滞后时间，至今仍没有完全研究清楚。但可以肯定，滞后时间的长短与混合的效率、混凝剂的水解速度、沉淀的效果以及后序的絮体颗粒的生长速度有关。比较合理的滞后时间通常介于 0.5～8min 之间，与直接过滤所需的时间大体相等。当采用 $Al_2(SO_4)_3$ 对低温水进行混凝时，所需的停留时间最长。停留时间对快速絮凝，如斜管沉淀或溶气气浮同样有较大的影响。当处理高温原水时，所需的时间为

Jun　Bing

5～10min 时效果较好；对于温度较低的原水，特别是用 $Al_2(SO_4)_3$ 作为混凝剂时，所需时间更长一些。当絮凝剂是聚合氯化铝或铁盐时，水温对絮凝的影响不明显（详见第 6 章）。

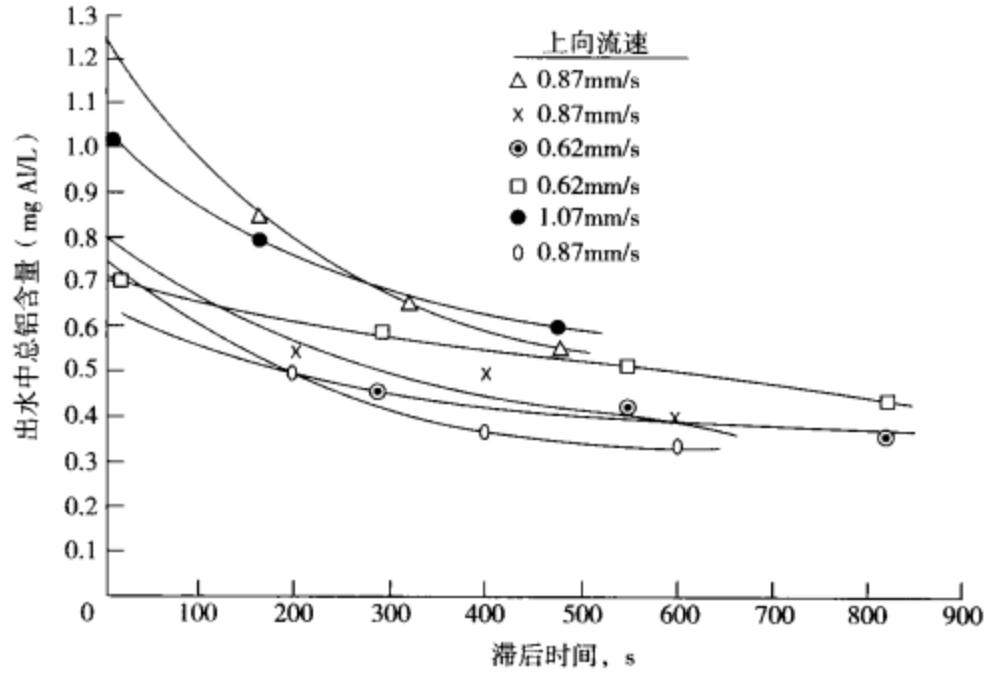
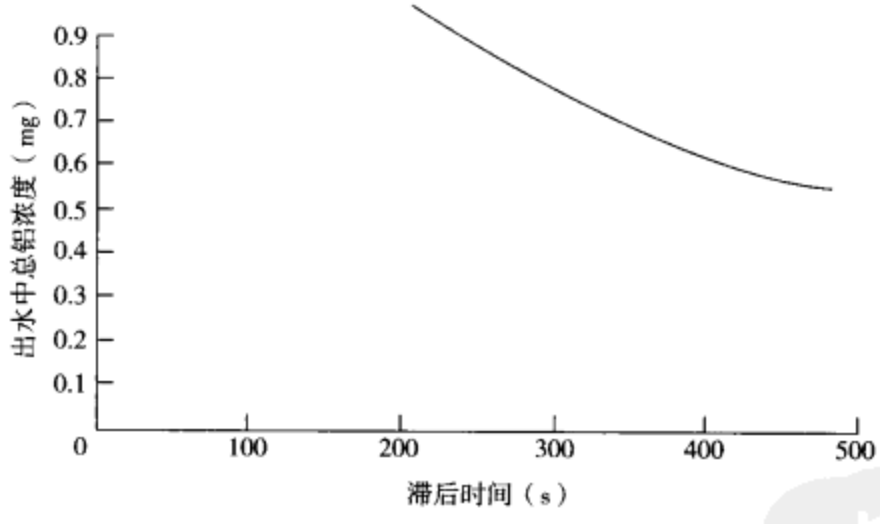


图 7.27　沉淀水质随投药滞后时间增加的变化曲线
（源自：Yadav and West，1975）

RUN NO.178
19.11.69.

投加混凝剂到投加聚合电解质间隔225s



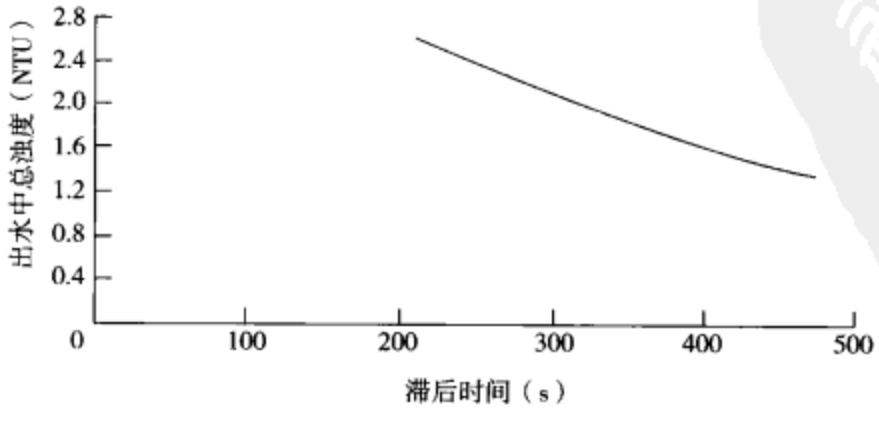


图 7.28　投加聚合电解质到原水流至澄清池所需滞后时间对沉淀水质的影响
（源自：Yadav and West，1975）

Jun　Bing

滞后时间的长短不能完全代表混凝剂的扩散程度。许多现场的操作发现：如果对水流进行简单的整流，或对药剂投加点的扩散装置进行一些改进，可以在很大程度上提高混凝剂的利用率和沉淀效率。

7.3.4.4　聚合电解质及其他因素

助凝剂通过增加絮体强度和尺寸来提高沉淀效率。用烧杯试验可以确定最适合的聚合电解质和最佳投量范围。最佳投量范围必须由水厂试验来确定，过量投加对沉淀有利但对过滤不利。如果发现水厂聚合电解质的最佳投量远远大于通过烧杯试验确定的数值，则必须检查混合和絮凝工艺工况是否正常。

在絮体层澄清池中，投加助凝剂可以加快颗粒的沉速，从而增加絮体层中的颗粒浓度。随着助凝剂投加量的增加，泥渣回流量减少，回流量与随着助凝剂投加量增加而增加的絮体层絮体浓度密切相关。而且此时的回流量要大于最大通量时所对应的回流量（图 7.29）（Gregory，1979）。因此，聚合电解质的投加量只要确保絮体浓度大于最大通量对应的絮体浓度，且絮体层表面与水面有明显分界面，没有扩散现象发生即可，同时也要避免因为投加量过大而导致絮体浓度过高而形成泥渣浓缩。助凝剂可以提高絮体的密度和沉速，作为絮体致密材料的膨润土和细砂，其对沉淀效果的影响和助凝剂基本类似。

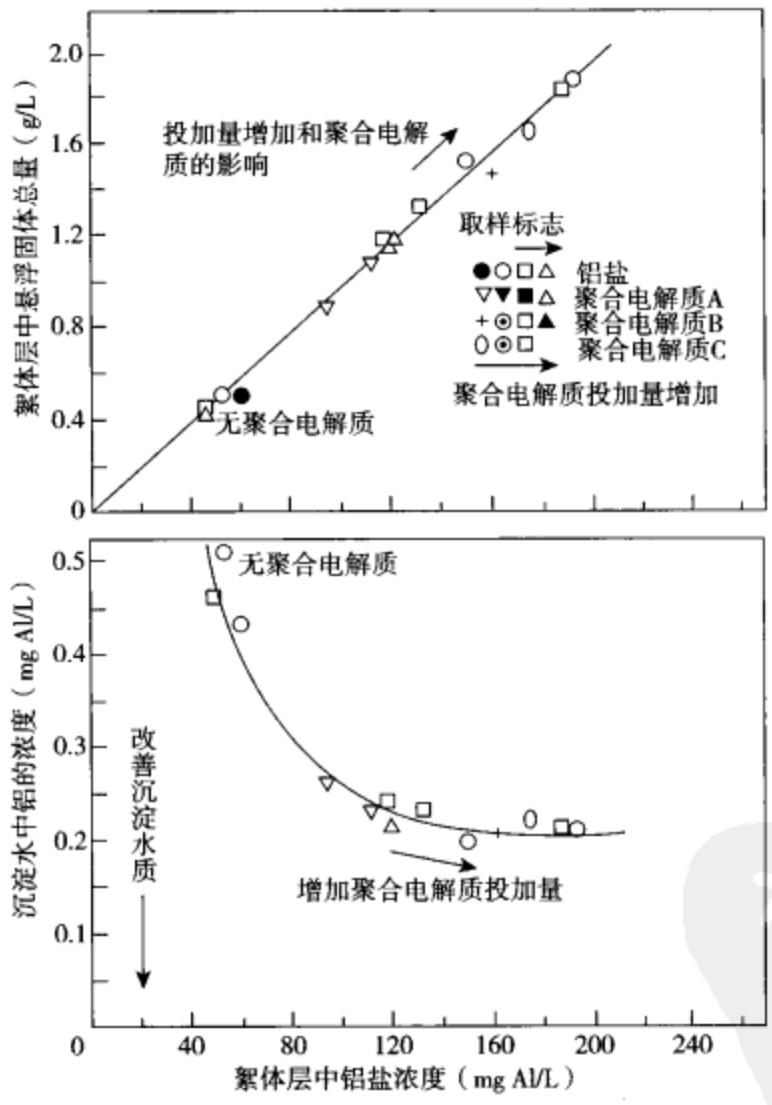


图 7.29　聚合电解质种类、投加量对絮体层固体浓度和沉淀水质的影响

（源自：Gregory，1979）

7.3.5　季节流和异重流

在平流式沉淀池中，风可以引起不利于沉淀的环流，在与水流方向交叉的风的作用下，沉淀效率在很大程度上会降低（Price and Clements，1974）。因此，沉淀池的建造应与当地主风向同向以减小风的

影响。风速较大时可能会破坏絮体絮体层的稳定性。解决此问题的方法是：在池子上部加装池盖；在两流槽之间安装浮动盖；在每座池子四周建造防风林或防风篱笆；调整流槽使其与风流方向交叉；在水面与风流交叉的方向安装浮渣挡板或在表层水中安装全淹没挡板。风和低温的联合作用可能会产生严重的结冰现象，从而影响出水。为防止结冰，甚至需要在池子周围建立整体的围墙。

较强的太阳辐射可导致每天水温以及密度的变化。由于温度、固体颗粒浓度或含盐量而引起的水流密度的改变会促使异重流的产生。在平流式沉淀池和斜管（板）沉淀池中，异重流会导致严重的短流现象。Hudson 于 1981 年对减小或防止短流的方法进行了总结评述，并将这些方法分成以下几种类型：（1）在沉淀池的大范围内采用表面出水堰或出水槽收集出水；（2）改进整流措施；（3）有计划地增大池内阻力和摩擦力；（4）采取泥渣回流措施。每天温度的较大变动同样会引起水中溶解气体的释放，尤其是生物活性较高的水体。释放的气体以柱状气泡的形式上升，从而破坏絮体层的稳定性。

7.4　溶气气浮

7.4.1　气浮的发展历史

早在 2000 多年前，古希腊人便开始利用气浮法从废矿中分离矿物（Gaudin，1957）。他们将磨碎的矿石撒向水面，有用的矿物颗粒在表面张力的作用下浮上水面，矿渣则沉向水底。1860 年，Haynes 发明了一种用油从弃矿中分离矿物的专利技术（Kitchener，1984），当把含矿物的混合物放入油中进行搅拌时，矿物便上浮在油的表面。

1905 年，Salman，Picard 和 Ballot 发明了“机械曝气气浮法”（froth flotation process），即在水中利用溶解的空气对矿物进行细微搅动。在分离过程中，如加入少量的油，则硫化物颗粒将具备足够的气浮性能（Kitchener，1984）。气泡和所需的矿物结合在一起作为泡沫被收集，而矿渣沉淀在液体底部。第一套“机械曝气浮选设备”是由 T. Hoover 于 1910 年发明的（Kitchener，1984），除了尺寸之外，该设备与现在使用的气浮设备并无太大的差别。随后在 1914 年，Callow 在气浮法中引进了利用淹没于水中的多孔扩散器来产生气泡的工艺，这一工艺被称作“扩散曝气气浮法”（foam flotation）。上述两种工艺均是利用释放、分散空气来进行气浮，现已被广泛应用在选矿工业中。

Elmore 于 1904 年提出：在气浮工艺中可利用电解法来产生气泡。此方法虽然在当时应用较少，但是后来这一方法逐渐发展成为电解气浮工艺（Bratby，1976）。Elmore 还发明了溶气气浮（DAF）工艺，此工艺的原理是利用真空发生器向液体中释放细微的气泡。1924 年 Peterson 和 Sveen 获得了最初的压力溶气气浮工艺专利。当时此工艺在造纸工艺的纤维和漂洗水的回收中得到了应用（Lundgren，1976）。在压力溶气气浮工艺中，通过对压力高于大气压且已达到溶气饱和状态的水流进行减压处理从而产生大量的微小气泡。

最初，DAF 法主要应用于各种物质的去除：如脂肪、油、纤维、油脂等密度小于水的物质。在 20 世纪 60 年代后期，此工艺在污水处理和饮用水处理中得到了推广。

溶气气浮现已被广泛应用于废水污泥浓缩处理。在水处理工艺中，溶气气浮已经成为除沉淀之外的另一种选择，尤其是在斯堪的纳维亚地区的诸多国家（Scandinavian countries）和英国，分别有 50 余座和 90 余座已投产或正在兴建的水厂采用了溶气气浮工艺。美国现正运行的 12 座水厂和至少 10 座正在进行设计或兴建的水厂采用了溶气气浮工艺（Nickols 和 Crossley，1997），加拿大至少有 8 座已建成的或正在兴建的水厂也是采用溶气气浮工艺。气浮法主要用于处理含大量藻类的富营养水库水、低浊度水、低碱度水以及高色度水等。上述类型的原水之所以难以通过沉淀法处理，主要是因为化学反应形成的絮体沉速较慢。在美国，到目前为止，大部分已建成或正在

Jun　Bing

兴建的 DAF 水厂是用来处理未经预过滤的原水。这些原水水质较高，其浊度、色度和 TOC 含量较低。

7.4.2　气浮工艺的类型

气浮可以看成是一种重力分离工艺：气泡黏附在固体颗粒上，使固体颗粒物的表观密度小于水的密度，从而导致固体颗粒物浮在水的表面。根据产生气泡的方式不同，将气浮工艺分成以下几个类型：电解气浮、曝气气浮和溶气气浮（Lundgren，1976）。

7.4.2.1　电解气浮

所谓电解气浮是指在稀释的水溶液中安放两根电极并通以直流电，通过电解作用产生 H_2 和 O_2（Barrett，1975）。由于电解产生的气泡尺寸非常小，因此表面负荷率一般被限制在 4m/h（13.3ft/h）以下。电解气浮现在主要应用于污泥浓缩和日处理水量在 50000～100000gal/d（10～20m^3/h）的小型污水处理厂。

7.4.2.2　曝气气浮

曝气气浮系统，包括扩散曝气气浮和机械曝气气浮两种。由于扩散曝气气浮法产生的气泡尺寸较大，而且气泡的产生可能需要水流较大的紊动或某些会产生副作用的化学物质，因而扩散曝气气浮一般不用于水处理工艺中。但也有例外，如法国的 Ozoflot 系统便是利用扩散器将 O_3 含量高的空气扩散于水中来处理藻类含量大的原水。

7.4.2.3　溶气气浮

在溶气气浮工艺中，通过对已饱和的水流进行减压释放而产生气泡。三种溶气气浮的主要类型是溶气真空气浮（Zabel and Melbourne，1980）、微溶气气浮（Hemming，Cottrell and Oldfelt，1977）和加压溶气气浮（Barrett，1975）。在上述三种溶气气浮方式中，加压溶气气浮是目前应用最为广泛的。在加压溶气气浮中，空气在加压条件下溶于水中。加压溶气气浮的三种基本工艺流程为：全溶气流程，部分溶气流程和回流加压溶气流程（Zabel and Melbourne，1980）。水处理工艺的目的是将易碎的絮体去除，因此回流加压溶气流程是最适合用于水处理的（图 7.30）。在此工艺流程中，全部进水进入絮凝池或者直接进入气浮池，部分经澄清后的出水进行回流，加压达到饱和。加压回流水通过减压装置进入气浮池和絮凝后的水进行混合。在减压装置中，压力减至大气压，溶解于水中的空气便以细微气泡的形式释放出来（气泡直径在 10～100μm 之间），气泡黏附在絮体颗粒上形成聚合体，聚合体漂浮至水面，作为漂浮物被去除，经澄清后的出水从气浮池底部流走。

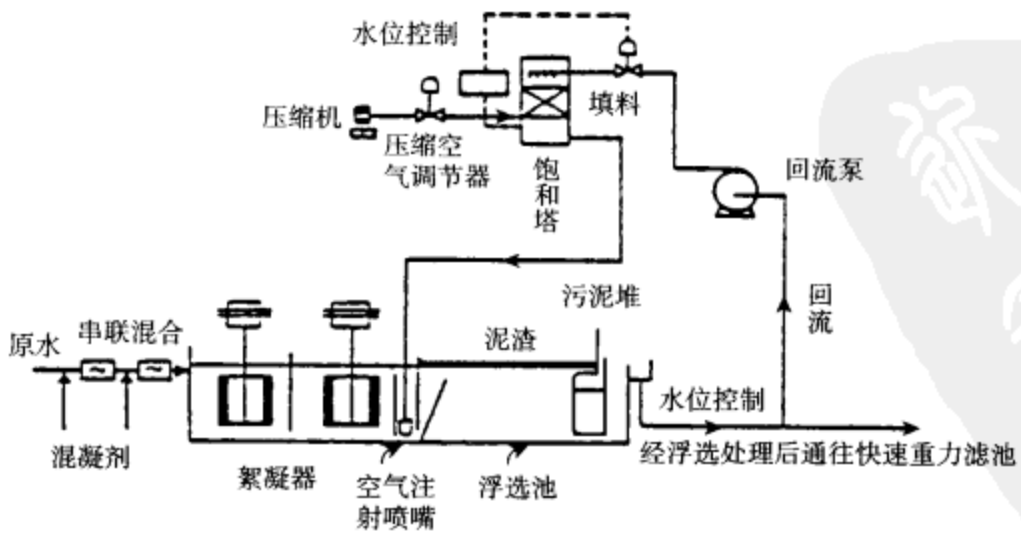


图 7.30　利用浮选工艺处理饮用水的工艺框图

（源自：T. F. Zabel and J. D. Melbourne，“浮选” W. M. Lewis 等人，《水处理的发展》第一期。Elsevier，Essex，英国，1980）

Jun　Bing

7.5　溶气气浮理论

欲通过溶气气浮工艺达到较高的澄清效率，则必须在形成微气泡之前将水中的颗粒和天然色度利用混凝工艺予以去除。

7.5.1　气浮机理

形成可漂浮的气泡—絮体聚合体的机理有如下3种：

（A）絮体颗粒形成的压缩网状结构捕获气泡；

（B）气泡在絮体内部成核并长大；

（C）在碰撞过程中，气泡黏附在絮体颗粒上。

Kitchener 和 Gochin 与 1981 年在其编写的书中指出：上述三种机理可以同时发生作用，但对于饮用水处理，溶气气浮的主要机理是（C）。地表水体中的有机物含量通常比较高，从而使絮体表面具有良好的憎水性，而有利于气泡黏附。只有当水体中溶解性有机物含量非常低时，才会降低气浮效率。

7.5.2　气浮模型

选用溶气气浮的水厂很大程度上是根据经验设计。能够反映影响气浮主要因素的模型可以用来提高溶气气浮工艺的设计和操作水平，并且对试验性水厂中关于设计标准收集方面的研究具有指导性的意义。溶气气浮池内包含两个区，各区分别具有不同的功能（图7.31）。接触区的目的是为絮体颗粒和气泡提供接触、黏附的机会，从而形成密度小于水的气泡—固体颗粒的聚合体。在分离区或称作是澄清区内，气泡—固体颗粒聚合体上浮至表面得以分离去除。澄清区内聚合体的运动与沉淀池相似。聚合体的上升速度同样用斯托克斯（Stoke's）公式来表示。

有两种模型已被用来描述接触区内气泡和固体颗粒之间的碰撞。Tambo 与同事（Tambo and Mastsui；Fukushi，Tambo and Mastsui；1995）利用多相絮凝模型来描述气泡与颗粒之间的碰撞。Edzwald 与同事（Edzwald，Malley and Y，1990；Edzwald，1995）则认为接触区内由气泡形成的白水类似于过滤层，并且将气泡看作是固体颗粒的收集器。

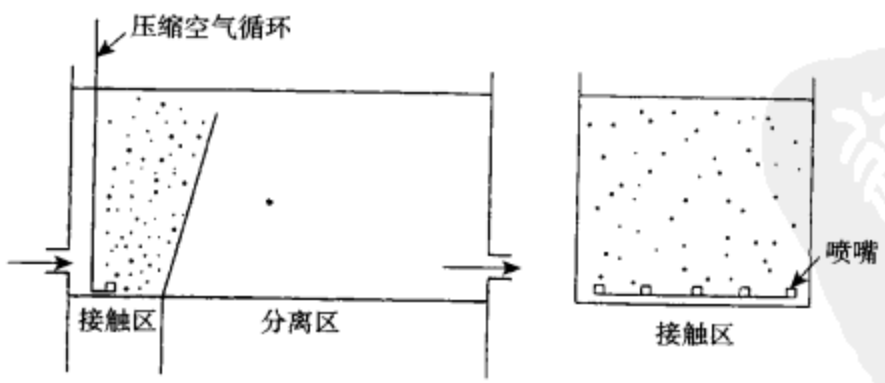


图7.31　标有接触区和分离区的浮选池简图

（源自：Edzwald，J. K.，J. P. Malley，Jr.，和 Yu. "水处理中溶气浮选的概念模型"《Water Supply》8，1990：141－150，经 Blackwell Science Ltd 授权翻印）

7.5.2.1　多相絮凝模型（Heterogeneous flocculation-based model）

Tambo 与其合作者利用多相絮凝模型来描述黏附有气泡的固体颗粒之间的碰撞。此模型与颗粒的絮

Jun　Bing

凝运动模型十分相似（详见第6章）。Tambo等人得出了群体平衡动力学方程，以描述由于碰撞而引起的黏附有气泡的固体颗粒的变化（公式（7.48））以及没有黏附气泡的固体颗粒数量的改变情况（公式(7.49)）。

$$\frac{dN_{f,i}}{dt} = -kN_b\ (\alpha_{f,i}N_{f,i} - \alpha_{f,i-1}N_{f,i-1}) \qquad (i = 1 - m_f) \tag{7.48}$$

$$\frac{dN_{f,0}}{dt} = -k\alpha_f N_b N_{f0} \qquad (i = 0) \tag{7.49}$$

式中　$N_{f,i}$——黏附有 i 个气泡的颗粒的数量浓度；

$N_{f,0}$——没有黏附气泡的颗粒的数量浓度；

N_b——气泡数量浓度；

α_f——接触碰撞因子；

α_0——没有黏附气泡的颗粒的接触碰撞因子；

m_f——絮体颗粒黏附气泡的最大数量；

k——取决于质量转移碰撞机理的动力系数。

气泡和絮体颗粒之间的碰撞模型是在考虑了接触区内由于水流剪力而引起的紊流的情况下建立的。这一碰撞机理可由下式表示：

$$k = \alpha G\ (d_b + d_f)^3 = \alpha\left(\frac{\varepsilon}{\mu}\right)^{1/2}(d_b + d_f)^3 \tag{7.50}$$

式中　α——常数；

G——平均速度梯度；

ε——能量的平均耗散速率；

μ——水的绝对黏性系数；

d_b——气泡直径；

d_f——絮体直径。

由于气泡尺寸介于10～100μm的范围内（例如平均尺寸为40μm）。公式（7.50）表明，随着气泡尺寸的增大，碰撞速率也随着增大。这一模型结论相当重要。

7.5.2.2　白水收集器模型概述

在接触区内连续上升的气泡层（白水）与滤床相比，无论是在功能方面，还是在概念方面均十分相似。颗粒与白水中上升气泡的接触模型是在考虑了颗粒向收集器表面（气泡）作质量转移的情况下建立的。质量转移公式是根据单个气泡的收集效率来表示的。单个收集器的收集效率公式合并生成一个总的公式，用以描述接触区内由于颗粒的减少而导致气泡数量浓度的变化。

此模型基于单个收集器的收集效率（同样被用作水过滤器模型，详见第8章），用于描述水体中颗粒向气泡表面所做的质量转移。在此体系中，气泡起到了收集器的作用。模型中的一个基本假设是：在接触区内，气泡产生的速率非常快，通常可认为是在一瞬间内便可形成。此假设的前提是水流经过注入加压回流水的管嘴式阀门时会产生很大的压力变化，因此较为合理。其他的假设具体请查阅Edzwald的相关论文（Edzwald，Malley and Yu，1990；Edwald，1995），气泡和水向上流经接触区（如图7.31所示），气泡相对于水具有一个向上的上升速度。因此，气泡周围的水流相对于气泡，其向下运动的速度恰好等于气泡的上升速度。

用来描述颗粒向气泡作质量转移的单个收集器的碰撞效率的公式如下：Brownian扩散（η_D），气泡上升时的拦截（η_I），颗粒黏附在气泡上的差分沉降（η_s），气泡惯性（η_{IN}）。

$$\eta_D = 6.18\left[\frac{k_B T^0}{g\rho_w}\right]^{2/3}\left[\frac{1}{d_p}\right]^{2/3}\left[\frac{1}{d_b}\right]^2 \tag{7.51}$$

Jun　Bing

$$\eta_I = \frac{3}{2}\left[\frac{d_p}{d_b}\right]^2 \tag{7.52}$$

$$\eta_s = \left[\frac{(\rho_p - \rho_w)}{\rho_w}\right]\left[\frac{d_p}{d_b}\right]^2 \tag{7.53}$$

$$\eta_{IN} = \left[\frac{g\rho_p\rho_w d_b d_p^2}{324\mu^2}\right] \tag{7.54}$$

式中　k_B——Boltzmann's 常数；

T^0——绝对温度；

d_p——颗粒直径；

ρ_p——颗粒密度；

μ——水的黏性系数；

ρ_w——水的密度；

d_b——气泡平均直径；

g——重力加速度。

当颗粒和气泡粒径小于100μm时，由于惯性而引起的碰撞并不明显，因此可以忽略不计。则单个收集器的碰撞效率（η_T）为公式（7.51）至公式（7.53）之和：

$$\eta_T = \eta_D + \eta_I + \eta_s \tag{7.55}$$

颗粒与气泡发生碰撞之后，只有一部分黏附在气泡表面，所以引用固体颗粒—气泡黏附率 α_{pb} 来计算固体颗粒的去除率 R

$$R = \alpha_{pb}\eta_T\ (100\%) \tag{7.56}$$

下列颗粒去除速率公式是将单个气泡的去除率推广至接触区内气泡数量浓度为 N_b 的白水层对颗粒的去除效果而得到：

$$\frac{dN_p}{dt} = -(\alpha_{pb}\eta_T)\ N_p\ (A_b v_b N_b) \tag{7.57}$$

式中　N_p——颗粒数量浓度；

A_b——气泡的投影面积；

v_b——气泡上升速度（相对于气泡周围液体的运动）。

式（7.57）可以用气泡体积浓度 Φ_b 和气泡直径 d_b 表示：

$$\frac{dN_{p,i}}{dt} = -\left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{\alpha_{pb}\eta_T N_p v_b \Phi_b}{d_b}\right) \tag{7.58}$$

离开接触区而未黏附在气泡表面的颗粒部分可表示为：

$$\frac{N_{p,i}}{N_{p,o}} = \exp\left(\frac{-3\alpha_{pb}\eta_T v_b \Phi_b t_{cz}}{2d_b}\right) \tag{7.59}$$

式中　$N_{p,i}$——接触区进水的颗粒浓度；

$N_{p,o}$——接触区出水的颗粒浓度；

t_{cz}——假设为活塞流的条件下，接触区内的停留时间。

7.5.2.3　关于白水收集器模型的讨论

公式（7.59）表明，接触区内的气泡与颗粒的接触效果取决于公式右边的诸多变量。其中有两个变量 α_{pb} 和 η_T 受预处理效果的影响，其原因是 η_T 的大小取决于絮体尺寸 d_p，一部分变量（如 η_T、Φ_b、v_b 和 d_b）受接触区条件的影响。表7.2中对各种变量和其影响因素进行了概括。

Jun　Bing

接触区模型中的相关变量　　表 7.2

变　量	影响因素	备　注
α_{pb}（颗粒—气泡黏附率）	1. 颗粒—气泡所带电荷的相互作用 2. 颗粒的亲水性能	1. 理想的气浮效果需要颗粒的亲水性能较差，且颗粒所带电荷较小 2. 最佳混凝条件下，α_{pb}为 1
d_p（接触区内絮体的平均尺寸）	1. 絮凝时间 2. 絮凝混合强度	η_T 的影响
气浮的相关变量		
η_T（单个收集器的总效率）	颗粒和气泡通过 Brownian 扩散作用，拦截作用和沉降作用产生的质量转移碰撞效率	1. 尺寸约为 1μm 的絮体颗粒其 η_T 最小 2. 絮凝应该产生尺寸为几十微米的絮体颗粒
d_b（气泡平均直径）	1. 由经过注射系统而产生的压力差决定 2. 管嘴或注射阀门的类型	1. 微小气泡的气浮性能良好，尺寸通常介于 10 ~ 100μm 之间，中值为 40μm 2. η_T 与 d_b^{-2}成比例；颗粒的收集速度与 d_b^{-1} 成比例
v_b（气泡上升速率）	1. 气泡尺寸 2. 水温	1. v_b 影响 η_T 2. 当气泡收集颗粒时，见 v_{pb}（公式（7.65））
Φ_b（气泡体积浓度）	1. 回流比 2. 饱和压力	1. 气泡数量增加，则会提高 Φ_b 和碰撞机会 2. 增加 Φ_b，气泡体积增大会降低颗粒——气泡聚合体的密度

7.5.2.3.1　混凝的影响

α_{pb}取决于混凝情况（混凝剂种类、药剂量和 pH 值），一般凭经验加以确定。α_{pb}值的变化范围从 0（颗粒和气泡黏附情况很差）到 1（所有的气泡均与固体颗粒发生碰撞并黏附，称为良好黏附）之间。要达到良好黏附状态需要满足两种条件：颗粒电性中和；产生憎水性的颗粒。混凝剂常用来起辅助作用以达到良好的黏附状态。在实践中，由于投加合适的混凝剂，α_{pb}值一般可以达到 0.1 ~ 0.5 之间。η_T 是由于颗粒和气泡之间发生质量转移而产生的单个收集器的碰撞效率因子。由于这些碰撞均发生在接触区内，故上述 η_T 被确认为是气浮池的一个变量。然而，η_T 值取决于受絮凝影响的絮体尺寸（d_p）的大小。

公式（7.51）至（7.53）很有理论价值，它们表明，在各种条件下 η_T 均取决于气泡尺寸，并与 d_b^{-2}密切相关。在 Brownian 扩散表达式中，η_T 取决于 $d_p^{-2/3}$；在拦截与沉淀表达式中，η_T 取决于 d_p^2。图 7.32 所示的是气泡直径为 40μm 时，颗粒尺寸对 η_T 值的影响情况。絮凝作用使颗粒密度减小，絮体的密度不会比水的密度大很多，一般介于 1.001 ~ 1.01g/cm^3 之间（详见第 6 章）。取 1.01g/cm^3 这一较为保守的值代入图 7.32 对接触区进行计算。图中所示结果表明，沉降颗粒与气泡的碰撞（η_s）并不是主要的机理。图 7.32 同样也表明，当絮体颗粒尺寸在 1μm 左右时，η_T 值具有一最小值。当颗粒尺寸小于 1μm 时，η_T 值主要受 Brownian 扩散作用（η_D）控制；当颗粒尺寸大于 1μm 时，η_T 值则主要受拦截作用（η_I）控制。

7.5.2.3.2　气泡尺寸的影响

一般地，在接触区通过气浮法达到的颗粒去除率与气泡尺寸呈反比，如公式（7.59）所示。细微的气泡有助于改善气浮效果，这就是溶气气浮比曝气气浮去除效率高的主要原因。气泡尺寸主要受喷嘴或回流水注入装置处产生的压力差的控制（表 7.2）。溶气气浮一个显著的特点就是形成具有尺寸在 10 ~ 100μm 范围内的细微气泡的白水。

Jun　Bing

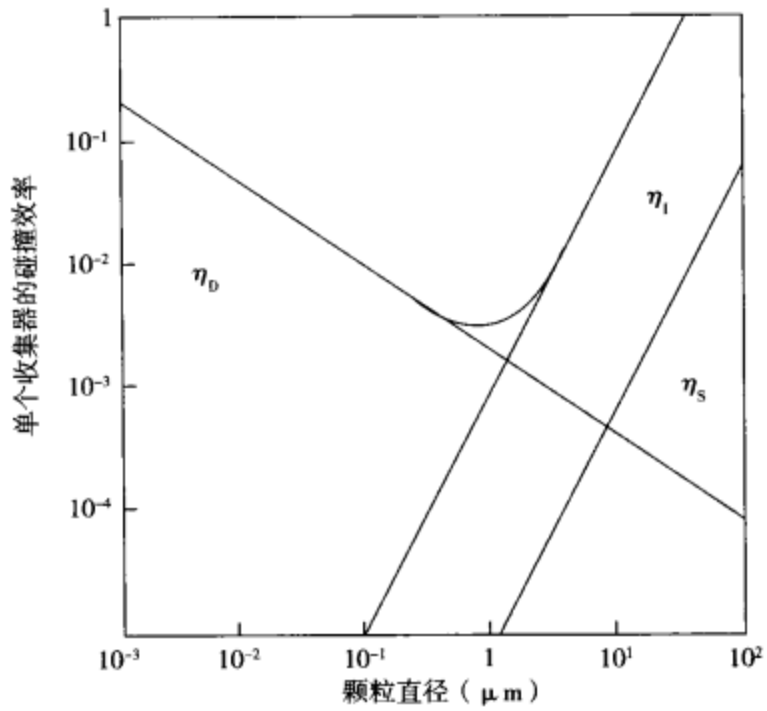


图 7.32　单个收集器碰撞效率相对于颗粒尺寸的变化趋势图
（其中颗粒密度为 1.01g/cm，气泡直径为 40μm，25℃，
η_D 布朗扩散，η_I 阻截作用，η_S 沉淀作用）
（源自：Edzwald，1995）

上升速率 v_b 取决于气泡尺寸和水温（表 7.2）。为使气泡和絮体颗粒达到充分的碰撞与接触，气泡必须在层流状态下逐渐上升。这就避免了絮体颗粒像在紊流区内一样被剪切而破碎，层流状态下气泡的最大直径为 130μm（Turner，1975）。对于气泡尺寸小于 130μm 的情况，在层流状态下，可以用斯托克斯理论来计算气泡的上升速度：

$$v_b = \frac{g(\rho_w - \rho_b)\ d_b^2}{18\mu} \tag{7.60}$$

式中　ρ_b——气泡密度。

单个气泡的上升速度与其尺寸的关系如图 7.33 所示。图 7.33 是根据公式（7.60）分别计算了 4℃和 20℃两种情况（应用了例 7.6 中所用到的黏度和密度值）所得的结果。

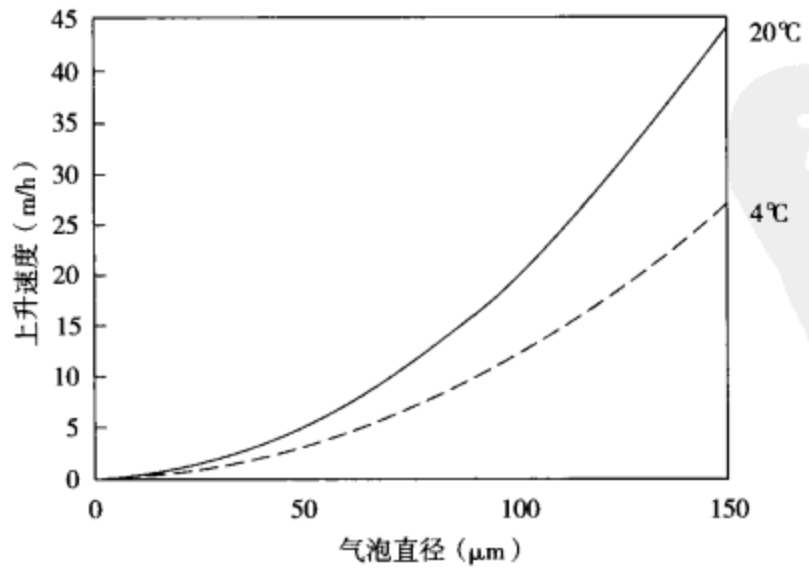


图 7.33　气泡尺寸和温度对气泡上升速度的影响

Jun　Bing

7.5.2.4　空气的溶解与释放

在溶气气浮中，当温度介于 0 ~ 35℃、压力介于 200 ~ 800kPa 时，空气主要是 O_2 和 N_2 的混合物，假设这一混合物满足亨利定律：

$$p = K_H C_{空气} \tag{7.61}$$

式中　p——空气压力（kPa）；

$C_{空气}$——水中溶解的空气浓度（mg/L）；

K_H——亨利定律常数（kPa/（mg · L^{-1}））。

在连续流的饱和系统中，水上空气的相态组成与空气中的成分不完全相同，原因是由于 O_2 在水中的溶解度远大于 N_2 的溶解度，为了使相同量的 O_2 和 N_2 离开饱和装置而进入压力水中，就如同压缩空气进入饱和装置一样。饱和装置里空气中的 N_2 含量必须要提高，形成富含 N_2 的混合气体。但这同时也降低了空气 9% 的溶解度。在评价连续流饱和操作系统工况时，假设一种富含 N_2 的气体可以达到 100% 的饱和程度，如图 7.34 中所示（由 Haarhoff 和 Rykaart 绘制，1995）（在相同的大气压下，所有溶解气体的相对压力图同图 7.34）。

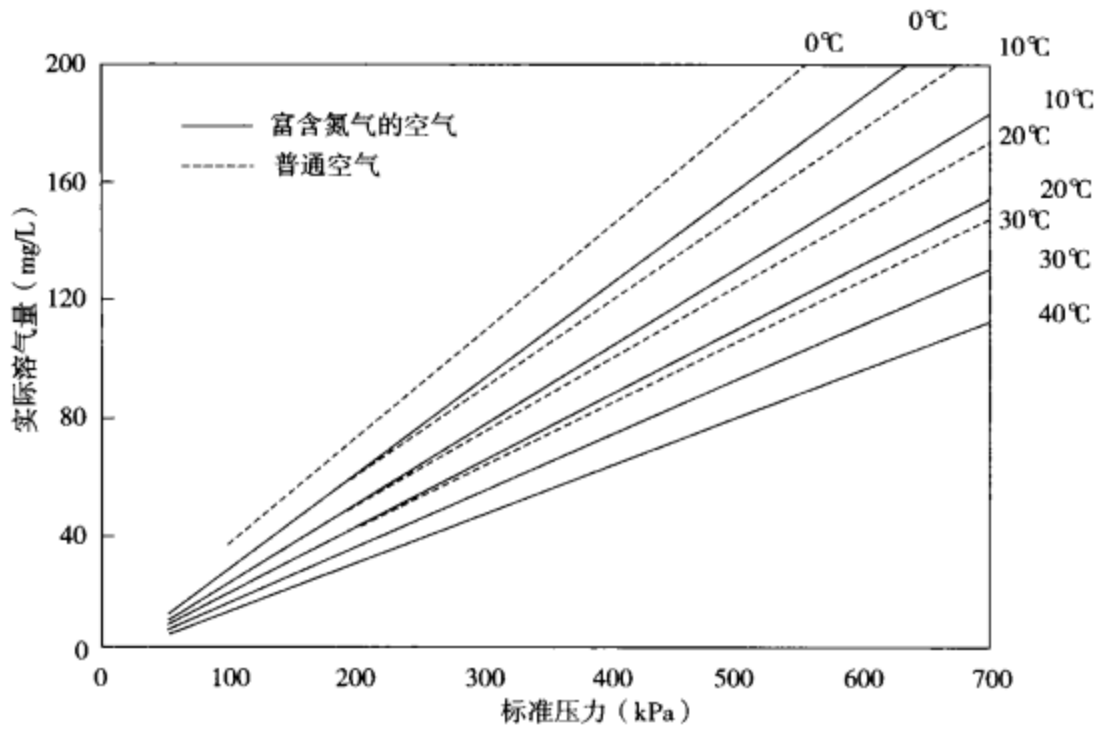


图 7.34　标准压力和温度对水中实际溶气量的影响
（分普通空气和富含氮气的空气两种）

虽然饱和装置的效率很高，但经减压释放而进入回流水的空气量还受饱和装置的压力以及喷嘴设计型式的影响（Steinbach and Haarboff，1997）。同时，去除率与回流水中溶解气体的浓度（由较高的饱和效率和压力决定）和喷嘴尺寸以及整体碰撞面积密切相关。

空气的释放量受饱和压力和回流水量的控制。对于某一特定水厂，其饱和压力变化不会很大，因此在实际操作中，控制释放空气量的最重要的因素为回流水量。

在水处理中产生的絮体颗粒，其密度与水的密度非常相似，为使絮体浮向水面，需要尺寸很小的气泡。气泡的尺寸越小，则所释放出的单位体积的空气产生的气泡越多。在水处理应用中非常典型的稀絮体悬浮液里，大量气泡的存在使气泡—絮体黏附的机会大为增加。气泡尺寸越小（且水温越低），则气泡上升的速度越慢（图 7.33）。因此，要使气泡浮向表面，则需要较大的气浮池（图 7.35）。实际上，在溶气气浮中产生的气泡尺寸一般介于 10 ~ 120μm 之间，平均尺寸约为 40μm（Rees，Rodman and Zabel，1979.6）。

Jun　Bing

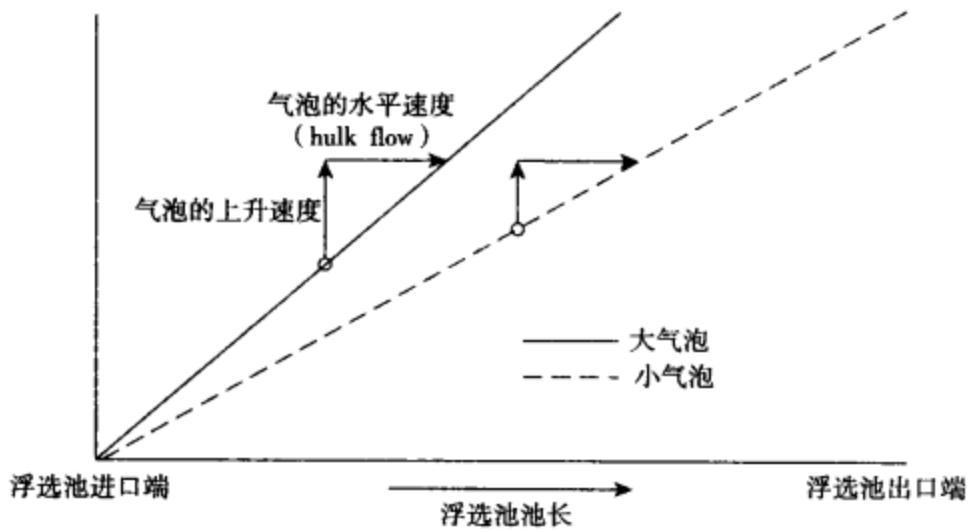


图 7.35　气泡尺寸对浮选池尺寸的影响

7.5.2.5　气泡体积浓度与数量浓度

释放出的空气质量浓度 C_b 可由以下公式得出：

$$C_b = \frac{(C_r - C_{fl})}{1+r} r \tag{7.62}$$

式中　C_r——回流水中空气质量浓度（mg/L）；

C_{fl}——反应池出水中溶解空气的质量浓度（mg/L）；

r——以分数形式表示的回流比。

C_r 是在饱和压力下根据亨利定律计算得出的（式（7.61））。公式（7.62）假设絮凝反应池出水中的空气已达饱和状态，接触区内空气主要是通过如公式（7.57）所示的气泡数量浓度 N_b 或如公式（7.58）、（7.59）以及表（7.2）中所示的气泡体积浓度（Φ_b）来表示。一旦得到了 C_b 值，则气泡体积浓度 Φ_b 和数量浓度 N_b 可以从下式计算得出：

$$\Phi_b = \frac{C_b}{\rho_{空气}} \tag{7.63}$$

$$N_b = \frac{6\Phi_b}{\pi d_b^3} \tag{7.64}$$

式中　$\rho_{空气}$——在饱和水蒸汽压下空气的密度（kg/m^3）；

π——圆周率（3.14）；

d_b——气泡平均直径（μm）。

7.5.2.6　分离区

絮体颗粒与气泡聚合体的上升速度可通过斯托克斯公式计算得出：

$$v_{pb} = \frac{g(\rho_w - \rho_{pb}) d_{pb}^2}{18\mu} \tag{7.65a}$$

式中　v_{pb}——絮体颗粒—气泡聚合体的上升速度（m/h）。

对于过渡流（$1 < Re < 50$），且认为呈球体形状的絮体颗粒与气泡的聚合体所受阻力系数为 0.8（Tambo and Watanabe，1979），则经修正后的斯托克斯上升速度为：

$$v_{pb} = \frac{16.7 g^{0.8} (\rho_w - \rho_{pb})^{0.8} d_{pb}^{1.4}}{\rho_w^{0.2} \mu^{0.6}} \tag{7.65b}$$

絮体颗粒—气泡聚合体的密度可通过下式计算，

$$\rho_{pb} = \left(\frac{\rho_p d_p^3 + N_{ab} \rho_b d_b^3}{d_p^3 + N_{ab} d_b^3} \right) \tag{7.66}$$

Jun　Bing

式中　ρ_{pb}——絮体颗粒—气泡聚合体的密度（kg/m^3）；

N_{ab}——黏附在絮体颗粒上的气泡的数量。

絮体颗粒—气泡聚集体的等效球体直径可以从下式得出：

$$d_{pb} = \left[d_p^3 + N_{ab} d_b^3 \right]^{1/3} \tag{7.67}$$

Schevs 和 Van Dijk（1992）、Liers 等人（1996）分别利用 Edzwald 的白水收集器模型，通过联合分离区的分离效率计算出整个溶气气浮池的效率。分离区的分离效率仅由上升速率大于或等于分离区水力负荷的聚集体所占的分数决定。上述两个研究组通过模型敏感性分析而得出如下结论：

（1）接触区内的水力停留时间至少为 90s；

（2）应确保接触区内的水流为活塞流状态；

（3）当絮凝效果良好（$\alpha_{pb} > 0.1$）且气泡的体积浓度（Φ_b）至少为 5000ppm 时［5L 空气/m^3 处理水（6g 空气/m^3）］，则接触区内的接触效率将会超过 95%。

Edzwald 等人于 1992 年在对最小气泡体积浓度和此参数在溶气气浮中的重要意义的研究中也得出了相类似的结论。

如公式（7.57）所示：伴随着 N_b 的增加，气浮的效果有所提高，主要是因为气泡和颗粒的碰撞机会大大增多。这一规律同样在公式（7.58）和公式（7.59）中得到了体现，即伴随着气泡体积浓度 Φ_b 的增加，气浮的效果有所改善，被黏附的气泡还具备另外一个作用，即可降低絮体颗粒的密度。被絮体黏附的气泡体积越大，几何体的密度越小，从而可以使聚合体的上浮速度得到提高。

上述公式对于下面的例题很有帮助。

例题 7.5　假设溶气气浮水厂的回流比为 10%，饱和压力为 483kPa（70lb/in^2）。经絮凝反应进入气浮池接触区的水中絮体颗粒浓度（N_p）为 5000 单位颗粒/mL，体积浓度 $\Phi_p = 5$ppm。计算 DAF 接触区中气体质量浓度 c_b、气泡体积浓度 Φ_b 和数量浓度 N_b，并且将絮体颗粒和气泡的浓度进行对比。计算过程中，水温取 20℃，此温度下空气密度 $\rho_{空气} = 1.19 kg/m^3$。假设经絮凝后的水中 O_2 充足，所以空气密度为 24mg/L。

解：（a）溶气气浮池中的空气质量

首先，通过饱和装置而溶解的空气是有限的。从图 7.34 中可知：回流水中的气体约为 125mg/L，压力为 584kPa（483kPa 标准压力加上大气压力 101kPa 得到）。其次根据空气质量平衡，在 DAF 池接触区中利用公式（7.62）可得，

$$C_b = \frac{(C_r - C_{fl})\ r}{1 + r} = \frac{(125 - 24)\ \times 0.10}{1.10} \text{mg/L} = 9.2\ \text{mg/L}$$

（b）气泡体积浓度

Φ_b 可根据公式（7.63）计算得来，

$$\Phi_b = \frac{C_b}{\rho_{空气}} = \frac{9.2 \text{mg/L}}{1.19 \text{kg/m}^3} = 7.7 \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right)\left(\frac{\text{m}^3}{\text{L}}\right) = 7.7 \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right)\left(\frac{\text{kg}}{10^6 \text{mg}}\right)\left(\frac{\text{m}^3}{\text{L}} \times \frac{10^3 \text{L}}{\text{m}^3}\right) = \frac{7700 \text{m}^3\ 空气}{10^6 \text{m}^3\ 水} = 7700\text{ppm}$$

（c）气泡数量浓度

气泡平均直径取 40μm（40×10^{-6}m）根据公式（7.64），

$$N_b = \frac{6\Phi_b}{\pi d_b^3} = \left[\frac{6 \times 7700 \times 10^{-6}}{\pi\ (40 \times 10^{-6})^3}\right] = 7.22 \times 10^{11} \frac{\text{气泡个数}}{\text{m}^3}\ \frac{\text{m}^3}{10^6 \text{mL}} = 7.22 \times 10^5 \left(\frac{\text{气泡个数}}{\text{mL}}\right)$$

（d）浓度比

$$\frac{N_b}{N_p} = \frac{7.72 \times 10^5\ (\text{气泡/mL})}{5000\ (\text{颗粒/mL})} \cong 150$$

$$\frac{\Phi_b}{\Phi_p} = \frac{7700\text{ppm}}{5\text{ppm}} \cong 1500$$

上述计算结果表明：气泡个数远多于絮体颗粒个数，以保证气泡有较多的机会与颗粒进行碰撞并黏

Jun　Bing

附。计算结果还表明：与颗粒体积相比，气泡体积远大于前者，从而可以减小絮体颗粒—气泡聚合体的密度而增加聚集体的上浮速度。此外，此计算过程假设饱和装置溶解空气的效率为100%，且在饱和装置与进入DAF池的注射管之间无空气损失。实际上，（a）部分中计算的实际空气总量，其溶解时效率介于70%～90%之间。然而，气泡的数量和体积将如例题中所示，其数值非常大。

一般情况下，在饮用水处理中，经絮凝后水中颗粒的数量浓度介于1000～10000个/mL。而在DAF系统中，当饱和装置压力为450～500kPa、回流比为6%～12%时，气泡的数量浓度为$1\times10^5\sim2\times10^5$个/mL。这就使气泡数量与颗粒数量的比值至少为10∶1，最高则可达200∶1.

同样地，絮凝后水中颗粒的体积浓度一般介于1～10ppm。气泡的体积浓度介于3500～8000ppm，这就使气泡体积与颗粒体积的比值至少为350∶1，最高则可达8000∶1。即使是高浊度水（悬浮固体浓度为100μm/L），在100mg/L明矾的混凝作用下，其颗粒体积浓度不会大于100ppm，故气泡体积与颗粒体积之比至少为35∶1。

例题7.6　计算（a）直径为10μm、密度为1100kg/m^{3}的絮体颗粒分别在夏季（水温为20℃）和冬季（水温为4℃）时的沉速；

（b）在上述两种温度下，同样的絮体颗粒在黏附1个40μm气泡后的上浮速度。

解：（a）絮体沉速　为解决本题目，需得知两种温度下水的密度和绝对黏度。

温度（℃）	密度（kg/ m^3）	绝对黏度（N·s/ m^2）
4	999.97	1.6527×10^{-3}
20	998.20	1.0019×10^{-3}

（1）20℃时：根据公式（7.8），即用于沉淀颗粒的Stokes公式，得

$$v_p=\frac{g(\rho_p-\rho_w)d_p^2}{18\mu}=\frac{9.8(1100-998.2)(10\times10^{-6})^2}{18\times1.0019\times0.001}\times\frac{m}{s}\times\frac{3600s}{h}$$

$$=0.02m/h$$

（2）4℃时：$v_p=0.012$ m/h

（b）10μm絮体颗粒黏附40μm的气泡后的上浮速度：

为求解此问题，需知道水的密度和黏度系数（上表已提供）以及空气密度。4℃和20℃时的空气密度（饱和蒸汽压状态下）分别为1.27kg/m^{3}和1.19 kg/m^3。

（1）20℃时

为计算上浮速度，首先须利用公式（7.66）和（7.67）计算絮体颗粒—气泡聚集体的密度和等效直径，

$$\rho_{pb}=\left(\frac{\rho_p d_p^3+N_{ab}\rho_b d_b^3}{d_p^3+N_{ab}d_b^3}\right)=\left[\frac{1100(10)^3+1(1.19)(40)^3}{10^3+40^3}\right]\left(\frac{kg}{m^3}\right)$$

$$=18.1kg/m^3$$

$$d_{pb}=(d_p^3+N_{ab}d_b^3)^{1/3}=[10^3+1(40)^3]^{1/3}\mu m=40.2\mu m$$

注意到絮体颗粒—气泡聚合体的等效直径并不比气泡直径大很多，这是由于$d_b\gg d_p$的缘故。根据公式（7.65a）可以得出絮体颗粒—气泡聚合体的上浮速度为

$$v_{pb}=\frac{g(\rho_w-\rho_{pb})d_{pb}^2}{18\mu}=\frac{9.8(998.2-18.1\times18.1)(40.2\times10^{-6})^2}{18\times1.0019\times10^{-3}}\frac{m}{s}\frac{3600s}{h}=3.1m/h$$

（2）4℃时

$\rho_{pb}=18.2kg/m^3$；

$d_{pb}=40.2\mu m$；

$v_{pb}=1.9m/h$。

Jun　Bing

由此可知上浮速度远大于颗粒的下沉速度，同时上述计算结果也清楚地表明为什么溶气气浮池设计的水力负荷要高于平流式沉淀池的水力负荷。

7.6　气浮池的设计与运行状况

7.6.1　气浮池类型

7.6.1.1　圆形池

圆形池主要应用于规模较小的污水厂中，用来处理污水或用于无需混凝工艺的污泥浓缩（图 7.36）。

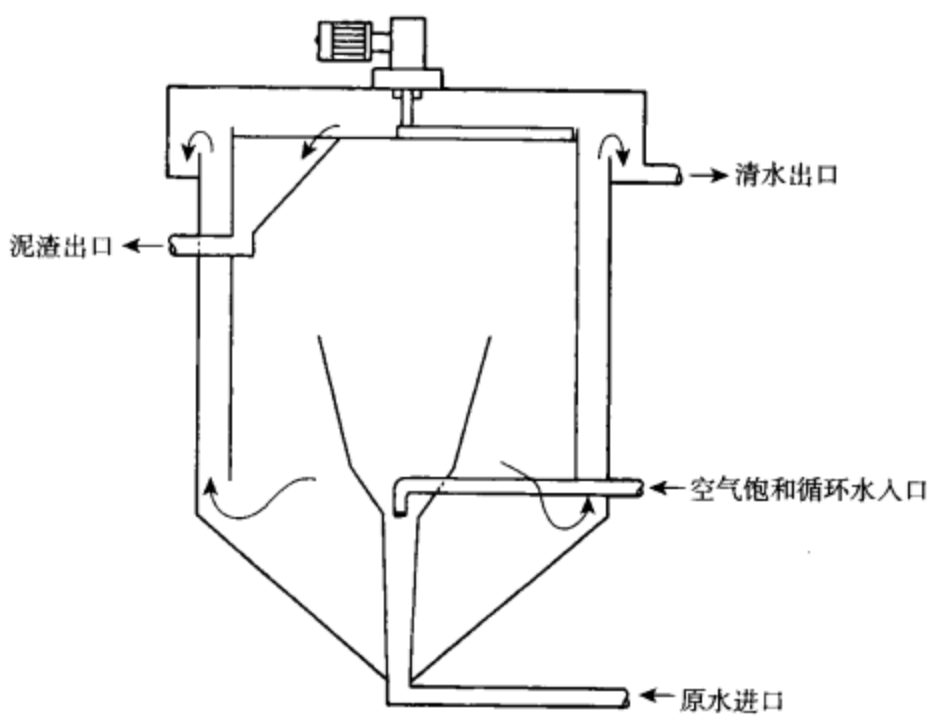


图 7.36　圆形浮选池简图

在饮用水处理中，气浮之前须设有预絮凝处理工艺，用来将水中的杂质进行絮凝，形成可以通过气浮而去除的聚集体。对于圆形池，絮体从絮凝池进入气浮池的过程中不会产生破碎的问题。在规模较大的水厂中，经絮凝处理后的水必须集中进入气浮池底部的中心配水区域，以达到配水均匀。鉴于此，许多应用气浮工艺的大型水厂均采用了矩形气浮池。但也有部分小型和大型水厂在圆形池中将絮凝工艺和气浮工艺结合在一起。

7.6.1.2　矩形池

该池具有如下优点：（1）规模较大，（2）设计简单，（3）絮凝处理后的配水均匀性好，（4）浮渣易去除，（5）所占面积相对较小。设计气浮池时，深度一般为 1.5m（5ft）。根据待处理水的类型，溢流速率介于 8 ~ 12m/h 之间［26 ~ 40ft/h(3 ~ 5g/（min · ft^2）］。池子在进口处设有倾斜的挡板（与水平方向成 60 度角）用来引导絮体颗粒—气泡聚集体向表面运动，同时还能起到减缓进水速度的作用，以保证浮渣层对表面水所形成的扰动最小（图 7.30）。设计挡板顶部与水表面之间的间隙时应保证水在过流时的水平流速和斜板部分顶部的流速大小相近。然而，如上所述的一些设计尺寸与特点会随着研究工具与流体计算模型的不断发展而受到挑战，进而有所突破与改进（Fawcett，1997；O'Nell，1997）。

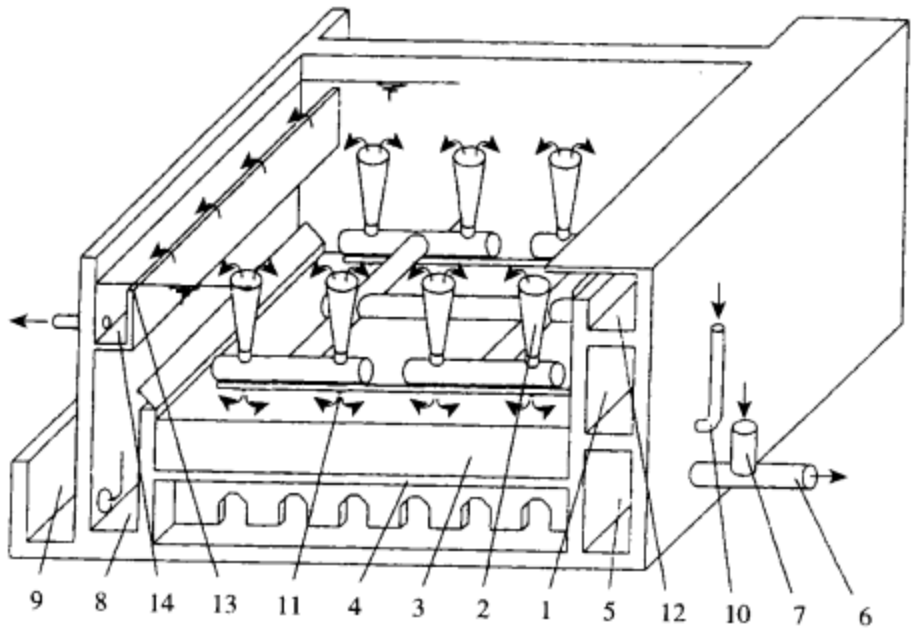
池子的最大尺寸由水力条件和污泥去除系统的设计情况来决定。面积超过 80m^2（860ft^2）的池子已有运行实例。气浮池中的停留时间通常介于 5 ~ 15min 之间，主要由表面负荷率和池深决定（Zabel，1985）。气浮池必须有顶棚，因为刮风、下雨都会打破浮渣，另外如果浮渣结冰也会带来很多问题。经处理后的水适合用全宽式堰板收集，全宽式堰板可以保证配水的均匀性，并可降低由于水厂水量变化而

Jun　Bing

产生的水深的变化幅度。

7.6.1.3　逆流式气浮

溶气气浮池的设计与平流式沉淀池的设计有些相似。经絮凝处理后的水从池子的一端进入，并和已溶解的空气相混合，接下来在水平方向上进行分离。对溶气气浮这一概念进行重新评价后可知，由于气浮主要发生在竖直方向，因此流经气浮池的水流也应沿竖直方向，这就促成了 COCODAF 设计的产生。有时该溶气气浮设计还与过滤相结合（图 7.37）（上述两种应用均为泰晤士水务集团的专利，授权 Paterson Candy）。这些工艺通过计算流体分析力学解决了一些水力问题之后才得以发展（Eades et al.，1997）。普通的溶气气浮设计和平流式沉淀池有许多相似之处，相比之下，COCO 溶气气浮则与上向流絮体絮体层澄清池有诸多类似。在 COCO 溶气气浮工艺中，经絮凝处理后的水从高于回流水入口的位置进入气浮池，均匀地通过池子中的全部面积，从而使水流向下运动，经过上浮的气泡层，与气泡碰撞黏附，流至出水口或流至 COCO 溶气气浮过滤的滤床。



1—进水槽；
2—锥形配水器；
3—滤料；
4—滤层；
5—出水槽和气冲槽；
6—出水管；
7—冲洗管；
8—冲洗间；
9—冲洗渠；
10—空气进口；
11—布气喷嘴；
12—冲洗渠；
13—排泥堰；
14—排泥渠。

图 7.37　COCO 溶气浮选单元的典型配置图

（源自：Courtesy of Thames Water and Paterson Candy Ltd，Isleworth，UK）

7.6.1.4　气浮与过滤的联合应用

气浮与过滤的联合应用首先出现在瑞典（图 7.38）（Zabel and Melbourne 1980），但关于此工艺的经验报道是出现在其他国家（Krofa and Wang 1984；Van Vuuren，de Wet and Cillie 1984）。重力砂滤池或无烟煤—砂快滤池可以设置在气浮池的底部与气浮池联合运作。这一构思的一个最大优点是体积紧凑，可以减少占地面积，但气浮处理的速度却受到滤速的限制，也可以通过改进溶气气浮设备而保留滤池，使滤池具有适合的尺寸。

相比于单独气浮池单元 1.5m（5ft）的池深，气浮—过滤联合池的池深要深一些，约为 2.5m（8.3ft），以便容纳滤池和暗渠。另外，为便于对滤池进行清洗，水厂的原水和混凝剂的投加须定期停止，反冲洗的方法为常规的气水联合反冲洗。此系统的紧凑性使其特别适合于占地面积小的水厂。据报道，经该系统处理后的水质与标准的气浮工艺加单独的重力过滤处理后的水质基本相当（Zabel and Melbourne 1980）。

Jun　Bing

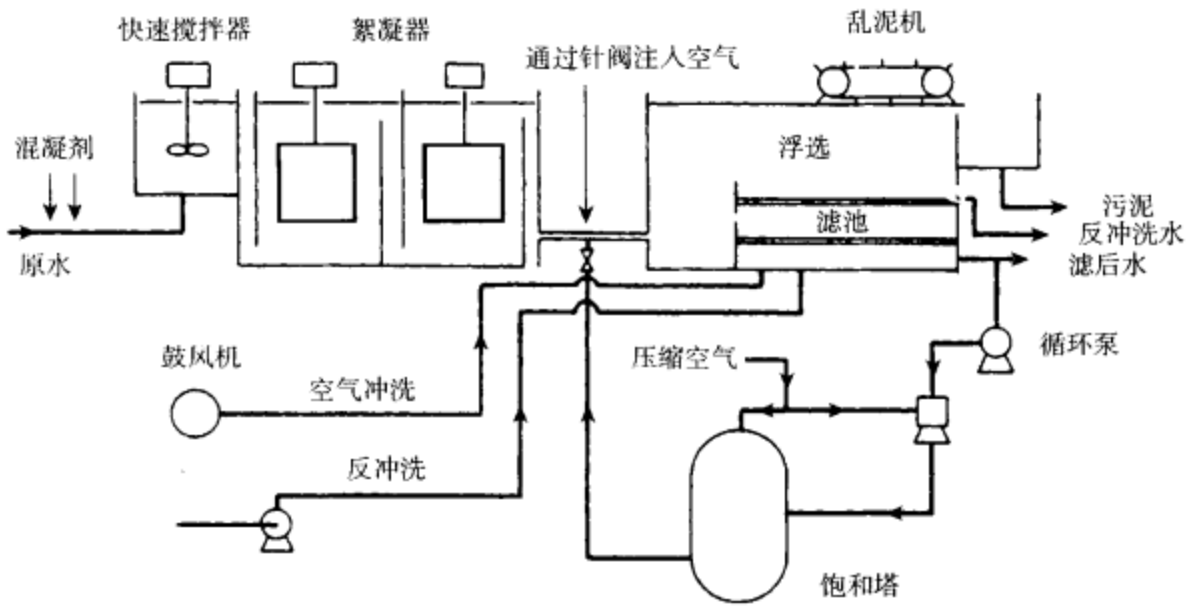


图 7.38　浮选—过滤联用水厂工艺简图

7.6.2　空气饱和系统

在饱和压力下用泵将水回流所需的电费大概占气浮工艺总能耗的 50%。因此要降低运行费用，对回流系统进行优化设计是至关重要的。在回流水压下，将空气溶解于水中有很多方法，主要包括：在压力容器或饱和装置里将空气喷射到水中，使水流经填料床；将水喷射到无填料的饱和装置中，利用引射器将空气溶于水中；将空气注入回流泵吸水管（图 7.39）（Zabel and Melbourne 1980）。

与单独的供应压缩空气相比，将空气注入回流泵的吸水管或在进入饱和容器之前利用引射器溶解空气的方法均会导致泵的运行费用提高。将空气引射进入回流泵吸水管的方法可以达到 60% ~80% 的饱和程度，如果在饱和容器中利用涡轮式混合器则可提高至 90% 的饱和程度（Bratby and Marais 1977）。

试验表明：密闭的饱和系统可使运转费用与所达到的饱和水平值的比值最小（Vrablik，1959；Rees，Rodman and Zabel，1980）。但此系统也有一个缺点，即由于微生物的生长或其他沉淀物的存在而可能引起堵塞。在某些处理饮用水的水厂中就曾遇到由于铁盐沉淀而导致堵塞等问题的发生。

为使上述的密闭饱和装置设计趋于完善，人们已进行了大量的调查和研究工作（Rees，Rodman and Zabel，1980）。研究表明，饱和装置可以在水力负荷为 300 ~2000$m^3/(m^2 \cdot d^{-1})$（36 ~274ft/h（5 ~30gal/（$min \cdot ft^2$））的范围内运行而保证饱和效率没有减少。0.8m 深的填料层，其中包括 25mm 厚的环状聚丙烯，完全可达到 100% 的饱和程度（图 7.40）（Rees，Rodman and Zabel，1980），然而，实际上此填料层厚度远大于其他文献资料所报道的 0.3m 厚（Bratby and Marais，1977）。

在运行费用方面，要向气浮池提供相同数量的空气，无填料的饱和装置必须在 200kPa（30psi）的压力下运转，而密闭的饱和装置则不需要如此高的压力（Zabel and Hyde，1977）。在较高压力下溶气和达到饱和状态的水具有侵蚀性，如果用铸铁来制造饱和容器，则必须配备抵抗侵蚀的衬套。因此饱和容器和气浮池之间的连接管道应该用塑料管。

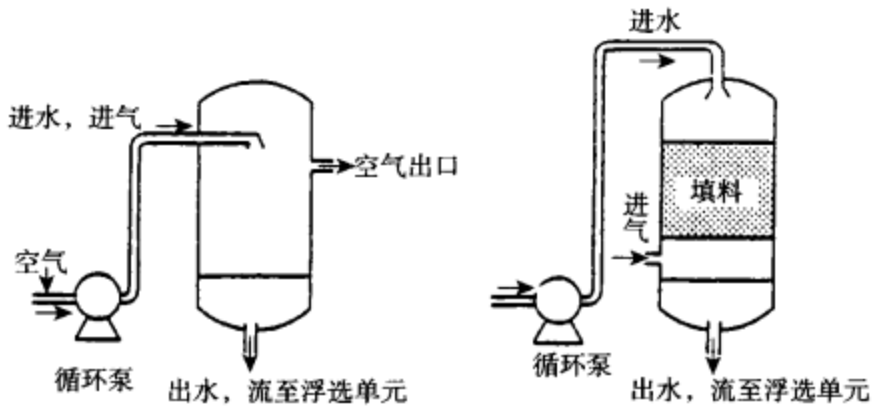
7.6.3　影响溶气气浮效率的因素

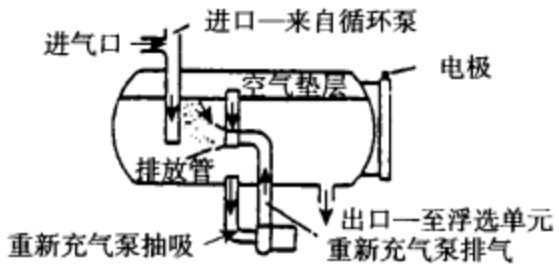
7.6.3.1　混凝

在气浮池的接触区内，气泡和固体颗粒发生碰撞，为使气泡和颗粒达到理想的黏附状态，需要预先进行充分的混凝处理。在气浮中所用的化学混凝剂具有两个作用：（1）通过降低表面电荷产生絮体颗粒；（2）生成憎水性的絮体颗粒。混凝对气浮的影响如同对沉淀和直接过滤的影响。选用哪种处理方法并不取决于气浮本身，而取决于运行费用、当地的实际情况和原水水质 | 尤其是碱度、有机物含量

Jun　Bing

[DOC、天然有机物质（NOM）、色度] 和温度] 等。





附有重新充气泵和排放管的排泄装置

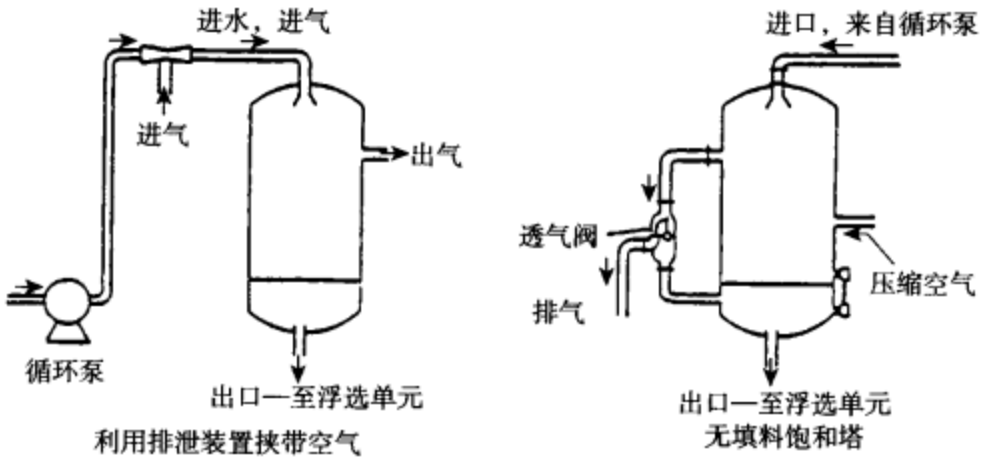


图 7.39　不同空气饱和系统

（源自：T. F. Zabel 和 J. D. Melbourne. “浮选” W. M. Lewis 等人。《水处理的发展》第一期，Elsevier，英国，1980）

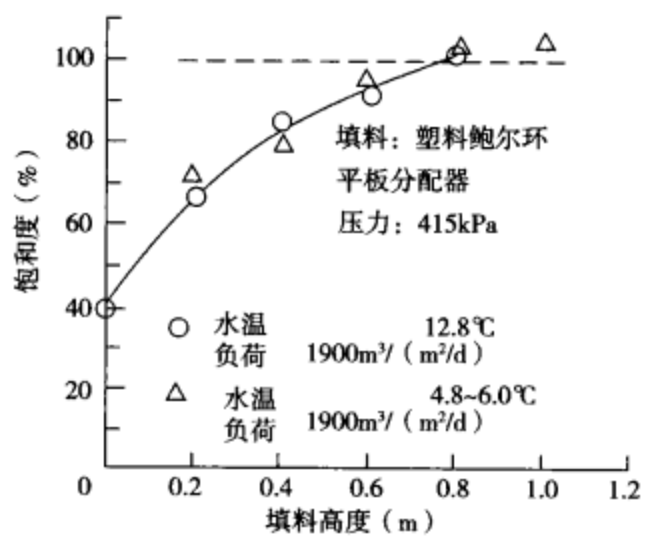


图 7.40　填料高度对溶气的影响

（源自：Rees，Rodman and Zabel，1980）

Jun　Bing

图 7.41 表明了混凝剂的投加量对于絮体颗粒的电荷、DOC 和浊度的去除率的影响。絮体颗粒的电荷可以衡量颗粒的电泳运动特性（EPM）。上图还清楚地表明混凝剂投加量不足与负电荷密切相关，如果投加量不足，则会使气浮前后的浊度无太大的变化。经气浮处理后出水的最低浊度与颗粒电荷为零以及良好的有机物去除效果相关。实际上，对颗粒电荷和憎水性能的测量对于确定最佳混凝效果没有很大的必要性。可以通过标准的沉淀或气浮烧杯试验装置来确定混凝剂最佳投药量和最佳 pH 值（详见第 6 章）。

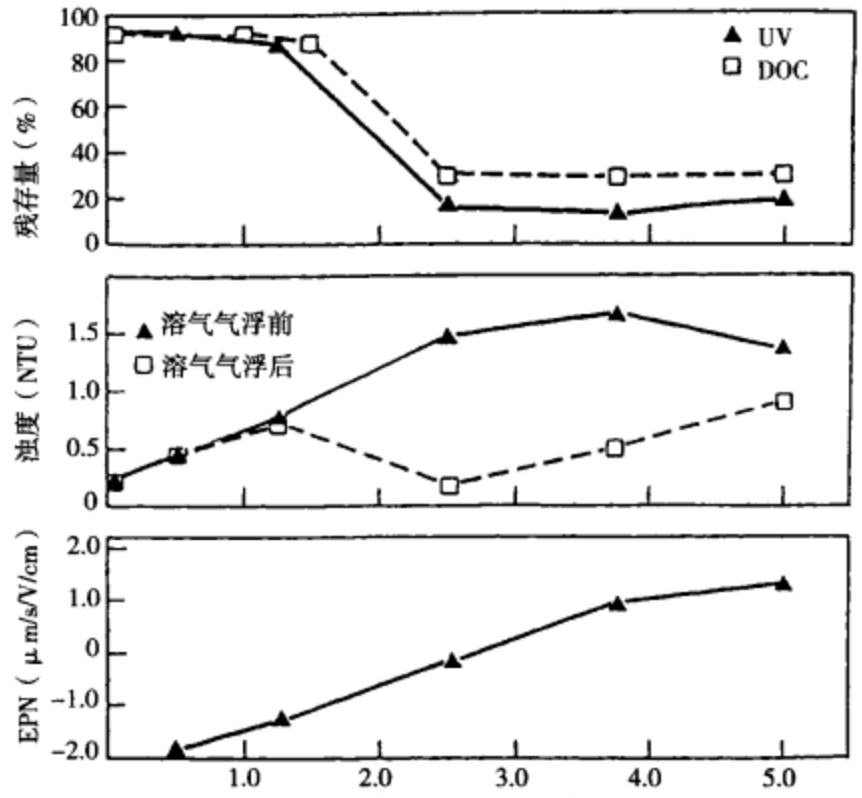


图 7.41　pH = 5.5 时聚合氯化铝投加量对浮选性能的影响

（源自：Edzwald and Malley，1990）

在气浮和沉淀过程中，通过混凝剂使得颗粒脱稳是相同的，而且最佳混凝剂的投加量也大体一致。一个特例是在处理水质较好的原水时，气浮所需投加混凝剂的量较沉淀工艺少得多，原因是沉淀之前需投加大量混凝剂，方能达到有效的絮凝，使絮体颗粒通过卷扫作用去除。

气浮与沉淀另外一个很重要的不同之处在于：气浮通常不需要投加高分子聚合电解质絮凝剂。对于气浮工艺以及沉淀工艺而言，最难处理的一种水是低碱度、低浊度和低 DOC 的原水，特别是利用明矾作为混凝剂且水温很低的情况下。如果用明矾作混凝剂，pH 值的控制必须考虑水温对铝盐的溶解及最佳混凝效果的影响。

要使处理后的水质达到最佳，混凝剂必须完全、快速地和原水相混合。相比之下，在线混合（in-line mixing）要优于快速搅拌器混合。如果同时需要投加混凝剂和调整 pH 值的化学药品，则在投加第二种化学药品以前，第一种化学药品必须和原水已完全混合，这一点在处理硬度低而 DOC 含量高的水时尤为重要。药剂的投加顺序对于较为紧急的情况发生时如：流量大，水温低，或原水水质差等，则显得很重要。

7.6.3.2　絮凝

在经过气浮将杂质成功去除之前，需要利用絮凝将小颗粒结合成絮体。絮凝时间、搅拌程度以及搅拌方式等均影响气浮的进行。气浮工艺之前的絮凝与沉淀工艺之前的絮凝具有不同的目的：沉淀要求絮凝形成较大的絮体颗粒，一般为 100μm 甚至更大；而在气浮工艺中，形成较小的絮体颗粒才会使气浮

Jun　Bing

去除的效率较高（Edzwald et al.，1992；Valade et al.，1996）。

7.6.3.3　絮凝时间

絮凝器通常由一个池子组成，池子通过挡板分成连续的等尺寸的两部分。每一部分设有缓慢转动的桨板或螺旋桨单元。也可以增加分割单元，但是这种方法一般不太经济。所需的絮凝时间根据待处理的原水水质、所选的混凝剂以及水温的不同而改变。对于浊度和温度较高的原水，絮凝时间低于10min即可。然而处理硬度低、色度高、水温接近于0℃的水且用的是$Al_2(SO_4)_3$混凝剂时，絮凝时间则需要20min甚至更长。从设计的角度来看，如果冬季水量足够小而允许较长的絮凝时间，则絮凝时间应设计成10min。

如图7.32和表7.2所示：絮凝时间的增加，可以产生较大尺寸的絮体颗粒，从而可提高气浮效率。然而，絮体尺寸只需达到数十微米即可。Valade等人于1996年指出在絮凝时间较短的情况下，同样可以达到良好的过滤效果（详见表7.3）。

比较絮凝时间分别为5min和20min时对气浮以及滤后水浊度和颗粒数量的影响　　**表7.3**

	絮凝时间			
	5min		20min	
	浊度（NTU）	颗粒个数/mL（2～200μm）	浊度（NTU）	颗粒个数/mL（2～200μm）
原水	1.0	2040	0.9	4010
絮凝后	6.7	18480	6.9	14010
溶气气浮后	1.0	1620	0.8	1530
过滤后	0.01	6	0.04	12

备注：5min：$Fe_2(SO_4)_3$　Fe含量5.7mg/L，水温2.1℃，回流比6%；

20min：$Fe_2(SO_4)_3$　Fe含量5.1mg/L，水温5.8℃，回流比9%。

公共条件：三级絮凝$G=70s^{-1}$；溶气气浮负荷8m/h（3.3gal/(m·ft²)）；双层滤料滤池负荷：10m/h（4.1gal/(min·ft²)）

出处：源于Valade等人的著作1996

7.6.3.4　搅拌强度

除了絮凝时间之外，搅拌强度对于气浮的效率同样是一个很重要的因素。通常在每个絮凝区内设有4个叶片的搅拌桨，伴随着桨的缓慢转动进行搅拌，有时也可利用其他型号的搅拌桨。为避免由于过大的剪切而阻止絮体生长这一问题发生，桨板的边缘线速度不得超过0.5m/s（1.6ft/s）。最近，搅拌桨在气浮（Franklin，1997）和过滤过程中（Valade et al.，1996）得到了应用且取得了很明显的效果。

搅拌的强度可以用平均速度梯度G表示（详见第6章）。试验表明气浮过程中最佳的平均速度梯度约为$70s^{-1}$，而与所处理的地表水的种类无关（Rees，Radmen and zabel 1979a）。相比之下，平流式沉淀池中最佳的G值则介于$10\sim50s^{-1}$。在气浮流程中，无论是采用闸门式还是螺旋桨式搅拌器进行絮凝，当G值介于$30\sim70s^{-1}$时，均对气浮影响程度很小（Valade et al.，1996）。然而在絮凝池中为防止絮体沉淀或产生短流，必须有一个最低搅拌强度的限制。这一点对于生成相对较小且密实的絮体也很重要，从而可避免当空气溶解时造成絮体的破裂。

要取得较好的气浮效果，通常认为Gt值须介于40000～60000之间。然而，短时间的絮凝表明，Gt值小于20000时同样可取得较高的气浮效率（Valade et al.，1996）。

7.6.3.5　水力絮凝

除了机械絮凝之外，另一种絮凝方式是水力絮凝。水力絮凝所需的能量来源于水流流经絮凝反应器（如设有挡板的絮凝池）时所产生的能量消耗。试验表明：相比于机械絮凝（$G=70s^{-1}$），水力絮凝的前半段时间需要一个较高的G值（$G=150s^{-1}$）（图7.42）（Rodman 1982）。所需G值的不同可能是因

Jun　Bing

为在水力絮凝过程中速度分布更为均匀，从而避免水流剪力过大造成絮体破碎。然而从上述结论可知，气浮法中最佳 *Gt* 值的取值与机械絮凝和水力絮凝无关。

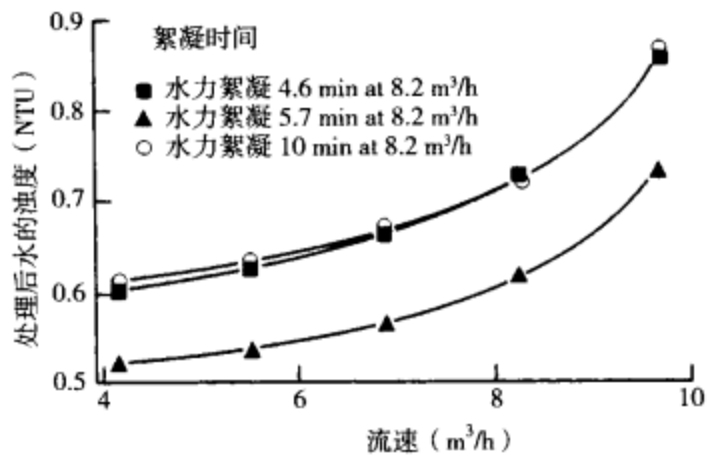


图 7.42　水力絮凝和机械絮凝对浮选影响的比较

（源自：Rodman D. J，1982 Investigation into Hydraulic Flocculation with Special Emphasis on Algal Removal. Master's thesis. Water Research Centre，Stevenage，UK）

7.6.3.6　气浮所需空气量

向气浮池提供的空气量随饱和装置压力或回流水量的改变而改变。如果用一个固定的孔口来控制回流水的注入，当回流比增加幅度很小时，饱和装置的压力便会有较明显的增加。因此，要向水中分散相同量的空气，不同的喷嘴尺寸需要不同的流量和压力与其相匹配。

通过使用不同的喷嘴尺寸和不同的饱和装置压力来改变回流比的试验表明：经处理后的水质仅与所提供的总空气量有关，而与压力和回流比无关（图 7.43）（Rees，Radmen and Zabel 1979a）。Bratby 和 Marais 于 1975 年也做过相同的工作。

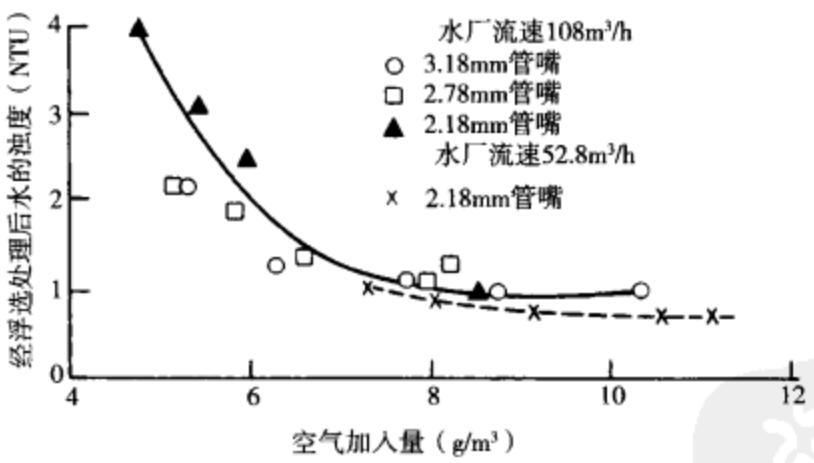


图 7.43　空气加入量和管嘴尺寸对浮选水质的影响

（源自：A. Rees，D. J. Rodman 和 T. F. Zabel，《利用浮选进行水处理》5，TR114。水处理中心，Medmenham，英国，1979）

在处理地表水时所需的空气量仅与要处理的总水量有关，一般情况下与水中悬浮固体含量无关。只有当悬浮固体含量很高时（ >1000mg/L）才呈现出一种特定的关系。当原水中悬浮固体浓度为 20 mg/L 时，处理地表水所需的气固比仅为 15 ~ 30mL 空气/g 固体（Moddock，1997）。在处理低浊度地表水时，如此高的气固比可以保证絮体颗粒与气泡之间发生足够多的碰撞，以便于在分离之前形成良好的黏附。

利用填料饱和装置，工作压力介于 350 ~ 420 kPa 之间（50 ~ 60psi），回流比介于 7% ~ 8% 之间，气水比为 8 ~ 10g 空气/m^3 水，上述的运行参数对应于最佳运行工况（Rees，Radmen and zabel 1979a）。

从本质上讲，气泡的体积浓度远比质量浓度重要得多。事实表明较大的体积浓度可以导致颗粒与气

Jun　Bing

泡的碰撞速率加快，并可以生成密度远小于水的固体颗粒—气泡聚合体（详见例7.5和例7.6）。

7.6.3.7　空气释放装置

可以利用的压力释放装置有各种不同类型，包括专用喷嘴，针阀以及简单的闸阀等等。为达到较好的空气释放效果，压力需要迅速减小且装置中应发生剧烈的紊动。为防止絮体破碎，回流水在流经减压装置时，流速应足够地慢。当水流以很快的速度经过减压装置时，可能会发生腐蚀现象与气蚀现象，因此减压装置须用不锈钢材料制造。在规模较大的水厂中设有很多的减压装置，通常各装置之间的间距约为0.3m（1ft），以利于絮凝处理后的水和气泡之间进行有效的搅拌和配水。含有大量气泡的回流水与絮凝后的水进行充分的混合对于气泡和絮体颗粒之间的接触同样很有必要。

在回流水注射点处进行减压处理对于减少气泡之间的结合以及注射之前空气的释放均十分重要，否则会造成气浮过程中有效气泡的浪费。

有一种空气释放喷嘴已研制成功并取得了专利（Brit Pat 1976），它包括两块孔板和罩盖部分：孔板用来减少压力并产生紊动，罩盖部分用于在回流水和絮凝水混合之前降低回流水的流速。第一块孔板的尺寸较小，主要用于控制进入气浮池的回流水量，由喷嘴产生的气泡中有超过95%的尺寸是介于10～120μm之间，平均尺寸约为40μm。将专利喷嘴和针阀进行比较可知：喷嘴产生的气泡尺寸要小一些，但上述两种装置均可达到相同的气浮处理效果（Rees，Radmen and Zabel 1979a）。

由于气泡的数量和尺寸是两个非常重要的因素，所以人们对喷嘴设计的理解和改进倾入了大量的努力（Van Craenenbroeck et al. 1993；Van Puffelen et al. 1995；Heinanan et al.，1995；Rykoart and Haarhaff，1995；Offringa，1995；Franklin，1997）。这些研究表明孔口直径、冲击距离（impingement distance）和其他的参数对于生成大量在最佳平均尺寸及理想尺寸范围内的气泡十分重要。Franklin发现可通过改变喷嘴设计和气泡尺寸来提高气浮效率。但Van Craenenbroeck等人发现上述措施对提高气浮效果毫无帮助。一般情况下，气泡的尺寸和数量主要是能量中被有效利用部分在起控制作用，有效利用的能量是指总能量中减去由于紊动和摩擦所消耗的能量而得到的部分。喷嘴的背压越高，则气泡的尺寸越小（Jackson，1994；Rykoart and Haarhoff，1995）。同样，当水中有一定数量的杂质，特别是在表面活性剂存在的情况下，成核颗粒会有很大的增加（Jackson，1994）。

7.6.3.8　浮渣的去除

在气浮池表面聚积的污泥称为浮渣，可以利用溢流法或机械刮除法间歇排除，也可连续排除。溢流法包括两种方式：（1）将气浮池中水位抬高至足够的高度，使其接近处理水的出水口；（2）降低出水堰，使浮渣和水流入浮渣收集槽。溢流法具有设备投资省、对处理后水质影响小的优点，但耗水量很大（接近水厂产水量的2%）且形成的浮渣固体浓度很低（低于0.2%）。因此，利用溢流去除浮渣的方式使气浮法所产生的泥渣固体浓度高这一优势得不到体现。

最常用的机械去除浮渣装置有以下两种：（1）带有橡胶或刷子刮刀的部分式或全长式刮渣机，在气浮池表面上移动，将浮渣推入收集渠；（2）有许多橡胶刮刀组成的浮渣边缘刮渣机（beach scrapers），此装置在浮渣层上转动从而去除浮渣。

当浮渣从浮渣边缘去除时，气浮池表面剩余的浮渣将向浮渣边缘流动。尤其是在连续运转时，浮渣滩刮渣机具有在浮渣去除过程中减少浮渣破碎的优点，其原因是浮渣受到的扰动最小。相比于部分式或全长式刮渣机，浮渣滩刮渣机还有制造简单的特点。当然浮渣滩刮渣机也存在不足：由于浓度大的泥渣难以流向浮渣边缘，故去除的泥渣浓度相对较低（1%～3%）。如果利用部分式或全长式刮渣机，则选择合理的泥渣去除频率和装置移动速度，对于消除由于浮渣破碎而引起的水质恶化现象极为重要。

7.6.3.9　气固比对气浮的影响

在水处理中，最主要的目标是生产优质水，浮渣的浓缩在其次。一般情况下，浮渣浓度越大，就意味着浮渣在池子表面聚积的时间越长，浮渣去除过程中使水质恶化的现象越严重。由于加入该系统的空气量的变化而导致气固比的变化，对于最终浮渣的浓度没有任何影响。

Jun　Bing

7.6.3.10　原水对气浮特性的影响

处理不同水质的原水，气浮特性变化较大。因此对于所要处理的原水必须选择与其最适合的气浮去除系统。例如：经验表明在处理低碱度、高色度的原水时，浮渣在聚集仅仅 30min 之后便开始破裂。因此，最适合处理此种水质原水的装置是全长式刮渣机，其去除浮渣的频率和桨板的间距均以浮渣在气浮池表面停留时间不超过 30min 为限进行调整。根据待处理水的水质和漂浮固体的浓度，此种装置的最佳刮削速度为 30m/h（0.028ft/s），所产生的泥渣的固体浓度为 1%。

相反，处理高浊度河水或含藻量较高的水库（或湖泊）水而生成的浮渣相当稳定，泥渣积累时间即使超过 24h，浮渣也不会破碎，处理后的水质也不致于恶化。部分式或全长式刮渣机和浮渣滩刮渣机均已得到了成功的应用。假如浮渣聚集时间不允许过长，在水质降低很小的情况下，浮渣固体浓度可超过 3%，这些污泥适合用压滤法处理，在没有投加聚合电解质的情况下，所产生的泥饼浓度可达 16% ~23%。

浮渣的稳定性与所选用的混凝剂种类无关，与混凝剂的最佳投药量以及 pH 有关。采用 $Al_2(SO_4)_3$ 处理低温水时，人们发现投加助凝剂可以提高浮渣的稳定性，助凝剂还可以提高絮体的强度，减少浮渣的破碎，增加过滤周期。

根据处理后的水质与悬浮固体浓度所确定的最佳工况，浮渣滩刮渣机应该连续运转，气浮池内水面标高应调整至接近于浮渣的下边缘，并且池内表面应保证厚度约 10mm（0.4in）、浓度较小的连续浮渣层，由此而产生的浮渣浓度与原水水质有关，一般介于 1% ~3% 之间，且对处理后水质影响最小。

浮渣去除设备投资很大，占整个水厂投资的 10% ~20%，因此根据水厂实际情况选择一套最合适，投资最省的设备是至关重要的。

7.6.3.11　溶气气浮水厂的运行情况

过去 20 年内，在试验性水厂和生产性水厂中已进行了大量有关通过溶气气浮工艺处理各种类型原水的研究（Rees，Radmen and Zabel 1979b；Zabel and Melbourne，1980；Wilkinson，Bolas and Adkins，1981；Krofta and Wang 1984，1985；Drajo，1984；Edzwlld et al.，1995；Ives Bernhardnt，1995；Valade et al.，1996；CIWEM，1997）。经处理的各种类型的原水包括：带色（低碱度）原水，矿化（高碱度）原水，含藻原水和低浊度、低色度原水。

7.6.3.12　矿化（高碱度）的低洼地河水的处理

在最佳的运行工况下（Rees，Radmen and Zabel 1979a），设计流速为 12m/h（39.6ft/h）时，气浮工艺可将浊度高达 100NTU 的原水降至浊度稍高于 3NTU 的水平。当原水浊度高于 60NTU 时，降低水厂的流量可使处理后的水质得到较为明显的改善，流量降低的幅度一般为 10% ~20%。色度从 70CU 降至 5CU，过滤前水中残留混凝剂的量介于 0.25 ~0.75mgAl/L 之间。

原水在低浊时期，采用上向流速为 2m/h（6.5ft/h）的絮体絮体层沉淀处理工艺可以取得与气浮法处理相同的水质，但在原水浊度超过 100NTU 的情况下，前者的处理效果要稍优于后者（水质可降低 1 ~2NTU）。在洪水季节，选择合适的混凝剂投加量和混凝 pH 值至关重要。由于气浮池中的停留时间很短，所以为保持最佳的混凝条件，必须对原水水质的改变进行及时地跟踪、掌握。

直接抽取的河水可以利用气浮法进行成功地处理。但如果原水浊度变化快，且浊度峰值很高（>100NTU）需要投加大量的混凝剂时，沉淀法工艺则成为更为合适的处理工艺。

7.6.3.13　带色（低碱度）水库水处理

表 7.4 列出了分别利用气浮、沉淀以及与过滤工艺联合处理高色度（低碱度）水库水的出水水质（Rees，Radmen and zabel 1979a），气浮工艺采用的上向流速为 12m/h（39.6ft/h）。

采用絮体层沉淀工艺的净水厂，即使投加了聚合电解质作为助凝剂，其运行沉速也不足 1m/h（3.24ft/h）。对此种水质进行混凝而产生的絮体密度较小，沉速较低。利用气浮和沉淀两种方法处理后的水质基本相近。最初，经沉淀处理后的水中混凝剂的残留浓度比经气浮处理后水中混凝剂残留浓度低

Jun　Bing

0.2mgFe/L，通过将絮凝时间从12min增加至16min，两种方法处理后的水中所含混凝剂残留浓度基本相等。

气浮法的另一个优点是：即使在冬季水温低于40℃（390℉）的情况下，水厂仍可以稳定地生产优质水。而沉淀池中絮体层却由于低温变得极不稳定，从而导致处理水质的恶化。

7.6.3.14　含藻（高碱度）水库水的处理

最近在水源管理工作方面加强了对原水储存的重视，从而促使了水库的大量修建。藻类问题在处理富含营养的水库水中经常存在，这也给现有采用沉淀工艺的水厂（运行流速低于2m/h）带来了一系列问题。藻类由于密度小而上浮，因此难以通过沉淀去除。

利用铁盐混凝剂，分别采用气浮法、沉淀法以及联合过滤工艺处理带色低碱度原水后的水质比较（Rees，Radmen and zabel 1979a，zabel and Melbourne，1980）　表7.4

水的类型	浊度（NTU）	投加量（mgFe/L）	色度（Ptco）	pH	铁（mg/L）	锰（mg/L）	铝（mg/L）
原水	3.2	—	45	6.2	0.70	0.11	0.23
气浮处理水#	0.72	8.5	2	4.8	0.58	0.16	0.01
气浮—过滤处理水	0.19	—	0	9.0	0.01	<0.02	0.01
沉淀处理水	0.50	6.0ξ	0	5.05	0.36	0.14	0.10
沉淀—过滤处理水	0.29	—	0	10.5	0.01	<0.02	0.10

气浮上向流速：12m/h（39ft/h）。

沉淀上向流速：1m/h（3.25ft/h）。

#：通过将絮凝时间从12min增加至16min，可以改善气浮出水水质使其和沉淀出水水质相近。

ξ：为维持絮体层而投加了聚合电解质（0.8mg/L）。

出处：Rees，Rodman and Zabel，1979a，Zabel and Melbourne，1981。

表7.5比较了利用气浮和沉淀处理含不同藻类原水的效果（Rees，Rodman and Zabel，1979a）。通常情况下，气浮处理后出水中藻类含量要低于沉淀和过滤处理工艺后的含量（图7.44）。有效的混凝和絮凝对于藻类的去除很有必要。如果预先不经过混凝处理，而直接进行气浮，则只能去除10%～20%的藻类。

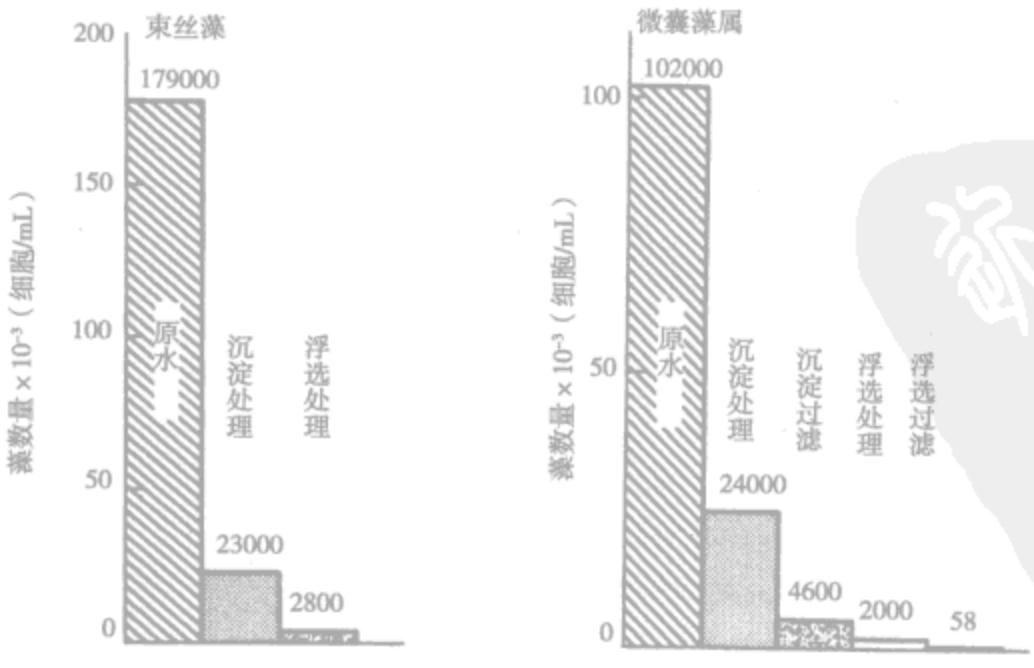


图7.44　利用浮选除藻［12m/h（39ft/h）］，絮体层沉淀［2m/h（6.5ft/h）］和过滤

（源自：A. J. Rees，D. J. Rodman 和 T. F. Zabel，《利用浮选进行水处理》5TR114，水处理中心，Medmenham，英国，1979）

Jun　Bing

图 7.45 比较了 3 种不同的混凝剂分别在其最佳 pH 值条件下（以尽量减少混凝剂残留量）对藻类的去除率。从图中得知：利用 $Al_2(SO_4)_3$作混凝剂时去除效果最佳。对于聚合氯化铝（PACI），其投加量大于 4.5mg/L（以铝计）时，达到与 $Al_2(SO_4)_3$ 相同的除藻效果。当选用氯化硫酸亚铁作为混凝剂时除藻效果最差。试验证明可通过降低 pH 值的方法来提高除藻效果。利用氯化硫酸亚铁除藻效果很差，原因可能是：为保证出水中的混凝剂残留量最少而在混凝中采用了较高的 pH 值的缘故。［混凝剂采用 $FeSO_4$ 时，pH 值介于 8.3 ~ 8.7；采用 $Al_2(SO_4)_3$ 时 pH 值介于 6.8 ~ 7.2］。

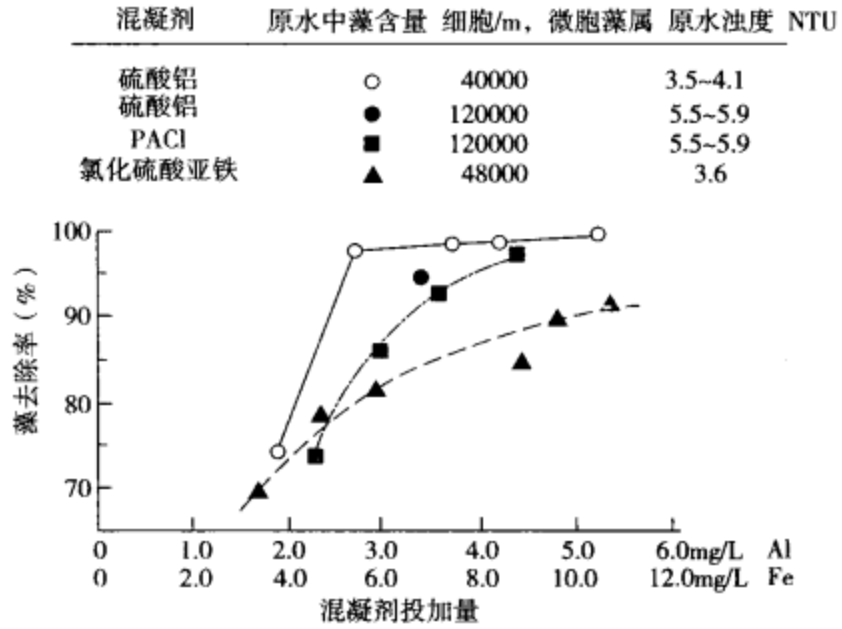


图 7.45　利用浮选工艺比较 3 种混凝剂的除藻效率

（源自：A. J. Rees，D. J. Rodman 和 T. F. Zabel，《利用浮选进行水处理》5TR114，水处理中心，Medmenham，英国，1979）

气浮工艺和沉淀工艺的除藻效率，利用氯化 $FeSO_4$ 作为混凝剂　表 7.5

藻　类	原水（个/mL）	沉淀出水（个/mL）	气浮出水（个/mL）≠
束丝藻	179000	23000	2800
微囊藻ξ	102000	24000	2000
Srephanodiscus 藻	53000	21900	9100
绿藻	23000	3600	2200

注：1. 气浮上向流速　12m/h（39ft/h）；

2. 沉淀上向流速　2/m/h（6.5ft/h）；

3. ≠　过滤之前；

4. ξ　利用 $Al_2(SO_4)_3$ 作为混凝剂。

资料来源：Rees，Rodman and Zabel，1979a；Zabel and Melbaurne 1980。

7.6.3.15　低浊度低色度原水的处理

在美国，有大量采用溶气气浮工艺的水厂正在设计之中或早已建成。这些水厂主要用来处理水质较好的原水（例如 Boston，Massachusetts；Bridgeport，Connecticut；Greenville，SouthCarolina；和 Cambridge，Massachusetts）。原水浊度约为 1NTU，色度一般为 15CU 或更低，总有机碳含量为 3mg/L 或更低。

这些水厂在设计时所采用的溶气气浮负荷介于 10 ~ 20m/h 之间（4 ~ 8gmp/ft^2），出水浊度低于 1NTU，且通常在 0.2 ~ 0.5NTU 的范围内。这就使包括过滤在内的整个工艺流程的工作流速在 15 ~ 20m/h 的范围内。美国的一些城市用地受到限制，故这种占地面积很小的工艺流程具有很大的优势。在波士顿有一设计产水能力为 400mgd 的水厂除采用气浮工艺之外，还设有停留时间为 10min 的絮凝池，这在很大程度上可以减少水厂的占地面积以及投资。

Jun　Bing

7.6.4　气浮处理出水的过滤

利用快速重力砂滤池分别过滤“气浮处理水”以及“絮体层澄清池处理水”，通过对比试验可知：两种出水具有相近的浊度和混凝剂残留浓度。气浮处理后水中含有的气泡对过滤无影响（Rees，Rodman and Zabel，1979b）。

7.7　应用

7.7.1　工艺选择的影响因素

表 7.6 对常见的深层滤床过滤工艺之前的溶气气浮法和各种类型的沉淀法进行了对比并作了总结，当然，也可以用粗粒径滤料滤床的多种变形来代替深层滤床，不过二者的缺点大都相似。影响工艺选择的因素包括：投资、原水水质、水厂所占面积、净化流程的快速启动以及污泥的去除等。这些影响因素接下来将逐一进行讨论。

7.7.1.1　固体颗粒负荷

当水中固体浓度过高而不能单凭过滤予以除去时，需在过滤之前预先去除一部分固体。当处理软水时，如果混凝剂投加量超过 1mgAl/L 或（1mgFe/L）（12mg 明矾/L）；或当处理硬水时，如果混凝剂投加量超过 2mgAl/L，则上述两种情况均需进行预处理（Gregory，1991）。

用明矾作混凝剂以及用铁盐做混凝剂时，矾花絮体层中的固体浓度相当于 100mgAl/L 或 200mgFe/L。当混凝剂的投加量超过 7.5mgAl/L 或 15mgFe/L 时，絮体层的控制难度较大，故不宜采用絮体层沉淀工艺。其他类型的沉淀工艺可能会更加合理。

絮体层沉淀可利用部分石灰软化与铁盐混凝剂联合处理。对于简单的软化预处理，选用结构不很复杂且易维护的固体接触澄清池就是一个最好的选择。然而特别是在软化地下水时，可以考虑使用颗粒填料反应器。当原水中含泥量较大时，采用平流沉淀池和斜板（管）沉淀池则更为合适。不过利用上述两种沉淀池时，需要用到性能优良的污泥刮除设备来进行排泥。当原水中含泥量很大时，在混凝之前进行预沉淀更为合适。当水中含泥量比较低、但藻类问题较严重、且色度较高（低浊度）时利用气浮法作为预处理工艺是最佳选择。考虑到以下的几方面原因，气浮法也是一个较为理想的选择。

7.7.1.1.1　费用

不同沉淀工艺之间的费用比较以及气浮法与沉淀法之间的费用比较均包括了基建投资和运行费用两部分。由于多种处理工艺中各部分投资比例的分配不同（如表 7.6 中所示），因此这样比较很有必要。絮体层沉淀工艺基建投资相对较高，但运行费用比较低。与之相反的是，气浮的运行费用较高而基建投资相对比较低，主要原因是在运行过程中能量消耗很大。

沉淀与溶气气浮工艺的比较　　**表 7.6**

	平流式沉淀池（矩形）	辐流式沉淀池（圆形）	上向流 US－型澄清池	上向流絮体层澄清池	絮体层澄清池（斜板间距大）	致密沉淀工艺	斜板沉淀池（非受阻沉降）	溶气气浮
沉淀方式	非受阻沉降	非受阻沉降	非受阻沉降或受阻沉降	受阻沉降	受阻沉降	非受阻沉降或受阻沉降	非受阻沉降	非受阻沉降（受到空气阻扰）
沉速小于 v_i^* 的颗粒的去除情况	部分去除，决定于颗粒进入时所处位置	部分去除，决定于颗粒进入时所处位置	部分去除，决定于絮体层是否形成	没有去除	没有去除	没有去除	部分去除，决定于颗粒进入时所处位置	决定于颗粒进入时所处位置

Jun　Bing

续表

	平流式沉淀池（矩形）	辐流式沉淀池（圆形）	上向流 US－型澄清池	上向流絮体层澄清池	絮体层澄清池（斜板间距大）	致密沉淀工艺	斜板沉淀池（非受阻沉降）	溶气气浮
是否适合处理含泥量高且经石灰沉淀后的水和含有松散、细微絮体的水质	是	是	是（池底须刮除）	平底池仅限于处理含有松散细微絮体的水质，底部为锥形的池子适应较宽的沉速范围	平底池仅限于处理含有松散细微絮体的水质，底部为锥形的池子适应较宽的沉速范围	适用含泥量高和絮体松散，细微的水质	是	否
是否适合处理富营养水质（含藻量大）	否	否	否	否	否	否	否	是
工艺启动以及操作开始与停止的难易性	简单	简单	简单（对于非受阻沉降）	速度慢——形成新的絮体层需几天时间	速度慢——形成新的絮体层需几天时间	快，但需要相关的技术	快，但需要相关的技术	快且简单
操作技术水平	低	低	中等	中等	中等	高	中等—高	中等—高
停留时间	长	长	较长	较长—短	短	短	短	短
短流发生概率	高	高	中	中—低	中—低	中—低	中—低	低
混凝与絮凝效率	如果设计于操作均合理，且化学药剂快速地在水中分散开来，则各工艺差别不大							
聚合物的用量	少—较多	少—较多	少—较多	少—较多	少—较多	较多—多	较多—多	不用—少
相对基建投资	高—中等	高—中等	中等	中等	中等—低	中等—低	中等—低	中等—低
相对运行费用	中等	中等—低	中等—低	低	低	中等	中等	中等

在各种工艺中，混凝剂所占的费用基本相同。虽然在气浮法中利用聚合电解质作为助凝剂的效果不明显，但在沉淀法中可以较大程度地降低药剂费用，且形成的矾花很密实，但要额外增加由于助凝剂的投加、化学药剂的回收以及循环利用等引起的运行费用。

在气浮法中，能量消耗所占的费用虽然可能低于药剂费或人工费，但相对而言还是比较高的。能耗主要用于水泵抽水、回流经过饱和装置以达到所需的饱和度和以足够大的背压经过喷嘴来防止水在回流通过饱和装置时过早地释放气体。除此之外，其他部分的能量则消耗在絮凝过程中。絮凝中用于颗粒分离系统的投资，即平流式沉淀池和斜管（板）沉淀池的投资基本相同。因为溶气气浮工艺中的运行费用有很大一部分是用于水的循环回流，所以尽量减少总回流量或回流压力对于节省费用十分重要。这可以通过减少喷嘴数目来维持喷嘴背压以及防止在回流过程中空气的过早释放两种措施来共同实现。

各种工艺的固定成本与可变成本存在的巨大差别意味着溶气气浮工艺由于其相对较低的固定投资和减少的可变成本，故对于不能满负荷运行或间歇运行的水厂特别适用。

除了费用之外，其他因素也可影响工艺的选择。这些因素包括水厂运转的启动速度、实际操作中的灵活性、除藻或脱色的难易程度、对高矿物负荷的处理以及生产优质水的情况等。

对于满负荷运行的水厂，只有当沉淀工艺的运行沉速不超过2～3m/h（6～9ft/h）时，溶气气浮工艺的制水成本才低于絮体层沉淀的制水成本（Gregory，1977），其原因是气浮的速率相对比较恒定，且与所处理水的类型无关。随着水厂预期运行负荷的降低，溶气气浮工艺制水成本变得相对廉价。致密沉淀工艺和斜板沉淀工艺均具有相类似的经济优势，然而其他类型的非受阻沉降工艺和粗滤料滤床过滤工艺更适合于水厂满负荷的运行工况。

有时，经过初步的化学处理后，水中的固体浓度已达到很低的程度，可以不经过预沉淀或气浮而直

Jun Bing

接过滤，同样能达到预期的处理目标。正如各种过滤去除固体的能力有限一样，各种形式的气浮和沉淀也是如此。对固体去除能力的有限性使表面负荷率受到限制，从而进一步影响到该处理工艺的经济性能。然而，北美有一些新建大型水厂正在开发成本低廉的溶气气浮工艺，用来处理高水质的原水，即：使气浮工艺的处理流速很快，气浮处理后的出水水质仍达到优质，后序工艺可以采用高速过滤，这样便可使水厂的占地面积减少，从而节约用地。

对于典型的气浮工艺，固体颗粒负荷与所需的空气量互不相关。如果进水中固体浓度升高，则需增加回流比或提高回流压力来提高气浮效果，但这样会导致运行成本提高。固体颗粒浓度越高则越适合用平流式沉淀池进行处理，其极端情况便是在混凝之前先浓缩然后预沉淀。

某些类型的水源水，采用气浮法处理的确要比沉淀法处理更为合理，可以提高滤后水水质。这可能是因为较好地利用了絮凝过程（对于斜板（管）沉淀同样适用），且其机理本身决定了气浮法对除藻特别有效。气浮过程中的曝气在水处理过程中作用很大，因为它可以增加水中的溶解氧浓度。甚至可能促使解吸附作用或对挥发性污染物的剥离作用。

7.7.1.1.2　紧凑性

斜管（板）沉淀，致密絮体沉淀，溶气气浮和粗粒径滤料过滤由于其相对较高的表面负荷率而被认为是快速处理工艺。上述论述也表明了这些工艺本身具有体积紧凑、占地面积少的优点。

在地价很高的地方，工艺的紧凑性便显得很重要。这些工艺大都需要深度浅、面积小的池型（粗粒径滤料过滤除外）。这一点对于在地质条件差的地方进行池子基础的设计与施工十分重要。上述几点对于在寒冷季节或由于环境因素以及其他重要的原因而要求构筑物不得不建在室内的水厂比较适用。气浮—过滤工艺（气浮与过滤相联合，气浮在滤池中进行）的紧凑性对于占地面积小的水厂特别具有吸引力。

7.7.1.1.3　快速启动

在一新建或停用很长时间的絮体层澄清池中，要形成絮体层则需要几天的时间，尤其在原水固体浓度较低时，需要的时间可能更长。与此相反，高速斜管（板）沉淀池和溶气气浮池在启动之后只需45min 即可生成优质出水。这一快速启动的性质对于无需连续运行的水厂十分有用。快速处理工艺的缺点就是对混凝剂的投加不稳定、絮凝效果不理想以及进水水质改变较大等情况过于敏感。快速启动工艺适用于无需人工而采用自动关启和报警的水厂，以避免依靠复杂的控制装置。

7.7.1.1.4　污泥去除

在污泥去除之前，构筑物积聚污泥的能力需要有一定的储存空间作为保障，这决定于所采取的工艺：

1. 在平流式沉淀池中，整个池子池底的设计面积均可用于聚集污泥；

2. 在溶气气浮池中，池子表面的设计面积均可用于聚集污泥，但是悬浮泥渣层的厚度和污泥去除的简易性更为重要；

3. 在设有刮除设备的固体接触澄清池中，整个池底的设计面积均可用于聚集污泥；

4. 在絮体层澄清池中，只有较小的面积用于污泥的去除。但如果设计合理，这已足够保证排除污泥之前可以进行一定程度的浓缩；

5. 一些斜板（管）沉淀系统与浓缩器联合使用。

有一些系统，诸如溶气气浮以及与浓缩器联合使用的某些系统，其生成的污泥浓度已足够用于脱水而无须另设浓缩装置（详见第 16 章）。虽然这些系统会由于污泥刮除和泵吸而增加日常的运转费用，但总费用仍比后续工艺单独设污泥浓缩装置的系统节省。

7.7.2　新兴技术

据目前所知，沉淀工艺和溶气气浮工艺理论本身的发展已臻于完善。即使将已采用新工艺且运转良

Jun　Bing

好的水厂包括在内，新工艺应用的速度仍是落后于理论的发展速度。我们可以通过关注化学过程如试剂的投加、混合和絮凝等方面而非澄清工艺本身来部分地了解到上述情况。在气浮工艺中，人们同样地将更多的注意力集中在絮凝处理后的水向气浮池传输的过程，以及在接触区内水与空气的混合等方面。计算流体分析力学（CFD）的利用将会从根本上导致现有沉淀池及气浮池设计的变革。现在人们也更多地注重选择合适的混凝剂，为某种特殊工况选择最佳工艺以及在设计过程中充分考虑建材、控制设备和紧凑性等诸多因素。

絮体致密系统，尤其是利用回流泥渣来促使矾花致密的工艺系统在过去没有受到人们应有的重视，这一点在不久的将来会有所改变。絮体致密系统的经济性与气浮法系统十分相似，即与普通的沉淀工艺相比，基建投资较低而运行费用较高。如同气浮器特有的功能一样，絮体致密系统同样具备自己的特点。此系统中包括一种名为 Sirofloc 的工艺，通过回流磁铁矿来使絮体达到密实状态。关于这种工艺的早期报道是说此工艺去除絮体效率极高以至于可省去后序的过滤工艺。但是在实际操作中，英国的 4 座水厂仍保留了过滤工艺以满足消毒、清除残留的磁铁矿等基本要求，其中有两座水厂用于除锰（Home et al.，1992）。

气浮法的负荷率一般介于 8 ~ 12m/h 之间（24 ~ 36ft/h 或 3.3 ~ 5gal/（min · ft^2））。然而根据中试试验，美国的一些水厂通过联合使用快速气浮（19.5m/h 或 8gal/（min · ft^2））和快速过滤（29.3m/h 或 12gal/（min · ft^2））来处理低浓度或中等浓度的原水，浓度多为 1 ~ 10NTU（Shawcross et al.，1997；AdRins，1997）。气浮法已成为现代设计和 CFD 的应用目标（Fawcett 1997；Eades et al. 1997；Ta and Brignall，1997）。研究表明高达 25m/h 的快速过滤只要设计合理，实际运作是完全可行的。一旦 CFD 理论在三相介质中发展成熟，它就可能帮助我们进一步理解和利用气浮工艺。

从溶气气浮池携带至滤池中的空气有时会造成一些不必要的麻烦。Dahlquist 于 1997 年报道溶气气浮池底上部的斜板系统，即处理后水流至出水口的必经部分，不仅可防止水流携带微小气泡至后续工艺，还可帮助气浮池将负荷提高 2 ~ 3 倍甚至更多。

在气浮法中，曝气对于被处理水虽没有显示出很明显的氧化作用，但不可否认，氧化效果肯定存在，即使所占比例很小。然而据报道有一种名为 Flottazone 的工艺是将臭氧氧化与气浮二者联合使用（Baron et al.，1997），在此工艺中，回流水在高压下溶解富含臭氧的空气至饱和状态。Flottazone 工艺与 Ozoflot 工艺有所不同，后者则是絮凝后的水在经过多孔板扩散器时将富含 O_3 的空气进行释放。只要是在水处理过程中既适合用臭氧氧化也适合采用气浮法，则臭氧氧化与气浮联合使用的实例会出现得越来越多。

有时候过滤工艺可用来代替沉淀工艺，多种过滤形式，包括上向流过滤、连续过滤或移动床过滤以及浮式滤料过滤等已被用来替代沉淀工艺（详见第 8 章关于过滤的部分）。上述各种情况在澄清工艺中的应用更为常见一些。

在最终的过滤处理阶段之前，已出现多种工艺可供选择。最佳的选择结果将由具体实际情况决定。此外，没有一套单独的工艺会很大比例地应用新型技术与新型设备，毕竟可供利用的资金基本上是一定的，除非此工艺像气浮一样占有相当大的技术优势。

术语

a：常数
A：面积
A_b：气泡的投影面积
A_H：明渠流的横断面面积

Jun　Bing

A^*：理想平流沉淀池的设计面积
b：宽度
C：质量浓度
C_b：气泡质量浓度
C_D：阻力系数
C_f：气浮池出水中空气的质量浓度
C_r：回流水中空气的质量浓度
d：直径
d_b：气泡直径
d_f：絮体直径
d_H：水力直径
d_p：颗粒直径
f_b：浮力
f_d：阻力
f_g：外力，如重力
F：分数
Fr：弗汝德数
F_M：固体质量通量
F_V：固体体积通量
F_t：t 时刻的分数
g：重力加速度
G：速度梯度
h：竖直距离$\leqslant H$
h_n：t_n 时刻等值线的高度
H：深度
k_B：波尔兹曼常数
k，k_1 等：系数
K：Yao 氏斜式沉淀公式常数
K_H：亨利定律常数
L：水平距离或长度
L_p：斜管（板）的长度
L_r：Yao 氏澄清器相对长度
L^*：理想沉淀池的池长
L'：大于等于 L^*
m：死水区所占体积分数
m_f：絮体颗粒黏附气泡的最大数量
n：取决于 Re 的幂指数
n_i n_j：数量浓度
N：水渠反应室或反应阶段的数量，或数量浓度
p：活塞流所占比例或分压
P：周长
q：常数

Jun　Bing

Q：液体流量
r：幂指数或回流比
R：去除率
R_n：t_n 时刻与 Δh_n 相关的去除率（百分率）
Re：雷诺数
s：颗粒比重 $=\rho_p/\rho_w$
S_c：Yao 氏斜流几何参数
t：滞后时间
t_n：达到 h_n 高度的时间
t_p：出水中示踪物浓度达到最大值时所对应的时间
t_{10} t_{90}：出水中示踪物浓度分别达到 10% 和 90% 时所对应的时间
t_{50}：示踪物的平均滞后时间
T：理论停留时间
T^0：绝对温度
v：固体颗粒或液体的速度
v_b：气泡上升速度
v_d：图 7.7 中的水平流速
v_n：对应于 h_n 和 t_n 的速度
v_0：悬浮物浓度外推至零时的沉速
v_s：悬浮物的沉速
v_t：最终沉速
v_θ：倾角 θ 方向上的速度
v^*：理想沉淀池中的溢流率
v'：小于等于 v^* 的沉速
V：体积
w：垂直间距
W：宽度
x：摩尔分数或质量分数
x_1：沉速小于等于 v_1 的颗粒所占分数
x^*：沉速为 v^* 的颗粒的质量分数
α：碰撞黏附因子
δ：分散指标
ε：平均能量消耗速率
E：孔隙率
E^+：最大通量时的孔隙率
Φ：颗粒体积浓度
Φ_b：气泡体积浓度
Φ^*：表观体积浓度
Φ^+：最大通量时颗粒体积浓度
N_{ij}：浓度分别为 n_i 和 n_j 的颗粒的碰撞频率
η：收集器碰撞效率
μ：绝对黏度

Jun　Bing

v：运动黏度 $=\mu/\rho$

π：常数 $\pi=3.14$

θ：倾斜角度

Θ：形状因子

ρ：密度

ρ_b：气泡密度

ρ_w：水的密度

ρ_p：颗粒浓度

Jun　　Bing

第8章

粒状滤床与预涂膜过滤

John L. Cleasby, PH. D. ,P. E.
Professor Emeritus
Department of Civil and Construction Engineering
Iowa State University
Ames, Iowa

Gary S. Logsdon, D, Sc. , P. E.
Director, Water Process Research
Black and Veatch, Engineers-Architects
Cincinnati, Ohio

8.1 饮用水过滤概述

本章介绍的过滤流程主要用于去除水体颗粒物。过滤是饮用水生产中的一个环节，待去除的颗粒杂质可能来自原水也可能来自处理过程本身。颗粒杂质包括泥土、淤泥微粒、微生物（细菌、病毒和原生动物囊胞）、胶体或沉淀的腐殖质、来自腐烂植物的天然有机物、絮凝过程中产生的铝盐和铁盐沉淀物、来自石灰软化的碳酸钙和氢氧化镁以及铁、锰沉淀物。

8.1.1 滤池类型

饮用水过滤滤池有许多类型，并可按不同标准分类。这里涉及的粒状滤床和预涂过滤由多孔颗粒材料构成。近几年，用膜过滤取代粒状滤床或作为其补充的研究不断增加。对膜处理过程的介绍详见第11章。

可以根据所用滤料的类型分类粒状滤床。滤池普遍采用的是一定厚度的石英砂、无烟煤、活性炭颗粒或以上几种的混合。图8.1所示是典型的粒状滤床。预涂滤池则采用一层薄的细颗粒滤料，例如硅藻土滤料，通常在一个过滤周期后就把滤料处置掉，过滤周期一般为1d。滤料可以清洗、回收和重复使用，但这并不常见。典型的预涂滤池如图8.2所示，图中包括用于预涂的圆形平板隔膜。

滤池可以描述成将水通过滤料层的系统。由此，可分为重力滤池和压力滤池。重力滤池外通大气，在重力作用下水流穿过滤料，如图8.1。压力滤池则利用压力容器来容纳滤料，水靠压力进入容器，离开容器时压力略有降低。两者的不同之处仅仅在于用不同的方法提供水力坡度使水流过滤池。

滤池还可根据滤速来分类，滤速即通过单位过滤面积的流量。粒状滤料滤池有不同的滤速，例如，快滤池的滤速要高于慢速砂滤池，后者在砂层上部进行表面颗粒去除。

Jun Bing

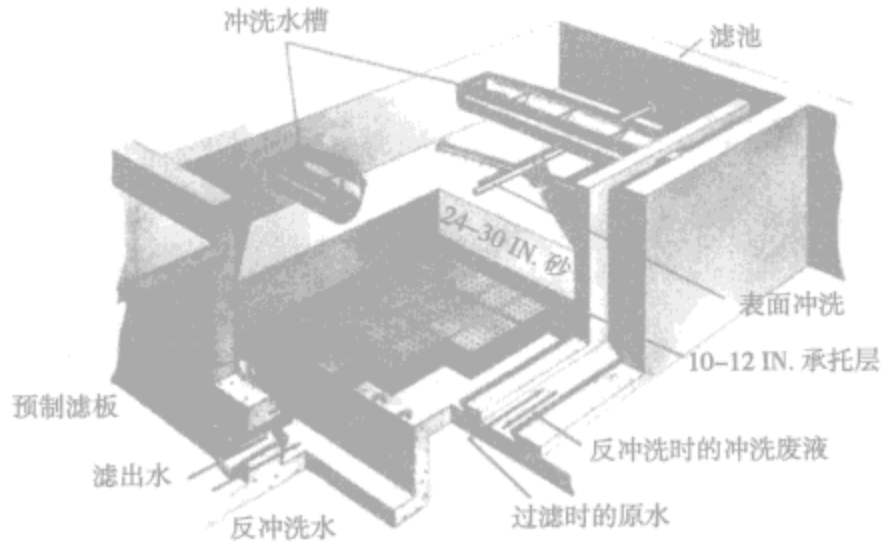


图 8.1　快滤池系统（由 F. B Leopold 公司提供）

过滤还可分为深度过滤和滤饼过滤，前者指杂质在滤床内部被去除，后者指杂质在粒状滤料表面被去除。快滤池属前一类，而预涂膜过滤和膜过滤属后一类，慢滤池兼用滤饼和深度处理技术，这将在后面章节阐述。

运行一段时间后，滤层由于固体杂质的堵塞而需要清洗，这段时间叫做过滤周期。快滤池用的是反冲洗，使用高速上向水流，慢滤池则通过刮落滤料层表面的污垢滤料以达到清洗效果。

因此，用合适的词即可描述特定的滤池，例如，快速、重力、双层滤料可描述一种开放式深床滤池，这种深床滤池由两种滤料（通常是无烟煤在上，石英砂在下）组成，靠重力作用在高滤速下运行使杂质颗粒在深部床体中去除。

8.1.2　主要机理、性能及应用

滤饼过滤是在表层通过物理拦截去除颗粒，对慢滤池而言滤饼层表面还积累各种生物、死去的微生物和大颗粒有机物。有机物的微生物代谢会改变水体的化学组成，逐渐加厚的污泥层也加强了杂质颗粒的去除率。形成的滤饼对杂质去除起主导作用，因此滤液的浊度随滤池运行时间增加而减小，在过滤周期的末期一般不会出现滤液水质恶化的情况。由于滤饼过滤机理以物理拦截为主，一般不设置化学预处理如混凝和沉淀过程，因此要使过滤周期足够长，原水必须是优质水（这将在后面进行定义）。

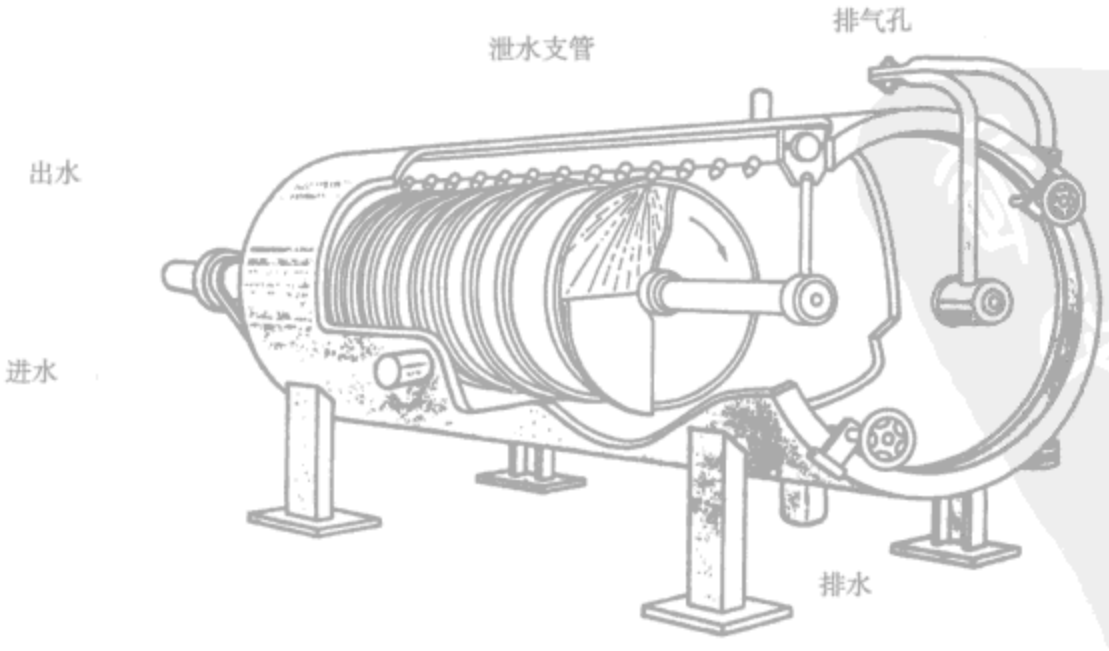


图 8.2　预涂过滤的旋转叶片类型（反冲洗时泄水）（由 Manville 制造公司提供）

Jun　Bing

相对而言，深度过滤的颗粒去除机理较复杂，待去除杂质颗粒通常要比滤料颗粒间的空隙小得多，传递过程中杂质颗粒与滤料表面发生接触，黏附过程把这些杂质颗粒留在滤料表面，这些过程所涉机理将在后面章节中详细讲述。

化学预处理是过滤去除杂质的必要环节，它能使胶体颗粒大小的杂质凝聚成大颗粒，这样提高了预处理环节的去除率（沉淀、浮选、粗床过滤，都设置在滤池之前），或提高了过滤中的传送效率，或者二者兼得。除此之外，化学预处理还提高了滤料对颗粒物的吸附力。深度过滤时，滤床中杂质的吸附区逐渐加深，倘若循环周期足够长，则有可能观察到恶化现象。

预处理使深度过滤在处理不同条件下的原水时形式多样。深度过滤前加合理的混凝、絮凝以及固液分离能成功地处理高浊度、高色度原水。水质较好的原水只通过混凝、絮凝以及深度过滤，这一处理过程叫做直接过滤，也就是在深度过滤前只采用混凝和非常少量的絮凝处理。

在某些情况下，如果过滤环境适宜生物生长，那么微生物的新陈代谢可部分降解有机物去除杂质。这对于滤前臭氧消毒工艺尤其重要。第 13 章将介绍生物过滤的内容。

8.1.3　过滤要求

美国环保署（USEPA）于 1989 年 6 月 29 日（联邦注册 40CFR Parts 140 和 141. p. 27486 – 27568）颁布的《地表水处理法》（SWTR）规定：所有作为社区用水的地表水都要进行消毒，绝大部分都需要过滤。地表水处理法加强了过滤出水的浊度要求，并且对各种过滤过程都作了具体规定（见表 8.1）。贾第鞭毛虫胞囊的总灭活率和物理去除率必须不低于 3 – log（99.9%），而病菌则要不低于 4 – log（99.99%）。《地表水处理法》补充规定了传统过滤、直接过滤、硅藻土过滤、慢滤池过滤的最低消毒水平和固有浊度去除率。《地表水处理法》对传统过滤与直接过滤作了定义，包括化学絮凝、混凝；传统过滤的沉淀；过滤前的预处理。把慢滤池过滤描述为非化学絮凝，同时以最高不超过 0.4m/h 滤速通过滤层的过滤过程。《地表水处理法》中未作规定的过滤过程称作可选择过滤，备选过滤过程中贾第鞭毛虫胞囊或病菌的滴度去除率都有严格限定。

《地表水处理法》去除率与浊度规范　　表 8.1

过滤方法	去除率 lg*		浊度规范
	贾第鞭毛虫	病　菌	
常规过滤	2.5	2.0	≤0.5NTU/月，不可 >5NTU
直接过滤	2.0	1.0	≤0.5NTU/月，不可 >5NTU
慢滤池过滤	2.0	2.0	≤1.0NTU/月**，不可 >5NTU
硅藻土过滤	2.0	1.0	≤1.0NTU/月，不可 >5NTU

* 见补充说明 p. 27511 中的表Ⅳ – 2。

** 用于慢滤池过滤在某些情况下超过 1NTU 时，除非消毒有效性保持。

8.1.4　粒状滤料和预涂膜过滤对微生物的去除

在北美，水传染疾病爆发的原因正是贾第鞭毛虫、隐孢子虫等病原微生物对消毒剂有强免疫力。中试试验和生产性试验对如何去除这些微生物作了大量的研究，目前主要集中在含混凝的过滤过程的研究，而一些关于慢滤池和硅藻土过滤效率的研究也已展开。

中试试验表明（Logsdon et al. 1985；Al – Ani et al. 1986）为获得较好的贾第鞭毛虫去除效果，需要保证滤出水浊度达到 0.1 ~ 0.2NTU。Nieminski 和 Ongerth 于 1995 年对贾第鞭毛虫、隐孢子虫卵囊的补充研究证实保持较低滤出水浊度的必要性和化学絮凝的重要性。他们初步估算：规模为 4900m^3/d 正规运行的小型水厂，不论是采用直接过滤还是传统过滤，当滤出水浊度为 0.1 ~ 0.2NTU 时，贾第鞭毛虫

Jun　Bing

的去除率可达 3 – log，隐孢子虫卵囊的去除率可达 2.6 – log。对进出水样品的测试结果就回收效率进行修正后得出：直接过滤和传统过滤两种情况下贾第鞭毛虫、隐孢子虫卵囊去除率均为 3.7 ~ 4.0 – log。两种过滤下去除率一致的结果与 Patania et al. （1995）的研究结果不甚相符，Patania 测得：和只采用混凝和过滤的直接过滤相对比，增加沉淀流程后，隐孢子虫卵囊的去除率增加了 1.4 ~ 1.8 – log，贾第鞭毛虫则增加了 0.2 ~ 1.8 – log。Nieminski 和 Ongerth 于 1995 年发表的论文认为：根据分散在原水中胞囊的浓度计算出胞囊的去除率为 1 – log，这比用进水胞囊的浓度计算出的值要高，且前者是更为合理的计算方法。

LeChevallier et al. 于 1991 年在国内 14 个州和加拿大的一个省中的 66 个地表水处理厂中分别对原水与滤出水进行采样检测。贾第鞭毛虫、隐孢子虫卵囊去除率为小于 0.5 – log 到大于 3.0 – log，所有微生物的平均去除率略高于 2.0 – log。其中一些水厂净化大都用氯消毒，贾第鞭毛虫的去除率结果在某种程度上可能受到消毒剂的影响，所以不能保证小于 0.5NTU 的低浊度处理水就不含胞囊和卵囊。若 LeChevallier 等人进行试验的水厂的滤出水能达到更低浊度，那么胞囊和卵囊的去除效果会更佳。Patania 等人（1995）在水厂的中试结果表明：与过滤水浊度在 0.1 ~ 0.3NTU 时的去除率作比较，当滤出水浊度等于或小于 0.1NTU 时，贾第鞭毛虫、隐孢子虫卵囊的去除率提高 1.0 – log。

Payment 1997 年对某常规水处理厂（混凝、絮凝、沉淀、过滤）进行长达 12 个月的 2 周一次的水质检测，在使用消毒剂前通过过滤净化得到如下结果：

- 20/30 的样本中人体大肠病菌去除率≥3.0 – log
- 20/30 的样本中大肠杆菌噬菌体去除率≥3.0 – log
- 20/33 的样本中产气荚膜梭菌去除率≥4.0 – log
- 24/32 的样本中贾第鞭毛虫去除率达 3.0 – log

只有 1/32 样本中的滤出水中含贾第鞭毛虫胞囊。隐孢子虫卵囊的去除率比贾第鞭毛虫胞囊的去除率低。但待测原水中，只有 2/16 样本中含隐孢子虫卵囊，根据出水检测极限进行计算得到去除率为 3 – log。研究中，98% 的单个滤池每月平均浊度小于等于 0.20NTU，80% 的小于等于 0.10NTU。试验结果表明：运行良好的常规处理水厂有效的沉淀（或其他固体分离手段）和过滤是阻挡病原体传播的有效壁垒。

慢滤池对于贾第鞭毛虫、隐孢子虫卵囊去除很有效。中试试验的研究表明：滤速不超过 0.16gpm/ft^2（0.4m/h）情况下贾第鞭毛虫胞囊的去除率超过 3 – log（1985 年 2 月 Bellamy et al；1985 年 Bellamy、Hendricks、Logsdon）。Field 通过对一个 37m^2 的小型慢滤池测定，滤速 0.08m/h （Pyper. 1985），温度 7.5 ~ 21℃条件下贾第鞭毛虫胞囊的去除率为 3.7 ~ 4.0 – log，但是当温度低于 1℃时，去除率为 1.2 ~ 3.0 – log。1988 年 Schuler、Ghash、Boutros 通过中试研究发现：当滤速在 0.26m/h，用 0.27mm 的滤砂时隐孢子虫卵囊的去除率为 3.7 – log 甚至更高。

硅藻土过滤对于去除与贾第鞭毛虫、隐孢子虫卵囊大小类似的病原菌也非常有效。去除机理包括筛滤，若选用合适粒径的硅藻土，则滤饼的孔隙结构可以有效阻止贾第鞭毛虫、隐孢子虫卵囊的水传播。试验水厂用 0.1m^2 的试验滤池，在滤速为 2.4 ~ 3.7m/h 的情况下贾第鞭毛虫的去除范围在 2 ~ 4 – log（Lange et al. 1986）。Schuler 和 Ghosh 于 1990 年采用 3 个普通级别的硅藻土在过滤池中研究，滤速为 4.9m/h 且不用任何絮凝剂，得出贾第鞭毛虫的去除率为 100%，比隐孢子虫卵囊的去除率要高出 3 – log。利用铝盐或阳离子聚合物涂膜在滤料上并不能提高生物胞囊的去除率，但有助于降低浊度和去除大肠杆菌，Principe 等于 1994 年得出：滤速为 3gpm/ft^2 （7.3m/h）时用硅藻土过滤，贾第鞭毛虫的去除率为 3.7 – log。

已经知道，膜过滤技术对原生动物胞囊和卵囊的去除同样非常有效（见第 11 章膜处理技术）。

总而言之，对于原生动物的过滤去除方法有快滤池过滤、慢砂滤池过滤、DE 过滤和膜过滤。混凝和快滤池过滤运用最广泛，它的处理流程包括混凝和沉淀，一般还包括絮凝和沉淀（常规处理方

Jun Bing

法）。对于传统过滤或直接过滤而言，若要有效去除微生物就要仔细控制混凝的化学反应和滤池的运行，以保证低的滤出水浊度。根据中试试验和生产性研究，病原微生物要达到最高去除率需满足以下几条：

- 滤出水浊度应小于等于 0.1NTU。
- 过滤开始时保持较高浊度的持续时间应减至最小（1h 以下）。
- 把过滤出水浊度大于 0.2NTU 时作为浊度的泄漏点，达到时需启动反冲洗。

美国环保署颁布的《地表水处理法》自 1993 年 6 月开始实施，规定所有的社区供水系统都应具备消毒工艺，并且规定大部分地表水处理系统要求具备过滤工艺。从贾第鞭毛虫引发的水传染疾病爆发来看，这一规范将来会更加严格。

8.2　滤料

8.2.1　滤料的种类

用于粒状滤料滤池的普通滤料有石英砂、无烟煤、石榴石或钛铁矿，这些滤料可以单独使用或两种、三种混合使用。石榴石和钛铁矿是天然的高密度矿石，对此将在下一段中作详细介绍。美国自来水厂协会标准的 B100－96（AWWA. 1996）规范对滤料的性质、取样、测试、堆置、包装都作了规定。有时也使用其他类型的滤料，例如，颗粒活性炭（GAC）采用固定床的形式既起过滤又起吸附作用，可去除原水的臭和味，可看作过滤吸附剂（Graese、Snoeyink、Lee. 1987）。颗粒活性炭也用来吸附有机化合物。美国自来水厂协会标准 B604－90（AWWA. 1991）对颗粒活性炭的物理性质、取样、测试、包装作了规范要求。

石榴石是几种矿物的统称，包括铁铝柘榴石、钙铁柘榴石、钙铝柘榴石，均是铁、铝、钙与硅酸根的复合物。钛铁矿是一种钛和铁的复合物，类似于赤铁矿和磁铁矿的铁化合物。石榴石的密度在 3.6～4.2，钛铁矿的密度在 4.2～4.6。

预涂滤池采用的是硅藻土或珍珠岩滤料，见美国自来水厂协会标准 B101－94（AWWA. 1995b）。硅藻土是淡水或海水中微生藻类化石的组成成分，把这种古代湖泊海洋沉积物质开采出来，然后经提炼、研磨、浮选后将不同的粒径分类用于过滤设备。饮用水过滤中的滤料和滤饼气孔大小相当，大约 5～17μm。

珍珠岩是另一种用作预涂膜过滤的滤料，应用不及硅藻土普遍，它属于玻璃质火山石，是一种硅酸盐，含水 2%～3%，受热膨胀形成很大的玻璃泡，经研磨分为几个不同粒径级别。

8.2.2　粒状滤料的重要性质

滤料的一些重要性质：粒度、形状、密度和硬度等会影响过滤效果，同时也是滤料分类的依据。固定床中粒状滤料的孔隙结构同样也很重要。

8.2.2.1　粒径和粒径分布

粒径对过滤效果有重要的影响，不同粒径对反冲洗强度也有相应的要求。它可根据美国材料与测试协会（ASTM）的筛分标准 C136－92 来确定。如图 8.3 是典型的细颗粒和粗颗粒的筛分曲线图（ASTM. 1993），大多数滤料的筛分曲线在对数坐标纸上近似呈一条直线。

在美国，滤料的粒径分布用有效粒径（ES）和均匀系数（UC）来表示。有效粒径表示通过滤料重量 10% 的筛孔孔径，它由筛分曲线上 10% 的对应点确定，用 d_{10} 表示；均匀系数是表示滤料粒径分布的一种方法，由筛分曲线可得 d_{60}/d_{10}，d_{60} 表示通过滤料重量 60% 的筛孔孔径。在某些国家，滤料孔径分布中较大或较小部分用高于或低于某特定孔径的最大允许通过率来限定。

Jun　Bing

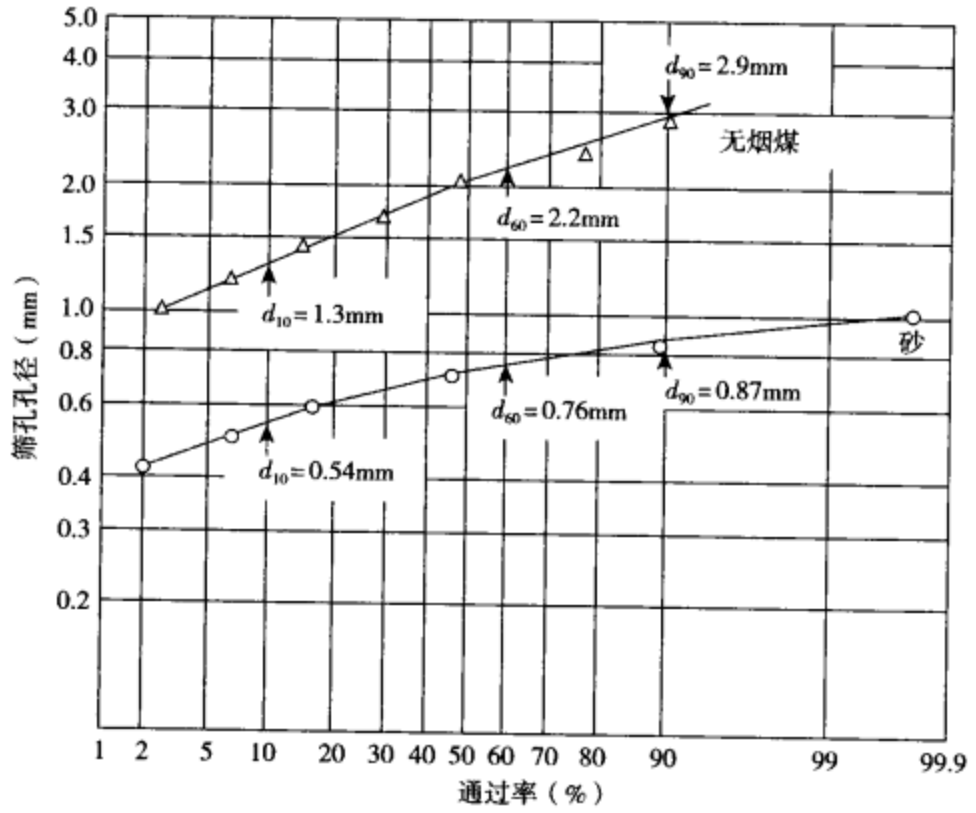


图 8.3　两种滤料的筛分曲线

d_{10}、d_{60}、d_{90}的值可从实际的筛分曲线中读出，如图 8.3。若该曲线无法得到且假设对数坐标系下线性关系存在，那么可以用下面的公式进行计算，该公式是通过不同均匀系数的线性筛分曲线图进行统计分析而得：

$$d_{90} = d_{10}(10^{1.67\lg UC}) \tag{8.1}$$

此关系式很实用，因为通过 d_{90}可以计算滤料的反冲洗强度。

8.2.2.2　滤料的形状和球度

滤料的形状和球度也是很重要的性质，它们影响滤料对反冲洗的要求，固定床的孔隙分布，水头损失，过滤效率以及筛分时的难易程度。

在几何学与化学工程的著作中已涉及到测量颗粒形状的不同方法，专业术语的定义也比较混乱（Kumbein. 1941；McCabe、Smith. 1976）。化工方面的著作定义了球度（ψ）是当量粒径 d_{eq}颗粒的比表面积与不规则表面颗粒的比表面积的比（McCabe、Smith. 1976）。等价直径可以通过一个单调函数由质量计算得出（Cleasby、Fan. 1981）。数据缺乏时，由筛分曲线得到的平均直径可作其近似的替代。

化工方面的定义将在下面的讨述中引用。根据这个定义，滤料的球度可以间接地通过测量水流或气流通过均匀滤床的压力损失得到。若公式中所有参数都可确定，则可用 Kozeny、Ergun 公式来确定 ψ（Cleasby、Fan. 1981）。

8.2.2.3　颗粒的密度或比重

颗粒的密度，即单位体积颗粒的质量，是一重要参数。它影响滤料对反冲洗强度的要求，等直径条件下，颗粒密度越大则冲洗越困难。

依据 ASTM 标准试验 C128 -93 可确定（ASTM. 1993）比重，再由比重换算得出颗粒的密度。这个试验采用一种替代方法来计算比重，此外还有其他两种方法可供选择。流化计算理论采用“毛比重和饱和干表面”计算可能是最好的办法。但是，饱和干表面的重现性比较差。而“表观比重”使用烘干样本计算，其重现性更高，这种替代在流化计算理论中也是可行的。要注意的是，像无烟煤、颗粒活性炭这样的多孔材料，在测量前应将其浸泡直至水完全充满孔隙。

8.2.2.4　颗粒的硬度

颗粒的硬度对于滤料颗粒长期使用的耐久性至关重要。硬度常用 MOH 值表示，它是一种硬度指标，

反映矿物颗粒刮痕其他矿物颗粒或被刮痕的能力。Trefethen 于 1959 年提出了物质硬度排序表。

两种已知 MOH 硬度的材料，若一种可以刮痕滤料，而另一种不能，则可通过这两个硬度粗略估计滤料的硬度。这是比较粗糙的方法，对小颗粒材料并不适用。需要注意的是硬度表中靠前的滤料只有无烟煤和颗粒活性炭，它们的硬度较低；石英砂、石榴石和钛铁矿硬度较高，作为滤料不成问题。尽管不能保证精确测量偏差在 0.5 以下，通常还是把最低硬度为 2.7 或 3 作为无烟煤的判定标准。

AWWA 标准试验中包含两个标准机械摩擦试验（Standard B604 - 90，AWWA，1991），通过试验可计算颗粒活性炭的抗摩擦系数。尽管颗粒活性炭比无烟煤更容易破碎，但反冲洗和再生过程对其粒径的损耗并未对实际运行造成严重影响。（Graese、Snoeyink、Lee. 1987）

8.2.2.5　固定床的孔隙率

固定床的孔隙率是空隙体积与总体积的比值，用小数或百分数表示。也是一个重要参数，因为它影响所需的反冲洗强度、固定床水头损失和滤料所占的体积。颗粒的球度影响着孔隙率，有棱角的颗粒（球度低的颗粒）有较高的固定床孔隙率（Cleasby、Fan.，1981），见表 8.2。对于均匀系数较低的滤料而言，均匀系数对孔隙率没有影响。而对于均匀系数较高的天然材料，小颗粒填补到大颗粒的孔隙中就可以减小固定床平均孔隙率。

固定床孔隙率的测定是取已知质量和密度的样品放入标有刻度的玻璃量筒中，滤料在量筒中的高度计为滤层体积，滤料颗粒体积等于量筒中滤料的总质量除以密度，则空隙体积等于滤层体积减去滤料颗粒体积。实际上，固定床孔隙率受到量筒中滤料的挤压程度和圆筒直径的影响。膨胀滤料孔隙率可在量筒中测定。如果滤料经搅拌、倒置后在无压水中自由沉降，这时可获得最大的孔隙率（如：膨胀层孔隙率），一般此时结果比滤层在密实后的测量值大 5%。低球度材料在滤层膨胀和滤层密实时有较大的变化。

靠近池壁滤料的孔隙率较大，这对研究过滤的中试试验来说至关重要，因为它使滤层的平均孔隙率大于生产试验滤层的孔隙率，并且影响试验中杂质颗粒的去除率和水头损失。因此一般试验滤筒的直径不得低于滤料中粗颗粒（如 d_{90}）粒径的 50 倍，以最大限度地减小对池壁的影响。

8.2.3　筛分因素

滤料筛分的详细规程见 ASTM 试验标准 C136 - 96（ASTM. 1993）。这一标准没有明确规定筛分时间和用来做筛分摇动的筛分装置。但是，它明确指出了摇动持续时间应足够长，筛完后，按 ASTM 标准试验的规定方法手摇筛盘一分钟，通过筛盘的颗粒重量不超过该筛盘上剩余颗粒总重的 1%。要注意的是像无烟煤、颗粒活性炭这样相对软质的材料在为达到 1% 要求的振摇中可能会发生破碎。

普通粒状滤料的孔隙率（Cleasby、Fan. 1981；Dhharmajah、Cleasby. 1986；Cleasby、Woods1975）　　**表 8.2**

	石英砂	无烟煤	颗粒活性炭	石榴石	钛铁矿
颗粒密度（ρ_s）kg/m^3	2650	1450 ~ 1730	1300 ~ 1500 *	3600 ~ 4200	4200 ~ 4600
膨胀层孔隙率（ε_0）	0.42 ~ 0.47	0.56 ~ 0.60	0.50	0.45 ~ 0.55	**
球度（ψ）	0.7 ~ 0.8	0.46 ~ 0.60	0.75	0.60	**

* 对于新炭、孔隙充满水，吸收有机物时密度增加。

** 零。

对 100g 砂这样的硬质材料进行筛分试验时，用 8inch 标准筛盘和 Ro - Tap 标准振荡器，通常需 3 个 5min 筛分时段来满足 1% 的要求。Ro - Tap 标准振荡器同时进行筛盘转动和上下振荡。对于其他振荡器，即使 3 个 5min 时段振荡后也达不到 ASTM 的规范要求。

无烟煤密度较小所以样品进行筛分时重量减到 50g，Ro - Tap 标准振荡器的时间调至 5min。这时试样的通过率可能达不到 1% 的要求，但是延长筛分时间会使无烟煤不断破裂而产生较大的误差。

Jun　Bing

由于筛分和取样的困难，以及筛盘本身存在误差（美国材料试验学会试验标准 ASTM E11 - 87），因此对滤料分级时应考虑对不同大小的颗粒都规定合理的误差，否则厂家无法生产出合乎规范要求的滤料，即使能达到，其生产费用也会过高。建议总误差在 ±10% 之内。例如：若要求石英砂的有效粒径为 0.5mm，则筛分应达到有效粒径在 0.45 ~ 0.55mm 之间；若要求无烟煤的有效粒径为 1.0mm，则筛分应达到有效粒径在 0.9 ~ 1.1mm 之间。

8.2.4　颗粒滤料的典型性质

前面已对颗粒过滤媒质的各种重要性质作了一些讨论，表 8.2 列出了几种典型滤料的性状指标。可以看出，颗粒密度上明显的差异使得构建双层或三层滤料成为可能，小密度粗颗粒的滤料在上层，大密度细颗粒的在下层。受水力冲刷的石英砂有最高的球度，而机械破碎形成的材料如无烟煤、钛铁矿和石榴石的球度小一些。有些无烟煤形状扁平，缺口呈锯齿状，因此球度较小。疏松的滤料层的孔隙率和球度成反比（球度越小孔隙率越大）。球度和孔隙率的经验近似关系可用于滤料层流态化预测模型当中，详见后续章节（Cleasby、Fan. 1981）。

8.3　流过多孔滤料的水力情况

8.3.1　固定流动床的水头损失

清洁水流过清洁滤料时产生的水头损失（压降）可以通过已知公式计算出来。滤速 4.9 ~ 12.2m/h 的水流通过清洁的普通石英砂滤料（粒径为 0.5 ~ 1.0mm）可用 Konzeny 公式（Fair, Geyer, and Okun, 1968）按层流来描述，层流是各向同性的（各连贯单元都是各向同性）。

$$\frac{h}{L}=\frac{k\mu}{\rho g}\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\left(\frac{a}{v}\right)^2 V \tag{8.2}$$

式中　h——滤层的水头损失（L）；

g——重力加速度；

ε——孔隙率；

$\frac{a}{v}$——单位体积颗粒的表面积 = 比表面积，球形颗粒 $S_V = 6/d$，不规则颗粒 $S_V = 6/\psi d_{eq}$；

d_{eq}——等体积球体直径；

V——滤层表观流速 = 流量/滤层面积（如：滤速）；

μ——水的动力黏度；

ρ——水的密度；

k——Kozeny 常数，大多数过滤条件下近似等于 5（Fair、Geyer、Okun，1968）。

Kozeny 公式适用于大多数过滤计算，由于在这些条件下根据表观流速算出的雷诺数 Re 通常小于 3，Camp（1964）得出严格意义下的层流 Re 在接近 6 左右。

$$Re = d_{eq} V\rho/\mu \tag{8.3}$$

Kozeny 公式可由适用圆管流的 Darcy - Weisbach 公式推导引出

$$h = f\frac{LU^2}{D(2g)} \tag{8.4}$$

式中　f——摩擦系数，管道雷诺数的函数；

D——管道直径；

U——管道平均流速。

该推导是将流体穿过多孔滤料近似看作流体经过水力半径为 r 的一组毛细管（Fair、Geyer、Dkun

Jun　Bing

1968）。水力半径大约等于单位体积滤层的空隙水体积除以单位体积滤料颗粒的表面积。若用 N 表示滤层单位体积颗粒的数量，v 表示单位颗粒的体积，a 表示每个颗粒的表面积，那么滤层体积 $= Nv/(1-\varepsilon)$，孔隙体积 $= Nv\varepsilon/(1-\varepsilon)$，滤层的比表面积等于 N 乘以 a 导出 $r = \varepsilon v/(1-\varepsilon)a$。存在如下关系：$D = 4r$；$U =$ 孔隙水流速 $= v/\varepsilon$；层流时 $f = 64/Re'$；$Re' = 4(v/\varepsilon)r\rho/\mu$，是根据孔隙水流速得出的雷诺数。

对于粒径较大的滤料，在某些实际运行中滤度较大或接近流态化速度（反冲洗时），液流可能为紊流，此时 Kozeny 公式不再适用，可用 Ergun 公式（Ergun，1952 年）即公式 8.5，因为它适用于层流、紊流和过渡性流态（Re 从 1 ~ 2000）。Ergun 公式中的第二项指紊流时的水头损失。

$$\frac{h}{L} = \frac{4.17\mu}{\rho g}\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\left(\frac{a}{v}\right)^2 V + k_2\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}\left(\frac{a}{v}\right)\frac{V^2}{g} \tag{8.5}$$

注意到 Ergun 公式的第一项是黏性能量损失，它与 V 成比例，第二项是运动能量损失和 V^2 成比例。比较 Ergun 公式和 Kozeny 公式可以看出，Ergun 公式的第一项（黏性能量损失）与 Kozeny 公式的第一项相同（除系数不同外），第二项中的系数 K_2 起初根据已知颗粒物的比表面积定为 0.29（Ergun，1952），而在 Ergun 之后的文献中根据破碎制成的多孔颗粒把 K_2 定为 0.48（Ergun，1952b），这个数值是他后来在爱阿华州大学一个未发表的研究中得出的。公式的第二项在流速较大时起决定作用，因为它是 V 的平方，但是 Kozeny 公式用起来更方便易行，通常 Re 不超过 6。

从公式（8.2）或（8.5）可知，清洁滤层的水头损失取决于滤速、滤料粒径、孔隙率、球度和水的黏滞性。随着过滤的进行，杂质填堵到滤料孔隙之间，孔隙率随之减小，球度改变。水头损失主要受孔隙率的影响，孔隙率减小，水头损失增加。

计算清洁滤层的水头损失在过滤池设计中是非常重要的，该水头损失必须在水厂所能提供水头范围之内。当然，水厂设计时还必须考虑随固体颗粒的去除而增加的水头损失，这部分水头损失称作堵塞水头损失。通常堵塞水头损失是根据相似水质原水和处理工艺的中试试验得到。

例题 8.1　计算厚度为 0.91m 的深床砂滤池（如图 8.3）在滤速为 14.6m/h 水温为 20℃时的水头损失。已知滤料的球度为 0.75，据表 8.2 得孔隙率为 0.42，假设球度和孔隙率在整个深床中数值不变。

解：因滤料粒径在一定范围内变化，冲洗时会把滤层分成五个相等的部分，解题时直径取筛孔孔径的中值。解法如下：

$$\frac{h}{L} = \frac{k\mu}{\rho g}\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\left(\frac{a}{v}\right)^2 V \tag{8.2}$$

$$\frac{a}{v} = \frac{6}{\psi d} = \frac{6}{0.75d}$$

$$\frac{\mu}{\rho} = v = 1.004E-6\,\mathrm{m^2/s}$$

$$g = 9.81\,\mathrm{m/s^2}$$

$k =$ Kozeny's 常数普通滤料一般为 5

$$V = 6\,\mathrm{gpm/ft^2} = 4.08E-3\,\mathrm{m/s}$$

$$\frac{h}{L} = \frac{5\times 1.004E-6}{9.81}\cdot\frac{(1-0.42)^2}{0.42^3}\cdot\frac{6}{0.75^2 d^2}\,4.08E-3 = \frac{6.0671E-7}{d^2}$$

由图 8.3 选取中径值，计算每个中径值的 h/L

粒　径	中径值（$m\times 1000$）	h/L	滤层厚度（ft）	h（ft）
d_{10}	0.54	2.08	0.6	1.25
d_{30}	0.66	1.39	0.6	0.83
d_{50}	0.73	1.14	0.6	0.68
d_{70}	0.80	0.95	0.6	0.57
d_{90}	0.87	0.80	0.6	0.48
平均 1.27			Σ3.81	

Jun Bing

由于每层的厚度相同，可以用 h/L 的均值计算厚 0.91m 的砂滤池的水头损失；$L=3\text{ft}$（0.91m），均值 $h/L=1.27\text{ft}$；$h=1.27\times3=3.81\text{ft}=1.16\text{m}$（$H_2O$）。

8.3.2　流化床的水头损失

在美国，多年实践都是采用高于过滤介质的最小流态化速度进行反冲洗。因而，理解流态化的基本性质有助于理解这种方法。

流态化可描述为：上向的流体（气体或液体）以足够大的速度穿过滤层使滤料悬浮的现象。流体向上运动时，层流的较低表观流速下，穿过固定床的能量损失（压降）将会是流速的线性函数。此时较粗或较重的颗粒进入过渡流态，$Re>6$，在较大流速下其能量损失会变成流速的指数函数。当流速更大时，阻力等于重力，颗粒悬浮在液流中。任何流速的增加都会使滤层扩大，与此同时压降维持不变（等于悬浮滤料的重量）。典型滤料流态化的压降曲线见图 8.4。

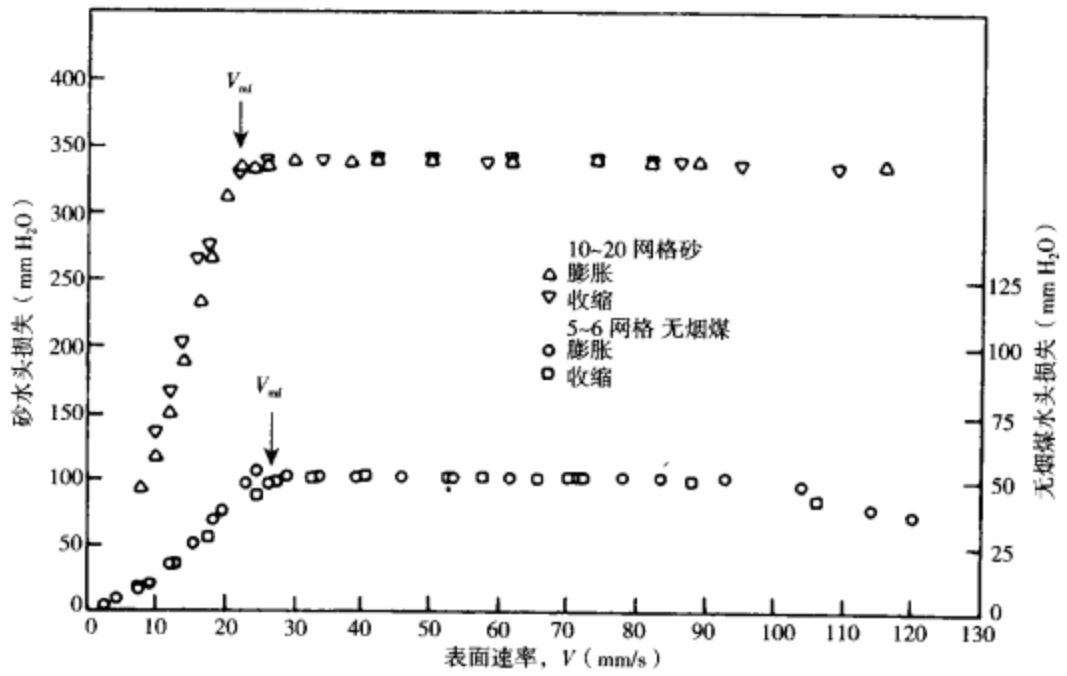


图 8.4　水头损失与表观流速　砂：10～12 网孔，25℃，$L_0=37.9\text{cm}$，$\varepsilon_0=0.446$；无烟煤：5～6 网孔，25℃，$L_0=19.8\text{cm}$，$\varepsilon_0=0.581$。

（见 J. i. Cleasby、K. S. Fan “滤料流化和膨胀的预测”，J. Environ. Eng. 107（3）：455. Copyright© 1981 美国市政工程。经 ASCE 许可再次出版）

流化后的压降 Δp 等于悬浮滤料的重量，可通过下式计算：

$$\Delta p=h\rho g=L(\rho_s-\rho)g(1-\varepsilon) \tag{8.6}$$

其中 ρ_s 是颗粒的质量密度，其他项同前。

8.3.3　流态化起点

流态化起点或最小流态化速度 V_{mf} 是流态化启动要求的表观流化速度，它可以由固定床水头损失和流化床水头损失的曲线交点得到，见图 8.4。

最小流态化速度对于计算确定最小反冲洗强度十分重要。计算是根据流态化初期固定床水头损失等于流化床水头损失常量得到，当 Ergun 公式（公式（8.5））等于流态化水头损失（公式（8.6））时解出的速度即为 V_{mf}，结果的精度取决于球度 ψ 和固定床孔隙率 ε。实际情况下，可能没有相应的数据而无法计算，把 ψ 和 ε_{mf} 的近似代换关系代入前述公式（Ergun 公式 = 恒水头损失公式），消去 ψ 和 ε_{mf} 得到 V_{mf}，有下面公式：（Wen－Yu. 1966）

Jun　Bing

$$V_{mf} = \frac{\mu}{\rho d_{eq}} (33.7^2 + 0.0408Ga)^{0.5} - \frac{33.7\mu}{\rho d_{eq}} \tag{8.7}$$

其中 Ga 是加利略因数：

$$Ga = d_{eq}^3 \frac{\rho(\rho_s - \rho)g}{\mu^2} \tag{8.8}$$

因为滤床中滤料存在粒径分布，所以不是所有颗粒的最小流态化冲洗流速都相同，较小颗粒流态化时所需表观速度比大颗粒要小。因此，从固定床到整个流化状态发生是一个渐变的过程。实际中，分级滤料的滤床用公式（8.7）计算较粗颗粒的 V_{mf}以保证整个滤层都能进入流化状态，计算时用 d_{90}作为颗粒直径。通常，当量粒径 d_{eq}用起来不方便，而把筛分得到的 d_{90}作为近似值使用。

而且，最小冲洗速度必须高于用 d_{90}算得的 V_{mf}以保证冲洗时这些粗颗粒能自由移动，Cleasby、Fan，1981 年提出使冲洗速度等于 $1.3V_{mf}$以保证滤料的自由运动。然而，冲洗速度越接近 V_{mf}，则越可以避免承托层的移动。

由于滤料粒径变化范围很大，用 d_{90}算出冲洗时的 V_{mf}可能会造成反冲洗时最细小滤料流失。但是对于普通均质滤料，这就不成问题（不均匀系数小于 1.7，一般小于 1.5）。整个滤床在冲洗时的膨胀率可以计算出来，这将在反冲洗之章节阐述。

例题 8.2　计算如图 8.3 无烟煤的最小流态化冲洗流速，已知水温 20℃，无烟煤密度为 1.69g/cm^3（1600kg/m^3）（见表 8.2）。

解：如文中所述采用 d_{90}计算无烟煤的最小流态化冲洗流速 V_{mf}，由图 8.3 知 d_{90} = 0.29cm（2.9E - 3m）。

Wen - Yu 方程 8.7：

$$V_{mf} = \frac{\mu}{\rho d_{eq}}(33.7^2 + 0.0408Ga)^{0.5} - \frac{33.7\mu}{\rho d_{eq}}$$

伽利略公式（8.8）：

$$Ga = d_{eq}^3 \frac{\rho(\rho_s - \rho)g}{\mu^2}$$

得：

$$\mu = 1.002E - 3N_s/m^2$$

$$\rho = 998.207\text{kg/m}^3$$

$$\mu/g = v = 1.004E - 6\text{m}^2/\text{s}$$

$$g = 9.81\ \text{m/s}^2$$

$$d_{eq}(used_{90}) = 2.9E - 3m$$

$$Ga = (2.9E-3)^3 \cdot \frac{998(1600-998)9.81}{(1.002E-3)^2} = 143170$$

$$V_{mf} = \frac{1.002E-3}{998(2.9E-3)} \cdot (33.7^2 + 0.0408 \cdot 143170)^{0.5} - \frac{33.7(1.002E-3)}{998 \cdot (2.9E-3)}$$

$$= 0.01725\text{m/s}$$

如文中所述，冲洗速度应高出 30%

$$\text{冲洗速度} = 1.3 \times 0.01725 = 0.0223\text{m/s}\ (80\text{m/h})$$

$$\frac{0.0223\text{m}^3}{\text{m}^2\text{s}} \frac{1000\text{L}}{\text{m}^3} \frac{\text{gal}}{3.785\text{L}} \frac{0.0929\text{m}^2}{\text{ft}^2} \frac{60\text{s}}{\text{min}} = 32.8\text{gal/(ft}^2 \cdot \text{min)}$$

这比正常情况下的冲洗速度要高，这是因为无烟煤滤料很粗糙，水温较高，且冲洗速度高出 V_{mf} 30% 造成的，若是没有这些因素的影响，冲洗速度应为 25.2gal/(ft^2 · min)。

Jun　Bing

8.4　快滤池过滤

8.4.1　概述

快滤池过滤，以前称“快滤砂过滤”，预处理后的水通过滤池的速度一般为 5 ~ 25m/h。在拉丁美洲、俄罗斯、荷兰一些国家有采用上流式过滤器，但典型的是下向流过滤器。尽管一些规定反对在地表水处理、其他污染水源或石灰软化处理时采用压力过滤器，但是现在压力过滤器和重力过滤器仍旧在使用（美国密西西比上游大面积的湖泊净化工程，1992）。

在运行过程中，固体杂质从水中分离并堆积在滤料空隙和上部滤层中。在流速不变的情况下，这一逐渐堵塞的过程会导致水头损失增加（堵塞水头损失），总水头损失可能会接近水厂的最大水头损失，有时把它叫做有效水头损失。运行一段时间后，上向的冲洗水将快滤池洗净，通常还附有一些辅助清洗系统。冲洗的运行时间叫做过滤周期，过滤周期末的水头损失称作最终水头损失。

下面三点满足任何一个则需要冲洗：

1. 穿过滤层的水头损失增加到某一限值或达到较低水位限值（一般为 2.4 ~ 3.0m）。
2. 滤液水质开始恶化或达到某固定上限值。
3. 达到过滤时间最大限值（一般为 3 ~ 4d）。

过滤周期一般在大约 12 ~ 96h，一些水厂过滤周期要更长一些。考虑到滤池中细菌生长的影响，同时还考虑到固体杂质在滤层中板结会给冲洗带来困难，因此给过滤周期设定一上限值很必要。

用化学混凝对地表水进行预处理（见第 6 章）对快滤池达到高去除率是很关键的，除此之外，还可以在滤前加助滤聚合物增强颗粒杂质对滤料的附着能力。地下水通过氧化、预沉、过滤来除铁除锰时无须其他化学预处理。

8.4.2　快滤池滤料

用于快滤池的滤料通常是砂、碎无烟煤、颗粒活性炭、石榴石或钛铁矿。滤料的一般构型见图 8.5。这些构型中最常见的是用传统石英砂和双层滤料，但相当数量的三层滤料在美国也已经投入使用。颗粒活性炭取代了石英砂和无烟煤作为吸附剂，它可以单独使用，也可以用作双层或三层滤料构型。图 8.5 中的前三种构型采用流态化反冲洗，滤层发生膨胀。流态化的结果是每层的细颗粒在该层上部。

单层滤料的深床滤池采用的是粗砂或无烟煤［如图 8.5（4）］。它不同于传统滤池。首先，因滤料较粗，为达到相同的去除率就要求滤床更深；第二，因使粗滤料流态化所需的反冲洗强度过大，所以采用上流式气流和水流进行非流态化冲洗，气水冲洗可使滤料发生混合，但分层现象不明显或很小。

其他一些国家将上流式过滤器用于一些水厂的污水过滤及少量的给水厂饮用水处理中。有时它含有防止砂层抬升的格栅，如图 8.5［5］。或者它的滤层是加厚的，通过控制末端水头损失，利用砂层的自重抵抗上浮力。上流式过滤器在反冲洗循环时用气、水反冲洗。但因冲洗废水和过滤水中均存在污染杂质，所以饮用水处理把上流式过滤器作为惟一的过滤步骤是不可靠的。在美国，上流式过滤器用于预处理工程、包装、饮用水处理厂中，代替沉淀池或其他固体分离工序作为下向流滤池的预处理。

用于不同的饮用水处理中的快滤池滤料的粒径如表 8.3 所示。滤料的不均匀系数通常小于 1.65 或 1.7。对于较粗的滤料，采用较小的不均匀系数有利于反冲洗过程中流态化，因为这样可以减小 d_{90}，从而减小反冲洗强度。但因大部分的原材料不在所需粒径范围内，故均匀系数越小，滤料的造价越高。因此，均匀系数的最小值在 1.4 左右。工业无烟煤可以达到这个要求。

Jun　Bing

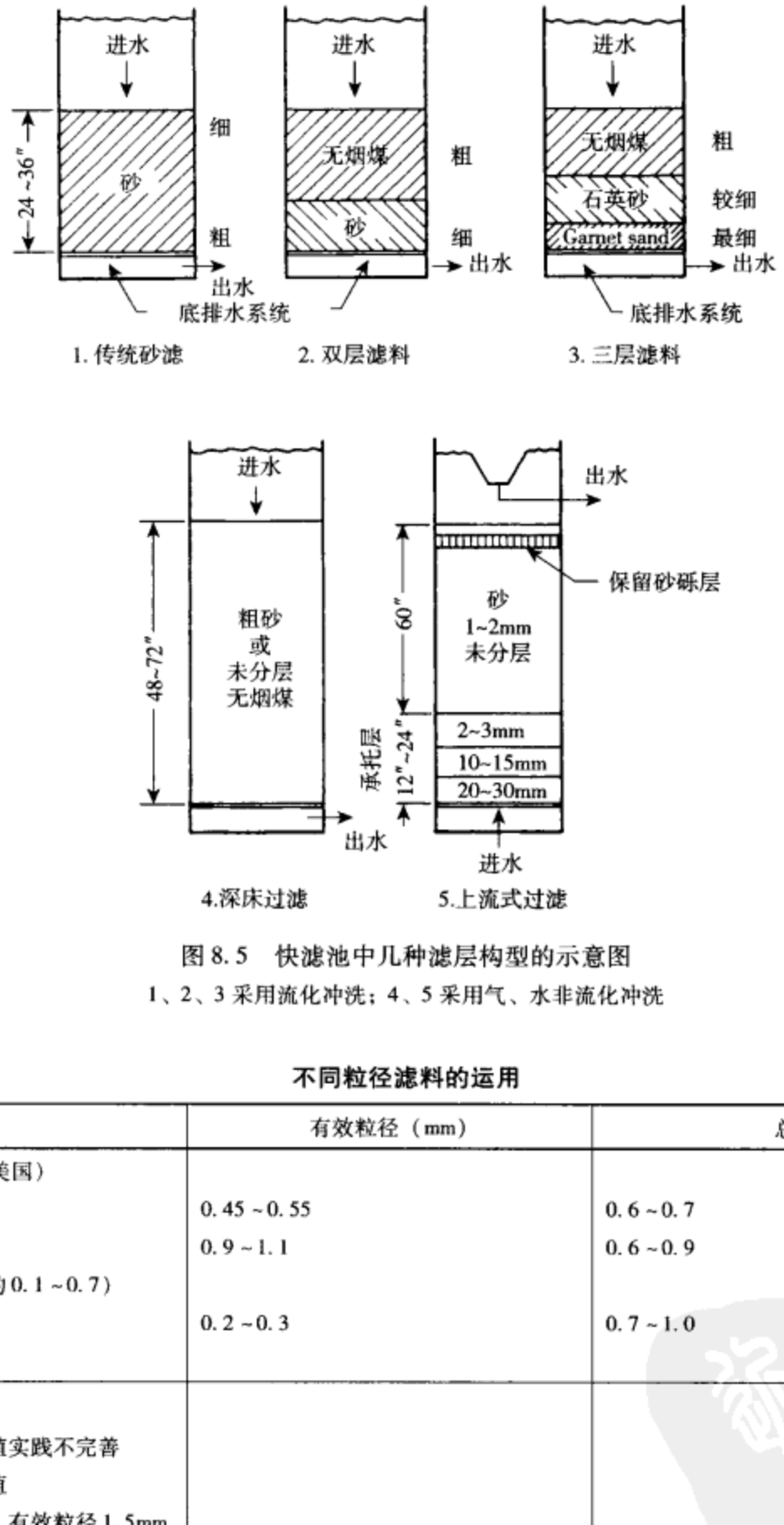


图 8.5　快滤池中几种滤层构型的示意图

1、2、3 采用流化冲洗；4、5 采用气、水非流化冲洗

不同粒径滤料的运用　　**表 8.3**

	有效粒径（mm）	总厚度（m）
A. 混凝沉淀后的处理（美国）		
1. 砂	0.45 ~ 0.55	0.6 ~ 0.7
2. 双层滤料	0.9 ~ 1.1	0.6 ~ 0.9
加无烟煤（滤层厚的 0.1 ~ 0.7）		
3. 三层滤料	0.2 ~ 0.3	0.7 ~ 1.0
加 0.1m 石榴石		
B. 直接过滤（美国）		
对于季节性的藻类繁殖实践不完善		
采用粗滤料粒径上限值		
双层或单层深床滤料，有效粒径 1.5mm		
C. Fe 和 Mn 过滤（美国）		
1. 双层滤料与 A－2 同		
2. 单层滤料	<0.8	0.6 ~ 0.9
D. 气水反冲洗的单层粗滤料		
1. 经混凝和沉淀后的处理水	0.9 ~ 1.0	0.9 ~ 1.2
2. 直接过滤	1.4 ~ 1.6	1 ~ 2
3. 去除 Fe 和 Mn	1 ~ 2	1.5 ~ 3

Jun　Bing

人们越来越关注用于深床过滤的滤料，无论是单层滤料还是双层滤料，尤其是直接过滤。例如，Patania 等人于 1995 年在西雅图用中试试验研究深床双层滤料对生物胞囊的去除。试验用厚 2.0m，有效粒径为 1.25mm 的无烟煤和厚度超过 0.25m，有效粒径为 0.6mm 的石英砂作为直接过滤的滤料，并优化化学预处理以达到严格的出水浊度标准和颗粒杂质去除标准。澳大利亚某水厂试验应用单层滤料和双层滤料构型进行深床过滤研究（Murray、Roddy，1993）。采用双层滤料：无烟煤层厚 1.0～3.0m，有效粒径为 1.7～2.5mm，粗砂有效粒径为 0.65～1.0mm，层厚 0.15～0.30mm，结果表明，较粗滤料在每个过滤周期和过滤水水质方面表现最佳。之所以青睐深床过滤，原因之一就是将来可转变成用颗粒活性炭，需要保证空床接触时间至少为 7.5min。

除了如图 8.5 所示的滤层构型，其他合适的滤料也有应用。接下来本章“其他滤池”这节中的例子对此作了详细的讨论。悬浮塑料滤料可用作接触助凝材料，该上向流滤池用于三层滤料下向流滤池的前处理滤池。（Benjes、Edlund、Gilbert，1985）。一些制造商正在推广一种移动反冲洗过滤池，其中，滤池分成若干个小格，并用薄层细砂，一般厚 0.3m（Medlar，1974）。

8.4.3　滤料的等价深度概念

当考虑使用较粗滤料时，有时采用较深滤床以保持滤床厚度与颗粒直径比 L/d 不变，希望在流量与滤速相同的条件下能得到相同的过滤效果。Ives 和 Sholji 于 1965 年得到的试验结果支持了上述理论。研究者们分析了其他调查研究报告得出 L 与 d 的关系为 L/d^{β}，β 取 1.5～1.67。

尽管如此，近几年来已逐渐开始采用 L/d 的方法，因对于普通分级滤料，d 为有效粒径 d_e（Montgomery 1985，p.538），对于双层和多层滤料则计算出每层 L/d_e 并累加得到（如滤层 L/d_e 的加权平均值）。一般，滤层构型的 L/d_e 如下：（见 Kawamur 1991. p211）

- $L/d_e \geqslant 1000$　　普通细砂和双层滤料滤层
- $L/d_e \geqslant 1250$　　深床单层滤料滤层（$1.0 < d_e < 1.5$mm）
- $L/d_e = 1250 \sim 150$　　三层滤料滤床（石英砂、无烟煤、石榴石）
- $L/d_e = 1250 \sim 150$　　深床粗质单层滤料滤层（$1.5 < d_e < 2.0$mm）

普通的双层滤料滤池，厚 0.6m、ES 为 1.0mm 的无烟煤与厚 0.3m、ES 为 0.5mm 的石英砂，总 $L/d_e = 600/1.0 + 300/0.5 = 1200$，符合 Kawamur 的标准。虽然这是一个复杂过程的简化理论，但它有助于对中试试验的滤层作出评估。

8.4.4　单层滤料滤池与多层滤料滤池的对比

快滤池滤料包括从 0.5～0.9m 厚的单层石英砂滤料到双层滤料，再到后来同厚度的三层（混合）滤料。最近，Los Angeles 也有对厚 1.2～1.8m 的粗颗粒单层深床滤池的研究报道。本节将讨论这一发展过程。

早期对快滤池的研究，发现 ES 为 0.4～0.5mm 的石英砂滤层中大多数固体杂质在顶层几英寸的地方被去除，而深层的滤料则没有被有效利用。双层滤料滤床，上层为较粗颗粒的无烟煤，下层为较细颗粒的石英砂，从而改善了固体颗粒对滤床的穿透力。

在美国，双层滤料现在得到了广泛运用。双层滤料并不是一个新的理念。Camp1961 年报道，双层滤料用于游泳池过滤始于 1940 年，之后它用于市政水处理厂过滤，Baylis（1960）描述 20 世纪 30 年代中期在芝加哥试验水厂的论文中写到：采用上层为有效粒径 1.5mm、厚 7.5cm 的无烟煤，下层为有效粒径 0.5mm 的石英砂大大减小了在密歇根湖水处理过程中产生的水头损失。

双层滤料的优点在于减小了水头损失，从而延长过滤周期，这已被大量研究充分证实（1960 年 Conley 和 Pitman，1961 年 Conley，1968 年 Tuepler 和 Buescher）。但是否能改善滤出水水质还未确定。

根据经验，Conley 和 Pitman 于 1960 年得出结论：明矾剂量应使过滤初期（1h 后）滤液中只含有较少的未混凝物质，助滤剂投加剂量应达到防止过滤周期末明矾絮体穿透现象发生的最小剂量，同时为防

Jun　Bing

止水头损失过大，助凝剂剂量不得过大。

Robeck、Dostal 和 Woodward 于 1964 年报道了细砂滤料和双层滤料的比较研究，他们比较了 3 种滤料对预先投加明矾地表水的过滤情况，这些比较试验的滤池均在相同条件下运行，凸现了双层滤料的优点。尽管絮凝条件并不好，但双层滤料滤层的水头损失增长是仅用石英砂的 1/2，而出水浊度在穿透前基本保持不变。

此试验清楚表明：和传统细砂滤池相比双层滤料滤池有较低的水头损失。一般的，在相同滤速和进水条件下，双层滤料中无烟煤的有效粒径是砂的 2 倍时，水头损失是单层细砂滤池的 1/2。

双层滤料的这种优点促使了三层滤料的发展。三层滤料的底层是一种更细的高密度滤料（石榴石或钛铁矿）（Conley，1965，1972）；并且越来越多的证据表明底层的细滤料在某些情况下，特别是在较高滤速下可以改善过滤质量。

三层滤料滤池有时称作混合滤料滤池，这是因为在发展初期，选择三层滤料的粒径和均匀系数时要使两相邻层间形成一定的混杂，这样做是为了靠近假定的理想构型“粗—细”过滤。最初的三层滤料类型现已被证明不可行，而其他关于三层滤料不同混合程度的规范仍在沿用。

由于添加的那层细石榴石或钛铁矿会使三层滤料滤层起初的清洁水头损失增高，而对于水厂总有效水头损失是一定的，那么用于运行的堵塞水头将降低，和双层滤料滤层相比，这可能会缩短过滤周期。（Robeck 1966）

一些关于三层滤料与双层滤料的比较证实使用三层滤料过滤的滤出水水质更好。以 Duluth Superior 湖水为样本，混合滤料（三层滤料）对闪石纤维的去除率优于双层滤料的去除率（Logsdon、Symons，1977；Peterson、Schleppenbach、Zaudtke. 1980）。对于双层滤料，29/32 的样品中低于或接近检测水平，对于混合滤料则为 18/18。推荐水厂中使用混合滤料。据报道，在耐受扰动对滤水水质的不利影响方面混合滤料也很优越。（Logsdon，1979）

与此成反差的是，Kirmeyer 1997 年报道，西雅图供水厂在两组混合滤料和两组双层滤料作了比较试验研究，测得当滤速为 13.4 ~ 24.4m/h 时，无论是浊度还是石棉纤维含量的过滤效果无差别，仅观察到单位水头损失的产水量有不同：双层滤料的单位水头损失产水量较低，而混合滤料则较高。

大量的试验研究对三层滤料和单层细砂滤料进行了比较（Diaper 和 Ives. 1965；Rimer . 1968；Deben、Haines and Ives. 1968；Mohanka. 1969）。所有这些研究已经清楚地表明水流从粗颗粒到细颗粒过滤有利于减少水头损失，三项研究还明确显示三层滤料在过滤水质方面的优越性。（per and Ives. 1965；Rimer. 1968；Oeben、Haines and Ives. 1968）

Cleasby 等于 1992 年归纳了 12 个未发表的针对用水企业的中试试验研究，比较了高滤速条件下，双层、三层和单层深床滤料处理地表水的效果。结果表明在滤出水水质方面三层滤料优于双层滤料（两者无烟煤和石英砂的厚度相当），而在相同条件下，较高的初始水头损失和较好的固体吸附能力使三层滤料滤层的过滤周期缩短。研究还发现粗颗粒单层深床滤料滤层和双层、三层滤料滤层相比过滤效果差不多，但是粗颗粒单层深床滤料有更长的过滤周期，且每个周期的出水量要比传统的双层、三层滤料滤层的产水量要多。

8.4.5　颗粒活性炭（GAC）在快滤池中的运用

用作过滤吸附的颗粒活性炭运用于过滤颗粒杂质和有机化合物的吸附，同样适于生物过滤和快滤池之后的吸附（详见第 13 章）。过滤吸附主要用来去除臭和味，据水厂运行经验表明，颗粒活性炭在 1 ~ 5 年内有很好的去除效果，然后要再生（Graese. Snoeyinic. Lee. 1987）。而对于高浓度的有机化合物此持续时间会减少。大多数现有的颗粒活性炭滤池是改型快滤池，即在快滤池中颗粒活性炭部分或全部取代了原有的石英砂，或取代双层、三层滤料滤层的无烟煤。当然也有的滤池在构建之初即是活性炭吸附池。

改型快滤池中颗粒活性炭一般厚为 0.38 ~ 0.76m，网孔 12 × 40 目，*ES* 为 0.35 ~ 0.65mm，或网孔 8 × 30 目，*ES* 为 0.80 ~ 1.0mm 的颗粒活性炭，放置在几英寸的砂料之上（砂的 *ES* 为 0.35 ~ 0.60mm）。

这些颗粒活性炭的 *UC*（≤2.4）比传统滤料的 *UC*（≤1.6）大，*UC* 越大使得上层的细颗粒越多，缩短了过滤周期，但反冲洗时滤料混杂现象减少，有利于吸附。

将滤池改型用作吸附池主要是去除 THM 前驱物。但对诸如三卤甲烷和挥发性有机物这类吸附性不强的物质的去除率是有限的。若用作吸附 THM 的话，短暂的空床接触时间大约 9min，颗粒活性炭需要频繁的再生或替换。

一些设计规范规定粗质颗粒活性炭滤层层厚不大于 1.2m，*ES* 1.3mm，*UC* 较小（1.4），这一规定使得过滤周期延长，颗粒活性炭的再生周期也延长。

颗粒活性炭被成功运用于单层滤料和双层滤料的吸附器上，假如滤料粒径适当，它的过滤作用和传统单层、双层滤料的效果相当（GRaese、Snoeyink、Lee. 1987）。与相同接触时间的滤后吸附工艺相比，通过吸附器被去除的颗粒在某种程度上阻碍了吸附作用。（见第 13 章）

处理低浊水时在双层滤料中铺设细砂可能很有必要，然而，在双层滤料滤床中采用砂和颗粒活性炭给再生带来了难题——从过滤器上移除颗粒活性炭和砂并在其后分离细砂是很困难的。细砂在再生炉中也存在问题（Grease、Snoeyink、Lee. 1987）。

由于细菌在颗粒活性炭滤床中繁殖，就很有必要进行定期的冲洗。但是考虑到冲洗可能对吸附作用的效果产生影响，所以冲洗强度应尽可能小。采用氯预消毒并不能防止细菌繁殖反而会造成其他不利影响（见第 13 章），因此，吸附后消毒也很必要。

虽然颗粒活性炭要比无烟煤软，但是在水厂中颗粒活性炭的损失并不多。曾有报道说颗粒活性炭每年流失的量大约为 1% ~6%，这个量比一般的无烟煤的流失量小（Graese，Snoeyink 和 Lee，1987）。有的水厂中已经采取了适量减少颗粒活性炭的粒径的措施进行调节。由于颗粒活性炭的密度比无烟煤小，反冲洗过程中引起的流失问题引起了人们的关注。（该问题将在后续章节中讨论）

8.4.6　滤速

Fuller（1898）认为：对有化学预处理的地表水进行过滤时标准滤速应为 5m/h，这一标准滤速在 20 世纪上叶的美国被看作是几乎神圣不可侵犯的。然而，Fuller 注意到经过适当的预处理，采用较高的滤速仍然可以达到相同的水质。同样重要的是，Fuller 认识到如果没有充分的化学预处理，即使滤速达到 5m/h 也不能保证滤出水质。

在 20 世纪 50、60 年代，许多水厂对不同滤速下的过滤情况作了比较分析（Brown. 1955；Baylis. 1956；Hudson. 1962），通常，这些研究在公用水厂中进行，提高现有的滤速或者启建新水厂，采用比常规滤速 5m/h 更高的滤速。

分析结果见表 8.4、表 8.5，类似的其他研究（Cleasby、Baumann. 1962；Conley、Hsuing. 1969）也表明较快的滤速降低了过滤效果，即便凭直觉和理论估计也是这样认为。在当时，浊度标准是 1 Jackson 浊度单位，并假设氯消毒能处理掉所有透过滤池的病原体。尽管如此，采用常规预处理且不使用助滤剂增强过滤效果，滤速可增大到 9.8m/h 这一点也逐渐得到了认同。

三种滤速下的比较结果（Brown. 1955）*　　**表 8.4**

项　目	滤速		
	4.9m/h	7.3m/h	9.8m/h
运行时间（h）	135.2	116.7	81.3
冲洗水（%）	1.21	0.89	0.99
浊度（ppm）	0.34	0.38	0.43
细菌（菌群/mL）	0.32	0.42	0.36
大肠菌群有机物	0	0	0

* 由于没有测量，三年试验时间内通过单个滤池的总水量未知，但可以假定此水量与滤速成比例，这是因为在试验前和试验中检测了流量计的精度。除冲洗外，滤池在试验阶段持续运行。

Jun　Bing

在几个滤速下由棉塞过滤器（Cotton Plug Filter）固定吸附测得的过滤数据（Paylis. 1956）　表 8.5

年　份	所有滤池的平均值	滤速（m/h）			
		4.9	9.8	11.0	12.2
		灰分 ppm*			
1949	0.047		0.055	0.059	0.066
1950	0.037	0.028	0.048	0.045	0.060
1951	0.042	0.039	0.067	0.064	0.084
1952	0.077	0.039	0.058	0.084	0.084
1953	0.060	0.057	0.067	0.089	0.087
1954	0.058	0.056	0.073	0.090	0.082
平均	0.054	0.044	0.059	0.072	0.077

* 棉塞过滤器点火之后残余。

最近的一些试验中辅助使用助滤剂的滤速甚至更快。Robeck、Dostal、Woodward. 1964，他们比较了滤速在 5 ~ 15m/h，经明矾絮凝的地表水通过采用单层或双层滤料的中试滤池运行情况。结论是：在滤前使用适当的混凝，滤速为 15m/h 与 10m/h、5m/h 3 种情况下出水浊度、大肠细菌数、脊髓灰质炎病毒和粉状炭的去除效果均相差无几。预处理包括加入活性氧化硅助凝、聚电解质（原先文章中的混凝剂）助滤。使用聚合物助滤剂的优点是可以延缓滤柱穿透，见图 8.6。

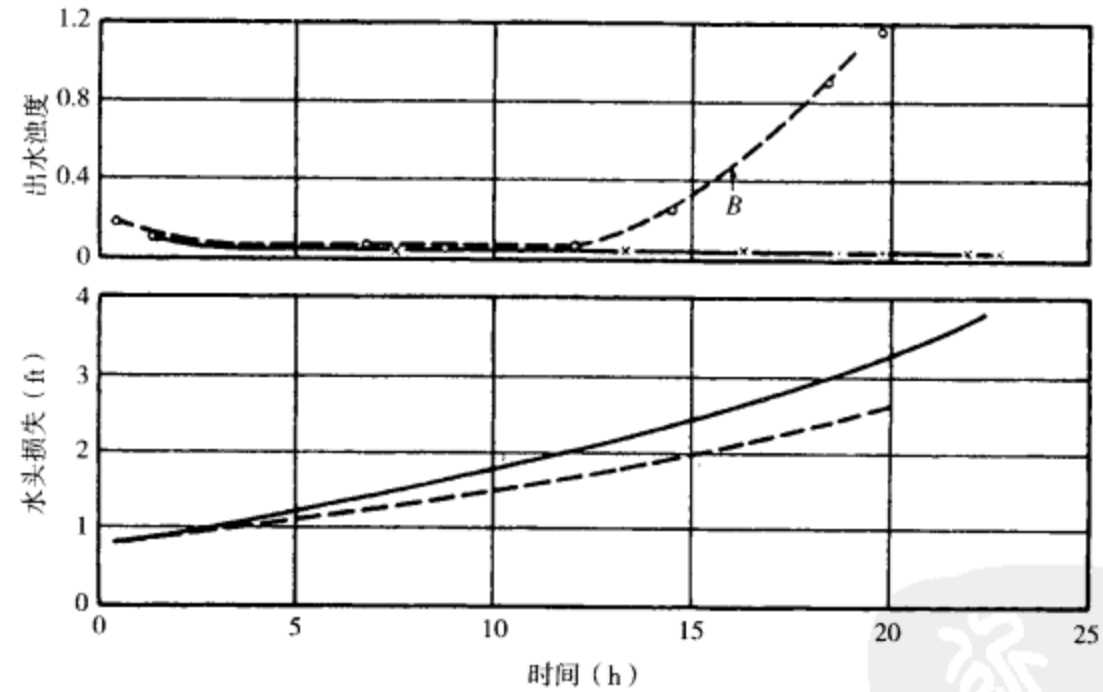


图 8.6　聚电解质对过滤周期的影响，数据由以下条件得到：原水浊度 10 个单位；明矾剂量 75mol/L；滤速 5m/h；固定槽出水浊度 8 个单位；活性炭 2mg/L。两个图表中虚线表示进水未加聚电解质；实线表示进水加入 0.08mg/L 的聚电解质。上图中点 *B* 表示过滤时间 16h，加入聚电解质的运行时间大于 22h

（参考 G. G. Robeck；K. A. Dostal；R. L. Woodward，“改进水过滤研究” Jour AWWA，56（2），1964 年 2 月：198）。

Conley 和 Pitman1960 年指出：在处理 Columbia 河水时，滤前用明矾加短时絮凝和沉淀，高滤速（37m/h）有负面影响。但是，如果在待处理水进入滤池前加入一定量的非离子聚合物，结果是：滤速在 5 ~ 85m/h 有相同的过滤效果。[Conley 的研究中浊度大约相当于 50 Jackson 浊度单位（Conley. 1961）。]

最近倍受关注的贾第鞭毛虫和隐孢子虫卵囊的去除，强调滤出水浊度必须达到 0.10NTU 以下，并强调减小生物胞囊或与之相同大小的颗粒以保证滤出水中没有原生动物病原体。一些研究结果已在本章

Jun　Bing

概述中作了介绍，接下来将作更多阐述。

Patania 等 1995 年的研究发现：优化预处理降低浊度和去除杂质，使滤出水浊度低于 0.10NTU 时，在加利福尼亚的康特拉科斯塔的试验中滤速（7～15m/h）对贾第鞭毛虫和隐孢子虫卵囊的去除率没有影响，西雅图的试验也有相同的结果（滤速为 12～20m/h）。康特拉科斯塔采用的是常规处理（化学预处理加过滤），西雅图采用的是直接过滤，二者都是深床滤池和两种混凝剂共用（明矾和阳离子聚合物），西雅图试验中还用到助滤剂。

Cleasby et al 1989，1992 报道了关于高速过滤的设计和运行优化方面的相关规律，该报道根据对 21 个地表水处理厂的调查，发现滤速大于或等于 10m/h 时，处理后的滤出水浊度均低于 0.2NTU。这些水厂共同的特点是：以低浊度为控制目标、优化化学预处理、采用助凝剂或助滤剂或同时采用、使用双层或三层滤料滤池、连续监控每个滤池的出水浊度并对操作人员进行培训。

Bellamy et al（1993）总结了关于浊度和微粒数的一些研究结果，见表 8.6 和表 8.7。从表中可以看出：当原水浊度在 5NTU 以上时，原水与滤出水浊度的对数减量等于总微粒数和胞囊大小颗粒数量的对数减量，每个试验水厂的浊度和微粒数的对数减量大于或等于 2－log，见表 8.6。然而，当原水浊度较低时（见表 8.7），由于没有办法测量低于 0.05NTU 的浊度，浊度和微粒数的减量就不那么一致了。尽管如此，胞囊大小微粒的减量在 11 个水厂中有 7 个接近 2－log。

康特拉科斯塔水域水厂报道了超高速过滤的运行情况，用双层滤料，在冲洗时加少量聚合物进行预涂处理，滤速为 24m/h 时仍运行良好（Harris. 1970）。Harris 也指出：通过这种预涂膜改善了滤池运行初期较差的原水水质，如今加利福尼亚州授权康特拉科斯塔水域水厂在 24m/h 滤速下运行。

另一个采用少见高速过滤设计的例子是 Los Angeles 直接过滤水厂，为 33m/h。所选的滤速通过当地 5 年的广泛试验研究后得到州政府批准（Trussell et al. 1980；McBride 、Stolarik，1987）。水厂用臭氧、氯化铁、阳离子聚合物进行化学预处理，粗颗粒无烟煤滤层厚 1.8m，ES 1.5mm，UC 1.4，单层滤料，在设计滤速下运行良好，滤出水浊度低于 0.1NTU。

上面提到的两个水厂都是大型的水处理厂，原水水质较好、管理良好，因而这样的滤速很难普遍推广。若原水水质较差，在没有精确监控运行的小型水厂，9.8m/h 的较低滤速将仍是可靠的选择。

但是，Los Angeles 的试验引发了研究者对单层滤料深床过滤的浓厚兴趣。其他现有供水厂也正在使用，只是不用这么高的滤速。例如，Modesto，Califonia 的水厂采用和 Los Angesles 水厂相同的滤料，但是设计滤速为 15m/h（Short，Gilon，Henderson，1996）。

水厂处理原水浊度大于 5NTU 左右的出水浊度和微粒数数据（Bellamy et al，1993）　　表 8.6

水　厂	浊　度		总微粒数*		胞囊大小的颗粒对数减量†‡	
	原水（NTU）	对数减量	个数/mL	对数减量†	3.7μm	7.8μm
传统水厂						
Glendale，Ariz.（Cholla）	4.4	2.0	69000	2.1	2.0	2.2
PHoenix，Ariz.（Val Vista）	6.9	2.0	99000	2.4	2.4	2.4
Contra Costa，Calif.（Bollman）	9.0	2.9	170000	2.8	2.8	2.8
Winnetka，Ill	9.0	3.7	500000	3.0	3.1	3.2
Corvallis，Ore.（Taylor）	4.9	1.8	71000	2.0	2.0	2.2
Merrifield，Va.（Corbalis）	5.7	2.3	51000	2.4	2.4	2.4
净化和石灰软化两阶段 Johnson County，Kan.（Hanson）	9.2	1.9	66000	1.6	1.5	1.9

* 微粒粒径 1μm～60μm；

† 原水与滤出水；

‡ 微粒粒径 3.7μm 表示 3.06～4.43μm 范围，而 7.8μm 表示 6.43～9.33μm 范围。

Jun　Bing

不同州的相关机构对滤速为 5m/h 的看法也不尽相同。因此在滤速最终选定前进行生产性研究或中试试验仍是很有必要的。

采用较高滤速缩短了过滤周期（滤速与过滤周期大致成反比），这个问题可以通过使用双层、三层滤料或单层粗颗粒深床滤料来部分调节，这些滤池增强了固体渗透到滤层的能力，从而可以更充分地利用滤料截住固体颗粒。

水厂处理原水浊度小于 5NTU 左右的出水浊度和微粒数数据（Bellamy et al，1993）　表 8.7

水厂	浊　度		总微粒数*		胞囊大小的颗粒对数减量†‡	
	原水（NTU）	对数减量†	数量（mL）	对数减量†	3.7μm	7.8μm
传统水厂						
Tuscaloosa，Ala（Ed Love）	1.2	1.6	17000	1.5	1.4	1.5
Colo. Springs，Colo.（Pine Valley）	0.96	1.5	52000	2.5	2.4	2.5
Loveland，Colo.（Chasteens Grove）	1.5	1.7	11000	2.0	2.1	2.2
Duluth，Minn.（Lakewood）	0.4	1.2	4000	2.0	2.1	1.9
快速混合，阻力过滤水厂						
Onondaga，N. Y（Otisco Lake）	2.4	1.3	73000	1.5	1.4	1.8
Eugene，Ore.（Haydon Bridge）	1.5	1.5	29000	2.0	2.1	2.0
Lake Oswego，Ore.	2.4	1.5	46000	1.5	1.5	1.4
直接过滤水厂						
PHoenix，Ariz.（UnionHills）	1.2	0.8	29000	1.4	1.4	1.3
LosAngeles，Calif.（LA Aqueduct）	3.6	1.7	55000	1.9	2.0	2.1
Oceanside，Calif.（Wiese）	2.1	1.5	38000	1.9	2.0	1.8
Las Vegas，Nev.（Smitj）	0.21	0.5	3200	1.0	1.2	1.3

* 微粒粒径 1～60μm；

† 原水与滤出水；

‡ 微粒粒径 3.7μm 表示 3.06～4.43μm 范围，而 7.8μm 表示 6.43～9.33μm 范围。

8.4.7　容许周期和产水率

较高滤速在水厂生产过程中存在两个相互矛盾的影响。首先，清洁滤床水头损失增加，而在水厂总水头一定的情况下，用来维持过滤周期的堵塞水头就减少了。若过滤周期是以达到最大可供水头损失来控制的，则过滤周期缩短。第二，在较高滤速下，由于固体颗粒进入滤床的速度增加，从而水头损失也增长的更快。而单位时间的产水量同样增加，因此每天的出水量肯定增加，除非过滤周期变得很短。

但这样的话过滤周期本身的重要意义可能就被误导了。应该重视的是滤速对滤出水水质、水厂净产量、生产效率的影响，而不是重视滤速对过滤周期的影响。

图 8.7 显示三种滤速下单位面积周期产水量对净产水量的影响（Trussell et al 1980）。单位面积周期产水量是一个过滤周期中滤池的实际产水量，也可以叫做单位过滤周期总产量，图表假定每个反冲洗水量为 $4m^3/m^2$，持续时间为 30min。在其他假定条件下也可得到类似的图表。下面是该图的假设条件。

- 每天每个滤池运行 4 个周期；
- 每个周期的运行时间 = 360min/周期 - 30min/冲洗 = 330min/周期；
- 要求最大滤速为 $5gal/(ft^2 \cdot min)$；
- 单位滤池周期产水量 = 5 × 330 = 1.650gal/（ft^2 · 周期）；
- 总过滤体积/ft^2/d = 1.650 × 4 周期 = 6.600gal/（ft^2 · d）；
- 净产水量/ft^2/d = 6.600 - 反冲洗容积 = 6.600 - 100 × 4 周期/d

Jun　Bing

$=6.200\text{gal}/(\text{ft}^2 \cdot \text{d})$。

- 生产效率用百分比表示 $=(6.200/6.600)/100=94\%$。

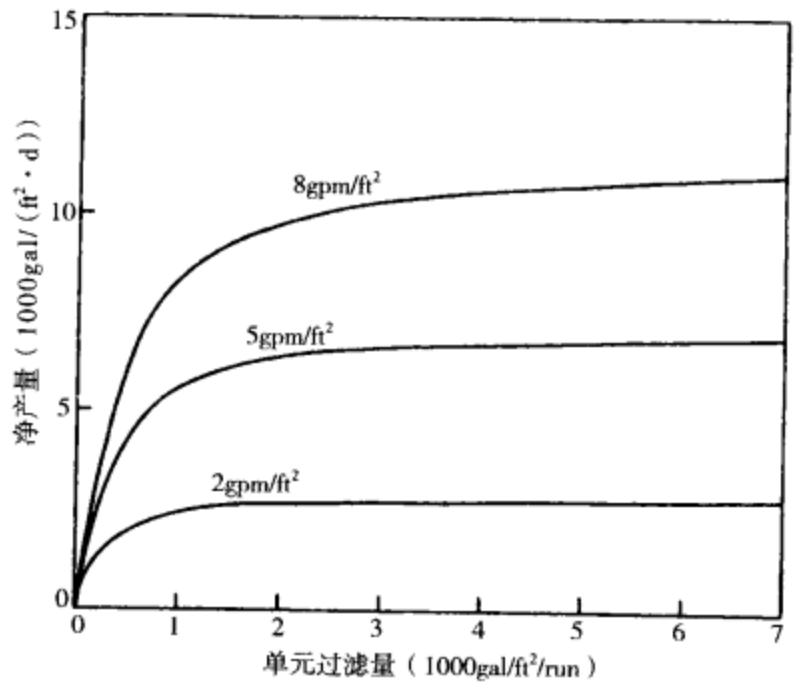


图 8.7　每平方英尺每周期的总产水量与净水量。假设每次反冲洗的时间为 30min，每次反冲洗有 100gal/ft²

（见 R. R. Trussell，A. R. Trussell，J. S. Lang，C. H. Tate“过滤系统设计最新发展”Jour. AWWA，72（12）1980. 12：705）

通常，反冲洗水量为 4～8m³/m²/次，冲洗时间为 30min/次，如果单位面积周期产水量超过 200m³/m²/周期，则可以保持较高生产效率，不论反冲洗水是否经过水厂再循环恢复，以上计算结果相同。单位面积周期产水量大于 200m³/(m²·周期)，水厂的净产水量和滤速呈线性关系。因而，关键在于，应不仅考虑高滤速下的过滤周期长短，还需要考虑过滤周期总产量（过滤时间×滤速）和过滤水水质。单个滤池产水量为 5000gal/(ft²·周期)，它表示在 5m/h 滤速下运行 42h（2500min）或在 12m/h 下运行 16.7h，所以 5m/h 过滤 42h 和 12m/h 过滤 16.7h 是相同的，因为二者都为 98% 的产水率。

总之，高滤速对于水头损失的变化和过滤周期的长短确实有影响，这点必须考虑到。高滤速有利于提高已有水厂的单位面积产水量，而且新建水厂的资金也少，因此这种做法是很值得考虑的。

8.4.8　配水系统和承托层

配水系统用于支撑滤料，汇集滤出水（下流式滤池），分配反冲洗水和空气（如果需要空气冲洗）。配水系统种类繁多，主要可分成三类。

第一类也是最早使用的一类是主干管—支管系统。在这类系统中，穿孔支管沿干管安装在其两侧的孔眼中（见图 8.8），两侧支管的直径是 6～13mm，支管间隔 8～30cm。

第二类是自承压配水系统，它是在池底用水泥建造的，见图 8.1。例如，目前几家公司正在推广一种陶瓷黏土砖型配水系统。最近，类似的塑料砖型配水系统也在市场中出现，它能配水和配气，或将二者同时分配。这些类型的配水系统最大管径约为 6mm。

第三类配水系统是人造地板穿孔配水系统（见图 8.9）。地板装在滤池底部以上 0.3～0.6m 处，而地板下装高压配水系统。喷口安装在中心 13～20cm 处，用来汇集滤液，分配反冲洗水，开口口径大约为 6mm，或是足够小以防止滤料流失，每个喷口配有一根 15～23cm 的干管伸到底下高压配水系统，干管上有 1 到 2 个小孔或狭缝分配气或水，或同时分配气和水。

Jun　Bing

大多数配水系统孔径要比滤料的粒径大，因此需要在滤料与配水系统之间安置几层不同筛分的砂砾，以防止滤料进入配水系统。一般承托层下层为粗颗粒滤料，上层为较细的滤料。这种典型的相邻层规则是欧洲的 Hwisman 于 1974 年指出的，具体如下：

- 承托层尽量均匀，最好是 10% 与 90% 的通过率的粒径之比不超过$\sqrt{2}$。在美国，普遍将这个系数定为 2 以内（美国自来水厂协会 AWWA1996）。
- 底层细颗粒的粒径应为配水孔眼的 2 ~ 3 倍。
- 顶层细颗粒的粒径应为滤料有效粒径的 4 ~ 4.5 倍。

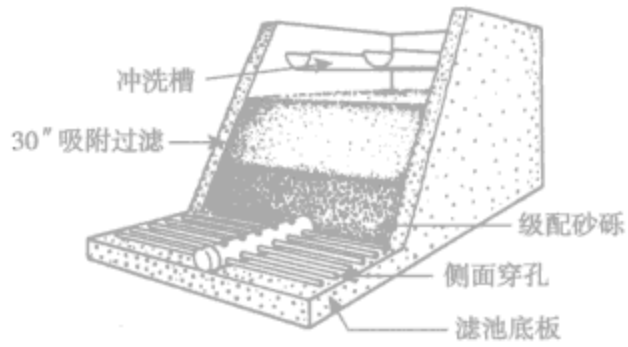


图 8.8　快速重力滤池的配水系统

（见 After C. P. Hoover, Water Supply & Treatment, National Lime Assoc）

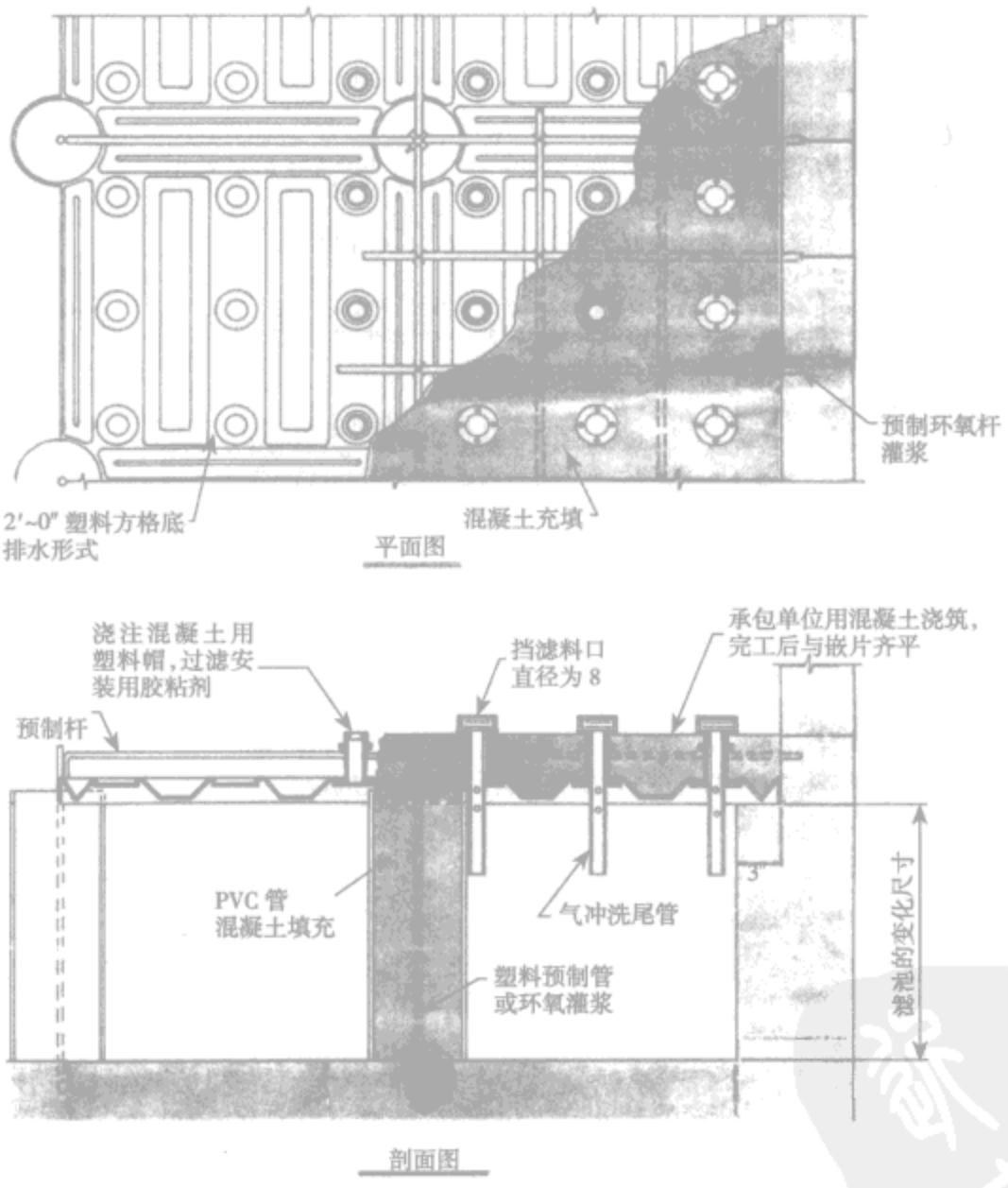


图 8.9　完整的喷口配水系统。现场浇铸，用混凝土浇筑耐久塑料配水系统，所形成的喷口能分配气、水

（见 Multicrete Ⅱ™，General Filter Co.，Ames，Iowa 版权.）。

- 相邻层间粗砂层粗颗粒应为细砂层细颗粒大小的 4 倍。
- 每层应至少为 7cm 厚，或该层粗颗粒粒径大小的 3 倍（这个条件通常都满足）。

美国对这些法规的说明是：上层和下层颗粒粒径的限值称为筛分通过或保留的颗粒粒径，干重不超过 8% 的颗粒小于颗粒粒径上限值，至少 92% 干重的颗粒应大于颗粒粒径下限值（美国自来水厂协会.

Jun　Bing

1996. 标准 B100 - 96)。

当气通过承托层时，特别是当气水同时反冲洗时，承托层会遭到破坏。有两个解决的办法，一是使用底板穿孔配水系统，其配水孔眼足够小，无需承托层。二是用双层反向承托层系统，系统中颗粒粒径大小从底层粗颗粒到中层的细颗粒，顶层再为粗颗粒，这一观点最初是 Balis 用来解决在 Chicago 的水厂滤池中滤料混合问题的（美国自来水厂协会 . 1971），现在一些公司把它用于气水反冲洗的滤池。

除了上述这几种系统，目前市场中有各种各样的配水系统不需要使用砂砾承托层，这里不再举例说明。配水系统的不足常导致滤池无法正常运行，采用未经检验的配水系统也是一个值得关注的问题。

8.5　快滤池理论及其模型

8.5.1　过滤机理

快滤池中悬浮固体的去除机理相当复杂。许多研究人员讨论过可能对颗粒去除率产生重要影响的各种因素。其中值得注意的是 1967 年 O'Melia 和 Stumm 的有关讨论。

在石英砂滤床快滤池过滤过程中，颗粒去除主要通过滤床，这称作深度过滤。深度去除的效率取决于一系列过滤机理。如果颗粒粒径大于水流所通过滤床的最小孔径，那么这部分颗粒可以通过简单的机械物理筛滤去除。如果颗粒粒径较小，则包括两个步骤。第一，迁移机理，流体从孔隙中传输小颗粒到接近砂粒表面，迁移作用包括重力下沉、布朗运动、拦截和水动力作用，这些作用都受滤料粒径、形状、滤速、温度、悬浮颗粒的密度、尺寸、以及形状的影响。

第二，当杂质颗粒接近滤料表面或接近先沉淀在滤料表面的杂质颗粒时，小范围的表面力使吸附得以发生。如果杂质颗粒已完全脱稳，静电斥力已减到最小，那么上述这些力的综合作用和范得华引力一起形成吸引力，它使杂质颗粒吸附到滤料表面（或已沉杂质表面）成为可能，碰撞和吸附过程相当于悬浮杂质颗粒的混凝过程（见第 6 章）。

图 8.10 是留在 3 个 0.5 ~ 1.0mm 左右滤砂颗粒上的微粒 5 ~ 10μm 的扫描电子显微镜图片。

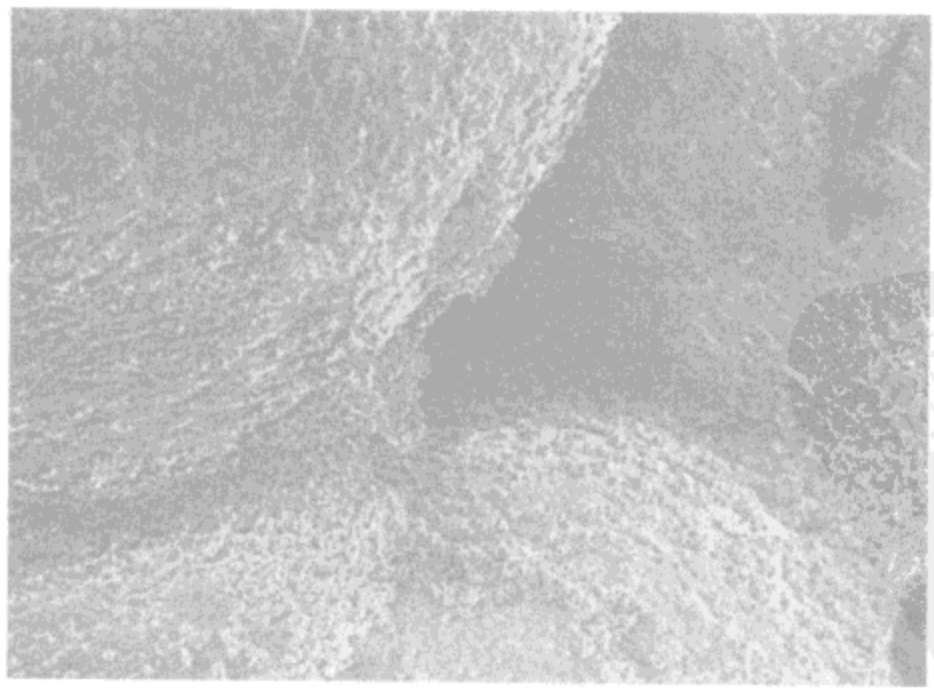


图 8.10　聚集 5 ~ 10μm 石英砂颗粒在电子扫描显微镜下的图片。
进水浓度 200mg/L，用阳离子型聚合物混凝，过滤 3 小时
后在深 46cm 处拍照，砂粒粒径 1mm 左右
（见 R. B. Robinson，A. M. Saatci 和 E. R. Baumann，Iowa State 大学工程研究院重印本 80106，用电子扫描显微镜观察到在深床滤池中杂质颗粒被去除）

Jun　Bing

8.5.2　过滤的数学模型

过滤模型可以分成不同的两类：现象学（宏观）模型和基础（微观）模型。两类模型都试图解释滤池中颗粒的去除情况，但只有基础模型考虑到了微粒迁移和黏附机理，这里将只对每类模型作简要描述，更全面的陈述见其他资料（Herzig，LeClerc，and LeGoff，1970；Tien，1989；Elimelech et al 1995）。

8.5.2.1　基础（微观）模型

前面讨论过微粒的去除依靠迁移和黏附两个步骤。一些研究人员集中研究怎样建立能把小颗粒带到滤料表面附近以便使碰撞和俘获成为可能的迁移模型。滤床中水流通常为层流，小颗粒沿流线穿过滤床，迁移发生时颗粒脱离流线。需要去除的杂质颗粒一般比滤料颗粒还小，例如，典型的杂质颗粒粒径范围在 0.1 ~ 50μm，而滤料粒径范围为 500 ~ 2000μm。

Yao，Habibian 和 O'Melia 1971 年提出了下列模型以描述过滤过程中三种重要的机理：沉淀、拦截和扩散。这个模型来源于空气过滤的概念，有助于解释不同杂质粒径、流速、水温，滤料密度、粒径情况下的迁移机理。理论上用球形收集器过滤效率 η 表示，它是球形收集器投影横截面实际有效碰撞次数与理想状态总碰撞次数的比值。

较大或较重的颗粒可通过沉淀迁移到收集器上，沉淀迁移的收集器效率 η_s 是斯托克沉速 V_s 与滤速（接近流速 V）的比值。

$$\eta_s = \frac{V_s}{V} = \frac{(\rho_s - \rho) g d_p^2}{18 \mu V} \tag{8.9}$$

其中 d_p 是颗粒粒径，其他如前述。

如果流线携带某颗粒通过 $d_p/2$ 的收集器表面，那么，此颗粒可由拦截作用去掉，拦截的收集器模型为

$$\eta_1 = \frac{3}{2}\left(\frac{d_p}{d_c}\right)^2 \tag{8.10}$$

其中 d_c 是收集器直径。

Brownian 扩散作用下小于 1μm 的胶体颗粒从流线中迁移是随机的，对扩散迁移的收集器模型，η_D 结合了爱因斯坦等式的悬浮颗粒扩散系数。

$$\eta_D = 0.9\left(\frac{KT}{\mu d_p d_c V}\right)^{2/3} \tag{8.11}$$

式中　K——Boltzman 常数；

　　T——绝对温度；

其他如前述。

所有的收集器效率是三项之和。

$$\eta_o = \eta_s + \eta_I + \eta_D \tag{8.12}$$

若杂质颗粒不是完全脱稳，收集器的去除率将小于 η_o，引入经验碰撞效率因子 α，则实际的单收集器的去除率为

$$\eta = \alpha \eta_o \tag{8.13}$$

完全脱稳时，因排斥力消除了，故 $\alpha = 1$。

从这些关系式可以看出，较高滤速 V^{-1} 或 $V^{-2/3}$（拦截作用不受速度影响）、较大颗粒（d_c^{-2} 或 $d_c^{-2/3}$）或低温度高黏度均阻碍颗粒聚集。较轻较小颗粒（d_p^2 和 $\rho_s - \rho$）也会阻碍俘获作用，除非它们足够小有助于扩散传递（$d_p^{-2/3}$）。这些基于理论模型的判断结果与实际过滤的观测结果相一致，较高滤速、较大滤料粒径、较低水温导致过滤水水质较差。由于真正的悬浮物包含不同粒径的颗粒，在去除某些颗粒时也许三种机理都会有效，所以杂质粒径对去除率的影响较难以观察到。

这种基础模型已被延伸用于通过流场中颗粒的迹线确定颗粒沉速，这种方法称作迹线分析，此方法由 Tien 和他的同事提出和完善（Tien，1989）。Elimelech et al 也提出过这种方法（1995）。已知收集器上的颗

Jun　Bing

粒迹线由作用在该颗粒上的各种力来决定，迹线分析可用于分析那些受布朗运动影响不显著的颗粒。

若用迹线分析来估计颗粒俘获作用，严格地讲，当颗粒接近滤料表面时由于水力相互作用需要作修正。这些相互作用减小了颗粒沉降速度。基于迹线分析结果，Rajagopalin 和 Tien（1976）根据观测到的不同无因次迁移参数获得了 η_0 的大概表达式，经 Elimelech et al 修正后如下：

$$\eta_0 = 4.0A_s^{1/3}\left(\frac{D_\infty}{Vd_c}\right) + A_s N_{LO}^{1/8} R^{15/8} + 3.38\times10^{-3} A_s N_G^{1.2} R^{-0.4} \tag{8.14}$$

式中新参数表示如下，其他如前述：

A_s——无量纲，表示流场中单个收集器周围的邻近收集器的影响，球形模型时为 38，孔隙率为 0.4（Elimelech et al. 1995）。

D_∞——颗粒扩散系数，据 Stokes - Einstein 公式 $= KT/3\pi d_p\mu$ 计算。

N_{LO}——范德华常数 $= 4A/9\pi\mu d_p^2 V$，无量纲，A 为相互作用颗粒的 Hamaker 常数。

R——无量纲，颗粒粒径与收集器尺寸的比值 $= d_p/d_c$。

N_G——重力系数，无量纲，数值上等于公式（8.9）右边。

在选定其他常数与变量后，公式（8.14）能用来计算不同大小颗粒的收集器去除率。收集器的效率与均质球形滤料清洁床的去除率有关，计算如下（Yao Habibian and O'Melia，1971）：

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{3}{2}\frac{(1-\varepsilon)}{d_c}\alpha\eta_0 L \tag{8.15}$$

式中　C——出水浓度；

C_0——进水浓度；

L——滤床厚度，其他参数如前述。

颗粒的对数去除率为 $-\ln(C/C_0)$，Elimelech et al 1995 用公式（8.14）和公式（8.15）解释了杂质颗粒大小对去除率的影响（图 8.11）及滤速（图 8.12）、粒径（图 8.13），层厚（图 8.14）对杂质颗粒对数去除率的影响。应当强调的是这些理论曲线是用来描述球状均质滤料清洁床情形的，这些公式并不能用来估计当滤层被阻塞时，随时间变化去除率的变化。这些图表示出当颗粒大约为 1μm 时去除率最低，较大颗粒有较高的去除率（通过重力和相互作用），通过扩散作用较小颗粒有较好的去除率（Yao、Habibian and O'Melia，1971）。

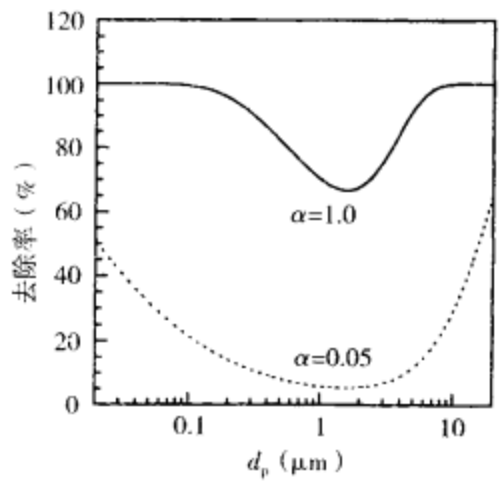


图 8.11　颗粒粒径与去除率的函数，计算二种不同的吸附效率情况，计算用到的参数 $V=0.14$cm/s，$L=60$cm，$\varepsilon=0.4$，$d_c=0.5$mm，$T=293$K，$A=10E-20J$，$\rho_p=1.05$g/cm^3

（来源：Elimelech et al 颗粒聚积沉淀方法，图解与模拟试验，1995Butterwarth Heinemann Ltd，Oxford. UK）

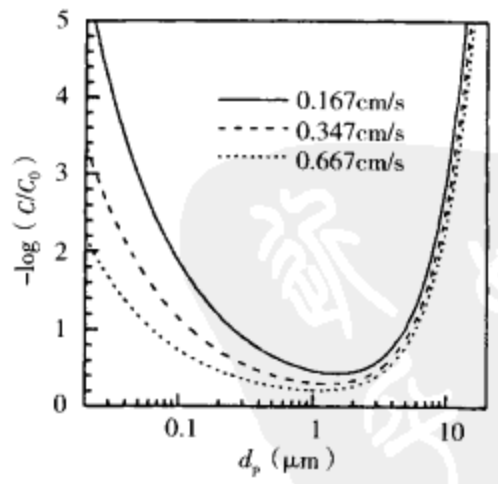


图 8.12　颗粒粒径与对数去除率的函数，计算 3 种不同的滤速时的情况（接近速度），计算用到的参数与图 8.11 同，$\alpha=1.0$

（来源：Elimelech et al 颗粒聚积沉淀方法，1995 经发行人许可，Butterwarth Heinemann）

Jun　Bing

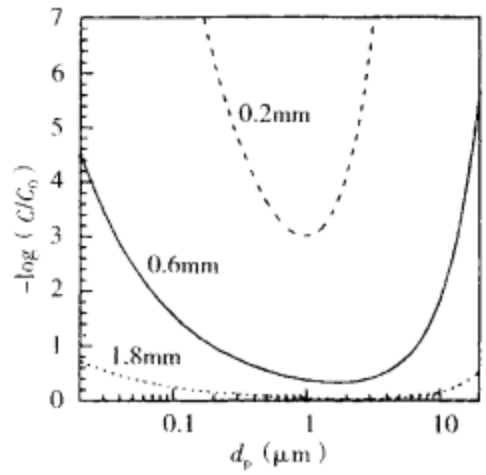


图 8.13　颗粒粒径与对数去除率的函数，计算 3 种不同的粒径时的情况，计算用到的参数与图 8.11 同，$\alpha = 1.0$

（见 Elimelech et al 颗粒聚积沉淀方法，1995 经发行人许可，Butterwarth Heinemann）

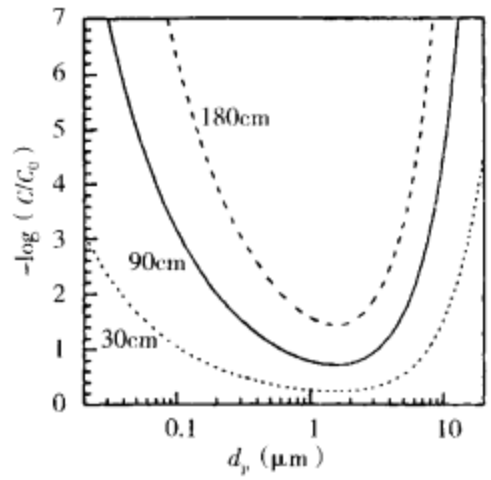


图 8.14　颗粒粒径与对数去除率的函数，计算 3 种不同滤层层厚时的情况，计算用到的参数与图 8.11 同，$\alpha = 1.0$

（见 Elimelech et al 颗粒聚积沉淀方法，1995 经发行人许可，Butterwarth Heinemann）

8.5.2.2　现象学（宏观）模型

现象学模型不考虑颗粒的迁移或吸附机理，而是结合物料平衡方程和经验表达式来描述颗粒在滤料中的沉积率是过滤时间和滤料层高度的函数。

物料平衡方程表示一定质量或体积的颗粒从悬浮物中去除，则在孔隙中必有相等质量或体积的沉积固体，数学表达式为：

$$V\left(\frac{\delta c}{\delta z}\right)_t + \left(\frac{\delta\ (\sigma + \varepsilon C)}{\delta \theta}\right)_z = 0 \tag{8.16}$$

式中　z——直接过滤中滤层的深度；

θ——修正时间（次数）$t - \int_0^z \frac{\mathrm{d}z}{V/\varepsilon}$；　(8.17)

σ——比沉积量（沉降颗粒体积/滤池体积）；

ε——孔隙率；

C——悬浮物中颗粒浓度（颗粒体积/液体体积）。

σ 和 C 也可以表示为质量/体积单位。大多数情况下，孔隙中固体颗粒物浓度变化量（εC）比起比沉积量来很小，可以忽略，因此等式通常消去 εC 简化为 Iwasaki 于 1937 早期提出的形式。

比率表达式为一级反应，它是厚度与液体中颗粒浓度的比例（$\delta C/\delta z = -\lambda C$）。Iwasaki 早在 1937 年提出，比例常数 λ 叫做过滤系数，结合这个表达式和公式（8.16）的简化形式得到公式（8.18）（Tien 1989 提出）。

$$\frac{\varepsilon\sigma}{\delta\theta} = \lambda VC \tag{8.18}$$

其中 λ 随着 σ 的变化而变化，初始值为 λ_0（净床时）。

各种经验表达式都将 λ_0 与 λ 视作是 σ 的函数，Tien（1989p. 25）总结了 10 个这样的表达式，用两个例子来解释等式的演化过程。1967 年 Heertges 和 Lerk 提出了如下式子：

$$\frac{\delta\sigma}{\delta t} = k_1(\varepsilon_0 - \sigma)VC \tag{8.19}$$

式中　ε_0——清洁床的孔隙率；

k_1——吸附经验系数（与 λ_0 同）。

这个方程式表明：在给定时间内，滤池中颗粒沉速与微粒流 VC 成比例且沉降体积为（$\varepsilon_0 - \sigma$）。

1977 年，Adin 和 Rebnun 提出一个沉降速度公式，这个式子的第二项考虑到已沉淀颗粒的分离，该

Jun　Bing

式子表达式如下：

$$\frac{\delta\sigma}{\delta t} = k, Vc(F-\sigma) - k_2\sigma J \tag{8.20}$$

k_2——经验分离系数；

F—— 理论过滤能力；

J——水力坡度 其他参数如前。

第一项与前面的表达式几乎是相同的，但是新的过滤能力 F 代替了原来的清洁床孔隙率 ε_0。第二项表明颗粒分离可能性主要靠物质沉淀的数量 σ 和水力坡度 J 决定。

C 和 σ 同是滤池运行周期中的时间和滤床深度的函数，必须同时解质量守恒方程和速率公式得到这两个参数。（这些方程式包括 Heertges 和 lerk，1967 年；Adin 和 Rebhun，1977 年；Saatci 和 Oulnan 1980 年；Tien1989 年），基于有相似形式的 Langnuir 公式和滤速公式，Saatic 和 Oulnan 于 1980 提出一种新的分析方法。

这些现象学模型主要是靠大量的中试试验或生产数据得到固体悬浮液的黏附和解黏附（某些情况）系数。有鉴于此，再加上自然水体本身的复杂性，这就限制了这些方程在常规设计中的运用。但这些公式中套用某些经验常数，可把过滤水水质、比沉降、水头损失作为滤层厚度和过滤时间的函数用于计算预测。

这两个公式（公式（8.19）和（8.20））的提出引起了人们对过滤研究中存在已久的一个问题的注意，即是否在等滤速过滤中沉淀物发生分离，或者是否新流入的颗粒仅仅只是掠过已堵塞的滤层。有证据表明颗粒的分离是由新流入颗粒的碰撞产生的（Clough and Ives，1986 年）。证据的收集是运用一个工业内窥镜把它插入滤池中，进行放大观察并通过录像带记录沉淀的过程。这个试验是通过砂滤直接过滤高岭土悬浮液，但没有用混凝剂。Ives1997 年未发表的相似试验：用 25mg/L 的铝盐（$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$）混凝处理 100mg/L 高岭土溶液后进行过滤。观察到恒滤速情况下颗粒分离是由于新到达颗粒对不稳定已沉颗粒的碰撞和水剪切力的影响。1992 年 Ginn，Amirtharajah 和 Karr 对颗粒分离理论做了进一步研究，他们指出，在滤出水中，分离的微粒聚合体的流出可能使卵囊大小颗粒的 log 去除率的计算不准确，因为出水中颗粒的计数不准确。

8.5.3　过滤参数对性能的影响

控制条件的小试和中试试验研究已经对滤速、滤料粒径和黏度的影响作出了评价（Cleasby and Baumamn，1962 年，Ives and Sholji，1965 年；Hsiung and Cleasby，1968 年）。Ives 和 Sholji（1965 年）经验得到过滤系数 λ 与滤速、粒径成反比，与黏度的平方成反比。比较公式（8.9）、（8.10）和（8.11），（8.9）中滤速的幂和（8.11）相同，尽管粒径和黏滞度的幂在 3 个方程中不尽相同，但他们本质上是相同的。

8.6　快滤池运行情况

8.6.1　出水水质一般模式

过滤循环初期的滤出水水质较差，在循环快结束时如果过滤时间超过了规定时间出水水质也会变差。去除的颗粒在滤层内保持平衡，水流剪切力会带走颗粒，然后把它们带到滤层的更深处或穿过滤层。一旦沉积形成，上部滤层更接近堵塞，过滤速度就会增加，同时过滤效率下降，过滤负荷由更深的滤层来承担（Eliassen 1941 年；Stanley1955 年；Ling1955 年）。最终，因没有足够厚度的清洁床使出水水质达标，同时由于滤出水水质恶化而必须结束过滤，这种恶化被称作“泄漏”，同时要强调的是一些颗粒在整个过滤周期都不断地穿过滤层。

在一个含沉淀物的滤池里，如果其滤速突然增大，那么水流剪切力也会随之增大，这就破坏了沉淀物间吸附力和水流剪切力之间的平衡，并导致一些沉淀物随滤液流走。过滤方面的细节问题将在后面讨论。

Jun　Bing

Cleasby 和 Baumamn 于 1962 年提供了过滤初期较为详尽的水质数据，该数据是通过观察过滤中的铁沉淀物而得来的（图 8.15）。滤液在几分钟后开始恶化，过 30min 以后，达到最高值。此后，随着过滤的进行，在最高滤速 6gal/(min · ft²)（15m/h）时滤液水质发生恶化（图 8.16），在以后的几个过滤过程中，无论是滤速为 2 gal/(min · ft²) 和 4gal/(min · ft²)（5 和 10m/h）的等速过滤还是维持总水头损失不变，滤速从开始的 6gal/(min · ft²)（15m/h）下降到最后约 4gal/(min · ft²)（10m/h）的减速过滤，滤液都没有发生恶化（如图 8.16）。

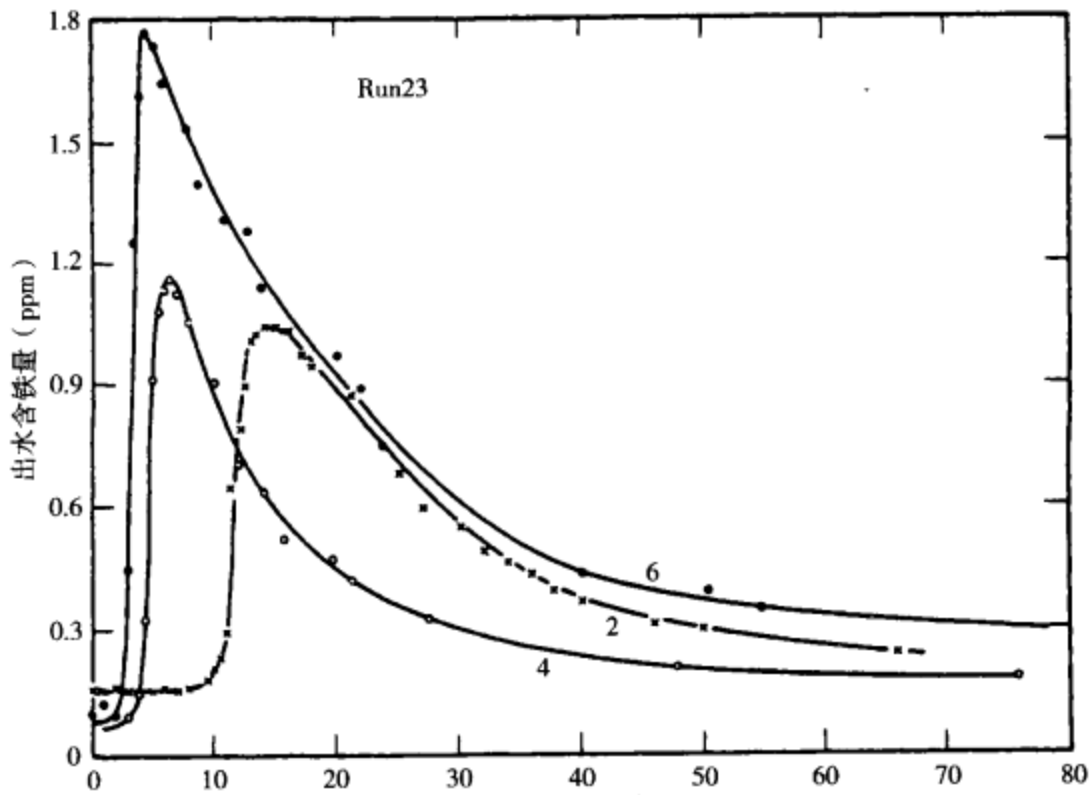


图 8.15　开始的出水浊度呈上升趋势，之后浊度降到最低。
曲线上的点表示每分钟每平方英寸的滤速（加仑）
（摘自：J. L. easby and E. R. Baumann，“砂滤过滤滤速的选择”J. AWWA 54（5）期，1962 年 5 月）

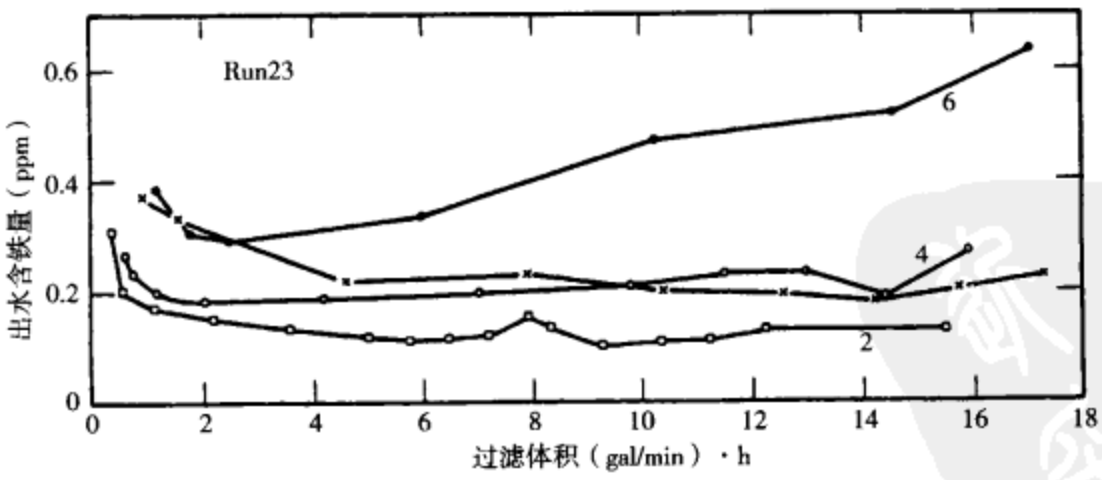


图 8.16　出水含铁量与过滤体积的关系曲线。曲线根据初始改善阶段的观测得来，曲线上的点表示滤速，有“×”标记的曲线表示恒压情况。起始滤速为 6gal/(min · ft²)，随水头损失增加降至 4gal/(min · ft²)
（摘自：J. L. Cleasby 和 E. R. Baumann“砂过滤滤速的选择”，Jour. AWWA，54（5），1962 年 3 月：579）

Jun　刚开始达到峰值的时间大约是在名义滤池停留时间与过滤水由出水口流至出水浊度控制点所需时间之和。Amirtharajah 和 Wetstin（1980 年）运用这些数据和他们自己的数据总结出一个“双峰”理论模　Bing

型，该模型分为上升和下降阶段。双峰中的第一个峰值是反冲洗末期残留在滤层内部的反冲洗水所致，第二个峰值是由反冲洗末期留在滤层上部的反冲洗水所致。

Robeek，Doscal 和 Woodward（1964）对地表水处理时得到相似的结论，见图 8.17 和图 8.18。强絮凝条件下，过滤水水质在初期改善后几乎保持不变（图 8.17）；而在弱絮凝条件下，水头损失较低，后期仍发生浊度突变（图 8.18），图 8.17 和图 8.18 是两种滤出水水质的典型例子。在某些情况下，滤液水质会一直上升而不出现峰值（Cleasby，1969b）。

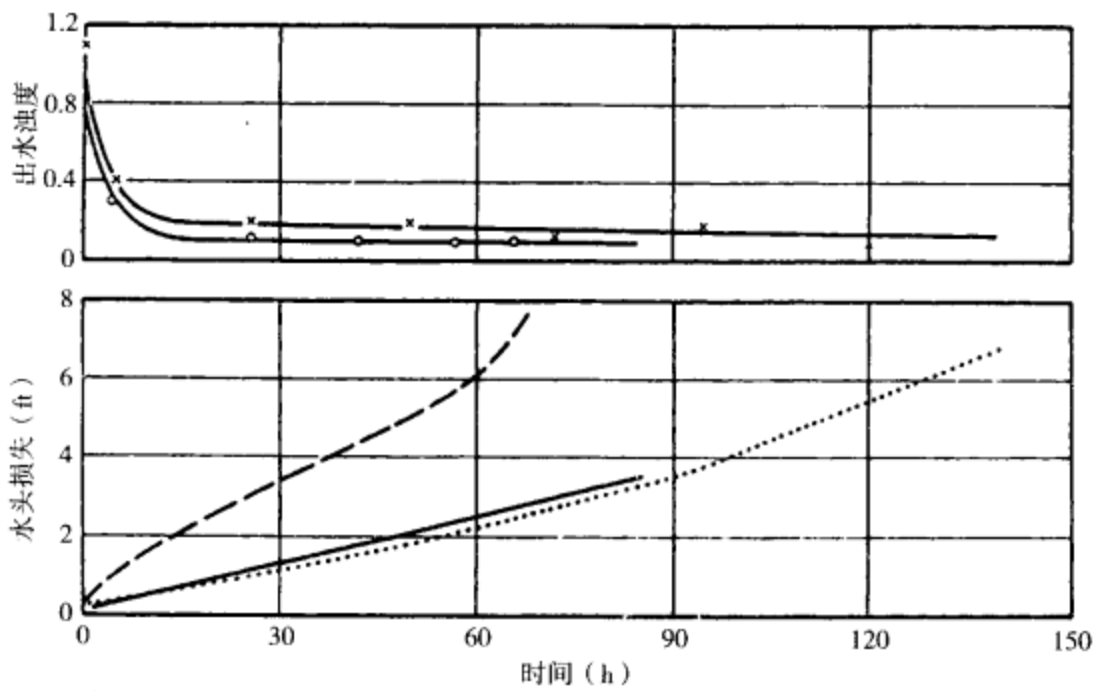


图 8.17　强化絮凝下的滤料对运行时间的影响（夏季条件）。图中数据根据以下条件得到：原水浊度 80 个单位，沉淀池出水浊度 2 个单位，铝盐剂量 75mg/L，滤速 2gal/（min · ft²）。上一个图中标有“×”记号的曲线表示滤料由无烟煤和砂组成；有圈点标记的曲线表示滤料单独由无烟煤或单独由砂组成，下一个图中虚线代表砂；实线代表固体颗粒；点线代表砂和无烟煤组成的滤料

（摘自：G. G. Robeck，K. A. Dostal，R. L. Woodward，“改进水过滤研究”Jour. AWWA，56（2），1964 年 2 月：198）

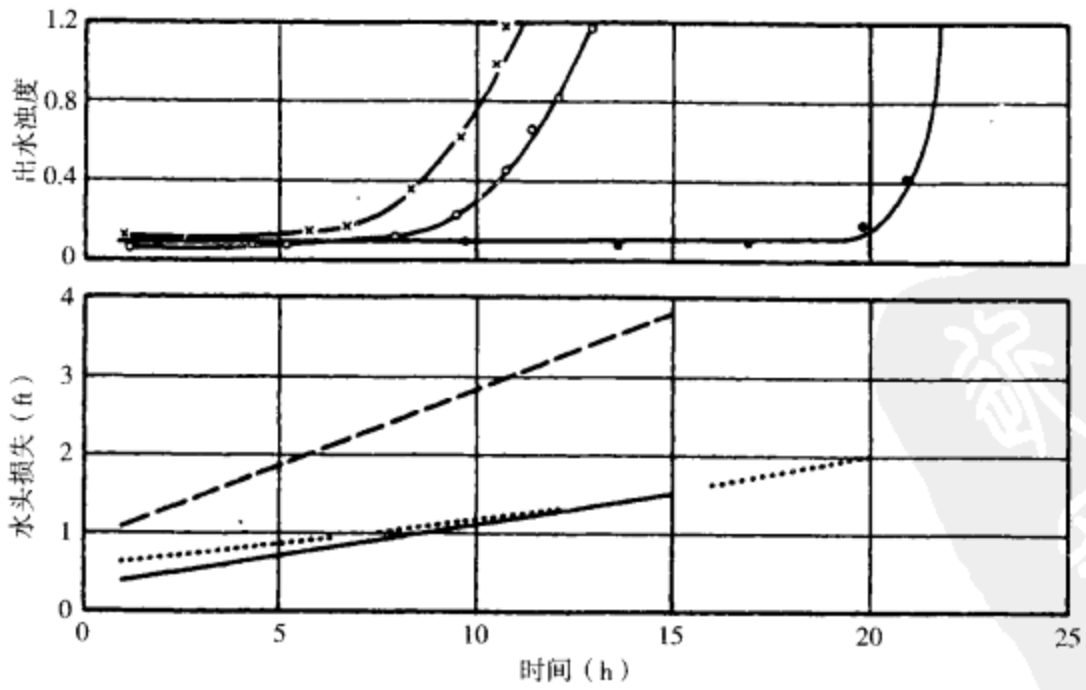


图 8.18　弱絮凝下的滤料对运行时间的影响。图中数据根据以下条件得到：原水浊度大约 20 个单位，铝盐剂量 100mg/L，活性炭 2mg/L，滤速 2gal/（min · ft²），沉淀池出水浊度 15 个单位。上一个图中标有“×”记号的曲线表示滤料为无烟煤；有圈点标记的曲线表示滤料为砂；实点表示滤料为无烟煤和砂。下一个图中虚线代表砂；实线代表无烟煤；点线代表砂和无烟煤组成的滤料

（摘自：G. G. Robeck，K. A. Dostal，R. L. Woodward，“改进水过滤研究”Jour. AWWA，56（2），1964 年 2 月：198）

Jun　Bing

8.6.2　初滤水排放的意义

采用贾第鞭毛虫研究同样证明过滤初期水质较差的情况（Logsdon et al 1981 年）。把贾第鞭毛虫作为人类病原体、肠兰伯式鞭毛虫的替代生物，将其投入低浊地表水中，单独用明矾或者同时用明矾和非离子聚合物絮凝，然后通过粒状滤料滤池进行过滤。尽管浊度的降低还不到 0.1 度，但是过滤初期贾第鞭毛虫的浓度却是滤液改善后的 10 ~ 25 倍。

在常规水处理工艺中，出水初期（又称“成熟”）颗粒的通过量平摊到整个周期中是较小的，即与整个过滤周期通过的浊度相比也是很小的。许多年以来一直认为消毒能够控制滤出水的致病微生物，因此关于过滤初期对平均出水水质的影响关注很少，结果在早期大部分初滤水排放工艺就被淘汰了。然而，由于原生动物囊胞对氯消毒有强抵抗作用，导致饮用水中贾第鞭毛虫和隐性孢子多次爆发，人们不得不重新审视初滤水排放工艺（Hibler et al，1987 年；Kramer et al 1996 年）。由于生物病原体的抗药性，“初滤水排放期”的相关规定是很有必要的。

8.6.3　连续监控浊度和微粒数的意义

从前面讨论可以明显看出，对每个滤池出水水质进行连续监控是很重要的。通过监控，可以得知过滤稳定时间长度，从而控制初滤水的排放时间；还可得知泄漏的起始点。既使水头损失还未达到水厂可用的最大值，过滤也必须在泄漏点终止。这对去除贾第鞭毛虫囊胞、隐性卵母孢子、细菌或石棉纤维而言尤其重要，因为在浊度增加的同时其他微粒也会增加，而且一般比浊度增加的幅度要大许多。图 8.19 和图 8.20 表明了泄漏时出水中细菌和石棉纤维的增加情况（Robeck，Dostal and Woodward 1964 年，Logsdon，Symons and Sorg，1981 年）。图 8.20 表明纤维数比浊度增加得要多得多，图 8.21 也表明了相似情形，贾第鞭毛虫囊胞的浓度变化集中在泄漏点和接下来的反冲洗阶段（Logsdon et al 1985 年）。该试验中浊度增大到原先三倍，而囊胞浓度相应为原先的 30 ~ 40 倍。

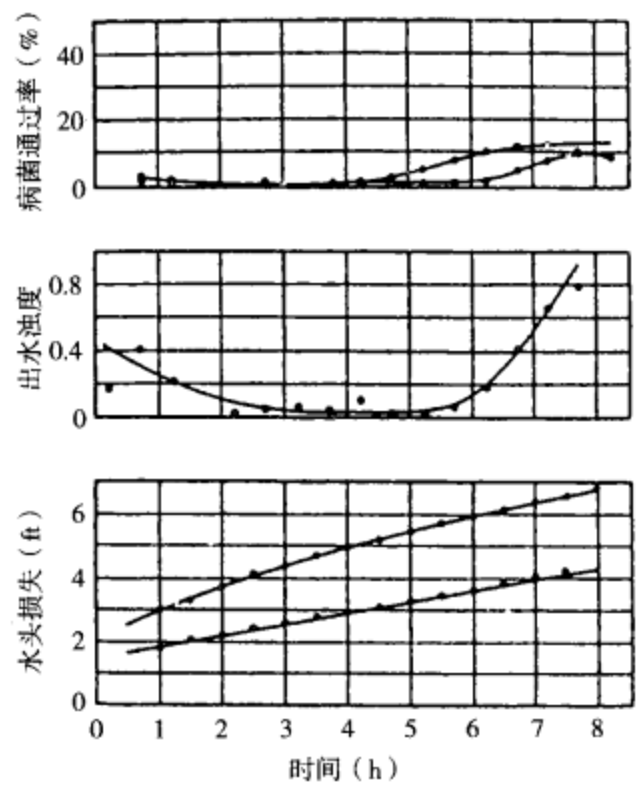


图 8.19　粗砂或无烟煤滤料在高滤速下病菌和絮凝情况。
实曲线表示砂滤；圈点曲线表示无烟煤和砂。
滤速 6gal/(min · ft²)，水中含铝盐 10mg/L，
病菌 8400PFU/mL，浊度 10 个单位
（摘自：G. G. Robeck，K. A. Dostal，R. L. Woodward，“改进水过滤研究”Jour. AWWA，56（2），1964 年 2 月：198）

当浊度低于 1NTU 时滤出水中仍可能有大量的微粒存在。通过对石棉纤维（Logsdon and Symons；1977 年），细菌（O' Connor et al. 1984 年）、贾第鞭毛虫囊胞（Logsdon et al. 1981 年）和隐性卵母孢子的试验（Patania et al.，1995 年）证明了这一点。由于小范围的浊度变化可能伴随有大量微粒的增加，因此越来越多的水厂直接利用微粒计数器来控制滤出水水质。微粒数增加时滤液浊度也许还没有增加，因此能较早地提醒水厂操作员浊度的突变。这对于浊度低于 0.1NTU 的低浊度水特别奏效，因为浊度测量已达测量下限。运用微粒计数器可以改善和控制整个过滤过程。

8.6.4　充分预处理的重要性

充分和持续的预处理是生产优质滤出水的必经阶段。良好的预处理一旦终止就会使滤出水的水质迅速恶化。Fuller 在其著作（1898 年）中引证了这一点：

Jun　Bing

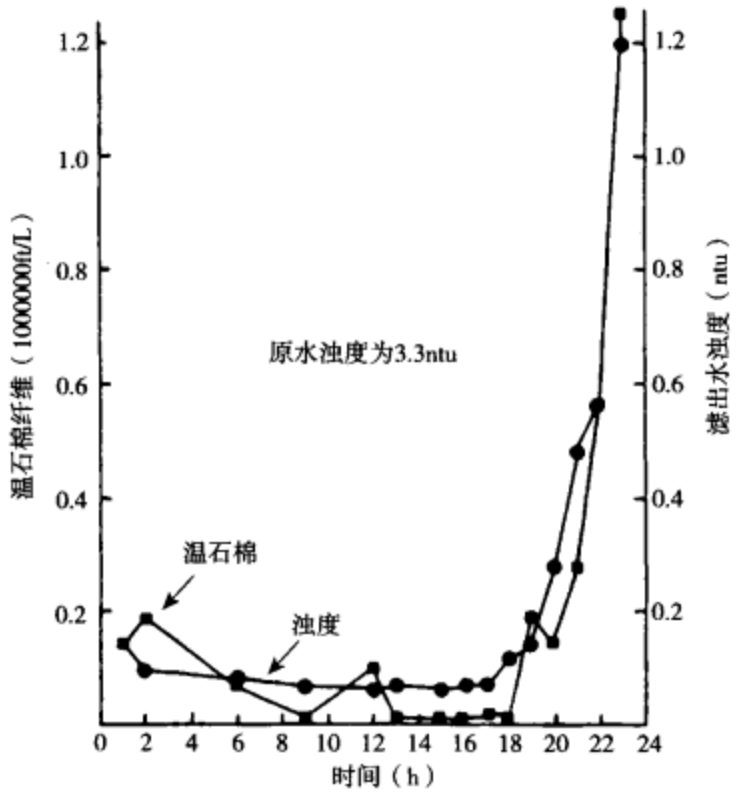
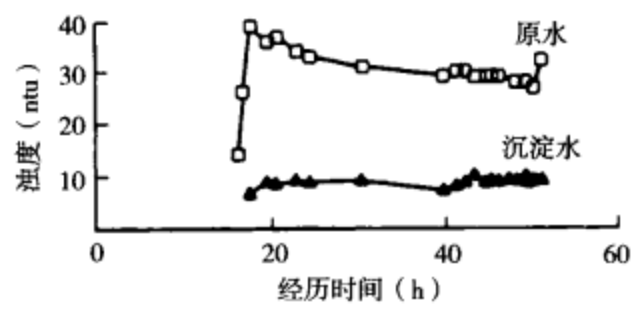
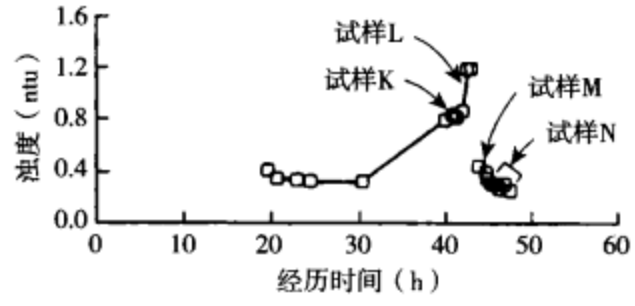


图 8.20　处理后水的温石棉数、浊度与时间关系，Seattle 水厂

（摘自：G. S. Logsdon，J. M. Symons；T. J. Sorg，“去除石棉的水过滤控制”，美国市政工程 1981 年 1297 重印本，经 ASCE 许可）





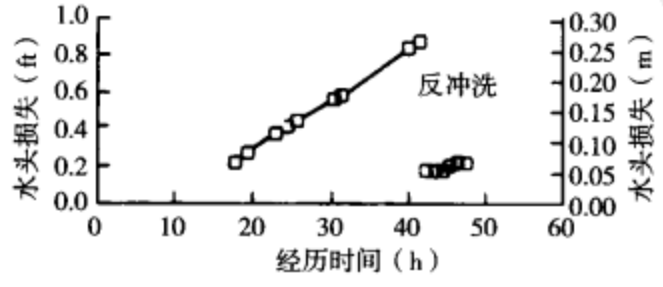


图 8.21　用常规铝盐混凝处理地表水在反冲洗前后的运行情况。浊度在低水头损失时突破反映为胞囊浓度较高，反冲洗后水头损失减少，贾第鞭毛虫 11400cysts/L，其出水浓度为（每升）$K=440$，$L=240$，$M=8.7$，$N=14.5$

（摘自：G. S. Logsdon，V. C. Thurman，E. S. Frindt，J. GStoecker，“沉淀的价值和不同滤料去除贾第鞭毛虫胞囊” Jour. AWWA，77（2），1985 年 2 月：61）

Jun　Bing

“在试验中每一种情况都表明：对于一个成功的过滤，待处理水进入滤池前必须是完全混凝的”。

Robeck，Doseal 和 Woodward（1964 年）根据对南卡罗来那州 Gathney 的研究，很好地解释了未充分预处理所产生的影响（见图 8.22）。两个滤池分别在滤速为 2gal/(min · ft²)（5m/h）和 59gal/(min · ft²)（25m/h）时同时运行，结果它们在滤出水中得到相同的浊度。当源水水质突然恶化随之混凝受到干扰时，那么两种滤速下的滤出水水质也跟着迅速变坏。另一篇关于直接过滤的中试研究论文也阐明了相似的观点，见图 8.23（Trussel et al. 1980 年）。混凝中断 30min，滤出水浊度就会急剧上升直至混凝投加恢复正常为止。

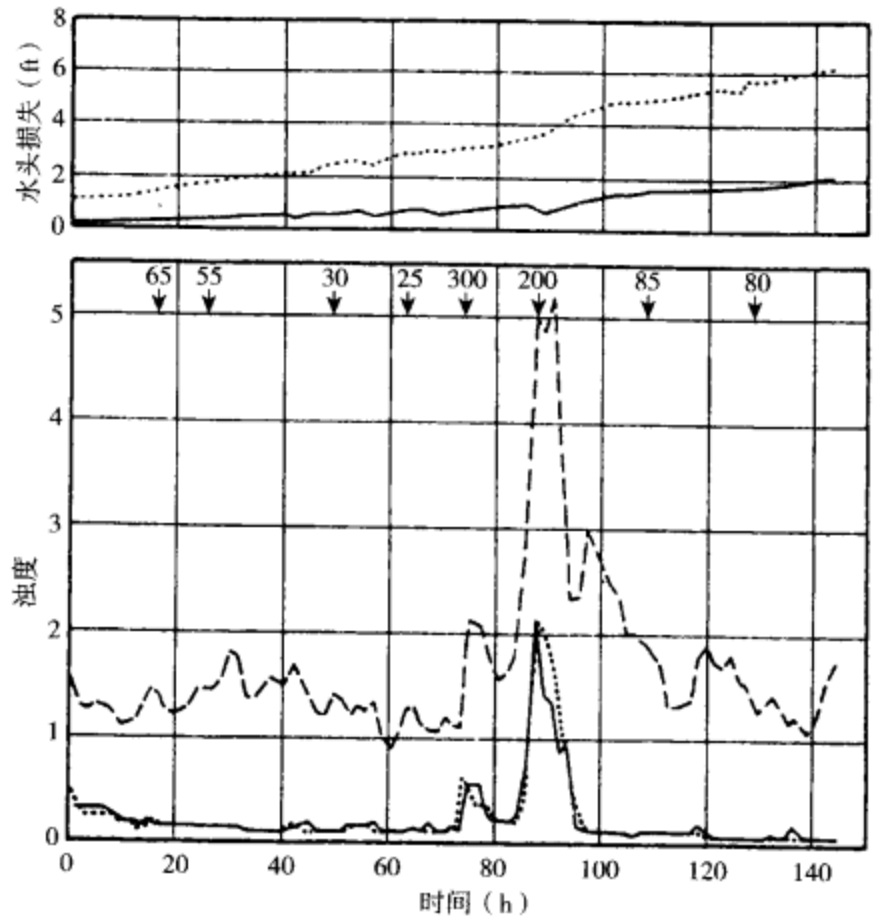


图 8.22　滤速为 2gal/(min · ft²) 和 5gal/(min · ft²) 下的浊度值。在上一个图中点线表示 5gal/(min · ft²)；实线表示 2gal/(min · ft²)，下图中顶端的数值为过滤过程中的浊度值；虚线代表进水；点线代表 2gal/(min · ft²) 时的出水；实线代表 5gal/(min · ft²) 时的出水

（摘自：G. G. Robeck，K. A. Dostal，R. L. Woodward，“水过滤控制研究”，Jour. AWWA，5692）1964 年 2 月：198）

因为过滤前原水的停留时间较短，因此必须确保化学剂量充足，投加过程可靠，这对于直接过滤尤为重要。

8.6.5　滤速增加的危害和脏滤池的再启动

如果一个脏滤池里的滤速突然增加，这就打破了原先滤池中吸引杂质的附着力和使杂质脱离的水流剪切力之间的平衡，其后果就是杂质颗粒暂时涌进滤池的更深处并最终进入滤液。

该现象是由 Cleasby，Williamson 和 Baumann 于 1963 年发现的，并发现滤速突然增加时涌出的颗粒物质数量要比滤速逐渐增加时多（见图 8.24 和图 8.25）。滤速增加的快慢影响颗粒物质数量增加的快慢，但其总数量不受最大滤速持续时间的影响。不同的水处理厂中，不同类型的悬浮物对滤速的增加表现出不同的灵敏度，这些发现对许多水厂的运行操作起了非常重要的作用。

Jun　Bing

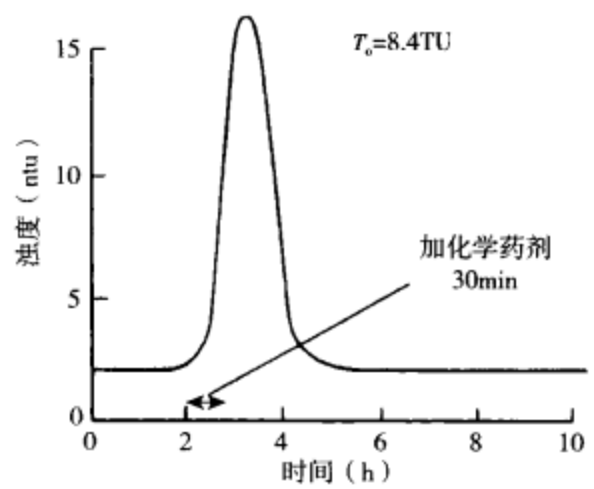


图 8.23　化学药剂对过滤的影响。直接过滤、不絮凝、15m/h（6gal/(min · ft²)、进水浊度 8.4TU、化学药剂：2mg/L 聚合物 2mg/L 铝盐（30min 停止加药 2h 运行）

（摘自：R. R. Trussell, A. R. Trussell, J. S. Lang, C. H. Tate, "过滤设计新发展", Jour. AWWA, 72(12), 1980 年 11 月:705）

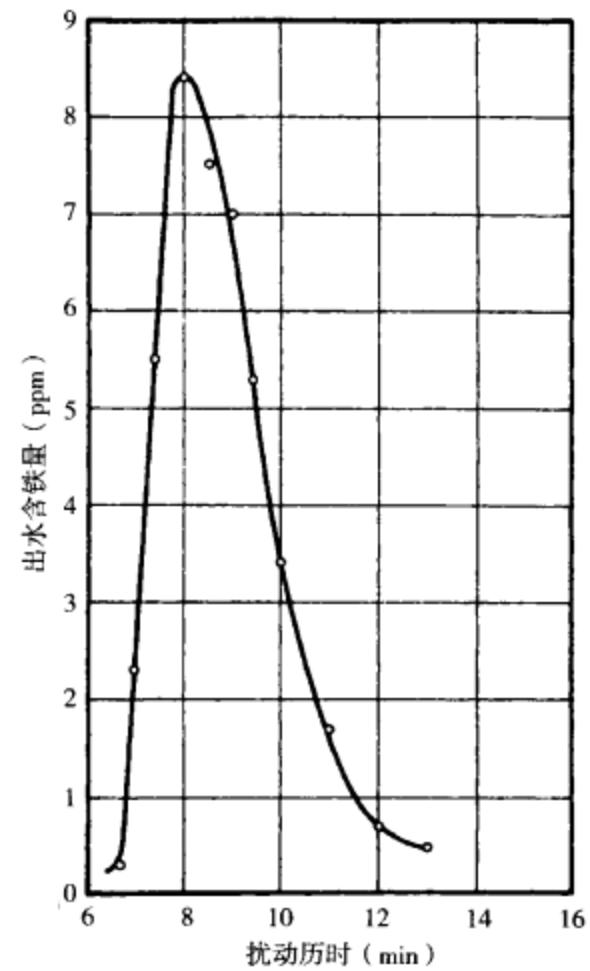


图 8.24　扰动速度对出水水质的影响。图中扰动开始后含铁量迅速上升，曲线表示运行 9 年，瞬时速度 2 ~ 2.5gal/(min · ft²)

（摘自：J. L. Cleasby, M. M. Williamson, E. R. Baumann, "速度变化对出水水质的影响", Jour. AWWA, 55 (7), 1963 年 7 月：869）

在 Tueper 和 Buescher 的著作中（1968 年）和 DiBerardo 和 Cleasby 的研究（1980 年）也都证实了在脏滤池中突然增加滤速是有害的，应避免突然增加滤速或应该缓慢增加（至少 10min）。

Logsdon et al（1981 年）试验研究中当滤速从 4.5gal/(min · ft²) 突然增加到 11gal/(min · ft²)（11 到 27m/h）时也得到了相似的结论，出水浊度开始急剧地上升然后又急剧地下降，贾第鞭毛虫囊胞的浓度也随浊度的变化而变化。"在滤出水中，浊度增加到原先四倍，同时囊胞浓度增加到原先的 25 倍"，此外研究还说明混凝不充分和延长末端过滤泄漏时间也会带来不良影响。在这两个例子中，都可以观察到滤出水中囊胞浓度的急剧增加。

停止运行一段时间之后重新运行脏滤池也会出现类似的情况，如图 8.26 所示。在 Georgia, Logsdon, Mason 和 Seanley（1990 年）等人在对隐性孢子虫病突发原因的调查中报导，重新运行脏滤池使得滤出水中的浊度由 0.5NTU 到 5NTU 持续了 1 ~ 1.5 个小时，相反，在反冲洗后连续运行的滤出水浊度在 0.1 ~ 0.2NTU，建议脏滤池不应该间断运行。

运行初期，装备自动控制器的滤池有时会超过目标滤速，从而已沉淀杂质受到扰动。因此，给系统安装一套非机械化的出水速度控制装置是非常具有吸引力的（Dibernardo and Cleasby, 1980 年；Cleasby 1969 年）。非机械化的滤池控制系统将在后面讨论。

Jun　Bing

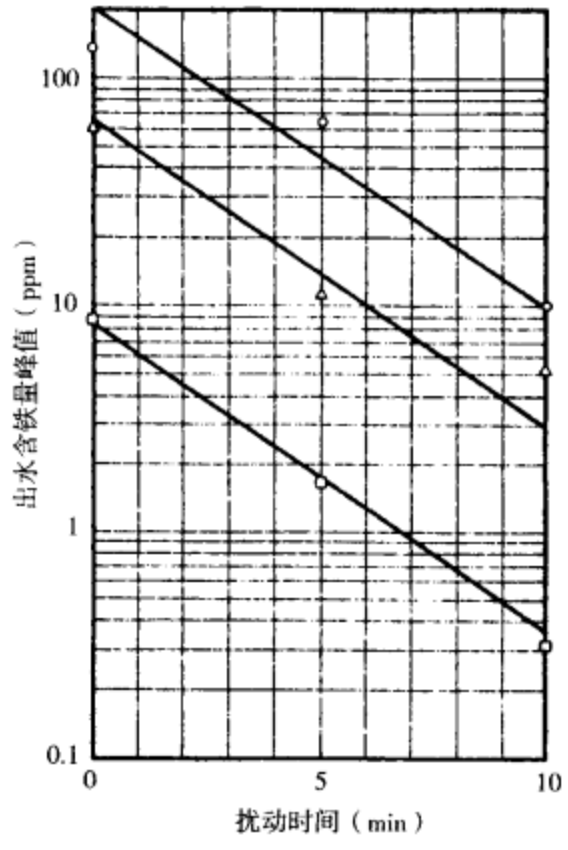


图 8.25　峰值浓度与扰动时间的关系。曲线表明峰值浓度与扰动时间之间的第一顺序关系，本底值 2gal/(min · ft²)，圆圈表示 100% 的增长率，三角表示 50%，表示 25% 的增长率

（摘自：J. L. Cleasby，M. M. Williamson，E. R. Baumann，"速度变化对出水水质的影响"，Jour. AWWA，55（7），1963 年 7 月：869）

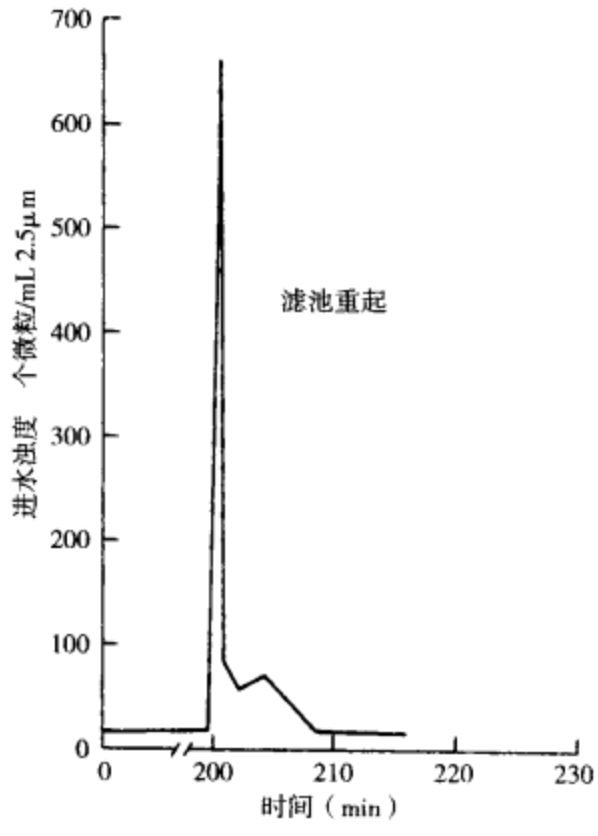


图 8.26　停开对过滤运行的影响。双层滤料；15m/h (6gal/(min · ft²))；进水微粒≥2.5μm，2000 个/L；助凝剂 1mg/L；铝盐 4mg/L

（摘自：R. R. Trussell，A. R. Trussell，J. S. Lang，C. H. Tate，"过滤系统设计新发展"，Jour. AWWA，72（12），1980 年 12 月：705）

8.6.6　负压的有害影响

在过滤周期内，有些滤池的配置和操作可能会导致滤层中压力低于大气压（又称：负水头）。这种情况会在重力滤池中发生，当滤层内某点的总水头损失下降到低于该点的静水压力（水深）时就出现负水头。如果重力滤池中的滤料埋深较浅或清水渠标高低于滤层最上层标高时，那么负水头就极有可能产生。

负压是不希望出现的，因为在负压区可溶性气体可能释放出来，并累积气泡（称作聚气过程）。这就使水头损失增加，且由于气泡周围流速很快使得滤出水水质很差。在总水头损失到达滤料浸没深度之前终止过滤运行，或者使出水水位高于滤料层表面标高，就可以完全避免这样的负水头。

8.6.7　过滤中水头损失的增加

在过滤时，水头损失的增加与滤池中杂质的累积量大致是成比例的。假设完全捕获到进来的固体，水头损失将与滤速 V 和进水中的固体悬浮物浓度 C_0 成正比。如果固体杂质的捕获发生在大部分滤层中而不只在上表面薄层时，那么水头损失增加率就会减小。粗滤料使杂质颗粒渗透得更深，并且与细滤料滤层相比可能是不同形态的颗粒沉淀，因此就减少了每单位质量捕获杂质的水头损失增加量。

通常快滤池中水头损失与过滤体积成线性关系（或近似线性关系），如图 8.27，大多数经铝盐或铁盐混凝的处理水都呈线性关系。

单位过滤体积的水头损失递增的现象一般很难观察得到，这类现象是由于滤层表面形成滤饼，或大量的杂质都累积在滤层顶部的薄层里，或二者同时形成的（Cleasby and Baumahn，1962 年）。在这种情

Jun　Bing

况下，通过加大滤速而增加杂质的穿透深度，可以降低滤速增加的指数趋势，同时提高在指定水头损失情况下的产水量。然而，如果采用这种增加滤速的方式，应同时检测滤出水水质。

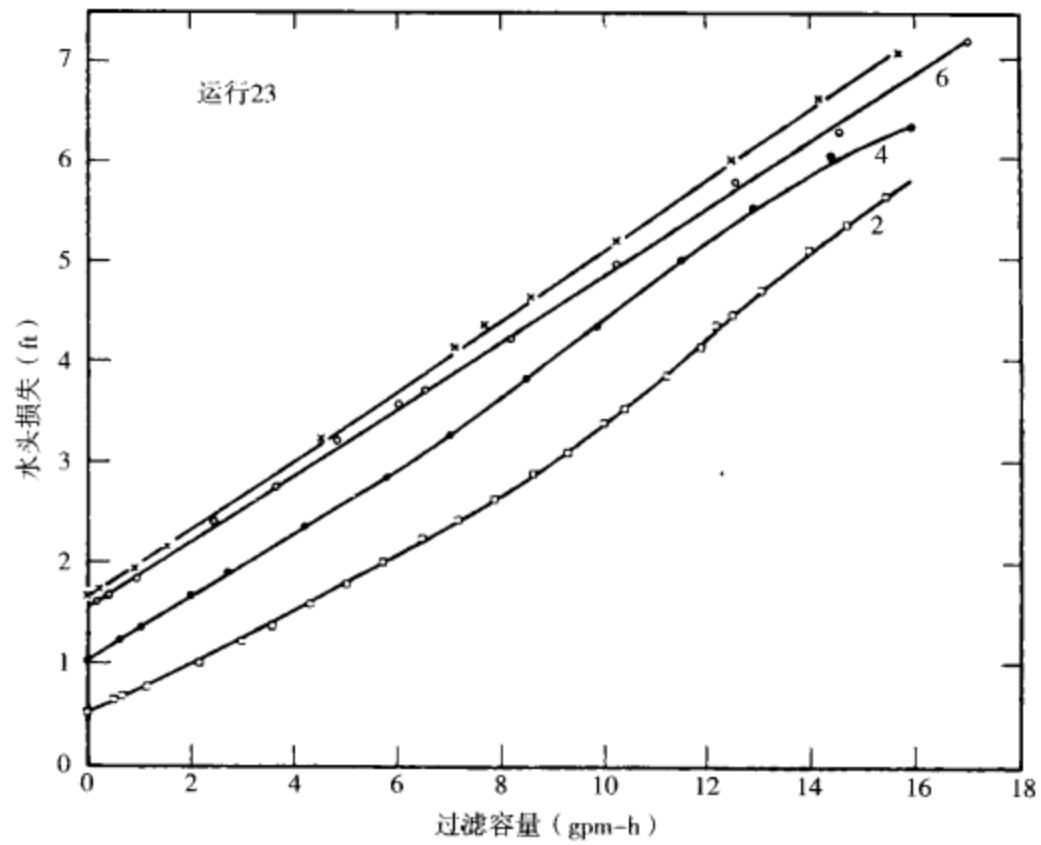


图8.27　总水头损失和过滤体积的关系曲线。未出现最佳滤速，未控制运行（“×”标记的曲线）的开始速度为6gal/(min·ft²)，且水头损失增加时允许减小滤速

（摘自：J. L. Cleasby 和 E. R. Baumann，“砂过滤的滤速选择” Jour. AWWA，54（5），1962年3月：579）

当由于试验数据的缺乏而无法预测水头损失的增长情况时，试验中单位滤池面积杂质捕获值对应的水头损失增加值常被用来计算堵塞水头损失，这是最简单的方法。此值主要依据杂质的密度、滤料的有效粒径和滤速来确定。一般取值范围是0.035～0.35lb/ft²/ft（555～5550g/m²/m）（Montgomery，1985年），一般使用处理饮用水的滤料和滤速，对絮凝固体颗粒该值通常小于0.1lb/ft²/ft（1580g/m²/m）。要注意的是，仅当水头损失与时间成线性关系时才适用。

8.7　直接过滤

8.7.1　工艺概况、优点和缺点

直接过滤是一种地表水处理方法，包括混凝剂投加、快速混合、絮凝和过滤。有时省去絮凝过程并把絮凝与过滤集于一体称为接触过滤，絮凝发生在滤床内部。

与传统处理工艺相比，当处理水质好、色度低的地表水时用直接过滤有优势，所以这方面使用日渐增多。因它不需设沉淀池，由此降低了成本。并且往往投加少量混凝剂就形成可过滤的细微絮凝体，而非传统处理工艺中的大颗粒状可沉絮凝体。因此化学药品费用低，而且较小的污泥量降低了污泥处理和处置成本，因为沉淀池（有时是澄清池）不需动力和维护所以还降低了运行维护费用。

但直接过滤工艺也存在一些缺点。不能处理高浊度或高色度水，操作员响应源水水质变化的时间减少了，用于控制季节性味、臭的停留时间也减少了。

因此，对直接过滤工艺安装自动控制系统就很重要了，它可以用来监测原水和处理水的水质以提醒

Jun　Bing

操作者进行操作转换，当出水水质不达标时，需要采用“事故关闭”模式。如果在味、臭方面有处理要求，采用预处理或投加粉末活性炭或氧化剂的接触罐可达到所需要的接触时间。

8.7.2　适合直接过滤的水源

将直接过滤技术投入应用的想法促使科学家们花费大量精力去规定适合这一工艺的水源。正如中试和生产试验所见的那样，问题的关键是混凝剂的种类和剂量，使滤出水达标。Hutchison1976 建议如果将明矾作为主要的混凝剂，投加量为 12mg/L，滤速 5gal/(min · ft^2) （12m/h），连续运行过滤周期在 16 ~ 20h。这已考虑到给反冲洗足够时间，用水体积约占总处理水的 4%。色度在 25 度以下的水源被认为适合用直接过滤处理，并可用高聚物替代部分铝盐。Hutchison 同时建议硅藻量在 1000 标准单元/mL ~ 2000 标准单元/mL 时，需要使用无烟煤，为了防止水质恶化应更频繁地投加高聚物。一个标准单元是20 × 20μm 或 400(μm)^2。以 5gal/(min · ft^2) （12m/h）运行，有效粒径（ES）为 1.5mm 的无烟煤能持续 12h 处理 2500 标准单位/mL 硅藻。

Wagner 和 Hudson（1982）提出使用标准实验室滤纸作小试试验，作为挑选适合源水的区分技术。铝盐投加量超过 15mg/L 才能使出水达标的源水不适合直接过滤；而铝盐投加量在 6gal/(min · ft^2) ~ 7mg/L，需少量高聚物的源水被认为非常适合于直接过滤工艺。如果这种实验室区分技术可行的话，中试试验就可确定实际水厂的各种设计参数。

美国自来水厂协会（AWWA）一篇关于直接过滤的文章（委员会报告，1980）定义了凡是符合以下标准的水源为直接过滤工艺的“最佳候选水源”。

色度	<40 色度单元
浊度	<5NTU
藻类	<2000 标准单位/mL
铁	<0.3mg/L
锰	<0.05mg/L

但是，用于控制 DBP 前趋物的强化混凝的方法将淘汰这些标准。（见第 6 章）Cleasby 等（1984）认为 AWWA 标准规定的浊度并不适用，浊度规定得太低了。在藻类少的季节，他们建议在只使用铝盐时浊度为 12NTU，在只使用阳离子高聚物时浊度为 16NTU；在藻类多的季节，他们建议只使用铝盐时浊度为 7NTU，在只使用阳离子高聚物时浊度为 11NTU。在藻类少的季节，明矾用量 5gal/(min · ft^2) ~ 10mg/L 时，浊度控制最佳；而在藻类多的季节铝盐达到 20mg/L 时仍然成效有限，滤速在 3gal/(min · ft^2) 时只能运行 12h。

8.7.3　直接过滤的化学预处理

直接过滤工艺中混凝剂用量的多少一般是由中试或生产性试验所决定。小试试验经常造成误导，因为形成的微絮凝体非常利于直接过滤但难以观测。因此，通常用于判断小试试验的标准，如大絮凝体的形成或清洁的上清液，都不适合直接过滤。小试试验—滤纸过滤技术（Wagner and Hudson，1982）要好一些，但没有提供滤池最终泄漏或者水头损失变化率方面的信息，取代该技术的模型粒状滤料滤池技术同样也有相似的缺陷（Bower，Bowers and Newkirk）。（Kreissl，Robeck and Sommerville，1968）证实了清洁滤池可以通过高滤速运行模拟过滤后期堵塞滤层中的水流剪切力。这可以预测化学药品投加量在整个过滤周期中是否合理。在选择化学药品剂量上有很多种小试或中试试验技术，普遍的方法是通过设计滤速下对选定的剂量进行中试或生产性全周期试验来确定投加量。

对直接过滤来说，单独使用铝盐或铁盐情况下的最佳剂量是能达到过滤水质标准的最少剂量。要注意的是，仅从观察过滤水水质是很难得到最佳剂量的，而且当剂量增加时，水质几乎没有得到提升，反而水头损失会急剧增加导致泄漏提前出现（Cleasby et al.，1984）。使用铝盐或铁盐混凝剂的好处之一是

Jun　Bing

用量与原水水质关系不大。

当单独使用阳离子聚合物作混凝剂时，最佳剂量是出现最佳过滤水质的剂量。在中试试验中，判断投加量是高于还是低于最佳剂量的方法之一就是暂停投加几分钟，如果过滤水水质马上提高，则之前投加过量，如果过滤水质立即恶化，则之前的加量正好是或低于最佳剂量（Cleasby et al.，1984）。

已经有很多文章报导过成功地同时使用铝盐和阳离子高聚物的例子。一般根据试验或水厂运行经验的数据是：铝盐 2～10mg/L，阳离子高聚物 0.2～2mg/L（Cleasby et al.，1984；McBride et al.，1977；Tate，Lang，and Hutchinson，1977；Monscvitz et al.，1978）。

Cleasby 总结了一些关于絮凝对直接过滤影响的研究，可帮助操作员确定在直接过滤中是否应该絮凝。对比含或不含絮凝的直接过滤，采用絮凝的结果通常是：（1）在水质恶化前提高过滤质量；（2）缩短过滤过程的稳定期；（3）减小水头损失的增长；（4）但却导致水质恶化的提前发生。尽管水头损失降低了，但由于水质恶化的提前发生还是缩短了过滤周期。

是否应该采用絮凝最好由试验决定。在一些情况下，进行絮凝没有任何好处（Al－Ani et al 1986）。尽管如此，目前采用直接过滤工艺的水厂通常仍包括短时絮凝阶段（10min）。现有水厂中絮凝停留时间范围很宽，从 0～60min（Letterman and Logsdon，1976），但是一般在速度梯度达到 $100s^{-1}$ 时絮凝最佳时间为 10min。

低浊和低色度原水适合直接过滤。如果对此类水进行絮凝的话，因为粒子碰撞几率很小，所以絮凝时间会很长。例如，在拉斯维加斯一个采用直接过滤工艺的水厂当生产量从 200×10^6gal/d 增加到 400×10^6gal/d 时，对较优水质原水进行絮凝时需要 30min 的停留时间（Monscvitz et al.，1978）。因此，处理低浊度和色度水时在过滤之前加混凝剂，同时延长快速混合时间 3～5min 以达到粒子聚集阶段是较为经济的办法。但因为水厂的絮凝操作有较大的弹性，所以目前在建的直接过滤水厂很少。如果需要直接过滤，可以通过设旁路管绕开絮凝池而实现。

8.7.4　直接过滤滤池的细节

有二个关于直接过滤的生产性试验总结表明水厂滤速在 1gal/(min·ft²) 到 6gal/(min·ft²)（2.4m/h 到 15m/h）之间（Committee Report，1980；Letterman and Logsdon，1976）较为合适。同时也有直接过滤中试研究显示，在用铝盐和阳离子高聚物做化学预处理，并且同时选用双层滤料和粗砂深床过滤进行对比时，滤速一般在 2gal/(min·ft²) 到 12gal/(min·ft²)（5m/h 到 29m/h）之间，有时甚至高达 18gal/(min·ft²)（44m/h）（Trussel et al.，1980），出水浊度几乎是恒定的。

为了处理来自洛杉矶输水管道的水，洛杉机水力部建造了一个少见的直接过滤工艺水厂。水厂设计基于大量的中试研究，选择无烟煤作为滤料的深层滤床，*ES* 为 1.5mm 且 *UC* < 1.4。设计滤速为 13.5gal/(min·ft²)（33m/h）。预处理包括臭氧工艺并结合铁盐和阳离子聚合物的混凝作用，以及在过滤之前进行絮凝处理。滤池首先进行气反冲洗 4gal/(min·ft²)（1.2m/min），然后气水反冲洗 10gal/(min·ft²)（24m/h）。溢流时中止进气以防滤料流失，并维持高速水洗（McBride and Stolarik，1987）。1980 年 Trussell 等报导了该工艺的一些中试研究。毫无疑问，此工艺是现代直接过滤的一个显著的新起点。

8.8　过滤中的流量控制

8.8.1　为什么需要控制

从早期饮用水过滤开始，人们已意识到需要掌握过滤流量控制技术。如果不控制流量，将造成过滤装置进水与水厂总的水量不平衡，甚至造成水量突变，这些都会降低过滤效率。为此，不少学者对流量

Jun　Bing

控制系统的选择进行了大量的研究。

8.8.2　重力滤池的滤速控制系统

现行的滤池控制系统可分为两大类：机械控制系统和非机械控制系统（通过过滤设备固有的水压实现）。控制系统也可以分为等滤速系统和降滤速系统（Browning，1978）。按照 Browning 等人的分类方法可分为以下 5 种，如图 8.28。

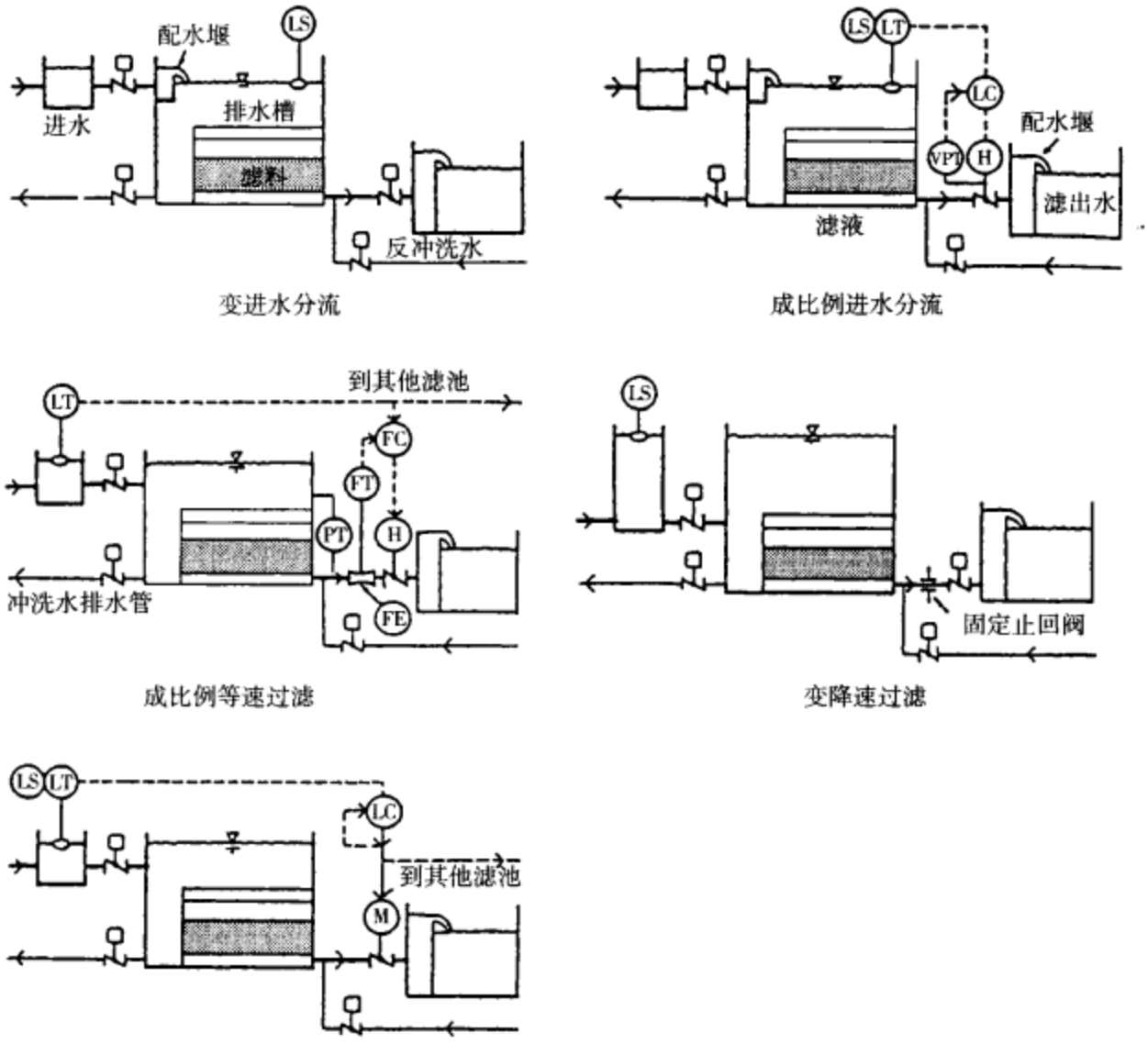


图 8.28　普通重力滤池的示意图，以及控制参数

FC—流量控制器；FE—流量元件；FT—流量传送仪；LC—位面控制器；LS—液位开关；LT—水位传送器；M—调制调节器；PT—压力传送器；VPT—闸阀位置传送器。

（摘自：Browning，1987，经澳大利亚给排水协会许可）

8.8.2.1　等滤速系统

- 变水位进水分配系统
- 成比例水位进水分配系统
- 成比例水位等滤速系统

8.8.2.2　降滤速系统

- 变水位降滤速
- 成比例水位降滤速

值得注意的是没有一种系统是“恒滤速过滤系统”，真正的恒滤速过滤只有当水厂流量不变，而且

工作的滤池数量不变时才能实现。但这种情况很少，水厂产水量根据需水量要求的不同而不同。反冲洗时，需停止一座工作滤池，其处理水量则由其余滤池承担，那么其余的滤池滤速增加，因此，在大多数水厂中恒滤速过滤是不可能实现的。

各系统的主要特征作简要介绍见图 8.28。

8.8.2.3　变水位进水分配系统

这是一种等滤速、非机械系统，每个滤池从水厂总水量接收等额水量，为此，要用进水堰箱或在每个滤池高于最高水位处的进水口（孔）把水流分隔开。滤池出水泄入清水井中，其水位高于滤料表面。随着滤料中固体颗粒的增加，滤池中水位上升，从而提供使水流通过滤料所需的压头。各滤池水位各不相同，这要依滤料的堵塞程度而定，当水位上升到选定的最大值时，滤池就要进行反冲洗了。

无需仪器测量单个滤池的流速和水头损失，对操作人员来说该系统是最简单的，因为仅通过观察滤池水位便可得到水头损失，而且还不需维护控制设备和装置。

8.8.2.4　成比例水位进水分配系统

这是一种等滤速机械系统，和前面的系统一样通过进口流量分配来控制流量，每座滤池进口处的流量分配堰或进水口安装在滤池操作水面以上，但是每座滤池都需要一个水位传感器，一个水位控制器，一个调节阀和一个水头损失测量器。调节阀的作用在于控制对应滤池的水位，而不是流量控制。进水调节阀的开启度与对应滤池的水位成正比，当水位低于设计液位时，关闭调节阀，反之则开启调节阀。

监测水头损失的目的是控制反冲洗开始的时间，单个滤池无需流量计。

8.8.2.5　成比例水位等滤速系统

这是一种最普通的等滤速机械控制系统，它将总进水流量平均分配到各个滤池，而且保持进水渠中的水面在设计液面以下。每座滤池都需要一个流量计，一个流量控制器，一个调节控制阀和一个水头损失测量器。在水渠进口处，设置一个作用于多个滤池的单级传感器，向每个滤池的流量控制器发出相同信号，这样水面就是等比例的了。信号还代表了所需流量，流量控制器可控制调节阀以保证所测流量即所需流量。

正常运行时，每座滤池的流速相同，出现故障的原因一般是流量检测问题。监测水头损失用于控制反冲洗的开始时间。

8.8.2.6　变水位降滤速系统

这是一种非机械降滤速系统，每个滤池的进水水位均在正常水位以下，排水渠水位在滤层以上。由于每个滤池的进水口在正常水位以下，所有滤池通过进水渠或进水管连通在大致相同的水位，因而在所有时刻到溢流堰的总水头损失相等。因此最清洁的滤池在最大滤速下运行，最脏的滤池在最小的滤速下运行。

当固体颗粒沉积到滤料中时，所有连通的滤池水位上升，以提供水流穿过滤料所需的水头。反冲洗开始水位由单点控制。在一些水厂，在固定时间间隔或当最脏滤池的滤速降到某设计值时，反冲洗开始，每个滤池的滤速在反冲洗完后再次增加，一般认为此时滤速最大。

每座滤池有一个限流器（金属板口或阀门）来控制清洁滤池的初始滤速，单座滤池对滤速或水头损失的测量无具体要求，但是操作人员较喜欢安装一些流速指示器以帮助他们掌握系统运行情况并及时处理故障。该滤池系统的总水头损失要小一些，因为在滤池运行初期消耗于水流紊动的水头损失在运行后期即当滤速下降时，会重新分配给滤池的堵塞水头损失。（DiBernado and Cleasby，1980；cornwell et al.，1991）

8.8.2.7　成比例水位降滤速系统

1987 年 Browning 结合降滤速与进水渠水位成比例变化这一特征提出另一个流量控制系统。像前面的系统一样，淹没的滤池进口使各个滤池的水位均为常水位，但是在此系统每个滤池的出水阀是通过进水渠水位控制的，所有的闸阀均设为同一开启度，当进水渠水位最低时，关闭闸阀；当进水渠水位最高

Jun　Bing

时，闸阀开到最大。该系统的功能像变水位降滤速系统，但滤池水位控制在设计范围内变化，Browning 声称与前面的降滤速过滤系统相比，该系统能减小滤池池高。

8.8.3　滤池控制系统的一般要素

接下来对一些滤速控制系统作简要的总结。提供给重力滤池的过滤总水头相当于从滤池进水管水位到出流控制点水位的垂直距离，出流控制点是清水井前的溢流堰或是清水井内的朝上弯管，如果清水井水位较高的话，也可以是清水井水位。

若出流控制点位于滤料表面以上，那么在滤料中或配水系统中都不可能存在低于大气压的压力（产生负压），这是因为静止水位是在滤料表面以上的，同理滤池水位也不会降到滤料顶层表面以下（特别是滤料无水的现象就不会发生）。但是要利用这些优点需要投入大量资金，因为滤池运行时所有所需水头必须在出流控制水位以上，这就需要增加滤池高度。

三种等滤速系统有共同的特征，那就是供整个过滤系统运行的水头基本上是恒定的，在过滤过程中被消耗。未被脏滤料利用的水头一方面消耗在机械系统的调节阀，另一方面消耗在自由流到滤池进水分流系统上。降滤速系统所需总过滤系统水头较低，这是因为，在过滤循环过程中总水头如前述再次分配了。

这两种非机械系统（均不含比例控制系统）都有各自的优点，那就是滤速的突变不会影响滤池的运行，如果水厂总流量增加或某滤池停止运行，滤池只能通过改变水位形成所需水头以适应增加的流量，水位的改变需要时间，以致在无机械条件下、在滤池中的变化是缓慢而平稳的。

在正确设计的成比例的机械控制系统中，滤速会呈现慢而平缓的变化。调节控制闸阀改变滤速应使测量值与期望值的偏差在一定比例范围内，成比例控制带应牢固，控制阀的操控器应当是电动的而不是气动的或水力控制的，因为后两种老化时易于阻塞、超越、产生振盈。工业标准对滤池控制系统无相关规范，因而有些系统并不具备以上所列的全部特性。

8.8.4　选择合适的水力控制系统

根据最近的资料，归纳概括了五种系统，供水企业可根据期望目标和用户需求选择控制系统，但要注意一种系统只有当运行条件符合时才能发挥其作用。

如果水厂要求全自动，尽管两种非机械系统都能够部分自动化，但成比例控制系统会更好。如果要求尽量减少机械设备和仪器的使用，那么非机械控制系统是最佳的（对于本身外贸资源有限，依赖进口设备和仪器的发展中国家，这点尤为重要）。在小型非自动化水厂，拥有 4 个或 4 个以下的滤池，且技术人员未经培训，那么变水平进水分流系统是理想的选择，因为它操作简单。对于较大的非自动化水厂变水平降滤速控制系统可能最好，因为它要求的总过滤系统水头较小，运行周期相同，同时也因为在某些情况下它的滤出水水质较好（DiBerdardo and Cleasby 1980），但这并不绝对（Hilmoe and Cleasby，1986；Cornwell et al，1991）。

上述所有的控制系统都必须考虑原生动物胞囊在滤池循环初期（也即成熟期）滤出水中达标的问题。如前讨论，提供初滤水处置是最佳解决办法。

Cleasby 于 1993 年提出变水平降滤速池的设计：包括滤池系统所需总水头损失的选择以及洁净降滤速池要防止初始滤速过大的问题。

8.9　快滤池的反冲洗

有效的快滤池反冲洗对于系统长期良好运行很关键，反冲洗的目的是保持滤层清洁并防止滤层中出

现泥球，裂缝等（将在后面讨论）。

8.9.1　选择反冲洗的方法

滤池失效的最常见根源来自反冲洗系统。因此，反冲洗类型的选择，确保合理的设计、建造及运行是水厂成功的关键。现行两种常见反冲洗系统的比较见表 8.8。

8.9.1.1　全流态化上向流冲洗

美国传统的反冲洗系统采用上向流冲洗使滤层全流态化，反冲洗水由暗渠排水系统进入滤床底部，为避免扰动滤层或使暗渠的压力瞬时增加，应该至少用 30s 逐渐打开闸阀。当反冲洗水流速增加使滤层膨胀时，滤料逐渐进入预期的流态化，反冲洗水继续保持全流态化冲洗直到出水澄清（浊度在 10NTU 及以下时），然后关闭进水阀。此时关闭无特殊要求，但是缓慢关闭有利于滤床的重新分层。

粒状滤料滤池的两种反冲洗比较　　表 8.8

	流态化	非态流化
运用	1. 细砂 2. 双层滤料 3. 三层滤料	粗颗粒单层滤料 砂或 无烟煤
所用程序	1. 水冲洗 + 表面扫洗 2. 先冲洗 + 水冲洗 首先是气 然后是水 溢流时不用气	溢流时气 + 水 冲洗（见文中预防措施） 结束时仅水冲洗
流态化	是，在水冲洗时	否
滤层膨胀	15% ~30%	0
冲洗槽	经常使用	经常不使用
水冲到溢流处的水平距离	0.9m	4m
至溢流的垂直高度	0.76 ~0.91m	0.5m

根据 1959 年 Baylis 的观点，单纯使用水流态化反冲洗效果并不理想，原因（Amirtharrajah，1978）在于滤床流态化时滤料间缺乏磨擦，因此反冲洗通常要借助辅助冲洗系统，像表面扫洗或气冲洗，辅助冲洗系统的比较见表 8.9 和下节。

8.9.1.2　表面扫洗加流态化床反冲洗

表面扫洗已被成功地广泛应用于改善流态化床反冲洗的效率。表面扫洗系统喷嘴装在固定床表面上的 2.5 ~5cm 处，表面扫洗在上向流冲洗前先喷射 1 ~2min 并持续一段时间，使滤料处于完全流态化状态，在向上流冲洗结束前 2 ~3min 停止。

表面扫洗设备包括格栅式安装在粒状滤料上的固定立管，或旋转式分配支管、带孔或喷口的分配支管以喷射高压水。孔的直径为 2 ~3min，向下倾角为 15° ~45°，运行时压力值一般为 350 ~520kPa。固定式喷嘴的能力为 4.9 ~9.8m/h，旋转式 1.2 ~2.4m/h。

表面扫洗也有利有弊（Cleasby et al，1977）。

其优点如下：

- 相对简单易行，仅要求分配支管的喷嘴接口有高压水源。
- 易于维修，因为它设在固定床表面之上。

表面扫洗系统的缺点为：

Jun　Bing

- 旋转型冲洗器有时会因暂时卡住以致不能正常旋转。
- 如果滤层中形成泥球且达到一定的尺寸和密度，那么泥球会沉到流化床中且不能去除。
- 固定式表面扫洗系统阻隔了进入滤池内部维修的便利通道。

反冲洗方法之间的比较　　表 8.9

	流态化			无流态化
	无辅助冲洗	辅助表面扫洗	辅助气冲洗	气和水同时反冲洗
冲洗效率	较差	较好	较好	良好
颗粒传递至溢流	较好	较好	较好	良好
细颗粒滤料的适应性	可	可	可	否
双层三层滤料的适应性	可	可	可	否
承托层的适应性	可	可	可	否
溢流时滤料损失	零	有，主要是无烟煤	有，除非使用恰当	较大，除非使用合理

8.9.1.3　辅助气冲洗

气冲洗用于改善反冲洗的冲洗效果，系统从滤料下面的孔口对整个滤层区域喷气，溢流时气冲洗有滤料流失的危险，因此，系统设计和运行必须合理以避免类似的情况发生。

细滤料与粗滤料的气冲洗的运行方式有所不同，见表 8.8，运行过程如下：

（1）水洗前单独气洗　这一系统可用于细砂，双层滤料和三层滤料。

- 将水位降到溢流水位以下约 15cm。
- 只开气冲洗 1 ~ 2min。
- 关闭气冲洗。
- 开启水冲洗控制在低滤速，在水溢流前，逐出滤层中的大多数气体。
- 增加水冲洗速度使滤层流态化重新分层，冲洗直到滤层清洁并且将一些多余气体逐出滤层。

（2）溢流前水位升高时气水同时反冲洗　此系统用于细砂，双层、三层滤料、粗颗粒单层无烟煤滤料：

- 使水位刚好降到滤料表面之上。
- 开启气冲洗 1 ~ 2min。
- 水位升高时启动慢速水冲洗，其速度低于最小流态化冲洗流速的 1/2。
- 关闭气冲洗，继续水冲洗，使水位降到溢流水位以下 15cm 并逐出滤层中的大部分气体。
- 溢流后，增加水冲洗速度使滤层流态化重分层，并冲洗至清洁并将一些多余气体逐出滤层。

（3）溢流时气水同时反冲洗　该系统可用于粗颗粒（有效粒位 1.0mm 或更大）单层砂滤料或无烟煤滤料，然而对于无烟煤，溢流槽是防止无烟煤流失的关键。

- 开启气冲洗。
- 开启水冲洗，冲洗速度在最小流态化冲洗流速的 1/2 以下，溢流时气水同时冲洗大约 10min。
- 关闭气冲洗，继续水冲洗直到清洁，有时增加水冲洗速度以增加清洗强度，但一般使水冲洗速度保持在流态化速度以下。

在上述同时冲洗流程中，即使滤层没有流态化，冲洗也是非常有效的。气水同时冲洗使滤料产生慢速传递，使得滤料间互相磨擦，这种磨擦，加上空隙水的高流速，产生有效的反冲洗结果。

溢流时使用气水同时冲洗需要注意几点以防止滤砂或煤粒流失。不同粒径的滤料用不同的水冲洗和气冲洗速度。对于粗砂，一般不设冲洗排水槽，冲洗污水在混凝土池壁或集水渠之上，泥沙表面到冲洗水溢流的垂直距离小于 0.5m，溢流壁顶部与滤层的倾角为 45°，以便冲洗时所有落到排水槽的滤砂能重

Jun　Bing

新进到滤池（Degremont 1973）。若选择使用冲洗槽，每个冲洗槽设特殊形状的堰口，以防滤料流失（Dehab and Young，1977），特别是当滤料为无烟煤时需要小心。

8.9.1.4　气洗的配气系统

通过一个完全与冲洗水系统独立的管道系统可将冲洗气引到滤池中，或者通过采用普通的喷口系统同时分配气与水，二者可先后或同时进行。不论是哪种分配方法，如果冲洗气引到承托层下，那么对细滤料气冲洗时要留心，特别是气水同时冲洗时，由此想到在某些滤池使用滤料保留器，这样就可以免设滤池中的承托层。

8.9.1.5　水洗和气洗的流速

反冲洗中用到的一般冲洗流速归纳于表8.10。1984年Hewitt和Amirtharajah试验研究了空气和亚流态化水流的特殊组合，该亚流态化水流导致滤床中气囊的形成和破灭，此情况被称为“气泡破灭涌动”（collapse－pulsing）。假设滤料间有最佳磨擦，并且有气冲洗加亚流态化水冲洗的最佳条件，就可得关于气冲洗流速的经验公式，和水冲洗流速的经验公式。Amirtharajah于1984年利用固体机械论和多孔滤料水力学理论提出了“气泡破灭涌动”理论公式，如下

$$0.45Q_a^2+100\left(\frac{V}{V_{mf}}\right)=419 \tag{8.21}$$

式中　Q_a——每平方英尺每分钟以标准立方英尺计的气流流量；

$\frac{V}{V_{mf}}$——表面水速与最小流态化冲洗流速（流料粒径d_{60}）的比。

经验公式与理论公式得出的结果基本相同，气流流速范围在37～110m/h，若已知气流流速，两个公式都可以算出比表8.10中略高的水冲洗流速，表中的数据可以一直使用直到将来的研究认为需要调整时为止。

与表面扫洗系统相比，辅助气冲洗的优点如下（Cleasby et al，1977）：

- 遍布整个矩形滤池并且适用于任何粒径的滤料。
- 扰动整个滤层，因此能扰动双层、多层滤层的接触面，能触及滤层深处的泥球。

辅助气冲洗的缺点：

- 需要独立的鼓风机和管道系统。
- 存在滤料流失，特别当气水同时冲洗时。
- 若冲洗气与冲洗水同时通过均质滤料很可能发生承托层移动，如前述要求设计特殊的承托层。

8.9.2　反冲洗排水槽和冲洗水要求

若采用反冲洗排水槽，必须有合适的空间在不超负荷情况下把反冲洗污水排出，此空间由水平最大过水量决定（见表8.8）。在最大冲洗流速下，即使是在上向流停止时，水流（通过重力）进入排水槽，排水槽顶部标高必须一致，使整个滤池排水平均。

冲洗滤池的水量由滤层厚度和固定床表面至溢流水位的垂直距离决定，滤料越厚，将滤料中的污物冲洗到滤料表层所需的水量越大；从滤料表面到溢流水位的垂直距离越大，则将滤池污物冲洗出的所需水量越大。一般地，冲洗水量约为滤池空体积的四倍再加上滤层表面到溢流水位的容积，一般的冲洗水量用单位面积单位冲洗次数表示，范围为4～8m^3/m^2/次。

在设排水槽且全流态化的滤池中，膨胀的滤料顶层应低于排水槽槽底，若滤料膨胀超过排水槽的底部标高，有效垂直流速增加，易造成滤料流失。

要减小每次清洗滤池所需的冲洗水量可以降低固定床表面到排水槽顶部的垂直距离。但因滤料流失严重而不主张这样做。当使用无烟煤时流失更严重，这种情况下要减少煤粒流失，则到排水槽的垂直距离应增加到常规的0.75～0.9m以上，至1.1～1.2m，也就是说，这就需要更多的水量来冲洗。

Jun　Bing

气冲洗系统的典型气、水流速　　表 8.10

滤　料	冲洗顺序	气流流速（m/h）	水流流速（m/h）*
细砂 0.5mmES	先气冲洗 后水冲洗	2～3（37～55）	15（37）
细双层和三层 无烟煤滤料 1.0mmES	先气冲洗 后水冲洗	3～4（55～73）	15～20（37～49）
粗无烟煤双层 滤料 15mmES	先气 气＋水抬高水位 再水	4～5（73～91） 4～5（73～91）	10（24） 25（61）
粗砂 1.0mmES	先气＋水同时冲洗 再水	3～4（55～73）	6～7（15～17） 相同或两倍速率
粗砂 2mmES	先气＋水同时冲洗 再水	6～8（110～146）	10～12（24～19） 相同或两倍速率
粗无烟煤 1.5mmES	先气＋水同时冲洗 再水	3～5（55～91）	8～10（20～24） 相同或两倍速率

* 双层和三层滤料的水流流速随温度变化并且应使床流态化以达到滤料重新分层。见式（8.7）。

8.9.3　反冲洗时的滤料膨胀

当用上向流冲洗且全流态化时，滤床膨胀厚度为固定床厚度的 15%～30%，影响膨胀度的因素来自与滤料和水相关的各种因素，滤料因素包括粒径、筛分、形状和密度，与水相关的因素有黏滞性和密度。膨胀度的计算非常重要，它决定了膨胀滤料的抬升高度，是否可能抬升到排水槽槽底标高。

以下模型是用以预测反冲洗时膨胀层孔隙率，通过引伸已将固定床的雷诺数与孔隙率间函数关系用到膨胀床领域中并开发了此模型（Dharmarajah and Cleasby 1986）。修正后的雷诺数 Re_1 用空隙流速 V/ε 表示特征流速，$\varepsilon/[S_v(1-\varepsilon)]$ 表示渠道的水力半径，用它表征特征长度。

$$Re_1 = \frac{v}{\varepsilon}\frac{\varepsilon}{S_v(1-\varepsilon)}\frac{\rho}{\mu} = \frac{v\rho}{S_v(1-\varepsilon)\mu} \tag{8.22}$$

式中 S_v 为滤料的比表面积（球体用 $6/d$，非球体用 $6/\psi d_{eq}$）。前面的孔隙率函数关系使固定床压降与 Re_1 联系，对于流态化床，通过将此函数关系与恒定水头损失等式相结合使其得到修正，并由此得到一个用于流态化床的新的无单位孔隙率函数式（Al）

$$\mathrm{Al} = \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}\frac{\rho(\rho_s-\rho)g}{S_v^3\mu^2} \tag{8.23}$$

此式可用于不同粒径不同类型的滤料，logAl 用逐步回归分析法修正 Re_1，得到下列修正的膨胀公式（Dharmarajah and Cleasby，1986）：

$$\log\mathrm{Al} = 0.56543 + 1.09348\log\mathrm{Rel} + 0.17971(\log\mathrm{Rel})^2 - 0.00392(\log Re_1)^4 - 1.5(\log\phi)^2 \tag{8.24}$$

公式用来计算均匀滤料（S_v = 比表面积）在任何反冲洗速度 V 时的膨胀率 ε，因为 Al 和 Re_1 都是 ε 的函数，最好通过计算机用试凑法求解。对于含不同粒径的滤料实际运用公式时，必须用筛分法把滤料分成大致均匀的几层，分别计算每一层的膨胀率，根据滤床膨胀时颗粒的总量保持不变，可用下列公式计算出每层的膨胀厚度（Cleasby and Fan 1981）

$$\frac{L}{L_0} = \frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon} \tag{8.25}$$

其中 L/L_0 是膨胀厚度 L 与固定床厚度 L_0 的比，ε 是膨胀后的孔隙率，ε_0 是膨胀前固定床的孔隙率，ε_0 的取值见表 8.2。

Jun　Bing

例题 8.3　计算如图 8.3d_{50}无烟煤在 20℃，冲洗强度为 328gal/(min · ft^2) 的膨胀厚度，已知球度 0.55，密度 1.6 由表 8.1 算出。

解：$Re_1 = \dfrac{Ve}{S_1(1-\varepsilon)\mu}$

$V = 32.8\text{gal/(min} \cdot \text{ft}^2) = 0.0223\text{m/s}$ 同前

$\mu = 1.002E-3\text{Ns/m}^2$

$\mu/\rho = v = 1.004E-6\text{m}^2/\text{s}$

$d_{50} = 2.0E-3\text{m}$

$S_v = 6/\varphi d = 6/0.55 \times 2.0E-3 = 5454\text{m}^{-1}$

$$Re_1 = \frac{0.0223}{5454(1-\varepsilon)1.004E-6} = \frac{4.073}{(1-\varepsilon)}$$

ε 为待求膨胀率

$$\text{Al} = \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}\frac{\rho(\rho_s-\rho)g}{S_v^3\mu^2}$$

$$= \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \cdot \frac{998(1600-998)9.81}{5454^3 \times (1.002E-3)^2}$$

$$= \frac{36.184\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}$$

把 Re_1、Al 值代入公式（8.24）有

$$\log\left[36.184\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}\right] = 0.56543 + 1.09348\log\frac{4.073}{(1-\varepsilon)}$$

注意到等式中只有 ε 未知，但 ε 出现在等式两边，有必要采用试凑法。

由公式（8.24）解得 $\varepsilon = 0.616$。

由公式（8.25）可算出此种粒径无烟煤的膨胀厚度，假定开始 ε_0 为 0.56（查表 8.2）。

$$\frac{L}{L_0} = \frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon}$$

$$\frac{L}{L_0} = \frac{1-0.56}{1-0.616} = 1.15 \qquad (8.25)$$

因此，这种中径滤料会膨胀 15%，为获得整个滤层的膨胀度将滤层分成 5 层分别计算再求和，为获得双层、三层滤料滤层的膨胀度，分别计算每层膨胀度，加和时不考虑层与层间的混杂。

8.9.4　反冲洗时的分层和混杂

分层和混杂现象是关系滤层结构与冲洗的重要问题，接下来将对此进行讨论：

8.9.4.1　分层和细组分的撇除

像砂滤这样的单层滤料滤池，全流态化反冲洗时滤料根据尺寸大小分层，较细颗粒在上层，较粗颗粒留在底层。若已知反冲洗强度（大于流态化速度），分层情况由不同粒径的流态化滤料之间的堆密度决定，较小颗粒易膨胀，且堆密度较小（颗粒加流态化液体）因此抬高了滤层。堆密度的概念在下一节会进一步讨论。“相邻层间的混杂”这种现象是由非均匀的向上冲洗水扰动形成的，此冲洗水形成局部高于平均流速的向上流区域，使相邻层的较大滤料被迅速移到上层，而较细的滤料移到相邻下层滤层中，这些极速向上流区域被称为“砂层沸腾”或水过滤中的“喷射现象”，流态化研究文献中也称“涡流”。

在建造滤池时，可利用分层从滤床中去除多余的细颗粒。用大于流态化速度的水流冲洗滤池，细滤料会在上层表面沉积，待冲洗完毕后，细滤料会铺满滤层表面防止顶层出现空层现象。

在刚刚超过滤床的最小流态化态冲洗流速时，低冲洗强度能达到更佳的分层效果。所以在准备细组

Jun　Bing

分的撇除时，滤床应先流态化然后慢慢把向上冲洗速度减小几分钟，以使更多的细滤料留在滤床的表面。流态化和细组分的撇除过程重复 2 ~ 3 次，以达到最大效率。

在铺设滤床中的双层或三层滤料时，通常忽略相邻层间的过渡层，多层滤料亦此。若细滤料未从下层挟出则在上层它们会抬升得更高，从而给上层粗滤料滤层带来负面影响（Cleaby et al，1984）。

8.9.4.2　相邻层的混杂

混杂现象发生在双层和三层滤料的相邻层间，例如，双层滤料滤层的上层细砂滤料会移到下层无烟煤滤层的粗滤料之下。

通过计算比较在任意温度和冲洗强度下两种滤料的堆密度可得到两相邻滤料滤层间的混杂程度，堆密度是通过滤层滤料与流态化液体的密度计算的（Cleasby and Woods，1975）

$$\rho_b = (1-\varepsilon)\rho_s + \rho_E \tag{8.26}$$

式中 ρ_b 是堆密度，右边第一项是固体密度，第二项是液体密度。

混杂程度随反冲洗流速越来越大，因为流速越大相邻层的堆密度越趋于一致，实际上混杂在堆密度相等前开始，这是因为流态化层中存在非均匀流分布和混合和环流，当堆密度趋于 50 ~ 130bg/m^3 时出现混杂（Cleasby and woods，1975）。同样地，当反冲洗流速慢慢减小时，相邻层的堆密度出现偏离，此时混杂也减少。

堆密度理论模式预测在很高冲洗速度时会发生滤层倒置，且试验已观察到这种倒置现象（Cleasby and woods，1975），但冲洗速度远高于实际使用的速度。

在一般反冲洗速度下，反冲洗时砂和无烟煤滤料出现混杂的几率小于石英砂和石榴石滤料，这是因为石英砂和石榴石堆密度比当前采用的普通砂和无烟煤的堆密度大。

8.9.5　GAC 滤池—吸附器的反冲洗

颗粒活性炭（GAC）的性质与常见无烟煤或砂滤料的性质大不相同，因此在反冲洗活性炭吸附滤层时要格外小心（Graese Snoeyink and Lee，1987）。小密度的活性炭的反冲洗速度较小，意味着水剪力较小，上向流冲洗效率要低些。在颗粒活性炭吸附滤层中出现泥球是一种常见危害，因此，表面扫洗或辅助气冲洗对 GAC 反冲洗是必要的。

所用颗粒活性炭的均匀系数越高则膨胀率越高，若整个滤层流态化则更容易分层，颗粒活性炭流失到排水槽的可能性会更大，用颗粒活性炭吸附层更新滤池时，有必要抬高排水槽以防 GAC 流失。

颗粒活性炭会对许多金属造成磨损和腐蚀，因此，所有与 GAC 接触的金属设备要涂防腐剂以防腐。

在一个新的 GAC 滤池—吸附器准备使用时要特别谨慎，放 GAC 之前滤池应当消毒，放入 GAC 后必须浸泡至少一天让水浸透到 GAC 气孔中，冲洗初期时强度要低以保证滤床中气体全部被去除，避免 GAC 流失，待所有气体排完后，反冲洗强度可逐渐增加以冲走不理想的细滤料。在正常反冲洗操作下的第一周可观察到多余气体和细滤料被冲走，有关 GAC 吸附器反冲洗的更多信息见第 13 章。

8.9.6　反冲洗水再利用

鉴于多种原因，反冲洗污水需要经常回收再利用。通常反冲洗水水量大、含固率低，占水厂总水量的 1% ~5%，可见，重复利用可节省水资源，节省处理初期的化学试剂投加量。尽管鉴于经济因素而放宽了要求，并认为这些污水对环境影响最小（Vicony and Weaver，1984），但水厂污水的排放常常仍受到当前污染法规的限制。

大多数的立法机构要求新建水厂和水厂扩建或升级时采取适当处理措施以处理反冲洗废水。对此问题的进一步讨论见第 16 章。

Jun　　Bing

关于贾第鞭毛虫和隐孢子虫卵囊再循环的可能性，引出了水厂中污水循环对滤出水水质影响的研究（Cornwell Lee 1994）。研究表明通过适当的处理措施可以使这些污水在多数情况下再循环使用。冲洗水

和沉淀池污泥（水）应在低溢流下进一步沉淀或者在再循环前加聚合物去除卵囊。循环水在24h运行期间或水厂实际运行期间（若<24h）应予混匀。应定时检控循环水的卵囊数量，或者通过计算微粒数判断污水中卵囊在循环（周期）前的去除率。

8.10　快滤池存在的问题

8.10.1　滤料污染和无机物沉积

滤池污染是由于滤池反冲洗不充分导致的，包括缺乏或不正确地使用辅助清洗系统。反冲洗不充分会在滤池里形成污垢或泥团，在每层滤料上留下一层薄薄的可压缩层。随着滤池的运行，穿过滤层的压降增加，滤料间相互挤压通常就首先在池壁形成泥团。当然因为某些因素，泥团也可能出现在其他地方。

滤料最表层附近较大的固体沉淀物会在冲洗过程中裂成数块，他们最终会因球体的不断增大而变成泥团。泥团由滤料、去除的固体颗粒组成，大小为1～2in（2.5～5cm）或者更大。若使用聚合助凝剂或助滤剂，在滤料和被去除的固体颗粒间形成较强的吸附作用就更容易形成泥团。较小较轻的泥团会浮在流态化滤料的表面；较大较沉的泥团则沉到池底，或者进到双层滤料中或无烟煤和砂的过渡层中。沉积泥团会在冲洗不到的滤池中聚集而固化，这就增加了滤池中其他地方的滤速，影响滤出水水质和缩短过滤周期。

表层的泥团可按以下方法人工去除：（1）低速反冲洗时，用一个大筛网把它们提出滤层表面；（2）用耙子把它们分散开来；（3）用一个高压的软管喷射使之分散。亚表层的泥团和凝聚物可用如下方法：（1）将高压水枪插到滤层中；（2）用喷射器对滤料加压；（3）用化学试剂清洗滤池；（4）凿孔去除顽固的污垢，清洗或者更换滤料。

无机沉淀物会在滤料表面沉积致使滤料颗粒的大小、形状和密度发生改变。在多数采用石灰—苏打粉软化以及为了控制腐蚀作用而在过滤之前加石灰的水厂中，碳循环不充分的水到滤池会形成碳酸钙沉淀。滤前加少量的聚磷酸可减少碳酸钙沉淀。除此之外，水厂除铁除锰通常会产生氧化铁和氧化锰沉淀，用铝盐或铁盐作絮凝剂会产生氧化铝或者氧化铁的沉淀。

如果改变pH值，增加溶解度，那么所有这些无机物沉淀会浸入滤出水中。无机物沉淀将引起滤料粒径的加大，使滤床增厚而过滤效率降低。因此，有必要把滤料上的沉积物清洗干净或更换滤料。

脏滤池一般可适当使用辅助清洗装置，比如用表面扫洗或者气冲洗来清洗。若效果不佳，必要时可使用化学药剂来代替辅助清洗装置。可以使用的化学药剂很多，包括氯、硫酸铜、酸和碱（'962年Babbitt，Ddams and Cleasby）。氯可以用于去除活的或死的有机物或其代谢产物，硫酸铜可以有效地杀死生长在滤池池壁或滤料中的藻类，过滤进水中的余氯有助于控制滤池中的微生物数量。pH为4左右的水有利于溶解碳酸和钙、铁、铝、锰的氧化物，使用硫酸和盐酸时必须防止强酸腐蚀池壁。可能对公众有益的有机酸处理污染性小，如在Missouri州的Saint Louis软化水厂采用了柠檬酸，在Illinois州的Decatur的石灰软化水厂还用冰醋酸（Mayhugh et al. 1996）。苛性钠通常用于去除铝盐絮凝剂产生的沉淀物和有机物沉淀，配比一般为1:3lb/ft^2(5:15kg/m^2)。化学溶剂通常在滤料中停留1～2d，然后将滤池完全冲洗干净再重新使用。

若滤池可较长时间暂停服务，则在低流速下注入由二氧化碳酸化的水能去除碳酸钙沉淀物。要选择合适的流速使在pH约为8时滤池出水中完全消耗CO_2。

8.10.2　反冲洗时承托层的移动

许多滤池都设有分级卵石组成的承托层来支撑滤料。根据早期提出的粒径规范，常规承托层由下

至上粒径逐渐减小。在这种常规的配置中，细颗粒的侧向运动会引起承托层隆起。严重时，承托层最细的颗粒会完全脱落，导致滤料漏进底部排水系统，最终不得不清洗底部配水渠，并且重新配置承托层和滤料。Baylis 曾经详细阐述过承托层运动的原理，并对流态化砂滤床反冲洗的讨论作了总结。

当反冲洗开始时，砂砾并非快速而均匀地在滤床中移动，在上向冲洗水作用下需要一段时间在膨胀空间中平衡。如果反冲洗水开启太快，就会把整个砂滤层推到承托层以上，并在砂滤层与承托层间形成中空空间，然后砂滤层会在一个或多个地方破口，如图 8.29 所示，最后使砂滤层呈沸腾状并扰动承托层。以至于不得不经常更换承托层。

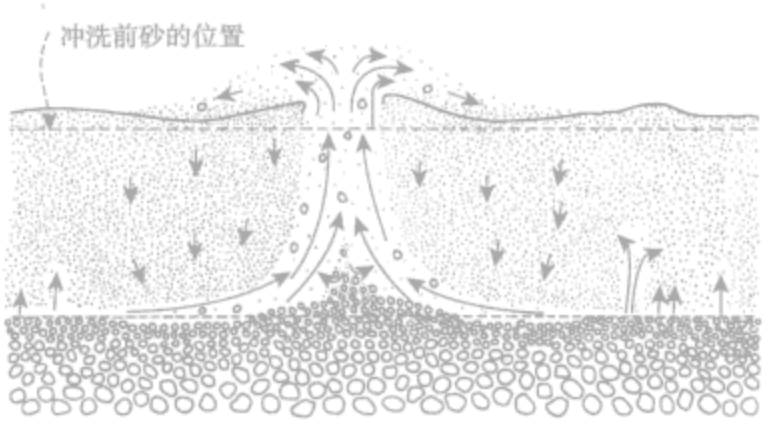


图 8.29　冲洗开始时的滤砂沸腾现象

因此，打开冲洗闸阀要缓慢，从开始开启到完全开启闸阀的时间应至少为 30s 或更长，并由水厂控制装置严格控制。最严重的错误操作是当滤床中的水排干时还很快开启冲洗水闸阀，结果会扰动整个承托层，甚至会使底排水系统装置崩裂。

上向冲洗水流不是完全均匀的，结果使膨胀砂层中的部分水和砂向上迁移的速率比平均反冲洗速率还要高，而其他部位的滤砂则向下运动。这就导致了滤砂—承托层间的喷射现象发生，如图 8.30 所示。有时喷射的速度太大以至于会带动比承托层附近滤砂粒径大的碎石移动，冲洗流速度高于 15gal/(min · ft^2)（37m/h）承托层移动的问题尤为严重。

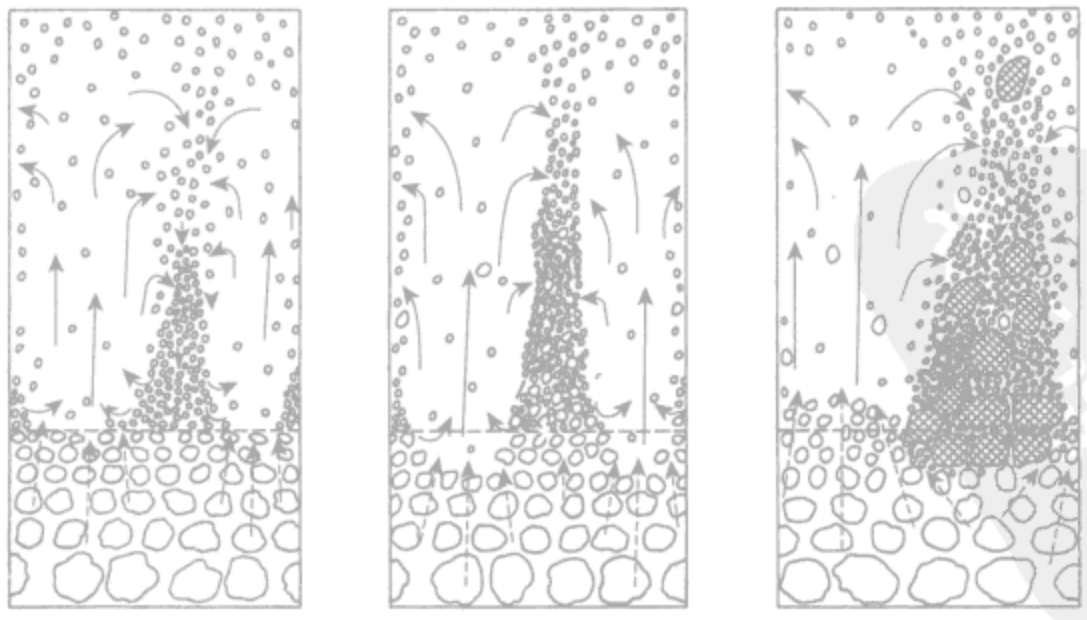


图 8.30　砂与承托层表面间的喷射现象

Jun　Bing

观察说明砂对承托层产生迁移很重要，上向水流穿过承托层的反冲洗流速超过 25gal/(min · ft²)(61m/h) 时，承托层中的颗粒不会迁移，除非承托层表层上有滤砂（1959 年，Baylist)。滤砂的存在大大地增加了承托层迁移的可能性。

气、水同时反冲洗时也会发生承托层颗粒迁移现象，采用双倒置承托层或者像前面讨论的那样采用不需要卵石而能够保持滤料的喷嘴排水系统，则可以避免这种现象发生。

通常用三种方法来检查承托层上表面颗粒是否发生迁移：（1）当滤池静止时，轻轻地将一个 1/4in 的金属杆推到刚冲洗完的滤池的承托层表面；（2）当流态化床反冲洗时，穿过膨胀的滤料放下一个带平底盘的探针；（3）将滤池水位排到承托层，在滤料中插入一个管径为 1in（2.5cm）的薄壁管，并分段移开滤料直至在接连的探测中碰到承托层顶部。以上每种方法都各有优缺点，第一种方法快捷，但是要把滤料底层与承托细颗粒区分开是比较困难的，第二种方法要求长时间的流态化反冲洗，第三种方法是最有效的，但同样也是最费时间和资源的，不过以上几种方法可配合使用解决该问题。

8.10.3　底部排水渠问题

滤池的底部排水渠是快滤池的重要组成部分，它收集滤后水，支承承托层和滤料，分配反冲洗水。

快滤池最严重的缺陷通常与底部排水渠有关，因此底部排水渠的合理设计与构造尤为重要。任何不合理的底部排水渠系统设计都将导致反冲洗水分配不均匀，转而导致滤池中出现污泥死角，并且承托层发生移动。

带喷嘴的底部排水渠出现问题有几种原因。若喷嘴的开（口）度大到能滞留细滤料，那么孔口将会被底部排水渠的残渣、冲洗水固体、无机（矿）物严重堵塞，冲洗速度减小，冲洗压降急剧上升。这时只有移开滤料清洗喷嘴才能解决，若不及时清洗，急剧上升的压降会破坏滤池底板。针对这种情况提出了把带开口的减压管安装到反冲洗水位以上的合适高度，当冲洗中减压管中水流开始流动就表明底部排水渠压降过大。

现代的一些塑料喷嘴在安装中或安装后强度达不到要求，有的在建造滤池时强度就减小了，而在以后的反冲洗中喷头可能会脱落，导致滤料泄漏到底部排水渠中。

多排与侧排底部排水渠不受压降抬升的影响。然而，矿质沉积会减小分配孔孔径，或因腐蚀导致孔径扩大甚至完全失效。

只要正确安装并采取预防措施防止空气进入反冲洗系统，玻璃化黏土块的底部排水渠就是一种行之有效的方法。施工中的疏忽会使灰浆流到水渠中导致冲洗水分配不均，甚至导致反冲洗压强过大和抬升现象。有些塑料块底部排水渠因使用 O 型圈垫片或其他有效的隔绝系统可消除灰浆侵入的危险。

8.11　粒状滤料压力滤池

压力滤池有时用于快速过滤。滤料装在一个不锈钢压力容器中，待滤的水在压力作用下进入滤池，水流通过滤料，排水系统和连接管渠时产生的水头损失使滤池出水压力减小。

8.11.1　压力滤池的描述

压力容器可以是立式圆柱形罐（如图 8.31 所示），亦可以为卧式圆柱形罐。卧式圆柱形结构有以下缺点：容器罐的底部到顶部的滤料宽度并不一致，从底部到顶部逐渐变宽，这样，在沿罐壁处就会存在死区，导致反冲洗过程中水不能使滤料完全流态化，因此，可能降低反冲洗效果。

在有的卧式圆柱形罐中，数个垂直的隔板将过滤罐分成若干个（4 个或 5 个）过滤单元。它仅需要单个压力容器罐，所以具有成本优势，并且任一过滤单元都可以利用其他尚在运行的过滤单元产出的水

Jun　Bing

进行反冲洗。但是，这需要滤池的滤速足够高，使正在运行过滤单元产出的总水量能使反冲洗过滤单元中的滤料充分流态化。

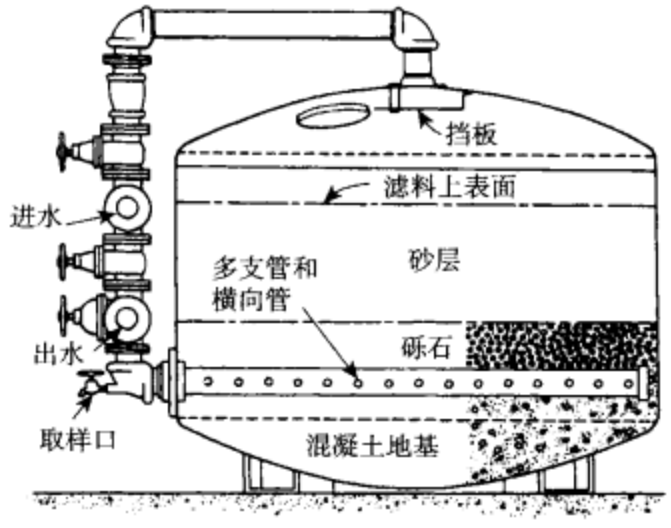


图 8.31　典型压力滤池的剖面图

8.11.2　压力滤池与重力滤池的比较

虽然从外观上看，压力滤池和重力滤池迥异，但是它们的过滤过程却相同，去除颗粒的机理也相同。如果要比较它们的过滤效果，应采用相同的滤料，相同的滤速和相同的终期水头损失。

由于进水是压力流，压力滤池的可自用水头损失较高，可以采用高滤速和较大的终期水头损失。但是除非有足够的例子来证明这样做不会对过滤效果造成不利影响，否则不提倡这种做法。

采用压力滤池的优点是滤后水具有一定的正压，因此在滤池中不可能产生负压。负压可能带来的不利影响前已述及，不再赘述。

8.11.3　压力滤池的运行

压力滤池和重力滤池运行方式很相似，它们的工作原理相同。例如，适当的预处理对压力滤池和重力滤池都很重要；滤后水质的抽样方式均相同；滤速的突然增大均会增加不利影响；均需要有效的反冲洗使滤池恢复过滤能力。

所不同的是压力滤池的反冲洗更为复杂，因为反冲洗过程中，工作人员无法直接观察滤料，因此很难准确地对压力滤池工作过程中的各种变化进行分析。而对于重力滤池来说，只需通过直接的观察就可以做到这一点。这些需要观察的对象包括：

1. 反冲洗前的滤池裂缝或反冲洗后的泥球；
2. 反冲洗水配水的均匀性；
3. 全滤池反冲洗水净化的一致性；
4. 辅助冲洗装置的工作性能是否正常，如表面扫洗水流或气流；
5. 反冲洗后，滤料表面的平整程度；
6. 在反冲洗过程中，滤料是否完全流态化（预期的冲洗效果）及滤料的膨胀程度；
7. 滤料的损失程度。

由于上述困难，压力滤池可能导致水传染疾病的爆发，究其原因可能部分是由于压力滤池的滤料状况差所致（Kirner，Littler，Angelo，1978；Lippy，1978）。由于压力滤池的供水可靠性及其他问题引起人们的关注，以至使有些州的立法部门禁止使用它来处理地表水、受污染水和石灰软化水等（大湖及密西西比河上游地区州卫生工程师协会，1992）。

Jun　Bing

8.11.4　压力滤池滤速的控制

在大部分情况下，压力滤池和重力滤池的过滤机理相同，因此对于压力滤池滤速的控制同重力滤池一样重要。不过由于压力滤池是注满水的情况下高压运行，因此对它的滤速的要求更加严格。并且由于滤罐内水面的高度无法改变，无法采用重力流进水，因此，在压力滤池中无法通过改变水面高度的方法控制滤速。

一组压力滤池的布置通常基于滤池过滤量能自我调节的假设。在满足当地法规要求的条件下，根据进水泵的能力决定滤池组的总过滤面积。对单个滤池不设置控制器或流量计。系统为对称设计，分配到组内每个滤池的流量均相等。因此，在所有滤池反冲洗后较短时间内，如果某个滤池的流量大于其所需流量时，那么可以认为这个滤池比其他滤池中的滤料堵塞得快，由于堵塞物阻力的存在，其流量会要减少以达到水头平衡。这样，在运行过程中，整个系统可以自我实现均匀配水。但是，如果在一个过滤周期中，如果多个滤池的反冲洗间歇时间随机，那么最清洁的滤池会提供最大的水量，而最脏的滤池则提供最少的水量，如果不分别安装流量计，那就无从知晓这种流量的不均匀性。

虽然在实际应用中通常采用前面所述的方式，但是我们还是希望能在滤池组内各个滤池分别安装流量计，这样如果某个滤池出现故障导致流量分配不均匀时，水厂工作人员可以通过流量计给予诊断。如下情况可能出现故障而造成流量分配不均匀：某个滤池反冲洗没有完全清洗干净；排水系统堵塞及由于滤料部分或全部泄漏流失造成滤池的流速过大。

8.11.5　压力滤池的应用

压力滤池适宜用于小型供水系统，工业水处理和废水过滤处理也常常使用压力滤池，在游泳池水过滤中压力滤池也有广泛应用。

与重力滤池相比，压力滤池有以下优点：

- 由于采用压力过滤，滤后水无需再次加压便可直接供给用户。在一些给水处理厂中，采用泵将原水抽吸至水厂净化后直接供给用户；
- 配备压力滤池的水厂较易于自动化控制；
- 含有铁的地下水通过加压曝气和（或）化学氧化后，可直接进入压力滤池进行过滤。这种方式已大量应用于小区供水（注：不是所有的含铁水都能使用这种方法成功地净化，因此，使用前需进行中试研究）。

8.12　慢砂滤池

8.12.1　描述和历史

慢砂滤池以砂作为滤料，运行时滤速很低，原水可不通过混凝预处理直接进入滤池。砂的粒径略小于快滤池，加之滤速低，使得固体物质几乎完全被砂床上表面的薄层所去除。此薄层是由原水中的污物、活的或死的微生物、高分子有机物等（例如：去污层 schmutzedecke 或污皮）组成。经过不断的循环过程后，这个薄层逐渐变厚，成为滤膜，此时滤膜就可以去除水中的污染物质，相当于滤料。当水头损失过大时，就要将滤膜和滤池表面 13～50cm 的砂一起刮掉，对滤池进行清理。根据原水的水质和处理时采用的滤速不同，滤池的周期一般为 1～6 个月，或者更久。

19 世纪初由英格兰人发明了慢砂滤池并得到成功的应用，特别是处理供应整个伦敦的泰晤士河水。在美国，20 世纪早期纽约和新英格兰已将此处理工艺应用于处理高水质的山地地表水。

在 20 世纪 70 年代末和 80 年代初，许多社区饮用了未经过滤或过滤效果差的水而导致多次爆发贾弟鞭毛虫流行病，因此再次引起了人们对慢砂滤池的关注。慢砂滤池是一种无需混凝化学知识的简单技

Jun　Bing

术，非常适合用小型设施处理高质量地表水。正因为这个原因，促使人们不断地研究，证明慢砂滤池去除蓝氏贾第虫的有效性，从而应用于新英格兰地区和太平洋西北部的许多社区。

8.12.2　过滤机理和性能

慢砂滤池去除污染物的机理包括物理作用和生物作用，Haarhoff 和 Cleasby 对其处理过程这样描述：在滤池使用过程中，滤床的顶部及内部会形成一个小型生态系统，在开始运行的几个周期后，随着微生物群落的不断繁殖，滤池的效率逐渐提高，之后便保持高效运行。另外，滤池内的活性微生物能使原水中的有机物浓度逐渐减少，还可以促进原水中化学反应的进行，如 NH_4^+ 氨被氧化成 NO_3^-。

慢砂滤池的运行过程中，滤料的顶部会形成一个活性的生物层（去污层），它会促进过滤作用，当原水进入去污层后，生物反应分解部分有机物，惰性悬浮颗粒则由过滤作用去除。随着原水不断进入砂层，物理过滤和生物反应不断的进行，颗粒就会不断地聚积在滤料的表面。慢砂滤池内的微生物群落一般包括：细菌、原生动物（如根足虫和纤毛虫）、轮虫、桡足类动物、水生寄生虫等。通常，较小的微生物存在于滤池表面，并被存在于深层的较大微生物捕食，如图 8.32。在露天滤池中滤料的表层还可能发现藻类。

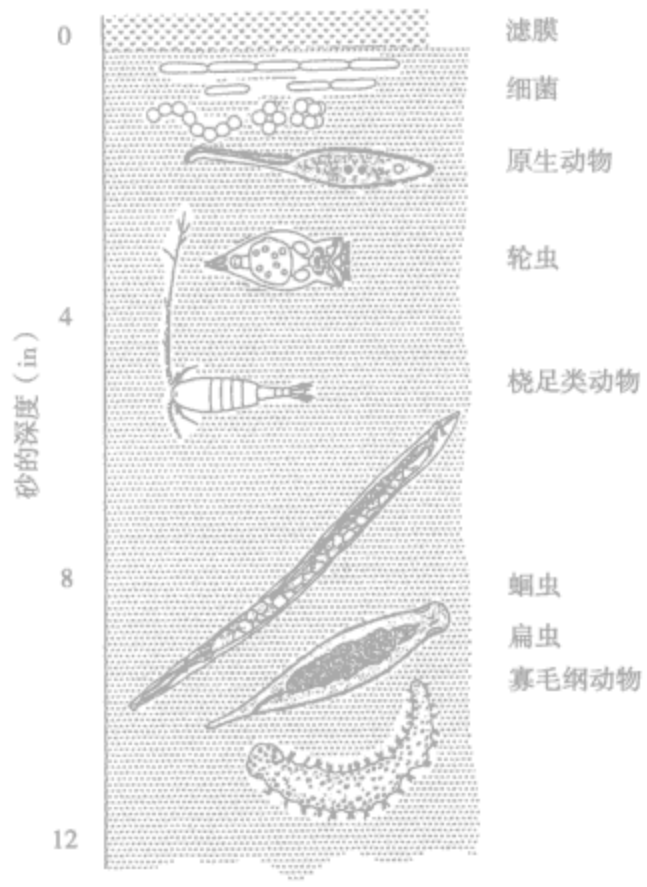


图 8.32　慢砂滤池中不同深度处生物群的一般分布情况

（摘自：美国公共健康协会、美国水协、水环境联盟。1995“废水与水的标准检测法，第 19 版，华盛顿：APHA）

慢砂滤池的特点之一是通过微生物的捕食行为去除水中的微生物，这在其他滤池中是没有的。Lloyd（1996）在实验室通过对中试滤池（砂已做无菌处理）的研究，发现过滤过程中起捕食细菌作用的主要是纤毛虫原生动物。没有纤毛虫原生动物时，试验对细菌的去除率只有 1 - log，而有纤毛虫原生动物存在的试验中，细菌的去除率可达到 2 - log ~ 3 - log。Lloyd 同时指出，能使去除率成对数增长非常困难，因此纤毛虫原生动物的存在对过滤有很好的促进作用。

在砂滤床表面形成的去污层能够有效去除水中大量的颗粒物质，并且在滤膜被刮除后的每一个过滤周期开始时，都可以观察到处理水质的改善期（或成熟期）。虽然有报道称大部分的改善期一般为 2d，但是 Cullen 和 Letterman 在试验中的改善期则在 6h ~ 2 周内变化。Cleasby 等人，Hilmone 和 Dimitracopoulos 认为初滤水周期只有两天是考虑到有蓝氏贾第鞭毛虫卵囊的存在，但是 Bellamy 等人发现：当砂滤床内的微生物达到成熟期后，即使滤池运行 41 周后，对贾第鞭毛虫囊胞的去除没有任何影响。

在换上新砂后，除了刮除后的初始改善期外，与经过多个循环成熟期后一样，能有效去除大肠杆菌、微粒、贾第鞭毛虫卵囊等污染物（Cleasby，Hilmone and Dimitracopoulos，1984；Fox et al.，1984）。在中西部地区进行的中试研究表明：在最初的 4 次过滤循环后，浊度平均减少 98.8% 以上，卵囊大小的颗粒（7 ~ 12μm）去除率在 96.8% 以上，对颗粒大小在 1 ~ 60μm 内的总去除率在 98.1% 以上，总大肠杆菌的去除率在 99.4% 以上，对叶绿素 - α 的去除率也达到 95% 以上（Cleasby et al.，1984）。

慢砂滤池能够有效的去除多种微生物。英国、德国、新西兰及世界卫生组织近期的研究表明慢砂滤池能够有效去除细菌、病毒、有机污染物和无机污染物（Bellamy et al.，1985）。这些研究均发现：新砂在运行初期能够去除原水中 85% 的大肠杆菌和 98% 的贾第鞭毛虫卵囊。当砂滤床生物达到成熟期后，大肠杆菌

Jun　Bing

的去除率超过99%，贾第鞭毛虫的去除率实际上可达到100%。Pyper（1985）评估了一个用于生产饮用水的小型市政试验慢砂滤池（面积为37m²），逐渐地放入含有一定量贾第鞭毛虫卵囊和总大肠杆菌数的原水。生产性试验滤池的滤速在0.08m/h，温度从7.5℃升至21℃时，贾第鞭毛虫的去除率从3.7－log提高到4－log，但温度低于1℃时，去除率只有1.2 －log～3－log。Schuler Ghosh及其同事在宾夕法尼亚州立大学采用慢砂滤池去除隐孢子虫的研究，当滤速在0.26m/h，有效粒径*ES*为0.27mm的砂作为滤料时（Schuler，Ghosh and Boutors，1989），试验的慢砂滤池对隐孢子虫的去除率均大于3.7－log。试验采用的温度是Shingletown水库的环境温度，其变化范围为4.5～16.5℃（Ghosh，Schuler and Gopalan，1989）。

浊度的去除率和其他颗粒物质的去除率均很高。在生产性试验水处理设施中，滤后水的浊度均低于0.5 NTU（Cullen&Letterman. 1985），但也有例外，把从山坡上冲刷下来含细颗粒泥土的湖水作为试验原水时，慢砂滤池对浊度的去除率很低，滤后水的浊度几乎均大于1 NTU（Bellamy et al.，1985；Bellamy，Hendricks and Logsdon，1985）。

因为慢砂滤池是一种部分生物处理工艺，所以理论上预氯化可能会阻碍其正常运行，但有相反结果的报道：通过对4个未预氯化处理的水厂与3个生产性试验预氯化处理的水厂比较后，结论是预氯化对慢砂滤池的处理效果无明显影响（Cullen and Letterman，1985）。也有中试研究发现，慢砂滤池中含有6～12mg/L余氯的过氯化水且滤后水含氯的，比未经预氯化处理的滤池对细菌的去除率更高、运行的周期更长（Baumann，Willrich and Ludwig，1963）。然而，Baumann，Hendricks和Logsdon（1985）则认为过量的预氯化对慢砂滤池的运行非常不利。

8.12.3　适合采用慢砂滤池的水源及其预处理

由于泥土容易渗透到滤层深处，采用通常的表面砂刮除方式不能去除，因此，慢砂滤池不能有效的处理携带泥土的原水，而美国大多数河流都属该类水源。另外，慢砂滤池不能有效去除原水的色度，一般只能达到25%的去除率。早期的参考文献建议慢砂滤池只适应处理浊度低于30ppm和色度低于20ppm的原水（Cleasby et al.，1984）。从那以后，对采用那些方法的处理构筑物进行了不断的更新，但是，把现有的数据直接用于当前设计中有一定的困难。

Slezak和Sims在1984年做的一份调查显示，在美国共有27家给水处理厂使用慢砂滤池，其中74%的水厂采用湖水或水库水作为原水，22%的水厂采用川河水，4%的水厂使用地下水。这就意味着这些原水的浊度一般只有2NTU，最高时也不过10NTU左右，同时这些滤池的过滤周期在春季可达到42天，冬季则达到60天。据报道，过滤周期变动的范围很广，有2个报道称可达到一年。

Slezak和Sims（1984）年对纽约的7家给水处理厂，其中3家是按早期的设计手册建造，进行的调原查显示，它们的原水浊度一般不超过3NTU。原水浊度为6～11NTU的某水厂，其出水浊度已不符合1984年的1NTU的最大污染物含量标准（MCL），它们平均的过滤运行周期为1～6个月。

如果水体中含有季节性藻类时，在这些藻类的繁殖期，滤池的过滤运行周期可能会缩短，因此原水指标中应该包含某些浮游生物的含量标准。Cleasby等人认为可以作为慢砂滤池水源的水体，其浊度应不超过5NTU，叶绿素－a的含量不应超过5μg/L。

在北方地区，无盖滤池内会发生结冰的情况。这时，必须控制滤池的运行时间，如果滤池的过滤运行周期正好在仲冬季节结束，表面的冰会影响正常的刮除操作。因此，如果滤池的过滤运行时间比滤池可能结冰的时间短，就必须给滤池加盖。

采用预处理系统拓展慢砂滤池的应用范围以处理水质较差的原水引起了全球水处理工作者的关注。为此，Logsdon（1991）分别采用上向流、下向流、水平流的进水方式，对一些粗滤池进行研究，希望通过这些进水方式使慢砂滤池获得更广泛的应用，特别对于那些技术薄弱的发展中国家尤为重要。

慢砂滤池无法有效去除色度和形成三卤甲烷前体（THMFP）物质，但是如果采用臭氧预处理可以有效提高对色度的去除率。Yordanov（1996）等报道，他们在苏格兰的Invercannie给水处理厂的研究显

Jun　Bing

示，采用臭氧预处理与慢砂滤池组合使 60ML/d 的原水的色度平均去除率达到 58%。这些水源水的色度范围为 9～74Hazen，平均为 35Hazen（Hazen 由 Pt－Co 单位衍变而来，与 Pt－Co 色度单位相同）。原水总有机碳的平均浓度为 5mg/L，其去除率可达到 28%。这个水厂中慢砂滤池的滤速为 0.1m/h，O_3/TOC 的比例一般小于 0.5。

Cable 和 Jones（1996）报道，1994 年在英国西北水业的（North West Water's）Oswestry 给水处理厂采用处理能力为 205ML/d 的慢砂滤池和臭氧预处理组合处理有色高地水，这些原水的 pH 值大概在 6 左右，色度一般为 10～35Hazen。该处理厂有 1 个无臭氧预处理的滤池组和 3 个臭氧预处理的滤池组，因此可以通过它们充分比较臭氧预处理的效果。仅通过慢砂滤池处理的水，THMFP 平均减少 28%，而采用臭氧预处理和慢砂滤池处理的水，THMFP 平均减少 50%，并且前者色度去除仅为 19%，而后者达到 52%。

为了适应有效处理含微量杀虫剂原水的需要，服务伦敦主要地区和泰晤士河流域的托马斯水处理设备有限公司开发了一种新型慢砂滤池中间层滤料—GAC。这种以 GAC Sandwich™ 为滤料的滤池的中试研究已完成，并在 Ashford Common Works 的生产性试验滤池中进行了测试。测试滤池的面积为 3121m^2，采用三层滤料：底层为 300mm 的石英砂，中间层为 150mm 的 ChemViron（Calgon）F400GAC，顶层为 450mm 的砂。以一个相同大小并装有 900mm 洁净砂的滤池作为对照试验滤池。两个滤池在 1991 年 7 月同时投入使用，滤速均为 0.1～0.3m/h。经过长时间的运行测试，结果表明这些滤池对水中浊度和颗粒的去除率完全相同。（Baller et al.，1996）

处理能力为 790ML/d 的汉普顿给水处理厂将它们 25 个滤床中的 19 个改造成这种 GAC Sandwich™ 滤池后，使它们能够满足欧共体标准中有关杀虫剂含量的要求，而在未使用 GAC Sandwich™ 滤池前，它们还不能符合这一标准的要求。1995 年 5 月，汉普顿给水处理厂砂滤池中 THMFP 的去除率仅为 3.6%，而使用 GAC Sandwich™ 滤池可以达到 28%～42%；在对照试验滤池中需氯量只能减少 12%，而使用砂和 GAC 混合滤料的滤池中需氯量可以减少 35%～44%。在这些滤池运行两年，处理水量已经超过 36000 个滤床的容量后，Bauor 等（1996）宣称 GAC Sandwich™ 滤池仍然在需氯量、THMFP、TOC 等方面优于传统慢砂滤池，出水水质也更好。

8.12.4　物理特征

Cleasby 等（1984）总结了早期的慢砂滤池的各种设计参数后得出：砂的有效粒径为 0.15～0.40mm（一般 0.3mm），砂的不均匀系数为 1.5～2.6（一般为 2.0），单个滤床的深度为 0.46～1.52m（一般为 0.9m），承托层一般使用砾石，其厚度为 0.15～0.91m（一般为 0.45～0.60m）。

慢砂滤池滤速在 0.04～0.40m/h 范围内。进水无预处理时，滤速一般为 0.07～0.12m/h，如果有沉淀池或未投加混凝剂的普通快滤池等预处理设施延长慢砂滤池的过滤周期时，滤速一般大于 0.29m/h。

滤池运行时，有效的水头损失应控制在 0.76～4.3m 之间，一般在 0.9～1.5m 范围内。Slezak 和 Sims 在 1984 年做的一份调查报告表明：美国的一些慢砂滤池中，砂的有效粒径、砂床的深度和过滤速率都在上述范围内。Slezak 和 Sims 有意将一个试验滤池装配成未经筛分过的当地石英砂，*ES* 为 0.18，*UC* 为 4.4 组成三层滤料滤床，经运行后，效果很好，这说明可以通过放松规范的某些要求来减少成本。

Pyper 和 Logsdon（1991）回顾了慢砂滤池设计标准，包括："十州标准"中推荐的设计参数，推荐用于欧洲滤池的设计参数以及 Visscher（1990）推荐用于发展中国家滤池的设计参数。该综述认为 Visscher 推荐的设计参数更适合美国的小型供水系统。Visscher 推荐的设计参数中滤速为 0.1～0.2m/h；砂的有效粒径为 0.15～0.3mm，不均匀系数小于 5，最好小于 3；单个滤床的深度为 0.8～0.9m；承托层的厚度为 0.3～0.5m。

考虑到慢砂滤池的重要性，且由于一般在大学土木工程专业课里不会涉及有关慢砂滤池的内容，AWWA 研究基金资助编制了慢砂滤池设计手册（Hendricbs，1991）。该手册可以作为一些工程师的参考，为小区慢砂滤池提供设计指导。

Jun　Bing

8.12.5　慢砂滤池的操作和清洗

慢砂滤池的清洗是通过去除生物去污层和一小部分砂实现的，这个步骤被称作“刮除”。刮除的砂通常采用水洗方式清理干净，然后堆存作更换用。“刮除”步骤可以进行多次直至滤床的厚度减少到大约0.4～0.5m，此时就需要对滤砂进行重新填充—称为滤砂重填。

在小型水厂中，除砂过程通常是人工用铁锹操作。“刮除”和“填砂”都是劳动密集型操作，但通常应尽量减少工人的人数。1985年，Cullen和Letterman对7家生产性试验处理厂的调查显示：一次“刮除”过程需要的劳动时间为4～46h/100m^2，如果使用效率高的机械搬运方式或水力搬运方式时，每次最多移除2.5cm厚度的砂，只需5.4h/m^{2}就可以完成（Cullen and Letterman，1985）。“填充”15～30cm的砂的时间一般为54h/100m^2。

某小型水厂报道采用沥青混合料做成的耙刮除表面污物然后堆到路边，然后用单斗挖掘机把它们铲入汽车中运走，用这种方法每次从滤池中刮除大概5mm的砂，两个工人工作，面积为77m^{2}的滤池所需的时间大概30min，即大约1.3h/100m^2。

Salem和Oregon认为大型慢砂滤池的“刮除”应该使用带有挖掘机的机械方式操作。采用这种方式，工人的工作主要是操作机器：一个自动刮砂器将砂挖起，并通过传输带运往停在刮砂机旁边的卡车上，然后将砂运至废砂堆放处。

因为滤池排砂的“刮除”步骤时间越长，滤池下一个运行周期的“初始改善期”就越晚，因此，清理时速度越快越好。

有的给水厂试图通过在两次“刮除”之间，用耙在砂表面来回耙动1～5次，来延长两次“刮除”的间隔时间。但是每次继耙所赢得的运行时间越来越短如果最后必须“刮除”时，需要将表层15cm的砂一次去除直到干净的砂层。

处于哈特福德西部地区的康涅狄格特给水处理厂的慢砂滤池工作人员发明了一种新的滤池清洗技术。当达到终期水头损失时，将砂面上的上清液排至砂面以上30cm。然后用一个带梳齿状耙的轮胎或拖拉机搅拌最上层的砂，使上清液被拨到滤池的一边，回行的水流经过滤床表面时将污物和生物滤膜带走。当上清液的高度回落至约8cm时，停止耙动，向滤池进水，直至水面高度达到约30cm时，再次耙动，如此反复进行，直至整个滤床清理干净。发明者称这样可以使慢砂滤池的运行时间一般达到4～8周，将滤池中的砂完全取出清洗的间隔时间大约为8～10年。

8.12.6　在小型系统中的应用

慢砂滤池的操作简单，非常适用于小型供水系统。并且由于不涉及混凝化学，这些滤池适合小型系统的间歇式运行方式。工作人员的日常工作仅包括：检查滤池的水头损失，控制和调节系统所需的产水量，测量并记录滤后水的浊度和余氯的含量。

Tanner和Ongerth（1990）对爱达荷州北部的一个小型供水系统的慢砂滤池的工作性能作了评价。在一年的研究过程中，他们每周对慢砂滤池出水进行采样，测量水中的浊度、总大肠杆菌数、剩余大肠杆菌数、异氧细菌数。最后作出结论：如果慢砂滤池的设计和运行是严格按照规范进行的，那么它应能始终如一地对水进行有效处理。由于小型水厂的特殊性，他们建议水厂应对那些慢砂滤池的工作人员进行适当的操作技术培训，饮用水监管部门也应该为工作人员提供培训并对他们定期进行体检，以保证慢砂滤池的正常运行和维护。

与此同时，Leland和Damewood介绍了俄勒冈州Westfir地区（人口数310人）一个慢砂滤池的工程实例，从中试研究、设计、建造到初期运行，几乎花了两年时间。他们提出一个造价适中的中试慢砂滤池的结构简图，建造这个滤池的目的是要从试验的滤池中得到有用的数据。在这个滤池运行的整整一年中，原水和滤后水的浊度关系与原水和滤后水的总大肠杆菌总数的关系大不相同。在刚开始运行的两个月中，大肠杆菌的去除率迅速提高，几乎所有的水样中的大肠杆菌总数不到

Jun　Bing

1/100ml，而滤后水的浊度在运行的一年中均超过原水的浊度。这主要是由于高估了滤池中细砂的能力，可能原因是使用了当地不够干净的石英砂作为滤料。但是，即使试验中存在暂时的浊度问题，仍可以说这个试验是成功的。

小型供水系统一个不可忽视的发展是采用了预制混凝土滤箱，而无需现场浇制混凝土滤箱。报道称这种预制混凝土滤箱与在现场浇制相比，可以在较少的花费下，提供更好的质量保证。这种建造方式有助于慢砂滤池的模块化构想的形成，同时可以减少建造滤池所需的时间。

对具有好的水源水体的小型供水系统来说，慢砂滤池的使用有很好的应用前景。

8.13　预涂膜过滤

预涂膜过滤是一种被美国环保局（U. S. EPA）认可的饮用水处理过滤技术。自从 1989 年《地面水处理规则》颁布起人们开始重新关注这种过滤工艺。预涂膜过滤器使用一种细质薄层（如硅藻土）作为滤料，在预涂膜过滤过程中时，原水通过一种在隔膜上预涂均质滤料（预涂膜）的滤料层过滤，滤料由具有渗透性的刚性的整体元件支撑，支撑隔膜的结构称为滤池组件。当原水通过滤料和隔膜时，粒径大约为 2μm 以上的悬浮颗粒均被截流去除（美国水协，1995 年）。大部分的颗粒被截流在滤料层的表面，只有少部分进入滤料层。当滤池运行一段时间后，定时加入与原水中被去除的颗粒成一定比例的滤料，称为进料。如果没有定时进料，那么通过预涂膜的水头损失会迅速增加；反之，污物则会与进料颗粒混合在一起，形成一个厚度不断增加的具有渗透性的滤饼，这样可以保持滤饼的渗透性，从而延长滤池的过滤周期。

最后，通过过滤系统的压降持续增长至某一点后，无法再进行过滤时，过滤停止；需要将滤料和被截留的污物从隔膜中清洗掉；然后将一个新的预涂膜放入滤池；过滤得以再次运行。图 8.33 所示为这种过滤工艺的示意图。

预涂膜过滤器通过物理作用使固液分离，达到去除微粒的目的。预涂膜最初的厚度一般大约为 3mm，层上的滤料间孔隙不仅非常小而且数目多，因此可以截留非常小的颗粒。

在饮用水处理中，通常使用 5 ~ 6 级滤料（有时称辅助过滤），根据水的洁净程度和水流的特征来确定使用哪级滤料。通过适当的选择，几乎所有地表水中的 1μm 大小以上的微粒杂质都可以被预涂膜过滤器去除。然而，仅通过过滤作用可能无法使含有胶体和电解质的水处理到符合《地表水处理规则》中由 Logsdon 等人 1982 年提出的 1NTU 的标准。

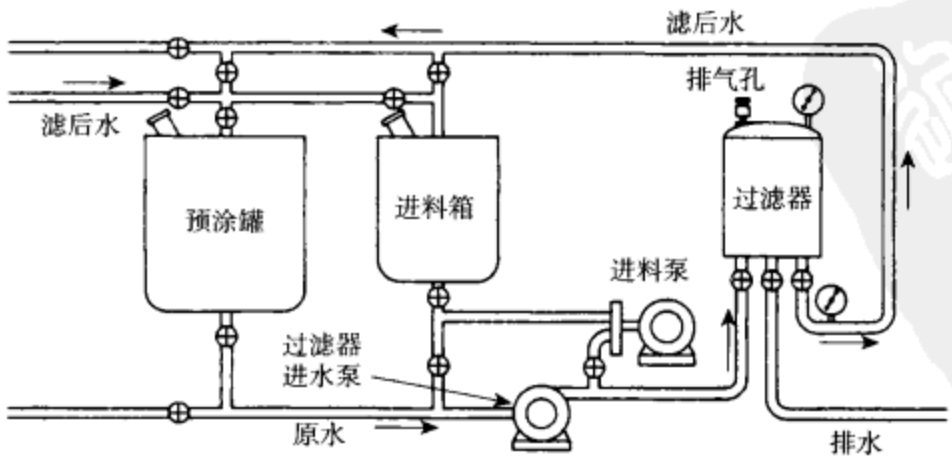


图 8.33　典型的预涂过滤器系统

Jun　Bing

8.13.1　应用和性能

预涂膜过滤器被广泛用于工业水和游泳池水的过滤，也被用于市政饮用水的处理——主要应用于水质较好（浊度不大于10NTU及色度较小）的地表水的直接过滤和地下水预处理后的铁、锰等污染物的过滤去除。

自1949年以来，美国有170多家包括正在设计、建设和运行的给水处理厂采用硅藻土预涂膜过滤器或其他滤料的预涂膜过滤器（美国水协，1995年），其中，大约90%的给水厂使用的是地表水源，10%使用的是地下水源。现存最大的给水处理厂在加州的San Gabriel，其处理能力为75.6×10^6L/d。为了使Croton向纽约市供水，筹建的一座处理能力为1700×10^6L/d的预涂膜过滤器水厂，已经开始进行中试水量为11.3×10^6L/d的研究。该水处理工艺设计采用臭氧预处理，BAC及硅藻土滤池，滤池的滤速为7.3m/h，硅藻土可以通过进料方式得到再生和重复使用。

在水源及其他条件合适的情况下，预涂膜过滤具有以下优点：

1. 由于建造所需要的占地小，可节省资金；

2. 当可滤除固体较少时，与传统的混凝－沉淀－粒状滤料过滤相比，尽管在优质水源水处理中，通常可以省略沉淀过程，但预涂膜过滤器的处理成本仍然较少；

3. 这种工艺完全是物理机械过程，对贾第鞭毛虫囊胞和隐孢子虫的去除效果相当好，无需工作人员精通与混凝相关的化学知识；

4. 剩余的废渣容易脱水，有时可以回收用作调节土壤和改造土地等用途。对回收的滤料以进料的方式再利用的可行性研究正在进行中；

5. 一旦预涂膜完成并开始过滤就能净化出优质水，基本上不存在初滤水过程，就可以使出水的浊度在可接受的范围内；

6. 由于预涂膜过滤主要是地面过滤工艺，因此一般不会出现终期浊度的剧增。

预涂膜过滤的缺点：

1. 因为在每个过滤周期结束后，滤料通常被废弃，所以购买及处置滤料需要不断地投入资金；

2. 由于需对水中的色、味、臭、藻类及形成三氯甲烷前体等进行预处理，故预涂膜过滤的性价比稍低，只有在处理含有大量的浮游生物（如硅藻）的源水时，先进行微滤后再进行预涂膜过滤处理，比较起来才实用；

3. 由于沉积物在运行中从隔膜间或缝隙中脱落会使设备无法达到去除微粒的目的，因此合理的设计、规范的建设及正确的运行对防止其发生相当关键。

事实表明，预涂膜过滤在不同运行条件下均可有效去除贾第鞭毛虫囊胞，尤其是在饮用水的处理中，但是正确的运行和及时的维护很重要。建议预涂率为$1kg/m^2$。其他关于去除囊胞的内容在本章的引言部分已作论述。

考虑到预涂膜过滤去除囊胞物质的优势及其无需投加化学混凝剂的特点，使得这种水处理方式对于那些面临去除水源中囊胞物质困难的小型供水系统很有吸引力。并且在小型给水处理厂中对工作人员的混凝知识要求不高，只要掌握有关机械操作方面的技术即可。

颗粒较小的微粒如细菌、病毒的去除需要依靠多级过滤及其他运行条件的辅助。如可通过在滤料上预涂铝盐或铁盐混凝剂或阳离子聚合物的方式来截留更小的微粒，如细菌、病毒、石棉等。

8.13.2　过滤组件及隔膜

过滤组件是预涂膜过滤器的一个十分重要的部件，它支撑隔膜及滤料。质量好的过滤组件和隔膜的特性在AWWA预涂膜过滤器手册（美国水工业协会，1995a）中已有介绍。过滤组件有板框式和管式两种（如图8.34和图8.35）。板框式经常被称作叶片式，形状可以为圆形或方形；管式的横截面可以做成不同的形状，但一般都呈圆形。

Jun　Bing

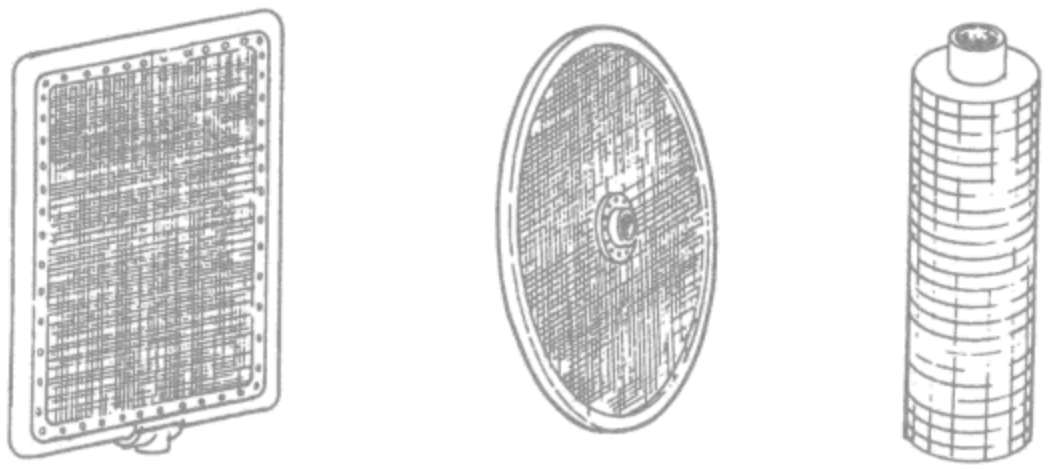


图 8.34　预涂膜滤池的几种过滤组件及板框叶片式组件的详细结构

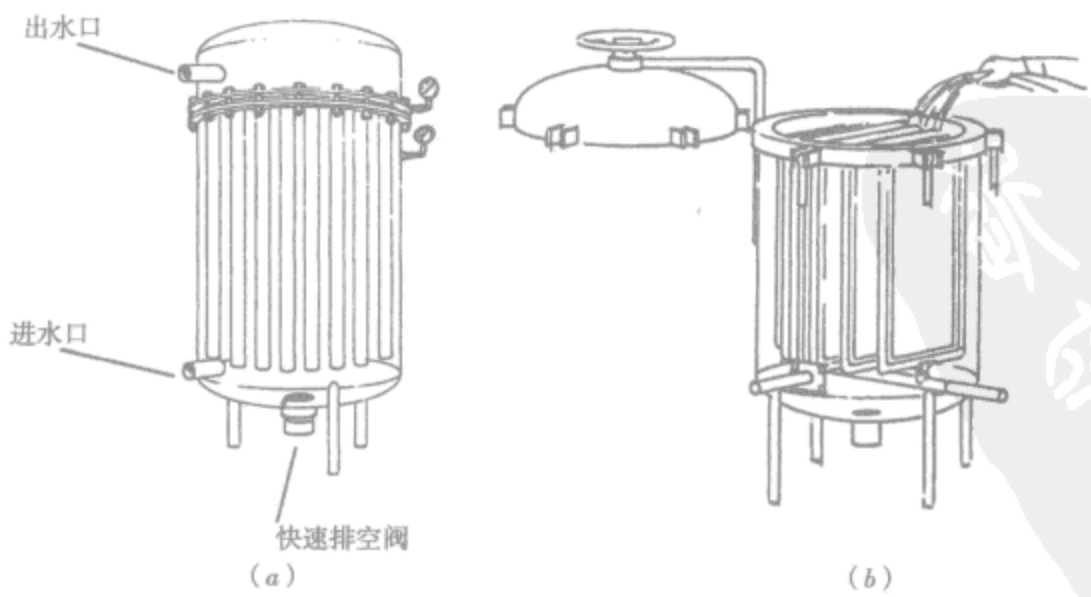


图 8.35　预涂过滤器中典型的管状压力过滤器和叶片式压力过滤器

Jun　Bing

在过滤组件上面铺设隔膜材料，通常这些材料由紧密编织成的钢丝网或由珊瑚纤维编织成的人造袋组成。预涂膜就在隔膜上形成，并且由隔膜支撑。因此，隔膜上的网眼尺寸必须足够小，使滤料颗粒能在它上面形成，并且在上面保持稳定的空隙。一般来讲，符合要求的网眼尺寸不大于125μm。

隔膜必须稳固，不会因过滤时压降的不断增加而拉长、弯曲或脱离原来的部位，后者会使滤料产生裂缝，影响过滤效果。

8.13.3　过滤容器

预涂膜过滤器有两种基本的种类——真空过滤器和压力过滤器，均由多个过滤组件和隔膜组成。

8.13.3.1　真空过滤器

装置包含真空过滤组件及隔膜，它是1个大气压下的开口容器。一个滤池排空泵或滤池下部设一个真空泄流管都可以形成抽吸。当形成滤饼时，这种抽吸促使水在大气压下流过预涂膜和滤饼。因为滤池为开口，因此在过滤和清洗过程中容易对隔膜和过滤组件及整个滤池的状况进行观察。

排空泵或其空泄流管的净正吸水头决定了真空过滤器的最大可用压差，因而影响过滤周期的长短。

由于压降而导致空气或溶解气体逸出的影响在真空滤池中必须考虑。气体会对滤饼造成不利的影响，它们往往会破坏隔膜上滤料的完整性。真空滤池的优点是在开口的水面上很容易观察滤饼的状况，这在压力滤池中无法办到。

8.13.3.2　压力过滤器

采用给水泵或重力流进水可在压力过滤器水面上产生大于大气压的压力，迫使水通过滤块（见图8.2和8.25）。理论上讲，通过过滤器的大气压降越大越好（仅受过滤器的长度及过滤组件和隔膜的限制），但是最经济的压力差一般在206～276kPa。一般通过压力过滤器的压降越大，过滤器的过滤循环时间比真空过滤器越长，使平均每单位质量滤料去除悬浮性固体越多。但是增加水泵运行提供206～276kPa的压力的费用通常与节省的滤料的费用相抵消。

8.13.4　滤料

预涂膜过滤器一般使用的滤料是硅藻土和珍珠岩。这两种材料均可用多种粒级以形成所需孔径的滤饼。AWWA中B101－94预涂膜过滤器材料设计参数包括质量控制、密度、渗透率及预涂膜过滤器颗粒的分布等。通过中试研究可以得到二、三种最适合的滤料粒级以产生所需的孔隙度，简化我们在实际水厂中优选滤料时的工作。

8.13.5　滤池的运行

8.13.5.1　预涂膜

成功的预涂膜要求将涂料均匀地涂在干净的隔膜表面，并且将隔膜表面覆盖完整。要达到这个目的，需要循环回流洁净水与滤料的混合液（浓度通常大于12%）以2.4～3.7m/h的速率通过过滤器，直到大部分的滤料沉淀在隔膜上，并且循环水的浊度要降低到要求的水质为止。

由于滤料颗粒的粒径远远小于洁净隔膜上的孔隙，根据吸附架桥原理，它们会被留在隔膜上形成一个稳固的预涂膜。当微粒通过那些空隙时，由于堵塞并相互联结，它们会群聚到一起，在开口处形成架桥（图8.36）一旦架桥形成，会吸附更多的微粒，过滤器隔膜被包覆。图8.33所示为一典型的预涂膜系统。预涂膜的厚度一般为1.5～3mm。

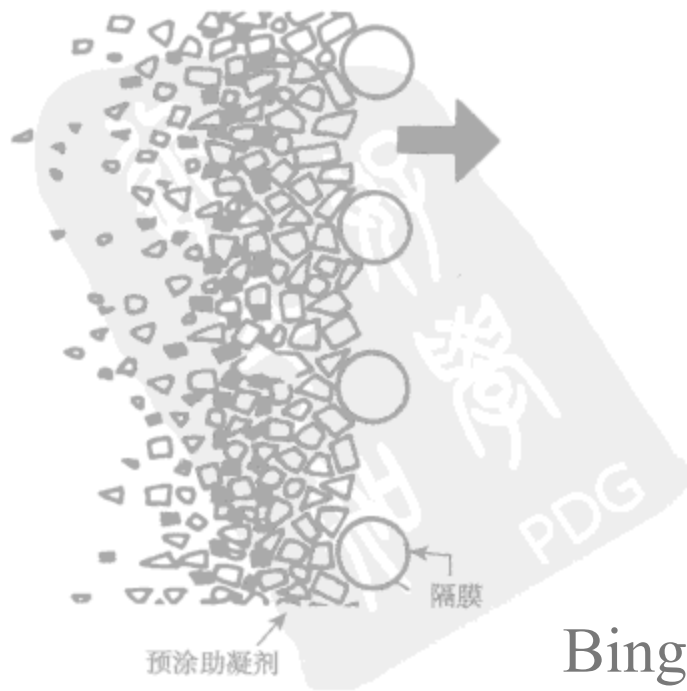


图8.36　预涂膜结构简图

8.13.5.2　进料

加入原水中的进料量根据水中需去除的固体颗粒的性质和数量而

Jun　Bing

定。中试研究在具有代表性的水源水质中进行，其结果揭示了所遇的固体的种类和范围，以及为形成不可压缩的可渗透的滤饼所需的进料量和种类。

一般进料的比例是：1mg/L 的悬浮固体用 1 ~ 10mg/L 的硅藻土，取决于要过滤的固体。具体选择合适比例的方法将在后面的内容中讲述。像铝盐、铁盐等可压缩混凝固体则需要选择最大的比例。在使用预涂膜过滤的给水处理厂中，使用适当的进料量，对于经济地运行非常重要。

进料设备可归纳为干式和湿式两种。湿式中采用泥浆进料最常用，预涂膜和进料设备的属性在AWWA预涂膜过滤器手册中有所讲述（美国水工业协会，1995a）。

8.13.5.3　失效滤饼的去除

在每个过滤周期的最后，为了使下一个循环运行良好，失效滤饼需要更换。如果过滤容器中有残留的失效滤饼，这些物质会重新悬浮，沉淀在滤池隔膜上，从而污染滤膜，由于这种副作用是缓慢形成的，所以工作人员可能在几个过滤周期后才会发现。

判断隔膜的洁净程度的最可靠方法是对没有覆盖物的隔膜进行观察，紧接着是对预涂膜的均匀性和完整性进行观察。如果无法观察到完整的隔膜，预涂膜后（过滤循环的开始）压力差大于正常的压力差就说明隔膜被污染了。

更换废弃滤饼的技术因滤池的种类和过滤组件的不同而不同，从预涂膜过滤器中去除的失效滤饼是滤料和水中杂质的混合物，这些由滤池中去除的废弃物成泥浆状。虽然有的给水处理厂中可能将这些泥浆直接排放到城市排水系统中，但是大多数的处理厂必须严格将这些废弃物脱水，并且对这些固体和液体废物进行分离后再处理。处理废弃物的方法将在第 16 章——水厂废弃物管理中讲述。

8.13.6　预涂膜过滤器的理论研究

欲从预涂膜过滤器的设计和运行中获得最大的经济效益，需要了解运行过程中的滤速、终期水头损失、进料量等影响因素。其中运行时加入的进料量最为重要。

8.13.6.1　进料浓度的影响

图 8.37 所示为具有恒定滤速、达到恒定终期压降，但具有不同进料量的典型滤池的系列运行情况。横坐标为滤过的总水量，纵坐标为过滤器底部水的总水头损失。起始的水头损失由洁净的预涂膜、隔膜和滤池组件引起。没有进料或者其投加量不足时，由于被去除的悬浮固体在预涂膜上很快形成一种可压缩、但不可渗透的固体层，使水不容易透过该固体层，从而使水头损失会随运行时间的推移而迅速增加。

随着进料投加量的增加，进料和从水中去除的固体混合物的压缩性变小，孔隙率变大，渗透率变大，使水头损失变化减慢（如图 8.37 中 $C_D = 5$ 单位所示）。在板框式隔膜中，如果有足够的进料，滤饼就变得不可压缩，水头损失就呈直线变化（如图 8.37 中 $C_D = 10$ 单位所示）。如果进料的浓度继续增大，曲线的斜率会变得更小。在板式隔膜中，最经济的进料是在浓度最低时，这时水头损失曲线呈直线。

从图 8.37 中可以看出，在较高进料浓度时，板框式隔膜中水头损失只有在总流量不变时呈直线。而对于管式隔膜，随着进料层变厚，过滤的面积变大，滤饼外层中的有效滤速逐渐降低，使水头损失随循环的进行增大得较慢。

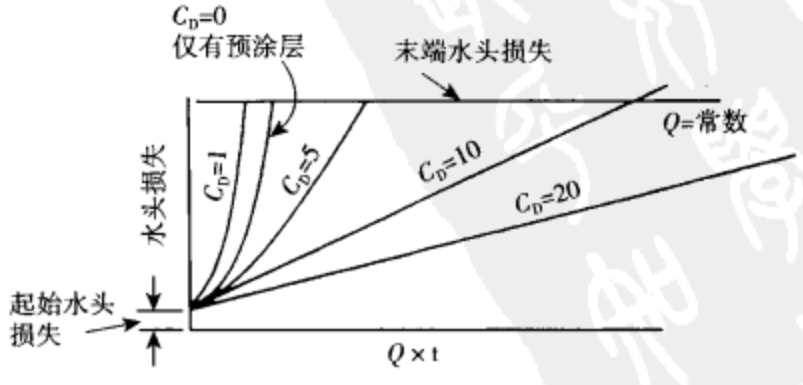


图 8.37　在板式隔膜中，不同进料浓度对过滤水的体积和水头损失关系的影响

8.13.6.2　滤速的影响

对于恒定流速及具有充足的进料的平板式隔膜系统应考虑线性水头损失曲线，如图 8.37 所示。任一时刻总水头损失的值是起始水头损失值（由预涂膜，过滤组件和隔膜引起）与进料层的

Jun　Bing

水头损失之和。水流以恒速通过滤饼时一般呈层流，因此，有以下几种情况可能会造成水头损失的增加：

（1）在层流状态下，对于某特殊情况的（如滤饼厚度）水头损失与流量 Q 成正比；

（2）通过进料层的水头损失与层厚成正比；这样，如果进料的浓度一定时，层厚又与过滤水的体积成正比，且 $V' = Q \times t$，

式中　V'——过滤的水量；

Q——原水的过滤速度；

t——滤池运行时间。

（3）于是，根据 1、2 两点可以得出：在任何状态下，进料层的水头损失与 Q^2t 成正比。

根据以上结论，可对两种不同流量 Q_1 和 Q_2 下水头损失的增长速率进行比较：

$$h_1 \propto Q_1^2 t_1 \text{ 和 } h_1 \propto Q_2^2 t_2 \tag{8.26}$$

在相同的终期水头损失时，即 $h_1 = h_2$ 条件下，将两式相除，得：

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{Q_2^2}{Q_1^2} \tag{8.27}$$

类似地

$$V_1' = Q_1 t_1 \qquad V_2' = Q_2 t_2 \tag{8.28}$$

将两式相除，再代入 8.27 式中，得：

$$\frac{V_1'}{V_2'} = \frac{Q_2}{Q_1} \tag{8.29}$$

根据这些表达式可以看出，在给定终期水头损失的情况下，运行时间的长短与过滤速度的平方成反比，过滤的水量与过滤速度成反比（这些关系式均为近似值，因为预涂膜水头损失的影响远不及进料对水头损失的影响，因此可以忽略不计）。关系式 8.27 和 8.29 解释了为什么预涂膜过滤器最经济的运行工况通常出现在低滤速的情况下。最常见的滤速一般为 2.4m/h，但也有些处理厂采用 1.2 ~ 7.3m/h 的滤速。

8.13.6.3　预涂膜过滤的数学模型

恒定滤速下的预涂膜过滤器的水头损失的增长可采用精确的数学模型描述。这个数学模型描述了板框式隔膜或管式隔膜在进料量充足，形成不可压缩层的情况下的水头损失变化（Dillingham，Cleasby and Baumann，1967；Weber，1972）。使用这个模型时，须通过中试研究确定预涂膜和进料层的经验阻力系数。进料的阻力系数可以根据经验以水中悬浮固体的浓度和进料的浓度的比值确定（Dillingham，Cleasby and Baumann，1967）。该模型可用于优化程序以选择过滤速度、终期水头损失以及进料浓度的精确组合，从而实现经济高效最优化的目的（Dillingham，Cleasby and Baumann，1966）。

8.14　其他形式滤池

水处理设备生产商开发了多种具有专利权的过滤设备，下面讨论几个具有代表性的例子。这些过滤设备的专利权有的已经失效，因此，不少厂家现在也许正在生产相似的产品。

8.14.1　低水头连续反冲洗滤池

现在已经有一些供水企业正在使用低水头连续反冲洗滤池（Medlar，1974），并且有一些生产厂家在生产这种滤池。该滤池通常由一个约 0.3m 深，且有 0.4 ~ 0.5mmES 的浅砂滤床构成，砂床被分成了多个隔间，共同使用一个排水渠。由一个反冲洗泵和反冲洗集水系统组成的移动反冲洗设备依次对每个过滤单元进行反冲洗。这个设备既可间断又可连续地在滤池上横向移动。

Jun　Bing

由于经常在低水头损失的情况下冲洗滤池，细砂表面上大多数的固体杂质都被去除。这样就便于在短时间的清洗过程中去除固体杂质，每一个滤池冲洗时间仅需 15s。

这种滤池的最大优点是：经常在低的水头损失情况下反冲洗，并且不需要像传统的重力滤池那样使用很深的过滤箱，也无需设置滤池廊道、大功率的反冲洗泵及与之相连的反冲洗管道。因此，其造价低于传统的重力滤池。

但是，在低水头损失情况下，有必要考虑连续反冲洗系统。由于反冲洗时间很短且无气辅助冲洗，因此，如果滤池在较短的时间内被含有大量固体杂质的原水堵塞后，采用一般的反冲洗程序清洗滤池很难取得好的效果。并且，每个过滤单元中的流量和滤后水的水质无法进行监控。在反冲洗过程中，移动桥继续对其他的过滤单元进行反冲洗时，最先进行反冲洗的过滤单元已经投入使用。因此，最先进行反冲洗的过滤单元在整个滤池完成反冲洗之前的一个较短的时间内，其运行速率较高，这个较高滤速下固体物质通过洁净的过滤单元的情况应给予重视。并且如果滤池的反冲洗越频繁，初始改善期占了整个运行时间的比例将越大，因此初始改善期的长短对过滤水水质的影响也应给予重视。

为了解决这些问题，现在，在购买时可选择较深的滤床和具有初滤水能力的过滤器。同时，也可以在滤池前增加混凝和沉淀过程以提高它的实用性和可靠性。

8.14.2　二级过滤系统

对于水质较差的地表水，可引入二级过滤系统来扩展直接过滤的应用范围。这种过滤系统适合在安装成套设备的小型供水系统中使用，但并不仅限于小型供水系统，也可应用于有多个部件组成的较大设备的大型供水系统中。

此系统通常在常见的多层滤料的下向流滤池前增设一个一级粗滤料床。在粗滤料滤池前投加化学混凝剂，粗滤料滤床中不仅能够进行接触絮凝，而且可使水进入多层滤料滤池前进行初步的过滤和澄清。在二级滤池前可能需投加额外的混凝剂和助凝剂。

此类系统可选择的组合有：第一级由一个密度小于水的塑料碎屑床构成，在敞口池内它可上浮紧贴在阻滞筛上（Benjes，Edlund and Gilbert，1985）。通过滤床的水流为上向流，采用气水反冲洗方式。密度较小的气水混合物使塑料碎屑下沉而离开阻滞筛，从而使它们处于半流态化状态下，清洗效率较高。也有的系统使用粗砂深滤床作为一级接触“澄清池”，它是以水流在压力容器内向下流的方式运行，反冲洗时，采用向上流的气水反冲洗（MacNeill，1985）。在市场上出现的这些设备或类似的设备可能都各有其优点和实用性。有的设备采用上向流的粗滤料滤池作为一级过滤，但是随着水头损失的增大，滤料有被托起的危险。随着市场上新设备的涌现，州立法部门规定生产成品之前要有试验证明，在正式采用这些新产品前进行仔细的评估，这是非常慎重的做法。

8.14.3　袋式过滤器和筒式过滤器

袋式过滤器和筒式过滤器是为小型、乃至非常小的供水系统和单个用水点的原水过滤开发的一种技术。它们由一个机织袋或一个缠绕丝织物滤筒作为简单压力容器。水通过袋或筒时，较大的颗粒被袋或筒上的微孔截留除去。

袋式过滤器和筒式过滤器只能处理水质好的水源水。它们无需使用化学混凝剂，但是这些过滤器不能去除色度或溶解性污染物。并且病毒和细菌能够穿过大部分的这种过滤器，因此，源水几乎不能含有病毒和细菌，因为仅依靠消毒来控制这些微生物，很难达到所规定的效果。高浊度的水会过早地阻塞滤器，而过剩的浊度会穿过过滤器。藻类物质同样也容易阻塞袋式过滤器和筒式过滤器。

筒式过滤器通常按照其可截留的标准颗粒尺寸由厂家为其划分等级，最小可达到大约 0.2μm，最大大约为 10μm。有些微孔的尺寸也许比这些近似值更大或更小，因此，在去除贾第鞭毛虫囊胞和隐孢子虫囊胞时，必须认真选择过滤器的型号。根据囊胞的性质，选择合适的微孔尺寸非常重要，同时也很复

Jun　Bing

杂，因为过滤器的微孔虽然看上去非常小，表面上可以防止它们穿过，但是它们容易受挤压变形，从而能够被穿过。

随着原水不断流过袋式过滤器和筒式过滤器，最后压降变得很大时必须停止过滤，过滤器无需进行反冲洗，而是直接将袋或筒取下，更换成新的袋或筒。因此，过滤器过滤运行周期的长短直接影响它们的运行费用——设备最重要的因素，因为频繁的更换袋或筒会增加设备的运行费用。

对于袋式过滤器和筒式过滤器，其检测和操作都很简单：工作人员每天对滤后水的浊度进行检测及对通过过滤器的水头损失和滤后水的总量进行检测，从而估算出需要更换袋或盒的大概时间。当袋或筒被堵塞并达到终期水头损失后，更换时工作人员需要小心操作，必须认真按照制造商提供的操作规程进行，以防止新袋或筒在安装过程中损坏。

在含有袋式过滤器或筒式过滤器的水处理工艺中，消毒是必不可少的，采用这种工艺流程需要特别小心，通过消毒去除和杀死病毒以达到 SWTR 中规定的有关要求。仅使用自由氯消毒，在大多数情况下，很容易办到。但由于消毒剂在过滤器中停留的时间非常短，就需要在滤后延长消毒接触的时间。

8.15　新兴技术

为了降低总成本或更有效地处理原水，需要开发包括过滤技术在内的新技术。

由于在混凝后，含藻类和色度的地表水的沉淀性仍然较差，于是促使科学家们发明了将浮选和过滤工艺组合在同一个池中的专利系统（见第 7 章，絮凝和沉淀）。

用模式过滤器取代或加入到粒状床滤池的应用不断地在增加。模式过滤器将在第 11 章讨论。

目前，市场上已经出现了在过滤过程中使用移动型滤料的多种粒状滤料滤池，它们主要应用于废水过滤，也可考虑应用于饮用水的净化处理。

8.16　废物处置

在本章中，由过滤工序产生的废弃物包括：从快滤池和预涂膜过滤器中排放出的反冲洗废水，以及从慢砂滤池中刮出的废砂。

快滤池中排放的反冲洗废水通常采用前面所述的方法进行再生或回收利用。在传统处理厂中，它无需沉淀，直接进入原水进行处理。这种情况下，反冲洗水中的固体物质会在沉淀池中沉淀，成为沉淀污泥。采用接触过滤和微絮凝过滤的给水处理厂中，固体物在回用前必须进行分离，因为这是厂内排放的惟一废物。从污泥中分离的固体物质，必须作为废料进行处理。

从预涂膜过滤器每个过滤周期结束时刮出的废弃滤饼是由滤料和从原水中去除的有机物和无机固体物质组成的混合物，它们通常作为污泥被运往污泥处理处进行固液分离。将固体从污泥中分离后，水可能直接进入原水处理或排放。由于分离出的固体中进料和预涂料浓度较高，它们很容易脱水。但作为填埋处置还可能需要更进一步脱水。

从慢砂滤池中去除的废砂是砂、去污层的微生物以及从原水中截留的有机和无机固体的混合物。这些废砂通常采用水洗方式净化，然后储存起来作为更换滤料用。除砂以外，水洗中产生的所有固体物质会产生污泥泥浆，这种污泥必须当作废物进行处置。如果砂不回收，那么这些砂也作为废弃固体处置，但是最好的方式是对这些砂进行净化后再利用，因为它们正是我们所需要的特殊尺寸，并且净化后不含其他杂质。

这些废弃物和各水处理设施中产生的固体物质的处理方法将在第 16 章（给水处理厂废物管理）中阐述。

Jun　Bing

第9章

离子交换和无机物吸附

Dennis A. Clifford, Ph. D. ,P. E. ,DEE
Professor and Chairman
Department of Civil and Environmental Engineering
University of Houston
Houston, Texas

9.1 离子交换及其理论

树脂离子交换或水合金属氧化物（如：活性氧化铝颗粒、聚合亚铁、聚合铁、聚合铝、聚合锰）表面吸附可以去除水中的污染物阳离子（如：钙、镁、钡、锶、镭离子）、阴离子（如：氟离子、硝酸根、富里酸根、腐殖酸根、砷酸根、硒酸根、铬酸根以及铀的阴离子络合物）。本章只对树脂离子交换和活性氧化铝（AAL）吸附的原理和应用加以分析。读者如对水合金属氧化物吸附去除阴、阳离子有兴趣，可参考 Schindler 和 Stumm 发表的关于固——液界面的文章作为学习的起点（Schindler，1981；Stumm，1992）。

合成树脂离子交换和活性氧化铝吸附是在固相中含有预饱和离子的水处理工艺。这种预饱和离子作为吸附剂与水中的污染物离子发生交换。采用装有离子交换树脂微珠或氧化铝颗粒的填料床来完成交换反应。原水以上向流或下向流的方式连续流过填料床直至吸附剂耗竭。吸附剂耗竭的标志是出水中污染物浓度超过某一可以接受的浓度（发生穿透现象）。

最有用的离子交换反应是可逆的。最简单的情况就是使用过量的预饱和离子使耗竭的填料床得到再生。理想状态下，在耗竭/再生循环中不会发生永久性结构变化（树脂膨胀或收缩。但是，氧化铝在再生过程中会部分溶解于水中）。若反应是可逆的，介质可以被重复使用很多次，直到由于发生致命的堵塞或氧化铝过分磨损而不得不更换介质。在一般的给水应用中，介质耗竭前可以处理 300 ~ 300000 倍离子交换床体积（bed volume，BV）的水。典型的再生通常需要 1 ~ 5BV 的再生剂，然后再用 2 ~ 20BV 的水清洗。由此产生的废水量通常少于产水量的 2%。但它们的最终处置是现代设计应用中需要着重考虑的一个方面。如果失效的介质中含有有毒或放射性物质（如：砷和镭），处置这些介质可能是一个问题。

9.1.1 水处理中离子交换的应用

目前，离子交换在饮用水处理方面应用得最多的领域是水的软化，即用钠离子交换去除水中的钙、镁离子和其他多价阳离子。离子交换软化工艺适用于单个家庭和市政工程的水处理。它可用于软化整个家庭的用水（家用净水器，POE）或只软化进入热水器的那部分水。镭、钡离子比钙、镁离子更容易进

Jun Bing

入树脂，因此前者在离子交换软化中能被有效去除。氯型阴离子交换树脂床可以用来去除硝酸根、砷酸根、铬酸根、硒酸根、溶解性有机碳（DOC）和铀，而且以后这种工艺的应用会越来越多。在家用净水器（POU、POE）以及市政工程水处理中，正使用活性氧化铝来去除饮用水以及总溶解固体（TDS）浓度特别高的水体中的氟离子和砷酸根离子。

以去除水中的砷酸根离子为例，选择离子交换还是氧化铝吸附主要取决于：（a）原水水质（包括TDS浓度、竞争离子、碱度和污染物浓度）；（b）与竞争离子相比，树脂和氧化铝对污染物离子的亲合力。亲合力决定运行周期、色谱峰值（如果有的话）和运行成本。如前所述，工艺的选择受失效再生剂和废介质（特别是当再生液与介质中含有有害物质时）的处理要求以及再生液回用的可能性的影响。以上各项要求在表9.1总结的具体工艺的设计部分有详细介绍。

填料床去除无机污染物的工艺的优缺点　　**表9.1**

离子交换
优点
· 操作方便
· 对流量变化不敏感，需要的接触时间短
· 对微量污染物不敏感
· 出水中污染物浓度可能基本为零
· 可利用的树脂种类多
· 再生时通常可选有利的逆方向进行
· 在某些应用中，废再生液可以不用去除污染物而重新利用
缺点
· 使用单层床时，出水可能出现色谱峰值
· 使用单层床时，就本底离子而言，出水水质可变
· 不适用于 SO_4^{2-} 或总溶解固体的浓度很高的情况
· 必须使用和处置大量的再生剂
活性氧化铝吸附
优点
· 操作方便
· 对总溶解固体和 SO_4^{2-} 的浓度不敏感
· 出水中污染物浓度可能较低
· 对氟离子和砷的选择性很高
缺点
· 再生时，需要使用酸液和碱液
· 对微量污染物浓度较敏感
· 介质容易溶解，产生细颗粒
· 需要慢吸附和相对较长的接触时间
· 需要中和和处置的废再生液量明显增加

9.1.2　离子交换的过去和将来

天然沸石（即：结晶铝硅酸盐）是商业上最早用来软化水的离子交换剂。后来，因为合成树脂具有更快的交换速度，更长的使用寿命以及更高的交换容量，沸石完全被合成树脂所取代。除了软化，已限制利用离子交换来去除市政供水中某些特殊的污染物。这主要是因为要去除某些被认为对人体健康危害较小的污染物（如：氟离子、硝酸根或铬酸根）的费用很高。离子交换树脂在商业上的主要应用是通过离子交换软化（IXDM）来生产纯水或超纯水。在饮用水处理中没有必要像软化（DM）工艺那样完全去除水中的污染物，而且，这些处理的费用比选择性膜工艺（如：反渗透与电渗析）除盐的费用高得多（见第11章）。

Jun　要达到政府颁布的无机污染物（IOCs）的最大污染物浓度（MCLS）意味着小型水处理中将更多采用离子交换与氧化铝工艺，以去除钡、砷、硝酸根、氟、铀以及其他IOCs。美国给水工程协会　Bing

（AWWA）的一项调查（1985）表明：有 400 个供水区的 NO_3^- – N 含量超过其 MCL，10mg/L；有 400 个供水区的 F^- 含量超过其 MCL，4.0mg/L（USEPA，1985）；200 个供水区的 Ba^{2+} 含量超过其二级标准，2.0mg/L。关于放射性污染物，估计有 1500 个供水区的铀含量超过推荐的 MCL，20μg/L（USEPA，1991），而当氡的 MCL 目标值确定时，可能有很多其他的供水区也会超标。在大多数情况下，要开发新的无污染物的水源并不容易，最终都需要安装一个水处理系统。

9.2　离子交换材料和离子交换反应

离子交换树脂由交联聚合物母体组成，带电官能团通过共价键吸附在母体上，常见的母体为聚苯乙烯，它由 3% ~8% 的二乙烯苯交联成固定结构部分。常见的官能团可分成 4 类：强酸性（如磺酸基 – SO_3^-）；弱酸性（如羧基 – COO^-）；强碱性（如季胺 – $N^+(CH_3)_3$）和弱碱性（如叔胺 – N $(CH_3)_2$）。

图 9.1 是关于树脂母体，交联和官能度的示意图。树脂是许多聚苯乙烯聚合体通过二乙烯苯交联而成的三维球体。带负电的离子交换点（ – SO_3^-）或（ – COO^-）固定在所谓的树脂骨架或母体上。移动的带正电的离子通过静电作用与带负电的离子交换点连接。单位体积（或重量）的树脂上固定电荷点的数量即为树脂交换容量。官能度这一专业术语是用来确定固定电荷点（例如：磺酸基（ – SO_3^-）或羧基（ – COO^-））的化学成分的。孔隙率（如：微孔型、凝胶型、大孔型）是关于聚合物结构开孔程度的树脂特征。实际的树脂微珠比图示的要紧密得多，示意图以相当松散的结构表示仅用来加以说明，典型的树脂微珠的含水量（占总重量的 40% ~60%）并没有表示出来。树脂的含水率也是离子交换剂的一个极其重要的特性，因为它极大地影响交换运动与热动力。

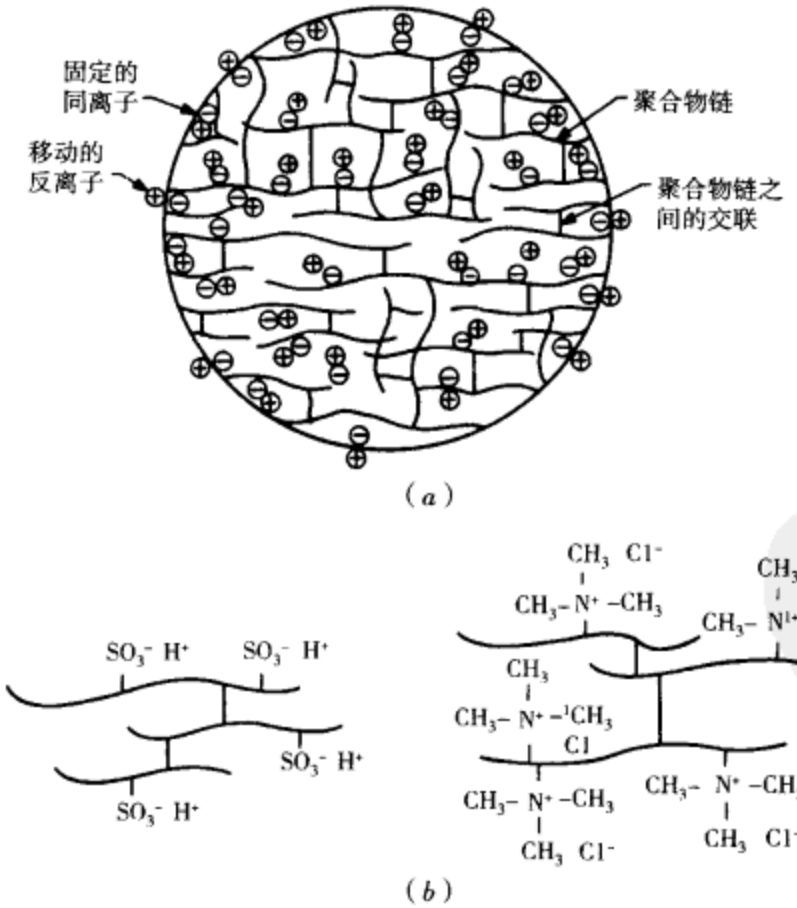


图 9.1

（a）有机阳离子交换剂微珠由聚苯乙烯聚合体和二乙烯苯交联而成，其上带负电荷的固定离子⊖与活动的带正电荷的离子⊕相平衡；（b）H 型强酸性阳离子交换剂（左）和 Cl 型强碱性阴离子交换剂（右）

Jun　Bing

9.2.1　强酸性和弱酸性阳离子交换剂

强酸性阳离子（SAC）交换剂适用的 pH 值范围较广，这是因为磺酸基具有较强的酸性，在整个 pH 值范围（1～14）内均能电离。三种典型的强酸性阳离子交换反应如下所示。在式 9.1 中，中性盐 $CaCl_2$ 代表非碳酸盐硬度，可以被树脂分解，并且 H^+ 被 Ca^{2+} 所取代，产生 HCl，故平衡液相呈酸性。式（9.2）和式（9.3）是标准的离子交换软化反应，在这些反应中，Na^+ 与硬度离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Ba^{2+}、Sr^{2+} 和/或 Mn^{2+} 发生交换，这些硬度离子不是非碳酸盐硬度（式（9.2））就是碳酸盐硬度（式（9.3））。在所有的这些反应中，R 代表树脂母体，上划线部分代表固相（树脂）。

$$2\overline{RSO_3^-H^+} + CaCl_2 \rightleftharpoons \overline{(RSO_3^-)_2Ca^{2+}} + 2HCl \tag{9.1}$$

$$2\overline{RSO_3^-Na^+} + CaCl_2 \rightleftharpoons \overline{(RSO_3^-)_2Ca^{2+}} + 2NaCl \tag{9.2}$$

$$2\overline{RSO_3^-Na^+} + Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons \overline{(RSO_3^-)_2Ca^{2+}} + 2NaHCO_3 \tag{9.3}$$

可用过量的浓 HCl 或 NaCl（0.5～3.0M）对失效的树脂进行再生，再生反应相当于式（9.1）～（9.3）的逆反应。

弱酸性阳离子（WAC）树脂只能在中性至碱性的范围内进行离子交换，因为其官能团在低 pH 值条件下不能电离，如羧基（$pK_a = 4.8$）。因此，WAC 树脂可以用来去除碳酸盐硬度（式（9.4）），但不能去除非碳酸盐硬度（式（9.5））。

$$2\overline{RCOOH} + Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow \overline{(RCOO^-)_2Ca^{2+}} + H_2CO_3 \tag{9.4}$$

$$2\overline{RCOOH} + CaCl_2 \longleftarrow \overline{(RCOO^-)_2Ca^{2+}} + 2HCl \tag{9.5}$$

如果式（9.5）向右进行，产生的盐酸将完全电离以至盐酸发生质子化（即添加一个 H^+ 到树脂的弱酸性羧基官能团中，阻止 H^+ 与 Ca^{2+} 发生交换）。换而言之，式（9.5）不能向右进行，说明 WAC 树脂不能分解中性盐（即他们不能去除非碳酸盐硬度）。而式（9.4）没有这种情况发生，在式（9.4）中，碱性盐 $Ca(HCO_3)_2$ 被分解是因为产生了一种很弱的酸 H_2CO_3（$pK_1 = 6.3$）。

总之，SAC 树脂可以分解碱性盐和中性盐（去除碳酸盐和非碳酸盐硬度），而 WAC 树脂只能分解碱性盐（只去除碳酸盐硬度）。但是，WAC 树脂在软化方面具有某些明显优势，即降低 TDS，不增加 Na^+，且由于羧基对再生剂 H^+ 具有较强的亲合力，其再生效率较高。

9.2.2　强碱性和弱碱性阴离子交换剂

虽然强碱性阴离子（SBA）交换树脂应用于水的脱盐已经有数十年了，但用它们来去除 NO_3^- 是离子交换在饮用水处理中较新的应用（Clifford 和 W. J. Weber，1978；Guter，1981）。在用 SBA 树脂的阴离子交换反应中，季胺官能团（$-N^+(NH_3)_3$）因具有较强的碱性而发生电离，因此可以在 pH = 0～13 的范围内作为离子交换剂，如式（9.6）、式（9.7）所示。式中 NO_3^- 被 OH 型或 Cl 型的 SBA 树脂去除（注意：R_4N^+ 是季胺 $-N^+(NH_3)_3$ 的另一种表示方法。

$$\overline{R_4N^+OH^-} + NaNO_3 \rightleftharpoons \overline{R_4N^+NO_3^-} + NaOH \tag{9.6}$$

$$\overline{R_4N^+Cl^-} + NaNO_3 \rightleftharpoons \overline{R_4N^+NO_3^-} + NaCl \tag{9.7}$$

式（9.6）中，产生的 NaOH 被完全电离，但季胺官能团对 OH^- 的亲合力很小以至反应向右进行。式（9.7）是 pH 值不会发生变化的简单离子交换反应。所有的 SBA 树脂对 NO_3^- 的亲和力比对 Cl^- 的亲合力大得多（Clifford and W. J. Weber，1978），式（9.7）在 pH 值接近中性时向右进行。

弱碱性阴离子（WBA）交换树脂只适用于酸性 pH 值范围。在酸性 pH 值条件下，伯、仲、叔胺官能团（路易斯碱）被质子化，因此可以像带正电的交换点那样吸附阴离子。式（9.8）中，Cl^- 以盐酸的形式被 WBA 树脂吸附，溶液的 TDS 值降低。在这种情况下，形成带正电的路易斯酸－碱加合物（R_3NH^+），这种加合物可以像阴离子交换点那样反应。只要溶液与保持酸性的树脂接触（至于酸性如何，由 R_3N：的碱度决定，有时候 pH≤6 就足够了）就可以发生式（9.9）所示的离子交换反应——

Jun　Bing

WBA 树脂在酸性条件下用 Cl^- 交换 NO_3^-。如果溶液是中性或碱性，则既不发生吸附，也不发生交换，如式（9.10）所示。在所有这些反应中，R 代表树脂母体或官能团，如：$-CH_3$ 或 $-C_2H_5$，上划线代表树脂相。

$$\overline{R_3N:} + HCl \rightleftharpoons \overline{R_3NH^+Cl^-} \tag{9.8}$$

$$\overline{R_3NH^+Cl^-} + HNO_3 \rightleftharpoons \overline{R_3NH^+NO_3^-} + HCl \tag{9.9}$$

$$\overline{R_3N:} + NaNO_3 \longrightarrow \text{不反应} \tag{9.10}$$

尽管 WBA 树脂没有广泛地应用于饮用水处理中，但偶尔也可能使用一次（Clifford and W. J. Weber, 1978）。当活性氧化铝用于除氟和砷时，活性氧化铝相当于一种弱碱性阴离子交换剂，而且关于 pH 的规则同样也是适用的。弱碱性树脂在给水应用中的另一个优点是易于用碱进行再生，甚至像石灰[$Ca(OH)_2$]这样的弱碱也可以使用，且不管使用什么样的碱，只需略高于（不到 20%）化学计量就可以完全再生。

9.2.3　活性氧化铝吸附

活性氧化铝填料床可用于去除水中的氟、砷、硒、硅和腐殖质。虽然聚合二价铁、三价铁氧化物（McNeill and Edwards, 1995; Scott, Green et al., 1995）和覆盖在砂粒表面的铁氧化物（Benjamin, Sletten et al., 1996）也可以用来去除这些阴离子，但本章并没有涉及这些工艺。虽然对非常特殊的表面反应来说，用配位体交换来定义更恰当。但活性氧化铝除盐的机理是利用氧化铝表面的氢氧化物与污染物阴离子进行交换，通常称为吸附。

水处理中典型的活性氧化铝是 28 × 48 目（粒径为 0.3 ~ 0.6mm）的非晶体 Al_2O_3 和 $\gamma - Al_2O_3$ 的混合物，是由 $Al(OH)_3$ 沉淀在低温（300 ~ 600℃）条件下脱水形成的。这些多孔材料具有 50 ~ 300m^2/g 的表面积。使用氢氧化铝的表面模型来反映质子化和脱氢的过程时，可用以下的配位体交换反应（式（9.11））来表示酸性条件下的 F^- 吸附。其中，≡Al 代表氧化铝的表面，上划线表示固相。式（9.12）表示用 OH^- 对 F^- 进行解吸（氧化铝再生）。

$$\overline{\equiv Al - OH} + H^+ + F^- \longrightarrow \overline{\equiv Al - F} + HOH \tag{9.11}$$

$$\overline{\equiv Al - F} + OH^- \longrightarrow \overline{\equiv Al - OH} + F^- \tag{9.12}$$

氧化铝还常用于去除 $H_2AsO_4^-$，其耗竭与再生反应类似于式（9.11）与式（9.12），只要将 F^- 换成 $H_2AsO_4^-$ 就可以了。

活性氧化铝工艺对 pH 值很敏感。阴离子在 pH 值低于 8.2 时最容易被吸附（pH = 8.2 是典型的零电荷点（ZPC））。低于 ZPC 时，氧化铝表面有净正电荷，式（9.11）可得到过量的质子。高于 ZPC 时，氧化铝主要是作为阳离子交换剂，但是除了用普通的和处理过的活性氧化铝除镭这一例外情况外，水处理中很少用它进行阳离子交换。（Clifford, Vijjeswarapu et al., 1988; Garg and Clifford, 1992）。

式（9.11）和式（9.12）所示的配位体交换发生在活性氧化铝的内、外表面。而对工艺设计来说，更有用的模型是假设氧化铝在最佳 pH 值条件（5.5 ~ 6.0）下对氟或砷的吸附与弱碱性阴离子交换相似。例如，F^- 或 $H_2AsO_4^-$ 的吸附要求氧化铝表面发生质子化，这是通过 HCl 或 H_2SO_4 预酸化将进水的 pH 值降至 5.5 ~ 6.0 的范围后来完成的。过量的表面质子所产生的正电荷与用来交换的阴离子（如：羟基、氟离子和砷酸根这样的配位体）相平衡。需要用过量的强碱（如：NaOH）使吸附工艺向相反方向进行并去除被吸附的氟离子和砷酸根。以下的一系列反应（式（9.13）~（9.17））可作为设计时采用的吸附/再生循环模型。

循环的第一步是酸化。用酸（如：HCl）对中性（水洗）氧化铝（氧化铝 · HOH）进行处理，形成质子化的（酸性的）氧化铝，反应式如下所示：

$$\overline{\text{氧化铝} \cdot HOH} + HCl \longrightarrow \overline{\text{氧化铝} \cdot HCl} + HOH \tag{9.13}$$

当被 HCl 酸化的氧化铝与 F^- 接触时，F^- 强烈地置换 Cl^-，氧化铝表面仍保持酸性（pH = 5.5 ~

Jun　Bing

6.0），F^- 置换 Cl^- 与离子交换相似，如下所示：

$$\overline{\text{氧化铝} \cdot \text{HCl}} + \text{HF} \longrightarrow \overline{\text{氧化铝} \cdot \text{HF}} + \text{HCl} \tag{9.14}$$

为了使含 F^- 吸附剂得到再生，需要使用浓度为 0.25～0.5N 的 NaOH 稀溶液。因为氧化铝既是阳离子交换剂也是阴离子交换剂，Na^+ 与 H^+ 发生交换，H^+ 在碱性再生剂溶液中能立即与 OH^- 结合成 HOH。对 F^- 失效的氧化铝的再生反应如式（9.15）所示。

$$\overline{\text{氧化铝} \cdot \text{HF}} + 2\text{NaOH} \longrightarrow \overline{\text{氧化铝} \cdot \text{NaOH}} + \text{NaF} + \text{HOH} \tag{9.15}$$

Clifford 和 Ghurye（1998）的现场研究提出可以使用新鲜的 NaOH 或循环使用前面再生反应中的 NaOH 来完成式（9.15）的反应。该研究采用新鲜的或使用过的 1.0M 的 NaOH 对被砷污染的氧化铝进行再生，得到同样好的再生效果。向失效的再生剂中添加 NaOH，使 OH^- 浓度维持在 1.0M，这样，失效的再生剂可以被重复使用许多次。但此项现场研究没有确定失效的再生剂的最佳重复使用次数。

为了恢复除氟容量，用过量的稀酸对碱性氧化铝进行酸化，通常采用 0.5N 的 HCl 或 H_2SO_4。酸化反应如下：

$$\overline{Al_2O_3 \cdot \text{NaOH}} + 2\text{HCl} \longrightarrow \overline{Al_2O_3 \cdot \text{HCl}} + \text{NaCl} + \text{HOH} \tag{9.16}$$

酸化后的氧化铝——氧化铝 · HCl，即可用于另一次 F^-（或 $H_2AsO_4^-$ 或 $HSeO_3^-$）配位体交换循环，如式（9.14）所述。另外一种方法是进水在与碱性氧化铝接触之前先进行酸化，这样酸化与吸附就合并成一步，如式（9.17）所述。

$$\overline{Al_2O_3 \cdot \text{NaOH}} + \text{NaF} + 2\text{HCl} \longrightarrow \overline{Al_2O_3 \cdot \text{HF}} + 2\text{NaCl} + \text{HOH} \tag{9.17}$$

考虑再生效率时，不能建立与弱碱性阴离子交换类似的氧化铝的吸附—再生循环模型，因为弱碱性树脂的再生效率很好，而氧化铝的再生效率很差。这是因为为了部分克服半结晶状氧化铝的较差的动力，需要过量的酸和碱。半结晶状氧化铝与水合程度高的树脂相比具有较低的固相扩散系数，而树脂是水合程度高且有弹性的胶体，对 OH^- 的运动阻力很小。氧化铝的再生效果很差的深层次原因是：氧化铝外型为球体且与过量的酸和碱反应生成溶解状态的氧化铝（$Al(H_2O)_6^{3+}$，$Al(H_2O)_2(OH)_4^-$），而树脂则完全不需考虑这些方面（即树脂不溶于再生剂）。

9.2.4　专用树脂

树脂的聚合物母体、官能团、容量和孔隙率在制造过程中易于控制，故其种类不计其数。已经生产了大量的专用树脂应用于水处理中。例如，在某些给水工程的应用中，细菌增长可能成为阴离子树脂的主要问题。因为带正电的树脂易于吸附带负电的细菌，而细菌能同化被吸附的有机物—带负电的腐殖酸和富里酸阴离子。为了解决这一问题而研制了专用的树脂，这种树脂的表面有抑制细菌生长的长链季胺官能团，这些不能移动的季胺官能团能杀死与树脂表面接触的细菌（Janauer，Gerba et al.，1981）。

阴离子树脂对多价的腐殖酸和富里酸阴离子（天然有机物［NOM］）具有较强的吸附力，可以用专门的高孔隙率的树脂来去除水中的总有机碳（TOC）。已经生产出弱碱性和强碱性大孔型阴离子交换剂来去除水中较大的阴离子。最初曾认为吸附大分子有机阴离子所必需的高孔隙率树脂机械强度差，容易破碎。然而，最近已经证实凝胶型和大孔型树脂交联度好且强度高，可用来去除天然有机物（Fu 和 Symons，1990）。由于天然有机物的芳香族部分对树脂的芳香族母体具有较强的吸附力，用于去除天然有机物的树脂的再生通常比较困难。用丙烯酸作为母体的 SBA 树脂可以部分解决这个问题。关于用离子交换树脂去除 NOM 的应用在本章后面将有详细介绍。

已经生产出具有螯合官能团（如：亚氨基双乙酸盐（Calmon，1979），亚氨基膦酸盐和乙烯基胺（Matejka and Zirkova，1997））的树脂，这种树脂对硬度离子和难处理的金属离子（如：Cu^{2+}、Zn^{2+}、Cr^{3+}、Pb^{2+} 和 Ni^{2+}）具有极强的亲合力，故可用于诸如微量金属的去除和金属的回收等特殊用途（Brooks，Brooks et al.，1991）。树脂的简化结构如图 9.2 所示。表 9.2 概括了用不同方法制取的市售专用离子交换剂的特点（Purolite，1995）。

Jun　Bing

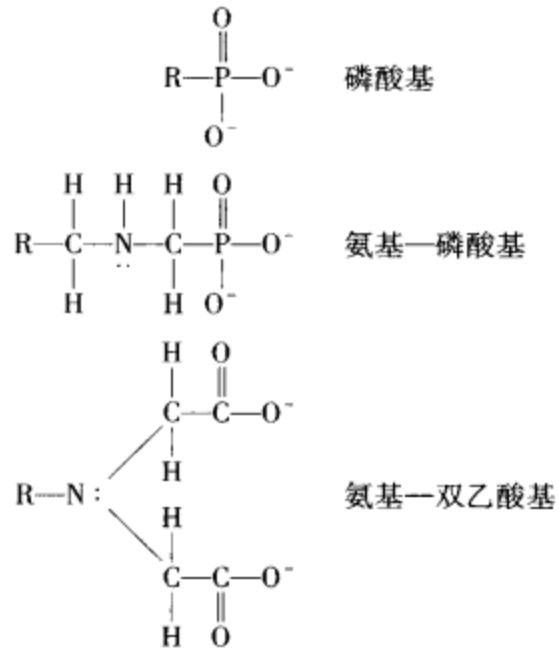


图 9.2　用于去除金属的高选择性的阳离子交换剂的结构

市售的特殊离子交换剂　　**表 9.2**

树脂类型	功能团	典型应用
螯合	硫代 uronium	选择性去除金属，尤其是汞
螯合	亚氨基乙酰	选择性去除高价离子，尤其是过渡金属
螯合	氨基磷	盐水脱钙和去除废水中的金属
用银液浸渍的 SAC	磺酸基	利用树脂抑菌的特性软化水
对 NSS，NO_3^- 的选择性优于 SO_4^{2-}（不选择 SO_4^{2-}）的憎水性 SBA	三乙(烷)基和三丙基季胺	去除 SO_4^{2-} 浓度很高的水中的 NO_3^-
碘释放	$-R_4N^+I_3^-$ 型的季胺 SBA 树脂	将碘释放到出水中进行消毒

摘自：Purolite，1995。

9.3　离子交换平衡

9.3.1　选择性系数和分离因素

离子交换树脂对所有离子的选择性不同。其选择程度通常以选择顺序半定量地表示或在二元交换中以分离因素 α_{ij} 或选择性系数 K_{ij} 定量表示。选择性反过来决定污染物离子发生穿透时的运行周期。选择性越高，运行周期越长。例如：式（9.18）中，在阴离子交换剂上发生 NO_3^- 取代 Cl^- 的简单交换，式（9.19）为其平衡常数的数学表达式，图 9.3*a* 为其图形描述：

$$\overline{Cl^-} + NO_3^- \longrightarrow \overline{NO_3^-} + Cl^- \tag{9.18}$$

$$K = \frac{\{\overline{NO_3^-}\}\{Cl^-\}}{\{\overline{Cl^-}\}\{NO_3^-\}} \tag{9.19}$$

在式（9.18）~（9.20）中，上划线表示树脂相，为简便起见，省略代表母体的 R。K 是热力学平衡常数，{ }表示离子活度，但实际常采用离子浓度，因为浓度比活度更容易测定。在这种情况下，式（9.20）采用浓度、选择性系数 $K_{N/Cl}$ 来描述离子交换。注意，$K_{N/Cl}$ 包括活性系数，而活性系数是关于离子强度的函数，因此它不是真正的常数（即：它随离子强度不同会有稍微变化）。

Jun　Bing

$$K_{N/Cl}=\frac{[\overline{NO_3^-}][Cl^-]}{[\overline{Cl^-}][NO_3^-]}=\frac{q_N C_{Cl}}{q_{Cl} C_N} \tag{9.20}$$

式中　[　] ——浓度，mol/L；

q_N——常态下，树脂相中 NO_3^- 的平衡浓度，eq/L；

C_N——常态下，液相中 NO_3^- 的平衡浓度，eq/L。

在有关分离技术的文献中常用到二元分离因素 $\alpha_{N/Cl}$。因其简单直观，常作为交换平衡的最重要的描述。

$$\alpha_{ij}=\frac{\text{离子 } i \text{ 在两相间的分布}}{\text{离子 } j \text{ 在两相间的分布}}=\frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \tag{9.21}$$

$$\alpha_{N/Cl}=\frac{(y_N/x_N)}{(y_{Cl}/x_{Cl})}=\frac{y_N x_{Cl}}{x_N y_{Cl}}=\frac{(q_N/q)(C_{Cl}/C)}{(C_N/C)(q_{Cl}/q)} \tag{9.22}$$

式中　y_i——离子 i 在树脂中所占的当量分数，q_i/q；

y_N——NO_3^- 在树脂中所占的当量分数，q_N/q；

x_i——离子 i 在水中所占的当量分数，C_i/C；

x_N——NO_3^- 在水中所占的当量分数，C_{iN}/C；

q_N——NO_3^- 在树脂上的浓度，eq/L；

q——树脂的总交换容量，eq/L；

C_N——水中的 NO_3^- 浓度，eq/L；

C——水中的总离子浓度，eq/L。

式（9.20）和（9.22）表明，等价交换（即：一价/一价，二价/二价交换）中，分离因素 α_{ij} 和选择性系数 K_{ij} 是相等的。NO_3^-/Cl^- 交换可以表达为：

$$K_{N/Cl}=\alpha_{N/Cl}=\frac{q_N/C_{Cl}}{C_N q_{Cl}} \tag{9.23}$$

对于不等价离子交换，分离因素与选择性系数是不相等的，例如式（9.24）（式（9.2）的简化）所示的钠离子交换软化。

$$2\overline{Na^+}+Ca^{2+}=\overline{Ca^{2+}}+2Na^+ \tag{9.24}$$

$$K_{Ca/Na}=\frac{q_{Ca}C_{Na}^2}{C_{Ca}q_{Na}^2} \tag{9.25}$$

联立式（9.21）和（9.25）得：

$$\alpha_{\text{二价/一价}}\text{或 }\alpha_{Ca/Na}=K_{Ca/Na}=\frac{qy_{Na}}{Cx_{Na}} \tag{9.26}$$

以上公式表明，二价/一价交换的直观分离因素与溶液浓度 C 成反比，与离子在树脂和水中的分布比 $\frac{y_{Na}}{x_{Na}}$ 成正比，q 为常数。溶液浓度越高；二价/一价的分离因素越低（即：随着离子强度 I（I 是 C 的函数）增加，选择性向有利于单价离子的方向逆转）。反向选择将在后面的段落中详细讨论。

9.3.2　选择性顺序

选择性顺序描述的是某一种特定的树脂或固体多孔氧化物表面（如：AlOOH［活性氧化铝颗粒或含水的氧化铝的沉淀物］、FeOOH［含水的氧化铁］或 MnOOH［含水的氧化锰］）对不同离子的选择顺序。虽然专用树脂（如螯合树脂）具有特殊的选择性顺序，但市售阳离子和阴离子树脂具有相似的选择性顺序，见表 9.3。

Jun　Bing

树脂对离子的相对亲合力[1]　　**表 9.3**

强酸性阳离子树脂[2]		强碱性阴离子树脂[3]	
阳离子 i	α_{i/Na^+}	阴离子 i	α_{i/Cl^-}[4]
Ra^{2+}	13.0	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	3200
Ba^{2+}	5.8	ClO_4^-[5]	150
Pb^{2+}	5.0	CrO_4^{2-}	100
Sr^{2+}	4.8	SeO_4^{2-}	17
Cu^{2+}	2.6	SO_4^{2-}	9.1
Ca^{2+}	1.9	$HAsO_4^{2-}$	4.5
Zn^{2+}	1.8	HSO_4^-	4.1
Fe^{2+}	1.7	NO_3^-	3.2
Mg^{2+}	1.67	Br^-	2.3
K^+	1.67	SeO_3^{2-}	1.3
Mn^{2+}	1.6	HSO_3^-	1.2
NH_4^+	1.3	NO_3^-	1.1
Na^+	1.0	Cl^-	1.0
H^+	0.67	BrO_3^-	0.9
		HCO_3^-	0.27
		CH_3COO^-	0.14
		F^-	0.07

1 以上数值是关于 0.005 ~ 0.010N 溶液（TDS = 250 ~ 500mg/L，以 $CaCO_3$ 计算）的近似分离系数。

2 SAC 树脂是带有 SO_4^{2-} 功能团的聚苯乙烯二乙烯基苯母体。

3 SAC 树脂是带有 $-N^+(CH_3)_3$ 功能团的聚苯乙烯二乙烯基苯母体（即：一种第一类型的树脂）。

4 根据不同的资料和休斯顿大学的试验得到的分离系数的近似值。

5 ClO_4^-/Cl^- 是聚苯乙烯 SBA 树脂的，聚丙乙烯 SBA 树脂的 ClO_4^-/Cl^- 分离系数约等于 5.0。

表中选择性最强的离子（即分离系数最高的离子）在表的最上方，而选择性最弱的离子在表的底部。例如：$\alpha_{Ca/Na}=1.9$ 表示当液相中的浓度相同时，树脂对 Ca^{2+} 与 Na^+ 的选择性之比为 1.9/1.0（以当量而不是以摩尔为单位）。具有羧基官能团的弱酸性阳离子树脂与 SAC 树脂具有相同的选择性顺序，但是该类型阳离子树脂的选择性最强的离子是 H^+ 且其分离因素的大小与表 9.3 所列的不同。同样，WBA 树脂与 SBA 树脂也有相似的选择性顺序，只是 WBA 树脂的选择性最强的离子是 H^+，且其分离因素的大小虽与表 9.3 不同但与之有相同的趋势。

选择性顺序有一些基本的规则。在稀溶液中（如：在天然水的 TDS 范围之内），树脂对带电荷最多且水合程度最弱的离子的选择性较强。

选择性受离子本身性质的影响。憎水性树脂（如：不带极性母体和/或官能团的高交联度的大孔型树脂）优先选择憎水性离子（如：NO_3^- 和 CrO_4^{2-}）。而带极性母体和/或官能团的交联度适中的（凝胶型）树脂优先选择亲水性离子（如：HCO_3^- 和 CH_3COO^-）。二价离子（如 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+}）容易进入交换点紧密排列的树脂，在这种树脂上它们要两个电荷的需求才能得到满足（Clifford and W. J. Weber, 1983; Sengupta and Clifford, 1986; Subramonian and Clifford, 1988; Horng and Clifford, 1997）。

活性氧化铝在酸性到中性的 pH 值范围内吸附阴离子的选择性顺序与阴离子交换树脂有显著不同。而对树脂来说选择性很弱的离子（因此很难被树脂去除）却极易与氧化铝发生反应。根据作者及其同事以及其他研究者（Trussell and Trussell et al., 1980; Singh and Clifford, 1981; Rosenblum and Clifford, 1984; Schmitt and Pietrzyk, 1985）的研究，在 pH = 5.5 ~ 8.5 范围内运行的活性氧化铝对离子的选择性

Jun　Bing

顺序如下：

$$OH^- > H_2AsO_4^- ,\ Si(OH)_3O^- > F^- > HSeO_3^- > SO_4^{2-} > CrO_4^{2-} \gg HCO_3^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^- \qquad (9.27)$$

腐殖酸和富里酸阴离子比 SO_4^{2-} 更容易与氧化铝发生交换反应，但由于腐殖酸和富里酸阴离子的分子量和结构变化范围大，且市售氧化铝的孔隙尺寸分布也各不相同，所以它们在选择性顺序中的位置很难确定。在文献中查不到上述选择性顺序中的离子（如 F^-、$H_2AsO_4^-$、$Si(OH)_3O^-$、$HSeO_3^-$）的可靠分离因素，但是，因为氧化铝对这些离子的选择性极强，这对设计效果不会产生严重不利影响。例如：当 F^- 或 $H_2AsO_4^-$ 从水中去除以后，一般的竞争离子（HCO_3^- 和 Cl^-）的存在对达到污染物离子穿透时的运行周期的影响可忽略不计（Singh and Clifford，1981；Rosenblum and Clifford，1984），SO_4^{2-} 对吸附点也有很小但可测出的竞争性。但是，在再生过程中选择性较强的离子很难从氧化铝上去除，这使得有必要使用危险的、化学性极强（如 NaOH 和 H_2SO_4）且可能会破坏介质结构的再生剂。

9.3.3　等温线示意图

从常温的树脂相浓度——液相浓度的平衡图（即离子交换等温线）上可以确定 α_{ij} 和 K_{ij} 的值。强选择性和弱选择性的离子的等温线如图 9.3*a*、9.3*b* 所示，图上每条等温线可确定各自不变的分离因素。$\alpha_{NO_3^-/Cl^-}$ 是图 9.3*a*，$\alpha_{HCO_3^-/Cl^-}$ 是图 9.3*b*。

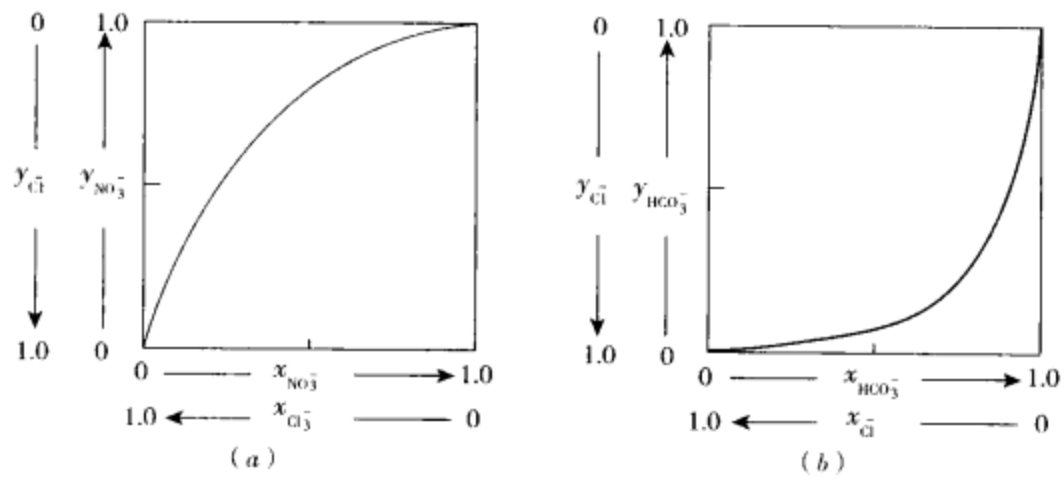


图 9.3

（*a*）由反应式（9.18）的出的 $NO_3^- - Cl^-$ 交换的强选择性等温线图（$\alpha_{NO_3^-/Cl^-} > 1.0$）；

（*b*）$HCO_3^- - Cl^-$ 交换的弱选择性等温线图（$\alpha_{HCO_3^-/Cl^-} < 1.0$）

“强选择性”等温线（凸出 x 轴）表示离子 i（图 9.30 中的 NO_3^-）的选择比隐藏的或用来交换的离子 j（图 9.3*a* 的 Cl^-）强。“弱选择性”等温线（凹进 x 轴）说明离子 i 的选择性（图 9.3*b* 中的 HCO_3^-）比离子 j（图 9.3*b* 中的 Cl^-）弱。在交换柱耗竭过程中，当离子 i 在水中而离子 j 在树脂中时，强选择性等温线发生快速穿透，而弱选择性等温线在这种情况下是发生慢速穿透，这将在“柱工艺和计算”这一节的图 9.8 中得到详细解释。观察这种二元等温线，发现：

$$x_i + x_j = 1.0 \qquad (9.28)$$

$$C_i + C_j = C \qquad (9.29)$$

$$y_i + y_j = 1.0 \qquad (9.30)$$

$$q_i + q_j = q \qquad (9.31)$$

因此，可以直接从等温线图中得出任一离子的浓度或当量分数。但由于图 9.3*a* 和 9.3*b* 中表示的是 0.0～1.0 的当量分数（x_i，y_j）而不是浓度，故图 9.3*a* 和 9.3*b* 仅为“单位”等温线图。图 9.3*a* 表示的是 $NO_3^- - Cl^-$ 交换的强选择性等温线，图 9.3*b* 表示的是 $HCO_3^- - Cl^-$ 交换的弱选择性等温线。

Jun　Bing

对于非恒值分离因素的情况（例如：式（9.24）和式（9.26）描述的二价/一价［Ca^{2+}/Na^{+}］交换），每种总溶解浓度 C 都存在各自对应的等温线。随着溶液浓度或 TDS 值减小，树脂对二价离子的选择性增强，这表现为逐渐升高且更凸出的等温线。这种现象可以用溶解理论来解释：随着溶液浓度增加，液相变得更加有序，这就产生了远小于 1.0 的多价离子活性系数（即多价离子从水中脱离进入树脂的趋势减小，导致等温线的高度和凸度减小）。随着溶液离子强度 I 增加，树脂对高价离子选择性降低的这种现象称为“电选择性”，它最终导致选择性逆转，于是等温线变成凹状（Helfferich，1962）。这种趋势如图 9.4 所示，图中的 $SO_4^{2-}-Cl^-$ 交换等温线在 0.06N 的溶液中是强选择性的，而在 0.6N 的溶液中是弱选择性的。

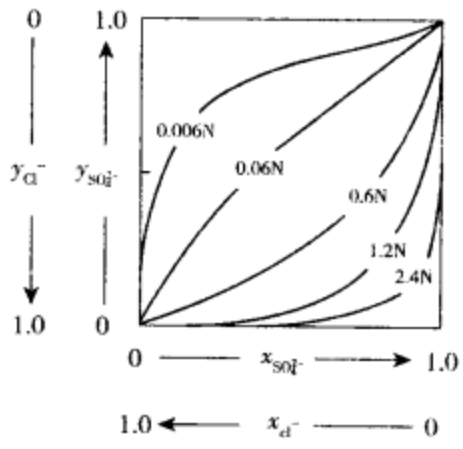


图 9.4　用于二价——一价（SO_4^{2-}/Cl^-）离子交换的典型的强碱性阴离子交换树脂—1 的电选择性

具体在多大的离子强度时发生电选择逆转与组成溶液的离子有关且主要取决于树脂结构（Boari，Liberti et al.，1974）和树脂对高价离子的内在亲和力。电选择性逆转对钠离子交换软化工艺很有利，它使得二价硬度离子在树脂耗竭过程中，在稀溶液（$I \leqslant 0.020M$）中的选择性变得很强，而在再生过程中，在相对较浓的（0.25～2.0M）盐溶液中，选择性又变得很弱。

例题 9.1　下面的例题简要说明了获得等温线数据的试验技术，阐明了建立强碱性阴离子交换树脂的 $NO_3^- - Cl^-$ 等温线所需的计算方法。运用等温线数据或等温线图，可以计算出单独或平均分离系数 α_{ij}。将这种技术应用于弱碱性树脂或阳离子树脂只需要做很小的变动。例如：弱碱性树脂的平衡中用到的是酸（HCl 和 HNO_3）而不是钠盐。

为获得样本数据，将交换容量及树脂干重已知的 Cl^- 型树脂置于 100mL 含有 0.005N（5.0meq/L）$NaNO_3$ 的加盖的瓶中，震荡 16h 达到平衡。平衡以后，树脂沉淀，测定每个瓶中上清液的 NO_3^- 和 Cl^- 平衡浓度。NO_3^-/Cl^- 的平衡数据列于表 9.4，树脂总容量 q 为 3.63meq/g。由于上述试验中必须用到的是树脂的质量而非体积，故树脂容量的单位为 meq/g，而不是 eq/L。

NO_3^-/Cl^- 等温线图的样本数据　　**表 9.4**

$\frac{\text{g 树脂}}{100\text{mL}}$	C_N meq/L	C_{Cl} meq/L	Cmeq/L	x_N	x_{Cl}	y_N	y_{Cl}	α_{ij}
0.020	4.24	0.722	4.96	0.854	0.146	0.980	0.020	8.6
0.040	3.56	1.32	4.88	0.730	0.270	0.920	0.091	4.25
0.100	2.18	2.77	4.98	0.440	0.560	0.760	0.240	4.12
0.200	1.17	3.78	4.95	0.236	0.764	0.523	0.477	3.55
0.400	0.53	4.36	4.89	0.108	0.892	0.300	0.700	3.59
1.20	0.185	4.49	4.68	0.040	0.960	0.110	0.890	2.99

前三列代表试验数据，其余几列是按例题中的方法计算所得的数据。

计算步骤：

（1）在允许试验误差范围内，证实平衡时液相的总浓度 C 为 0.005N。如果试验所得数据与这个值的偏差太大，说明有高浓度的盐吸附到了树脂上，并在平衡过程中发生渗漏。可以通过用相同浓度的盐对树脂进行充分的预清洗来解决这一问题。在这个例子中采用的是 0.005N 的 NaCl。

（2）计算平衡时 NO_3^- 和 Cl^- 在水中的当量分数 x_N 和 x_{Cl}。

（3）用已知的树脂总容量 q_{Cl} 减去水中的 Cl^- 量（meq）来计算平衡时残留在树脂中的 Cl^- 量（meq）。

Jun　Bing

（4）假定溶液中减少的 NO_3^- 都是被树脂吸附的，计算树脂上的 NO_3^- 量，q_N（meq）。

（5）计算平衡时树脂相中 NO_3^- 和 Cl^- 的当量分数，y_N 和 y_{Cl}。

（6）计算分离因素 α_{ij}，在等价交换中，$\alpha_{ij} = K_{ij}$（选择性系数）。

（7）重复步骤（1）~（6）确定所有的平衡数据点，并绘制等温线。

解：（以 0.2g 树脂的平衡数据点为例）

（1）$C = C_N + C_{Cl} = 1.17 + 3.78 = 4.95\text{meq/L}$（误差 $= (5.00 - 4.95)/5.00 = 1.0\%$，这在试验误差的允许范围 ±5% 内。）

（2）$$x_N = \frac{C_N}{C} = \frac{1.17\text{meq/L}}{4.95\text{meq/L}} = 0.236 \qquad x_{Cl} = \frac{C_{Cl}}{C} = \frac{3.78\text{meq/L}}{4.95\text{meq/L}} = 0.764$$

校核：$x_N + x_{Cl} = 0.236 + 0.764 = 1.00$

（3）计算平衡时留在树脂上的 Cl^- 量

$q_{Cl} = q_{Cl\cdot 初始}$ - 每克树脂进入水中的 Cl^- 量，q_{Cl}：

$$q_{Cl\cdot 初始} = q = 3.63\text{meq/g}$$

$$q_{Cl} = 3.63\text{meq/g} - 3.78\text{meq/L}\left(\frac{0.100\text{L}}{0.200\text{g}}\right) = 1.74\text{meq/g}$$

（4）计算平衡时树脂上的 NO_3^- 量

$q_N = q_{N\cdot 初始}$ - 从水中进入到每克树脂中的 NO_3^-

$$q_N = 0 + [(5.00 - 1.17)\text{meq/L}]\left(\frac{0.100\text{L}}{0.200\text{g}}\right) = 1.91\text{meq/g}$$

校核：$q_N + q_{Cl} = 1.74 + 1.91 = 3.65\text{meq/g}$（在 3.63 ±5% 内）。

（5）计算平衡时树脂相中的当量分数，y_N 和 y_{Cl}

$$y_N = \frac{1.91\text{meq/g}}{3.65\text{meq/g}} = 0.523$$

$$y_{Cl} = \frac{1.74\text{meq/g}}{3.65\text{meq/g}} = 0.477$$

（6）计算分离因素 α_{ij}

$$\alpha_{ij} = \frac{y_N x_{Cl}}{x_N y_{Cl}} = \frac{0.523 \times 0.764}{0.236 \times 0.477} = 3.55$$

注意：每个数据点都有一个对应的 α_{ij} 值，可以取这些数的平均值。但最好是利用这些数据绘制等温线，构造最佳曲线，并从曲线上获得 $x_N = 0.5$ 时的 α_{ij} 的平均值。图上明显不好的数据点可舍去。由于数学灵敏性、树脂不均一性和试验数据不精确性，计算得到的 α_{ij} 不是常数，这可由表 9.4 看出，等温线末端的 α_{ij} 值尤其不具代表性。

（7）绘制 $y_N - x_N$ 的等温线，$NO_3^- - Cl^-$ 的等温线图应与图 9.3*a* 相似。

9.4　离子交换和吸附动力学

9.4.1　纯离子交换速度

通常，相间质量传递过程都包括固体颗粒的参与，树脂动力学由液相和固相对质量传递的阻力决定。以静止薄膜来模拟液相阻力，它可以通过在颗粒周围形成紊流（如：改变填料床中的液体流动速度或批处理中进行机械搅拌）而减小。“纯”离子交换反应的速度［即：不包括（a）RCOOH 型 WAC 树脂或（b）无碱型弱碱树脂的反应］可以归功于树脂相本身的质量传递阻力很小。这是因为树脂具有水合程度高的凝胶特性。典型树脂微珠的边界水膜内含有 40% ~60% 的水分，而这部分水分被认为是液相

Jun　Bing

在弹性聚合体骨架内的延伸。假定的连续流的液相加上树脂相的伸缩性，可以产生“纯离子交换”反应（即用完全水合的强树脂与典型的无机离子进行离子交换）所需的快速的动力。弱酸型或弱碱型树脂、大分子离子或螯合树脂的反应都不是“纯离子交换”，这些反应一般都较缓慢。

9.4.2　氧化铝与 SBA 树脂的比较

与需要几个小时或几天才能达到平衡的颗粒活性炭（GAC）或活性氧化铝吸附不同，树脂的纯离子交换在常温下是个快速过程。例如：28×48 目（粒径为 0.29～59mm）的颗粒活性氧化铝对 $H_2AsO_4^-$ 的吸附平衡半衰期约是 2d（Rosenblum and Clifford，1984），而强碱性树脂上 Cl^- 与 $H_2AsO_4^-$ 交换平衡半衰期只需 5min（Horng and Clifford，1997）。类似地，SAC 树脂上 Na^+ 与 Ca^{2+} 的交换基本上能在 5min 之内完成（Kunin，1972）。

9.4.3　致密型树脂的反应速度

相反，用 WAC 和 WBA 树脂进行离子交换的速度很慢，因为酸型（$\overline{RCOOH}$）WAC 树脂或无碱型（如：$\overline{R_3N:}$）WBA 树脂具有致密、不膨胀的特点。在含有致密树脂的反应中，平均固相扩散系数在反应过程中发生剧烈变化。这可以用扩张骨架和收缩核心模型（Helfferich，1965；Helfferich，1966）来描述，如图 9.5。在这些反应中（实际上是中和反应），骨架或核心可以是膨胀（含水）部分，而且在致密区域和膨胀区域之间存在一条非常明显的分界线。以 H 型 WAC 树脂软化的实际应用（式（9.4））为例，随着反应的进行，由 $(RCOO^-)_2Ca^{2+}$ 组成的含水的 Ca^{2+} 型骨架向内膨胀，取代收缩的、水合较差的 RCOOH 核心。在用酸再生时，整个过程发生逆转，紧密的 RCOOH 骨架在向内扩张，逐渐加厚，并取代多孔的、正在消失 $(RCOO^-)_2Ca^{2+}$ 核心。

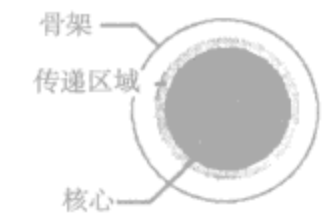


图 9.5　弱型树脂离子交换的扩张骨架模型

然而，在某些情况下，弱型树脂也可能发生“纯离子交换”，而且与强型树脂发生的“纯离子交换”一样快。例如：与式（9.4）相比，WAC 树脂上 Ca^{2+} 取代 Na^+ 的纯离子交换（式（9.32））不发生树脂 RCOOH 的转化，且可以像 SAC 树脂（式（9.3））那样在几分钟之内就可以发生。

$$2\,\overline{RCOO^-Na^+} + Ca(HCO_3)_2 = \overline{(RCOO^-)_2Ca^{2+}} + 2NaHCO_3 \qquad (9.32)$$

尽管含有$\overline{RCOOH}$和$\overline{R_3N:}$的弱型树脂在典型的批次式交换中可能需要几个小时才能达到平衡，但它们仍然被应用于树脂和水的接触时间只要 1～5min 的柱工艺中。采用交换柱有 2 个优点：（1）柱中未失效的树脂量远比水量多；（2）在树脂耗竭以前，树脂在水中的时间一般大于 24h。耗竭以前，柱中存在的树脂交换点与柱内水中的离子的比值很大，可以保证在水携带离子离开交换柱之前就可以将水中的离子全部去除。实际的污染物去除发生在可以用穿透曲线描述的“吸附”或“离子交换”或“质量传递”区域（见图 9.6）。

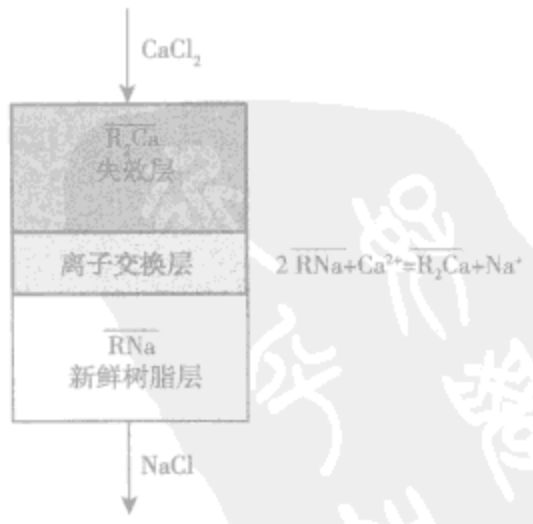


图 9.6　Ca^{2+} 取代 Na^+ 的二元交换反应的树脂浓度图

总之，强型树脂与小的无机离子发生的离子交换实质上是两相之间的快速传递过程，因为强型树脂是水合程度较好的胶体，固相扩散系数较大且对质量传递阻力较小。酸（RCOOH）型或无碱（$R_3N:$）型弱型树脂以及氧化铝则与此不同，因为这些介质的固相扩散阻力非常大。无论是快速还是慢速批次动力学，这些介质都能有效地用于去除水中污染物的柱工艺中，因为交换柱具有极大的污染物去除容量，且达到耗竭需要经历数小时乃至数天的时间。然而，质量传递速度相对较慢的介质，其污染物泄漏比较严重。

Jun　Bing

9.5　柱工艺及其计算

9.5.1　二元离子交换

离子交换柱或吸附柱的运行工艺不像稳态混凝工艺那样具有不随时间而变化的污染物去除率。这些柱工艺对污染物的去除率不同，且其平缓的或剧烈的污染物穿透与粒料滤池产生的浊度穿透类似，但又通常比浊度穿透更复杂。在对实际饮用水处理中的多元离子交换进行分析之前，我们应先对假设的纯二元离子交换进行分析。

将纯 $CaCl_2$ 溶液中连续通入 Na^+ 型树脂床而使其得到软化的过程中，在床的最上面部分（即入口处）立即发生离子交换反应（见式（9.2）），在发生液相与固相间质量传递的移动的离子交换区域内所有的树脂被转换成 Ca^{2+} 型树脂。如图 9.6 所示。

Ca^{2+} 交换带穿过交换柱直至出口处。在出口处，不再有 Na^+ 型树脂来与 Ca^{2+} 发生交换。Ca^{2+} 发生穿透并进入到出水中，如图 9.7 所式。在这种纯二元离子交换中，出水 Ca^{2+} 浓度总是小于进水 Ca^{2+} 浓度，但对多元离子交换来说则不然，这个我们以后再讨论。Ca^{2+} 穿透曲线的锐度由离子交换平衡（即选择性）及其动力学（即质量传递）因素决定。伴随着水流通道的改变和轴向扩散，Na^+ 和 Ca^{2+} 的不完全（即非瞬间）两相间质量传递通常会降低穿透曲线的锐度并扩大离子交换区域。这也就是说非平衡（非瞬间）质量传递会产生一条扩散的 Ca^{2+} 交换带和渐变的 Ca^{2+} 穿透曲线。

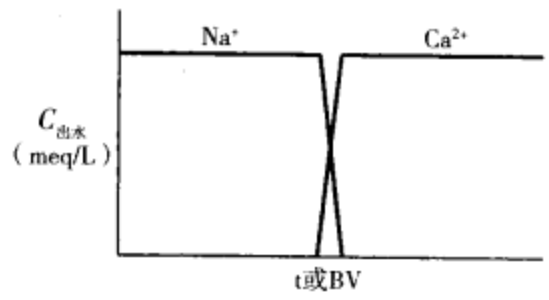


图 9.7　图 9.6 的软化反应的出水浓度记录（穿透曲线）

即使质量传递是非瞬间的，而且不存在水流通道和轴向扩散，穿透曲线也可以是渐变的，因为决定穿透曲线形状的第一因素是树脂对交换离子的亲和力，质量传递是第二因素。如果离子交换等温线是强选择性的，像现在这种情况（即 Ca^{2+} 的选择性比 Na^+ 强），就会产生一条很陡的（方波）理论穿透曲线。如果离子交换等温线是弱选择性的，像 NaCl 进入 Ca^{2+} 型树脂的可逆反应那样，即使是瞬间（平衡）质量传递也会产生平缓的穿透曲线。假定离子交换瞬间平衡且吸附容量不变，求解质量平衡公式可以得到穿透曲线的这两种基本类型，如图 9.8 所示。

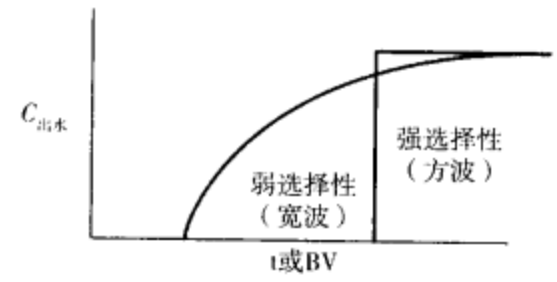


图 9.8　不受质量传递限制的平衡离子交换的理论穿透曲线。弱选择性等温线（图 9.3*b*）产生宽波（穿透），而强选择性等温线（图 9.3*a*）产生方波

9.5.2　多元离子交换

给水应用中产生的穿透曲线比图 9.7 和图 9.8 的要复杂得多，这种复杂性是由所处理的天然水中离子交换反应的多元性引起的。用来去除硬度的离子交换软化树脂以及去除 NO_3^- 的 Cl 型阴离子交换树脂的理论浓度分布曲线和穿透曲线如图 9.9*a* 和 9.9*b* 所示。决定这些穿透曲线形状的重要因素有：（1）进水的成分；（2）树脂容量；（3）由分离因素 α_{ij} 或选择系数 K_{ij} 定量描述的树脂对每种离子的亲和力。但离子从树脂中洗脱出来的顺序仅由选择性顺序决定。用 $i=1-n$ 表示化合物的选择性顺序，其中 1 表示选择性最强的离子，n 表示选择性最弱的离子。最后，在讨论多元离子交换柱的特性之前，我们必须先回顾公式（9.26）。公式（9.26）表示二价离子和高价离子的 α_{ij} 值，因此离子的洗脱顺序也由进水的总离子浓度 C 决定。

在进行阳离子或阴离子交换反应时，除目标离子（如 Ca^{2+} 或 NO_3^-）之外，其他离子也被树脂去除。

Jun　Bing

所有离子都按选择性顺序以带状或区域状集中在树脂柱中，如图 9.9*a* 和 9.9*b* 的树脂的浓度分布曲线所示。因为树脂交换带沿交换柱移动，穿透曲线呈现出图中的结果。这是以理论（Helfferich 和 Klein，1970）为基础，并已经被 Clifford（1982 和 1995），Snoeyink 等（1987）和 Guter（1995）公布的实际穿透曲线所证实。

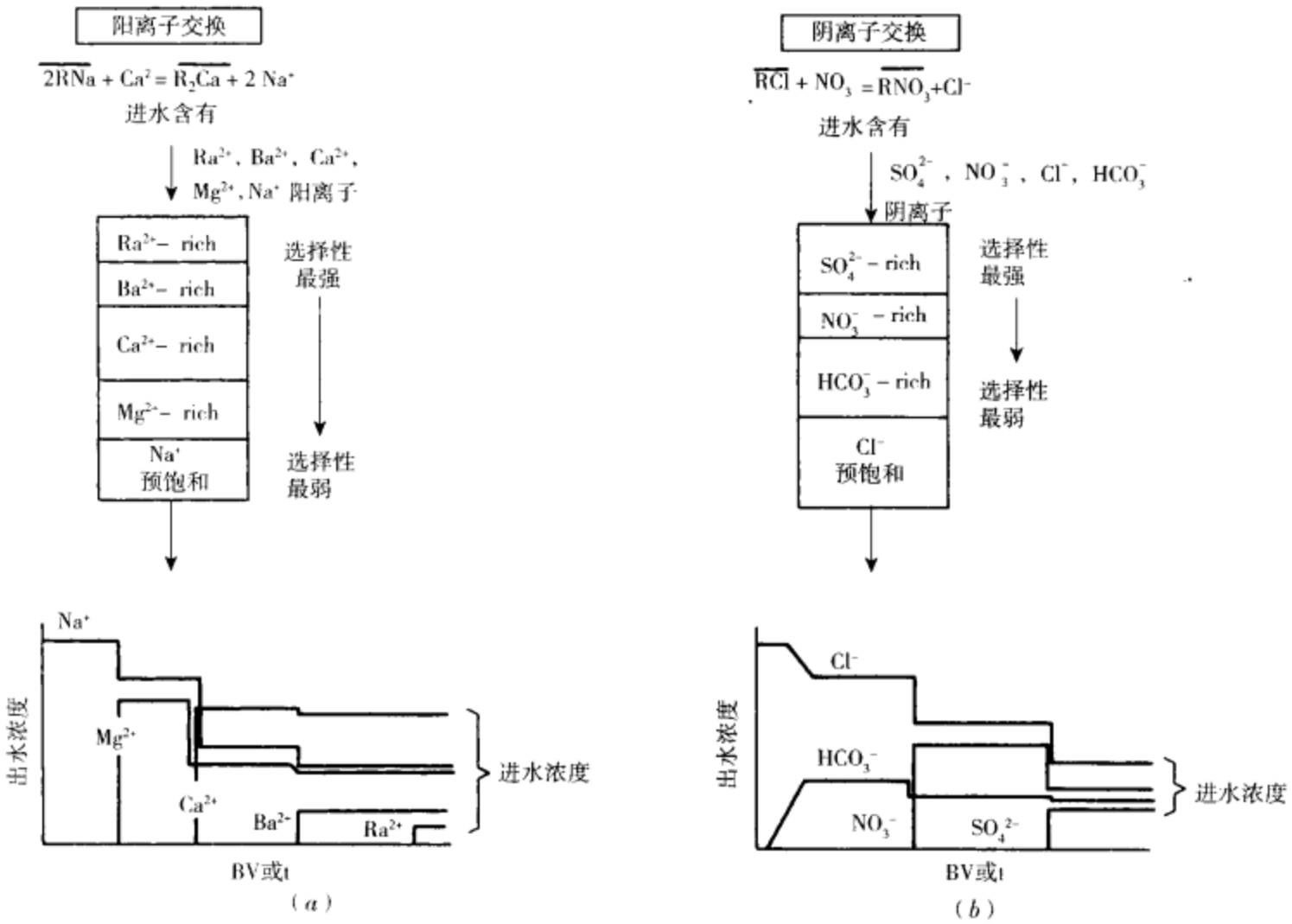


图 9.9

（*a*）典型的软化和去除镭树脂的理想浓度分布曲线（上图）和穿透曲线（下图）。由图可知交换柱还远没有达到硬度穿透，但已稍微超过了镭穿透。选择性最强的离子是 Ra^{2+}，随后是 $Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^{+}$；（*b*）典型的强碱性 Cl 型阴离子交换去除 NO_3^{-} 树脂的理想浓度分布曲线（上图）和穿透曲线（下图）。由图可知交换柱还远没有达到 NO_3^{-} 穿透，但已稍微超过了 SO_4^{2-} 穿透。选择性最强的离子是 SO_4^{2-}，随后是 $NO_3^{-} > Cl^{-} > HCO_3^{-}$

多元离子交换（和吸附）系统的出水记录中发现以下一些有用的规律：（Helfferich and Klein，1970；Clifford，1982；Clifford，1991）。

（1）选择性顺序较强的离子与预饱和离子相比，具有较长的运行周期和较陡的穿透曲线（像图 9.9*b* 中除 HCO_3^{-} 以外的所有离子）；选择性较弱的离子与预饱和离子相比则会发生较早且平缓的穿透，如 HCO_3^{-}。

（2）选择性最强的离子（软化时的 Ra^{2+} 和除 NO_3^{-} 时的 SO_4^{2-}）最后离开交换柱，它们的出水浓度永远不会超过进水浓度。

（3）离子离开交换柱的顺序与其选择性顺序相反，即选择性最弱的离子（与选择性最强的离子相比，分离因素更小）最先离开交换柱。

（4）选择性最弱的离子聚集在交换柱中，并在某一时刻离开交换柱，且出水浓度超过进水浓度（出现色谱峰值），其危险程度与离子的毒性有关。关于色谱峰值（即出水浓度远大于进水浓度）的例子可以在图 9.9*a* 和 9.9*b* 中看到，图 9.9*a* 显示的是 Mg^{2+} 的峰值，图 9.9*b* 显示的是 HCO_3^{-} 和 NO_3^{-} 的

Jun Bing

峰值。

（5）当交换带全部离开交换柱时，整个树脂床与进水达到平衡，这时，交换柱耗竭，进水浓度与出水浓度相等。

（6）每种离子都发生穿透后，预饱和离子（图 9.9*a* 中的 Na^+ 和图 9.9*b* 的 Cl^-）的出水浓度逐渐减小，因为水中总离子浓度（C，meq/L）在简单的离子交换过程中必须保持不变。

消除毒性离子（如硝酸根和砷酸根）的色谱峰值的方法之一是使选择性顺序发生逆转。这样，毒性离子就成为选择性最强的离子。这需要制取专用树脂，在去除 NO_3^- 的工艺中已经制取了这种专用树脂，这在后面会讨论到。其他无机离子［特别是 As(Ⅴ) 和 Se(Ⅳ)］仍然可能存在潜在的色谱峰值（clifford，1991）。消除或减小色谱峰值的另一种方法是将几个交换柱并联，这个在“组合柱工艺”中进行讨论。

9.5.3　穿透检测和运行终止

很明显，在色谱峰值中出现毒性离子之前必须先停止离子交换柱的运行。当进水污染物浓度超过 MCL 时，即使不出现色谱峰值，离子在发生穿透时，出水浓度可能也会超出其 MCL。防止污染物在出水中浓度过高的有效检测方法和预防措施是频繁地取样和分析。对存在大部分无机污染物的小区（AWWA，1985）来说，对污染物（如：硝酸根或砷酸根）进行连续的在线检测分析太过复杂。在线电导率检测在离子交换脱盐工艺中是检测出水水质的标准方法之一，但不容易检测单一污染物去除工艺（如：除镭，除钡，除硝酸根以及除砷酸根）中的污染物穿透。这是因为在一般的给水工艺中，阳离子或阴离子交换床的出水的电导率是很高且连续变化的。但也不能完全排除电导率检测，因为即使电导率的变化很小，由于在交换柱中存在不同的离子，电导率检测在应用中仍有可能是一种简便的测量方法。

在线 pH 值测量已被证实是一种可靠的技术，它有时可作为检测污染物穿透的替代方法。例如：pH 值改变说明用于去除碳酸盐硬度的弱酸性树脂（－RCOOH）发生了耗竭。耗竭时，树脂不再产生酸性的二氧化碳，pH 值迅速上升到进水 pH 值。而且 pH 值的上升比钡或镭穿透要早得多。pH 值变化有时也可作为硝酸根穿透的指示剂，这在“除硝酸根”这一部分会讨论到。

判断离子交换柱运行终止的常用方法是首先通过采样和分析建立相应的穿透曲线，然后根据交换柱的生产能力确定一个安全合理的参数，这样就可以以这些数据为基础来决定是否终止运行。如果采用穿透检测器（如：pH 值或电导率检测器）进行检测，仪器的取样点可以设于交换床的出口前（约 0.15～0.3m 处），以便在发生穿透前可以提前报警。

9.5.4　单一柱的典型运行周期

离子交换柱和吸附柱具有相似的运行周期，包括：（1）耗竭；（2）反冲洗；（3）再生；（4）慢速漂洗；（5）快速漂洗；（6）重新运行（并不是在每次耗竭后都需要进行反冲洗）。简单的单一柱工艺示意图如图 9.10 所示，图中，为部分进水设置了一条旁通管。旁通混合经常应用于饮用水处理中，因为离子交换树脂经常能生产出比规范要求更纯净的无污染物的出水，因此，为了降低成本，部分进水（10%～50%）可以不经处理，通过旁通管与出水混合，使出水污染物浓度达到标准局规定的 MCL 的 70%。当污染物大量泄漏时，为有效提高交换柱利用率，还可以

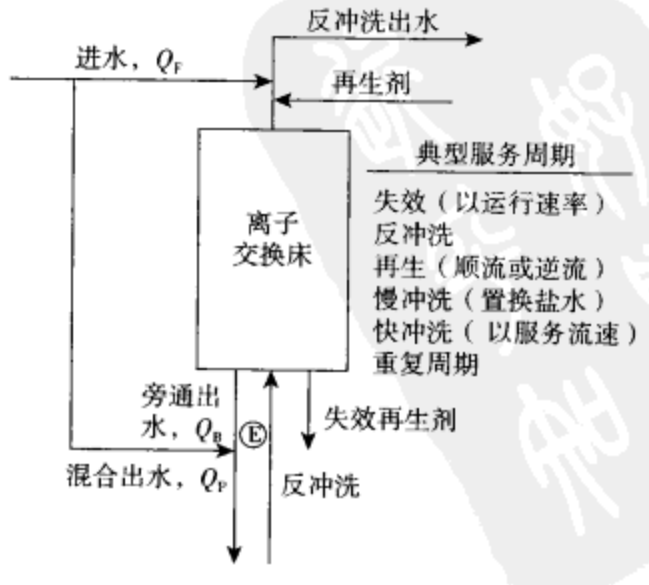


图 9.10　单一柱离子交换工艺的示意图和运行周期

Jun　Bing

采用多个交换柱串联的方法来充分使用交换柱，这将在“组合柱工艺”中讨论。

9.5.5　部分再生和再生剂重复使用

优化交换柱的利用率并且减少处理成本的另一个方法是采用部分再生技术。它是指只使用“完全”再生（即：再生率达到 90% ~100%）所需再生剂的一部分（25% ~50%）。其结果是下一次耗竭运行中通常，而非总是，产生大量的污染物泄漏，这是由于在树脂上依然残留着浓度相对较高的污染物。但只要不超过 MCL，这样的大量泄漏还是容许的。部分再生在硝酸根离子去除工艺中尤为有用，这个以后再做讨论。通常，旁通混合或部分再生都是可行的；也可以同时采用两种方法，但这会带来严重的工艺控制问题。

另一种降低成本并减少废物处置量的方法是失效的再生剂的重复使用。为了重复使用失效的再生剂，在回用前必须将目标污染物离子从再生剂中去除，或者使树脂对再生剂离子的选择性比对聚集在循环盐液中的污染物离子强。最近文献表明，对失效再生剂的重复使用的应用可能比我们想象的要多。在再生剂重复使用的硝酸根离子交换工艺中，作者及其同事通过生物脱氮的方法来去除循环盐液中的硝酸根（Clifford and Liu，1993b；Liu and Clifford，1996）。在小试试验中，用来脱氮的 0.5M 的 Cl^- 盐液未经处理重复使用了 38 次。Clifford，Churye 等人（1998）也证实，只要将 Cl^- 浓度维持在 1.0M，失效的含砷再生剂在不去除砷的条件下就可以被重复使用 20 多次。Kim 和 Symons（1991）研究表明，采用再生剂重复使用的强碱性阴离子交换工艺来去除饮用水中的 DOC。当 Cl^- 和 OH^- 各自的浓度分别保持在 2.0 和 0.5M 时，对废盐液（NaCl 和 NaOH 的混合物）进行回用的 9 次耗竭—再生循环中，没有发现 DOC 去除率的下降。关于这种工艺的更多情况可见本章的“应用”这一节。

重复使用所有失效的再生剂是没有必要的。当污染物的洗脱曲线有一条较长的尾部时，前几个空床体积的再生剂被弃掉，仅将污染最少的那部分再生剂回用。这种情况是利用二级粗—精再生工艺，利用部分污染的废再生液完成粗再生过程，再用新鲜的再生剂进行精再生。精再生过程中产生的失效的再生剂再用来进行下一次的粗再生工艺。

再生剂回用技术是离子交换领域较新的技术，但还需要通过长期的大规模的给水工程应用来验证。再生剂重复使用虽然具有节约再生剂和减少废水排放量的优点，但它也包括以下缺点：（1）增加工艺的复杂性；（2）增加污染物的泄漏；（3）不完全再生和堵塞将明显降低树脂交换能力；（4）需要储存和处理失效的再生剂；（5）痕量污染物随着再生剂重复使用次数的增加而逐渐聚集。

9.5.6　组合柱工艺

离子交换柱或吸附柱可以通过以下方法连接：（1）串联以提高产水的纯度和再生剂的使用率；（2）并联以提高生产能力，减小峰值，消除出水水质变化。如果设计合理，组合柱系统可以按串联、并联或串联—并联的方式运行。

9.5.6.1　串联柱

图 9.11 所示的是一个粗—精再生串联工艺。在该工艺中，当部分耗竭的精再生柱的出水超过 MCL 时，对完全耗竭的粗再生柱进行再生。未经再生的这部分精再生柱就变成新的粗再生柱，而刚经过再生的原来的粗再生柱则变成了新的精再生柱。这种工艺通常采用 3 个交换柱，两个柱在工作时，第 3 个柱再生。按这种方式运行的 3 个或 3 个以上的交换柱所组成的组合柱系统称为“轮换系统”。注意不要把它与“转盘式系统”（AST，1995）相混淆，“转盘式系统”通常是按并联方式运行的。

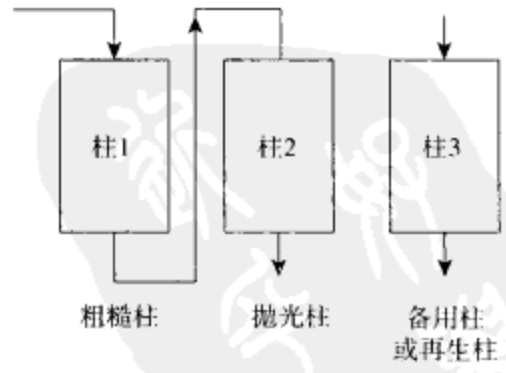


图 9.11　轮换运行的粗—精再生双柱系统。第 1 个交换柱在耗竭后就退出运行，然后第 2 个柱运行，以此类推。第 2 个交换柱耗竭且第 1 个交换柱再生后，粗—精再生顺序将是柱 3，然后柱 1

Jun　Bing

9.5.6.2　并联柱

除了旁通混合外，另一种允许出水有预定污染物泄漏量的方法是将耗竭程度不同的交换柱并联运行。例如，3 个交换柱按并联方式运行，第 1 个交换柱可以在超过 MCL 穿透的条件下运行，而第 2 个和第 3 个交换柱的出水则不能达到穿透。因此，即使第 1 个交换柱已经发生了污染物穿透，3 个交换柱的混合出水的平均浓度仍低于 MCL。组合柱并联运行能提供更稳定的出水水质，且能够预防或消除色谱峰值以防发生严重泄漏。在一般的多柱并联系统运行中，有些交换柱在耗竭时，另一些交换柱正在进行冲洗、再生，或处于备用状态。最近描述的转盘式离子交换工艺在耗竭区采用 10 ~ 20 个并联柱，它的出水水质非常稳定（AST，1995）。

9.5.7　树脂与氧化铝工艺的区别

活性氧化铝耗竭与再生工艺的设计与离子交换树脂相类似，但存在以下明显不同之处：首先，因为氧化铝吸附比强酸或强碱树脂的离子交换要慢得多，所以氧化铝的污染物泄漏更严重，吸附区域更长，穿透曲线更平缓。第二，在氧化铝吸附中很少出现污染物（氟、砷或硒）的出水色谱峰值，因为进水中的这些离子通常是强选择性的。[砷的峰值是一种例外，这是 Albuquerque 在用活性氧化铝处理 pH = 8.5 的地表水时观察到的。在穿透时所观察到的这种很陡的砷的峰值被认为是由选择性比砷强的氢氧化物或硅酸盐引起的（Clifford，Ghurye et al.，1998）。]。最后，氧化铝工艺需要用两步碱—酸再生来冲洗掉过量的碱以使氧化铝恢复到有用的形式。

9.6　设计

9.6.1　树脂特性

欧美生产商们生产几百种不同的树脂。其中，以聚苯乙烯 - 二乙烯基苯为母体的树脂最常见。表 9.5 所示的是关于水处理中常用的两种树脂的特性的代表范围。因为树脂的购买和安装是以体积为单位的，所以离子交换容量以湿体积容量表示，单位为 meq/mL（毫克当量/毫升）（meq/mL × 21.8kg $CaCO_3/ft^3$）。1.0meq/mL 的湿体积容量表示每毫升湿树脂（包括孔隙）含有 6.023×10^{20} 个交换点。以 meq/g（毫克当量/克）为单位的干树脂容量更为精确，故在科学研究中应用较多。

苯乙烯 - 二乙烯基苯凝胶型强酸性阳离子和强碱性阴离子树脂的特性　　表 9.5

参　数	强酸性阳离子树脂	强碱性阴离子树脂 - 1
筛的尺寸，美国目	-16 +50	-16 +50
运送重量，lb/ft^3（kg/m^3）	53，（80）	44，（700）
含水率，%	45 ~ 48	43 ~ 49
pH 值范围	0 ~ 14	0 ~ 14
最高工作温度，℉（℃）	280，（140）	OH^- 型，140，（60）　Cl^- 型，212，（100）
容许浊度，NTU	5	5
容许铁含量，以 Fe 计，mg/L	5	0.1
容许氯含量，以 Cl_2 计，mg/L	1.0	0.1
反冲洗速度，gal/min ft^2（m/h）	5 ~ 8，（12 ~ 20）	2 ~ 3，（4.9 ~ 7.4）
反冲洗时间，min	5 ~ 15	5 ~ 20
膨胀率，%	50	50 ~ 75

Jun　Bing

续表

参　数	强酸性阳离子树脂	强碱性阴离子树脂 - 1
再生剂及其浓度①	NaCl，3% ~ 12%	NaCl，1.5% ~ 12%
再生剂量，lb/ft^3（kg/m^3）	5 ~ 20，（80 ~ 320）	5 ~ 20，（80 ~ 320）
再生率，$gal/min\ ft^3$（min/BV）	0.5，（15）	0.5，（1.5）	
漂洗液体积，gal/ft^3（BV）	15 ~ 35，（2 ~ 5）	15 ~ 75，（2 ~ 10）
交换容量，$kgrCaCO_3/ft^3$（meq/mL）②	39 ~ 41，（1.8 ~ 2.0）	22 ~ 28，（1 ~ 1.3）
工作交换容量，$kgrCaCO_3/ft^3$（meq/mL）③	20 ~ 30，（0.9 ~ 1.4）	12 ~ 16，（0.4 ~ 0.8）
运行速度，$gal/min\ ft^3$（BV/h）	1 ~ 5，（8 ~ 40）	1 ~ 5，（8 ~ 40）

①其他再生剂，如 H_2SO_4、HCl 和 $CaCl_2$ 也可以用于 SAC 树脂再生，而 NaOH、KOH 和 $CaCl_2$ 也可用于 SBA 树脂再生。

②在树脂生产厂家的资料上通常用 $kgrCaCO_3/ft^3$ 作单位，将 $kgrCaCO_3/ft^3$ 乘以 0.0458 就转化成 meq/mL。

③工作交换容量与再生方法有关，尤其与采用的再生剂量有关，见关于 SAC 树脂的表 9.6。

工作交换容量是指树脂在给定条件下（如：进水成分、运行流速和再生程度）实际可用的交换容量。因为不完全再生和早期污染物泄漏会导致运行较早地终止，所以工作交换容量通常比交换容量小。表 9.6 列举了软化过程中的一些树脂的工作交换容量，表中的软化树脂的工作容量可看作是关于再生剂用量的函数。

受再生水平影响的软化容量　　**表 9.6**

再生水平		硬度容量		再生率	
$\frac{lbNaCl}{ft^3\ 树脂}$	$\frac{kgNaCl}{m^3\ 树脂}$	$\frac{kgrCaCO_3}{ft^3\ 树脂}$	$\frac{eqCaCO_3}{L\ 树脂}$	$\frac{lbNaCl}{kgrCaCO_3}$	$\frac{eqNaCl}{eqCaCO_3}$
4	64	17	0.78	0.24	1.40
6	96	20	0.92	0.30	1.78
8	128	22	1.00	0.36	2.19
10	160	25	1.15	0.40	2.38
15	240	27	1.24	0.56	3.30
20	320	29	1.33	0.69	4.11
—	—	45	2.06	—	—

表中所列工作交换容量数据是以安珀莱特（离子交换树脂的商标名称）IR - 120 SAC 树脂的运行情况为基础的。其他厂家的树脂与其相似。假设树脂床满足最低标准（EBCT = 1.0min，床深 = 2.5ft），这些数据与 EBCT 和树脂床深度无关。

9.6.2　床尺寸与流速

通常认为树脂床的最小深度为 30in（76cm），而深达 12ft（3.67m）的也是较常见的。用空床接触时间（EBCT）来确定所需树脂的体积，一般取 1.5 ~ 7.5min，EBCT 的倒数叫运行流速（SFR）或耗竭速度，取值范围为 1 ~ 5gal/（min · ft^3）。它们之间的关系式为：

$$\text{EBCT} = \frac{V_R}{Q_F} = \text{一个空床中的平均液体停留时间} \tag{9.33}$$

$$\text{运行流速} = \text{SFR} = \frac{1}{\text{EBCT}} = \frac{Q_F}{V_R} \tag{9.34}$$

式中　Q_F——流量，gal/min（L/min）；

V_R——包括孔隙在内的树脂床体积，ft^3（m^3）。

Jun　Bing

9.6.3　固定床交换柱

离子交换柱通常用钢制有压容器制造，以便提供（1）一个良好的进水与再生剂分配系统；（2）一个合适的支撑，包括提供反冲洗水分配；（3）在树脂床上面有足够的空间允许反冲洗时树脂床的膨胀。此外，为了避免高浓度的盐溶液，或用于再生与树脂清洗的酸和碱腐蚀管道，容器必须有内衬。在树脂床下至少要留出最小的固定的空间，以便收集再生剂和清洗液并在运行周期中排到出水中。

9.7　顺流再生与逆流再生

过去，下向流离子交换耗竭后进行下向流（顺流）再生是离子交换柱运行的一般形式。然而现在，尤其是欧洲，为了使后续离子交换除盐装置在耗竭过程中污染物离子的泄漏最少，趋向于用上向流（逆流）再生。理论上，逆流再生要比顺流再生好，因为它是从床底部（出口）不断通入新鲜的再生剂，这样使得靠近床的出口的树脂处于较好的再生状态。然而，作者对硝酸根（Clifford，Lin et al.，1987）和砷酸根（Clifford，Ghurye et al.，1998）去除的研究引起了对逆流再生总是优于顺流再生这一传统看法的质疑。研究发现，对于在运行末端聚集在床出口的污染物（如：硝酸根和砷酸根）来说，顺流再生优于逆流再生。这些条件下顺流再生优于逆流再生的理由是：在顺流再生过程中污染物不会反向流经整个树脂床，而污染物反向流经树脂床时会在树脂中留下相对较多的污染物，详见“除 NO_3^-”和“除砷”这些章节。

9.7.1　失效再生剂的重复使用

为了重复使用失效的再生剂，在回用前必须将目标污染物离子从再生剂中去除，或者使树脂对再生剂离子的选择性比对聚集在循环盐液中的污染物离子强。最近文献表明，对失效再生剂的重复使用的应用可能比我们想象的要多。Van der Hoek，Van der Hoek 等人（1988）以及 Clifford 和 Liu（1993a）在他们的改良 NO_3^- 离子交换工艺中，采用生物脱氮的方法来去除循环再生剂中的 NO_3^-。在 Clifford 和 Liu 的中试研究中，脱氮的 0.5M 的 Cl^- 再生剂未经处理而重复使用了 38 次。Clifford，Churye 等人（1998）也证实，只要将 Cl^- 浓度维持在 1.0M，含砷再生剂在不去除砷的条件下就可以被重复使用 20 多次。Kim 和 Symons（1991）研究表明，采用再生剂重复使用的强碱性阴离子交换工艺可以去除饮用水中的 DOC 阴离子。当 Cl^- 和 OH^- 各自的浓度分别保持在 2.0 和 0.5M 时，对废盐液（NaCl 和 NaOH 的混合物）进行回用 9 次的耗竭—再生循环中，没有发现 DOC 去除率的下降。关于这种工艺的更多情况可见本章的“除 NO_3^-”和“除砷”“有机物的去除”等章节。

9.8　离子交换与吸附的应用

9.8.1　Na 离子交换软化法

前面我们已经提到，用 SAC 树脂以 Na^+ 交换 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 来制取软化水是离子交换技术在饮用水处理中的主要应用。在合成树脂出现以前，沸石（即 Na^+ 型的无机结晶铝硅酸盐离子交换剂）就已经作为交换剂来使用。A. E. Bowers 在“纯净水的探索”（《The Quest of Pure Water》）一书中描述南加利福尼亚州城市区供水区的 Weymouth 水厂主要采用了离子交换软化工艺。该应用中的软化能力为 400Mgd（$1.5\times10^6 m^3/d$）。因为离子交换软化法更经济、沉淀物更少、且出水碱度高可有效减少腐蚀，所以离子交换软化法最终将取代过量石灰—苏打软化法。虽然石灰—苏打软化工艺的一个优点是通过将 $Ca(HCO_3)_2$ 与 $Mg(HCO_3)_2$ 转化成 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 沉淀来减小水的 TDS 值。但它同时也去除了碱度，

Jun　Bing

这是不利的。因此，应选择只进行阳离子交换而阴离子保持不变的离子交换。

20 世纪 50 年代早期，和大多数离子交换软化水厂一样，当聚苯乙烯 SAC 树脂引进以后不久，威茅斯水厂就用树脂取代了沸石。现在使用的 SAC 软化树脂与早期的聚苯乙烯树脂基本相同，它们的主要特点是：即使在有 Cl^- 存在的情况下，其化学稳定性与物理稳定性也很高；尺寸与成分均一；交换能力大；交换反应快；再生程度高以及使用寿命长。通过对沸石和树脂的使用寿命的长期比较表明，沸石在被替换前的最大处理量为 1.6×10^6gal H_2O/ft^3 沸石（214000BV），而树脂在被替换前可以达到 20×10^6gal H_2O/ft^3 树脂（2700000BV）的处理量。该厂 1966 年设计与安装的树脂软化器是体积为 28 × 56ft（8.5 × 17m）的钢筋混凝土池，树脂高度层为 2.5ft（0.76m），每个池子装有 4000ft^3（113m^3）的树脂。

威茅斯水厂采用离子交换软化法已有 30 多年。1975 年通过混合使原水硬度下降后就停止软化。那时侯，在最新的软化器中用了 9 年的树脂仍然好到可以转售。该水厂其他引人关注的设计包括用 20mi（32km）长的管道以 15ft^3/s（0.43m^3/s）的流量将废盐液输送到污水厂进行处理，还包括以 6gal/（min · ft^2）（3.1minEBCT/2.5ft 深的树脂床）的运行流速进行上向流耗竭后进行下向流再生。

例题 9.2　软化设计例题

这个典型的软化设计例题解释了如何确定离子交换树脂的体积，柱的尺寸以及对典型的水软化剂的再生要求。

设计题目：地下水通过部分软化将 $CaCO_3$ 硬度从 275mg/L 降至 150mg/L。由于离子软化法简单且容易满足水质要求，故选择离子交换法而非石灰软化法。潜水泵流量为 1.0×10^6gal/d（700gal/min），系统尺寸必须满足最大流速要求。原水只含有微量铁，因此由悬浮固体引起的阻塞问题并不严重。在实际应用中，由于原水中的悬浮固体会阻塞树脂，故需采用双层或多层粒料滤池对原水进行过滤预处理。

解题步骤

（1）根据树脂制造厂的资料选择一种树脂以及再生水平。

（2）计算旁通原水的允许分数，f_B

（3）选择运行流速（SFRgal/（min · ft^3））或 EBCT（min）。

（4）计算运行周期 t_H 以及达到硬度穿透前可以被处理的空床体积 V_F

（5）计算所需要的树脂体积 V_R

（6）确定再生期间最小的停止运行时间，以 h 计。

（7）选择系统所需的柱数。

（8）计算柱尺寸。

（9）计算废水体积与成分。

计算

（1）选择树脂和树脂容量。一旦确定了树脂及其再生水平，树脂的离子交换工作容量也就确定了，查表 9.6。表中的数据是关于一种用 10% NaCl（1.7N）进行顺流再生的聚苯乙烯 SAC 树脂的。如果再生水平为 15lbNaCl/ft^3 树脂，那么穿透前树脂的硬度容量为 27kgr $CaCO_3$ 硬度/ft^3 树脂（即 1.24meq/mL 树脂）。

（2）计算允许的旁通流量。假设流经树脂的水中没有硬度（实际上在耗竭过程中可以检测到硬度泄漏，但是通常小于 5mg/L $CaCO_3$ 硬度）。写出出水与旁通原水混合点处（图 9.10 中点 E）的硬度平衡式就可以计算出旁通流量。

点 E 处的硬度质量平衡为：

$$Q_B C_B + Q_F C_F = Q_P C_P \tag{9.35}$$

点 E 处的流量平衡为：

$$Q_B + Q_F = Q_P \tag{9.36}$$

式中　Q_B——旁通流量；

Jun　Bing

Q_F——交换柱进水与出水流量；

Q_P——混合出水流量（即总流量）；

C_B——旁通原水中的硬度浓度，275mg/L $CaCO_3$ 硬度；

C_F——交换柱出水中的硬度浓度，假设为0mg/L；

C_P——选定的混合出水的硬度浓度，150mg/L $CaCO_3$ 硬度；

通过求解这些公式很容易得到旁通分数，f_B。

$$f_B = \frac{Q_B}{Q_P} = \frac{C_P}{C_B} = 0.55 \tag{9.37}$$

必须用离子交换处理的分数 f_F 为：

$$f_F = 1 - f_B = 0.45 \tag{9.38}$$

（3）选择耗竭流速。离子交换中一般采用的运行流速为1～5gal/(min·ft^3)，如果树脂床深2.5ft（30in，760mm），当SFR=2.5gal/(min·ft^3)时，得EBCT=3.0min，近似流速 v_0=6.25gal/(min·ft^2)。

$$\text{EBCT} = \frac{1\,\text{min}\,\text{ft}^3}{2.5\,\text{gal}} \times \frac{7.48\,\text{gal}}{1\,\text{ft}^3} = 3\,\text{min} \tag{9.39}$$

$$v_0 = \frac{\text{深度}}{\text{滞留时间}} = \frac{\text{深度}}{\text{EBCT}} = \text{SFR} \times \text{深度} \tag{9.40}$$

$$v_0 = 2.5\,\text{gal/(min}\cdot\text{ft}^3\text{)} \times 2.5\,\text{ft} = 6.25\,\text{gal/(min}\cdot\text{ft}^2\text{)} \tag{9.41}$$

（4）计算运行周期。从硬度质量平衡公式可以计算出达到硬度穿透所需的耗竭时间 t_H 和空床体积 BV_H。假设树脂出水中硬度为0，质量平衡的表达式为：

运行中从水中去除的硬度当量=运行中聚集在树脂上的硬度当量

$$Q_F C_F t_H = V_F C_F = q_H V_R \tag{9.42}$$

式中　q_H——选定的再生水平所对应的树脂的硬度容量，eq/L；

V_R——包括孔隙在内的树脂床体积，L；

$Q_F t_H$——V_F，t_H 时间内进入交换柱的水的体积，L。

则

$$\frac{V_F}{V_R} = BV_H = \frac{q_H}{C_F} \tag{9.43}$$

根据表9.6中的硬度容量，经过再生水平为15lbNaCl/ft^3 树脂的再生后，达到硬度穿透时的空床体积 BV_H 为：

$$BV_H = \frac{1.24\,\text{eq}\,\text{CaCO}_3}{\text{Lresin}} \times \frac{1\,\text{L}\,\text{H}_2\text{O}}{275\,\text{mg}\,\text{CaCO}_3} \times \frac{50.000\,\text{mg}\,\text{CaCO}_3}{\text{eq}\,\text{CaCO}_3}$$

$$BV_H = 225\ \text{处理水体积/树脂体积} \tag{9.44}$$

达到硬度穿透的时间 t_H 与达到穿透的空床体积 BV_H 以及EBCT相关。

$$t_H = \text{EBCT} \times BV_H \tag{9.45}$$

$$t_H = 3.0\,\frac{\text{min}}{BV} \times 225BV \times \frac{1\,\text{h}}{60\,\text{min}} = 11.2\,\text{h} \tag{9.46}$$

如果通过增加流经树脂床的水流的速度（即SFR）使EBCT减小，那么，即使总的处理水量 V_E 保持不变，运行时间也按比例缩短。

（5）计算树脂体积 V_R。最为重要的选择参数为运行流速（SFR）。因为从公式（9.34）导出的以下关系式可以看出，运行流速直接决定所需的树脂体积 V_R。

$$V_R = \frac{Q_F}{\text{SFR}} = Q_F\ (\text{EBCT}) \tag{9.47}$$

定量地，当交换柱的进水流量是 1.0×10^6gal/d 的45%（没有旁通的流量）时：

Jun　Bing

$$V_R = \frac{0.45 \times 10^6 \text{gal}}{\text{d}} \times 3.0\text{min} \times \frac{1\text{d}}{1440\text{min}} \times \frac{1\text{ft}^3}{7.48\text{gal}}$$

$$V_R = 125\text{ft}^3 \tag{9.48}$$

（6）和（7）计算所需的交换柱数以及再生时的最小停止运行时间。一个合理的系统设计需要 2 个交换柱，当一个在运行时，另一个再生或备用。带有出水储存设备的单一柱设计也是可以的，但一旦单一柱需要维修时就没有可靠的安全性。即使有 2 个交换柱，正在再生的交换柱的停止运行时间 t_{OS} 也不能超过达到硬度穿透的耗竭运行时间 t_H。

$$t_{OS} \leqslant t_{BW} + t_R + t_{SR} + t_{FR} \tag{9.49}$$

式中　t_{BW}——反冲洗时间，5 ~ 15min；

t_R——再生时间，30 ~ 60min；

t_{SR}——慢速漂洗时间，10 ~ 30min；

t_{FR}——快速漂洗时间，5 ~ 15min。

保守的停止运行时间是反冲洗时间、再生时间、漂洗时间的最大值的总和（即 2h），这样在连续运行时就不会产生问题，因为耗竭时间大于 11h。

（8）计算交换柱尺寸：先确定树脂高度层 $h = 2.5\text{ft}$，然后允许树脂床在反冲洗时的膨胀率为 100%，因此交换柱高度为 5.0ft。那么床的直径，D 为：

$$D = \sqrt{\frac{4V_R}{\pi h}} = 8\text{ft} \tag{9.50}$$

这样，树脂床深与柱直径的比值为 2.5∶8 或 0.3∶1。如果提供合适的水流分布，这个比值允许在 0.2∶1 ~ 2∶1 的范围之内。树脂层高度增加到 4ft 会使交换柱高度增加到 8ft 并使交换柱直径减小到 6.3ft。显然，这样可以得到一系列不同的树脂层高度和直径。在确定深度和直径以前，设计者必须与设备商校核，因为在这个范围内的软化柱是可以定做的。

重点：也可以选择 3 个或多个交换柱，2 个或 2 个以上的交换柱在运行，一个或一个以上交换柱备用，这是一种更具灵活性的设计。对 2 个运行，一个备用的 3 柱系统而言，每个运行单元的树脂体积为 $125/2 = 62.5\text{ft}^3$（即流量在两个并联运行的 62.5ft^3 的树脂床之间平分）。此时再生是交替进行的，这样在任何时间里都只有一个交换柱是处于再生状态的。交换柱并联运行且交替再生的一个重要优点是出水水质较单一柱运行稳定。在运行中的某一阶段，污染物泄漏或峰值相对较高时可以重点考虑这种运行。当发生这种情况时，在整个运行过程中，将一个柱的高泄漏值与另一个柱的低泄漏值进行平均，该平均值应小于 MCL。当非目标污染物在运行的某一阶段被去除且在目标污染物运行完成以前可能会形成峰值时，也可采用交替再生的组合柱并联运行。例如：在非目标离子硝酸根存在的情况下（硝酸根存在但其进水浓度不超过其 MCL）去除目标离子砷（进水中的砷超过其 MCL）。通常，砷的运行周期为 400 ~ 1200BV，而硝酸根在 400BV 前就发生穿透且峰值是其进水浓度的1.2 ~ 3 倍。如果硝酸根峰值导致 NO_3^- - N 超过其 MCL，那么必须将 2 个或 2 个以上并联运行的交换柱的出水进行平均以保证硝酸根低于其 MCL，而砷依然有一个较长的运行周期。转盘式系统通常采用多达 20 个的交换柱进行并联运行，以避免所有污染物的峰值，并提供一个稳定的（平均）出水水质。

（9）计算废水体积与成分。废再生液由再生剂和慢速漂洗（置换漂洗）液组成，这些废液必须收集起来进行最终处置，详见第 16 章。每次再生时产生的实际废水体积由树脂床大小决定（即设计选用一个床、两个床还是三个床）。以下是关于树脂床体积的计算，一旦交换柱设计已经确定，树脂床体积即可转换成液体体积。选定的再生水平（15lbNaCl/ft^3 树脂）很容易转换成再生剂的空床体积（BV）。假定 10% NaCl 溶液的比重为 1.07，则用到的再生剂体积为：

Jun　Bing

$$15\ \frac{\text{lbNaCl}}{\text{ft}^3\ \text{树脂}} \times \frac{1\text{lbsoln}}{0.1\text{lbNaCl}} \times \frac{\text{ft}^3\text{soln}}{1.07 \times 62.4\text{lbsoln}} = 2.25\text{BV} \tag{9.51}$$

加盐以后，需要 1 ~ 2BV 的置换（慢速）清洗，总的再生剂废水体积由失效的再生剂（2.25BV）和置换清洗液（2.0BV）组成。

$$\text{再生剂废水体积} = 2.25 + 2.0 = 4.25\text{BV}$$

本例中，废水体积约为处理水的体积的 1.9%［(4.25/225)100］或混合出水体积的 0.9%（1.9×0.45）。为计算方便，取 1.0L 树脂作为空床体积，令 1.0BV = 1.0L，因此，从 1.0L 的树脂床中排放的再生剂废水体积为 4.25L。对本例中 125ft³ 树脂床而言，废水体积为 531ft³（4000gal）。

如果忽略用来配制再生剂溶液的水中的少量离子，可以按以下方法计算废盐液的浓度（eq/L）。

$$\text{废水中总离子浓度} = \text{硬度浓度} + \text{过量的 NaCl 溶液浓度} \tag{9.52}$$

$$\text{废水的硬度浓度} = \text{去除的硬度的当量/再生剂的废水体积} \tag{9.53}$$

从表 9.6 中，我们发现当再生水平为 15lbNaCl/ft³ 树脂时，每升树脂可以去除进水中 1.24eq 的硬度。在稳态运行中，这个值就是每次再生能从树脂上去除的硬度值，因此：

$$\text{废水的硬度浓度} = \frac{1.24\text{eq}}{4.25\text{L}} = 0.29\ \frac{\text{eq}}{\text{L}} \tag{9.54}$$

这等于 14500mg/L $CaCO_3$ 硬度，利用原水中已知的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的比值，这个值就可以进一步分解为单独的 Ca^{2+} 浓度与 Mg^{2+} 浓度。

从表 9.6 和下面这个关系式也可以计算出过量的 NaCl 溶液浓度。

$$\text{过量的 NaCl 浓度} = \frac{\text{使用的 NaCl 的当量} - \text{去除的硬度的当量}}{\text{再生剂的废水体积}} \tag{9.55}$$

$$\text{过量的 NaCl 浓度} = \frac{(1.24)3.3 - 1.24}{4.25} = 0.67\ \frac{\text{eqNaCl}}{\text{L}}$$

这个过量的 NaCl 浓度等于 39300mg/L NaCl。废水中总阳离子浓度为 0.96eq/L，其中硬度为 0.29eq/L，Na^+ 为 0.67eq/L。故除了 Cl^- 之外，这些阳离子是废水的主要成分，其他从原水中去除的少量污染物阳离子也会存在于再生剂废水中，包括 Ba^{2+}、Sr^{2+}、Ra^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+} 等。此外，废水中少量的阴离子污染物是用于再生和清洗的原水中的 HCO_3^- 和 SO_4^{2-}。

9.8.2　软化设备中的废液的处置

废再生盐液的常用处置方法是将其计量后排入生活污水管。在沿海地区，可以直接排入海洋；在干燥地区，可建造有内衬的蒸发池；在允许建造或已经存在盐液处理井的地方可选择处理井。因为废再生液的高盐度对生物有潜在危害，所以现在将大量的废再生液排入地表水或生活污水管是不允许的。有兴趣的读者可参考第 16 章。

9.8.3　H 离子交换软化法

有时要求软化水中不再增加 Na^+，这时可以使用强碱性或弱碱性阳离子交换剂用 H^+ 交换硬度离子。在这种应用中很少采用 H 型强酸性树脂（式（9.1）），这是因为其出水呈酸性，同时酸再生的效率低且需要处理过量的酸。H 型弱酸性阳离子（WAC）交换剂有时用于非 Na^+ 软化，根据公式（9.4），它只能去除暂时硬度，进行部分软化，脱碱和降低 TDS。这种交换剂用强酸如 HCl 或 H_2SO_4 进行再生，其反应与公式（9.5）的逆反应一致。

必须去除部分软化、无碱度的交换柱出水中的 CO_2，并使其与原水混合生成没有腐蚀性的出水，还可以在去除 CO_2 后添加 NaOH 或 $Ca(OH)_2$，使出水 pH 值升高，但这样费用更高且使出水中含 Na^+ 或硬度。

Jun　Bing

9.9　离子交换除 Ba^{2+}

在所有类型的离子交换软化过程中，Ba^{2+} 比 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 优先去除，如图 9.9*a* 所示。理论上，Ba^{2+} 的穿透比硬度穿透要晚得多。即使含 Ba^{2+} 地下水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度很高，这也是正确的。Snoeyink，Cairns – Chambers 等人（1987）对使用 H 型和 Na 型的 SAC 和 WAC 树脂去除 Ba^{2+} 至穿透的大量试验进行了总结，发现使用 SAC 树脂除 Ba^{2+} 的主要问题是很难将 Ba^{2+} 从耗竭的树脂上去除。如果不使用足够的 NaCl 溶液进行再生，Ba^{2+} 将聚集在树脂上并降低树脂在后续运行中的交换容量。

使用 H 型 WAC 树脂去除 Ba^{2+} 时，产生与 WAC 软化一样的问题：二价阳离子被优先去除；去除阳离子即等于产生碱度；需进行部分脱盐；必须去除交换柱出水中的 CO_2，且需要旁通混合。WAC 树脂的优点是：只需稍微过量（通常是 20%）的 HCl 或 H_2SO_4 就可在再生过程中轻易去除 Ba^{2+}。总之，H 型 WAC 树脂除 Ba^{2+} 或同时除碱度工艺产生的出水水质比 Na 型树脂的出水水质好。但 WAC 工艺的药剂成本高，且需要用耐酸材料，同时还要中和污水和出水中的 CO_2，所以它的工艺更复杂且费用更高。

9.10　用离子交换除镭

Ra-226 和 Ra-228 是天然地下水中超痕量的污染物，他们的 MCL 之和为 5.0pCi/L，等于 11.1 Ra-226衰变/minL 或 0.185Bq/L。就 Ra-226 单独而言，其 MCL 相当于 5×10^9mgRa/L。根据 1985 年的调查（Cothern and Lappenbush，1984），美国 550 多个社区的供水中镭含量超过现行的 MCL。但只有很少的供水超过建议的 Ra-226 和 Ra-228 各自的 MCL 值，20pCi/L。（USEPA，1991）。用 Na 离子型或 H 离子型树脂进行阳离子交换是高效除镭的方法，因为镭的选择性比水中的常见离子要强。随着硬度和 Ba^{2+} 的去除，镭可以用 Na 离子型 SAC 树脂或 H 离子型 WAC 树脂有效去除。

9.10.1　软化过程中除镭

在一般的 Na 离子交换软化工艺中，镭被完全去除（>95%）。因此，软化是满足镭的 MCL 的有效技术。通过近期完成的对伊利诺依州的 Lemont 地区的含有 18pCi/L 总镭和 275mg/L 总硬度的地下水的中试研究，得到以下关于 Na^+ 交换软化除镭的结论（Subramonian，Clifford et al.，1990）。

（1）第一次耗竭运行中，硬度在 300BV 处穿透，而镭在 1200BV 处才穿透。

（2）经过再生水平为 15lbNaCl/ft^3 树脂的盐水再生后，第 2 次及以后的耗竭运行中，镭和硬度同时在 300BV 处穿透。这种第 1 次镭穿透的运行周期较长而随后的运行周期较短的现象并非反常，在其他 SAC 树脂中也出现了这种现象。

（3）当树脂床按一般的方式运行（即下向流耗竭并且运行从不超过硬度穿透）时，在再生水平为 15lbNaCl/ft^3 树脂的前 3 次顺流再生中没有镭被去除，需要 5 次耗竭—再生循环才能达到稳定状态。在稳定状态时，耗竭过程的镭的吸附量与再生过程的镭的解吸附量相同。

（4）弱酸性阳离子树脂对镭的亲合力比 SAC 树脂小，大孔型 SAC 树脂对镭的亲合力最高，但大孔型 SAC 树脂再生也更难。

（5）在用 5 种不同 SAC 和 WAC 树脂所做的 80 次试验运行中，镭从不在硬度离子之前发生穿透，且镭的出水浓度从不超过其进水浓度（即：镭的色谱峰值也未出现）。

（6）可能因为镭是大分子且水合程度差的离子，以至于它与树脂相中相对较难达到的憎水区发生吸附，所以耗竭树脂上的镭很难被去除。即使再生时间超过通常的 15～30min 对去除失效树脂上的镭的

Jun　Bing

帮助也不大。在这方面，镭与 Ba^{2+} 不同（Myers，Snoeyink et al.，1985），再生时，Ba^{2+} 在 EBCT = 30min 时比在 EBCT = 15min 时能更有效地被洗脱出来。

9.10.2　Ca 型树脂除镭

当没有必要进行软化时，Ca 型 SAC 树脂可以用来除镭和 Ba^{2+}（Myers，Snoeyink et al.，1985；Subramonian，Clifford et al.，1990）。在这种工艺中，通常用 1 ~ 2M 的 $CaCl_2$ 作再生剂，再生水平为 142lb$CaCl_2$/ft^3 树脂，且最好进行延长时间（60min）的逆流再生。采用逆流再生时，必须注意不要在再生前或再生时混合耗竭的树脂床。理论上，达到镭穿透的运行周期和树脂类型（Na 型或 Ca 型）无关。理论上不变的运行周期与树脂的初始条件无关，这在关于 Ca 型树脂第一次耗竭的 Lemont 中试研究中得到证实。该试验在镭达到 MCL 之前运行了 2500BV（Subramonian，Clifford et al.，1990）。然而，Ca^{2+} 再生树脂在后续运行中的周期与再生条件相关。用 $CaCl_2$ 溶液进行最佳逆流再生后，可使镭穿透的一般运行周期变为 500BV，并且当进水浓度为 18pCi/L 时，在穿透前会有连续的 3pCi/L 的镭泄漏。$CaCl_2$ 顺流再生会导致迅速的镭泄漏（8 ~ 10pCi/L），且泄漏值不断下降直到 Ra 穿透。因此，顺流 $CaCl_2$ 再生在除镭工艺中并不合适。Ca 型树脂被用于除镭工艺时只能采用逆流再生，且在再生时必须非常小心，保证含镭树脂在耗竭过程中远离交换柱出口。

9.10.3　镭污染盐液的处置

如果要与现有的关于含镭盐水处置的方法相一致，那么应该允许将含镭盐水排入当地生活污水管。例如，在许多中西部供水区，水经过家庭和市政规模的软化处理后，其中的镭被去除，含镭废液则按一般方法处理（即计量后排入当地的生活污水管）。为了确定废弃再生剂中镭的浓度，可以进行简单计算。假定原水的镭浓度为 20pCi/L，软化运行周期为 300BV，则 5BV 的失效再生剂中平均含有1200pCi/L的镭，浓度系数为 60（300/5），这在典型的软化器中比较常见。

如果有必要，失效的再生剂在处置前可采用专用镭吸附剂［如：Dow“络合物”或负载了 $BaSO_4$ 的活性氧化铝（Clifford，1990）］来净化［注意：Dow Ra^{2+} 选择性络合物（RSC）并非真正的络合物，而是含有 $BaSO_4$ 的 SAC 树脂（Dow 专利），即使在竞争离子（如 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}）的浓度很高时，它也可以将镭吸附到 $BaSO_4$ 上］。这种再生剂净化工艺已经经过小型市政规模的试验（Mangelson，1988）且运行情况良好。负载值为 2.7nCi/cm^3 的 RSC 在运行一年后仍可净化废盐液。但是处理这种含镭 2.7nCi/cm^3（2.7×10^6pCi/L）的固体比处理运行初期的含镭再生剂更加麻烦，尤其是排放问题。Dow 禁止生产 RSC，尽管它被证明是一种有效的技术。

9.11　离子交换除 NO_3^-

用 Cl^- 交换 NO_3^- 来去除饮用地下水中的 NO_3^- 是目前最简单且费用最低的方法。目前这种工艺（见图 9.10）的应用很少，而且仅应用于小型公共供水和非公共供水中。然而随着其他公共供水系统的加入，离子交换除 NO_3^- 的应用将会更多。这一预言是以 AWWA 对无机污染物的调查为基础的（1985）。该调查报道：NO_3^-—N 浓度超过 MCL（10mg/L）是迫使小型公共供水井关闭的原因。

阴离子交换工艺除 NO_3^- 与阳离子软化类似，除了：（1）用阴离子而非阳离子进行交换；（2）NO_3^- 是一价的，而 Ca^{2+} 是二价的；（3）不同于 Ca^{2+}，在处理典型的含 NO_3^- 地下水的多元离子交换工艺中，NO_3^- 不是选择性最强的常见离子。后两点是软化与离子交换除 NO_3^- 的重要区别。

根据式（9.7）Cl 型 SBA 交换树脂用于去除 NO_3^-。用过量的浓度为 1.5% ~ 12%（0.25 ~ 2M）的 NaCl 进行再生，其反应式为式（9.7）的逆反应。这个看似简单的工艺其实也有其复杂性，详见以后的章节。

Jun　Bing

9.11.1　水质对去除 NO_3^- 的影响

原水水质，尤其是硫酸盐含量，影响在硝酸盐穿透前可以进行处理的交换床体积。HCO_3^-、Cl^- 以及 NO_3^- 的穿透曲线如图 9.12 所示。增加 SO_4^{2-} 浓度对 NO_3^- 穿透的影响如图 9.13 所示（Clifford，lin et al.，1987）。随着 SO_4^{2-} 浓度从 43mg/L（0.9meq/L）增加到 310mg/L（6.5meq/L）（即增加 5.6meq/L），NO_3^- 穿透时的试验运行周期减小了 55%，从 400BV 降低至 180BV。除了特殊的 NO_3^- 选择性树脂，SO_4^{2-} 的增加对所有常见的 1 型强碱树脂和 2 型强碱树脂都会产生类似的影响。

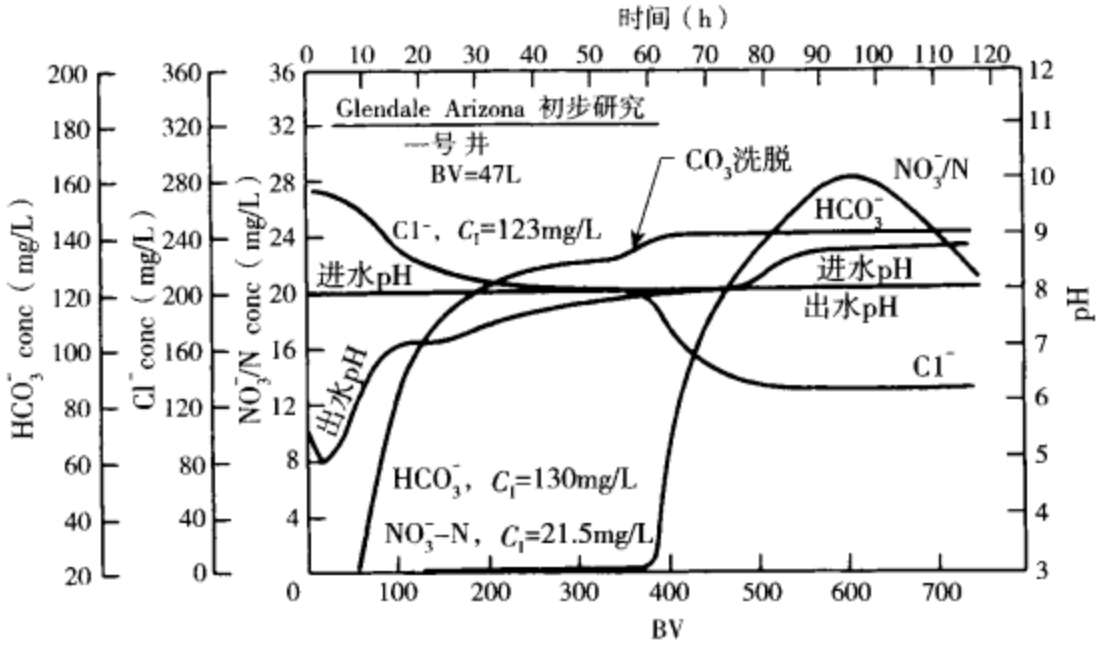


图 9.12　2 型 Cl 型凝胶型 SBA 树脂完全再生后，硝酸根离子和其他阴离子的穿透曲线。C_I = 进水浓度

多元色谱计算（Multicomponent chromatograpHy calculations）可以很好地预测 SO_4^{2-} 的不利影响，如图 9.13 所示（Clifford，1982）。对 1 型 SBA 树脂和 2 型 SBA 树脂，也可以用这种方法估计 Cl^- 和 HCO_3^- 对 NO_3^- 穿透的影响。假设 Glendale 水中 Cl^- 浓度增加 5.6meq/L（200mg/L），计算得到的 NO_3^- 穿透发生在 265BV 处，即减少 34%。而 HCO_3^- 增加 5.6meq/L（340mg/L），NO_3^- 运行周期减少到 340BV，降低了 15%。这些 NO_3^- 运行周期的减少是根据选择性顺序（即 $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > HCO_3^-$）进行定性预测得到的。

在典型的地下水的 TDS 值和离子强度下，所有市售 SBA 树脂对 SO_4^{2-} 的选择性比对 NO_3^- 强，故 NO_3^- 的色谱峰值发生在 NO_3^- 穿透以后。当这个峰值产生时，说明出水 NO_3^- 浓度超过了原水 NO_3^- 浓度。目前还没有计算 NO_3^- 峰值是否产生或峰值大小的简单方法。峰值大小主要取决于 TDS 值、原水的具体成分（包括 SO_4^{2-}、NO_3^- 浓度和碱度）以及所使用的 SBA 树脂类型。可以使用 EMCTwindows（Tirupanangadu，1996）和 IX windows 计算机程序（Guter，1998）估计 NO_3^- 峰值的大小。

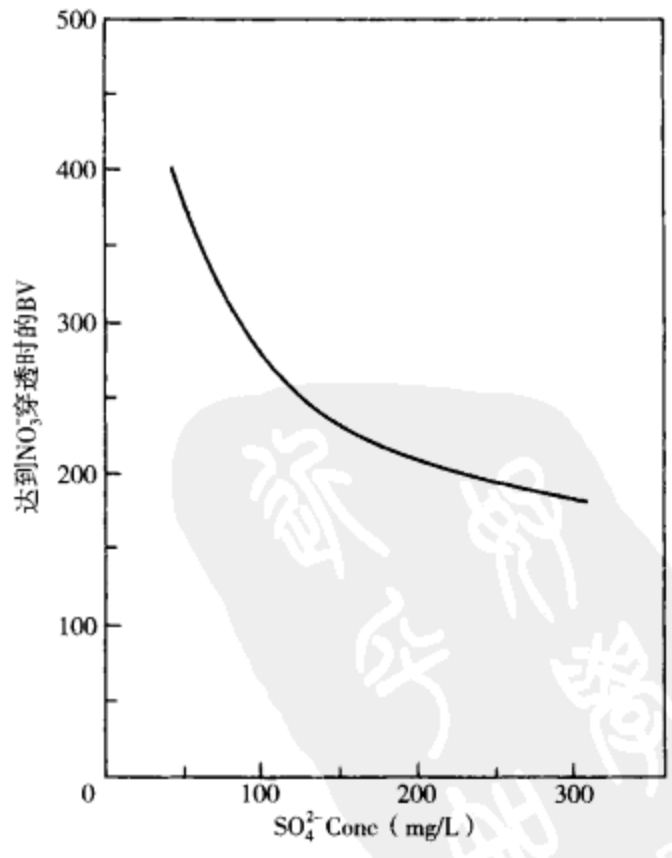


图 9.13　对于原始的和添加硫酸根的 Glendate 水，硫酸根浓度对硝酸根穿透的影响（聚苯乙烯 SBA 树脂）

Jun　Bing

随着原水中 TDS 值的增加，发生了选择性逆转，导致 NO_3^- 的选择性比 SO_4^{2-} 强。在这种情况下，根据 Guter 在 McFarland，California 进行的去除 NO_3^- 的中试研究的报道（Guter，1981），SO_4^{2-} 比 NO_3^- 早穿透，且没有出现 NO_3^- 峰值。

在其他的小试和中试研究中（Clifford and W. J. Weber，1978；Clifford，Lin et al.，1987），在模拟地下水和实际的地下水中都可以清楚地观察到 NO_3^- 峰值。标准 1 型和 2 型 NO_3^- SBA 树脂的理论 NO_3^- 穿透曲线如图 9.9*b* 所示，图中也表示了 NO_3^- 的理论峰值。图 9.12 描述了在 Glendale 的去除 NO_3^- 中试研究（Clifford，Lin et al.，1987）中观察到的 pH、NO_3^- 和 HCO_3^- 的穿透曲线。在这些被认为是较典型的含 NO_3^- 地下水中，出水 NO_3^- 浓度最高可达到进水 NO_3^- 浓度的 1.3 倍。

9.11.2　检测 NO_3^- 穿透

当普通的 1 型和 2 型 SBA 树脂用来去除含 SO_4^{2-} 且离子强度 $I \leqslant 0.010M$ 的地下水中的 NO_3^- 时，会出现 NO_3^- 的色谱峰值。即使不出现色谱峰值，交换柱的运行也必须在 NO_3^- 穿透前结束。如果原水浓度相当稳定，当通过交换柱的进水达到预定的体积时，可以由流量计信号促使运行终止。在达到预定的处理水体积时终止运行并不总是可行的，因为在某些地下水中 NO_3^- 污染物的性质是不同的。例如：McFarland 的有一口井在 6 个月内的 NO_3^- 浓度从 5mg/L NO_3^- - N 变化到了 25mg/L NO_3^- - N，而在 Glendale 的为期 15 个月的中试研究中（Clifford and Lin，1987），并没有发生这种较大的变化，所研究的井（将井中的水间歇地抽到一个大水池中进行中试研究）中的 NO_3^- 浓度只在 18 ~ 25mg/L NO_3^- - N 间变化。

在 Glendale 进行的中试研究中，当 NO_3^- 穿透时 pH 值会发生 1.0 个 pH 值单位的变化，见图 9.12。从图中我们可以发现：如果在出水 pH 值等于进水 pH 值时终止运行，就可以避免出现 NO_3^- 峰值。图中所观察到的 pH 值增加是由于同时洗脱 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 而产生的。CO_3^{2-} 的洗脱产生的 pH 值或 pH 差值（进水对出水）可用来预测 NO_3^- 穿透。这种 pH 波并不是 Glendale 的水特有的，当 SO_4^{2-} 浓度较高（>1.0meq/L）、存在 HCO_3^- 且离子强度 $\leqslant 0.01M$ 时就会出现这种 pH 波。在实际应用中，pH 值检测仪应装在交换柱出水的靠近上游处以确保安全。避免 NO_3^- 峰值出现的另一种方法是使用并联柱，见“组合柱运行”。

9.11.3　去除 NO_3^- 的树脂的选择

用 Cl 型阴离子交换去除 NO_3^- 的小试研究和现场研究均表明，标准的市售 SBA 树脂之间不存在明显的性能差异。1 型和 2 型聚苯乙烯—二乙烯基苯 SBA 树脂的应用都很成功。Guter 报道了 1 型聚苯乙烯—二乙烯基苯 SBA 树脂在生产应用中（1981）的性能情况。Clifford、Lin 等（1987）在 Glendale 进行的为期 15 个月的中试研究中广泛应用了 2 型 SBA 树脂。但是，当必须避免 NO_3^- 色谱峰值的出现时，有必要采用一种专用的 NO_3^- 选择性树脂。Liu 和 Cliford 还报道（1996），当进水含 200mg/L 的 SO_4^{2-} 时，需要使用 NO_3^- 选择性树脂，并进行再生剂脱氮和再生剂重复使用。Guter 在增加树脂电荷分离距离和憎水性的基础上，比较了这些专用树脂对 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的选择性。这些树脂对 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 选择性与 Clifford 和 Weber 的预测一致（1978；1983），Clifford 和 Weber 发现（1）增加带电离子交换点的距离后，树脂对 SO_4^{2-} 的选择性就会显著降低。（2）增加母体和官能团的憎水性后，可以提高树脂对 NO_3^- 的选择性。

从几个主要的离子交换树脂制造厂（Rhom and Hass，1994；Purolite，1995；Syborn，1995）可以得到 Guter 所报道的 NO_3^- 选择性强于 SO_4^{2-}（NSS）的树脂。NSS 树脂与标准 1 型树脂基本相似，标准 1 型树脂含有三甲基胺官能团（$RN[CH_3]_3$），而 NSS 树脂以乙基、丙基或丁基替代甲基，从而增加电荷分离距离和树脂憎水性。尽管三丙基 NSS 树脂对 NO_3^- 的选择性相对最强，但对 NO_3^- 选择性树脂的应用来说，相对便宜的三乙基树脂就足以满足其要求了（Liu and Clifford，1996）。

Jun　Bing

9.11.4　含 NO_3^- 树脂的再生

不管采用什么再生方法，研究均表明 SO_4^{2-} 比 NO_3^- 更容易洗脱。典型的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 洗脱曲线如图 9.14 所示。对完全再生而言，因为在高离子强度（0.25 ~ 0.3M）的盐溶液中会发生选择性逆转，所以在耗竭过程中选择性最强的二价 SO_4^{2-} 在再生过程中最先从树脂中分离出来。

在 Glendale，采用完全再生或部分再生技术对含 NO_3^- 的树脂的再生进行了广泛研究。对完全再生（即去除 95% 以上的吸附的 NO_3^-）来说，再生剂越稀，再生效率越高。例如：用 0.5M 的 NaCl 作再生剂时，再生每个当量的树脂需要 4 个当量的 Cl；而用 1.7M 的 NaCl（10% NaCl）作再生剂时，再生每当量树脂所需的 Cl^- 是前者的 170%。稀再生剂的另一个优点是易于对废盐液进行生物脱氮，因为失效的再生剂的脱氮速率随 NaCl 浓度的增加而显著减小（Van der Hoek，Van der Van et al.，1988）。但稀再生剂的一个重要缺点是产生的废水量多且要求更长的再生时间。

虽然完全再生使后续耗竭运行中发生的 NO_3^- 泄漏最小，但考虑盐的用量时，完全再生不是很有效。因为 NO_3^- 的 MCL 为 $10mgNO_3$—N/L，一定的 NO_3^- 泄漏（高达 $7mgNO_3^-$ - N/L）也是允许的，故没有必要进行完全再生。不完全再生或部分再生（即去除 50% ~60% 被吸附的污染物）对去除 NO_3^- 工艺来说才是理想的。

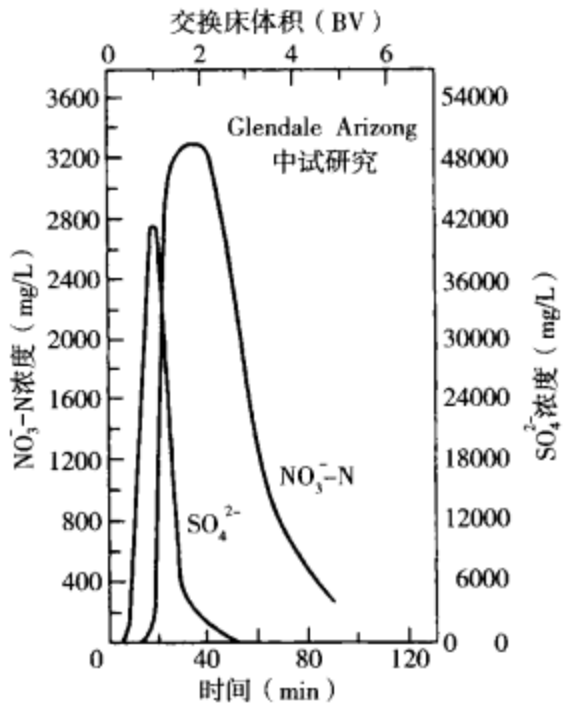


图 9.14　图 9.12 所示的耗竭运行后，对 2 型凝胶 SBA 树脂进行完全再生，洗脱硫酸根和硝酸根。顺流再生采用 12% 的 NaCl，EBCT = 19min。可以发现硫酸根和硝酸根的回收率基本上是 100%

在 Glendale 水厂，对部分再生水平为 0.64 ~ 2.0eqNaCl/eq 树脂（3 ~ 10lbNaCl/ft^3 树脂）的再生进行了研究。结果为：如果在 NO_3^- 穿透前，出水中允许含 $7.0mgNO_3^-$ - N/L 的 NO_3^-，那么，1.0eqCl^-/eq 树脂是可以接受的。部分再生时 NO_3^- 穿透发生在 350BV 处，而完全再生时 NO_3^- 穿透发生在 410BV 处。Guter（1981）在 McFarland 的中试研究中发现低于 0.64eqCl^-/eq 树脂（3lbNaCl/ft^3 树脂）的再生水平也是可以接受的。每种应用都必须确定合理的再生水平，再生水平主要由进水水质和允许 NO_3^- 泄漏值决定。无论部分再生时所用的盐的浓度为多少，再生后都必须进行树脂床的完全混合。如果不进行混合，在耗竭过程的 80 - 100BV 处就会发生过量的 NO_3^- 泄漏。可以采用机械混合或气水反冲洗进行完全混合，但传统的（均衡）反冲洗即使延长时间也不能充分混合。

在 Glendale 中试研究中，通过对最佳完全再生方法和部分再生方法的比较，表明部分再生比完全再生少使用 37% 的再生剂。由于 NO_3^- 泄漏值已达 $7mgNO_3^-$ - N/L，故旁通混合不能用于部分再生。

9.11.5　含 NO_3^- 的再生剂的处置

由于 NO_3^- 可能会产生富营养化污染，所以含 NO_3^- 的再生剂不能排入河流或池塘，即使它是经计量后缓慢排入水体的。而且，由于失效再生剂中的 Na^+ 含量很高，它也不能当作肥料排放到田里。为了消除 Na^+ 浓度高的问题，可以用 $CaCl_2$ 代替 NaCl 作再生剂。但这样一来费用更高并会导致再生过程中产生 $CaCO_3$ 沉淀。KCl 也可用作再生剂，但目前（1999）它比 NaCl 还要贵。

在用 Cl^- 交换去除 NO_3^- 的市政供水范围的应用中（Guter，1981），失效的再生剂只是被简单地排放到生活污水管进行后续生物处理。这只适用于给水系统的部分供水井（不到 25%）的 NO_3^- 去除。如果所有的供水井都被处理，废盐液和变化的盐度将会对生物处理工艺产生消极影响。

在 Glendale 研究中，尝试过直接重复使用失效的盐水（不去除 NO_3^-），但失败了，像 NO_3^- 这样的单价离子不会发生电子选择性逆转，且树脂对盐水中的 NO_3^- 的高亲合力导致重复使用后树脂中的 NO_3^-

Jun　Bing

过量。随后留在树脂上的 NO_3^- 被进水中的 SO_4^{2-} 去除，导致下次耗竭中 NO_3^- 泄漏提早。

9.11.6　失效再生剂的生物脱氮和重复使用

在重复使用失效的再生剂前，可通过生物脱氮去除其中的 NO_3^-。Vander Hoek 等人（1988）已经报道了关于这种工艺的中试和小试研究，他们发现，在低于 15000mgNaCl/L 的条件下进行生物脱氮和重复使用是可行的。Clifford 和 Liu（1993a 和 b）开发了一种顺序式批次反应器（SBR）脱氮工艺来对失效的 NO_3^- 离子交换再生剂进行生物脱氮。他们的小试研究验证了用 SBR 对含有高达 835mg/L NO_3^- – N 的 0.5M NaCl 再生剂进行脱氮的可行性。驯化后，0.5M NaCl 中的脱氮速度只比无盐控制反应器低 10%。甲醇与 NO_3^- – N 的质量比 R 对脱氮速度和脱氮后 SBR 出水中残余 TOC 浓度的影响在 2.2 ~ 3.2 范围内。最佳甲醇/NO_3^- 比为 2.7，在该条件下，去除 95% 以上的氮所需的时间为 8h。在一个运行周期中，实际的失效再生剂可以被重复使用 15 次，每次重复使用前都需经 SBR 脱氮、过滤并且补充 NaCl。再生剂脱氮和重复使用可以使 NaCl 消耗量减少 50%，使失效再生剂的排放量减少 90%。Liu 和 Clifford 的小试研究表明脱氮批处理反应器操作简单，出水水质可靠且与 NO_3^- 离子交换工艺的分批运行兼容。后来 Liu 和 Clifford（1996）对 SBR 脱氮盐水重复使用工艺（见图 9.15）去除 California、McFarland 的高 SO_4^{2-} 浓度（140 ~ 220mg/L）水中 NO_3^- 的中试研究进行了报道。在这些评价三种不同树脂以及有/没有再生剂重复使用的部分再生和完全再生试验中，再生剂成功地脱氮且其重复使用次数高达 38 次。因为循环使用的再生剂中 SO_4^{2-} 浓度累积到了 16000mg/L，所以最好选用 NO_3^- 选择性树脂（三乙基胺或三丙基胺）来减小 NO_3^- 泄漏以及最大限度地重复使用再生剂。虽然经生物脱氮的再生剂反复地与微生物、甲醇和高浓度 TOC 接触，关于异养菌平板计数、挥发性有机物、TOC 和甲醇含量方面的出水水质与传统的 NO_3^- 离子交换工艺并没有显著区别。中试研究证明：与再生剂不重复使用的最优的部分再生工艺相比，再生剂脱氮—重复使用工艺的 NaCl 消耗量最多可减少 75%，废液的排放量与再生剂不重复使用工艺相比最多可减少 95%。

虽然再生剂脱氮—重复使用工艺比直接排放废再生液的工艺复杂，但当废水处置成为主要问题时，应考虑采用盐水脱氮—重复使用工艺。

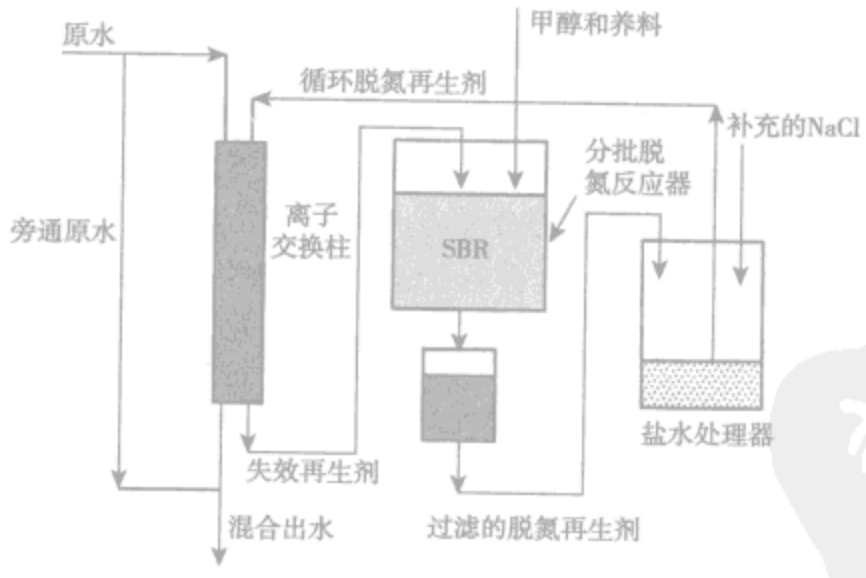


图 9.15　离子交换/顺序式批次反应器（SBR）生物脱氮工艺

9.12　活性氧化铝去除 F^-

活性氧化铝是一种半结晶、多孔的无机吸附剂，是去除 F^- 的优良介质。氧化铝比人工合成有机阴离子交换树脂好得多，因为对氧化铝而言，F^- 是选择性最强的离子之一，而对树脂而言，F^- 是选择性最弱的常见阴离子（比较式（9.27）活性氧化铝阴离子选择顺序中 F^- 的位置与表 9.3 中的阴离子对树

Jun Bing

脂的亲和力）。氧化铝作为 F^- 吸附剂已经有 50 多年历史，且从 1940 年就开始使用活性氧化铝的填料床去除公共供水中的 F^-（Maier，1953）。最近，采用氧化铝的 POE 和 POU 去除 F^- 系统已经得到一般应用（水质研究协会，1987）或至少正在考虑应用于单独家用净水处理（bellen，Anderson et al.，1986）；

活性氧化铝吸附 F^- 的基本原理参见“活性氧化铝吸附”这一节，在这一节中要注意式（9.11）~（9.17）。以下讨论集中在市政公共供水中去除 F^- 所需考虑的重要设计事项上。尽管在 POE 和 POU 去除 F^- 之前通常不进行 pH 调节，但对其进行讨论对系统设计者是很有用的，因为它对包括 pH 和极限 F^- 容量在内的重要参数进行了解释。

9.12.1　氧化铝去除 F^- 系统的设计

典型的氧化铝去除 F^- 设备由交替运行或同时运行的 2 个或 2 个以上吸附床组成，将原水 pH 值调节到 5.5~5.6 并以下向流通过一个由细（28×48 目）介质组成的 3~5ft 深的去除 F^- 吸附床。F^- 穿透曲线（见图 9.16）与常见的离子交换树脂的穿透曲线相比并不是很陡。出水 F^- 浓度不断增加，因此很难实现如图 9.10 所示的旁通混合技术。有时用出水储存池来均衡出水 F^- 浓度并使交换柱的运行周期最大化。

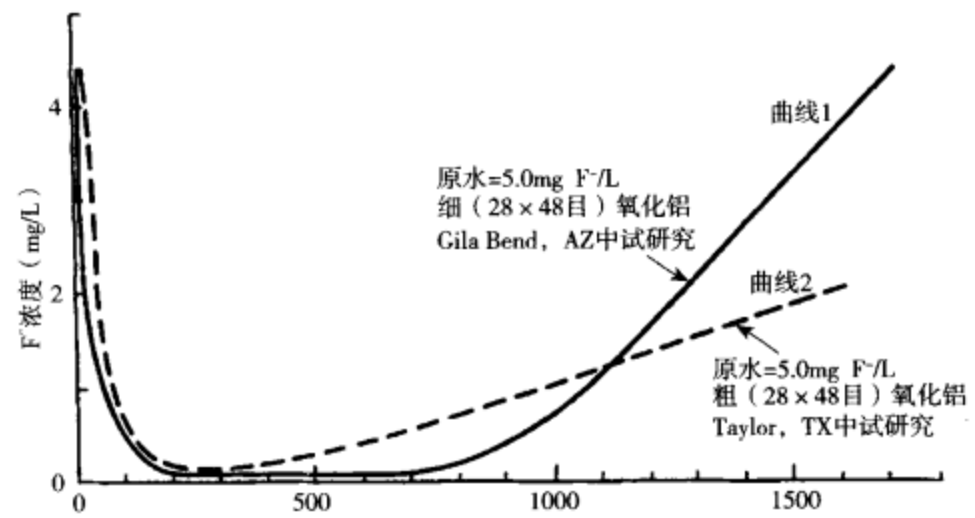


图 9.16　活性氧化铝在进水 pH = 5.5 和 EBCT = 5min 条件下运行时的典型的 F^- 穿透曲线

F^- 的目标浓度一般为 1~3mg/L，在确定操作程序和经济效果前必须选定出水的 F^- 目标浓度。F^- 的 MCL 是 4mg/L，二级最大污染物浓度（SMCL）是 2mg/L（见第 15 章）。当原水 F^- 浓度为 3~6mg/L 且选定最大 F^- 出水（穿透）浓度为 1.4mg/L 时，采用类似于 Alcoa F-1 的氧化铝作吸附剂得到运行周期约为 1000~1300BV。原水 F^- 浓度为 2~5mg/L 时，表 9.7 列举了一些从中试规模去除 F^- 工艺中得到的典型数据，表 9.8 给出了一些详细的设计建议。

F-1 活性氧化铝柱在 pH = 5.5~6.0 时的实测 F^- 容量　　**表 9.7**

进水 F^- 浓度（mg/L）	进水 TDS（mg/L）	氧化铝的尺寸目[①]	F^- 浓度达到 1.4mg/L 时的运行周期 BV	F^- 容量（g/m^3）
2.0[②]	810	28×48	2300	3700
3.0[③]	1350	14×28	1200	3000
5.0[④]	1210	28×48	1150	4600

①28×48 目是“细”氧化铝，推荐的 14×28 目的介质也是一种可以使用的“粗”氧化铝。

②在 San Ysidro，New Mexico 进行的 3 次中试规模的运行的平均值（Clifford and Lin，1991）。

③在 Taylor，Texas 进行的 3 次中试规模的运行的平均值。

④在 Gila，Bend，Arizona 进行的典型的中试规模运行（Rubel and Woosley，1979）。

Jun　Bing

活性氧化铝去除 F^- 的工艺设计准则　　表 9.8

参　数	典型值或范围
F^- 浓度	3～6mg/L
介质①	Alcoa F－1 活性氧化铝
介质尺寸②	28×48 目，(0.29～0.59mm)
介质层高度	3～5ft
F^- 容量	3000～5000g/m³ (1300～2200grains/ft³)
出水 F^- 浓度达到 1.4mg/L 时的吸附床体积③	1000～1500 (pH=5.5～6.0)
耗竭流速率 (Exhaustion flow rate)	1.5gal/(min·ft³) (EBCT=5min)
耗竭流速度	4～8gal/(min·ft²)
反冲洗流速	8～9gal/(min·ft²)
反冲洗时间	用原水冲洗 5～10min
NaOH 再生	
再生剂体积	5BV
再生剂流量④	0.5gal/(min·ft³) (EBCT=15min)
再生剂浓度⑤	1% NaOH (0.25N)
总的再生接触时间	75min
置换漂洗液的体积	2BV
置换漂洗液的速度	0.5gal/(min·ft³)
H_2SO_4 中和	
酸的浓度⑥	2.0% ($0.4NH_2SO_4$)
酸的体积⑦	足够中和床至 pH=5.5，典型的 1.5BV
置换漂洗液的体积	2BV
置换漂洗液的比例	0.5gal/(min·ft³)

①提到商业名字并不表示认可。

②14×28 目的粗氧化铝也得到了成功应用。

③F^- 穿透时的容量和 BV 在某种程度上与原水中的 F^- 浓度，经 pH 值调节的进水中的 SO_4^{2-} 浓度以及再生的程度有关。

④可采用顺流（下向流）再生或逆流再生。

⑤较高的再生剂 NaOH 浓度（如：4%）的应用也很成功。

⑥较低的或较高的 H_2SO_4 浓度的应用都很成功。也可以采用 HCl，且它可能比 H_2SO_4 还好，因为 Cl^- 与 F^- 不发生吸附点竞争。

⑦也可以将中和与酸化合在一起。此时，初始进水 pH 值降低至约为 2.5，使吸附床的出水 pH 值从较高的初始值（>13）缓慢降低到 5.5～6.0 的连续出水 pH 值范围。

介质耗竭以后，应对其进行反冲洗，然后先用酸再生，再用碱再生。因为许多 F^- 浓度很高的地下水位于高温干燥气候的地区中，失效的再生剂在中和后排放到有内衬的蒸发池中作临时处置。对于 F^- 浓度很高的再生剂残留物的最终处置问题，仍有待解决。

9.12.2　氧化铝的 F^- 容量的影响因素

氧化铝的 F^- 容量对 pH 值很敏感，如图 9.17 所示，这是根据使用颗粒氧化铝的微型交换柱的实验室平衡数据绘制的，在这个试验中将颗粒氧化铝浸泡在 F^- 溶液中达 30d，F^- 溶液用去离子水配制，并不断调节 pH 值。因为试验溶液中潜在的竞争离子（如：SO_4^{2-}，SiO_4^-，As 和 Se）的浓度被最小化或完全不存在竞争离子，所以图 9.17 中的 F^- 容量可以认为是 F－1 氧化铝的最大平衡容量（Singh and Clifford，1981）。对典型的含 F^- 水的中试—现场研究发现：采用细颗粒（28×48 目）氧化铝的单一柱在运

Jun　Bing

行到 F^- 穿透 1.4mg/L 和 EBCT = 5min 时得到的 F^- 容量是图 9.17 所示容量的 50%（Rubel and Woosley，1979，Clifford and Lin，1991）。而粗颗粒氧化铝在相同的条件下产生的 F^- 容量大约是最大平衡容量的 37%。当天然水和调节水的 pH 值已知时，可用这些百分数（粗颗粒介质为 37% 以及细颗粒介质为 50%）结合图 9.17 来估算实际的单一柱设备的单柱 F^- 容量。

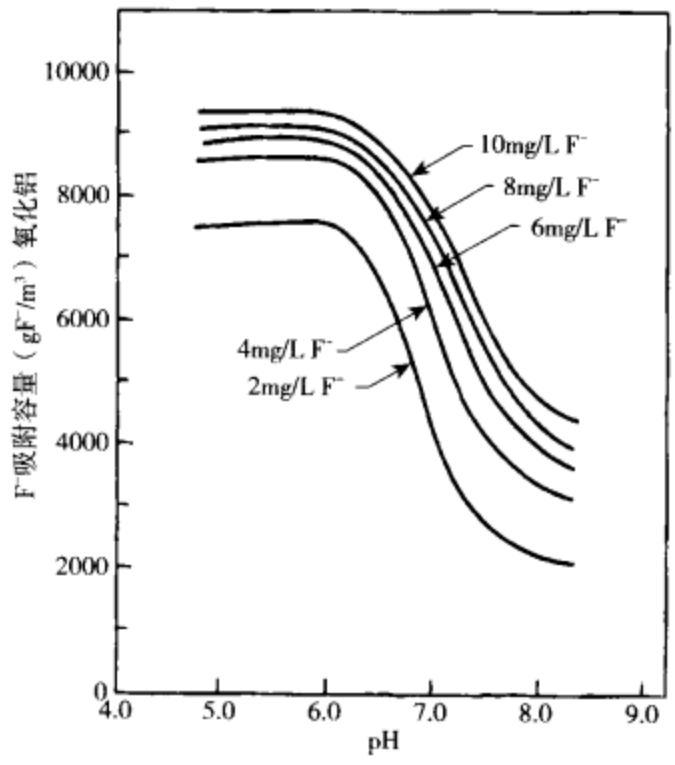


图 9.17　pH 对 F－1 氧化铝的 F^- 吸附容量的影响。用蒸馏水配制 NaF 溶液，用 Na_2CO_3 和 H_2SO_4 调节 pH 值

中试或生产性连续运行氧化铝柱不能快速达到 F^- 平衡，这一现象主要与固体相的质量传递局限性有关。这些局限性导致 F^- 穿透曲线比较平缓且在氧化铝远没有饱和前运行就终止了。将两个交换柱按粗—精再生顺序串联运行来提高工艺的经济运行效果的方法是经典例子，如图 9.11 所示。这种顺序使粗再生柱在再生前可以得到接近饱和的 F^- 负荷。系统的明显缺点是运行复杂且费用高。

在 POE 和 POU 氧化铝系统中，因为氧化铝床间歇运行，吸附可能会非常接近平衡。在这种装置中，在交换柱的多次、长时间“运行中断”期间，固相的 F^- 浓度梯度可能会完全缓和（达到平衡）。这使得液相和固相表面之间的浓度梯度很高，当交换柱重新运行时就可以促进 F^- 去除。

实际交换柱难以达到 F^- 平衡容量的另一个原因是原水中的竞争离子（如 SO_4^{2-} 和 SiO_4^-）的影响。关于最佳 pH 值条件下竞争离子对 F^- 容量的影响的实验室研究表明，HCO_3^- 和 Cl^- 不会与 F^- 发生明显的吸附点竞争。而 SO_4^{2-} 会导致 F^- 容量的明显下降。例如：50mg/L 的 SO_4^{2-} 使 F^- 容量下降 16%。SO_4^{2-} 浓度约等于 500mg/L 时，F^- 容量的下降值最大，约为 33%。超过 33% 后，不会发生进一步的 F^- 容量降低，这可能是因为氧化铝含有较高比率的不受 SO_4^{2-} 影响的 F^- 专用吸附点。

在得克萨斯州的 Taylor 进行的除 F^- 的中试研究的未公开的结果表明，氧化铝对硅酸盐[$Si(OH)_3O^-$]的吸附发生在 pH≥7 时，这使得在 pH 值等于 7～9 条件下运行的交换柱的 F^- 容量严重下降。F^- 容量下降在循环运行中尤其严重，因为在一般的去除 F^- 的再生过程中，$Si(OH)_3O^-$ 只被部分去除。水中 $Si(OH)_3O^-$ 的存在对最佳 pH 值条件（5.5～6.0）下运行的交换柱的 F^- 容量没有显著的影响。

9.12.3　F^- 失效的氧化铝柱的再生

耗竭的交换柱在再生脱氟前必须进行反冲洗以去除残留的颗粒，打碎氧化铝的结块，对介质重新分级以防交换柱堵塞和串流。在 5～10min 的反冲洗后，再生分两步完成，第一步使用 NaOH，第二步使用 H_2SO_4。因为 F^- 泄漏是很严重的问题，最为有效的再生方法是逆流再生。但是，顺流再生因其简单性而得到广泛应用。Rubel（Rubel and Wousley，1979）建议采用两步再生，用碱进行先上向流，然后下向流的再生，然后再用酸下向流中和。在加碱和加酸之后都要进行慢速漂洗，以置换再生剂和节约药剂。用一般耗竭流速下的快速漂洗来完成清洗过程。产生的废水总量是混合产水量的 4%，由 8BV 反冲洗水，5BV NaOH，2BV NaOH 置换液，1.5BV 酸，2BV 酸置换液和 30～50BV 的快速漂洗水组成。关于再生的详细内容参见表 9.8。

用上述再生技术基本上能完全（>95%）去除氧化铝上的 F^-，但这种再生技术除了运行复杂外，效率也很低。例如：用氧化铝床去除含 800～1200mg/L TDS、4～6mg/L F^- 的地下水中 F^- 的后，氧化铝床的平均 F^- 负荷为 4600g·F^-/m^3（2000 粒 F^-/ft^3）。去除这些 F^- 需要 5BV，1% 的 NaOH（30gal，1%

Jun　Bing

的 NaOH/ft^3），即碱再生效率为 19%，或从氧化铝上每去除一个 F^- 需要 5.2 个 OH^-。当考虑所需要的酸的量（1.5BV，0.4N 的 H_2SO_4）时，每去除一个 F^- 还需要添加 2.5 个 H^+，则总的再生效率下降到 13%，或从水中每去除一个 F^- 需要 7.7 个再生剂离子。尽管这种工艺很复杂，且离子对离子的再生效率很差，活性氧化铝去除 F^- 与其他方法（如：反渗透和电渗析）相比仍是最便宜的（USEPA，1985）。据作者所知，目前还没有关于以下研究的报道：（1）天然有机物（NOM）吸附对氧化铝的 F^- 容量的影响；（2）活性氧化铝在含铝水中所受的影响。因为氧化铝对 NOM（腐殖酸和富里酸）阴离子的亲合力很大，随着 NOM 浓度的增加，F^- 容量会下降。因为 $Al(OH)_3$ 作为主要混凝剂而广泛应用于地表水，人们对氢氧化铝低温脱水制成的活性氧化铝中的铝并不是很关注。不过，应对活性氧化铝系统，尤其是低 pH 值（5.5～7.0）系统的处理水中的铝加以研究。

9.13　树脂和氧化铝去除砷

和其他有毒无机污染物一样，砷污染是地下水所特有的问题。尽管砷既可以以无机形式存在，也可以以有机形式存在，但在所调查的饮用水供应中，只有无机形式的正三价和正五价的砷的氧化物才比较多（Andreae，1978）。

目前（1998）总砷的 MCL 是 0.05mg/L（见第二章），但更严格的 MCL 标准是 2001 年颁布的 MCL，在 2～20μg/L 之间（Pontius，195）。由于地下水中的氧化还原作用，As（Ⅲ）和 As（V）都是砷的主要形式。水的 pH 值也是决定 As 的存在形式的主要因素。在 pH 值为 6～9 的地下水中发现的砷酸盐主要是一价的 $H_2AsO_4^{2-}$ 和二价的 $HAsO_4^{2-}$。这些阴离子是由砷酸（H_3AsO_3）电离产生的，H_3AsO_3 的 pK_a 值为 2.2，7.0 和 11.5。不带电的砷酸是三价砷在天然水中的主要类型。只有在 pK_a 高于 9.2 的 pH 值时，一价的 $H_2AsO_3^-$ 才是主要形式。

用最经济的方法——阴离子交换和活性氧化铝吸附来去除地下水中的砷时，氧化还原电位和 pH 都是重要的影响因素（Frey，Edward et al.，1997）。这是因为这两种工艺都是用阴离子来去除砷。理论上，As（Ⅲ）是不会被这两种工艺去除的，而 As（V）能被这两种工艺去除。选择哪一种工艺主要由原水中的 SO_4^{2-} 和 TDS 浓度决定。因为背景离子对交换点会有竞争，在 SO_4^{2-} 浓度（>150mg/L）或 TDS 浓度（>500mg/L）很高时，用阴离子交换是不经济的。而氧化铝吸附对 As（V）的选择性很强，所以它不会因为这些变化而受到很大影响。根据当地条件，有害药剂的处理和/或再生剂的处置也是需要重点考虑的方面。

在用阴离子交换去除 As（V）的过程中，不需要调节 pH 值，且在稳定运行状态下用 NaCl 就可以完全洗脱失效的树脂上的砷。当再生过程中洗脱的砷的质量和耗竭过程中去除的砷的质量相等时就达到了完全洗脱。而活性氧化铝再生既需要 NaOH 又需要 H_2SO_4，且只能洗脱 75%。离子交换可能存在的一个重要缺点是：砷的色谱峰值可能取决于进水中的 SO_4^{2-} 浓度（即：SO_4^{2-} 浓度越高，形成色谱峰值的可能性越大）。用多柱并联运行或仔细监控出水流量和水质的方法可以解决这个问题。例如：如果原水中 SO_4^{2-} 浓度比较稳定，那么只要根据一些试验运行来确定达到砷穿透的点，计算通过床的水流总量并在达到预定生产量时进行再生。另一方面，当交换柱的进水水质，尤其是 SO_4^{2-} 浓度有较大变化时，有必要频繁测量水中的 SO_4^{2-} 或砷的浓度，来确定何时停止运行并对树脂进行再生。为了预测砷的穿透，必须从交换柱出水的上游取样，用于 SO_4^{2-} 和砷分析。

据报道，含砷的天然水通常具有较高的 pH 值和碱度（国家调查委员会，1977）。如果这些水的 SO_4^{2-} 浓度像加利福尼亚的 Hanford 地区的水那样低（Cliford and Lin，1986），将 As（Ⅲ）氧化成 As（V）后，就可以用 Cl 型阴离子树脂处理。如果是像 San Ysidro，New Mexico 的水那样，SO_4^{2-} 和 TDS 浓度很高，就不能用离子交换处理，但可以在 As（Ⅲ）氧化成 As（V）且 pH 值降低到 5.5～6.0 后，用活性氧化铝吸附进行处理。

Jun Bing

9.13.1　As（Ⅲ）氧化成 As（V）

为了使柱和膜能有效地去除地下水中的砷，必须将 As(Ⅲ) 氧化成 As(V)。图 9.18 说明了在最佳 pH = 6.0 条件下，活性氧化铝吸附柱运行之前进行氧化预处理的重要性。我们看到 As(Ⅲ) 的穿透曲线 1 代表原水含 100μg/LAs(Ⅲ)，只运行 300BV 后出水的 As(Ⅲ) 浓度就达到了 50μg/L。但是，曲线 4 代表的是：同样是原水中 As(V) 浓度为 100μg/L，而直到 23400BV 时出水 As(V) 浓度才达到到 50μg/L。只需将 As(Ⅲ) 氧化成 As(V) 就可以将吸附柱的性能提高将近 80 倍。而位于曲线 1 和 4 之间的曲线 2 和 3 也说明了氧化的必要性，但不是很明显。曲线所采用的数据是从新墨西哥州的 San Ysidro 和加利福尼亚的 Hanford 地区的中试研究中得到的。在新墨西哥州地区研究中氧化铝吸附柱中 As(Ⅲ) 被意外地氧化成 As(V)（曲线 2），使得氧化铝的运行性能比预料的好。而氧化铝处理加利福尼亚的 Hanford 地区的氯消毒的地下水时，虽然 As(V) 的含量接近 100%，但其运行性能不及预料的好，这可能是因为水中带负电的黑色云母颗粒堵塞了氧化铝。对市政供水工程的除砷工艺中的完全氧化的原水来说，可以预计到穿透曲线在曲线 2 和曲线 3 之间。氧化铝吸附柱的运行性能是氧化条件和 pH 值的函数，数据见表 9.9。表中，pH 值相对较高时（pH > 8.6），As(Ⅲ) 是否被氧化并不重要，因为氧化前后得到了相同的普通的运行性能（即 800 ~ 900BV）。pH = 8.6 时，由于 OH^- 离子的竞争，氧化铝的吸附容量或配位体交换容量急剧下降。与最佳 pH = 6 时（此时 OH^- 的竞争吸附不大）的吸附相比，pH = 8.6 时，As(V) 的吸附很差。而此时 As(Ⅲ) 的吸附比在 pH = 6 时稍有提高，这是因为在较高的 pH 值时，带电荷的 As(Ⅲ) ——$H_3AsO_2^-$ 所占的百分数有所增加。

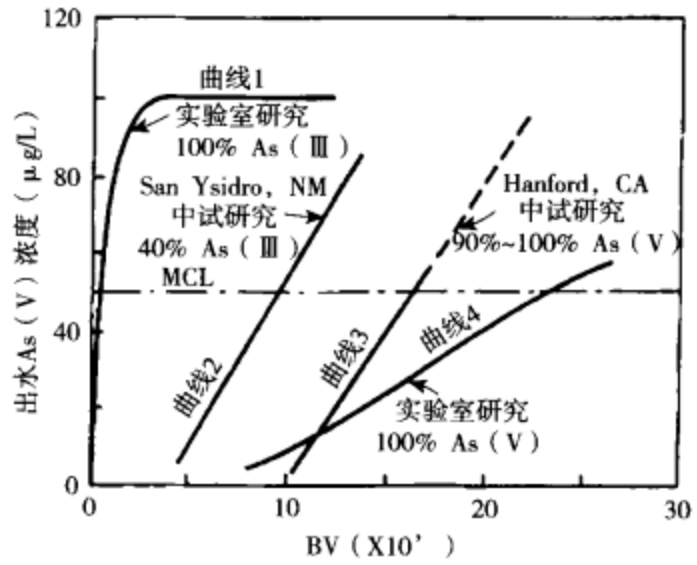


图 9.18　采用细（28 × 48 目）F - 1 氧化铝的实验室规模和中试规模吸附柱的砷（总）穿透曲线。进水 pH = 6.0，砷（总）浓度 = 88 ~ 100ppb，并显示了 As(Ⅲ) 或 As(V) 的百分比，EBCT = 3 ~ 5min

28 × 48 目的 F - 1 氧化铝柱的砷（总）容量①　　表 9.9

柱的进水	As（Ⅲ）（μg/L）	As（V）（μg/L）	As（总）（μg/L）	pH	达到 50μg As/L 时的 BV	As（总）容量（g/m^3）	说　明
合成地下水	100	0	100	6	300	20	纯 As（Ⅲ）
Hanford，CA 地下水	80	10	90	6	700	60	90% 的 As（Ⅲ）
San Ysidro，NM 地下水②	31	57	88	6	9000	575	40% 的 As（Ⅲ）
氯化的 Fallon，NV 地下水③	0	110	100	5.5	13100	1280	100% 的 As（V）
氯化的 Hanford，CA 地下水	0	98	98	6	16000	1410	100% 的 As（V）
合成地下水	0	100	100	6	23000	1920	100% 的 As（V）
不调节 pH④时的性能							
氯化的 Fallon，NV 地下水	0	110	110	9	800	42	100% 的 As（V）
Hanford，CA 地下水	80	10	90	8.6	800	61	90% 的 As（Ⅲ）
氯化的 Hanford，CA 地下水	0	98	98	8.8	900	83	100% 的 As（V）

①为了将 g As/m^3 氧化铝换算成 gAs/kg 氧化铝，使用的 F - 1 氧化铝的密度为 0.85g/cm^3 或 850kg/cm^3。

②在活性氧化铝中出现了 As(Ⅲ) 意外地氧化成 As(V) 的情况，因此运行周期比预期的要长。

③没有对 As(Ⅲ) 进行测定，因为交换柱进水中存在游离态的 Cl_2，所以假定水中 100% 都是 As(V)。

④一般的 POE 和 POU 系统都按这种方式运行（即不调节原水的 pH 值）。尽管不调节 PH 值的运行周期比 pH = 6 时的运行周期要短得多，但对 POE 和 POU 应用来说，不调节 pH 值的工艺也是可行的。

Jun　Bing

在一个实验室研究中（Frank and Clifford，1986），在 pH = 6 ~ 10 时，在有 1mg/L 游离态氯存在的条件下，不到 5s 内就有大于 95% 的 As(Ⅲ) 被氧化成 As(V)。在同样的研究中，纯氧在 1h 内不能将 As(Ⅲ) 氧化成 As(V)，但常温下保存的合成地下水中的 As(Ⅲ) 在 2 个月内被完全氧化成了 As(V)。在休斯敦大学关于 As(Ⅲ) 的所有研究中均意外地发现了由生物引起 As(Ⅲ) 氧化成 As(V)（Rosenblum and Clifford，1984；Clifford 个 Lin，1986；Frank and Clifford，1986；Clifford and Lin，1991）。砷也可以发生还原反应。当含有 As(V) 的地下水从 Albuquerque，New Mexico 运往 Houston，Texas 并保存数天后，很大一部分的 As(V) 被还原成 As(Ⅲ)（Tong，1997）。因此，可以认为 As(V) 和 As(Ⅲ) 在适当的条件下可以相互转化。

9.13.2　氧化铝除砷系统的设计

活性氧化铝除砷的系统设计与前面已经讲过的除 F^- 系统设计相似，但存在以下不同之处：

1. 因为砷的浓度（通常≤0.06mg/L）比 F^- 浓度（通常≥4mg/L）低，所以砷的连续运行周期可以持续 30 ~ 90d。

2. 因为氧化铝除砷很困难，再生剂 NaOH 的浓度高达 4%（1.0N），而用于除 F^- 的 NaOH 浓度为 1%。

3. 要求进行预氯化处理或其他氧化方法以确保存在 As(V) 而不是 As(Ⅲ)。

4. 因为砷与 F^- 相比毒性较大，可能需要一个废再生液的处理系统，包括 As(V) 与 $Fe(OH_3)$ 或者 $Al(OH_3)$ 共沉淀和污泥处置。

9.13.3　氧化铝对砷的吸附容量的影响因素

活性氧化铝对 As(V) 的吸附是一个配位体交换过程，它在很大程度上取决于 pH 值的大小，在碱性 pH 值范围时 OH^- 竞争性很强，活性氧化铝对 As(V) 的吸附很差。随着 pH 值的减小（直到 pH = 5），活性氧化铝对 As 吸附急剧增加。根据一些生产性和中试吸附柱的研究，Rubel 建议对 F^-（Rubel and Woosley，1979）和砷（Rubel and Hathaway，1985）都取 pH = 5.5。平衡等温线和中试吸附柱的联合研究表明，F^- 吸附（Singh and Clifford，1980）和砷吸附（Rosenblum and Cilfford，1984；Simms and Azizian，1997；Clifford，Ghurye et al.，1998）的最佳 pH 值都接近 6.0。图 9.19 中的砷的平衡等温线数据表明，pH > 5.7 时，砷的吸附容量随 pH 值的增加迅速递减。图 9.19 概括的等温线是在 Alcoa F - 1 氧化铝的小型吸附柱平衡试验中得到的，试验采用的合成地下水在 pH = 5 ~ 6 时含有 1000mg/L 的 TDS，竞争阴离子有：SO_4^{2-} 为 368mg/L，Cl^- 为 266mg/L；pH = 7 ~ 9 时，SO_4^{2-} 为 240mg/L，Cl^- 为 178mg/L，HCO_3^- 为 305mg/L。Simms 和 Azizian 在英国的 Seven—Trent 供水局的中试研究中发现，随着 pH 的增加，砷吸附容量的下降有相似的趋势（Simms and Azizian，1997），该处地下水中含有约 22μg/L 的 As(V)。当采用 Alcan AA - 400G 型氧化铝的中试吸附柱测量砷穿透时的吸附容量达到 10μg/L 时，他们发现：pH = 6 时，砷的吸附容量为 2.64g · As/kg · AAl,；pH = 6.5 时，砷的吸附容量为 1.32g · As/kg · AAl；pH = 7.0 时，砷的吸附容量为 0.44g · As/kg · AAl；pH = 7.5 时，砷的吸附容量为 0.19g · As/kg · AAl。幸运的是，pH 值较低时砷被大量吸附，而关闭加酸系统且允许进水 pH 值升高时，砷不会解吸。尽管 pH = 6 时的吸附容量是 pH = 7.5 时的 14 倍，Simms

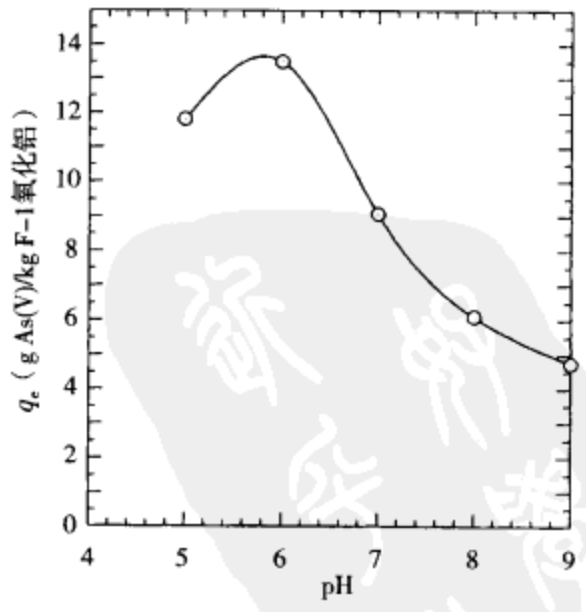


图 9.19　pH 对氧化铝的平衡 As（V）容量的影响。Ce = 1mg/L，TDS = 100mg/L，SO_4^{2-} = 240 ~ 370mg/L，硬度 = 0

（摘自：Rosenblum and Clifford，1984）

Jun　Bing

和 Azizian 还是选择在 pH = 7.5 的条件下运行扩大规模的工艺以避免在处理前需降低 pH 值，中和大部分碱度，而在处理后需再次升高 pH 值。

与 F^- 吸附相同，在有 SO_4^{2-} 存在时，氧化铝的 As(V) 容量有很大下降，但它几乎不受高浓度的 Cl^- 的影响，这表明最好选择 HCl 而非 H_2SO_4 调节 pH 值。这些离子的影响如图 9.20 中的 25℃时的平衡等温线所示。然而在现场运行中，当砷的 MCL 为 10 或 50μg/L 时，氧化铝吸附柱的容量比表 9.10 所示的批次平衡值要小得多。表中所示的 4 个吸附柱的吸附容量是单一吸附柱在 pH = 5.5 ~ 6.0 条件下运行至 As(V) 穿透（As（V）的穿透浓度为 10 或 50μg/L）得到的。前面讨论的竞争阴离子和非平衡质量传递局限性的影响（在“除氟”的那一部分）是交换柱吸附容量低的原因。另一个原因是颗粒或胶体物质（如：胶态二氧化硅和云母）可能堵塞了氧化铝的多孔结构。而云母所引起的堵塞问题已在 Hanford 研究中得到证实（Clifford and Lin，1986）。（注意，天然有机物和微生物也可能是堵塞氧化铝的物质，在 Hanford 的深层地下水中没有测量到这些物质）。根据 AlcanAA - 400G 氧化铝在 Albuquerque 的运行情况——运转周期只有 15600BV，As(V) 容量只有 0.41g/kg，很难解释 AlcanAA - 400G 氧化铝在英国的 Severn - Trent 研究中出现运转周期特别长（110500BV）和 As(V) 吸附容量特别高（2.64g/kg）的现象。由于原水中的 SO_4^{2-} 浓度很高且 EBCT 很短（3min），故英国水应该产生较短的运转周期和较低的容量。两种水中均不含有大量铁离子，而铁离子可能有助于砷的去除。两种水惟一明显不同的是英国水的硬度值比 Albuquerque 的高 6 倍，这表明在氧化铝吸附砷的过程中也可能吸附了 Ca^{2+} 或 Mg^{2+}。显然，为了更好预测水质对氧化铝除砷的影响，还需要作更多的研究。

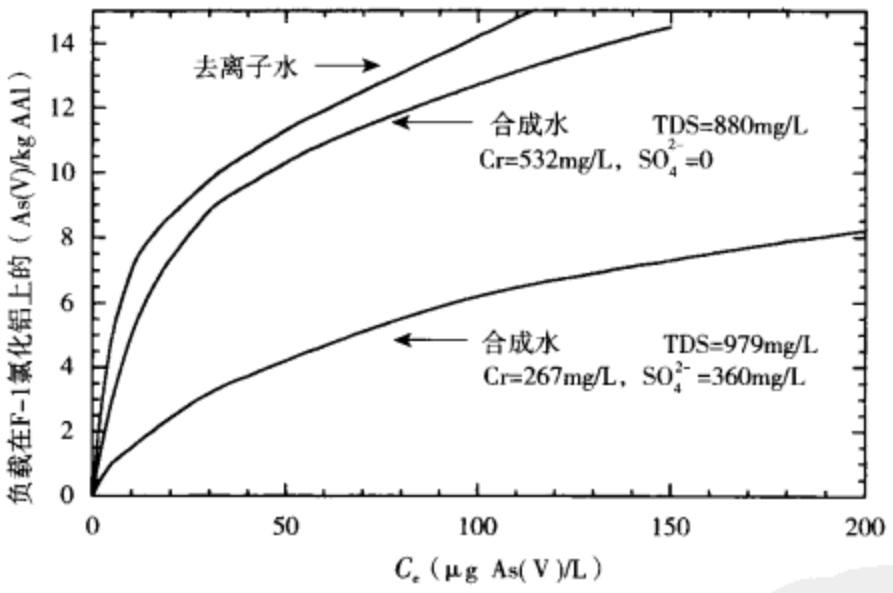


图 9.20　t = 25℃，pH = 5 时，活性氧化铝对用去离子水和高浓度 TDS 合成水配制的溶液中 As(V) 的平衡吸附

氧化铝的颗粒尺寸和空床接触时间对氧化铝除砷有重大的影响。Clifford 和 Lin（1991）以及 Simms 和 Azizian（1997）已经报道，氧化铝的细颗粒（28 × 48 目，0.6 ~ 3mm）比氧化铝的大颗粒（14 × 28 目，1.18 ~ 0.6mm）具有更高的砷吸附容量，更低的砷的泄漏量和更长的运行周期。在同一个研究中，当用 14 × 28 目的 Alcan AA - 400G 氧化铝在 pH = 7.5 条件下运行时，Simms 和 Azizian 发现在 EBCT = 3 ~ 12min（9000 ~ 14000BV）时，运行周期与 EBCT 成线性比例。然而为了减少吸附床的尺寸以及氧化铝的总量，他们选择在 3 ~ 6minEBCT 范围内运行。最近在 Albuquerqu 进行的对砷的研究中，当使用细 28 × 48 目的氧化铝且在 pH = 6 条件下运行时，也观察到类似的 EBCT 与运行周期的关系。EBCT = 5min 时，运转周期为 6400BV，而 EBCT = 10min 时，运行周期为 8800BV。

Jun　Bing

比较氧化铝在 pH = 5.5 ~ 6.0 时的 As(V) 的容量　　表 9.10

地下水	去离子水①	合成水②	Fallom, NV③	Hanford, CA④	Severn - Trent UK⑤	Albuquerque NM⑥
参考	Rosenblum 和 Clifford, 1984	Rosenblum 和 Clifford, 1984	Hathawa 和 Rubel, 1987	Clifford 和 Lin, 1986	Simms 和 Azizian, 1998	Clifford 和 Ghurye, 1998
氧化铝	F - 1	F - 1	F - 1	F - 1	Alcan AA - 400G	Alcan AA - 400G
进水 As (V) (μg/L)	NA	NA	110	98	23	22
EBCT (min)	7 天批次平均	7 天批次平均	5.0	5.0	3.0	5.0
TDS (mg /L)	<5	979	535	213	350	328
硬度，以 $CaCO_3$ 计 (mg/L)	0	0	5	10	331	53
SO_4^{2-} (mg/L)	0	360	96	5	117	70
MCL⑦	NA	NA	50	50	10	10
达到 MCL 时的 BV	NA	NA	14450	16000	110500	15600
容量⑧	11.3@50μg/L	4.2@50μg/L	1.50	1.66	2.64	0.41
gAs/kgAAl	7.0@10μg/L	1.5@10μg/L				

①~⑥前面两列代表为期 7 天的批次平均试验（C_e = 50μg/L 或 10μg/L），与（3）~（6）列的现场交换柱试验相比，批次平均试验可能产生最大的 As(V) 容量。去离子水和合成水中没有硬度。

⑦Fallon 和 Hanford 试验（1984 - 86）取 As 的 MCL 为 50μg/L，而 Severn - Trent 和 Albuquerque 试验（1998）假设 As 的 MCL 为 10μg/L。

⑧批次平均容量为 11.3@ mg/L 表示 C_e = 50μgAs/L 时，批次平均容量为 11.3gAs/kgAAl

NA = 不能应用

9.13.4　砷失效的氧化铝的再生

与被吸附的 F^- 相比，砷更难从氧化铝上去除。因此在碱再生阶段必须使用较高浓度的 NaOH (4%)，但在酸中和阶段可以使用一般浓度的酸（2% 的 H_2SO_4）。休斯顿大学在 San. Ysidro 和 Albuquerque 进行的现场研究中，在再生过程中，即使增加 NaOH 量，也只有 50% ~ 70% 的被吸附的砷可以从交换柱中洗脱出来，而且在每次后续运行中氧化铝的砷吸附容量都会减小 10% ~ 15%（Clifford and Lin，1986；Clifford and Lin，1991）。尽管在再生过程中失效的氧化铝上的砷不能被完全去除且再生后的氧化铝的砷的泄漏更大，但根据最近在新墨西哥州 Albuquerque 的现场研究（Clifford，Ghurge et al.，1998）和对英国的 Severn—Trent 供水管理局的研究（Simms and Azizian，1997）表明这种工艺是可行的。在英国进行的研究中，4 次再生后，进水 pH = 7.5 和 EBCT = 6min 时的交换柱对砷的吸附容量是初始运行容量的 80%。碱—酸再生后的连续 6 次运行的砷的穿透曲线如图 9.21 所示。

因为氧化铝的再生和含砷废物的处理有困难，工程师应该优先考虑不需要 pH 调节的 POU 或 POE 处理方法，参考表 9.9 以及 Simms 和 Azizian 的著作（1997），即使在现场再生的生产规模系统中采用的 pH 值为 7.5。POU 系统不需要预氧化或降低 pH 值，它是间歇运行，在耗竭前可以达到 1000BV 的产水量。耗竭介质可以不用再生直接丢弃。耗竭的介质也可以通过标准毒性过滤法（Toxicity Characteristic Leaching Procedure，TCLP）或萃取法（extraction procedure，EP）毒性测试而被认为是一种无害废物，尽管这还没有得到验证。原因是废液中砷的含量很低，且测试在 pH = 5 时进行，而 pH = 5 与氧化铝吸附砷的最佳 pH 值接近。而且，已经知道失效的再生剂处理所产生的含砷的污泥 $Al(OH)_3(s)$ 可以通过

Jun　Bing

EP 毒性测试，而这些污泥与含砷的活性氧化铝的化学性质很相似。

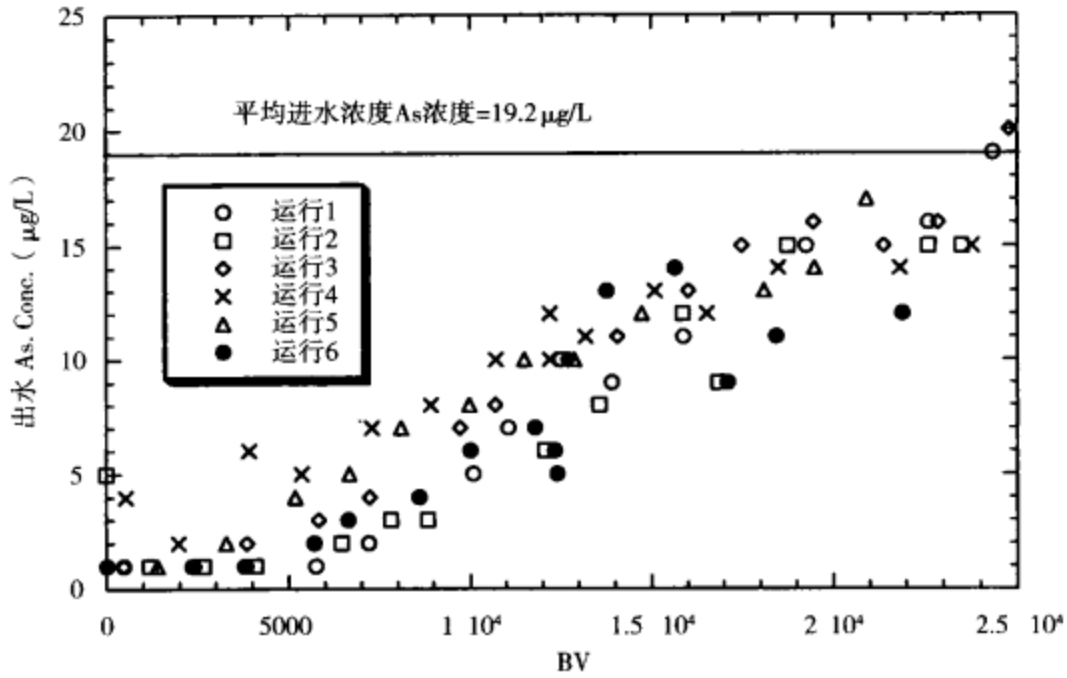


图 9.21　进水 pH = 7.5，NaOH 再生且用酸漂洗的六个中试规模的交换柱的砷穿透曲线

［摘自：英国的 Severn—Trent 中试研究数据（Simms and Azizin，1997）］

9.13.5　去除失效的氧化铝再生剂中的砷

在对失效的氧化铝进行再生和酸化时，需溶解足够的铝以形成 $Al(OH)_3(s)$ 沉淀，这是去除失效再生剂废水中的砷的一个可行步骤。当用 HCl 或 H_2SO_4 使 pH 值降低到约 6.5 时，As(Ⅴ) 与产生的 $Al(OH)_3(s)$ 一起沉淀下来。脱水以后，当沥出液中砷的允许含量是 5mg/L 时（是饮用水中砷的 MCL 的 100 倍），干燥的含砷污泥很容易通过 EP 毒性测试。Hathaway 和 Rube（1987）以及 Clifford 和 Lin（1991）用该方法来处理失效的氧化铝再生剂，产生的沥出液中砷的含量分别为 0.036mg/L 和0.6mg/L。由于后者的污泥中含有一些 As(Ⅲ)，导致滤出液中砷的浓度较高，因此，可以通过氧化（如用 Cl_2）确保污泥中存在的是 As(Ⅴ) 而不是 As(Ⅲ)，从而减小滤出液中砷的浓度。

9.14　离子交换去除砷

如果原水中含有低于 500mg/L 的 TDS 和低于 150mg/L 的 SO_4^{2-}，可以选择离子交换工艺去除砷（Clifford and Lin，1986；Clifford，Ghurye et al.，1997；Ghurye，Clifford et al.，1998；Clifford，Ghurye et al.，1999）。通过预氧化使 As(Ⅲ) 转变为 As(Ⅴ) 是必要的（Frand and Clifford，1986），但一般不需要调节原水的 pH 值。经氯消毒和过滤的原水以下向流通过 2.5～5ft 深的 Cl 型强碱性阴离子交换树脂，$Cl^- - HAsO_4^{2-}$ 离子交换反应（式（9.56））发生在中性 pH 值范围内。因为在高离子强度的溶液中二价离子（$HAsO_4^{2-}$）与一价离子（Cl^-）置换，而在高离子强度的溶液中由于电选择性一价离子更容易被树脂吸收，所以按式（9.57）进行的再生并不困难。再生使树脂恢复到 Cl^- 型，准备进行另一次耗竭循环。

$$2\overline{RCl} + HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons \overline{R_2HAsO_4} + 2Cl^- \tag{9.56}$$

$$\overline{R_2HAsO_4} + 2NaCl \rightleftharpoons 2\overline{RCl} + Na_2HAsO_4 \tag{9.57}$$

尽管氯－砷离子交换在概念上很简单，但将该工艺应用于饮用水处理时则必须解决几个问题。以下是几个重要的因素：（1）SBA 树脂选择；（2）多种污染物（如：SO_4^{2-} 和 NO_3^-）的影响；（3）砷的泄

Jun　Bing

漏量；（4）SO_4^{2-} 浓度的影响；（5）最佳 EBCT；（6）再生强度（NaCl 百分数）；（7）再生水平（lbsNaCl/ft^3 树脂）；（8）失效再生剂的重复使用；（9）失效再生剂的处理。作者及其同事已经完成了关于地下水除砷的三项主要的实验室研究和现场研究，解决了这些问题。现场研究的地点在 Hanford，California（Ghurye and Lin，1996），McFarland，California（Ghurye，Clifford 等，1998）和 Albuquerque，New Mexico（Clifford，Ghurye et al.，1999）。在 Handford 进行的最早的研究证明了在 SO_4^{2-} 浓度很低的水中进行砷的离子交换的可行性，但并没有报道砷的泄漏量小于 2μg/L，因为 2μg/L 是当时的检测极限。当预定砷的 MCL 为 0.002 ~ 0.005mg/L 时，最近在 McFarland 和 Albuquerque 的研究主要集中在较低的（<2μg/L）砷的泄漏量上（Pontius，1995）。该研究的另一个重点是再生剂优化，包括再生剂保存和回用。

9.14.1　As（V）离子交换穿透曲线

在 Hanford 的研究中，预氯化以后再进行离子交换被证明是一种有效去除 As（V）的方法。一组关于 pH 值，砷和 SO_4^{2-} 的典型的穿透曲线如图 9.22 所示。图中，市售 SBA 交换树脂（Dowex 11）在出水砷浓度达到 0.05mg/L 之前能有效处理 4200BV（EBCT = 5.6min 时，运行周期为 16.3d）的水。然而，即使 SO_4^{2-} 的浓度很低，但它仍然是选择性最强的阴离子，且它最终会使得砷从交换柱上解吸并导致砷的峰值为 0.136mg/L，是其进水浓度的 160%（如前所述，在峰值发生前，正常运行会在达到预定的产水量时就停止运行）。

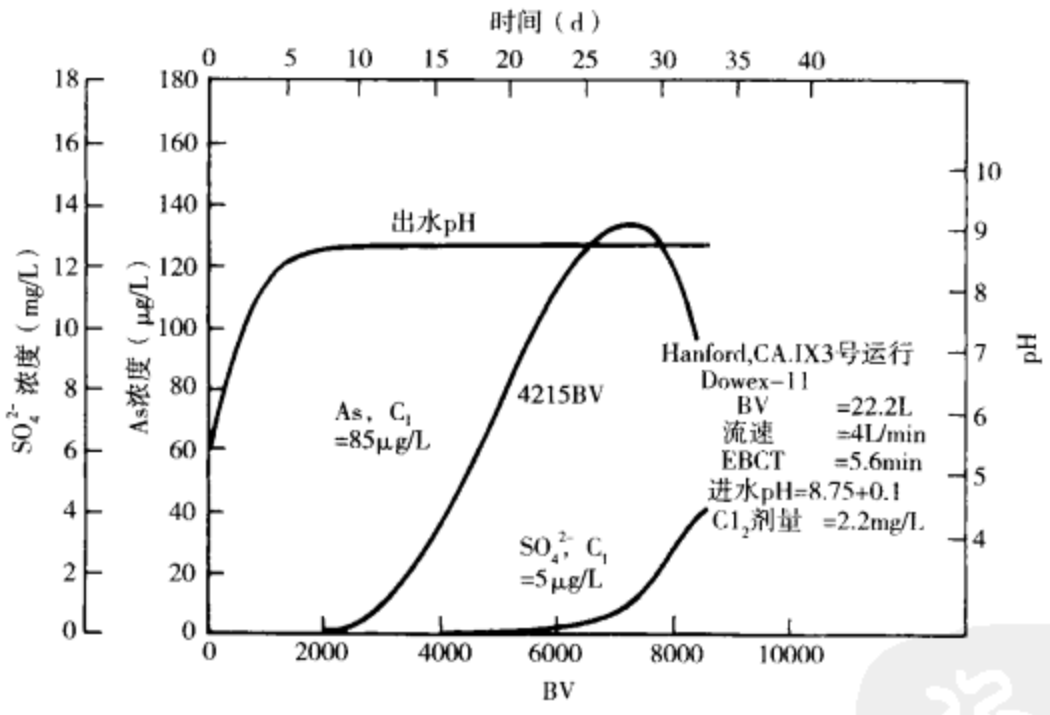


图 9.22　Cl 型阴离子交换柱在典型的离子交换耗竭运行中的砷、pH 和 SO_4^{2-} 的穿透曲线。C_1 = 进水浓度。

与 NO_3^- - Cl^- 离子交换相比，图 9.22 中砷穿透时并没有发生较大的 pH 值变化。出水 pH 值开始相对较低（pH = 5.6），然后逐渐上升，在 1300BV（5d）时达到进水 pH 值（pH = 8.7），而出水中的 As（V）浓度直到 3500BV 时才达到 0.02mg/L（根据 MCL 为 0.05mg/L 而定的潜在的运行终止点）。在这种条件或类似条件下，交换柱可以在预定的 3500BV 处停止运行，这比 As(V) 出水浓度达到其进水浓度 0.085mg/L（5200BV）的点要短得多。砷的 MCL 为 0.002 ~ 0.020mg/L 时，预定的运行周期可能要短得多，需要另外的中试研究加以验证。

Jun　Bing

9.14.2　工艺变量对离子交换去除 As（V）的影响

9.14.2.1　除砷树脂的选择

在加利福尼亚的 Hanford，对 5 种不同的市售 SBA 交换树脂（包括聚苯乙烯 -1）的除 As(V) 性能进行了测试（Clifford and Lin，1986）。当考虑交换容量后，树脂除 As(V) 能力的区别很小。Dower 11（一种改良的多孔性的聚苯乙烯 -1 型树脂）和 Ionac ASB -2（一种聚苯乙烯 -2 型树脂）在达到砷的穿透前的 BV 数似乎比其他树脂稍微大，所以它们被进一步深入研究。在 McFarland（Ghurye，Clifford et al.，1998）和 Albuquerque（Ghurye，Clifford et al.，1999）的后续现场研究中，经多次再生后运行周期仍保持稳定；而在最初的 Hanford 研究中，每次再生后运行周期都减小 3% ~5%。运行周期减小的原因还不确定，但可以认为是由在耗竭树脂中观察到的云母堵塞引起的。大多数但并非所有的黑色覆盖物都可以通过 NaCl 再生去除。假设在树脂床之前进行多层滤料过滤可以消除这种堵塞，把树脂床做为一种特殊的过滤器也是一个不错的主意。

9.14.2.2　砷和 NO_3^- 的同时去除

在 McFarland 进行了砷和 NO_3^- 同时去除的研究，McFarland 的氯化水含有 13μg/L 的砷，10mg/L 的 NO_3—N 和 40mg/L 的 SO_4^{2-}。该研究对三乙烷基（IRA 996）、磷酸三丁酯（Ionac SR -6）、NO_3^- 选择性优于 SO_4^{2-} 的（nitrate - over - sulfate - selective，NSS）SBA 树脂与 2 种传统的 SO_4^{2-} 选择性（CSC）树脂进行了比较。典型的耗竭循环的结果概括在图 9.23 中，图 9.23 列出了 4 种树脂的砷的穿透曲线。在砷达到穿透前的运行周期方面，传统 SBA 树脂显然比 NO_3^- 选择树脂好得多。4 种树脂都产生了明显的砷的峰值，因为对这 4 种树脂而言砷并不是选择性最强的离子。表 9.11 给出了关于图 9.23 所描述的运行的更多详细数据，它表明，因为 NO_3^- 是选择性最强的离子，所以它在 NO_3^- 选择树脂中没有峰值，而在传统的 SO_4^{2-} 选择性树脂中有峰值。

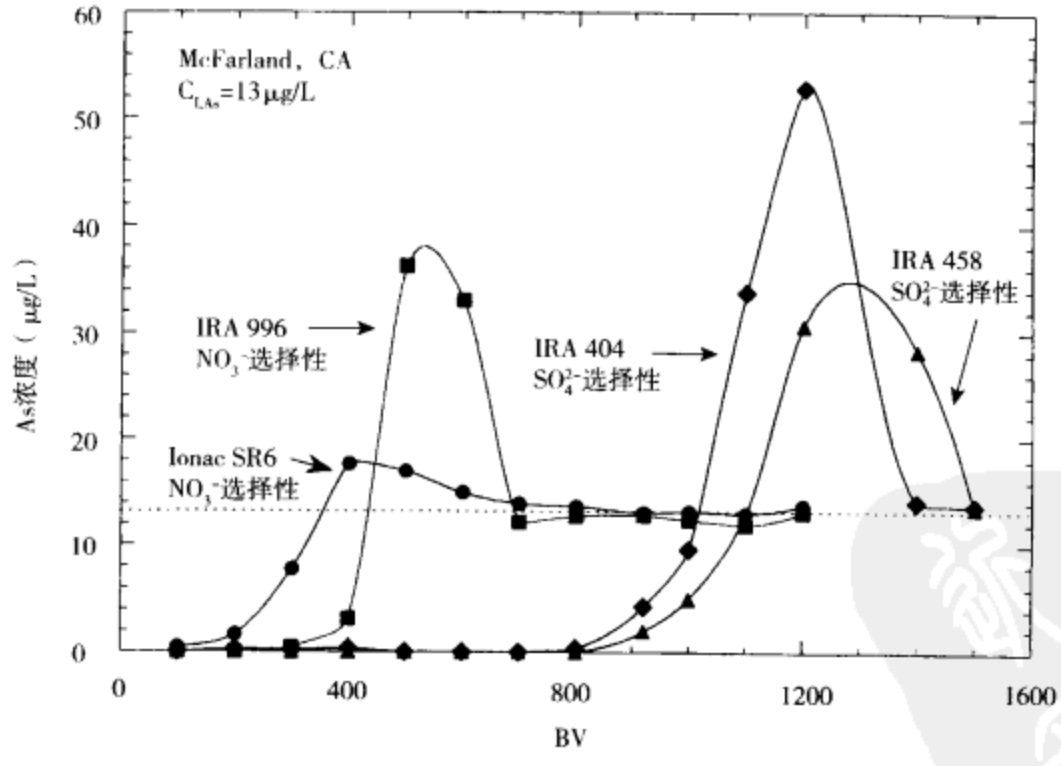


图 9.23　传统树脂和 NO_3^- 选择性树脂的 As（V）穿透曲线的比较

NO_3^- 选择性树脂和 SO_4^{2-} 选择性树脂同时除砷和 NO_3^- 时的性能　　**表 9.11**

参数	Ionac SR -6	IRA 996	IRA 404	IRA 458
选择对象	NO_3^-，NSS	NO_3^-，NSS	SO_4^{2-}，CSS	SO_4^{2-}，CSS
母体	STY - DVB	STY - DVB	STY - DVB	丙烯酸

Jun　Bing

续表

功能团	磷酸三丁酯	三乙（烷）基	三甲基色氨酸	三甲基色氨酸
砷穿透，BV①	200	300	800	900
NO_3^- 穿透，BV	680	750	560	610
砷的峰值因数②	1.4	3.7	2.7	4.0
NO_3^- 峰值因数②	1.0	0.9	2.5	2.2

①砷穿透时浓度为 2μg/L。

②峰值因数 = $\frac{\text{高峰浓度}}{\text{进水浓度}}$。

总之，砷是以二价 $HAsO_4^{2-}$ 的形式从水中去除，$HAsO_4^{2-}$ 对一价（NO_3^- -）选择性树脂的亲和力较差。因此当去除 NO_3^- 和砷时，应避免使用 NO_3^- 选择性树脂，且在 NO_3^- 穿透前应该停止运行以避免产生 NO_3^- 峰值和砷的峰值。因为在选择顺序中 $H_2AsO_4^{2-}$ 比二价 $HAsO_4^{2-}$ 更低，所以降低 PH 以形成一价 $H_2AsO_4^{2-}$ 的作用很小。

9.14.2.3　砷的浓度对运行周期的影响

因为砷是一种微量离子，且不是选择性最强的离子，根据多元色谱理论（Helfferich and Klein，1970），砷的浓度对砷的穿透并没有重大影响。尽管如此，高浓度会产生高泄漏和短运行周期。为了检验这些预测，在 Hanford 的运行中，在进水中掺料使 As(V) 的浓度增大 14 倍，从 0.085mg/L 增加到 1.2mg/L（Clifford and Lin，1986）。试验数据与理论预测基本吻合，达到砷穿透时的运行周期只减少 46%，这与浓度增加 14 倍不成线性比例关系。运行周期缩短主要是由进水中砷的浓度扩大 14 倍时砷的大量泄漏造成的。

9.14.2.4　耗竭中的砷的穿透

1995～1996 年在 McFarland，Hanford 和 Albuquerque 进行的离子交换现场试验证明，当处理含砷 10～50μg/L，SO_4^{2-} 浓度高达 220mg/L 地下水时，离子交换很容易满足砷的 MCL 为 0.002mg/L 的要求。三种 SBA 树脂：ASB－2（聚苯乙烯－2），IRA 458（聚丙烯酸－1 和 IRA 404（聚苯乙烯－1）在 EBCT 为 1.5～3min 时，砷的平均泄漏量为 0.2～0.8μg/L。EBCT = 3min 的运行与 EBCT = 1.5min 的运行产生的砷的泄漏量基本相同。在所有情况下，均采用 1M（6%）的 HCl 在 20lbsNaCl/ft^3 的再生水平条件下进行顺流再生。后续试验表明再生水平为 5lbsNaCl/ft^3 时会产生相同的泄漏值。

SBA 树脂柱中砷的泄漏量在有颗粒状 Fe(Ⅲ) 存在时急剧增加，Fe(Ⅲ) 能强烈吸附 As(V) 且不能被树脂很好地过滤。这种情况是在 McFarland 进行的对被 Fe(Ⅲ) 严重污染的水的测试中发现的。因为 Fe^{3+} 的污染，在离子交换柱出水中会有严重的砷的泄漏（高达 6μg/L）。在离子交换柱前进行多层滤料预过滤可以解决这个问题。预过滤可以去除 SBA 柱的含砷进水中的颗粒铁，使砷的泄漏恢复到正常情况。

9.14.2.5　SO_4^{2-} 对砷的运行周期的影响

和除 NO_3^- 的过程中所观察到的一样，增加 SO_4^{2-} 浓度导致离子交换的运行周期变短，这是因为采用推荐的传统 SO_4^{2-} 选择性（CSS）树脂时 SO_4^{2-} 比 NO_3^- 和砷的选择性强。表 9.12 比较了用 ASB－2 树脂处理不同 TDS 和 SO_4^{2-} 浓度的水时的运行周期。即使进水中 SO_4^{2-} 浓度为 100mg/L，在掺料 McFarland 水中观察到的运行周期为 480BV。SO_4^{2-} 浓度为 220mg/L 时，250BV 的运行周期对经济型生产性运行而言可能太短了。这就是为什么选择离子交换除砷的标准之一是要求 SO_4^{2-} 浓度小于 150mg/L。

Jun　Bing

受进水 SO_4^{2-} 浓度[①]影响的砷的运行周期　　表 9.12

试验地点	As（μg/L）	TDS（mg/L）	SO_4^{2-}（mg/L）	运行周期（BV）[②]
Hanford，CA	50	213	5	1500
McFarland，未掺料的	13	170	40	1030[③]
Albuquerque	26	328	82	640
McFarland，掺加 SO_4^{2-} 的	13	259	100	490
McFarland，掺加 SO_4^{2-} 的	13	436	220	250

①当再生水平为 20lbsNaCl/ft^3 时，ASB 树脂—2 的运行周期。当再生水平为 10lbsNaCl/ft^3 时，运行周期减少约 25%。

②出水砷浓度为 2μg/L 时终止运行。

③与在 McFarland 进行的 IRA 404 的运行情况相比较得到的推导值。

9.14.3　砷失效树脂的再生

在最初的（1984）Hanford 研究中，通过下向流（顺流）再生后，砷基本上完全被回收。3BV 的 1.0N NaCl（11lb/ft^3 NaCl 树脂）就是足够将所有被吸附的 As 洗脱出来，这甚至比弱选择性离子 HCO_3^- 的洗脱还容易，HCO_3^- 是一种选择性很弱的离子。砷很容易被洗脱的原因之一是：砷是二价离子（$HAsSO_4^{2-}$），因此在再生剂溶液离子强度很高时（>1M）易于发生选择性逆转。在 TDS 和 SO_4^{2-} 浓度很低的水中，离子交换除砷的再生比氧化铝除砷容易，这也是有利于离子交换的重要方面。

为了证实 Glendale、Arizona（Clifford，Lin et al.，1987）研究中的类似发现，1984 年的 Hanford 试验（Clifford and Lin，1986）表明稀再生剂（0.25～0.5N）比浓再生剂能更有效地洗脱砷。稀再生剂的高效性在 Albuquerque 现场研究中（Clifford，Lin，1999）得到进一步证实，在该研究中，在用相同的耗竭树脂试样进行下向流再生时，0.5N 的 NaCl 比 1.0N 和 2.0N 的再生剂的效果好。然而在对数据进行分析时，却发现再生剂流速是以前没有考虑到的一个重要因素。在慢表面流速（体积流量/截面面积<2cm/min）和高再生剂浓度时，出现再生剂通道，这使得砷的回收效果很差。经验估算值如下：对于 ASB－2 型及类似树脂（16×50 美国目），再生剂表面线性速度（SLV）应大于 2cm/min。当 SLVs>2cm/min 时，再生水平为 1～2eqCl^-/eq 树脂（5～10lbsNaCl/ft^3）时，0.5N 的再生剂和 1.0N 的再生剂的再生效果并没有多大区别。

在 Albuquerque 对再生后的树脂混合进行了试验，发现不经过树脂混合时的耗竭过程中砷的泄漏量为 0.85μg/L，而树脂混合可以成功地将砷的泄漏量降低到 0.19μg/L。在这些试验中，在下次耗竭前，将树脂从再生柱中取出来，进行物理混合后再返回交换柱。在实际运行中，通过向含有树脂和水的交换柱中通入上向流气体（空气或氮气）（Liu 和 Clifford，1996）或像 Lauch 和 Guter（1986 年）报道的那样通过反冲洗的非均匀水流就可以在除 NO_3^- 过程中完成树脂混合。

9.14.3.1　下向流再生和上向流再生

传统观念认为在循环离子交换运行过程中，逆流上向流再生比下向流更能减小污染物泄漏。通常这是正确的，在最小泄漏是关键因素的脱盐装置运行中尤为正确。然而，在砷离子交换中，没有必要使用逆流（上向流）再生来使泄漏达到最小值。当在 Albuquerque 现场研究中对上向流再生与下向流再生进行比较时发现（Clifford，Ghurye et al.，1999），传统的下向流再生比上向流再生效果好（即在后续的耗竭中砷的泄漏较低）。这是因为在耗竭中，树脂上的大部分砷集中在靠近交换柱出口的一个较窄的区域内。试验结果表明，最好选用最短路径（即顺流再生）来洗脱砷，而不是使砷反向流经整个树脂床，那样在逆流再生过程中仍有较多的砷残留在树脂中。

9.14.3.2　失效再生剂的回用

在 Albuquerque 进行的对砷的研究的重要发现是：失效再生剂不需要经过除砷处理就可以被重复使用。如图 9.24 所示的一系列的耗竭—再生循环中，使用循环的再生剂使 ASB－2 交换柱耗竭和再生 18

Jun　Bing

次，这种循环的再生剂在每次循环中都要补充 NaCl 使 Cl^- 浓度维持在 1N。即使重复使用的再生剂中砷的浓度高达 19000μg/L，SO_4^{2-} 达到 151g/L（3.1N）以及 HCO_3^- 达到 24.4g/L（0.29N），耗竭过程中砷的泄漏仍低于 0.4μg/L，运行周期保持在 400～450BV 的范围内。在 18 次循环使用后，曾试图不经过补充 Cl^- 而继续重复使用再生剂，希望再生剂中高浓度的 HCO_3^- 足够洗脱砷，但这种尝试失败了。因为在不添加 Cl^- 的情况下，只经过 4 次运行后砷的泄漏值就上升到 10μg/L。当在该重复使用的再生剂中继续添加 Cl^- 时，砷的泄漏又降低到 0.4μg/L，但运行周期稍有缩短（380～400BV）。Albuquerque 现场研究的结果表明，失效的再生剂可以重复使用至少 20 次，有可能更多。最终，失效的再生剂被废弃，但在排放前应对其进行除砷处理。这可以通过 Fe(Ⅲ) 或 Al(Ⅲ) 的沉降来完成，这在后面会讨论。

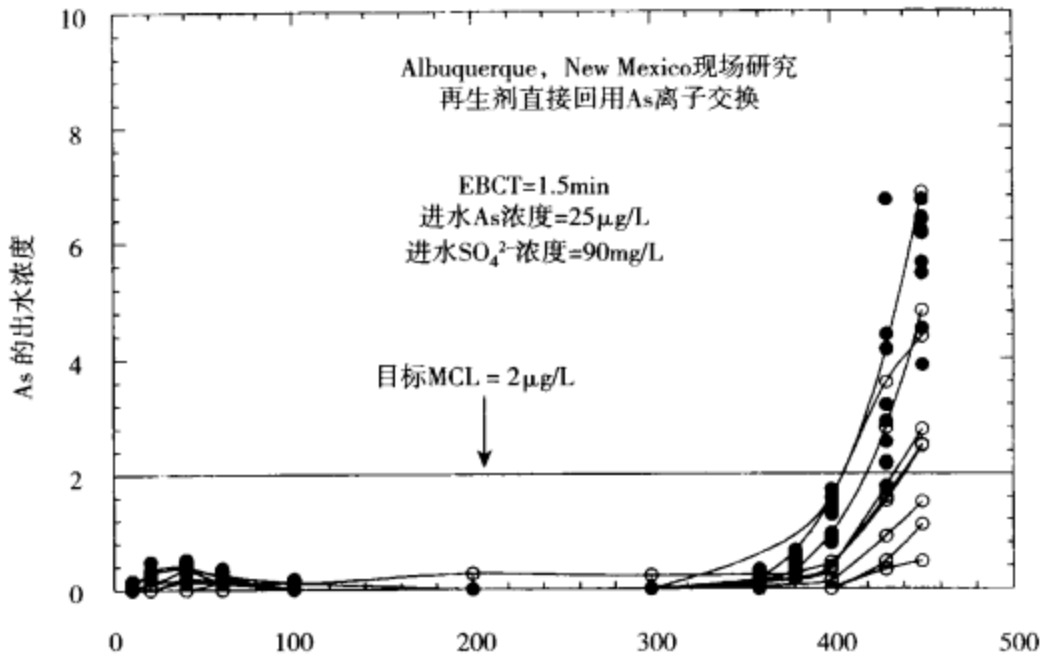


图 9.24　重复使用同一再生剂（Cl^- 浓度保持在 1M）的 18 次耗竭—再生循环中的砷穿透曲线

9.14.4　失效的离子交换再生剂的处理

用 Fe（Ⅲ）盐或 Al 盐（如 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$）或石灰（$Ca(OH)_2$）可以使 As（V）从废盐液中沉淀出来。其化学计量反应式如下：

$$3Na_2HAsO_4 + 3H_2O + 2FeCl_3 \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s) + Fe(H_2AsO_4)_3(s) + 6NaCl \quad (9.58)$$

$$2Na_2HAsO_4 + NaHCO_3 + 4Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaCO_3(s) + Ca_3(AsO_4)_2(s) + 3H_2O + 5NaOH \quad (9.59)$$

反应式（9.58）中可以用 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 代替 $FeCl_3$，生成 $Al(H_2AsO_4)_3(s)$。

在实际应用中，Fe 或 Al 的用量比其化学计量要大。在加利福尼亚的 Hanford 对 1.0N NaCl 再生所产生的 pH = 9.9 的废水进行了除砷处理。对含有 90mg/L As(V) 和 50000mg/LTDS 的废水而言，使 As(V) 的浓度从 90mg/L 降低到 5mg/L 以下所需要的 Fe 盐量（调整后的 pH 值为 8.5）或 Al 盐量（调整后的 pH 值为 6.5）是其化学计量的 12 倍。要使 As(V) 的浓度降低至 1.5mg/L 以下，所需要的 Fe 盐或 Al 盐量是其化学计量的 20 倍。铁的絮体比铝的絮体重，且沉降效果好。当根据 EP 毒性测试来确定风干污泥中滤出的 As（V）量而 EP 的 MCL 为 5mg As/L 时，两种污泥都通过测试，滤出液中 As(V) 的浓度为 1.5mg/L（Cliford and Lin，1986）。

在 Albuquerque 现场研究中，也做了类似的用 Fe(Ⅲ) 盐进行使砷沉降的试验（Clifford，Ghurye et al.，1999）。然而，在这些试验中，失效的再生剂最初只含有 3.5mg/L 的砷。砷的去除主要由 pH 值决定，当使用的 Fe/As 分子比为 20/1 时，在初始 pH 值分别为 6.4 和 5.5 时，观察到砷的去除率分别为 98.7% 和 99.5%。最后，需对沉淀的含砷污泥进行 TCLP 测试，以确定采用土地处置是否合适。如果砷

Jun　Bing

的 MCL 被降低，那么现在是饮用水中砷的 MCL 的 100 倍的 TCLP 沥滤出液的砷的浓度也将被降低。

9.15　树脂和氧化铝去除硒

饮用水供应系统中的硒污染物浓度高于目前的 MCL——0.05mg/L 是很少见的。例如，根据 AWWA 在 1982 年对饮用水水源进行全国范围的调查以及联合国环境保护局补充的数据发现只有 44 个给水系统的水源硒含量超过 0.03mg/L，且这 44 个都是地下水供水水源。

地下水中含有硒通常是自然结果，不是人为或污染的原因。在 pH 值为 7.0 ~ 9.5 的典型地下水中，只发现以阴离子形式存在的四价硒酸（Se(Ⅳ)）和六价硒酸（Se(Ⅵ)），这两种酸的离解公式和离解常数已列在式（9.60）~（9.63）中。

Se(Ⅳ)，四价硒酸的离解平衡式为

$$H_2SeO_3 = H^+ + HSeO_3^- \quad pK_1 = 2.55 \tag{9.60}$$

$$HSeO_3^- = H^+ + SeO_3^{2-} \quad pK_2 = 8.15 \tag{9.61}$$

Se(Ⅵ)，六价硒酸的离解平衡式为

$$H_2SeO_4 = H^+ + HSeO_4^- \quad pK_1 = -3.0 \tag{9.62}$$

$$HSeO_4^- = H^+ + SeO_4^{2-} \quad pK_2 = 1.66 \tag{9.63}$$

在氧化条件下，Se(Ⅵ) 占优势，主要存在形式为与 SO_4^{2-} 化学性质相似的一种二价阴离子——SeO_4^{2-}。在还原条件下，Se(Ⅳ) 占优势，当 pH 值低于 8.15 时，一价的 $HSeO_3^-$ 是主要形式，pH 值高于 8.15 时，二价的 SeO_3^{2-} 是主要形式。

根据硒的存在形式，不是选择离子交换就是选择活性氧化铝吸附进行处理。亚硒酸盐（Se(Ⅳ)）最容易被氧化铝去除，而对于硒酸盐（Se(Ⅵ)）则选择 SBA 交换。选择的依据是阴离子对氧化铝（式（9.27））和阴离子树脂（式（9.3））的相对亲合力值。

9.15.1　将亚硒酸盐氧化成硒酸盐

阴离子树脂对 Se(Ⅵ) 的选择性很强，所以在处理前将 Se(Ⅳ) 氧化成 Se(Ⅵ) 是最好的方法。尽管 Se(Ⅳ) 被认为比 As(Ⅲ) 还难氧化，但实验室研究已经证实，用游离态的氯可以很容易地完成这种氧化。在含有 SO_4^{2-}、Cl^-、HCO_3^- 且 pH 值约为 8.3 的合成水中，Se(Ⅳ) 和游离氯发生的反应是一级反应（Boegel and Clifford，1986）。

Se(Ⅳ) 氧化速度在 pH 值为 6.5 ~ 8.0 时最佳。在这个 pH 值范围内，在游离氯为 2mg/L 时，5min 之内就有 60% 的 Se(Ⅳ) 转化为 Se(Ⅵ)。而在 pH 值为 9.0 时，游离氯为 2mg/L 时，5min 之内只有 15% 的 Se(Ⅳ) 转化为 Se(Ⅵ)。在这些研究中，纯氧是无效的（1h 内没有发生氧化），而 H_2O_2 和 $KMnO_4$ 的氧化效果也不及游离态氯。在 Se(Ⅳ) 氧化试验中不存在 TOC，因为 TOC 可以和游离态的氯反应从而降低 Se(Ⅳ) 氧化速度。

9.15.2　离子交换去除 Se(Ⅵ)

目前为止，只进行了合成水的实验室研究来验证用 Cl 型 SBA 树脂去除 Se(Ⅵ) 的可能性。即使在高 TDS 浓度（700mg/L）、高 SO_4^{2-} 浓度（192mg/L）以及原水中含有 0.1mg/L Se(Ⅵ) 的条件下，出水 Se(Ⅵ) 浓度达到 0.03mg/L 时的运行周期为 275BV（Boegel and Clifford，1986）。如我们所料，Se(Ⅵ) 比 SO_4^{2-} 后洗脱出来，且不容易发生色谱峰值（然而。如果含有 Se(Ⅳ)，是会出现 Se(Ⅳ) 色谱峰值的）。在研究中没有进行树脂的再生试验，因为 SeO_4^{2-} 是和 SO_4^{2-}、AsO_4^{2-} 和 CrO_4^{2-} 一样容易发生选择性逆转的二价离子，所有能被强烈吸附的二价阴离子在用 NaCl 再生时都能很容易地洗脱出来。

Jun　Bing

9.15.3　活性氧化铝去除 Se（Ⅳ）

Trussel 等（1980）证明，在 5～6 的最佳 pH 值范围内，氧化铝吸附去除 Se(Ⅳ)（即 $HSeO_3^-$）很有效。同时也发现，氧化铝去除 Se(Ⅵ) 的性能较差，因为 SO_4^{2-} 对其有较强的竞争性。Yuan 等（1983）也报道，在 3～8 的最佳 pH 值范围内，氧化铝易于去除 $HSeO_3^-$。因为氧化铝对 $HSeO_3^-$ 的吸附与对 F^- 的吸附几乎是一样强烈。同时也可采用 F^- 再生的典型碱—酸顺序来完成失效的氧化铝的再生。这些实验室研究证明，活性氧化铝工艺除硒的可行性与费用由硒的氧化状态决定。若 Se(Ⅳ) 是硒在水中的惟一存在形态，活性氧化铝吸附工艺是一种很好的工艺，但随着 Se(Ⅵ) 的增加，该工艺去除 Se 优越的性就减弱了。必须注意：在石油化工废水中，$SeCN^-$ 相对于 Se(Ⅳ) 和 Se(Ⅵ) 大量存在，$SeCN^-$ 是一种选择性很强的阴离子，很容易通过强碱性阴离子交换去除，但很难从失效的树脂中去除。

在含有 Se(Ⅳ) 和 Se(Ⅵ) 的水中，Cl_2 氧化后再进行离子交换比微生物还原（或一些还没有确定的化学方法）后进行活性氧化铝吸附更具可行性。如果要对出厂水进行 Cl_2 消毒，这种可行性就更明显了。

9.16　离子交换去除铬

天然水中，铬的两种常见的氧化态为 Cr(Ⅲ) 和 Cr(Ⅵ)。在 pH 值较低时，三价铬以水合阳离子形式出现，但在 7～9 的 pH 范围内，它容易水解形成不溶的 $Cr(OH)_3(s)$ 以及可溶的阳离子和中性的氢氧化物，如：$Cr_3(OH)_4^+$、$Cr(OH)_2^+$ 和 $Cr(OH)_3$（Base and Mesmer，1976）。因为 Cr(Ⅲ) 在典型的地下水条件中不易溶于水，所以 Cr(Ⅲ) 不是大量存在的地下水污染物。而六价铬（不论天然来源还是人工来源）可以在地下水中找到（Robertson，1975）。现行（1999）的饮用水中总铬的 MCL 是 0.1mg/L（USEPA，1992）。在 pH = 7～9 时，铬酸根（CrO_4^{2-}）——铬酸（H_2CrO_4；$pK_2 = 0.08$，$pK_2 = 6.5$）的二价阴离子——是 Cr(Ⅵ) 的主要形式。理论上，用合成树脂进行阴离子交换去除铬酸根是一种理想的工艺，因为，除碳酸铀酰和高氯酸根外，铬酸根离子是常见阴离子中选择性最强的（表 9.3）。实践中，正如作者以前在 Scottsdale，Arizona 进行的用 Cl 型 SBA 树脂交换去除井水中的铬酸根的未公开的研究所证实的，在实践中，离子交换的工作情况很好。用于现场研究的 Scottsdale 井水中含有 0.042mg/L Cr(Ⅵ)，以 CrO_4^{2-} 的形式存在。其他以 mg/L 为单位存在的污染物有 HCO_3^-（244），Cl^-（24），SO_4^{2-}（9），Mg^{2+}（28），Ca^{2+}（19）和 Na^+（38），pH 值为 7.6，挥发的 TDS 为 276mg/L，以 SiO_2 形式存在的硅为 32mg/L。

9.16.1　树脂母体对去除铬酸根的影响

尽管所有的阴离子交换树脂对铬酸根的选择性很强，但树脂母体对铬酸根穿透的运行周期有很大影响。铬酸根对阴离子树脂的极强的亲合力以及树脂母体的孔隙率对运行周期的影响见表 9.13。用大孔聚苯乙烯树脂可以得到最长的运行周期（32000BV 和 98d）。就对铬酸根的亲合力而言，大孔树脂比凝胶树脂和改良的大孔树脂要好，憎水聚苯乙烯树脂比亲水聚苯烯酸树脂好。

树脂母体和孔隙率对铬酸根的运行周期（穿透[①]时）的影响　　**表 9.13**

树脂	母体/孔隙率[②]	容量（meq/mL）	达到 0.010mg/LCr（Ⅵ）时的运行周期	
			BV	d
IRA900	聚苯乙烯，DVB/MW	1.1	32000	98
Dowex11	聚苯乙烯，DVB/iso	1.2	20700	68
IRA958	聚乙烯酸，DVB/MW	0.8	14600	44

①数据来自 Scottsdale 中试研究。进水 pH = 7.6，SO_4^{2-} = 9mg/L，TDS = 276，Cr（Ⅵ）= 0.042mg/L。

②DVB = 二乙烯基苯，MR = 大孔型的，iso = 除有机物的等孔的或特殊孔隙的凝胶型树脂。

Jun　Bing

在离子交换工艺中，考虑到再生能力，没有必要选择对污染物亲合力最高的树脂。事实上，具有最高亲合力和最长初始运行周期的树脂通常是最难再生的。在 Scottsdale 研究中发现，大孔聚苯乙烯树脂（IRA900）对铬酸根的吸附就出现了这种情况。

9.16.2　铬酸根失效树脂的再生性能

在 Scottsdale，对典型的冷却水处理中去除铬酸根的工艺，是用不同浓度的盐（NaCl）以及盐和碱（NaOH）的混合物洗脱树脂上的铬酸根。在最初的试验中发现，不需要使用 NaOH 就足以达到较好的再生，因此大多数再生只用 NaCl。铬酸根从树脂上洗脱出来出人意料地容易，见表 9.14。表 9.14 对 1N 的 NaCl 再生三种树脂进行了比较，对铬酸根亲合力最强的大孔聚苯乙烯树脂比聚苯乙烯凝胶树脂（Dowex 11）和大孔聚苯烯酸树脂（IRA 958）更难再生。

除铬酸根[①]的树脂的再生　　表 9.14

树脂	再生剂（1）	$\frac{eqCl^-}{eq\ 树脂}$	$\frac{lbsNaCl}{ft^3\ 树脂}$	Cr（Ⅵ）的回收率
Dowex11	3.7BV，1N 的 NaCl	3.08	11.3	89
IRA958	2.6BV，1N 的 NaCl	3.25	11.9	87
IRA900	4.0BV，1N 的 NaCl	3.40	14.6	67

①数据来自 Scottsdale 中试研究。

尽管铬酸根对树脂的亲合力极强，对每个当量的树脂进行“完全”顺流（下向流）再生只需要 3～4 个当量的 Cl^-（11～15lbNaCl/ft^3 树脂）。对所有采用 1N NaCl 的再生，铬酸根的最大回收率是 67%～89%。回收率总小于 100% 是由于在树脂床顶部 1/5 处可以观察到呈绿色的 $Cr(OH)_3$ 的沉淀——Cr（Ⅵ）被还原成 Cr（Ⅲ）。$Cr(OH)_3$ 在反冲洗和再生中不能完全被去除。在 Scottsdale，这种 Cr（Ⅲ）沉淀的严重性还没有被深入研究。由于运行周期较长，只进行一次重复运行（用 Dowex 11）。再生以后，用 Dowex 11 进行的第二次运行周期是 20700BV（即比初始的 19700BV 稍长）。因此，没有观察到由于树脂被 $Cr(OH)_3$ 堵塞而引起的运行周期的大幅度减少。在铬酸根穿透时，只有 3% 的树脂交换点是铬酸根形式的，这不足为奇。

9.16.3　铬酸根浓度的影响

为了估计铬酸根浓度对运行周期的影响，通过加料使 Scottsdale 水中的 CrO_4^{2-} 浓度从 0.042mg/L 增加到 0.195mg/L。如平衡多元光谱理论（EMCT）所预言的那样，运行周期并不是成比例减少的（Helfferich and Klein，1970）。用 IRA900 树脂和含有 0.042mg/L Cr 的原水，初始运行周期是 32000BV，当铬酸根浓度增加 360% 到 0.195mg/L 时，运行周期只减小 32%。实际上，对微量离子（如铬酸根）而言，EMCT 预测的浓度对穿透的影响要比实际小得多。但因为质量传递局限性以及平衡没有完成，当原水中的铬酸根浓度增加时，就会发生比较高的铬酸根泄漏。

9.16.4　去除失效再生剂上的铬酸根

用还原剂（如：硫酸亚铁或酸性亚硫酸钠）可以将失效的再生盐溶液中的铬酸根还原成 Cr（Ⅲ），并以 $Cr(OH)_3$ 形式沉淀下来。这种失效再生剂处理工艺已经得到了实验室规模的广泛研究（Siegel and Clifford，1988）。Cr（Ⅵ）的还原沉淀反应为：

$$HCrO_4^- + 3Fe^{2+} + 7H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + 3Fe^{3+} 4H_2O \qquad (9.64)$$

Jun　Bing

$$2HCrO_4^- + 3H_2SO_3 + 2H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 5H_2O \quad (9.65)$$

当用酸性的亚硫酸钠做还原剂时，必须将 pH 值降低到 1.5 以下才能达到适当的反应速度。整个过程包括：添加 1.3 倍化学计量的亚硫酸盐，降低 pH 值，30～60min 的反应时间，pH 上升到 8.3 使形成 $Cr(OH)_3(s)$ 并以污泥形式沉淀下来。

用 Fe^{2+} 对Cr(Ⅵ)进行还原和沉淀时，最佳 pH 值范围是 5～7。超过这个范围时，在静置后的上清液中可以发现大量溶解的铬。用 Fe^{2+} 还原包括：添加 $FeSO_4$，随后当 pH 值控制在 5～7 范围内时进行慢速混合，然后沉淀。

对两种还原工艺而言，失效再生剂的高盐度可以促进絮体的形成速度并增加絮体的尺寸。运行合理时，在 Cr(Ⅵ) 还原并产生 $Cr(OH)_3$ 沉淀后，过滤后的再生剂中总铬的浓度小于 0.10mg/L。为了确定除铬后的再生剂的重复使用的可行性，还需要做另外的研究。对 0.1 - 和 0.4×10^6 gal/d的除铬装置，将亚硫酸钠还原和硫酸亚铁还原的成本估算做了比较。当考虑到处理药剂和污泥土地处置时，硫酸亚铁还原的费用比亚硫酸钠还原要少得多。尽管硫酸亚铁还原除产生不可避免的 $Cr(OH)_3(s)$ 之外，由 $Fe(OH)_3(s)$产生的污泥体积是亚硫酸钠还原产生的污泥体积的 5 倍。

9.16.5　有关铬酸根去除工艺的建议

根据 Scottsdale 研究的结果，推荐采用的地下水除铬酸根的离子交换工艺包括：用聚苯乙烯凝胶型树脂或等孔树脂进行 Cl 型强碱阴离子交换。当铬酸根在 0.01mg/L 穿透时，在用 4BV、1N 的 NaCl (15lbNaCl/ft^3 树脂) 进行顺流再生前，必须对失效的树脂进行反冲洗，然后再进行适当的慢速漂洗和快速漂洗。应当用硫酸亚铁将氢氧化铬 ($Cr(OH)_3(s)$) 从废盐液中沉淀出来。应当考虑重复使用处理过的再生剂。还需做深入的研究以验证重复使用未经去除铬酸根处理的失效再生剂的可行性。电位对直接重复使用再生剂是有利的，因为铬酸根是二价离子，在电子选择性逆转的性质方面与二价的 As(Ⅴ) 相似。即使 As(Ⅴ) 在循环再生剂中逐渐累积时，它也不会严重影响再生剂的重复使用（Clifford，Ghurye et al.，1999）。

9.17　树脂去除色度和有机物

自然产生的 DOC 主要由腐殖酸和富里酸组成，40 多年来它们一直被认为是脱盐工艺中采用的阴离子交换剂的常见堵塞物（McGarvey and Reents，1954；Frisch and Kunin，1957；Wilson，1959）。有机物堵塞的症状是出水水质变坏，树脂黑化，再生剂变成褐色，交换容量降低以及再生频率增加。这个问题是在用 NaCl 和 NaOH 的混合物并延长对堵塞的 SBA 树脂进行再生时偶尔发现的，这种再生方法可以置换出大部分的堵塞物，得到合适的运行周期和树脂使用寿命（Wilson，1959）。尽管 DOC 堵塞在 SBA 树脂处理地表水中很早以来就是一个问题，但是发现用树脂，尤其是大孔 Cl 型阴离子交换剂，能去除地表水和地下水中 DOC。关于离子交换工艺去除铬酸根的公开研究还很少，而要使这个工艺最优化，还有很多研究要做。然而，目前为止的少量研究报告表明，用离子交换来控制饮用水中的 DOC 和消毒副产物（DBP）是一种可行的工艺。

9.17.1　离子交换去除 DOC 的历史

1962～1964 年间在 Masschusetts 进行了为期两年的对 Merrimack 河水的除色研究，该中试研究（Coogan，1968）取得巨大的成功，这是关于树脂交换去除饮用水中 DOC 的最早报道之一。对用 NaOH 再生的离子交换树脂，即以 A－7－a 为亲水母体的粒状弱碱性苯甲醛阴离子树脂进行了大量测试。尽管在低 pH 条件下 A－7 是一种吸附的阴离子交换剂，但它在进水 pH（6.4～6.9）中实际上没有离子交换

Jun　Bing

容量。因此，色度的去除是靠阴离子—阳离子成对吸附而不是用离子交换。研究的主要发现如下：

（1）原水的 APHA（美国公共卫生协会）色度值为 50 ~ 100，要求在树脂床前用硅藻土预过滤去除约 10% 的较大的色度颗粒。

（2）EBCT 的选择范围为 3.75 ~ 7.5min，EBCT = 7.5min 时，运行周期为 2000 ~ 2500BV。

（3）一般来说，运行的始端能够去除 80 ~ 100% 的色度，而运行的末端，色度的去除率减少到50% ~75%。

（4）在超过 200 次的耗竭—再生循环中，再生水平为 4lbs/ft^3 的 NaOH 就足够对树脂进行再生。在循环过程中树脂对 DOC 的容量保持相对稳定。

（5）硅藻土过滤能去除约为 25% 的铁，通过树脂床能去除 95% 的铁，因此建议采用与被吸附的色度颗粒络合的方式来去除溶解性铁。

这项研究以及 Abrams 报道的其他研究（1982）引导其他研究人员尝试用 A - 7 和类似的弱碱性树脂吸附而不是用离子交换去除 DOC。后来发现用 NaOH 或 NaCl 和 NaOH 的混合液再生的强碱性阴离子树脂也可循环运行用于控制地表水和地下水有机物。

Baker，Davies 等（1977）报道，在软化系统中用 SBA 树脂 IRA - 458（丙烯酸为母体）代替传统的聚苯乙烯树脂—2 可以解决数年来一直困扰这种系统的有机物污染问题。丙烯酸—母体树脂工作性能比聚苯乙烯树脂好，这是因为它能被有效地再生。作者认为那是因为亲水性有机物分子和亲水性树脂母体之间的范德华引力最小，这使得再生更容易且更完全。1977 年，当 Baker 的论文发表后，丙烯酸树脂就由于它出众的再生性和不容易被有机物堵塞而在全世界范围的 125 个地方所使用。

Kolle（1984）设计了一种用阴离子交换去除西德汉诺威地下水中的 DOC 的工艺。这个处理量为 2500m^3/d(15.8 × 10^6 gal/d) 的生产性工艺采用大孔聚苯乙烯 SBA 树脂—1（Lewatit MP 500A）作交换剂，将四个单柱并联运行，其 EBCT 为 1.2min，用 2BV，1.7N（10%）的 NaCl 和 0.5N（2%）的 NaOH 的混合液进行再生。这种工艺的一个明显特征是再生剂可以重复使用 7 次，每次使用后要调节 NaCl 和 NaOH 的浓度。不去除重复使用的再生剂中的 DOC，在排放前 DOC 的浓度增大到 25000mg/L，当 SO_4^{2-} 的浓度增加到与 Cl^- 浓度相同时，DOC 浓度达到极限。这种重复使用再生剂的方法中产水量与失效的再生剂之比为 20000:1。

在汉诺威工艺的早期运行中产生的 DOC，Cl^- 和 SO_4^{2-} 穿透曲线如图 9.25 所示。当 SO_4^{2-} 在 250BV 时穿透后，直到 500BV（运行终点）前 DOC 的去除率都保持在 50%。尽管远没有达到完全去除，但 50% 的 DOC 去除率已足够使出水中的细菌倍增时间从 5h 增加到 12h，并可以急剧减小 Cl^- 的消耗量及其引起的有机卤化物的形成问题。生产规模运行两年多后，由于树脂堵塞和树脂损失引起的总的处理效率只降低 10%。

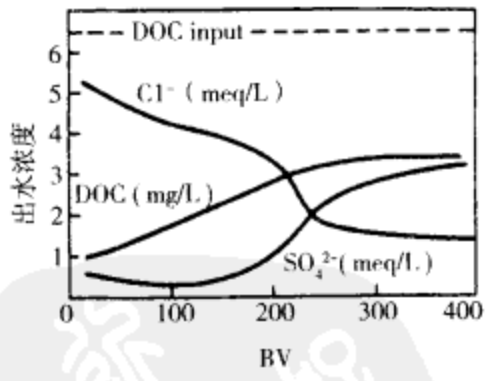


图 9.25　用大孔 SBA 交换剂去除位于西德汉诺威地下水中的腐殖酸和富里酸阴离子时，DOC、SO_4^{2-} 和 Cl^- 的典型穿透曲线。再生前交换柱可运行至 5000BV。在 400 ~ 5000BV 间 DOC 的去除率约为 50%。进水 SO_4^{2-} 浓度为 130mg/L

Brattebo，Odegaard 等（1987）设计了一个类似的 DOC 去除工艺，用来处理高色度的挪威地表水，该地表水中含有 3 ~ 6mg/L 的 DOC，DOC 的分子量（MW）主要在 > 10K 的范围内。在他们的中试研究期间，他们证实了大孔的 MP500A—1 SBA 树脂比少数其他的大孔或凝胶聚苯乙烯树脂优越。通过废弃一部分含有大量 DOC 的初次洗出液，并用新鲜的 NaCl 和 NaOH 对剩余部分加以补充，可以有效地将 1.7N NaCl/0.5N NaOH 的再生剂重复使用 8 次。当水中的 DOC 含量达到 4mg/L 时，他们推荐采用离子交换法，用四柱旋转离子交换系统来实现（见图 9.11）。在这个系统中，当出水的 DOC 达到预定值时，闲置的、刚被再生过的第四柱自动成为最后的交换柱。同时，第一个柱子停止运行，开始再生。他们也确定这一系列柱子的 EBCT 是最重要

Jun　Bing

的设计参数，并建议该地表水的 EBCT 为 5 ~ 10min，这比生产性的汉诺威地下水系统中采用的 1.2min 要长得多。最佳 EBCT 的不同可能是由地表水和地下水中的有机物的性质（如：尺寸，芳香性和憎水性）不同引起的。

该挪威研究小组（Brattebo，Odegaard et al.，1987）对多柱阴离子交换工艺应用于小供水系统进行了测试，该给水系统采用一个生产规模的，处理量为 $3m^3/h$（13 gal/min）的设备。得出的结论如下：

1. NaOH 是再生剂的必要组分，因为如果单独用 NaCl 再生，则 DOC 的回收率低于 80%。

2. 回用 75% 的失效再生剂并没有降低后续运行中的 DOC 吸附容量。

3. DOC 的质量传递受颗粒扩散的限制，所以当温度从 15℃降低到 5℃时，要求 EBCT 增加 20%。

4. 对 DOC 相对较低（<4mg/L）的小型供水系统而言，估计阴离子交换工艺的基建和运行费用比传统的混凝工艺要少。

9.17.2　DOC 离子交换的基本原理

尽管阴离子交换去除 DOC 已经得到了生产性应用，但在 Fu 和 Symons（1990）之前，没有关于耗竭—再生工艺的基本原理的研究。他们的目的在于（1）确定吸附在去除水生腐殖质方面相对于离子交换的重要性，（2）确定树脂性质对去除 DOC 的影响，（3）描述多组分 DOC 混合液在柱离子交换过程中的色谱特性。他们的研究利用了 2 种大孔树脂，5 种凝胶树脂和 2 种大孔聚合吸附剂来去除休斯敦湖的地表水样中的 DOC，DOC 的分子量包括 <1000，1000 ~ 5000，5000 ~ 10000 和 >10000。原水中不同分子量的 DOC 百分比分别为 52%，9%，28% 和 11%。

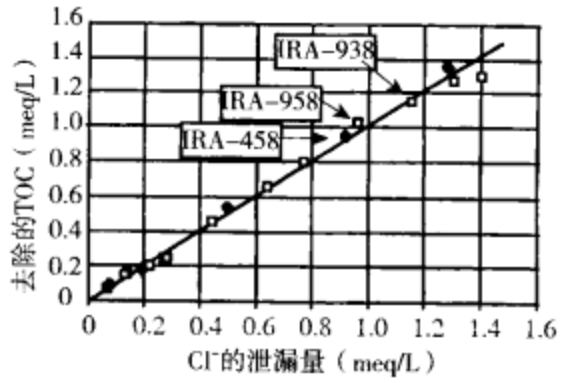


图 9.26　pH = 7.5 时，用 Cl^- 交换分子量为 1K ~ 5K 的 TOC 来验证离子交换机理

［摘自：P. L. - K. Fu 和 J. M. Symons（1990）的“用阴离子交换树脂去除水中的有机物”，AWWA期刊，82（10），1990：70 - 77］

Fu 和 Symons 的离子交换等温线试验表明，在试验误差范围内，被吸附 1000 ~ 5000MW（分子量）的 DOC 当量与释放出来的 Cl^- 当量相平衡，如图 9.26 所示。总之，他们的结果表明，去除 DOC 的吸收机理是离子交换，只有少量的分子量在 <1000 和 >10000范围内的 DOC 是被吸附去除的。这看起来好象与 Coogan 等人在 1968 年得出的结论相矛盾，其实不然。Coogan 等人观察到富里酸的阴离子主要是通过弱碱性树脂（如：A - 7）吸附来去除的。被强碱性阴离子树脂吸附的每一个富里酸阴离子与每一个固定的带正电的季胺吸附点相平衡。而在 A - 7 这样的弱碱性树脂中，阴离子被运动的阳离子（如：Fe^{2+}、Ca^{2+}、Mg^{2+} 或 Na^+）平衡。

应用平衡等温线测试，Fu 和 Symons 在 1990 年发现，树脂的母体和孔隙率对 DOC 的去除有重要的影响。通常，对于分子量大于 1K 的 DOC，亲水的聚丙烯酸树脂去除 DOC 的效果比憎水的聚苯乙烯树脂好。并且对于所有的分子量大于 1K 的 DOC，大孔树脂比凝胶树脂的去除效果好（即树脂的孔隙率越高，DOC 去除效果越好）。在分子量 <1K 时，树脂的孔隙率并不影响 DOC 的去除，此时起重要作用的是树脂母体。在这种低分子量范围内，憎水的聚苯乙烯树脂比亲水的聚苯乙烯树脂稍微好一点。因此去除天然有机物的树脂的选择主要取决于实际的处理水样。他们还发现树脂吸附分子量 >1K 的 DOC 的能力与树脂容易在水中膨胀（即树脂的亲水性）有关，这也是为什么 Baker 和 Davies 等（1977）在去除 DOC 时选择丙烯酸树脂而不选择聚苯乙烯树脂的原因。

为了确定离子交换工艺前混凝对部分 DOC 去除的影响，Fu 和 Symons 测定了不同分子量的 DOC 在澄清前和澄清后的浓度。他们发现混凝可以去除 70% ~ 90% 的分子量大于 1K 的 DOC，但是只能去除 35% 的分子量小于 1K 的 DOC。因此，混凝和离子交换去除 DOC 的方式相似，且对于分子量小于 1K 的 DOC，两种工艺的效果都不是很好。采用等温线测试中性能最好的树脂是一种大孔丙烯酸树脂（IRA958），Fu 和 Symons 研究了分子量在 5K ~ 10K 之间以及分子量小于 1K 的 DOC 的色谱特征。交换

Jun　Bing

柱的研究结果表明，DOC 可以分为三类：（1）未能去除的，（2）选择性比 SO_4^{2-} 弱的，（3）选择性比 SO_4^{2-} 强的。图 9.27 显示的是，对分子量 <10K 的 TOC 的测试中，TOC 的出水记录和 SO_4^{2-} 穿透点。当渗析的进水中的 SO_4^{2-} 浓度为 6mg/L，Cl^- 浓度为 18mg/L 时，达到 SO_4^{2-} 穿透时的运行周期为 3000BV，比典型的饮用水的运行周期要长得多。在硫酸盐穿透前，TOC 的去除率约为 75%。在 SO_4^{2-} 穿透时，出现 TOC 的峰值。这是因为随着 SO_4^{2-} 交换带向前推移，选择性比 SO_4^{2-} 弱的 TOC 从柱中被交换出来。SO_4^{2-} 穿透后至 9000BV，选择性比 SO_4^{2-} 强的 TOC 被去除，总的 TOC 去除率约为 50% ~60%。然后，TOC 的去除率逐渐下降，到 12000BV 时去除率为 0。这些交换柱测试的结果与 Coogan 等（1968）和 Kolle 等（1984）的测试结果相似。在 Coogan 等（1968）和 Kolle 等（1984）的研究中，TOC 的去除率开始是 70% ~80%，在 SO_4^{2-} 穿透后，很长一段时间的去除率都约为 50%。

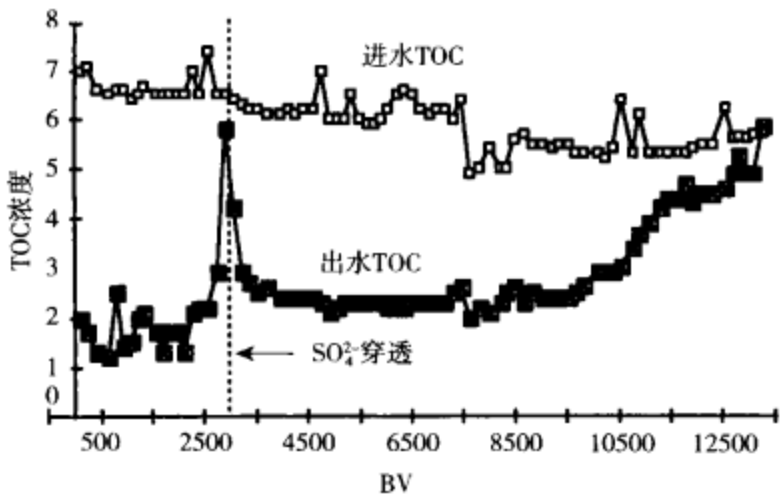


图 9.27　用 IRA958 树脂处理低浓度 TDS 水中分子量 <1K 的 TOC 时的小试研究的 TOC 出水记录

［摘自：P. L. -K. Fu 和 J. M. Symons（1990）．“用阴离子交换树脂去除水中的有机物”，AWWA 期刊，82（10），1990：70 -77］

Kim 和 Symons（1991）主要研究了大孔聚丙烯酸 SBA 树脂（IRA 958）处理休斯敦的一个水厂的混凝、过滤后的地表水的现场性能。他们的目的在于证实 Fu 和 Symons（1990）的实验室研究结果，确定再生与再生剂重复使用的影响因素，以及对离子交换和颗粒活性炭处理控制三卤甲烷前驱物进行评估。在常规处理后，进入试验柱的水经过筒式过滤（1 和 0.45um），脱氯（Na_2SO_3），调节 pH 值（至 6.8）。图 9.28 显示了新鲜树脂对 SO_4^{2-} 和 TOC 的穿透曲线，如前面所描述的去除 NO_3^- 工艺和去除砷工艺以及所有去除 DOC 的柱试验那样，SO_4^{2-} 的浓度决定了系统的的运行情况。当 SO_4^{2-} 在约 500BV 处穿透时，它使得选择性比 SO_4^{2-} 弱的 TOC 产生峰值，浓度是进水 TOC 浓度（4.0mg/L）的 120%。当研究不同分子量的 TOC 的出水记录时，发现除了分子量小于 0.5K 的 TOC 外，其余的 TOC 基本上都在同一时间产生峰值，说明除分子量小于 0.5K 的 TOC 之外，其他部分都含有选择性比 SO_4^{2-} 弱的 TOC。分子量小于 0.5K 的 TOC 在整个运行中只被去除了 25%，且不受 SO_4^{2-} 的影响，说明它们（1）、选择性比 SO_4^{2-} 强，（2）是被吸附去除而不是被离子交换去除的，或者（3）、是（1）和（2）共同作用。TOC 的出水记录也表明，一般情况下，在 SO_4^{2-} 穿透前和穿透后，分子量越高的 TOC 越容易被去除。例如，初始时，分子量大于 10K 和在分子量为 1 ~5K 的 TOC 的去除率

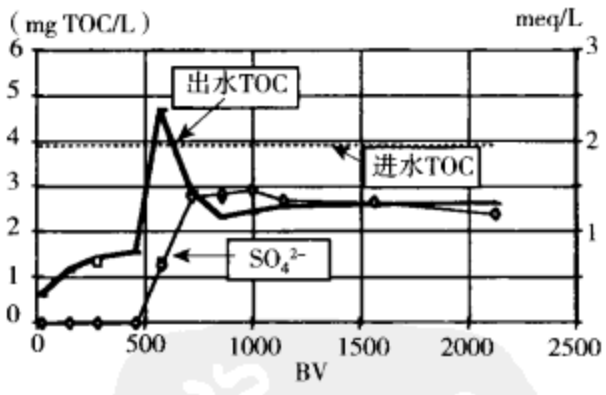


图 9.28　在处理休斯敦水的中试研究中，新鲜 IRA958 树脂产生的 TOC 和 SO_4^{2-} 穿透曲线。pH = 6.8，EBCT = 10min

［摘自：P. H. -S. Kim 和 J. M. Symons（1991）．“使用阴离子交换树脂去除三氯甲烷的前驱物”，AWWA 期刊，83（12），1991：61 -68］

Jun　Bing

分别为80%和60%。SO_4^{2-} 穿透后，它们的去除率分别为50%和25%。SO_4^{2-} 穿透后，对混凝后的水的处理就不是那么有效了，因为从1300BV到2700BV的运行周期内，只有25%的总TOC被去除。

Kim和Symons（1991）的TOC再生研究表明，最有效的TOC再生剂是2N NaCl和0.5N NaOH的混合液。这和Kolle（1984）以及Brattebo，Odegaard等（1987）在他们的大规模研究中采用的1.7N NaCl和0.5N NaOH混合液相一致。这种2N NaCl和0.5N NaOH的混合液被用于再生剂回用的研究中，研究表明，用该再生剂可以使IRA958树脂耗竭和再生9次，再生剂在每次再生后都补充盐和碱，以维持最初的 Cl^- 和 OH^- 浓度。尽管在8次重复使用循环后的再生过程中，TOC的去除率只有13%，但是树脂去除TOC的总体性能在 SO_4^{2-} 穿透前基本上没有变化。Kim和Symons认为，在再生过程中，TOC并没有被去除，而是积累在树脂的较深的孔隙中，在这种孔隙中的TOC不会影响发生在树脂表面的可逆离子交换。关于多次耗竭/再生循环后的TOC累积的不利影响，还需要做更多的研究。

当Kim和Symons（1991）研究离子交换和颗粒活性炭联合处理工艺来控制THMFP时，他们发现此工艺比单独采用颗粒活性炭处理（Calgon F-400）有效得多。当 SO_4^{2-} 穿透后对树脂进行再生时，离子交换/颗粒活性炭（IX/GAC）工艺对THMFP的去除率在5000BV前一直都是95%，而单独IX工艺在200BV之后只能去除50%的THMPF，单独的GAC工艺在2000BV后也只能去除约75%的THMFP。

总之，试验表明，地表水和地下水中的天然有机物能被弱碱性树脂吸附去除，也能被大孔和微孔的聚苯乙烯母体和聚丙烯酸母体的 Cl^- 型强碱阴离子树脂去除。应用SBA树脂时，原水中的 SO_4^{2-} 浓度决定了达到DOC的初次穿透时的运行周期，DOC穿透时的峰值比进水浓度高。随后，DOC去除率仍然能保持在50%左右。在离子交换之前应过滤使树脂不被堵塞。若在离子交换前采用了混凝工艺，则残留的DOC较难去除，因为这两种工艺去除DOC的能力相似。

9.18　用阴离子交换去除铀

考虑到健康因素，美国环境保护局最近提出，铀的MCL为20ug/L，最大污染物浓度目标（Maximum Contaminant Level Goal，MCLG）为0pCi/l。我们已经知道，铀对肾脏具有化学毒性，可能为人类致癌物。根据一项全国调查，估计美国有1500个社区的供水系统没有达到要求，必须设法使铀的浓度降低到建议的浓度（USEPA，1991）。

9.18.1　铀的化学性质和形成种类

铀有4种氧化形态：Ⅲ，Ⅳ，Ⅴ和Ⅵ，但是只有Ⅳ和Ⅵ这两种形态是稳定的。U(Ⅲ)在空气中很容易氧化成U(Ⅳ)，U(Ⅴ)容易歧化成U(Ⅳ)和U(Ⅵ)，它们在酸性很强的水溶液中很稳定。

铀对氧气的高亲合力使铀通常是以双氧铀的阳离子形式（UO_2^{2+}）存在，双氧铀是最常见的铀的氧化物，它在酸性（pH<5.0）的充氧水溶液中是铀的最稳定状态。UO_2^{2+} 很容易和水中的其他一些带负电的配位基（如：CO_3^{2-}、F^-、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-} 和 HPO_4^{2-}）结合在一起形成一些稳定的络合物，而其自身并未改变。当在氧化的水中有 F^-、$H_2PO_4^{2-}$ 和 HPO_4^{2-} 时，这些配位基在pH小于8时优先与 UO_2^{2+} 结合（Langmuir，1978）。

CO_3^{2-} 是天然水体中最重要的铀的配位基。在接近中性pH值范围内，UO_2^{2+} 与 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 结合成稳定的、带电的和不带电的碳酸铀酰。图9.29说明了充氧的地下水在 CO_2 分压为 10^{-2}atm时，在pH作用下的典型的铀的化合物的分布（Langmuir，1978）。如图9.29所示，在pH为5.0~6.5的酸性条件下，铀的主要化合物是 $(UO_2CO_3)^0$，在中性和弱碱性的条件下，主要是 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 和 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$，同时也会形成铀的氢氧化物，如：UO_2OH^+ 和 $(UO_2)_3(OH)_5^+$，但通常所占的比例很小，除非在高温或pH>10且 CO_3^{2-} 已耗尽的水中。

Jun　Bing

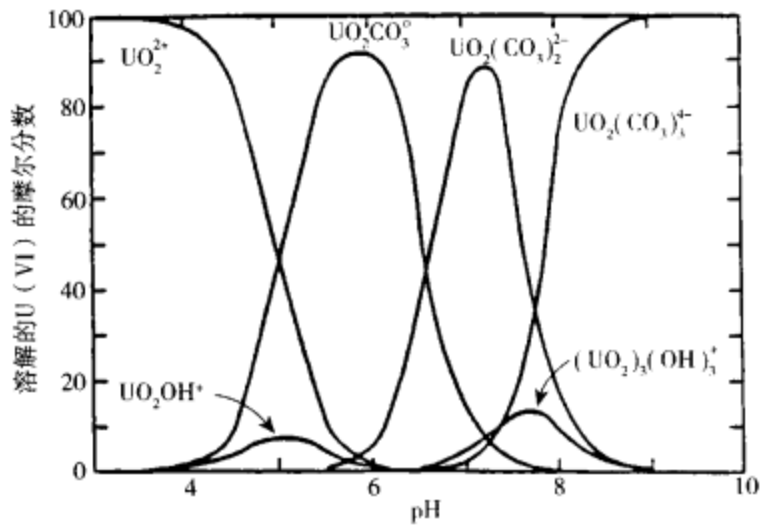


图 9.29　$P_{CO_2} = 10^{-2}$atm，$t = 25℃$ 且 $C_{T,U} = 2.4\mu g/L$ 时，碳酸铀酰和氢氧化双氧铀随 pH 的分布

9.18.2　离子交换去除铀的历史

阳离子和阴离子树脂都被应用于铀的去除，但是由于阳离子树脂要求进水的 pH 值很低且去除铀效果不是很令人满意，通常不用于饮用水处理（Lee and Bondietti，1983）。

在去除被污染水中的铀时，阴离子交换比阳离子交换好。Sorg（1988）总结了由 EPA 资助的关于阴离子交换去除铀的研究，他认为阴离子交换是小型供水系统去除铀的高效且低成本的运行方法。在这些小试、中试和生产规模的离子交换去除铀的研究中，强碱性阴离子树脂对碳酸铀酰（$UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 和 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$）的交换容量很大。例如，在科罗拉多和新墨西哥洲的实地研究中，交换柱在处理了 8000 ~ 60000BV 的铀浓度为 22 ~ 104μg/L 的地表水后，出水的铀浓度不超过 1.0μg/L。在相关的研究中，装有 SBA 树脂（Dowex 21K and Ionac 641）的两个交换柱运行到 17400BV 和 31300BV 时仍然能分别去除进水中 95% 和 90% 的总铀（Hathaway，1983）。最近 Zhang 和 Clifford 的去除铀的现场研究（Zhang and Clifford，1994；Clifford and Zhang，1995）已经证实了这项早期的研究，并指出对去除地下水中的铀而言，Cl 型阴离子交换是一种很好的工艺。在 Chimney Hill，Texas 实地研究中，Zhang 和 Clifford 还报导了大孔聚苯乙烯 - 1SBA 树脂——Ionac A - 642 在去除铀方面有很大的容量，因为它对 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 有很高的亲合力（类似树脂也能从其他厂商处获得，且必须按类似的方法运行）。一个中试的 SBA 交换柱在 pH 为 7.6 ~ 8.2 条件下连续运行了 478d 后总的产水量为 302000BV。含有 120μg/L 铀和 25pCi/L 镭的进水在背景水质为 310mg/LTDS，150mg/L 碱度，47mg/L Cl^- 和 < 1.0mg/L SO_4^{2-} 时，即使在 300000BV 以后，出水铀浓度依旧小于 6μg/L，即去除效率为 95%（见图 9.30）。在 260000BV 以前，铀的泄漏量小于 1μg/L，即铀的去除率大于 99%。在这种 SO_4^{2-} 浓度很低的水中，与典型的颗粒活性炭（GAC）柱相比（在 >20μg/L 的铀泄漏前其产水量只有几千 BV），阴离子树脂的铀交换容量很大。300000BV 后，树脂床上的平均铀浓度为 30g/L 树脂，即等于 2.21lbsU_3O_8/ft^3 阴离子树脂，或者根据树脂容量为 1.0meq/ml，有 63% 的树脂点以铀的形式存在。尽管树脂对铀的交换容量非常大，但饮用水处理柱在铀穿透前通常不会运行 200 ~ 500d。因为树脂堵塞和过多的压力下降，30000 ~ 50000BV 的循环运行周期将更适合去除饮用水中的铀。

9.18.3　pH 值和竞争离子对铀的去除的影响

尽管 SBA 树脂去除被污染的地下水中的铀的容量很大，其去除效率和树脂容量也受到一些常见参数的影响，包括 pH 值，进水中铀、SO_4^{2-}、Cl^- 和 HCO_3^- 的浓度。

在 pH 值为 6.5 ~ 9.5 的范围内，铀化合物与 SBA 树脂之间的简单离子交换反应如下所述，在这些

Jun　Bing

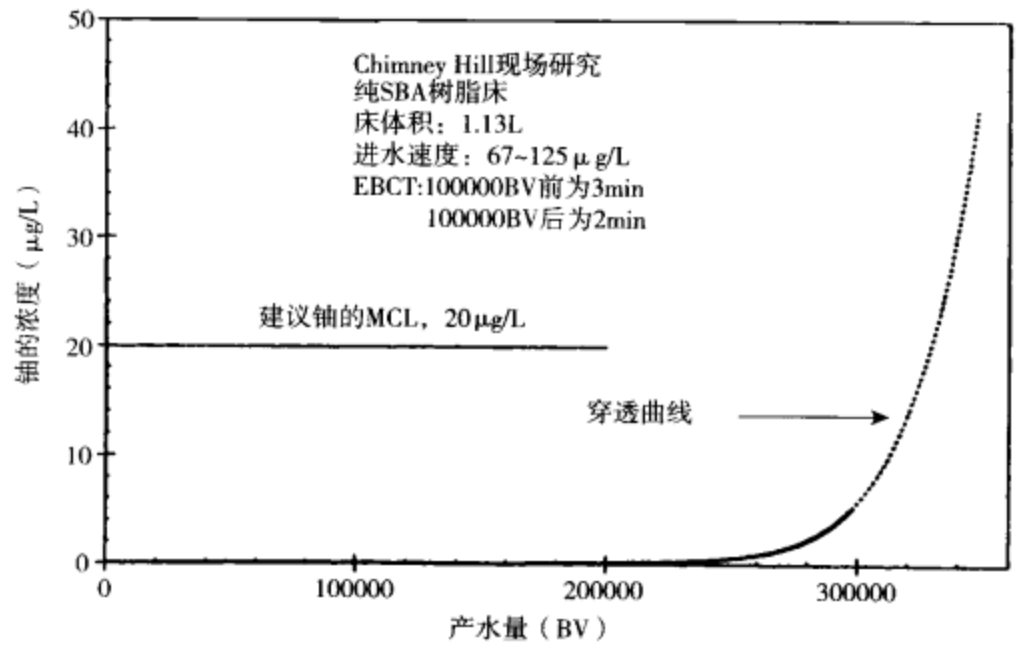


图 9.30　pH = 8.0 时，Ionac A - 642 SBA 树脂的单一床在初次耗竭中的出水铀浓度

pH 值范围内，铀化合物的主要形式为 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 和 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$。

$$2R_4N^+Cl^- + UO_2(CO_3)_2^{2-} \rightleftharpoons (R_4N^+)_2UO_2(CO_3)_2^{2-} + 2Cl^- \quad (9.66)$$

$$4R_4N^+Cl^- + UO_2(CO_3)_3^{4-} \rightleftharpoons (R_4N^+)_4UO_2(CO_3)_3^{4-} + 4Cl^- \quad (9.67)$$

其中 R_4N^+ 代表树脂上的阴离子交换点。因为树脂对四价 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 的选择性较强，零价和二价的碳酸铀化合物很容易在树脂内形成 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$。这与 Horng 和 Clifford 描述的重碳酸根在树脂内转变成碳酸根相似（Horng，1983；Horng and Clifford，1997）。下一节将深入解释 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 在树脂内的形成，这有助于解释为什么 SBA 树脂在进水的 pH 为 5.8 时的性能特别好，虽然 pH 为 5.8 时，铀在水中的主要形式是 $UO_2CO_3^0$。

9.18.3.1　pH 值的影响

如图 9.29 所示，铀的形态随着 pH 值的变化而变化。pH 在 5.8 ~ 8 的范围内变动时会对树脂去除铀的性能产生重大影响。pH 值低于 7 时，树脂对铀的交换容量会有较大的降低，因为碳酸铀酰络合物上的电荷随着 pH 降低而降低，正如 pH 对进水中 CO_3^{2-} 浓度的影响一样。然而，当添加盐酸使 pH 值从 7.8 降低到 5.8 时，Chimney Hill 现场研究中的铀的去除率在 270000BV 中没有改变（Zhang and Clifford，1994；Cilfford and Zhang，1995）。然而，当 pH 进一步降低到 4.3 时，新鲜的 Cl 型树脂在运行起点就发生严重的铀泄漏（约为进水铀浓度的 50%）。

当 pH = 5.8 时，树脂的运行情况出乎意料的好，可能是由于在树脂内形成了 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$，而实际上液相中并没有这种络合物（见图 9.29，pH = 5.8 时，在没有阴离子树脂的水中的铀的络合物主要是零电荷的 $UO_2CO_3^0$。）

理论上，不带电的 $UO_2CO_3^0$ 直接形成带电的 $UO_2(CO_3)_2^{4-}$ 发生在离子交换剂内部，因为树脂对高价阴离子的亲合力很高且 $UO_2(CO_3)_2^{4-}$ 很稳定，可能的交换反应如下：

$$4R_4N^+Cl^- + 4HCO_3^- \rightleftharpoons 4R_4N^+HCO_3^- + 4Cl^- \quad (9.68)$$

$$4R_4N^+HCO_3^- + UO_2CO_3^0 \rightleftharpoons (R_4N^+)_4UO_2(CO_3)_3^{4-} + 2H_2CO_3(aq) \quad (9.69)$$

反应式（9.68）是通过简单的 HCO_3^- 与 Cl^- 的离子交换将 4 个树脂点转换成重碳酸根形式。在反应式（9.69）中，重碳酸根形式的树脂点（$R_4N^+HCO_3^-$）转换成选择性很强的（$R_4N^+)_4UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 形式，并生成碳酸（$H_2CO_3(aq)$）。在 Chimney Hill 研究中，由于产生的 H_2CO_3（aq）而引起的 pH 降低不是很明显，因为进水中的 $UO_2CO_3^0$ 浓度（0.0005mM）与 CO_3^{2-} 缓冲溶液中的总的 CO_3^{2-} 浓度（$C_{T.CO_3^{2-}}$）

Jun　Bing

（该地下水中为 3.00 mM）相比很小。

反应式（9.68）加反应式（9.69）得到以下总反应式：

$$4R_4N^+HCO_3^- + UO_2CO_3^0 + 4HCO_3^- \rightleftharpoons (R_4N^+)_4UO_2(CO_3)_3^{4-} + 2H_2CO_3(aq) + 4Cl^- \qquad (9.70)$$

反应式（9.70）表示用 Cl 型 SBA 树脂将中性的 $UO_2CO_3^0$ 从酸性（PH5.8）溶液中有效提取出来。

9.18.3.2　铀、SO_4^{2-} 和 Cl^- 对运行周期的影响

进水中铀、SO_4^{2-} 和 Cl^- 的浓度对铀的穿透有重大影响。这些化合物浓度的增加会导致运行周期的缩短，然而他们对运行的影响程度不同。

进水中铀的浓度对柱容量有较大的影响。然而，在 Chimney Hill 现场试验中，由于运行时间很长以及进水可能会形成铀的峰值，实际上很难改变试验水的铀浓度来确定它对达到铀穿透时的 BV 的影响。因此，有人用 EMCT/CSF 程序（分离因素不变的平衡多元色谱程序，Equilibrium Multicomponent ChromatograpHy Program with Constant Separation Factors）对铀穿透进行计算机预测（Horng，1983；Clifford，1993；Tirupanangadu，1996）。这个程序是建立在 Helfferich 和 Klein（1970）的平衡多元色谱理论（Equilibrium Multicomponent ChromatograpHy Theory）基础上的，便于应用，已经被作者用于离子的选择性分离过程中对柱出水浓度的预测。

使用该程序，计算 Chimney Hill 的水在不同铀浓度时，达到铀穿透时的产水量（以 BV 计）。计算机的预测结果如图 9.31 中标有“含氯水”的曲线所示。该曲线对不含 SO_4^{2-} 的水（如：Chimney Hill 的水）进行预测，铀浓度增加到 240μg/L 时会导致运行周期降低至 203000BV，进水的铀浓度减少到 20μg/L 时运行周期增加到 815000BV。运行周期对铀浓度的高度敏感是由于：（1）铀是一种对树脂有异常亲合力的微量元素；（2）铀的化合物在耗竭时占了树脂交换点的极大部分；（3）进水中没有 SO_4^{2-}。在地下水的常见离子中，SO_4^{2-} 对运行周期的影响最大。EMCT/CSF 程序也用于预测不同的铀浓度时，SO_4^{2-} 对铀的运行周期的影响。在这个模拟中，SO_4^{2-} 代替 Chimney Hill 的水中的 Cl^-，Chimney Hill 的水中开始时没有 SO_4^{2-}。图 9.31 中标有“含 SO_4^{2-} 水”的直线表明，用 SO_4^{2-} 代替 Cl^- 对 SBA 树脂的除铀容量有很大的影响。在 120μg/L 的自然铀浓度条件下，当 SO_4^{2-} 浓度从 0 增加到 1.32meq/L（64mg/L）时，运行周期下降 60%，从试验的 340000BV 降到预测的 135000BV。SO_4^{2-} 浓度很高时发生的这种下降是由于与 Cl^- 相比，SO_4^{2-} 对 SBA 树脂点有很高的亲合力（见表 9.3）。因此，SO_4^{2-} 浓度较高的水比 SO_4^{2-} 浓度低的水的运行周期要短很多。

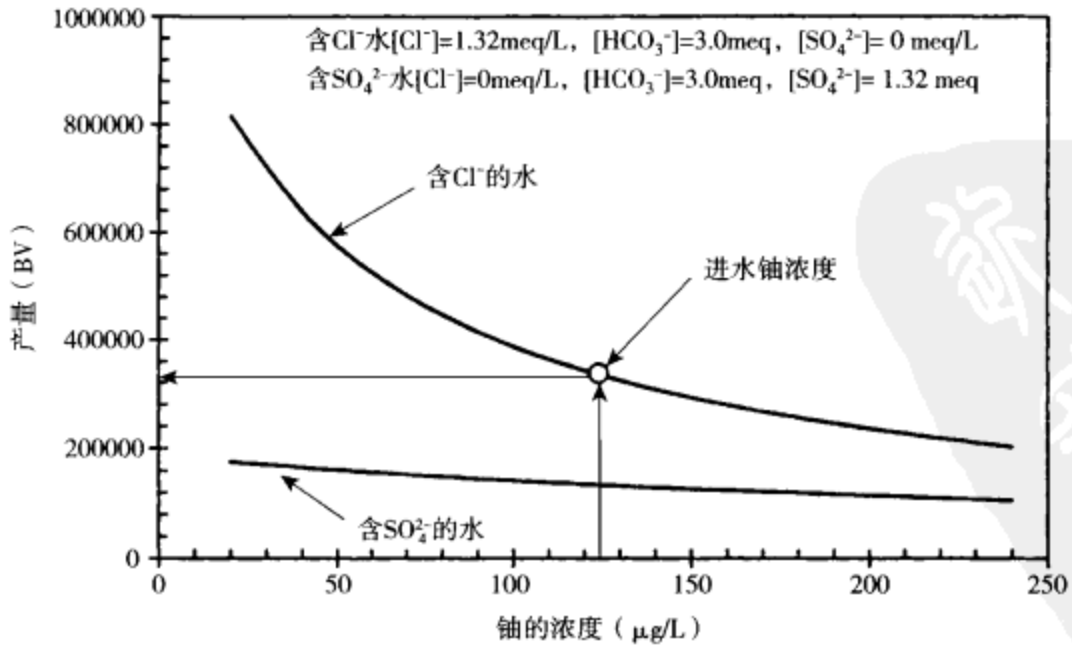


图 9.31　不同铀、Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度时，SBA 树脂交换柱在铀穿透前的计算产水量（BV）

Jun　Bing

9.18.4　对铀失效的 SBA 树脂的再生性

Chimney Hill 的实地试验证明，尽管 SBA 树脂对碳酸铀酰的亲合力很高，但对铀失效的树脂不难进行再生，因为在 1～6M 的 Cl^- 再生溶液中发生了电子选择性逆转。此外，在再生过程中没有必要完全去除树脂上的铀，因为剩余的铀在后续运行中不会泄漏到出水中（Zhang and Clifford，1994）。在实际的循环耗竭/再生工艺中有必要达到一个稳定状态，在稳定状态下，被洗脱的铀的质量与耗竭过程中被吸附的铀的质量相等。在用 Cl 型 SBA 树脂交换去除铀的过程中是可以达到这种稳定状态的。

9.18.4.1　NaCl 浓度和再生水平的影响

铀的回收效率与再生剂 NaCl 的浓度有很大的关系（Zhang and Clifford，1994）。再生水平不变时，增加 NaCl 的浓度会增加铀的回收率，这在 Chimney Hill 实地试验中已经得到确认。在该试验中，用浓度范围为0.4～4.0N 的 NaCl 对运行至 30000 或 41000BV 的局部耗竭的交换柱进行再生。尽管 NaCl 浓度不同，但所用的 NaCl 总量保持在 4.0 或 6.0eq NaCl/eq 树脂（21.6lbs NaCl/ft^3）。对 4.0，3.0，2.0，1.33，1.0 和0.8N 的 NaCl，回收率分别为91%，86%，75%，67%，54% 和47%，如图9.32 所示。大于 4.0N 的浓度所对应的铀的回收率在图上没有显示出来，建议可对更高的 NaCl 浓度（如：饱和 NaCl（6.15N@20℃））进行试验。

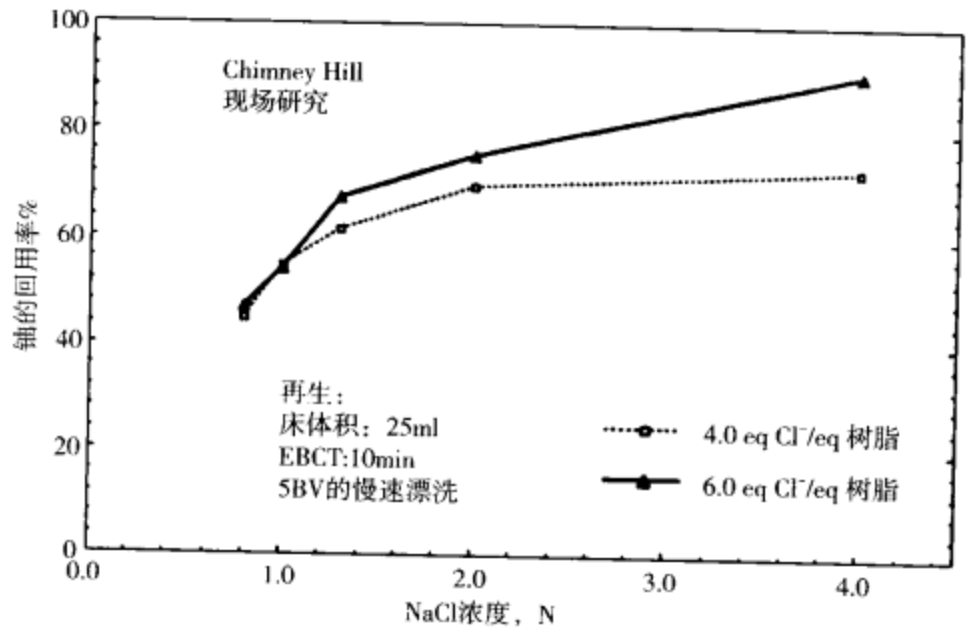


图 9.32　对在 41000BV 处耗竭的 SBA 树脂进行再生时，NaCl 的当量浓度对铀的回收百分比的影响

再生水平从 4eq Cl^-/eq 树脂增加到 6eq Cl^-/eq 树脂确实能促进回收，但在任何 NaCl 浓度下提高的幅度并不大（见图 9.32）。因此，应考虑采用低于 4eq Cl^-/eq 树脂的再生水平，因为这样能节省盐用量，并且如前面所提到的，在再生过程中没有必要完全去除耗竭树脂上的铀，因为剩余的铀在后续耗竭过程中不会严重泄漏到出水中。

在 Chimney Hill 的再生试验中也观察到如下的现象：（1）当使用 1～4N 的 NaCl 时，大部分铀被第 1BV 或 2BV 的再生剂吸附，（2）向 NaCl 溶液中添加 NaOH 会严重降低铀的回收率。当再生剂浓度为 4.0N 时，用 NaOH 代替 1/3 的再生剂时，铀的回收率从 91% 下降到 15%。当向 NaCl 溶液中添加 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 时，再生效率也会下降。当阴离子树脂远没有被完全耗竭时，铀的回收率不受耗竭程度的影响。在 500BV 处耗竭的交换柱与在 30000BV 和 40000BV 处耗竭的交换柱在再生过程中具有相同的铀的回收率（75%～80%），而完全耗竭大约是 300000BV。

9.18.4.2　镭和铀的联合去除

在作者及其同事进行的 Chimney Hill 现场研究中（Clifford and Zhang，1994），通过添加约 10% 的强

Jun　Bing

碱性阴离子（SBA）树脂对常见的用 NaCl 再生的强酸性阳离子树脂水软化剂加以改进，用于同时去除地表水中的镭（25pCi/L）和铀（120μg/L）。尽管现场研究中采用的再生水平很高（37lb NaCl/ft^3），但对去除镭和铀的循环工艺来说，软化剂的再生水平在 10～20lb NaCl/ft^3 范围内就足够了。然而，为了有效地去除铀，尽可能提高再生剂 NaCl 的浓度是很重要的。

在改进的软化剂中均匀混合 SAC 树脂和 SBA 树脂，要比较轻的阴离子树脂在阳离子树脂上成层的情况好。分层的 SBA/SAC 床，尤其是含有 25% 或更多阴离子树脂的，在顺流再生后比混合床产生更多的镭和铀的泄漏。在实际运行中，对软化剂进行反冲洗很容易使阴离子在阳离子上成层。然而，当分层床中阴离子树脂的含量≤10% 时，对镭和铀的联合去除来说，这种不是很理想的分层条件就足够了。

根据经验方法，对分层树脂层而言，建议采用一个 EBCT≥0.2min 的阴离子树脂床和深度大于 1 英寸的阳离子树脂床，使铀浓度为 120μg/L 的进水的铀泄漏量 < 10μg/L。对分层床和混合床的大量试验说明，在分层床软化剂中的铀（以及可能的铀泄漏）是由于再生被 CO_3^{2-} 占据的阳离子树脂以及洗脱阴离子树脂中的 CO_3^{2-} 的过程中形成了 $CaCO_3$(s) 沉淀。减少阴离子树脂的量并将阴离子树脂与阳离子树脂混合可以使 $CaCO_3$(s) 沉淀及随后的镭和铀的泄漏达到最小。逆流再生也可以消除过量的镭和铀的泄漏。

尽管 10% 的阴离子树脂似乎接近于最佳量，在常规流速时（根据阳离子和阴离子总体积，EBCT = 3min），2.5% 的阴离子树脂可以去除 Chimney Hill 地下水中 50% 的铀。将铀从循环运行的软化剂中洗脱出来时，KCl 被证实比 NaCl 好（Clifford and Zhang，1994）。另外，从健康角度出发，最好选用钾离子而非钠离子作为交换离子，所以建议使用 KCl。

9.19　阴离子交换去除高氯酸盐

作为本章的最后一个阶段，地下水中的高氯酸问题已经成为全国关注讨论的问题。加利福尼亚健康服务部门已经规定饮用水中高氯酸盐的指标 l 为 18μg/L，这个值是根据高氯酸盐抑制甲状腺吸收碘的潜力确定的。由于火箭燃料中的高氯酸铵的污染，在加利福尼亚和其他地区的地下水中高氯酸盐可达到几百 μg/L。正在广泛研究的两种除高氯酸盐方法为：生物破坏和离子交换。选择离子交换进行研究是因为文献报道高氯酸盐对一般的聚苯乙烯 SBA 树脂有很高的亲合力。除了高氯酸盐对树脂的亲合力比硝酸盐大得多之外，高氯酸盐离子交换与阴离子交换去除硝酸根类似。以下对高氯酸盐阴离子交换的简单介绍是基于休斯顿大学未公开出版的数据和已公开出版的用阴离子交换去除高氯酸盐的 San Gabriel Watermaster 研究之上的。

9.19.1　选择高氯酸盐树脂的影响因素

对 ClO_4^-/Cl^- 二元离子交换的平衡中试研究证明：（1）高氯酸盐对聚苯乙烯 SBA 树脂的亲合力极高；（2）高氯酸盐对 NO_3^- 选择树脂的亲合力更高；（3）高氯酸盐对聚丙烯酸树脂的亲合力相对较低。对聚苯乙烯树脂和聚丙烯酸树脂的近似 $\alpha_{ClO_4^-/Cl^-}$ 值分别为 150 和 5，见表 9.3。这些值是根据高氯酸根离子和聚苯乙烯的憎水性与聚丙烯脂（如：Rohm，Hass IRA 458 和 Purolite A－850）的相对亲水性相比得到的。在休斯顿大学进行的小试研究也证明，对高氯酸盐失效的树脂的再生很困难，尤其是聚苯乙烯树脂和 NO_3^- 选择树脂。

和去除硝酸根工艺相同，去除高氯酸盐的树脂如何选择取决于水质，尤其是硫酸根和其他污染物（如：砷酸根和硝酸根）。高浓度的硫酸根会明显缩短运行，硝酸根和砷酸根一般会比高氯酸盐先排出，并容易产生色谱峰值。对聚丙烯酸树脂而言，选择顺序是：硫酸根 > 高氯酸根 > 砷酸根 > 硝酸根 > 氯离子 > 重碳酸根。对聚苯乙烯树脂而言，选择顺序是：高氯酸根 > 硫酸根 > 砷酸根 > 硝酸根 > 氯离子 > 重碳酸根。离子是按与选择性相反的顺序离开交换柱的，选择性最弱的离子最先离开交换柱。

Jun　Bing

9.19.2　高氯酸盐离子交换工艺的注意事项

在除高氯酸盐工艺设计中主要要考虑的是树脂的再生性。在 San Gabriel 的去除高氯酸盐的小试和中试研究中（Najm，Trussell et al.，1999），当高氯酸盐 MCL 为 18μg/L 时，聚苯乙烯树脂对含有 200μg/L 高氯酸盐，9mg/L NO_3—N，55mg/L SO_4^{2-}，40mg/L Cl^-，200mg/L HCO_3^- 和 300mg/L TDS 的掺料进水的第一次小试运行周期是 6000～10000BV。但用 15lb NaCl/ft^3 的顺流下向流再生时，再生后运行周期减少到 1000BV 以下，且高氯酸盐的泄漏总是大于 10μg/L。聚丙烯酸树脂的第一次运行周期是 600BV，但经过与上述相同的再生后，其后续运行周期也是 600BV，然而从不完全再生的聚丙烯酸树脂上泄漏的高氯酸盐达到 30μg/L。他们总结出，对于高氯酸盐泄漏较低且运行周期较长（>600BV）的工艺，至少需要 30lb NaCl/ft^3 的逆流再生。

经小试研究后，Najm 等又在 San Gabriel 对两种聚丙烯酸树脂和两种聚苯乙烯树脂进行了中试研究。用 1.5min 的 EBCT 和 0.5N 的 NaCl（3%）进行 30lb NaCl/ft^3 的逆流再生，他们确定达到 10μg/L 高氯酸盐穿透时，所有树脂的运行周期都大于 600BV，但聚丙烯酸树脂产生较早的 NO_3^- 穿透。聚苯乙烯－2 树脂（Ionac ASB－2）在 31 次循环后还能得到最好的性能—较低的泄漏（≤4μg/L）和较长的运行周期（750BV）。这些研究者都使用稀（0.5N，3%）NaCl 溶液，因为他们想开发一种可重复使用再生剂的离子交换工艺。为了能实现这种工艺，他们作了以下尝试：（1）在再生剂中进行强生物培养（robust biological culture）以还原高氯酸盐，（2）像上述的生物脱氮和再生剂重复使用的硝酸盐离子交换工艺（Liu and Clifford，1996）那样，将离子交换和高氯酸盐生物还原一起组成再生剂可重复使用的完整工艺。其他研究员也试图在重复使用再生剂前，用高温物理化学工艺来催化还原再生剂中的高氯酸盐。

9.20　废物处置

在对每种污染物的去除工艺的讨论中已经介绍了废物处置需要考虑的事项。主要是要设计减少再生剂使用量和重复使用失效再生剂的工艺，使最终处理的产水量/失效的再生剂的比率最大化。处理工艺残留物的进一步说明在第 16 章中。

9.21　总结

在本章的第一部分，阐述了离子交换与吸附工艺的原理以及论证这些原理对无机物去除工艺设计的影响。在第二部分，从去除硬度、钡、镭、硝酸根、氯离子、砷、硒、铬、DOC、铀和高氯酸盐方面，对离子交换和吸附工艺进行了详细描述。选择一种工艺来去除某一指定的污染物是很困难的，因为需要考虑很多变量（例如：污染物种类，树脂，吸附剂，竞争离子，堵塞物，再生剂和交换柱的流动模式）。总结表 9.15 和表 9.16 可以辅助读者选择工艺。表 9.15 概括了几种可供选择的重要的阳离子去除工艺，而表 9.16 是关于阴离子去除的。读者应参考基本原理和工艺选择的讨论来回答表中提出的问题。

无机阳离子去除工艺总结　　**表 9.15**

污染物及其 MCL	pH＝7～8 时的常见形式	去除方法选择	MCL 时的典型 BV*	要求的预处理	典型的再生剂和被吸附的污染物的回收率	TDS 对 BV 的影响	硬度对 BV 的影响	标注
硬度（无 MCL）	Ca^{2+}	SAC 树脂的 Na^+ IX 软化	200～700	除铁	6～12 NaCl 80%～100% 回收率	显著减少		1，2，3
	Mg^{2+}	WAC 树脂的 H^+ IX 软化	200～500	无	1～2NHCl 或 H_2SO_4	显著减少		4，5，6

Jun　Bing

续表

污染物及其 MCL	pH = 7 ~ 8 时的常见形式	去除方法选择	MCL 时的典型 BV *	要求的预处理	典型的再生剂和被吸附的污染物的回收率†	TDS 对 BV 的影响	硬度对 BV 的影响	标注
Ba^{2+} 2.0mg/L	Ba^{2+}	SAC 树脂的 Na^+ IX 软化	200 ~ 700	除铁	1% ~ 12% NaCl，50% ~ 100% 的回用率	显著减少	显著减少	1，2，3，7，8
Ra^{2+} 5pCi/L（原来的 MCL）	Ra^{2+}	SAC 树脂的 Na^+ IX 软化	200 ~ 700	除铁	6% ~ 12% NaCl，0% ~ 100% 的回收率	显著减少	显著减少	1，2，3，9，10，11，12，20
1999 年提议的 Ra - 266，20pCi/L；Ra - 228，20pCi/L		SAC 树脂的 Ca^{2+} IX	300 ~ 1500	除铁	10% ~ 15% $NaCl_2$，50% ~ 100% 的回收率	稍微减少	稍微减少	12，13，14，15，16，20
		Dow Ra^{2+} 选择性络合物	20000 ~ 50000	除铁	不可再生	稍微减少	稍微减少	12，17，18，19
		$BaSO_4$ - 氧化铝	20000 ~ 50000	除铁	不可再生	稍微减少	稍微减少	12，17，18，19
		活性氧化铝	1000 ~ 3000	无	2% 的 NCl + 1% 的 NaOH，70% ~ 100% 的回收率	无	稍微减少	12，20

* 一般来说，运行周期与原水污染物浓度，允许的出水浓度，竞争离子，泄漏量以及实际采用的树脂或吸附剂有关。

† 新鲜氧化铝或树脂在前几次再生中的污染物回收率。大多数工艺在稳态循环（耗竭—再生）运行中能达到 100% 的回收率。去除强选择性离子时，稳态时的运行周期通常比初始运行时要短。

1 硬度容量与再生水平（lbs NaCl/ft^3 树脂）有关，KCl 是一种较好的再生剂，但其成本高。

2 通常将失效的再生剂排放到生活污水管中。

3 如果总的铁离子浓度超过 0.3mg/L，应当考虑采用氧化或过滤工艺去除铁离子。

4 用 WAC 树脂只能去除碳酸盐硬度。

5 必须从出水中去除 IX 反应产生的二氧化碳，且有必要调节出水 pH 值。

6 去除硬度和碱度会导致 TDS 的降低。

7 Ba^{2+} 很容易在树脂中累积，且当没有使用足够的再生剂时 Ba^{2+} 会和硬度一起穿透。

8 如果有必要的话，可以向失效的再生剂中添加 SO_4^{2-} 使 $BaSO_4$ 沉淀出来。

9 用新鲜树脂时，镭的穿透比硬度穿透晚得多，但在循环运行中，它们最终将被同时洗脱出来。

10 尽管镭在树脂中累积，但在硬度穿透前没有发生镭泄漏。

11 现行的排放标准允许将含镭的失效再生剂直接排放到生活污水管中。

12 树脂上的 Ra - 266 可以连续地产生氡 - 222，氡可以在停止运行以后产生峰值。

13 如果不采用大量的逆流反冲洗，会立即产生严重的镭泄漏。

14 $CaCl_2$ 作为再生剂比 NaCl 贵得多。

15 当使用 $CaCl_2$ 进行再生时，出水中不增加 Na^+。

16 在 Ca^{2+} 交换工艺中不产生软化，且 Mg^{2+} 被 Ca^{2+} 交换。

17 用 RSC 和 $BaSO_4$ - 氧化铝对氡再生是需要慎重考虑的，因为在介质上有大量的镭。

18 排放失效的介质是需要慎重考虑的问题，因为它是一种低水平的放射性废物。

19 因为排放问题，所以 RSC 和 $BaSO_4$ - 氧化铝可能很难买到。

20 如果不允许进行生活污水管排放，那么失效再生剂的排放将会是一个问题。

无机阴离子去除工艺总结　　**表 9.16**

污染物及其 MCL	pH = 7 ~ 8 时的常见形式	去除方法选择	MCL 时的典型 BV *	要求的预处理	典型的再生剂和被吸附的污染物的回收率†	TDS 对 BV 的影响	SO_4^{2-} 对 BV 的影响	标注
F^- 4.0mg/L	F^-	活性氧化铝	1000 ~ 2500	pH = 5.5 ~ 6.0	先用 1% 的 NaOH 再用 2% 的 H_2SO_4，90% ~ 100% 回收率	无	稍微减少	0

Jun　Bing

续表

污染物及其 MCL	pH = 7 ~ 8 时的常见形式	去除方法选择	MCL 时的典型 BV *	要求的预处理	典型的再生剂和被吸附的污染物的回收率†	TDS 对 BV 的影响	SO_4^{2-} 对 BV 的影响	标注
NO_3^- - N 10mg/L	NO_3^-	阴离子交换（完全再生）	300 ~ 600	一般无	0.25 ~ 2.0N NaCl（1.5% ~ 12% 的 NaCl）90% ~ 100% 的回收率	显著减少	显著减少	1.2.4
		阴离子交换（部分再生）	200 ~ 500	一般无	0.5 ~ 2.0N NaCl（3.0% ~ 12% 的 NaCl）50% 的回收率	显著减少	显著减少	1.3.4
砷，0.05mg/L（原来的 MCL）	$HAsO_4^-$ As（V）	活性氧化铝吸附	5000 ~ 25000	pH = 5.5 ~ 6.0 氧化	先用 4% 的 NaOH，再用 2% 的 H_2SO_4，70% 的回收率	无	稍微减少	0.5.6
0.002 ~ 0.020 mg/L（1999 年提出的）	$HAsO_4^-$ As（V）	阴离子交换	500 ~ 5000	氧化并预滤来除铁	1.0N NaCl > 95% 的回收率	显著减少	显著减少	1.5.7.8
硒 0.05mg/L	$HSeO_3$ Se（Ⅳ）	活性氧化铝吸附	1000 ~ 25000	pH = 5.5 ~ 6.0	先用 1% 的 NaOH，再用 2% 的 H_2SO_4	无	稍微减少	0
	SeO_4^{2-} Se（Ⅵ）	阴离子交换	300 ~ 1500	无	1.0N NaCl 90% ~ 100% 的回收率	显著减少	显著减少	9.10
铬 0.10mg/L	CrO_4^{2-} Cr（Ⅵ）	阴离子交换	10000 ~ 50000	无	1.0N NaCl 60% ~ 90% 的回收率	稍微减少	稍微减少	11.12.13
色度及 DOC	腐殖酸等	阴离子交换	400 ~ 5000	预过滤除浊度	2.0N NaCl 和 0.5N NaOH 的混合溶液	显著减少	显著减少	13.14.15
铀 20μg/L（提议）	$UO_2(CO_3)$	阴离子交换	30000 ~ 300000	预过滤除浊度	1 ~ 6N NaCl 70% ~ 90% 的回收率	稍微减少	显著减少	16
高氯酸根	ClO_4^-	阴离子交换	500 ~ 6000	预过滤除浊度	0.5 ~ 3N NaCl 0% ~ 90% 的回收率	稍微减少	显著减少	13.17

* 一般来说，运行周期与原水污染物浓度，允许的出水浓度，竞争离子，泄漏量以及实际采用的树脂或吸附剂有关。对典型的给水系统来说，运行周期是一个平均水平。

† 新鲜氧化铝或树脂在前几次再生中的污染物的回收率。大多数工艺在稳态循环（耗竭—再生）运行中能达到 100% 的回收。当去除强选择性的离子时，稳态时的运行周期通常比初始运行时要短。

0 在天然的进水 pH 值范围时的运行也可以简化工艺，当进水 pH 高于 6.5 时，运行会缩短。

1 在污染物穿透后可能产生色谱峰值，使用多个并联的交换柱可以避免这种情况。

2 如果采用完全再生，那么在穿透前不会产生大量的 NO_3^- 泄漏。

3 部分再生后的运行过程中会产生连续的、大量（>5mg/L）的 NO_3^- 泄漏。

4 再生后必须对树脂进行机械混合，以避免过量的早期 NO_3^- 泄漏。可以对树脂进行分批脱氮来去除 NO_3^-，当 Cl^- 浓度保持在 0.5M 以上时可以使再生剂的重复使用次数达到 40 次。

5 在吸附或离子交换前，以不带电的 H_3AsO_3 形式存在的 As(Ⅲ) 必须被氧化成 As(Ⅴ)，As 的 MCL 为 0.002 ~ 0.020mg/L（1999）。

6 如果 OH^- 浓度维持在 1M，失效的再生剂可以被重复使用多次。将 pH 值降低至 6 ~ 8 后可以使 As(Ⅴ) 和 $Al(OH)_3(s)$ 一起从再生剂中沉淀出来。

7 如果 Cl^- 浓度保持在 0.5M 以上，失效的再生剂可以被重复使用 20 次。将 pH 值降低至 5 ~ 6 并投加 Fe(Ⅲ) 可以使 As(Ⅴ) 和

Jun Bing

$Fe(OH)_3(s)$ 一起从再生剂中沉淀出来。

8 可以选择 Cl^- 型阴离子树脂作为低 SO_4^{2-} 浓度（<120mg/L）和低 TDS 值（<500mg/L）水的工艺。

9 pH 为 6.5～8.5 时，用 1～2mg/L 的游离态氯可以在 30～60min 内使 Se(Ⅳ) 氧化成 Se(Ⅵ)。

10 如果采用离子交换，不能有 Se(Ⅳ) 存在，因为它在 SO_4^{2-} 和 Se(Ⅵ) 穿透前产生峰值。

11 用硫酸亚铁或亚硫酸钠还原后，可以使 Cr(Ⅲ) 从失效的树脂中沉淀出来。

12 大孔树脂和聚苯乙烯树脂对铬酸根的选择性比凝胶树脂和丙烯酸树脂强。

13 对污染物的亲合力较高的树脂相对比较难再生。

14 DOC 无 MCL。主要的 DOC 穿透比 SO_4^{2-} 穿透早一点，在 SO_4^{2-} 穿透前的 DOC 去除率一般为 60%～80%，SO_4^{2-} 穿透后一般为 40%～60%。高色度的水应当进行预过滤。

15 如果 Cl^- 和 OH^- 的浓度保持不变，对离子交换反应去除 DOC 的工艺来说，重复使用再生剂是可能的。

16 所有的 SBA 树脂对碳酸铀酰化合物的亲合力均很高。对循环运行来说，建议采用 30000～50000BV 的运行周期。再生剂的 NaCl 浓度越高越好。

17 聚苯乙烯树脂对高氯酸根的亲合力比聚丙烯酸树脂高得多。再生过程中高氯酸根很难从树脂上去除。建议采用逆流再生使泄漏达到最小值。

Jun　　Bing

第 10 章

化学沉淀

Larry D. Benefield, Ph. D.
Professor
Department of Civil Engineering
Auburn University, Alabama

Joe M. Morgan, Ph. D.
Associate Professor
Department of Civil Engineering
Auburn University, Alabama

化学沉淀是一种能有效去除很多污染物的处理方法。使用硫酸铝、硫酸铁或硫酸亚铁作为混凝剂的混凝以及石灰软化都属于化学沉淀。沉淀对水中杂质的去除率主要取决于水中形成的多种络合物的溶解度。例如，在水中以阳离子形式存在的重金属有很多以氢氧化物或碳酸盐固体形式存在，而这些固体在水中溶解度很低。这样，金属将以不溶的氢氧化物或碳酸盐形式从溶液中沉淀出来。

尽管使用硫酸铝、硫酸铁或硫酸亚铁作为混凝剂的混凝都属于化学沉淀，但在第 6 章中已对此类混凝进行了详细的说明，这里不再重复。本章对水处理中应用化学沉淀方面的讨论将着重强调对降低钙、镁浓度（水的软化）和降低铁、锰浓度的讨论。本章的后面部分也会涉及到对重金属、放射性物质及有机物的去除。

10.1 化学沉淀的基本原理

化学沉淀是水处理过程中被广泛采用的方法之一。经验表明，这种处理方法去除率变化很大。本章将结合沉淀理论以及相关实例来探究这种变化的原因。

10.1.1 溶解平衡

当一个化学反应正方向的反应速率和逆方向的反应速率相等，化学物质的含量或浓度不再改变时，该反应就达到了平衡。一般达到平衡的化学反应通常表示如下：

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \tag{10.1}$$

该反应的平衡常数 K_{eq} 定义如下：

$$K_{eq} = \frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b} \tag{10.2}$$

Jun Bing

式中化学物质 A、B、C 和 D 的平衡活度用（A）、（B）、（C）和（D）表示，化学计量系数用 a、b、c 和 d 表示。

对于稀溶液，通常采用摩尔浓度来近似表示水合物的活度（而对于气体，是通过在大气中测得的分压来表示的）。一般认为固体物质（如沉淀物）和溶剂（如水）的活度是 1。但是如果要精确描述平衡状态的话，必须写出与公式（10.1）相对应的平衡常数表达式。

溶解平衡状态是公式（10.1）的一种特例。这种情况既可由液相中析出沉淀而产生，又可由固相部分溶解而产生。当难溶化合物的离子浓度高于某一值时，就会形成沉淀析出。这个过程可用下面的反应来表示：

$$A^+ + B^- \rightleftharpoons AB\ (s) \tag{10.3}$$

式中（s）表示物质以固体形态存在，省略（s）表示物质以液体形式存在。

沉淀析出既是物理过程又是化学过程。物理过程分两个阶段：即晶核形成和颗粒成长。在过饱和溶液（即含溶解离子的浓度比在平衡状态下大得多的溶液）中开始形成晶核。在这种条件下，离子将会发生凝聚，形成微小的（不可见的）颗粒。形成晶核所要求的过饱和程度会有所不同，但是这个过程可通过引进核体来加强，例如，把沉淀污泥返回到流程中。

当离子在溶液中扩散到固体颗粒表面时会促使颗粒成长。这个过程会持续到过饱和状态消除直至平衡建立。当达到平衡时，饱和溶液形成。由定义可知，饱和溶液是一种溶质在溶剂中达到溶解平衡态时的溶液。

没有完全不溶的化合物，所以任何化合物都可形成一种饱和溶液。考察发生在难溶盐类的悬浮液中的溶解反应，

$$AB(s) \rightleftharpoons AB \tag{10.4}$$

该反应首先形成非游离态的分子，随后离解出一个阳离子和一个阴离子：

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^- \tag{10.5}$$

式（10.4）和式（10.5）的平衡常数表达式经过巧妙地处理后可得到下式，式中两种离子活度的积称为热力学活度积 K_{ap}：

$$K_{ap} = (A^+)(B^-) \tag{10.6}$$

在水处理中经常使用化学物质的浓度，而不是活度。因为经常遇到的稀溶液在采用这种参数进行计算时不会有太大的误差，所以在本章中，所有的关系将以浓度而不是活度形式表示。式（10.6）因此变为

$$K_{sp} = [A^+][B^-] \tag{10.7}$$

这是对微溶化合物溶解的一种传统的溶度积表示方法。式中括号表示摩尔浓度。这种平衡常数被称为溶度积常数。溶度积更普遍的表示方法可从溶解反应推出

$$A_xB_y(s) \rightleftharpoons xA^{y+} + yB^{x-} \tag{10.8}$$

可得

$$K_{sp} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y \tag{10.9}$$

溶度积常数的值可表明一些特殊化合物的溶解性。如极难溶化合物的溶度积常数会很小。表 10.1 列出室温下溶液的溶度积常数。

室温下溶液的溶度积常数　　**表 10.1**

物质名称	分子式	K_{sp}^*
氢氧化铝	$Al(OH)_3$	2×10^{-32}
砷酸钡	$Ba_3(AsSO_4)_2$	7.7×10^{-51}
碳酸钡	$BaCO_3$	8.1×10^{-9}
铬酸钡	$BaCrO_4$	2.4×10^{-10}

Jun　Bing

续表

物质名称	分子式	K_{sp}^{*}
氟化钡	BaF_2	1.7×10^{-6}
碘酸钡	$Ba(IO_3)_2\cdot2H_2O$	1.5×10^{-9}
草酸钡	$BaC_2O_4\cdot H_2O$	2.3×10^{-8}
硫酸钡	$BaSO_4$	1.08×10^{-10}
氢氧化铍	$Be(OH)_2$	7×10^{-22}
碘化铋	BiI_3	8.1×10^{-19}
磷酸铋	$BiPO_4$	1.3×10^{-23}
硫化铋	Bi_2S_3	1×10^{-97}
砷酸镉	$Cd_3(AsO_4)_2$	2.2×10^{-33}
氢氧化镉	$Cd(OH)_2$	5.9×10^{-15}
草酸镉	$CdC_2O_4\cdot3H_2O$	1.5×10^{-8}
硫化镉	CdS	7.8×10^{-27}
砷酸钙	$Ca_3(AsO_4)_2$	6.8×10^{-19}
碳酸钙	$CaCO_3$	8.7×10^{-9}
氟化钙	CaF_2	4.0×10^{-11}
氢氧化钙	$Ca(OH)_2$	5.5×10^{-6}
碘酸钙	$Ca(IO_3)_2\cdot6H_2O$	6.4×10^{-7}
草酸钙	$CaC_2O_4\cdot H_2O$	2.6×10^{-9}
磷酸钙	$Ca_3(PO_4)_2$	2.0×10^{-29}
硫酸钙	$CaSO_4$	1.9×10^{-4}
氢氧化铈（Ⅲ）	$Ce(OH)_3$	2×10^{-20}
碘酸铈（Ⅲ）	$Ce(IO_3)_3$	3.2×10^{-10}
草酸铈（Ⅲ）	$Ce_2(C_2O_4)_3\cdot9H_2O$	3×10^{-29}
氢氧化铬（Ⅱ）	$Cr(OH)_2$	1.0×10^{-17}
氢氧化铬（Ⅲ）	$Cr(OH)_3$	6×10^{-31}
氢氧化钴（Ⅱ）	$Co(OH)_2$	2×10^{-16}
氢氧化钴（Ⅲ）	$Co(OH)_3$	1×10^{-43}
砷酸铜（Ⅱ）	$Cu_3(AsO_4)_2$	7.6×10^{-76}
溴化亚铜（Ⅰ）	$CuBr$	5.2×10^{-9}
氯化亚铜（Ⅰ）	$CuCl$	1.2×10^{-6}
碘化亚铜（Ⅰ）	CuI	5.1×10^{-12}
碘酸铜（Ⅱ）	$Cu(IO_3)_2$	7.4×10^{-8}
硫化亚铜（Ⅰ）	Cu_2S	2×10^{-47}
硫化铜（Ⅱ）	CuS	9×10^{-36}
硫氰酸亚铜（Ⅰ）	$CuSCN$	4.8×10^{-15}
砷酸铁（Ⅲ）	$FeAsO_4$	5.7×10^{-21}
碳酸亚铁（Ⅱ）	$FeCO_3$	3.5×10^{-11}
氢氧化亚铁（Ⅱ）	$Fe(OH)_2$	8×10^{-16}
氢氧化铁（Ⅲ）	$Fe(OH)_3$	4×10^{-38}
砷酸铅	$Pb_3(AsO_4)_2$	4.1×10^{-36}
溴化铅	$PbBr_2$	3.9×10^{-5}

Jun　Bing

续表

物质名称	分子式	$K_{sp}^{\ominus}$
碳酸铅	$PbCO_3$	3.3×10^{-14}
氯化铅	$PbCl_2$	1.6×10^{-5}
铬酸铅	$PbCrO_4$	1.8×10^{-14}
氟化铅	PbF_2	3.7×10^{-8}
碘酸铅	$Pb(IO_3)_2$	2.6×10^{-13}
碘化铅	PbI_2	7.1×10^{-9}
草酸铅	PbC_2O_4	4.8×10^{-10}
硫酸铅	$PbSO_4$	1.6×10^{-8}
硫化铅	PbS	8×10^{-28}
磷酸铵镁	$MgNH_4PO_4$	2.5×10^{-13}
砷酸镁	$Mg_3(AsO_4)_2$	2.1×10^{-20}
碳酸镁	$MgCO_3\cdot3H_2O$	1×10^{-5}
氟化镁	MgF_2	6.5×10^{-9}
氢氧化镁	$Mg(OH)_2$	1.2×10^{-11}
草酸镁	$MgC_2O_4\cdot2H_2O$	1×10^{-8}
氢氧化锰（Ⅱ）	$Mn(OH)_2$	1.9×10^{-13}
溴化汞（Ⅰ）	Hg_2Br_2	5.8×10^{-23}
氯化汞（Ⅰ）	Hg_2Cl_2	1.3×10^{-18}
碘化汞（Ⅰ）	Hg_2I_2	4.5×10^{-29}
硫酸汞（Ⅰ）	Hg_2SO_4	7.4×10^{-7}
硫化汞（Ⅱ）	HgS	4×10^{-53}
硫氢酸汞（Ⅰ）	$Hg_2(SCN)_2$	3.0×10^{-20}
砷酸镍	$Ni_3(AsO_4)_2$	3.1×10^{-26}
碳酸镍	$NiCO_3$	6.6×10^{-9}
氢氧化镍	$Ni(OH)_2$	6.5×10^{-18}
硫化镍	NiS	3×10^{-19}
砷酸银	Ag_3AsO_4	1×10^{-22}
溴酸银	$AgBrO_3$	5.77×10^{-5}
溴化银	$AgBr$	5.25×10^{-13}
碳酸银	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}
氯化银	$AgCl$	1.78×10^{-10}
铬酸银	Ag_2CrO_4	2.45×10^{-12}
氰化银	$Ag[Ag(CN)_2]$	5.0×10^{-12}
碘酸银	$AgIO_3$	3.02×10^{-8}
碘化银	AgI	8.31×10^{-17}
草酸银	$Ag_2C_2O_4$	3.5×10^{-11}
氧化银	Ag_2O	2.6×10^{-8}
磷酸银	Ag_3PO_4	1.3×10^{-20}
硫酸银	Ag_2SO_4	1.6×10^{-5}
硫化银	Ag_2S	2×10^{-49}

续表

物质名称	分子式	K_{sp}^{*}
硫氰酸银	AgSCN	1.00×10^{-12}
碳酸锶	$SrCO_3$	1.1×10^{-10}
铬酸锶	$SrCrO_4$	3.6×10^{-5}
氟化锶	SrF_2	2.8×10^{-9}
碘酸锶	$Sr(IO_3)_2$	3.3×10^{-7}
草酸锶	$SrC_2O_4\cdot H_2O$	1.6×10^{-7}
硫酸锶	$SrSO_4$	3.8×10^{-7}
溴酸铊（Ⅰ）	$TlBrO_3$	8.5×10^{-5}
溴化铊（Ⅰ）	TlBr	3.4×10^{-6}
氯化铊（Ⅰ）	TlCl	1.7×10^{-4}
铬酸铊（Ⅰ）	Tl_2CrO_4	9.8×10^{-13}
碘酸铊（Ⅰ）	$TlIO_3$	3.1×10^{-6}
碘化铊（Ⅰ）	TlI	6.5×10^{-8}
硫化铊（Ⅰ）	Tl_2S	5×10^{-21}
硫化锡（Ⅱ）	SnS	1×10^{-25}
氢氧化钛（Ⅲ）	$Ti(OH)_3$	1×10^{-40}
砷酸锌	$Zn_3(AsO_4)_2$	1.3×10^{-28}
碳酸锌	$ZnCO_3$	1.4×10^{-11}
亚铁氰化锌	$Zn_2Fe(CN)_6$	4.1×10^{-16}
氢氧化锌	$Zn(OH)_2$	1.2×10^{-17}
草酸锌	$ZnC_2O_4\cdot2H_2O$	2.8×10^{-8}
磷酸锌	$Zn_3(PO_4)_2$	9.1×10^{-33}
硫化锌	ZnS	1×10^{-21}

* 很多金属的溶解度会因碳酸盐络合物而变更。如果不考虑络合物，则对溶解度的预计可能会相当不精确。

摘自：Robert B. Fischer 和 Dennis G. Peters 编著的《化学平衡》。由 Saunders 大学 1970 年出版发行，Rinehart 和 Winston 公司经出版商许可再版。

式（10.9）只有在离子和固体间达到平衡时才能采用。若溶液中离子的实际浓度使得离子积 $[A^{y+}]^x[B^{x-}]^y$ 小于 K_{sp} 值，将没有沉淀生成。从式（10.9）中得到的任何定量的信息只能在平衡状态存在时采用。如果溶液中离子的实际浓度很大以致离子积大于 K_{sp} 值时，将会有沉淀生成（假设晶核已形成）。但是仍然没有任何定量的信息能直接从式（10.9）中得到。

一种难溶盐的离子以一定的浓度存在于溶液中，如果增加难溶盐中第二种离子的浓度，使其离子积超过溶度积常数时，则它可以被含有共同离子的另一种盐沉淀出来。这种现象称为同离子效应。另外，如果两种不同的离子共用第三种普遍存在的离子，且第三种离子的浓度增加到使两种难溶盐的溶度积常数都被超过时，那两种不同的化合物都可能沉淀出来。这种沉淀现象通常只有在两种化合物的 K_{sp} 值相差不是很大时才有可能出现。

同离子效应是理查得规则的一个例子。这个规则认为：如果一个外力施加在平衡系统上，那么这个系统将会自发消除外力，并在新的平衡条件下达到新的平衡。例如含有阳离子 A（如 AC）的盐被加入到饱和溶液 AB 时，AB（s）将形成沉淀，使离子积 $[A^+][B^-]$ 又一次等于溶度积常数。但是 A^+ 的平衡浓度在新平衡中增加，而 B^- 的平衡浓度在新平衡中减小。例题 10.1 的有关计算可用来说明同离子效应。

Jun　Bing

例题 10.1　如果将足够的氢氧化钠加入到饱和氢氧化镁溶液中，使其平衡时的 pH 值增加到 11.0，试确定镁的残余浓度。

解：

（1）写出正确的化学反应式。

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$

由表 10.1 知，该反应的溶度积常数为 1.2×10^{-11}。

（2）确定氢氧根离子浓度。

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}(25℃)$$

因为　　$$[H^+] = 10^{-PH} = 10^{-11}\text{mol/L}$$

可得

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3}\text{mol/L}$$

（3）建立溶度积常数表达式并计算镁离子浓度。

$$K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{1.2 \times 10^{-11}}{(10^{-3})^2}$$

$$= 1.2 \times 10^{-5}\text{mol/L}$$

或　　$$= 0.29\text{mg/L}$$

硬度经常以 $CaCO_3$ 计，可用当量比值与浓度相乘。

$$0.29 \times \frac{50}{12.2} = 1.2\text{mg/L}（以\ CaCO_3\ 计）$$

10.1.2　通过化学沉淀去除金属

考察下列有关金属溶解度的平衡反应：

$$MA_x(s) \rightleftharpoons M^{x+} + xA^- \tag{10.10}$$

$$K_{sp} = [M^{x+}]\ [A^-]^x \tag{10.11}$$

式（10.11）是式（10.10）的溶度积表达式，表明在溶液中金属离子的平衡浓度（在沉淀工艺中这称作残余浓度）只与 A^- 的浓度有关。若 A^- 是氢氧根离子，剩余金属离子浓度与 pH 值之间的关系如下：

$$\log[M^{x+}] = \log K_{sp} - x\log K_w - X\text{pH} \tag{10.12}$$

这种关系如图 10.1 中的直线 A 所示，假定式中 $K_{sp} = 10^{-10}$，$K_w = 10^{-14}$，$X = 2$。大多数金属氢氧化物的溶解度用式（10.12）表示并不够精确，因为它们在溶液中与氢氧根以及其他离子形成一系列络合物。每一种络合物都与固相处于平衡态，它们的总和即剩余金属离子

$$M_{TI} = M^{2+} + M(OH)^+ + M(OH)_2^0 + M(OH)_3^- + \cdots \tag{10.13}$$

对于这种情况，剩余金属离子的总浓度与 pH 值的复杂关系如图 10.1 的曲线 B 所示。它表明在最佳 pH 值下，剩余金属离子浓度将达到最低值。当 pH 值高于或低于这个最佳值时，剩余金属离子浓度都会升高。

Nilsson（1971）计算出了一些纯金属氢氧化物在不同 pH 值下剩余金属离子总浓度的对数（见图 10.2）。粗线表明这些区域中剩余金属离子的总浓度大于 1mg/L。若加 NaOH 使 pH 值升高，当 pH 值分别增加到 8 和 9 时，由于氢氧化物阴离子的浓度增加，残余 Cr（Ⅲ）和 Zn（Ⅱ）的总浓度又会增加。若加石灰使 pH 值升高，由于锌酸钙和亚铬酸钙的溶解度相对较低，残余浓度将不会升高。

Jun　Bing

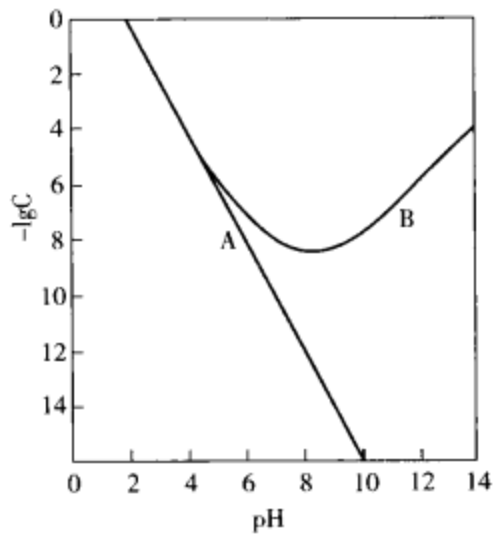


图 10.1　假定金属氢氧化物有或没有生成络合物时的理论溶解度

A—没有络合物生成；B—有络合物生成

（摘自：P. A. Kenkel 编著《水环境中的重金属》中 J. W. Pa-tterson 和 R. A. Minear 编写的“去除重金属的物理化学方法”，佩迦蒙（Pergamon）出版社，牛津，1975）

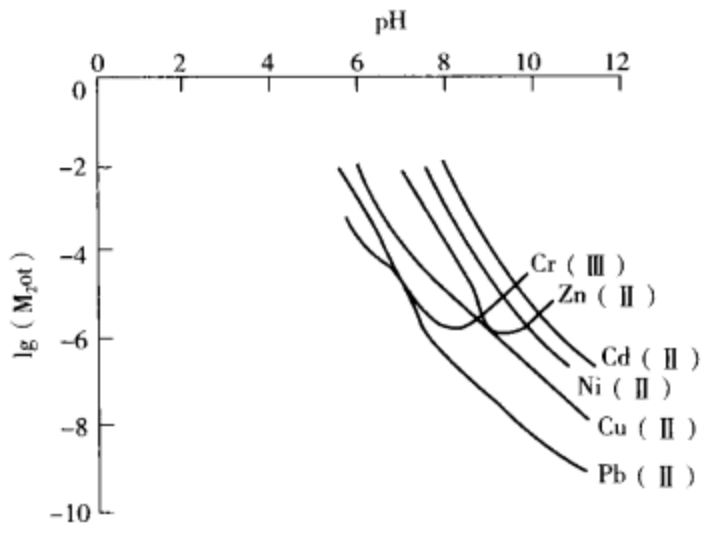


图 10.2　纯金属氢氧化物的溶解度与 pH 的关系

粗线表明这些区域中浓度大于 1mg/L

注：若以 NaOH 作 pH 调节剂，Cr（Ⅲ）和 Zn（Ⅱ）将呈现酸碱两性的性质。

（摘自：水研究，第 5 卷，“市政废水中化学方法去除金属”，经 R. Nilsson 许可再版，佩迦蒙（Pergamon）出版社，1971）

对于以形成金属氢氧化物沉淀来去除金属离子的方法，应该谨慎地进行数学估计，因为对理论溶解度的过度简化会导致几个数量级的误差。这种误差可能有多种原因。例如，当计算时运用摩尔浓度而不是活度时（高离子强度将导致高于预计的溶解度），水中离子强度的改变会使计算的与实际的剩余金属离子浓度有很大不同。当水中存在有机物和除了氢氧化物外的无机物，而这些物质能与金属离子形成可溶物时，将会增加剩余金属离子的总浓度。会造成很高剩余金属离子浓度的两种无机络合剂为氰化物和氨。少量的碳酸盐将会极大地改变一些金属氢氧化物沉淀体系的溶解特性。这样，理论计算和实际就会有偏差，因为实际的金属氢氧化物沉淀时不可能没有一点碳酸盐存在。

如果实际过程的温度与测定平衡常数时的温度有很大不同，那么温度的变化会导致计算值和实际值之间出现偏差。动力学也是一个重要的因素，因为在工艺条件下如果可溶物和固体物之间的反应速度太慢，在给定的水力停留时间内化学平衡会很难达到。另外，很多固体最初以无定形的形式沉淀出来，经过一段时间后才转变为更难溶和更稳定的晶体结构。

除了氢氧化物，其他沉淀物的形成可能会造成剩余金属离子的总浓度低于计算值。例如，碳酸钙的溶解度大约比氢氧化钙的溶解度小两个数量级。加入絮凝剂后形成的共同沉淀效应对降低剩余金属离子浓度也能起很大作用。Nilsson（1971）发现当加入起促进沉淀作用的硫酸铝时，残余锌、钙和镍的实际总浓度会明显低于计算值，因为这些金属与氢氧化铝共沉淀。

总之，由于竞争性酸碱平衡，复合离子的形成和水解作用，很多微溶盐的溶解过程是很复杂的。当忽略这些反应时，水处理中很多沉淀过程仍然能被足够精确地描述。这将是本章所采用的方法。对于溶解平衡更为详细的讨论可查阅 Stumm 和 Morgan（1981）；Snoeyink 和 Jenkins（1980）；Benefield，Judkins 和 Weand（1982）。

10.1.3　碳酸平衡

一般来说，大多数天然水的 pH 值受碳酸平衡的影响，其平衡反应式为：

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (H_2CO_3) \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad (10.14)$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \qquad (10.15)$$

因为溶于水中的总 CO_2 中只有小部分水解形成 H_2CO_3。为方便起见，把溶解的 CO_2 和 H_2CO_3 的总

Jun　Bing

浓度定义为一个新浓度 $H_2CO_3^*$。式（10.14）和式（10.15）的平衡常数表达式为：

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \tag{10.16}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \tag{10.17}$$

式中 K_1 和 K_2 分别代表碳酸一级和二级离解平衡常数。

Rossum 和 Merrill（1983）给出了以下公式来描述 K_1、K_2 与温度的关系：

$$K_1 = 10^{14.8435 - 3404.71/T - 0.032786T} \tag{10.18}$$

$$K_2 = 10^{6.498 - 2909.39/T - 0.02379T} \tag{10.19}$$

式中 T 代表溶液的绝对温度（即，℃ +273）。

溶液中总碳酸物质的浓度通常用 C_T 来表达，其物料平衡表达式定义如下：

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \tag{10.20}$$

根据总碳酸物质的浓度来定义一系列分布系数 α 以确定各种碳酸物质的分布情况，定义如下：

$$\alpha_0 = \frac{[H_2CO_3^*]}{C_T} \tag{10.21}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HCO_3^-]}{C_T} \tag{10.22}$$

$$\alpha_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{C_T} \tag{10.23}$$

通过一系列代数处理（Snoeyink and Jenkins，1980）得到：

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + K_1/[H^+] + K_1K_2/[H^+]^2} \tag{10.24}$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{[H^+]/K_1 + 1 + K_2/[H^+]} \tag{10.25}$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{[H^+]^2/(K_1K_2) + [H^+]/K_2 + 1} \tag{10.26}$$

pH 值对碳酸物质分配的影响如图 10.3 所示。因为大多数天然水的 pH 值在一个中性范围内，所以碱度（假定这个碱度主要是由碳酸系统引起）是以重碳酸盐碱度的形式存在。

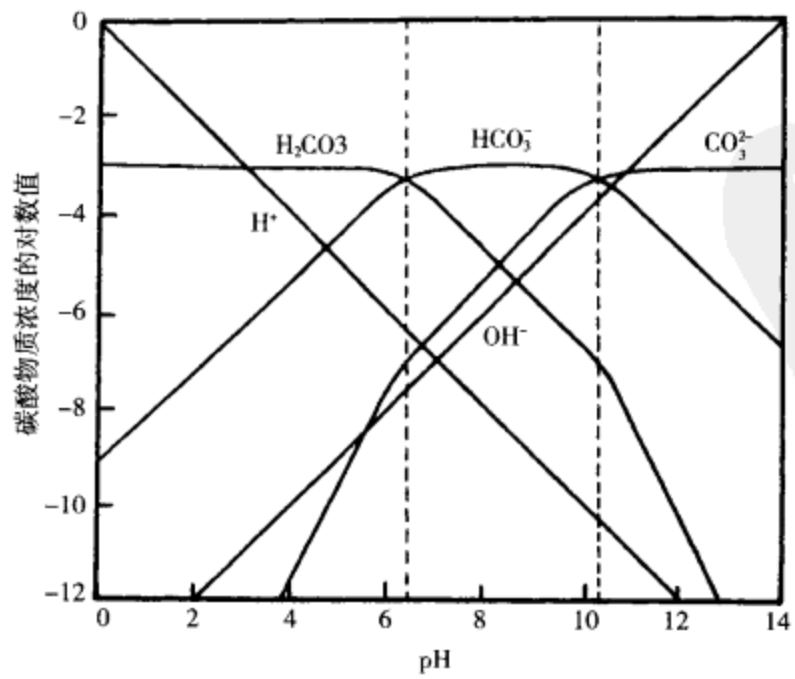


图 10.3　碳酸的浓度分配图

（摘自：H. W. Gehm 和 J. I. Bregman 编著的《水资源和污染控制手册》，Van Nostrand Reinhold 公司，纽约，1976）

Jun Bing

10.1.4　碳酸钙和氢氧化镁平衡

$CaCO_3$ 的溶解平衡如式（10.27）所示：

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \tag{10.27}$$

向水中加入 $Ca(OH)_2$ 后，增加了氢氧根离子的浓度，提高了 pH 值。从图 10.3 可知，碳酸体系的平衡向生成碳酸根离子 CO_3^{2-} 的方向移动。根据理查得规则，CO_3^{2-} 浓度的增加使碳酸体系的平衡向左移动（同离子效应），从而导致 $CaCO_3(s)$ 沉淀，可溶性钙离子浓度相应减少。

$Mg(OH)_2$ 的溶解平衡可表示为：

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^- \tag{10.28}$$

根据理查得规则，加入氢氧根离子会使平衡向左移动（同离子效应），形成 $Mg(OH)_2$ 沉淀，可溶性镁离子浓度会相应减少。

式（10.27）和式（10.28）的溶度积表达式为：

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \tag{10.29}$$

$$K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 \tag{10.30}$$

考虑到温度会影响碳酸钙和氢氧化镁的溶度积常数，对经验公式作出了如下修正（Rossum and Merrill，1983；Faust and McWhorter，1976；Lowenthal and Marais，1976）。

$$\text{碳酸钙：} K_{sp} = 10^{[13.870 - 3059/T - 0.04035T]} \tag{10.31}$$

$$\text{氢氧化镁：} K_{sp} = 10^{[-0.0175t - 9.97]} \tag{10.32}$$

式中 T 和 t 是溶液温度，分别以°K和℃表示。式（10.31）中碳酸钙的 K_{sp} 的选用是以 1942 年 Larson 和 Buswell 提出的经典常数为基础的。也可选用 1982 年 Plummer 和 Busenberg 提出的一个现代常数；还可参考美国公共卫生协会（APHA），美国给水工程协会（AWWA）和世界教育联谊会（WEF）（1989）的有关规定。

对可溶性钙、镁离子总量有影响的络合离子的反应式列于表 10.2 中，这些反应可用于确定多种络合离子存在时对碳酸钙和氢氧化镁溶解性的影响。在表达可溶性钙、镁离子总量的物料平衡关系式时，应将这些物质考虑进去。这种关系式表达如下：

$$[Ca]_T = [Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [CaHCO_3^+] + [CaCO_3^0] + [CaSO_4^0] \tag{10.33}$$

经推导得

$$[Ca]_T = \frac{K_{sp}}{\alpha_2 C_T}\left(1 + \frac{K_w K_3}{[H^+]} + K_4\alpha_1 C_T + K_5\alpha_2 C_T + K_6[SO_4^{2-}]\right) \tag{10.33a}$$

和

$$[Mg]_T = [Mg^{2+}] + [MgOH^+] + [MgHCO_3^+] + [MgCO_3^0] + [MgSO_4^0] \tag{10.34}$$

经推导得

$$[Mg]_T = \frac{K_{sp}[H^+]^2}{(K_w)^2}\left(1 + \frac{K_w K_7}{[H^+]} + K_8\alpha_1 C_T + K_9\alpha_2 C_T + K_{10}[SO_4^{2-}]\right) \tag{10.34a}$$

式中

$$K_w \text{——} 10^{[6.0486 - 4471.33/T - 0.017053(T)]}。 \tag{10.35}$$

多种离子存在时钙、镁离子的反应式[*]　　表 10.2

反应式	平衡常数	温度校正 T，K
1. 钙		
a. $Ca^{2+} + OH^- \rightleftharpoons CaOH^+$	$K_3 = [CaOH^+]/[Ca^{2+}][OH^-]$	$pK_3 = -1.299 - 260.388[1/T - 1/298.15]$
b. $Ca^{2+} + HCO_3^- \rightleftharpoons CaHCO_3^+$	$K_4 = [CaHCO_3^+]/[Ca^{2+}][HCO_3^-]$	$pK_4 = 2.95 - 0.0133T$
c. $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3^0$	$K_5 = [CaCO_3^0]/[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$	$pK_5 = 27.393 - 4114/T - 0.05617T$

Jun　Bing

续表

反应式	平衡常数	温度校正 T，K
d. $Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CaSO_4^0$	$K_6 = [CaSO_4^0]/[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$	$pK_6 = 691.70/T$
2. 镁		
a. $Mg^{2+} + OH^- \rightleftharpoons MgOH^+$	$K_7 = [MgOH^+]/[Mg^{2+}][OH^-]$	$pK_7 = -0.684 - 0.0051T$
b. $Mg^{2+} + HCO_3^- \rightleftharpoons MgHCO_3^+$	$K_8 = [MgHCO_3^+]/[Mg^{2+}][HCO_3^-]$	$pK_8 = -2.319 + 0.011056T - (2.29812 \times 10^{-5})T$
c. $Mg^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons MgCO_3^0$	$K_9 = [MgCO_3^0]/[Mg^{2+}][CO_3^{2-}]$	$pK_9 = -0.991 - 0.00667T$
d. $Mg^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons MgSO_4^0$	$K_{10} = [MgSO_4^0]/[Mg^{2+}][SO_4^{2-}]$	$pK_{10} = 707.07/T$

* 温度校正取自 Truesdell 和 Jones（1973）。

图 10.4 和图 10.5 分别说明了多种络合离子存在时对碳酸钙和氢氧化镁的影响。为方便起见，假设溶液温度为 25℃、硫酸根离子浓度为零。结果显示，平衡时碳酸物质浓度对可溶性镁离子的总量几乎没有影响（图 10.5），但对可溶性钙离子的总量有显著影响（图 10.4）。

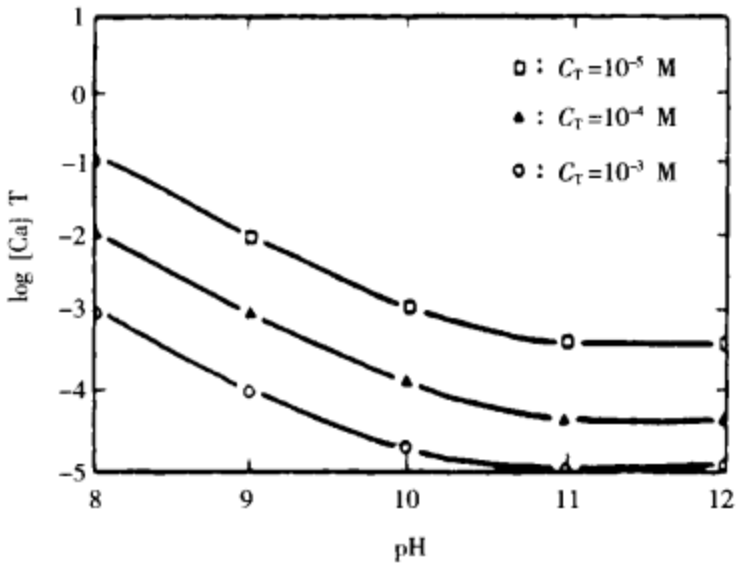


图 10.4　溶解平衡时可溶性钙离子总量、pH 和总碳酸物质浓度的关系

（摘自：L. D. Benefield，J. F. Judkins 和 B. L. Weand 编著的《水处理过程化学》，1982 年出版，124、292 页。经 Prentice-Hall 公司许可再版，Englewood Cliffs，新泽西州（New Jersey））

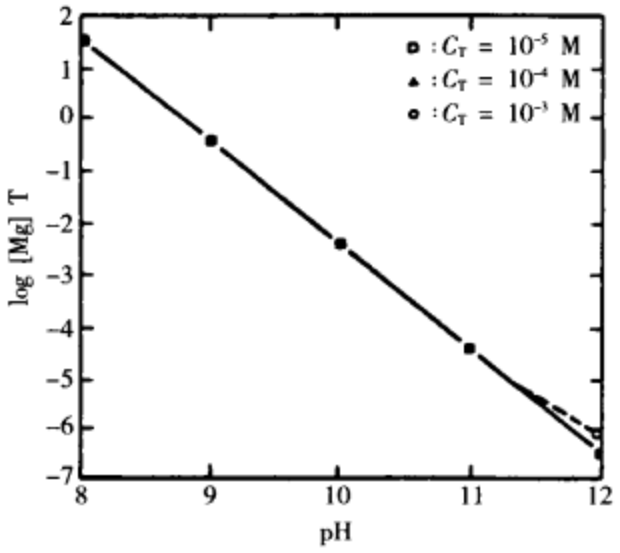


图 10.5　溶解平衡时可溶性镁离子总量、pH 和总碳酸物质浓度的关系

（摘自：L. D. Benefield，J. F. Judkins 和 B. L. Weand 编著的《水处理过程化学》，1982 年出版，124、292 页。经 Prentice - Hall 公司许可再版，Englewood Cliffs，新泽西州（New Jersey））

Cadena 等人（1974）指出 25℃下 $CaCO_3^0$ 的存在说明有 13.5mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的可溶性钙离子。他们的研究成果有一部分以 $CaCO_3^0$ 离解常数随温度变化的关系（见下式）为基础。

$$\log K = \frac{2280}{T} - 12.10 \tag{10.36}$$

式中 T 代表绝对温度。

$CaCO_3^0$ 的浓度可用碳酸钙的溶度积表达式除以 $CaCO_3^0$ 的平衡常数表达式来计算，如下式：

$$[CaCO_3^0] = \frac{K_{sp}}{K_{CaCO_3^0}} \tag{10.37}$$

图 10.6 表明了 $CaCO_3^0$ 浓度随温度变化的关系。Trussell 等人（1977）认为 $CaCO_3^0$ 并不重要。这些研究者指出碳酸钙的饱和溶液中 $CaCO_3^0$ 的浓度大约是 0.17mg/L 而不是 13.5mg/L。Pisigan 和 Singley 的试验数

Jun　Bing

据（1985）也支持了这一点。他们发现在 pH 为 6.20～9.20 的新鲜水中 $CaCO_3^0$ 的浓度是微不足道的。

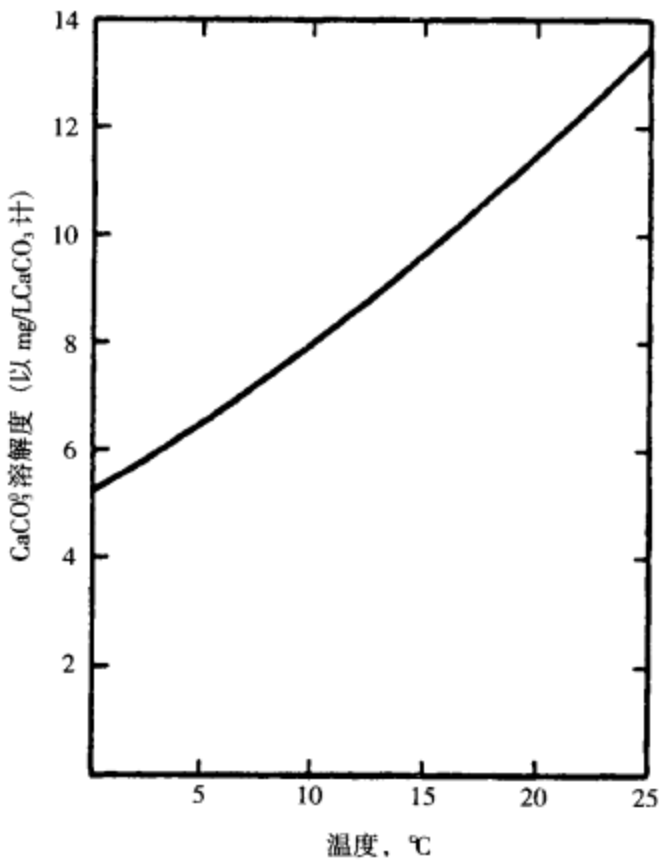


图 10.6　$CaCO_3$ 络合离子的溶解度随温度变化的关系

（摘自：D. T. Merrill 的“水软化和腐蚀控制的化学条件”，第五届环境工程会议，蒙大纳（Montana）州立大学，1976 年 6 月）

关于碳酸钙系统与离子对 $CaHCO_3^+$ 和 $CaCO_3^0$ 的详细阐述，读者可查阅 Plummer 和 Busenberg（1982）的著作。

10.2　通过化学沉淀对水作软化处理

天然水的硬度由水中的一些多价金属阳离子形成。水中主要的致硬阳离子和相关的主要阴离子见表 10.3 所示。天然水中的阳离子主要是二价的钙和镁，所以一般把这两种元素的总浓度称为水的总硬度，浓度通常以 mg/L（以 $CaCO_3$ 计）表示。在美国，地表水和地下水的总硬度均有明显的地域性差异。图 10.7 绘出了市政给水的近似硬度值。

水中主要的致硬阳离子和相关的主要阴离子　　表 10.3

主要的致硬阳离子	阴离子
Ca^{2+}	HCO_3^-
Mg^{2+}	SO_4^{2-}
Sr^{2+}	Cl^-
Fe^{2+}	NO_3^-
Mn^{2+}	SiO_3^{2-}

摘自：Sawyer and McCarty，1967。

Jun　Bing

图 10.7　美国的硬水分布。这些区域显示了市政给水的近似硬度值
（摘自：Ciaccio,L 编著的《水和水污染手册》，Marcel Dekker 有限公司，纽约，1971）

当水的硬度较高时，洗衣物用的肥皂会和钙、镁离子反应形成凝结物（Ca 或 Mg 的油酸盐）。水的硬度越高，肥皂的消耗也就越高。水的硬度过高还会带来其他的负面影响，如在浴缸中形成环状斑、在织物上留下斑点甚至产生水污斑。通过开发一些与硬度不发生反应的洗涤剂和肥皂，许多类似的问题就可得到缓解。

不同地区的公众对硬度的容忍度有所不同，消费者对硬度的敏感性与他的生活习惯有关。由于消费者对硬度容忍程度的差异，不同水厂的水软化车间生产的成品水的硬度在 50 ~ 150mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的范围内。根据 Sawyer 和 McCarty 划分的标准将硬度进行分类（1967；见表 10.4），该硬度范围包括了软水和硬水。

硬度分类标准　　表 10.4

硬度范围（mg/L）（以 $CaCO_3$ 计）	硬度分类
0 ~ 75	软水
75 ~ 150	微硬水
150 ~ 300	硬水
>300	极硬水

摘自：Sawyer and McCarty，1967。

硬度可按两种方式分类。这两种分类是（就金属离子和与金属离子相关的阴离子来分类）：

1. 总硬度：总硬度代表多价金属阳离子的总和，通常认为是钙、镁离子之和。一般通过化学分析可确定存在于水中的总硬度和钙硬度，镁硬度可由总硬度和钙硬度之间的差计算得出。

2. 碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度：碳酸盐硬度是由水中钙或镁的碳酸盐和重碳酸盐离解出的阳离子形成的。碳酸盐硬度在化学上与碱度相等，因为天然水中大多数碱度是由重碳酸根离子和碳酸根离子引起的。非碳酸盐硬度是由溶解于水中的钙和镁的硫酸盐、氯化物或硅酸盐中的阳离子引起的。非碳酸盐硬度等于总硬度减去碳酸盐硬度。因此，当总硬度超过碳酸盐和重碳酸盐碱度时，碳酸盐硬度与碱度相等，超出碳酸盐硬度的值是非碳酸盐硬度。当总硬度等于或少于碳酸盐和重碳酸盐碱度时，总硬度等于碳酸盐硬度而非碳酸盐硬度为零。例题 2 说明了碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度的分类。

Jun　Bing

例题 10.2　一地下水水质如下：钙 75mg/L，镁 40mg/L，钠 10mg/L，重碳酸盐 300mg/L，氯化物

10mg/L，硫酸盐 109mg/L。计算总硬度、碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度，均以 mg/L$CaCO_3$ 计。

解：

（1）作一个计算表，并将所有浓度化为 mg/L$CaCO_3$。

a. 物质的当量浓度（以 meq/L 表示）由下式计算：

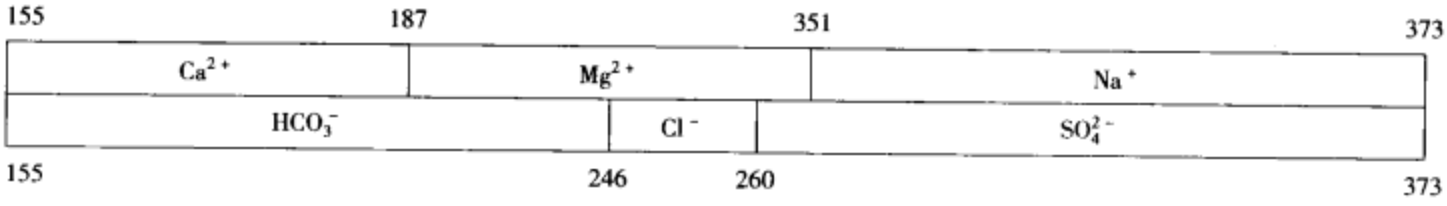
$$[\text{meq/L 物质}] = \frac{\text{mg/L 物质}}{\text{物质当量}}$$

b. 以 mg/L$CaCO_3$ 表示的物质浓度由下式计算：

$$[\text{mg/L}CaCO_3] = \text{mg/L 物质}(50/\text{物质当量})$$

化学物质	浓度（mg/L）	当量	浓度（meq/L）	浓度（mg/L$CaCO_3$）
Ca^{2+}	75	20.0	3.7	187
Mg^{2+}	40	12.2	3.3	164
Na^{+}	10	23.0	0.4	22
			7.4	373
HCO_3^-	300	61.0	4.9	246
Cl^-	10	35.5	0.3	14
SO_4^{2-}	109	48.0	2.2	113
			7.4	373

（2）作原水的阴阳离子图，表示对软化工艺较重要的化学物质的相对比例。图中阳离子置于阴离子上。



（3）计算该水的硬度分布。

总硬度 = 187 + 164 = 351mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

碱度 = 重碳酸盐碱度 = 246mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

碳酸盐硬度 = 碱度 = 246mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

非碳酸盐硬度 = 351 − 246 = 105mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

10.2.1　工艺化学

在沉淀软化法中，钙以 $CaCO_3$(s) 沉淀形式从水中去除，而镁以 $Mg(OH)_2$(s) 沉淀形式去除。在这两种固体的沉淀过程中，各种碳酸物质的浓度和溶液体系的 pH 值起了很重要的作用。

通过投加氢氧根离子提高溶液 pH 值使重碳酸根离子转化成碳酸盐（pH 值在 10 以上）的方法可去除碳酸盐硬度。但在溶液的 pH 值发生显著改变前，溶液中游离的二氧化碳或碳酸必须被中和。从重碳酸盐转化为碳酸盐的过程中，碳酸盐浓度会增加，从而导致钙和碳酸根离子积（$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$）超过 $CaCO_3$(s) 的溶度积常数，会形成 $CaCO_3$(s) 沉淀。结果是起初认为与重碳酸根离子相关的钙离子浓度减少到一个较低值。然而残余钙（非碳酸盐硬度）并没有通过简单的 pH 值调节而被去除，反而必须从外部投加碳酸盐，一般是碳酸钠（苏打）来使钙沉淀。通过增加氢氧根离子浓度直到镁和氢氧根离子积（$[Mg^{2+}][OH^-]^2$）超过 $Mg(OH)_2$(s) 的溶度积常数从而形成 $Mg(OH)_2$(s) 沉淀，镁的碳酸盐和非碳酸盐硬度才能被去除。

Jun　Bing

在石灰 - 苏打软化法中，加入石灰以供给氢氧根离子来提高 pH 值，同时加入碳酸钠以提供碳酸根离子。最便宜的石灰是生石灰（CaO），在使用前必须将它水化或熟化成 $Ca(OH)_2$。石灰 - 苏打软化法的化学反应式是：

$$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3(s) + 2H_2O \tag{10.38}$$

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3(s) + 2H_2O \tag{10.39}$$

$$Ca^{2+} + \left[\frac{SO_4^{2-}}{2Cl^-}\right] + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3(s) + 2Na^+ + \left[\frac{SO_4^{2-}}{2Cl^-}\right] \tag{10.40}$$

$$Mg^{2+} + 2HCO_3^- + 2Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3(s) + Mg(OH)_2(s) + 2H_2O \tag{10.41}$$

$$Mg^{2+} + \left[\frac{SO_4^{2-}}{2Cl^-}\right] + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + Ca^{2+} + \left[\frac{SO_4^{2-}}{2Cl^-}\right] \tag{10.42}$$

$$Ca^{2+} + \left[\frac{SO_4^{2-}}{2Cl^-}\right] + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3(s) + 2Na^+ + \left[\frac{SO_4^{2-}}{2Cl^-}\right] \tag{10.43}$$

式（10.38）表示在 pH 值明显提高之前，游离二氧化碳或碳酸与石灰之间发生了中和反应。虽然式（10.38）所示的化学反应并没使水的硬度发生改变，但为了确定石灰用量必须考虑该反应。若碳酸和石灰均以 $CaCO_3$ 计，化学计量系数比表明，每存在 1mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的碳酸需要 1mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的石灰来中和。

式（10.39）表示去除钙的碳酸盐硬度。该反应表明，通过提高 pH 值，每分子重碳酸钙能生成两个碳酸根离子。可假设其中一个碳酸根离子与最初以重碳酸钙形式存在的钙离子反应，而另一个碳酸根离子与为提高 pH 值而加入的石灰分子中释放的钙离子反应，在这两种情况下，碳酸钙都将沉淀。如果重碳酸钙和石灰均以 $CaCO_3$ 计，则化学计量系数比表明，每存在 1mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的重碳酸钙（碳酸钙硬度）需要 1mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的石灰来中和。

式（10.40）表示去除钙的非碳酸盐硬度。如果钙的非碳酸盐硬度以 $CaCO_3$ 计，那么化学计量系数比表明，每存在 1mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的非碳酸钙硬度需要 1mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的碳酸钠来去除。

式（10.41）与式（10.39）有点类似，它也反映了碳酸盐硬度的去除，但它是去除镁的碳酸盐硬度。通过提高 pH 值，每一个重碳酸镁分子能生成两个碳酸根离子。因为该反应中认为钙不存在，所以必须以石灰的形式加入足够多的钙离子，这样就能在氢氧根离子浓度增加到去除镁要求的浓度之前使碳酸根离子以碳酸钙形式沉淀，而镁以氢氧化镁的形式沉淀。如果重碳酸镁和石灰以 $CaCO_3$ 计，那么化学计量系数比表明，每存在 1mg/L（以 $CaCO_3$ 计）碳酸镁硬度需要 2mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的石灰来中和。

式（10.42）表示去除镁的非碳酸盐硬度。如果镁的非碳酸盐硬度和石灰均以 $CaCO_3$ 计，那么化学计量系数比表明，每存在 1mg/L（以 $CaCO_3$ 计）非碳酸镁硬度需要 1mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的石灰来去除。由于该反应中每去除一个镁离子要加入一个钙离子，硬度并没有发生变化。因此，为完成硬度的去除，必须加入碳酸钠使钙沉淀。这一点示于与式（10.40）相同的式（10.43）中。

根据式（10.39）~（10.43），如果所有的成分均以 $CaCO_3$ 当量计，石灰 - 苏打软化法的软化药剂用量可总结如下：1mg/L 的碳酸需要 1mg/L 的石灰；1mg/L 的碳酸钙硬度需要 1mg/L 的石灰；1mg/L 的非碳酸钙硬度需要 1mg/L 的苏打；1mg/L 的碳酸镁硬度需要 2mg/L 的石灰；1mg/L 的非碳酸镁硬度需要 1mg/L 的石灰和 1mg/L 的苏打。如果要以 $Mg(OH)_2(s)$ 的形式来去除镁，溶液的 pH 值必须提高到 10.5 以上［见图 10.5，该图显示了 $Mg(OH)_2$ 溶解性与 pH 值的关系］。因此，实际所需的石灰用量大于化学计算所需用量。

10.2.2　石灰 - 苏打软化法软化药剂用量的计算

10.2.2.1　化学计量法

由原水水质决定必要的软化工艺。Humenick（1977）列出了四种软化工艺。每种工艺根据所加入

Jun　Bing

的软化药剂的类型和数量来命名。这些工艺包括：

（1）单级石灰软化工艺：原水含高钙、低镁的碳酸盐硬度（低于 40mg/L，以 $CaCO_3$ 计）。不含非碳酸盐硬度。

（2）过量石灰软化工艺：原水含高钙、高镁的碳酸盐硬度，不含非碳酸盐硬度，可以是一级或两级工艺。

（3）单级石灰－苏打软化工艺：原水含高钙、低镁的碳酸盐硬度（低于 40mg/L，以 $CaCO_3$ 计），含一定量钙的非碳酸盐硬度。

（4）过量石灰－苏打软化工艺：原水含高钙、高镁的碳酸盐硬度和一些非碳酸盐硬度，可以是一级或两级工艺。

例题 3 至例题 6 给出了每种工艺软化药剂用量的计算和硬度分布的确定。（Hoover's Water supply and Treatment，于 1995 年由 Nicholas G. Pizzi 和国家石灰协会校正，也可作为一个例子来参考。如果需要更多的信息，可以查阅第 8 章，摘自 Faust 和 Aly 编的《1998 年水处理化学》中“硬度和结垢物质的去除”。）

例题 10.3　直接石灰软化

一地下水样水质如下（所有浓度均以 $CaCO_3$ 计）：

pH = 7.0

Ca^{2+} = 210mg/L

Mg^{2+} = 15mg/L

Alk = 260mg/L

温度 = 10℃

计算软化该硬水所需的石灰用量。

解：

（1）计算碳酸的浓度。

a. 假设 pH = 7.0，所有的碱度皆为重碳酸盐形式，求以 mol/L 表示的重碳酸盐浓度。

$$[HCO_3^-] = 260[61/50][1/1000][1/61] = 5.2 \times 10^{-3}\text{mol/L}$$

b. 利用式（10.18）和式（10.19）计算 10℃时碳酸的离解常数。

$$K_1 = 10^{14.8435 - 3404.71/283 - 0.032786(283)} = 3.47 \times 10^{-7}$$

$$K_2 = 10^{6.498 - 2909.39/283 - 0.02379(283)} = 3.1 \times 10^{-11}$$

c. 由式（10.25）计算 α_1。

$$\alpha_1 = \frac{1}{1.0 \times 10^{-7}/3.47 \times 10^{-7} + 1 + 3.1 \times 10^{-11}/1.0 \times 10^{-7}} = 0.77$$

d. 由式（10.22）确定碳酸物质的总浓度。

$$C_T = 5.2 \times 10^{-3}/0.77 = 6.75 \times 10^{-3}\text{mol/L}$$

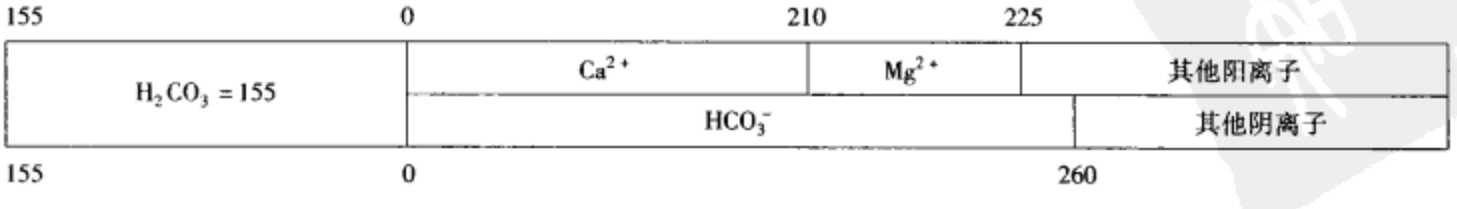
e. 整理式（10.20）可计算出碳酸的浓度。pH = 7.0 时碳酸盐很少，可忽略不计。

$$[H_2CO_3^*] = C_T - [HCO_3^-] = 6.75 \times 10^{-3} - 5.2 \times 10^{-3} = 1.55 \times 10^{-3}\text{mol/L}$$

或

$$[H_2CO_3^*] = 155\text{mg/L}(\text{以 } CaCO_3 \text{ 计})$$

（2）作原地下水的阴阳离子图。



Jun　Bing

（3）根据已测定的碱度、钙离子和镁离子的浓度可确定硬度分布情况。

总硬度 = 210 + 15 = 225mg/L

钙的碳酸盐硬度 = 210mg/L

镁的碳酸盐硬度 = 15mg/L

注意：当镁的浓度低于 40mg/L（以 $CaCO_3$ 计）时，通常不必去除。

（4）计算直接石灰软化所需要的石灰用量：

直接石灰软化所需石灰用量 = 碳酸浓度 + 钙的碳酸盐硬度

= 155 + 210 = 365mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

或

石灰用量 = 365 × 37/50 = 270mg/L（以 $Ca(OH)_2$ 计）

该计算中假设石灰纯度为 100%，如果石灰的实际纯度低于 100%，石灰用量必须相应增加。

（5）估算成品水的硬度。水的最终硬度是原地下水中所有的 Mg^{2+} 加上 $CaCO_3$ 的实际限度。虽然 $CaCO_3$ 有一定的溶解度，但极少达到理论溶解平衡浓度。出现这种现象的原因如下，一是由于水在软化器中的停留时间不足；二是水中的 Ca^{2+}、CO^{2-}、OH^- 与可溶性阴、阳离子不纯物的相互作用而生成不同于 $CaCO_3$ 的难溶盐沉淀；三是形成的沉淀物颗粒尺寸不够大而不能被有效去除等。在大多数情况下，钙的实际限度可达到 30 ~ 50mg/L（以 $CaCO_3$ 计）之间。为加快沉淀反应，有时需过量投加 5% ~ 10% 的石灰。这种情况下，过量的部分应加到第四步计算的石灰用量中。

例题 10.4　过量石灰软化法

一水样的水质如下（所有浓度均以 $CaCO_3$ 计）：

pH = 7.0

Ca^{2+} = 180mg/L

Mg^{2+} = 60mg/L

Alk = 260mg/L

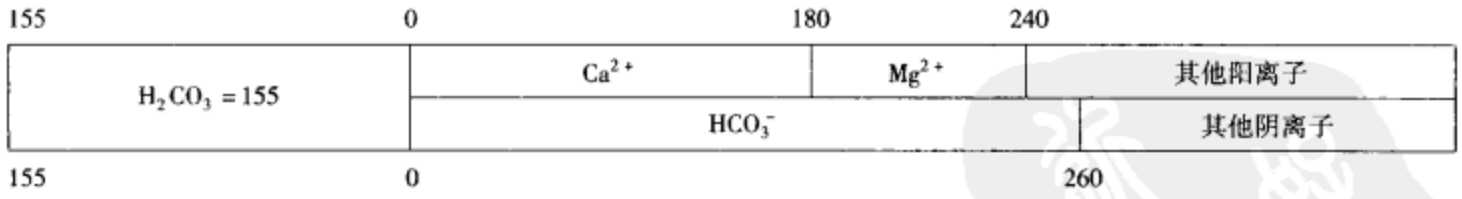
温度 = 10℃

计算软化此类水所需的石灰用量。

解：

（1）计算碳酸的浓度。从例题 3 第 1 步知道碳酸浓度是 155mg/L（以 $CaCO_3$ 计）。

（2）作原水样的阴阳离子图。



（3）根据已测定的碱度、钙离子和镁离子的浓度可确定硬度分布情况。

总硬度 = 180 + 60 = 240mg/L

钙的碳酸盐硬度 = 180mg/L

镁的碳酸盐硬度 = 60mg/L

注意：在确定该方法所需的软化药剂用量时，必须加足够的石灰使所有的重碳酸盐碱度转化成碳酸盐碱度，使镁以氢氧化镁形式沉淀，并计算所需的过量石灰用量。

（4）计算过量石灰软化法所需要的石灰用量：

过量石灰软化法所需的石灰用量 = 碳酸浓度 + 总碱度 + 镁硬度 + 60mg/L 过量石灰

= 155 + 260 + 60 + 60 = 535mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

Jun　Bing

或

石灰用量 = 535 × 37/50 = 396mg/L（以 $Ca(OH)_2$ 计）

需要较高的氢氧根离子浓度来促使完成氢氧化镁沉淀反应。当 pH 值提高到 11.0 以上后，通常能生成氢氧化镁沉淀。为达到所要求的 pH 值，要加 60mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的过量石灰。

（5）估算成品水的硬度。见例题 3 第 5 步的解释。钙的实际限度一般达到 30 ~ 50mg/L（以 $CaCO_3$ 计）之间，而可达到的镁的实际限度在 10 ~ 20mg/L（以 $CaCO_3$ 计）之间，并有 60mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的过量石灰。但在这种情况下，由于加入过量石灰，成品水中钙浓度将略高于正常范围。

例题 10.5　单级石灰 - 苏打软化法

一水样的水质如下（所有浓度均以 $CaCO_3$ 计）：

pH = 7.0

Ca^{2+} = 280mg/L

Mg^{2+} = 10mg/L

Alk = 260mg/L

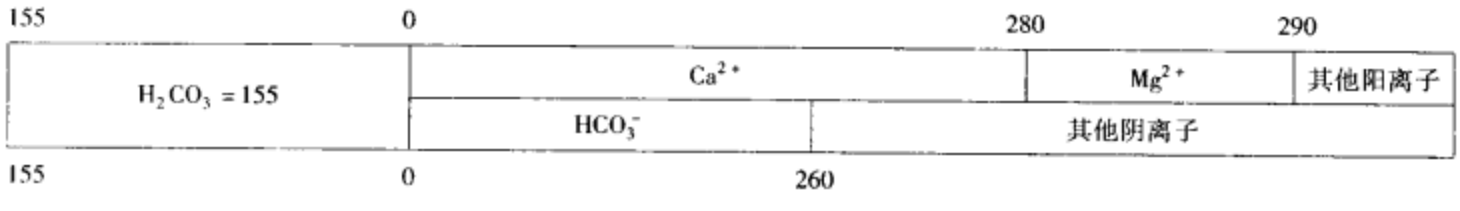
温度 = 10℃

计算软化此类水所需的石灰、苏打用量。

解：

（1）计算碳酸的浓度。从例题 3 第 1 步知道碳酸浓度是 155mg/L（以 $CaCO_3$ 计）。

（2）作原水样的阴阳离子图。



（3）根据已测定的碱度、钙离子和镁离子的浓度可确定硬度分布情况。

总硬度 = 280 + 10 = 290mg/L

钙的碳酸盐硬度 = 260mg/L

钙的非碳酸盐硬度 = 280 - 60 = 20mg/L

镁的碳酸盐硬度 = 0mg/L

镁的非碳酸盐硬度 = 10mg/L

（4）计算单级石灰 - 苏打软化法所需要的石灰、苏打用量：

单级石灰 - 苏打软化法所需的石灰用量 = 碳酸浓度 + 钙的碳酸盐硬度

= 155 + 260 = 415mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

或

石灰用量 = 415 × 37/50 = 307mg/L（以 Ca（$OH)_2$ 计）

和

单级石灰 - 苏打软化法所需的苏打用量 = 钙的非碳酸盐硬度

= 20mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

苏打用量 = 20 × 53/50 = 21mg/L（以 Na_2CO_3 计）

（5）估算成品水的硬度。见例题 3 第 5 步的解释，水的最终硬度是原水中所有的 Mg^{2+} 加上可达到的钙的实际限度，限度在 30 ~ 50mg/L（以 $CaCO_3$ 计）之间。

例题 10.6　过量石灰 - 苏打软化法

一水样的水质如下（所有浓度均以 $CaCO_3$ 计）：

Jun　Bing

pH = 7.0

Ca^{2+} = 280mg/L

Mg^{2+} = 80mg/L

Alk = 260mg/L

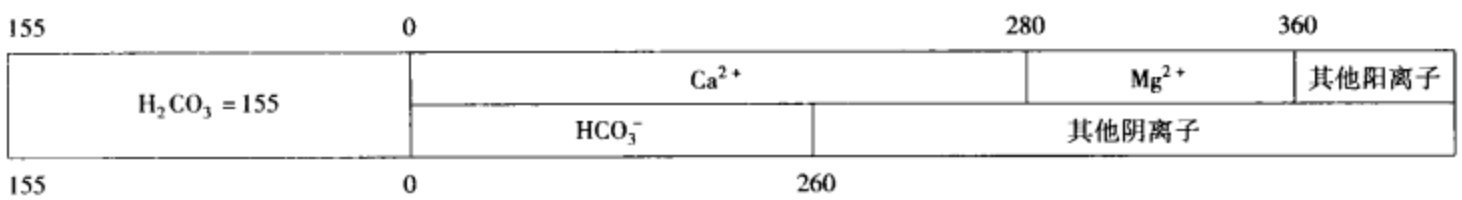
温度 = 10℃

计算软化此类水所需的石灰、苏打用量。

解：

（1）计算碳酸的浓度。从例题 3 第 1 步知道碳酸浓度是 155mg/L（以 $CaCO_3$ 计）。

（2）作原水样的阴阳离子图。



（3）根据已测定的碱度、钙离子和镁离子的浓度可确定硬度分布情况。

总硬度 = 280 + 80 = 360mg/L

钙的碳酸盐硬度 = 260mg/L

钙的非碳酸盐硬度 = 280 - 60 = 20mg/L

镁的碳酸盐硬度 = 0mg/L

镁的非碳酸盐硬度 = 80mg/L

（4）计算过量石灰 - 苏打软化法所需要的石灰、苏打用量：

过量石灰 - 苏打软化法所需的石灰用量 = 碳酸浓度 + 钙的碳酸盐硬度 + 2 镁的碳酸盐硬度 + 镁的非碳酸盐硬度 + 60mg/L 过量石灰

= 155 + 260 + (2)(0) + 80 + 60

= 555mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

或

石灰用量 = 555 × 37/50 = 411mg/L（以 $Ca(OH)_2$ 计）

和

过量石灰 - 苏打软化法所需的苏打用量 = 钙的非碳酸盐硬度 + 镁的非碳酸盐硬度

= 20 + 80

= 100mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

或

苏打用量 = 100 × 53/50 = 106mg/L（以 Na_2CO_3 计）

（5）估算成品水的硬度。见例题 3 第 5 步的解释，钙的实际限度可达到 30 ~ 50mg/L（以 $CaCO_3$ 计）之间，而镁的实际限度可达到 10 ~ 20mg/L（以 $CaCO_3$ 计）之间，并有 60mg/L（以$CaCO_3$计）的过量石灰。虽然加入了过量石灰，但是没有加入过量苏打来去除这些额外的钙离子。

10.2.2.2　Caldwell - Lawrence 图解法

水软化所需的药剂量不但可以通过化学计量法进行计算，还可以通过求解联立平衡方程的方法来计算。已经开发了一系列图使这些计算变得相对简单。这些图被称为 Caldwell - Lawrence（C - L）图。这一章只讨论这些图的原理及其应用。感兴趣的读者可参阅《$CaCO_3$ 薄膜沉积的腐蚀控制》（Corrosion Control by Deposition of $CaCO_3$ Films）（AWWA，1978），该书详细介绍了 C - L 图的使用。Merrill（1978）和 Benefield、Judkins 和 Weand（1982）在求解石灰 - 苏打软化问题时详细讨论了 C - L 图的应用。也可

Jun　Bing

从美国给水工程协会获得一个电脑应用软件，该软件可与 Caldwell - Lawrence 图、用于腐蚀控制的 Rothberg、Tamburini 和 Winsor 模型以及工艺化学一起配合使用。

C - L 图是对 $CaCO_3$ 饱和平衡状态的图解（图 10.8）。在图上任一点都可找到 $CaCO_3$ 饱和时所要求的 pH 值，可溶性钙离子浓度和碱度。该图的坐标系可如下定义：

$$\text{纵坐标} = \text{酸度} \tag{10.44}$$

$$\text{横坐标} = C_2 = \text{Alk} - \text{Ca} \tag{10.45}$$

图 10.8 水温 = 15℃ 和总溶解固体 = 400mg/L 的水调节图，C2 = AlK - Ca，以 mg/L$CaCO_3$ 计

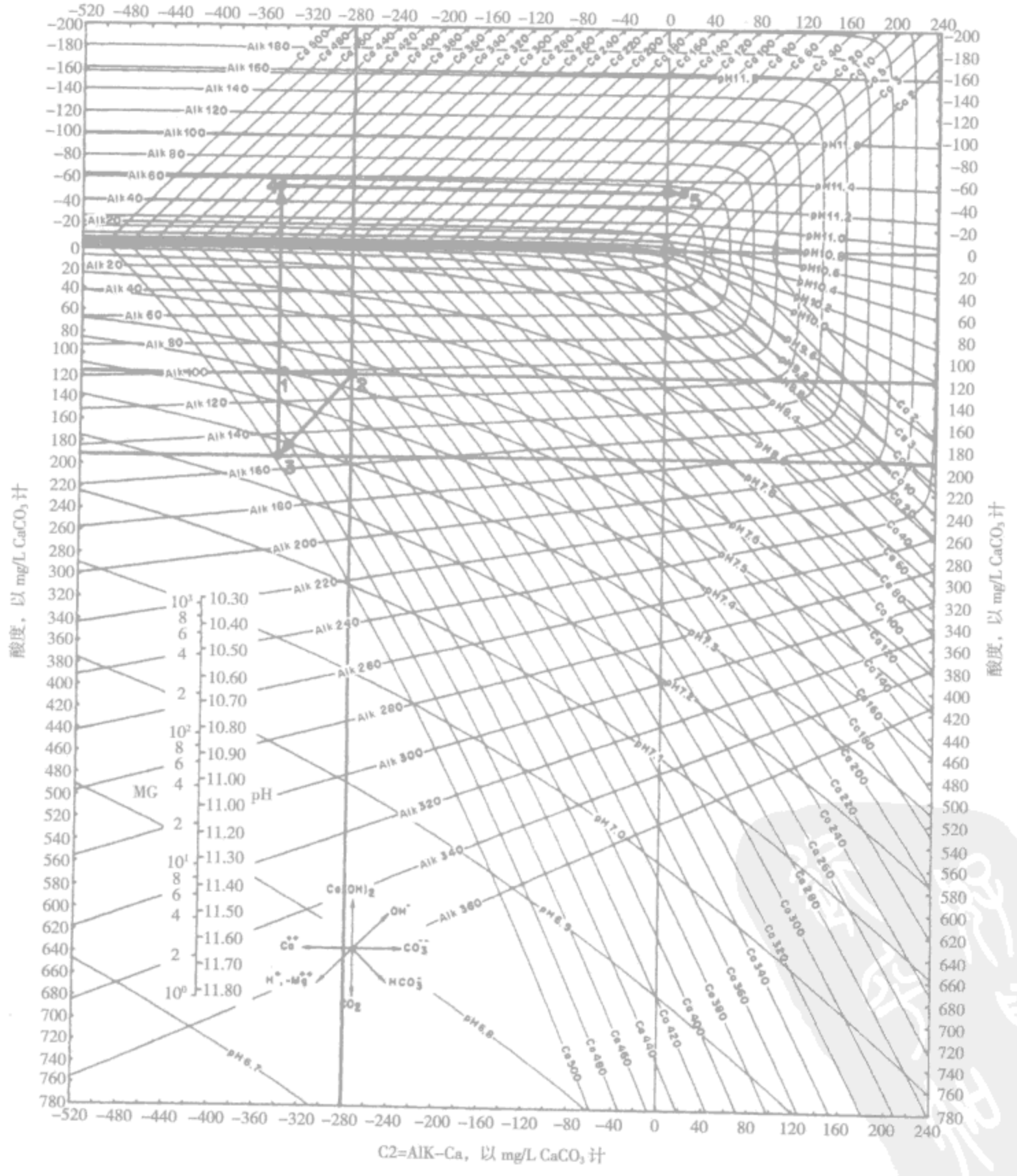


图 10.8　水温 = 15℃，总溶解固体 = 400mg/L 的水调节图

（摘自：《$CaCO_3$ 薄膜沉积的腐蚀控制》，AWWA，丹佛（Denver），1978）

Jun　Bing

式中　酸度 = 酸的浓度，以 mg/L $CaCO_3$ 表示；

Alk = 碱度，以 mg/L $CaCO_3$ 表示；

Ca = 钙的浓度，以 mg/L $CaCO_3$ 表示。

当利用 C – L 图计算软化水的药剂量时，有必要使用 C – L 图和位于每个图上的 Mg – pH 值曲线图。利用 C – L 图计算水软化过程中所需化学物质量的步骤如下。

1. 测定待处理水的 pH 值、碱度、可溶性钙离子浓度和镁离子浓度。

2. 确定未处理水中 $CaCO_3$ 沉淀的平衡状态。这可以通过测定 pH 值和碱度线的交叉点来确定。找出通过该点的钙值。把在图上求得的钙值与测定值相比较，如果测定值大于 C – L 图上所对应的值，那么水就是 $CaCO_3$ 的过饱和水。反之，则是 $CaCO_3$ 的未饱和水。

3. 使用 C – L 图时，水必须是 $CaCO_3$ 的饱和水。对于未处于饱和状态的水，确定 $CaCO_3$ 的饱和点的步骤如下：

a. 过饱和水源：通过让 $CaCO_3$ 沉淀直到建立平衡，确定 $CaCO_3$ 的饱和点。该点是纵坐标值 = $[\text{酸度}]_{初始}$ 的水平线与横坐标值 $C_2 = [\text{Alk}]_{初始} - [\text{Ca}]_{初始}$ 的垂线的交叉点。

b. 未饱和水源：通过让循环的 $CaCO_3$ 颗粒溶解直到建立平衡，确定 $CaCO_3$ 的饱和点。该点可通过与第 3a 步中同样的方法找到。

4. 确定水软化后剩余镁离子浓度所对应的 pH 值。通过查 Mg – pH 值曲线图上与所要求的浓度对应的 pH 值即可得到。

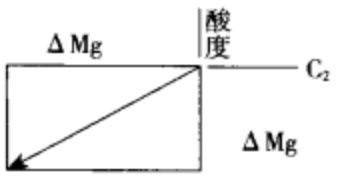
5. 在 C – L 图上，$Mg(OH)_2$ 沉淀产生了与加入强酸一样的反应。这个反应在 C – L 图上左下 45°处表示出来。当 C – L 图用于软化计算时，应该在计算化学药剂用量前考虑 $Mg(OH)_2$ 沉淀的影响。用于化学药剂用量计算的起点依下述方法确定：

a. 计算由 $Mg(OH)_2$ 沉淀引起的镁浓度的改变：

$$\Delta Mg = [Mg]_{初始} - [Mg]_{终} \tag{10.46}$$

b. 从初始饱和点向左下 45°方向作一矢量。该矢量在水平方向和竖直方向上的投影应等于 ΔMg。

6. 从第 5b 步确定的点开始，作一矢量，该矢量应与第 4 步所确定的 pH 线相交。该矢量的方向将取决于软化工艺所选择的化学药剂。若投加石灰，C – L 图显示矢量将竖直移动。若投加氢氧化钠，该图显示矢量将向右上 45°移动。所需 $Ca(OH)_2$ 的投加量由石灰投加矢量在竖直轴上的投影长度确定。NaOH 的投加量既可由氢氧化钠矢量在 C_2 轴上的水平投影长度也可由在竖直轴上的竖向投影长度确定。



7. 找出通过第 4 步确定的 pH 线和第 6 步确定的化学药剂投加矢量的交点，从而可知钙离子浓度。如果此浓度大于处理后水中钙离子浓度的话，就需加苏打。所需苏打投加量计算如下：

a. 找出表示水软化后剩余钙离子浓度的钙离子浓度线。

b. 由第 6 步所确定的交点水平向右与所要求的钙离子浓度线相交。

c. 所需的苏打用量即苏打矢量在 C_2 轴上的投影长度。由要求的钙离子浓度线和苏打矢量的交点所定义的饱和状态描述了软化水的特性。

例题 7 说明了利用 C – L 图计算软化水所需化学药剂用量的具体求解过程。

例题 10.7　一水源水质如下：

pH = 7.5

Ca^{2+} = 380mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

Mg^{2+} = 80mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

Alk = 100mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

温度 = 15℃

I = 0.01mol/L

Jun　Bing

这里 I 代表水中离子强度。如果要求软化后水中钙、镁离子浓度分别为：Ca^{2+} = 40mg/L、Mg^{2+} = 10mg/L（均以 $CaCO_3$ 计）。求用过量石灰 - 苏打软化法进行软化时需要的化学药剂用量。

解：

（1）确定原水的平衡状态。

a. 确定初始 pH 值和初始碱度线的交点（如图 10.8 中点 1）。

b. 过点 1 的钙离子浓度是 440mg/L（以 $CaCO_3$ 计）。

因为该值大于原水中钙离子浓度 380mg/L（以 $CaCO_3$ 计），所以原水是 $CaCO_3$ 的未饱和水。

（2）计算原水的初始酸度。过点 1 作一水平直线，该直线与纵坐标轴的交点即为原水的酸度：酸度 = 117mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

（3）计算原水的 C_2 值：$C_2 = ([Alk] - [Ca]) = (100 - 380) = -280$mg/L(以 $CaCO_3$ 计)

（4）确定系统平衡点。该点是酸度 = 117 的水平线和 $C_2 = -280$ 的竖直线的交点（如图 10.8 中点 2）。

（5）确定软化水剩余镁离子浓度所对应的 pH 值。由 Mg - pH 曲线图可知，$[Mg^{2+}]$ 减少到 10mg/L（以 $CaCO_3$ 计）时，对应的 pH = 11.32。

（6）计算 $Mg(OH)_2$ 沉淀后镁浓度的变化：

$$\begin{aligned}\Delta Mg &= [Mg]_{初始} - [Mg]_{终} \\ &= 80 - 10 \\ &= 70\text{mg/L(以 } CaCO_3 \text{ 计)}\end{aligned}$$

（7）从点 2 开始作一条向下的矢量，该矢量将表征 $Mg(OH)_2$ 沉淀的影响。

a. 画一条酸度 = (117 + 70) = 187mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的水平线。

b. 从点 2 开始向左下 45°方向画一直线，它与酸度 = 187mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的水平线相交（如图 10.8 中点 3）。

（8）从点 3 开始作一条竖直矢量与 pH = 11.32 的曲线相交（如图 10.8 中点 4）。该矢量在纵坐标轴上的投影长即为石灰用量（在纵坐标轴上从点 3 到点 O 有 187 个单位，从点 O 到点 4 有 50 个单位）：

需投加石灰 = 187 + 50 = 237mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

（9）从点 4 开始作一条水平矢量，与 Ca = 40 线相交（如图 10.8 中点 5）。该矢量在 C_2 轴上的投影长即为苏打用量（在横坐标上从点 4 到点 O 有 350 个单位，从点 O 到点 5 有 18 个单位）：

需投加苏打 = 350 + 18 = 368mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

注意：在第 8、9 步中计算的化学药剂用量都低于由化学方法计算得到的值，因为 C - L 图假定已达到平衡状态，而在实际生产中并非如此。

10.2.3　再碳酸化

取决于所采用的软化工艺（单级石灰、过量石灰、单级石灰 - 苏打，或过量石灰 - 苏打），通常软化后的水的 pH 值会达到 10 或更高。为防止坚硬的碳酸盐垢在滤砂和配水管中沉积结壳，有必要降低这种水的 pH 值并形成稳定水。通常利用再碳酸化过程来调节 pH 值。在此过程中投加足够的二氧化碳（CO_2）使 pH 值在 8.4 ~ 8.6 之间。

当软化镁浓度较低的水时，不需加入过量石灰。软化后的水是碳酸钙的过饱和水，pH 值在 10.0 ~ 10.6 之间。当水中加入二氧化碳时，根据下述反应碳酸根离子将转化成重碳酸根离子：

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (10.47)$$

当软化镁浓度较高的水时，为使氢氧化镁沉淀应加入过量石灰使 pH 值提高到 11 以上。对于这种情况，必须加入足够的二氧化碳以中和过量的氢氧根离子，并将碳酸根离子转化成重碳酸根离子。为达到第一个要求（即中和过量的氢氧根离子），应加入二氧化碳使 pH 值降低至 10.0 ~ 10.5 之间。在此 pH 范围内，如式（10.48）所示碳酸钙形成。然而，那些既没有发生化学沉降也没有发生物理沉降的氢氧

Jun　Bing

化镁被转化成碳酸镁，如式（10.49）所示：

$$Ca^{2+} + 2OH^- + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3(s) + H_2O \tag{10.48}$$

$$Mg^{2+} + 2OH^- + CO_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O \tag{10.49}$$

接着再投加二氧化碳使 pH 值降低到 8.4 ~ 8.6 之间。此时以前形成的碳酸钙再次溶解，碳酸根离子转化成重碳酸根离子，如式（10.50）和式（10.51）所描述的一样。

$$CaCO_3(s) + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^- \tag{10.50}$$

$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2HCO_3^- \tag{10.51}$$

10.2.3.1　工艺介绍

两类再碳酸化工艺与前面讨论的四类软化工艺可互相结合使用。对于不需要投加过量石灰的含镁浓度较低的水，可使用一段再碳酸化法处理。图 10.9（*a*）显示了一个典型的一段软化再碳酸化的流程图。在此工艺中，石灰在快速混合池中与原水混合，使 pH 值维持在 10.2 ~ 10.5 之间。如果要求去除非碳酸盐硬度，苏打应与石灰同时加入。快速混合后，水慢速混合 40min 到 1h 使颗粒附聚。颗粒附聚后，水在沉淀池中约停留 2h ~ 3h，在那里能去除大多数悬浮物质。沉淀以后，携带了少量悬浮颗粒的水流至再碳酸化反应器。在这里加入二氧化碳将 pH 值降至 8.5 ~ 9.0 之间。再碳酸化后任何悬浮颗粒都将在过滤阶段被去除。

对于要求加入过量石灰的含镁浓度高的水，有时可使用二段再碳酸化进行处理。图 10.9（*b*）显示了一个典型的二段软化再碳酸化的流程图。在此工艺中，于第一阶段加入过量石灰以提高 pH 值至 11.0 或更高，以有效地去除镁。然后加入二氧化碳以降低 pH 值在 10.0 ~ 10.6 之间，这是碳酸钙沉淀的最佳 pH 值范围。如果要求去除非碳酸盐硬度，苏打应在第二阶段中加入。在第二阶段处理过程中，加入二氧化碳将 pH 值降低到 8.4 ~ 8.6 之间。考虑到减少一套沉淀池和再碳酸化单元可节省成本，对于含镁浓度高的水，一段再碳酸化是通常选用的方法。但是使用二段再碳酸化仍然具有一些优点，包括由于二氧化碳需要量的减少导致运行成本降低而出水水质却更好。二氧化碳用量的减少和出水水质的提高促使操作成本降低。二段软化和再碳酸化工艺处理的水比一段软化和再碳酸化工艺处理的水硬度和碱度更低。然而在大多数情况下，后者的优点并不重要。因为水的硬度在 80 ~ 120mg/L（以 $CaCO_3$ 计）之间通常是市政用水所能接受的范围。

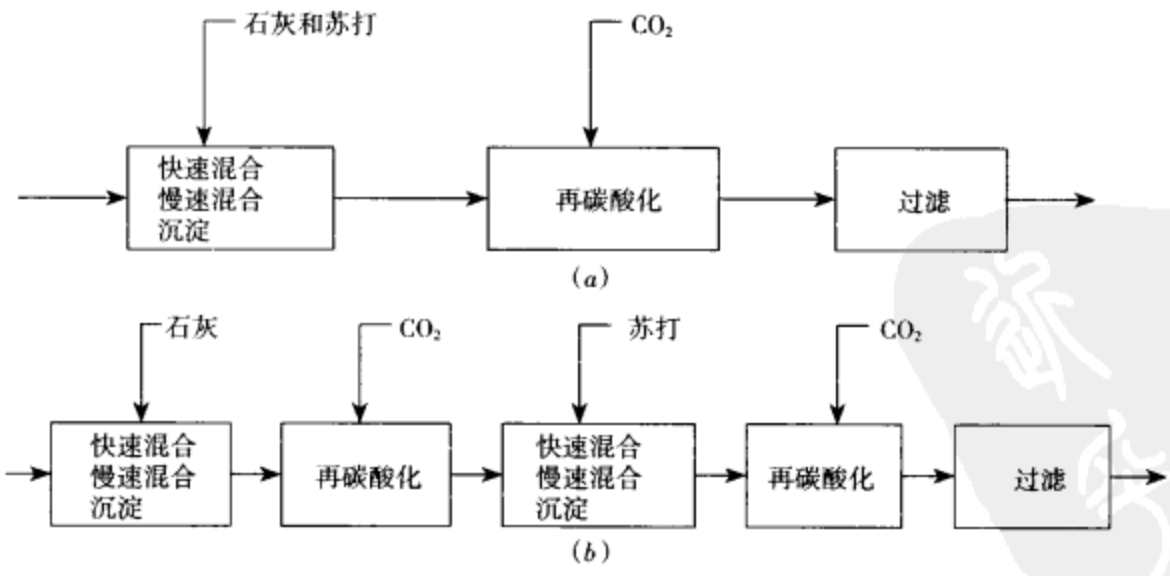


图 10.9

（*a*）典型的一段软化再碳酸化的流程图；（*b*）典型的二段软化再碳酸化的流程图

10.2.3.2　再碳酸化所需药剂用量的计算

再碳酸化需要的气体量随处理水的水量、水中碳酸盐碱度和氢氧根浓度以及要达到的再碳酸化程度

Jun　Bing

的变化而变化。例题 10.8 应用化学计算方法说明了二氧化碳需要量的计算。

例题 10.8　计算下述处理情况中二氧化碳的需要量：

1. 例题 10.3 采用一段再碳酸化
2. 例题 10.4 采用一段再碳酸化
3. 例题 10.5 采用一段再碳酸化
4. 例题 10.6 采用二段再碳酸化

解：

1. 例题 10.3：使用直接石灰软化和一段再碳酸化法计算所需二氧化碳的用量：

$$\text{所需二氧化碳用量} = \text{软化水中估算的碳酸盐碱度}$$

式中

软化水中估算的碳酸盐碱度 = 原水碱度 -（原水钙硬度 - 沉淀后软化水中估计残余钙硬度）

因此，假设沉淀后软化水中残余钙硬度为 50mg/L（以 $CaCO_3$ 计），

$$\text{所需二氧化碳用量} = 260 - (210 - 50) = 100\text{mg/L（以 } CaCO_3 \text{ 计）}$$

或

$$\text{所需二氧化碳用量} = 100 \times 22/50 = 44\text{mg/L（以 } CO_2 \text{ 计）}$$

2. 例题 10.4：计算使用过量石灰软化和一段再碳酸化法软化水时所需二氧化碳的用量：

所需二氧化碳用量 = 软化水中估计碳酸盐碱度 +2 过量石灰用量 + 沉淀后软化水中估计残余镁硬度

式中

软化水中估计碳酸盐碱度

= 原水碱度 - 原水总硬度 - 过量石灰用量 + 沉淀后软化水中估计残余钙硬度

假设沉淀后软化水中残余钙硬度和残余镁硬度分别是 50、20mg/L（以 $CaCO_3$ 计），则

$$\text{所需二氧化碳用量} = 260 - 240 - 60 + 50 + 2(60) + 20$$
$$= 150\text{mg/L（以 } CaCO_3 \text{ 计）}$$

或

$$\text{所需二氧化碳用量} = 150 \times 22/50 = 66\text{mg/L（以 } CO_2 \text{ 计）}$$

3. 例题 10.5：计算使用单级石灰 - 苏打软化和一段再碳酸化法软化水时所需二氧化碳的用量：

$$\text{所需二氧化碳用量} = \text{软化水中估计碳酸盐碱度}$$

式中

软化水中估计碳酸盐碱度 = 原水碱度 + 苏打用量 -（原水钙硬度 - 沉淀后软化水中估计残余钙硬度）

假设沉淀后软化水中残余钙硬度为 45mg/L（以 $CaCO_3$ 计），则

$$\text{所需二氧化碳用量} = 260 + 20 - (280 - 45)$$
$$= 45\text{mg/L（以 } CaCO_3 \text{ 计）}$$

或

$$\text{所需二氧化碳用量} = 45 \times 22/50 = 20\text{mg/L（以 } CO_2 \text{ 计）}$$

4. 例题 10.6：计算使用过量石灰 - 苏打软化和二段再碳酸化法软化水时所需二氧化碳的用量：

a. 第一阶段：

$$\text{所需二氧化碳用量} = \text{软化水中估计氢氧化物碱度}$$

式中

软化水中估计氢氧化物碱度 = 过量石灰用量 + 沉淀后软化水中估计残余镁硬度

假设沉淀后软化水中残余镁硬度为 15mg/L（以 $CaCO_3$ 计），则

$$\text{所需二氧化碳用量} = 60 + 15 = 75\text{mg/L（以 } CaCO_3 \text{ 计）}$$

或

Jun　Bing

所需二氧化碳用量 = 75 × 22/50 = 33mg/L（以 CO_2 计）

b. 第二阶段：

所需二氧化碳用量 = 软化水中估计剩余碱度

式中

软化水中估计剩余碱度 = 原水碱度 + 苏打剂量 - 原水总硬度 + 沉淀后软化水中估计剩余总硬度

因为在第一阶段再碳酸化后 C_T 增加，所以在第二阶段软化中碳酸钙溶解度将降低。因此，在第二阶段软化后残余钙硬度将比通常在一段工艺中观察到的少。在这里假设残余钙硬度以 $CaCO_3$ 计为 30mg/L。残余镁硬度与第一阶段处理的假设是相同的（即以 $CaCO_3$ 计为15mg/L）。

所需二氧化碳用量 = 260 + 100 - 360 + 45 = 45mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

或

所需二氧化碳用量 = 45 × 22/50 = 20mg/L（以 CO_2 计）

Caldwell - Lawrence 图也可用于计算两级和单级软化所需的二氧化碳用量。例题 10.9 说明了这种计算步骤。

例题 10.9　分别用二段再碳酸化法和一段再碳酸化法计算图 10.10 中点 1 状态下，将软化水 pH 值调节至 8.7 时所需中和药剂的用量。

解：

1. 二段再碳酸化法

a. 确定最低的钙浓度点。从图 10.10 中点 1 开始，作一条竖直向下的矢量，与纵坐标值 $C_1 = 0$ 的水平线相交得到钙浓度最低点，即图 10.10 中点 2。若矢量超过了这个点，它就会与浓度递增的钙浓度线相交。第一阶段再碳酸化应在该点终止。

b. 确定澄清水的钙离子浓度、碱度和 pH 值（即确定图 10.10 中点 2 的状态）。

Ca 和 pH 值能直接从 C - L 图中查得。大多数情况下在图的此范围内区分碱度线是非常困难的。这样碱度可从与钙浓度最低点相关联的 C_2 值计算得到：

$$C_2 = \text{Alk} - \text{Ca}$$

整理得

$$\text{Alk} = C_2 + \text{Ca}$$

在点 2，pH = 10.4，Ca = 10，$C_2 = 18$，得

$$\text{Alk} = 18 + 10 = 28$$

c. 计算第一阶段再碳酸化所需 CO_2 的用量。CO_2 用量由矢量在纵坐标轴上的投影大小得到：

第一阶段所需 CO_2 用量 = 50mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

d. 确定第二阶段再碳酸化所需 CO_2 的用量。超过点 2 不能再利用 C - L 图，因为在第一阶段再碳酸化过程中沉淀的碳酸钙颗粒被去除后，加入 CO_2 会使水成为 $CaCO_3$ 的未饱和水。只要不形成 $CaCO_3$ 沉淀，CO_2 的投加不会影响水的碱度。可用下式来计算 pH 值为 8.7 时最终状态的酸度：

最终酸度（mg/L 以 $CaCO_3$ 计）=

$$\frac{([\text{Alk}] - K_w/[\text{H}^+] + [\text{H}^+])(1 + [\text{H}^+]/K_1)}{(1 + K_2/[\text{H}^+])} + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \tag{10.52}$$

式中　K_w、K_1 和 K_2——分别表示 H_2O、$H_2CO_3^*$ 和 HCO_3^- 的电离平衡常数；

[Alk] ——第一阶段再碳酸化后水的碱度（mg/L 以 $CaCO_3$ 计）；

pH——8.7。

代入上式，得

酸度 = 28mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

使 pH 值降至 8.7 所需 CO_2 用量等于最终阶段的酸度（计算值）减去点 2 的酸度。

Jun　Bing

图 10.10 水温 = 15℃ 和总溶解固体 = 400mg/L 的水调节图，C2 = AlK - Ca，以 mg/L$CaCO_3$ 计

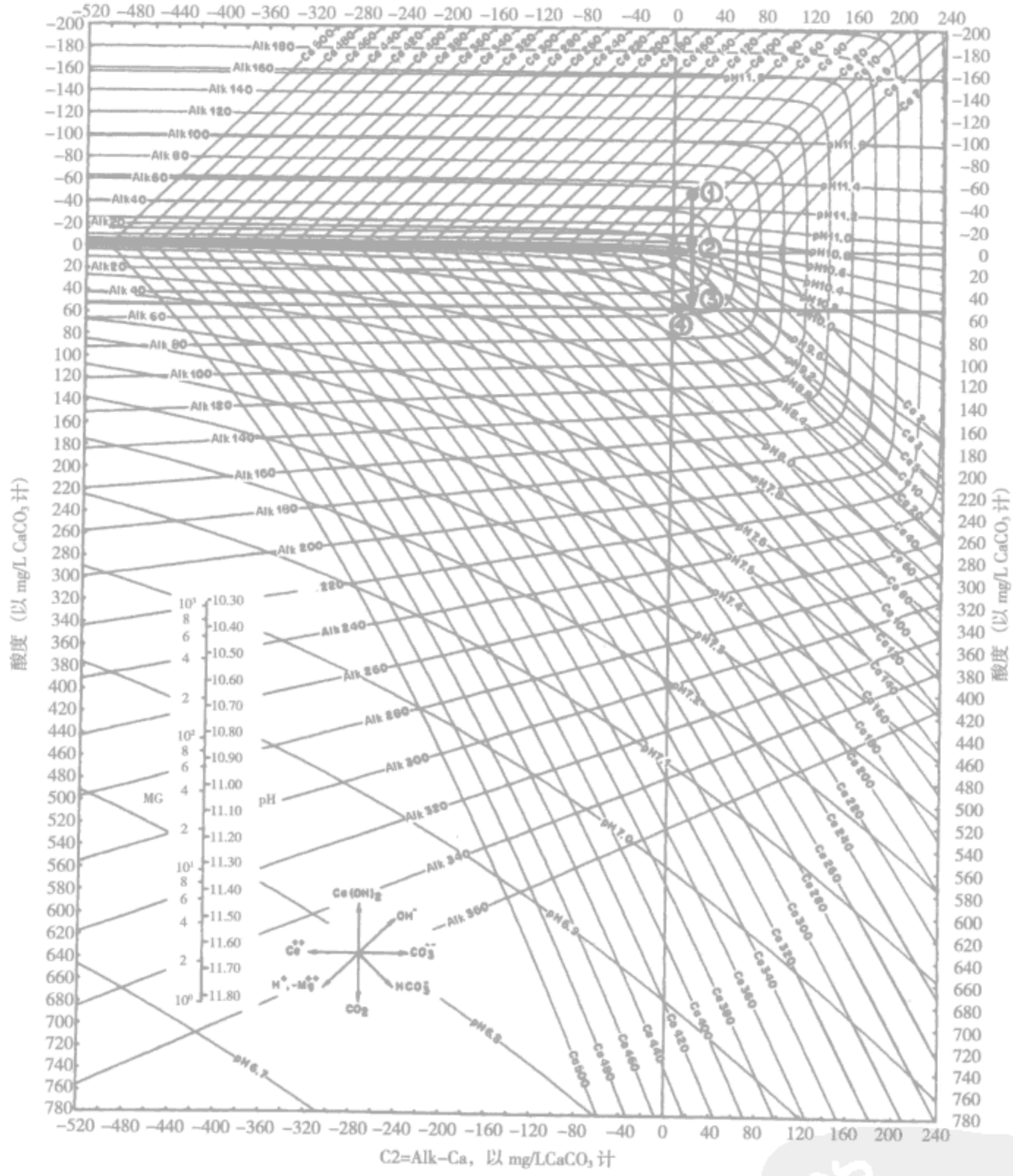


图 10.10　例题 10.9 水温 = 15℃，总溶解固体 = 400mg/L 的水调节图

（摘自：《$CaCO_3$ 薄膜沉积的腐蚀控制》，AWWA，丹佛（Denver），1978）

第二阶段 CO_2 用量 = 28 - 0 = 28mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

e. 计算第一与第二阶段再碳酸化所需总 CO_2 量：

所需总 CO_2 量 = 50 + 28 = 78mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

2. 一段再碳酸化法

a. 找出代表极限饱和态的点，该饱和状态可通过投加 CO_2 得到。从图 10.10 点 1 开始，作一条竖直向下的矢量，使之与酸度 = 0 的水平线方向相反的 Ca40 线相交（如图 10.10 中点 3）。可想象出点 1 与点 3 之间一系列的现象。点 1 与点 2 之间的 $CaCO_3$ 会沉淀，点 2 与点 3 之间沉淀后的 $CaCO_3$ 会溶解。这个 C - L 图不能用来显示经过点 3 的反应路径，因为进一步地投加

Jun Bing

CO_2 会使水成为 $CaCO_3$ 的未饱和水。

b. 估算点 3 饱和状态的钙离子浓度、碱度和 pH 值。

这些值可直接从 C－L 图中查到：

$$Ca = 40$$

$$Alk = 58$$

$$pH = 8.8$$

c. 计算所需要的 CO_2 用量。

（1）假设只要不形成 $CaCO_3$ 沉淀，CO_2 的投加不会影响水的碱度。找出 Alk = 58 和 pH = 8.7 线的交叉点，即最终态（如图 10.10 中点 4）。

（2）过点 4 作一水平线可读出最终态的酸度值。

$$酸度 = 58mg/L（以\ CaCO_3\ 计）$$

（3）计算在初始态与最终态间改变酸度所需 CO_2 总量（即点 1 与点 4 之间）：

$$所需\ CO_2\ 总量 = 50 + 58 = 108mg/L（以\ CaCO_3\ 计）$$

用 C－L 图计算 CO_2 用量时，没有考虑水中未沉淀的 $CaCO_3$ 絮体对 CO_2 的消耗量。有时该消耗量可能非常大。

10.2.4　分流处理

好几种工艺都属于分流处理（Montgomery，1985）。这种方法是分别处理两股或更多股支流然后混合。分流处理有采用过量石灰软化工艺的分流处理、软化和混凝平行进行的分流处理，以及将石灰软化水与经过离子交换或反渗透处理后的水混合的分流处理这样三种工艺。本章只讨论分流软化处理。

对于某些特殊类型的水，采用过量石灰软化分流处理工艺要比采用常规过量石灰软化处理工艺经济（因为减少了化学品成本）。经验表明，在原水镁浓度高、非碳酸盐的硬度含量不明显时应该考虑采用分流软化处理工艺。Larson 等人（1959）建议自来水中镁离子浓度不应大于 40mg/L（以 $CaCO_3$ 计），否则将自来水加热时就会在加热盘管上形成水垢。因为总硬度在 60～120mg/L（以 $CaCO_3$ 计）常常能被接受，所以自来水中钙离子浓度可允许在 20～80mg/L（以 $CaCO_3$ 计）之间。

采用过量石灰软化的分流处理将原水分成两部分。一部分进行过量石灰软化处理以除去碳酸钙硬度和镁硬度。这部分水中镁硬度能减少到它的实际溶解限度约 10mg/L（以 $CaCO_3$ 计）。如果处理后的水量充足，将处理后的水和原水混合，镁离子浓度就能少于 40mg/L（以 $CaCO_3$ 计）。在分流液中溶解的二氧化碳可中和由于投加过量石灰所产生的氢氧化物碱度。混合后的水一般在过滤前沉淀。因为未处理水中含有游离二氧化碳，其中和作用常常可免去对软水进行再碳酸化处理过程。一个采用过量石灰软化的分流处理工艺典型流程如图 10.11 所示。

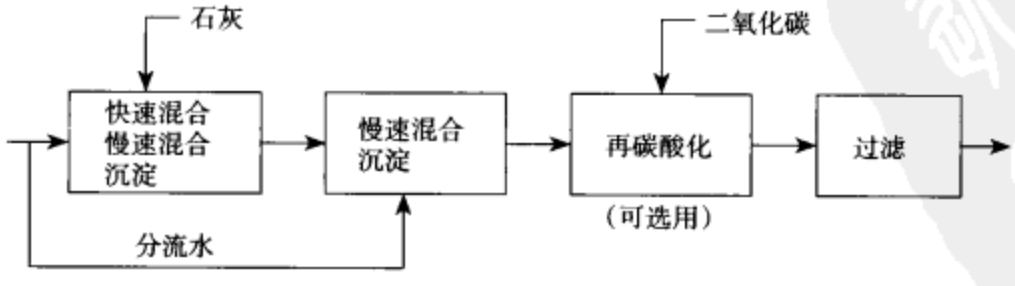


图 10.11　采用过量石灰软化的分流处理工艺流程图

一旦确定了出水中要求的镁离子浓度，那么分流比可由下列公式得到

$$X = \frac{(Mg)_e - (Mg)_t}{(Mg)_r - (Mg)_t} \tag{10.53}$$

式中　X——分流流量占总流量的比率；

$(Mg)_e$——工厂出水中要求的镁离子浓度（以 mg/L $CaCO_3$ 计）；

$(Mg)_t$——石灰软化处理后水中的镁离子浓度（以 mg/L $CaCO_3$ 计）*；

$(Mg)_r$——原水中镁离子浓度（以 mg/L $CaCO_3$ 计）。

（注：*表示假定 $Mg(OH)_2(s)$ 的实际溶解限度以 $CaCO_3$ 计为 10mg/L。）

分流比的最高限可以这样确定，假设软化处理后水中可溶性镁最低浓度为零，即设 $(Mg)_t=0$，得

$$(X)_{max}=\frac{(Mg)_e}{(Mg)_r} \tag{10.54}$$

例题 10.10 说明 C－L 图在计算分流软化处理中所需要的化学药剂用量时的使用。

例题 10.10　一地下水的水质如下：

pH = 7.1

Ca^{2+} = 200mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

Mg^{2+} = 80mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

Alk = 300mg/L（以 $CaCO_3$ 计）

水温 = 15℃

若采用过量石灰软化分流处理工艺，试计算软化该水所需的石灰用量。出水中镁离子浓度不超过 40mg/L（以 $CaCO_3$ 计），出水中总硬度不超过 120mg/L（以 $CaCO_3$ 计）。

解：

1. 由式（10.54）计算最大分流比：

$$(X)_{max}=40/80=0.5$$

因为这是能达到理想出水 Mg^{2+} 浓度的最大分流比，而化学沉淀出水的 Mg^{2+} 浓度通常不可能达到 0mg/L，故选择 $X=0.4$ 更符合实际。

2. 当 $X=0.4$ 时，计算软化处理部分出水的镁离子浓度

$$(Mg)_t=\frac{40-(80)(0.4)}{1-0.4}=13\text{mg/L（以 }CaCO_3\text{ 计）}$$

3. 确定未处理部分水的平衡状态。

a. 找出初始 pH 值与初始碱度线的交点（如图 10.12 中点 1）。

b. 过点 1 的钙离子浓度是 370mg/L（以 $CaCO_3$ 计）。该值大于原水的钙离子浓度 200mg/L。所以原水是 $CaCO_3$ 的未饱和水。

4. 计算未处理部分水的初始酸度。过点 1 作一水平线，与纵坐标轴相交，由交点读出酸度值：

酸度 = 415mg/L（以 $CaCO_3$ 计）（点 1a）

5. 计算未处理部分水的 C_2 值：

$$C_2=[\text{Alk}]-[\text{Ca}]=300-200=100\text{mg/L(以 }CaCO_3\text{ 计)}$$

6. 过酸度 = 415mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的水平线与过 C_2 = 100mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的竖直线的交点，就是系统的平衡点（如图 10.12 中点 2）。

7. 确定达到出水可溶性镁剩余浓度所对应的 pH 值。查 Mg－pH 曲线，可知水中可溶性镁的浓度降至 13mg/L（以 $CaCO_3$ 计）时，pH = 11.25。

8. 计算由于 $Mg(OH)_2$ 沉淀造成的镁浓度变化值：

$$\Delta Mg=[Mg]_{初始}-[Mg]_{理想}=80-13=67\text{mg/L(以 }CaCO_3\text{ 计)}$$

9. 考虑到 $Mg(OH)_2$ 沉淀的影响，从点 2 开始作一条向下的矢量。

a. 作酸度 =（415 + 67）= 482mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的水平线。

b. 从点 2 向左下 45°作一矢量与酸度 = 482mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的水平线相交（如图 10.12 中点 3）。

Jun　Bing

图 10.12 水温 = 15℃和总溶解固体 = 400mg/L 的水调节图，C2 = AlK - Ca，（以 mg/LCaCO$_3$ 计）

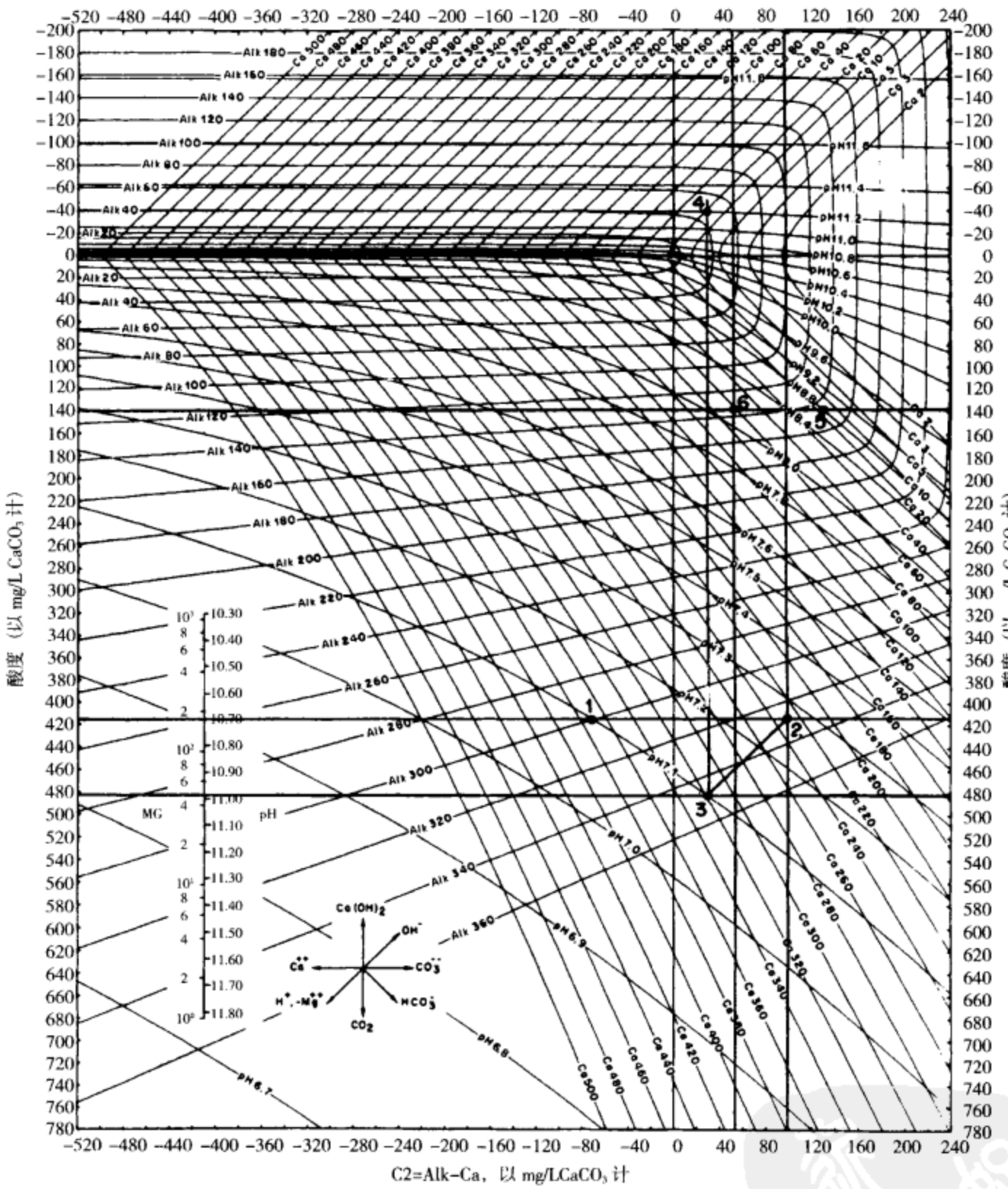


图 10.12　例题 10.10 水温 = 15℃，总溶解固体 = 400mg/L 的水调节图

（摘自：《CaCO$_3$ 薄膜沉积的腐蚀控制》，AWWA，丹佛（Denver），1978）

10. 从点 3 作一垂直矢量与 pH = 11.25 的曲线相交（如图 10.12 中点 4）。该矢量（3～4）在酸度轴上的投影值就是石灰用量：

$$\text{石灰用量} = 482 + 43 = 525\text{mg/L（以 } CaCO_3 \text{ 计）}$$

11. 将软化水与未处理水混合，并确定其平衡状态。

a. 先假设碳酸钙溶解度无限大，计算混合后水的钙离子浓度、碱度、酸度。

$$[Ca]_{混合} = [Ca]_{点4}[0.6] + [Ca]_{未处理的}(0.4)$$
$$= (25)(0.6) + (200)(0.4)$$

Jun　Bing

$$= 95\text{mg/L}(\text{以 } CaCO_3 \text{ 计})$$

$$[\text{Alk}]_{\text{混合}} = [\text{Alk}]_{\text{点4}}[0.6] + [\text{Alk}]_{\text{未处理的}}(0.4)$$

$$= (50)(0.6) + (300)(0.4)$$

$$= 150\text{mg/L}(\text{以 } CaCO_3 \text{ 计})$$

$$[\text{酸度}]_{\text{混合}} = [\text{酸度}]_{\text{点4}}[0.6] + [\text{酸度}]_{\text{未处理的}}(0.4)$$

$$= (-43)(0.6) + (415)(0.4)$$

$$= 140\text{mg/L}(\text{以 } CaCO_3 \text{ 计})$$

b. 过酸度为 140mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的纵坐标值作一水平线，找出该线与碱度为 150mg/L（以 $CaCO_3$ 计）的交点（如图 10.12 中点 5）。

c. 过点 5 的钙线值为 15mg/L（以 $CaCO_3$ 计）。此浓度小于混合液中的钙离子浓度 95mg/L，因此混合水是 $CaCO_3$ 的过饱和水。

12. 确定混合水系统的最终平衡状态。

a. 去掉 $CaCO_3$ 溶解度为无穷大的假设。当考虑 $CaCO_3$ 沉淀时，应注意两点：在 $CaCO_3$ 沉淀过程中，酸度将保持不变；因碱度的减少和钙离子的去除是等量的，故［碱度］-［Ca］= C_2 也将保持不变。

b. 过 C_2 =［150］-［95］ =55mg/L（以 $CaCO_3$ 计）作一垂线，找出该线与过点 5 的水平线的交点（如图 10.12 中点 6 所示）。点 6 就是最终平衡态，其参数值为 pH = 8.3、碱度 = 137mg/L（以 $CaCO_3$ 计）、Ca = 82mg/L（以 $CaCO_3$ 计）。因此，从理论上讲，水的最终硬度为 122mg/L（Ca = 82mg/L，以 $CaCO_3$ 计，Mg = 40mg/L，以 $CaCO_3$ 计）。虽然携带过多的颗粒会使该值增加，但仍可能小于 120mg/L。pH 最终将达到 8.3，不需要进行再碳酸化处理。应注意：C - L 图假定平衡状态可以达到，而在实际应用中并不会出现，所以这些值并不等于利用化学方法计算得到的值。

10.2.5　利用颗粒反应器进行软化处理

颗粒软化装置主要是颗粒流态化床，$CaCO_3$ 的结晶化过程在该流态化床上进行。最常用的颗粒软化装置之一是颗粒反应器（见图 10.13）。该系统是由 Zentner（空军，1984）于 1938 年在捷克斯洛伐克发明的。它由一个倒置的锥形容器组成，在该容器内，在以直径为 0.1 ~ 0.2mm 的细砂作为接触剂的悬浮床上进行软化反应。原水和化学药剂从锥体底部的切线方向进入并迅速混合。然后，处理水以螺旋方式上升通过反应器，其上升速度足以保证砂粒流态化。处理水与砂粒之间的接触时间为 8 ~ 10min。在这一阶段，沉淀的硬度颗粒附着在砂粒表面，使砂粒直径变大。因为大颗粒床的反应表面积较小，所以要将这些大颗粒定期从反应器底部去除，并补充一些直径小的砂粒。在处理过程中，应保持较低的 pH 值以避免产生氢氧化镁沉淀。该沉淀物不能很好地黏附到砂粒表面，而从反应器中流出会造成滤池中固体负荷较高。

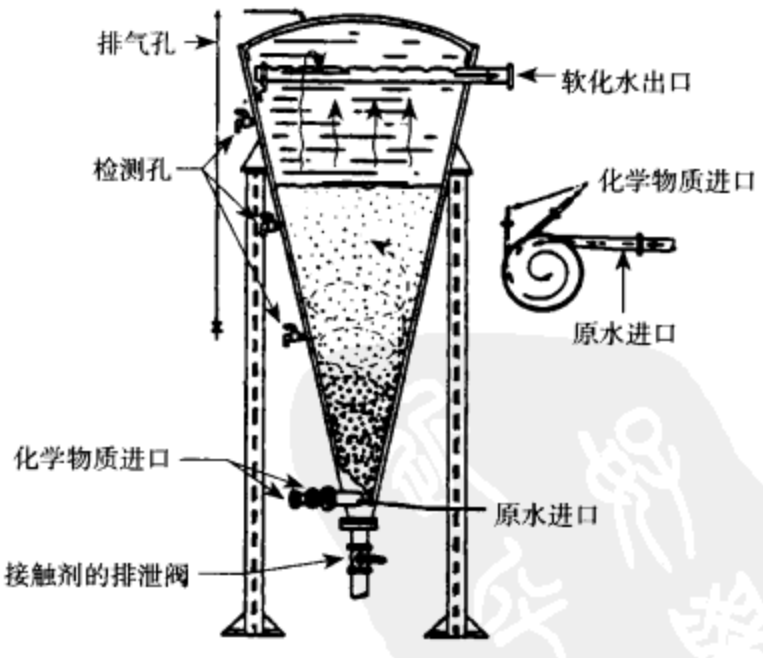


图 10.13　典型的颗粒反应器

颗粒反应器的优点是尺寸小、设备安装成本低、处理速度快。然而，利用该系统难以去除镁离子，所以，当待处理水中镁离子含量较高时，不宜采用这种反应器。

Jun Bing

在荷兰，利用颗粒反应器进行软化处理已经有很多年的历史了，其标准化程度越来越高，技术也日趋成熟（Graveland et al.，1983）。在过去的几年里，美国的很多地区也安装了这种设备。

10.2.6　关于软化处理工艺的思考

人们通常认为水的软化处理工艺仅限于地下水，其实许多地区的地表水源也需要软化处理。然而，在分流处理地表水时应考虑未处理部分水中存在臭味之类的问题。在软化处理地表水时，如果水中浊度较高，或含有有机胶粒（已发现该类物质抑制 $CaCO_3$ 晶体生长），或者产生的污泥需要煅烧时，在软化处理工艺前进行预混凝可能会取得更好的效果。甚至当处理浊度较低的地下水时，投加混凝剂也可以促进与胶体一样大小的钙、镁沉淀物凝聚为颗粒，并能在沉淀处理中被迅速去除，从而提高处理效率。尽管，常用少量的铝盐、铁盐等金属混凝剂，但选择聚合混凝剂仍更具有优势。因为：（a）聚合混凝剂比金属混凝剂产生的污泥量要少。（b）聚合混凝剂比金属混凝剂应用的 pH 值范围更广。（c）聚合混凝剂比金属混凝剂产生的污泥更易脱水（Reh，1978）。

图 10.14 显示的是伊利诺斯州（Illinois）两座石灰软化处理厂的流程图，两厂都使用金属混凝剂来提高处理效率。在该图中，处理厂 B 设有曝气装置。当水中 CO_2 含量较高时，可通过曝气来减少水中 CO_2 的含量，从而可以减少中和碳酸所需要的石灰用量。

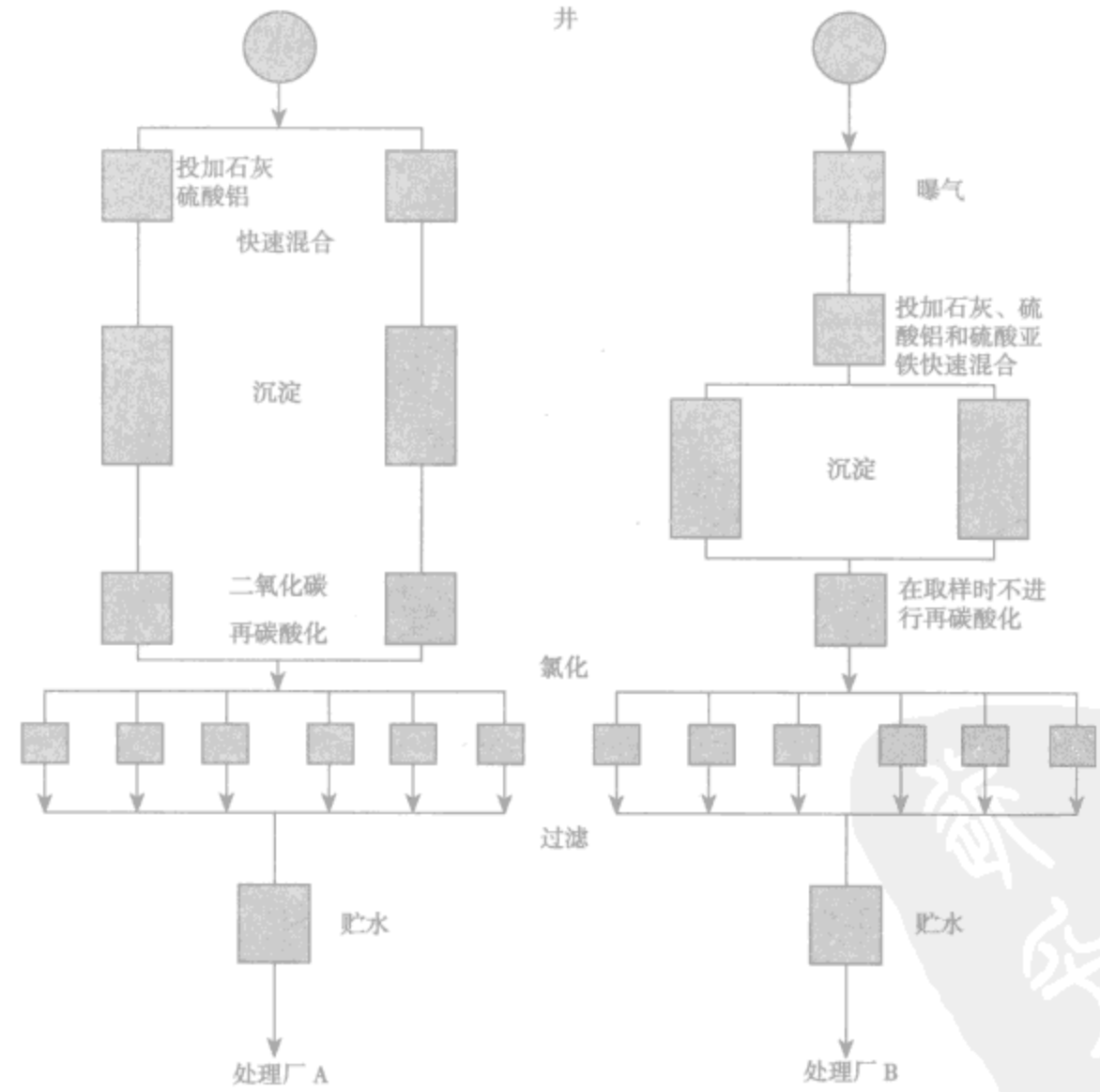


图 10.14　两座石灰软化处理厂的工艺流程图

（摘自：T. J. Sorg 和 G. S. Logsdon，“符合暂行初级饮用水规程中无机物标准的处理技术：第 5 部分”，J. AWWA，72 卷 7 期，1980 年 6 月，411 页）

Jun　　Bing

本章仅限于讨论石灰 - 苏打软化处理。然而，在许多情况下，也可用苛性钠（NaOH）代替这两种

化学药剂。至于选择用石灰－苏打软化处理还是用苛性钠进行软化处理，则必须考虑四个因素：

1. 成本。一般来说，使用石灰－苏打的总化学品成本较低。而处理碱度非常低或非常高的原水时，使用苛性钠比较好。

2. 总溶解固体（TDS）。使用苛性钠，成品水中总溶解固体含量将极大地增加。而使用石灰时，总溶解固体含量明显下降。此外，使用苛性钠会使钠含量增加，从而必须考虑其对健康的影响。

3. 污泥产量。总的来说，使用苛性钠产生的污泥量较使用石灰－苏打产生的少。使用石灰－苏打，污泥产量随碱度升高而增加。而使用苛性钠软化处理特殊硬度的水源时，污泥产量不受碱度影响。

4. 化学稳定性。贮存和投加苛性钠较石灰容易。在贮存过程中，苛性钠不会变质。而熟石灰可能吸收空气中的 CO_2 和水生成 $CaCO_3$，生石灰可能会熟化。

综上所述，制约使用苛性钠的因素可能是化学品成本和成品水中的钠含量指标。

10.2.6.1　设计要点

在石灰－苏打或苛性钠软化处理工厂中，软化工艺按快速混合、絮凝和沉淀的工艺顺序进行（见图10.15），或者在一个固体接触软化器中将快速混合、絮凝和沉淀一步完成。该工艺首先是将化学药品迅速扩散到水流中，接着马上进行剧烈搅拌。这一过程被称为快速混合（有时也叫初期混合或急骤混合）。在该过程中胶体混凝和软化过程同时进行。在确定药剂用量时，药剂的初期投加量通常是非常关键的。用射流泵将脱稳药剂喷入到管线进口处似乎是达到迅速分散的最有效的方式（Montgomery，1985）。设计快速混合这一步时，应考虑石灰在水中的溶解速度相当慢这一事实。在投加混凝剂之前应投加石灰并使之分散溶解，从而提高软化处理效率。

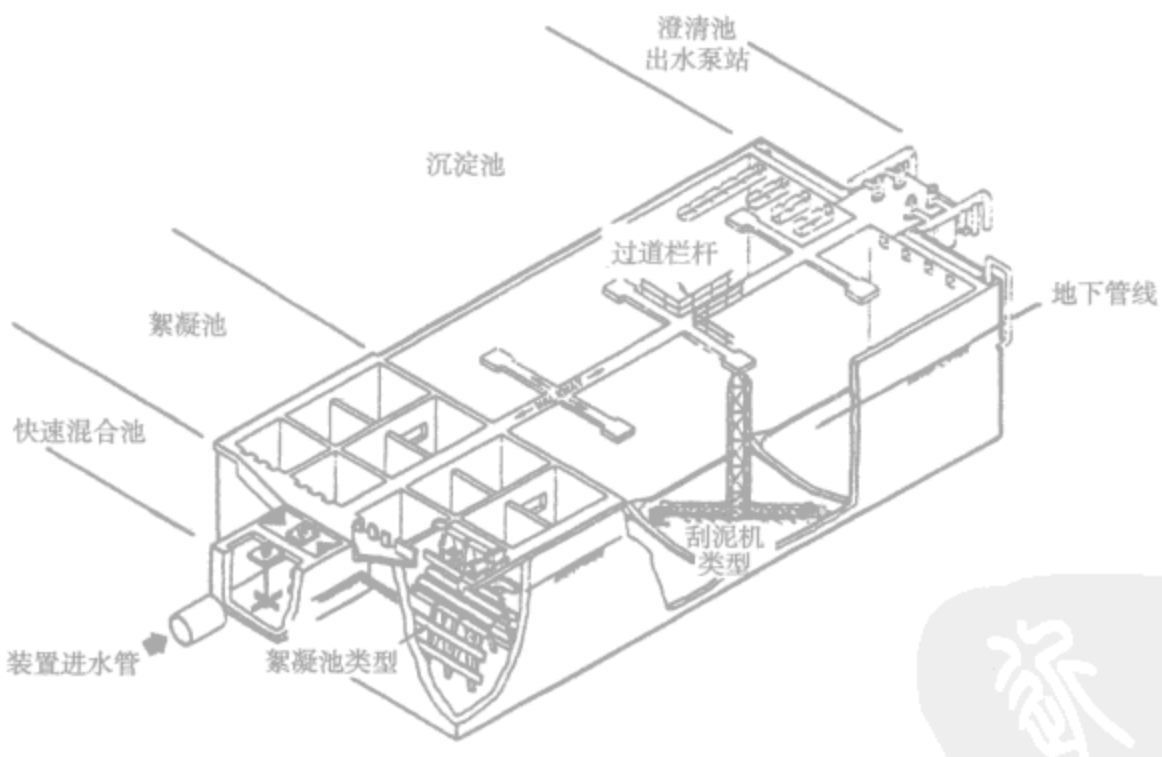


图 10.15　化学澄清池，奥伦奇（Orange）郡水厂

（摘自：R. L. Culp，G. M. Wesner 和 G. L. Culp. 编著的《高级废水处理手册》，第二版，Van Nostrand Reinhold，1978）

絮凝的目的是提供进行化学沉淀所需要的停留时间和接触机会，以便生成可以通过重力沉淀去除的大颗粒。在絮凝过程中水逐渐混合（有时称为慢速混合过程）。流量大时，常使用安装有水平轴式和竖直轴式桨板絮凝装置的矩形池，而流量小时则采用涡流混合器或环流渠。以前的絮凝池绝大多数都是单一的、均匀混合的。但是，现已发现如果将絮凝池分格，可以提高絮凝及后续澄清处理的效果。目前的设计倾向于将池子分为3格或3格以上，速度梯度 G 则逐格降低。对于常规软化处理，建议将絮凝池至少分成3格，G 值从 50s－1 降到 10s－1（Montgomery，1985）。然而，在地下水的石灰软化处理中，从

Jun　Bing

晶体形成动力学角度考虑，污泥循环比分格更重要。

在絮凝池中，停留时间也是一个重要的参数，因为它决定了颗粒受速度梯度影响的时间，是池中接触机会的量度标准。常规软化处理建议最小停留时间采用 30min（Montgomery，1985）。将污泥回流到絮凝池的前端，可以减少药剂量并给沉淀物的生长提供絮状核体（Ryder，1977）。回流污泥量大概取原水流量的 10% ~25%。

絮凝之后就是沉淀。化学沉淀物的沉降速率是颗粒大小和密度的一个函数。为保证能有效去除在软化过程中形成的沉淀物，沉淀池的停留时间应保持在 1.5 ~3h 之间。沉淀池有以下几种结构，包括水平流动单元（矩形和圆形）、倾斜流动单元（在矩形或圆形池中设置管式沉淀器）、和向上流动单元（在单格池中进行化学药品混合、絮凝和沉淀）。在水的软化处理过程中常使用上流式澄清池，特别是泥渣悬浮型澄清池，见示意图 10.16。该系统结合了混合和污泥循环过程。循环的沉淀污泥提供了多余的颗粒，增加了颗粒接触的机会（和供晶体生长的核），并形成了浓密的污泥层。悬浮颗粒和絮体在流到出水堰前，便被污泥床浓缩、诱捕和截留。

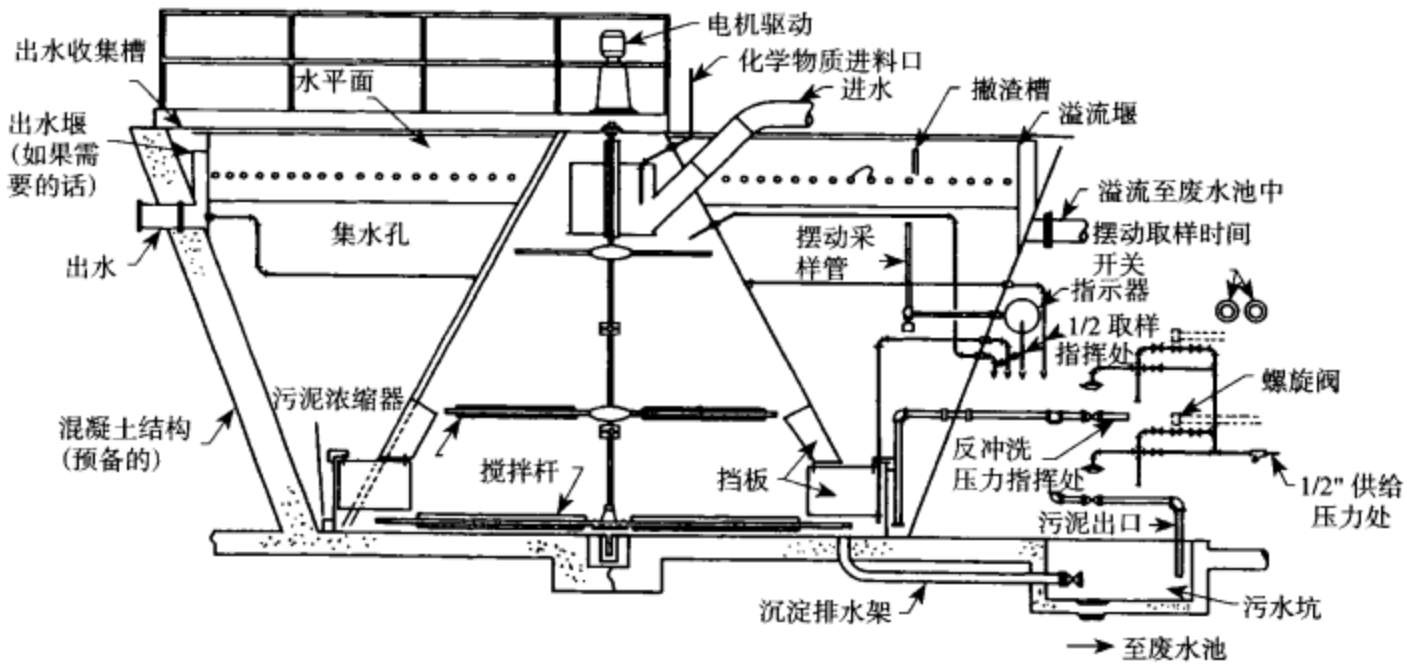


图 10.16　竖流式泥渣悬浮型澄清池

（摘自：R. L. Sanks 编著的《水处理厂设计》，Butterworth，马萨诸塞州斯托纳姆，1978，经 R. L. Sanks 许可后复制）

经软化处理后的水腐蚀性高、性质不稳定。这样的水气味难闻，可能会引起滤砂结壳、管道和阀门结垢。为解决这些问题，通常需加入 CO_2 来降低水的 pH 值。过去，CO_2 是在现场通过水下或外部燃烧器中燃烧石油或天然气产生的。而现在，大量的液体 CO_2 很容易得到，且它的传送效率接近 100%，极大地减少了再碳酸化过程中遇到的操作和维修问题。

10.2.6.2　加药器和混合器

必须小心控制水中的加药量以确保均衡处理。某些药剂如石灰、苏打及大多数非离子和阴离子聚合物仅能以干燥固体的形式得到。而大多数药剂在与待处理水混合前必须以溶液形式存在，所以使用这些药剂时通常需要两个操作过程：（1）药剂的初步准备，（2）药剂投加。

干药剂的初步准备包括药剂体积或重量的称量以及药剂的溶解。尽管干式加药器和饱和器都可以实现这一目的，但通常选择干式加药器，因为它投加量精确且操作简便。干式加药器有两种类型：（1）定容加药器——以单位时间的容积计量药剂，（2）定重加药器——以单位时间的重量计量药剂。与定重加药器相比，定容干式加药器简单、成本低、精确性低。干式加药器可以通过容积或重量进行控制，其类型有转盘式加药器（rotating disc）（加药速度小于 10lb/h）、振荡式加药器（oscillating）（加药速度在 10 ~100lb/h 之间）、旋转闸阀式加药器（rotary gate）（加药速度在 200 ~500lb/h 之间）、带式加

Jun　Bing

药器（belt）（加药速度在 500 ~ 20000lb/h 之间）和螺旋式加药器（screw）（一般采用定容，加药速度在 10 ~ 24000lb/h 之间）。除非要节省药剂而采用有精度保证的重量控制，否则，小型的加药器一般都以容积控制。

加药器中的干药剂投入池中后，在水中溶解形成溶液并被投加到原水的混合点处。由于不能采用重力传送，一般需要利用活塞泵或隔膜泵对药液进行压力传送。

干药剂的散装运输通常比包装运输和小批量运输更为经济。贮备药剂的设备至少应按 1 个月的储存容量来设计。苏打灰没有腐蚀性且处理起来相对较安全，可以用桶或卷筒之类的容器来储存。生石灰和熟石灰也无腐蚀性，但贮存器必须密封防气防水。大型软化厂所采用的很多药剂中，通常生石灰是最经济的。但生石灰在使用之前，必须先进行熟化处理。在一个典型的石灰熟化器中，在接近沸点的温度下将生石灰和水在有桨板搅动的间隔室中混合形成糊状物。在一些工厂中，利用螺杆泵压送未被稀释的糊状物。如果经过稀释，则可能在管线中沉积。

10.2.6.3　石灰 - 苏打软化处理后的残余物

水软化装置的残余物主要是碳酸钙或碳酸钙和氢氧化镁的混合物。碳酸钙污泥是致密稳定、易脱水的惰性物质。尽管发现污泥中固体含量介于 2% ~30%，但一般接近 5%。污泥的 pH 值通常大于 10.5。

理论上，软化工艺中去除的硬度类型以及使用的药剂决定了产生的污泥量（见表 10.5）。仅去除碳酸盐硬度产生的污泥量可由式（10.55）计算（委员会报道，1981）：

$$\Delta S = 86.4Q(2.0Ca + 2.6Mg) \tag{10.55}$$

式中　ΔS——产生的污泥固体干重，kg/d；

Q——原水流量，m^3/s；

Ca——去除的碳酸钙硬度，mg/L（以 $CaCO_3$ 计）；

Mg——去除的碳酸镁硬度，mg/L（以 $CaCO_3$ 计）。

当投加混凝剂以提高软化处理工艺效率时，考虑到固体产量的增加，必须对式（10.55）进行修正（委员会报道，1981）：

$$\Delta S = 86.4Q(2.0Ca + 2.6Mg + 0.44Al + 1.9Fe + SS + A) \tag{10.56}$$

式中　Al——相当于 17.1%　Al_2O_3 的明矾量，mg/L；

Fe——以铁计算的铁盐混凝剂投加量，mg/L；

SS——原水中悬浮固体浓度，mg/L；

A——其他药剂的投加量，如聚合物、黏土、活性炭，mg/L。

理论固体产量 mg 干固体/mg（以 $CaCO_3$ 计）去除的硬度　　**表 10.5**

处理药剂	碳酸盐硬度		非碳酸盐硬度	
	钙	镁	钙	镁
石灰 - 苏打	2.0	2.6	1.0	1.6
氢氧化钠	1.0	0.6	1.0	0.6

摘自：委员会报道，1981。

污泥的组成成分对其脱水性能影响极大。较纯净的碳酸钙污泥很容易脱水，脱水后的固体含量可高达 50% 或 60%。然而，随着污泥中氢氧化镁含量的增加，污泥的处理与脱水变得困难。通常，Ca : Mg <2的污泥难以脱水，而 Ca : Mg >5的污泥则极易脱水（见图 10.17）（Calkins and Novak，1973）。污泥中含有石灰也不利于脱水，这是由于石灰熟化或溶解不完全所致。

Jun　Bing

软化污泥浓缩和脱水的方法有很多：如重力浓缩、脱水塘、污泥干化场、离心过滤、真空过滤、压力过滤、带式过滤、污泥颗粒化、煅烧和土地处置。这些方法可以单独使用也可以联合使用，以实现特定的管理目的（见第 16 章）。

当污泥中主要含有碳酸钙时，利用负荷率为 40lb/(ft^2 · d) 的重力浓缩池进行处理，可使污泥固体浓度达到 30% 以上（委员会报道，1981）。有报道指出，利用脱水塘和污泥干化场进行处理可使污泥固体浓度达到 50% 以上。而利用离心过滤、真空过滤、压力过滤进行处理甚至可使污泥固体浓度达到更高。

污泥颗粒化发生在悬浮床（颗粒反应器）软化工艺中。沉淀的硬度物质形成砂状颗粒而被分离，这比常规软化处理得到的污泥容易处置。当颗粒污泥离开反应器时，其固体含量以重量计接近 60%。残留的水很容易被排掉，使污泥中固体含量大于 90%。在荷兰，正在使用的几种利用颗粒污泥的方法包括：腐蚀性地下水的处理、酸性废水的中和，以及在道路建设、水泥制造和金属工业方面的利用（Graveland et al.，1983）。

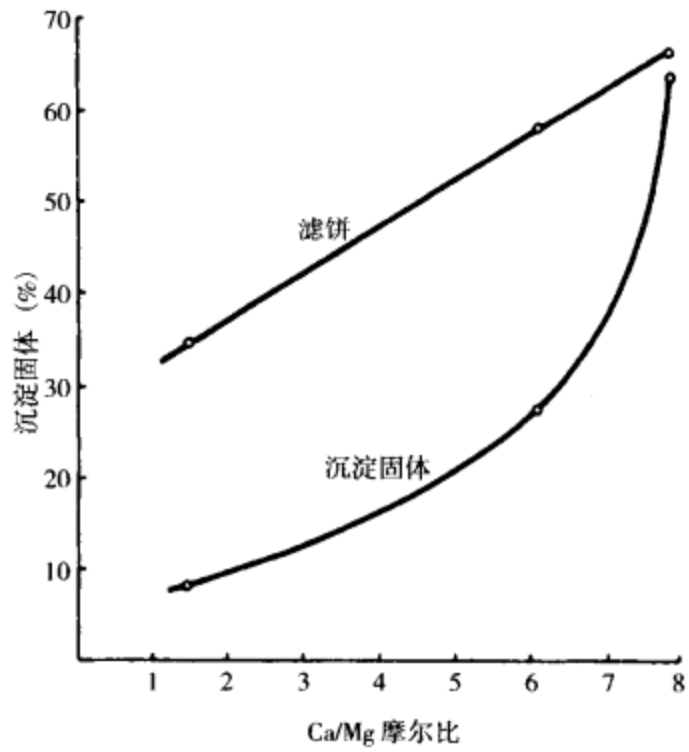


图 10.17　Ca ： Mg 比值对石灰污泥中污泥固体浓度的影响

（摘自：R. J. Calkins 和 J. T. Novak 的“化学污泥性质”，J. AWWA，65 卷 6 期，1973 年 6 月，423 页）

在石灰软化过程中产生的碳酸钙污泥可以通过煅烧（将碳酸钙污泥在温度大约为 1850 ℉的熔炉里燃烧）转化为氧化钙（生石灰）。（氢氧化镁、黏土和其他无机物不能被完全氧化，而作为杂质留在生石灰中，最终导致石灰再生能力降低。）煅烧不仅可以生产用于软化工艺的石灰，而且将极大地减少需要处理的污泥体积，还能产生再碳酸化工艺中所需的二氧化碳。因为基本反应需要加热，

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \qquad (10.57)$$

所以该工艺的最大缺点是需要很高的能量。

处理水厂废物的传统方法是直接排放或用雨水管排放到河流和湖泊中。目前，联邦法已不再允许采用这种做法。石灰污泥的最终处置方法有：排放到生活污水管中、土地填埋、干化塘处理和施用于农田。水处理厂的废物管理将在第 16 章中讨论。

10.3　天然有机物的去除

对于饮用水，天然有机物（NOM）的去除是非常重要的。色度、总有机碳（TOC）和消毒副产物（DBPs）都属于天然有机物，为满足水质规范或感观方面的要求需要通过水处理对它们进行控制。软化处理可以部分地去除色度、TOC 和 DBPs。色度和 DBPs 的去除与 TOC 的去除相关。TOC 以 mg/L C 计，是直接量度 NOM 的一个物理量。并不是所有的 NOM 或 TOC 都会产生色度或受控制的 DBPs，因此 TOC 是衡量饮用水中有机物含量的一个更广泛的参数。石灰软化去除的 TOC 全部或大部分以不可逸出的溶解性有机碳（NPDOC）形式存在。在一些饮用水水源中，TOC 以悬浮态或气体形式存在，然而这些 TOC 或者在饮用水处理中很容易被去除，或者在消毒前并不是以 NPDOC 形式存在的消毒副产物前驱物。在饮用水处理中，一般用 TOC 来描述 NOM，但读者应了解通常 TOC 是以 NPDOC 形式存在的。

一些研究者已发现，软化可以去除 TOC，但去除效果不如混凝；在软化过程中投加混凝剂可以提高 TOC 的去除率；药剂的化学结构影响 TOC 的去除效果。对参加信息采集标准（ICR）的水厂进行调查后

Jun　Bing

发现，在对两组 TOC 含量分别为 2～4mg/L 和 4～8mg/L 的水进行石灰软化处理时，相应的 TOC 去除率分别为 30% 和 40%。他们建议去除 0.2meq/L 的 Mg 和 0.8～1.2meq/L 的碱度后，或为了容纳沉降速度较慢的$Mg(OH)_2$絮体或更多的污泥而需要对现有的设施进行较大改动时，则不需要通过调节来提高 TOC 的去除率（Clark and Lawler，1996）。当硫酸铁的投加量增加到 Fe^{3+} 含量为 9.5mg/L 时，软化时的 pH 值增至 10.3，同时 TOC 去除率可增到 75%（Quinn et al.，1992）。利用来自 9 个公共水源的水在实验室内做烧杯试验，发现 TOC 的去除率与 TOC 增加的浓度、疏水 TOC 所占比例及软化时镁的去除有关。观察到 TOC 的去除与 Mg 的去除之间存在很大的关系（Thompson et al.，1997）。对密西西比河水进行软化处理时发现，尽管两种工艺都可以去除较高分子量的疏水有机溶质，但软化处理时 TOC 的去除率比混凝处理时 TOC 的去除率低（Semmens and Staples，1986）。Liao 和 Randtke（1986）指出，在软化过程中共同沉淀是去除有机溶质的主要作用机理；有机物的去除仅限于吸附在 $CaCO_3$ 固体上的阴离子化合物。石灰软化并不能去除含有酸性富氧功能团（如羧基、酚和磺酰基）的聚合电解质，除非它们可以和与钙或碳酸钙固体能互相反应的含磷的官能团聚合或者含有该官能团。

10.3.1　钙镁沉淀

在前几节讨论碳酸钙和氢氧化镁的平衡状态及软化时已阐述了钙和镁的去除情况。通过将 TOC 去除与生成 $CaCO_3$ 沉淀的 pH 范围（pH < 10.3）及生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀的 pH 范围（pH > 11.8）联系起来，可得到钙和镁的去除与 TOC 的去除之间的联系。在石灰软化过程中，随着 pH 值增至 10.3，由于 $CaCO_3$ 沉淀的不断产生，钙的去除增加。当 pH = 10.3 时，反应达到平衡（K_2，K_{sp}），几乎所有的钙或碳酸盐碱度都以 $CaCO_3$ 形式沉淀下来。pH = 10.3 时钙硬度的去除明显达到最优化状态。pH > 10.3 后，没有足够的碳酸盐碱度可使石灰中溶解出的钙沉淀。在苛性钠软化工艺中，虽然可以继续去除微量的钙，但 $CaCO_3$ 沉淀大部分是在 pH = 10.3 时产生。由于 $Mg(OH)_2$ 的平衡，直到 pH≥10.8 才能充分去除镁。由于钙、镁与其他溶质相互反应，$CaCO_3$ 沉淀达到最优和 $Mg(OH)_2$ 沉淀满足需要时，精确的 pH 值稍微不同于 10.3 和 10.8。然而，$CaCO_3$ 沉淀和 $Mg(OH)_2$ 沉淀的确是在不同的 pH 范围内产生的，而且可能与 TOC 的去除有关。

美国环境保护局（USEPA）和美国自来水协会研究基金会（AWWARF）（Taylor，1984；Taylor，1986；Randtke，1999）已研究了色度、TOC、DBP 前驱物的去除。表 10.6 显示的是 Randtke（Randtke，1999）调查的来自三个不同水源的原水水质。从低镁含量和低 TOC 浓度的软水（劳伦斯，堪萨斯州（Lawrence，Kansas））到高镁含量和高 TOC 浓度的硬水（Grand Forks，美国北达科塔州（North Dakota）），水质各不相同，而密苏里州（Missouri）堪萨斯（Kansas）市的水质处于中间状态。对这三种水源来说，TOC 随着钙、镁硬度的变化而变化。对这三种原水进行石灰软化处理时，在不同的 pH 值下，TOC 的去除率和初始总硬度（ITH）剩余率见图 10.18 所示。从初始硬度中减去钙镁硬度的去除量可得到剩余的 ITH，直到钙的去除达到最大（pH = 10.3）。pH > 10.3 时，从 ITH 中减去镁的去除量和钙的最大去除量可得到剩余的 ITH。钙、镁的去除率与 TOC 的去除率之间的联系见图 10.18 所示。

原水水质　　**表 10.6**

参　数		Lawrence KS	Kansas City MO	Grand Forks ND
TOC	mg/L	3.7	5.15	14.02
钙硬度	meq/L	100	158	178
镁硬度	meq/L	29	74	132
总硬度	meq/L	129	232	310
pH		8.3	8.1	8.2
碱度	meq/L	112	170	218
浊度	NTU	5.4	180	25

Jun　Bing

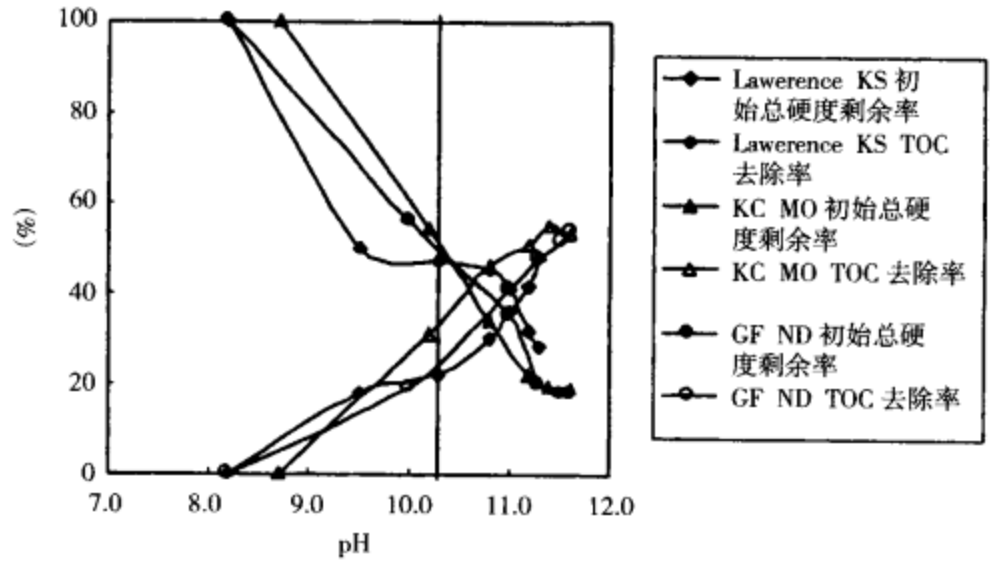


图 10.18　TOC 去除率和初始总硬度剩余率与软化 pH 的关系

每一种水源的 TOC 去除量均随 pH 升高而增加。当 pH < 10.3 时，TOC 去除率近似地从 20% 变化到 30%。当 pH = 10.3 时，由于 $CaCO_3$ 沉淀，ITH 剩余率接近 50%，同时出现 20% ~30% 的 TOC 去除率。当 pH > 10.3 时，TOC 去除率增加 25% 左右，同时由于 $Mg(OH)_2$ 沉淀，ITH 剩余率接近 30%。$CaCO_3$ 沉淀引起的 TOC 去除率最大可达 30%，当 $Mg(OH)_2$ 沉淀时，TOC 去除率可增至 55%。说明在软化处理过程中，去除镁硬度可以提高 TOC 的去除率。Taylor 也观察到了这个现象（Taylor，1983；Taylor，1987）。

TOC 去除量的对数值与镁、钙去除量对数值的关系见图 10.19 所示。为了不使过量石灰中的钙抵消钙的去除量，采用 pH < 10.3 时得到的钙值。镁数据的斜率从 0.32 到 0.40 变化，显示了 TOC 和镁去除量之间的平衡关系。TOC 去除量与金属去除量的比值的计算斜率表明，镁对 TOC 去除量的影响比钙对 TOC 去除量的影响大得多。

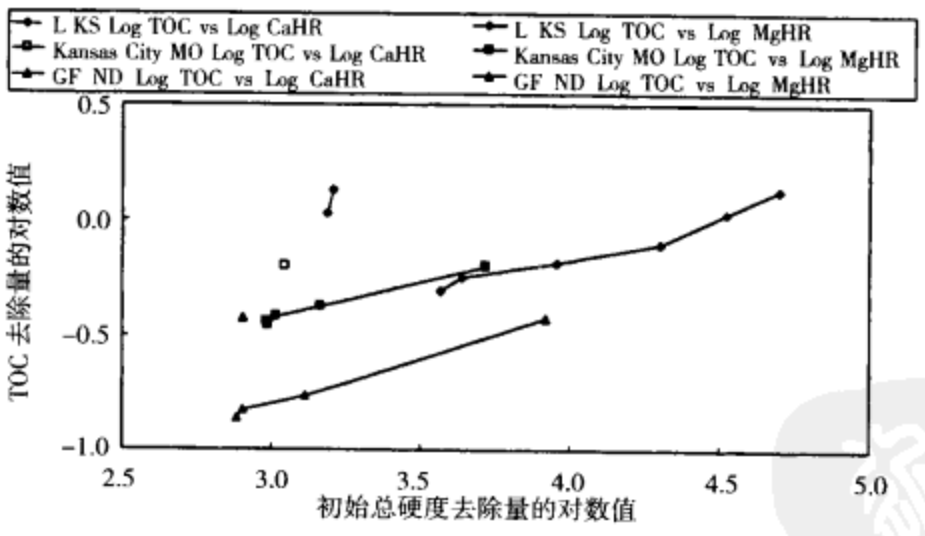


图 10.19　TOC 去除量的对数值与镁、钙去除量对数值的关系

如果通过石灰软化去除镁，所需的石灰将 pH 值从 10.3 升到 10.8 甚至更高，那么必须借助再碳酸化来去除石灰中过量的钙。而再碳酸化过程中产生的 $CaCO_3$ 沉淀必须利用沉淀或过滤去除。若利用沉淀去除，沉淀面积应与石灰软化工艺中所需的沉淀面积相等。如果没有提供再次沉淀，则再碳酸化过程中产生的 $CaCO_3$ 沉淀将通过滤池去除。

10.3.2　铁铝强化

在石灰软化过程中加入铁盐和铝盐不仅可以帮助沉淀还可以增加色度的去除。在北达科塔州，

Grand Forks、Randtke（Randtke，1996）研究了硫酸铝和硫酸铁对 TOC 去除的影响。如图 10.20 所示，加入 10mg/L 的硫酸铝或硫酸铁后，TOC 的去除率从 30% 上升到 35% 左右。该结果说明，加入少量的硫酸铝或硫酸铁能够使 TOC 的去除率提高 10% 左右，同时表明在线投加硫酸铝和硫酸铁后，该水中 TOC 的去除率仅限制在 10% 左右。在墨尔本和佛罗里达，Taylor 发现在镁沉淀过程中加入 20mg/L 的硫酸铝，可使 TOC 的去除率提高大约 10%，但是再增加硫酸铝的投加量，并不会去除更多的 TOC 反而在成品水中留有可溶性铝。软化过程中在线投加硫酸铁或硫酸铝的这种处理方法，其优点是可以略微提高 TOC 和其他有机溶质的去除率；缺点是污泥体积增大，并增加了铝在配水系统中沉淀的可能性。

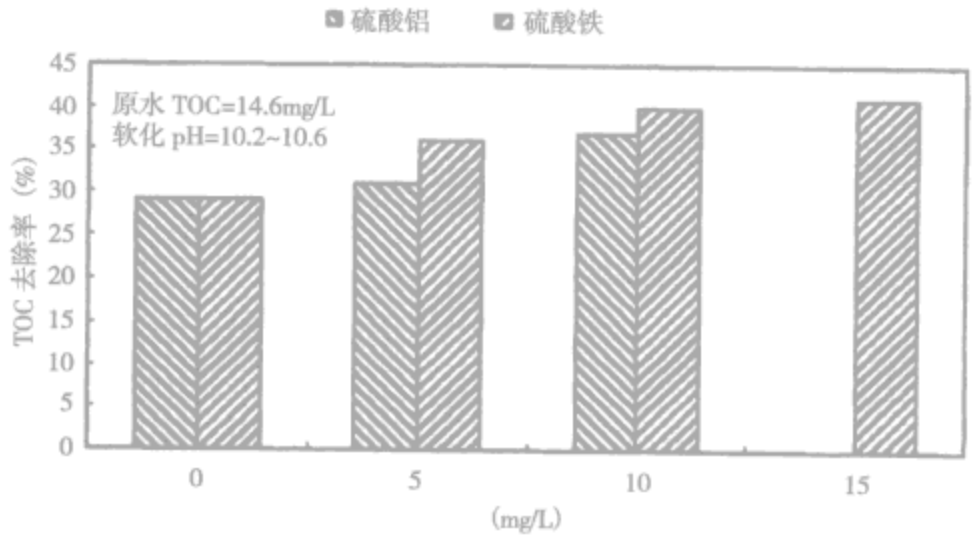


图 10.20　在北达科塔州 Grand Forks 进行石灰软化和在线投加硫酸铝和硫酸铁后 TOC 的去除率

10.3.3　色度和三卤甲烷形成潜力（THMFP）

图 10.21 显示的是佛罗里达（Florida）的华盛顿湖（Lake Washington）THMFP、色度、TOC 的去除率。华盛顿湖是地表水源，有很高的天然色度、TOC 和 THMFP。TOC 的去除率与 pH 值的关系与以前在堪萨斯州、密苏里州、北达科塔州的水样中观察到的都很相似。此外，对华盛顿湖的水样进行研究后发现，pH 值超过 10.3 时水样的色度和 THMFP 的去除量增加。THMFP 的去除量与 TOC 的去除量相近，但是在 pH 值超过 10.3 后，色度的去除更为明显。因此，在高的软化 pH 值环境下，既可以提高 TOC 的去除又可提高色度、THMFP 的去除效果。

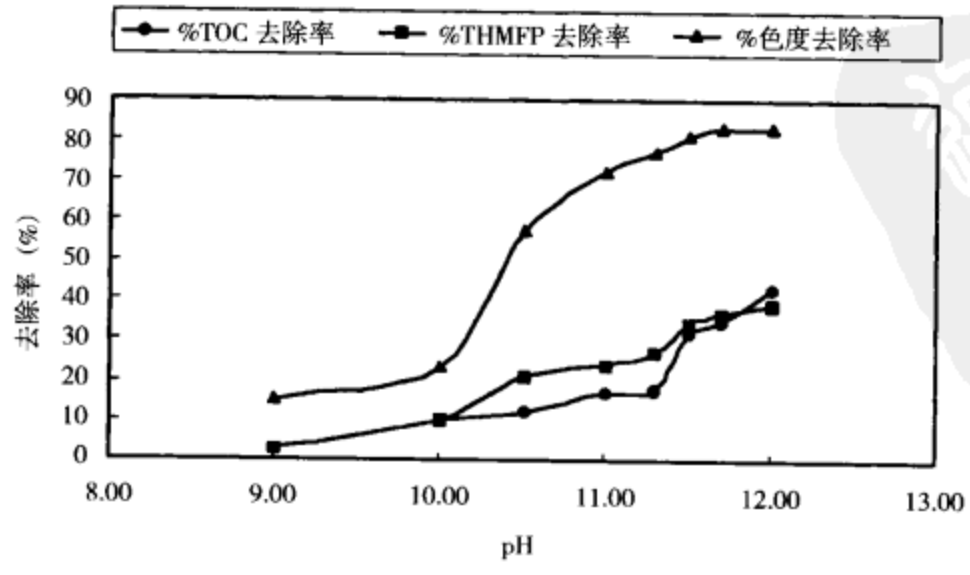


图 10.21　佛罗里达的华盛顿湖 THMFP、色度、TOC 的去除率与 pH 的关系

Jun　Bing

在水处理中，已经把软化和混凝作为一个连续的处理单元。在佛罗里达的 AID 地区和奥尔加，Taylor 观察到采用硫酸铝混凝结合 pH = 10.3 的石灰软化处理时，TOC 去除量并不比单独使用铝盐混凝时多，而且软化和混凝的先后顺序并不影响 TOC 的去除量（Taylor，1983；Taylor，1987）。利用得克萨斯州 Austin 的水样进行硫酸铁混凝和软化处理，Randtke 也得到了类似的结论。

10.3.4　总结

对于不同的水源，软化过程对有机溶质的去除是不同的。但仍可得到一些有关软化的结论：

- 碳酸钙沉淀：色度、TOC、DBP 前驱物的去除率一般在 10% ~30% 之间。在沉淀软化过程中，有机固体的沉淀去除得很少。
- 氢氧化镁沉淀：TOC、DBP 前驱物的去除率一般在 30% ~60% 之间，色度的去除率一般在 50% ~80% 之间。若使用石灰，需要利用一段再碳酸化来去除过量的钙，并会产生过量的含镁和钙的污泥。如果要去除过量的钙，需要设附加沉淀池或者提高滤池的固体负荷率。
- 投加铁和铝：在钙或镁的沉淀中，色度、TOC、DBP 前驱物的去除率一般都会提高 5% ~15%，但会产生过量的污泥。铝盐可通过该工艺在配水系统中沉淀。
- 连续处理：与只进行软化处理相比，软化和混凝相结合对色度、TOC、DBP 前驱物的去除率略有增加。但与只进行混凝处理相比，软化与混凝相结合对色度、TOC、DBP 前驱物的去除率并不会增加。

10.4　用沉淀法来去除其他污染物

虽然本章主要介绍钙、镁和有机污染物的去除，但利用化学沉淀工艺也可以去除水中的重金属、放射性核素、有机物和病菌。去除水中有毒重金属的最常用的方法是形成金属氢氧化物的化学沉淀法。这种工艺通常要加入苛性钠或者石灰来调节溶液的 pH 值以达到物质的最大不溶点。图 10.2 是利用试验测定的一些水处理中常用的金属氢氧化物溶解度的示意图，该图还说明了某些金属氢氧化物具有两性特征（这些金属氢氧化物呈现酸性和碱性的特点，能够在过量的酸性溶液或碱性溶液中再次溶解）。由于饮用水源中重金属污染问题并不常见，所以很少研究利用沉淀处理来去除饮用水中某一特定重金属的问题。尽管如此，Sorg 等人（1977）讨论了许多去除无机物的工艺应用。表 10.7 总结了化学混凝和石灰软化处理对饮用水中无机污染物的去除效果。

化学混凝和石灰软化处理对无机污染物的去除效果　　**表 10.7**

污染物	方　法	去除率（%）
砷		
As^{3+}	氧化成 As^{5+}	>90
As^{5+}	硫酸铁混凝，pH = 6 ~ 8	>90
	硫酸铝混凝，pH = 6 ~ 7	>90
	石灰软化，pH = 11	>90
钡	石灰软化，pH = 10 ~ 11	>80
镉*	硫酸铁混凝，pH > 8	>90
	石灰软化，pH > 8.5	>95
铬*		
Cr^{3+}	硫酸铁混凝，pH = 6 ~ 9	>95
	硫酸铝混凝，pH = 7 ~ 9	>90
	石灰软化，pH > 10.5	>95

Jun　Bing

续表

污染物	方　法	去除率（%）
Cr^{6+}	硫酸亚铁混凝，pH = 6.5 ~ 9	>95
	（混凝后调整 pH 值使 Cr^{3+} 浓度降低）	
铅*	硫酸铁混凝，pH = 6 ~ 9	>95
	硫酸铝混凝，pH = 6 ~ 9	>95
	石灰软化，pH = 7 ~ 8.5	>95
汞* 无机物	硫酸铁混凝，pH = 7 ~ 8	>60
硒* Se^{4+}	硫酸铁混凝，pH = 6 ~ 7	70 ~ 80
银*	硫酸铁混凝，pH = 7 ~ 9	70 ~ 80
	硫酸铝混凝，pH = 6 ~ 8	70 ~ 80
	石灰软化，pH = 7 ~ 9	70 ~ 90

* 非生产经验。

摘自：Sorg，Love and Logsdon，1977。

在化学混凝或石灰软化处理中，根据污染物的种类和浓度，沉淀和（或）共沉淀在去除过程中起着重要的作用。但大多数情况下共沉淀会去除混凝和石灰软化过程中的可溶性金属离子。共沉淀有四种类型：

1. 网捕　这个过程包括机械捕获颗粒周围溶液中的溶质。这种共沉淀通常仅对大的结晶体起显著作用。

2. 吸附　这种共同沉淀指杂质附在沉淀颗粒的表面上。如果沉淀完成时颗粒尺寸较大，吸附所起的作用并不大。因为与它们所包含的沉淀物数量相比，大颗粒的表面积很小。但是如果颗粒尺寸较小，则吸附可能是去除污染物的主要手段。

3. 包裹　在这种形式的共沉淀中，污染物被包入沉淀颗粒的内部。这种共同沉淀随着污染物吸附到生长颗粒的表面而发生，接下来颗粒逐渐长大而包住被吸附的污染物。

4. 固态溶液形成　在这类包裹作用中，某类沉淀颗粒捕集相似条件下沉淀的另一类型的颗粒，捕集颗粒的离子与被捕集颗粒的离子尺寸相近。

在混凝过程中，许多金属离子会和氢氧化铁或氢氧化铝共同沉淀。铁盐混凝剂似乎比铝盐混凝剂效果更好，主要是因为氢氧化铁在大的 pH 值范围内不溶，比氢氧化铝的溶解度低。铁盐混凝剂不仅能产生又大又重的絮状物，而且铁—金属络合物共同沉淀似乎是一个重要的因素。Mukai 等人（1979）发现加入 Fe^{3+} 后，Cd^{2+}、Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的溶解度明显下降。Culp 等人（1978）介绍了石灰软化处理二级出水时许多重金属的去除率。在所有的研究中发现残余金属浓度均小于 0.1mg/L。

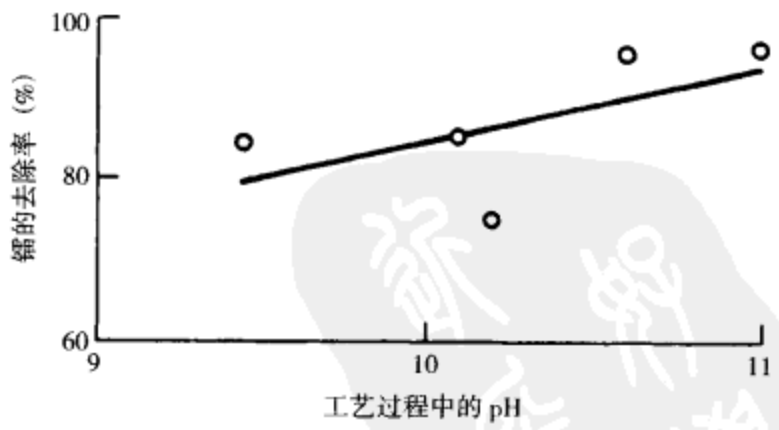


图 10.22　镭的去除率与软化 pH 的关系

（摘自：W. L. Brinck 等人的“在水处理工艺中镭的去除效率”，J. AWWA，70 卷 1 期，1978 年 1 月，31 页）

因为镭是天然形成的，且有时也会出现在饮用水中，因此在水处理中是我们所关心的一种放射性元素。石灰软化能够有效去除水中的镭。去除率与 pH 值有关，如果要求的处理程度高，那么软化时 pH 值应提高到 10.8 以上（见图 10.22）（Brinck et al.，1978）。

大部分天然水中都含有一定量的被称作腐殖质的有机物，当这种物质浓度高时，会使水体呈淡黄褐

Jun　Bing

色。Rook（1976）认为这种物质是加氯水中三卤甲烷的前驱物。许多给水都采用硫酸铝混凝或石灰软化处理，尽管这些方法并不是为了去除有机污染物，但当有机物含量较高时通常有一定的去除效果。Hall 和 Packham（1965）发现可以在混凝过程中采用完全不同的机理来去除有机色度和黏土浊度。学者们指出用硫酸铝去除有机色度是经验分子式 $Al(OH)_{2-5}$ 中的部分水合铝离子与腐殖酸胶体上的离子团互相反应的化学过程。该反应导致生成不溶的腐殖酸盐或富里酸盐。Edzwald（1978）发现在 pH = 4.5 ~ 6.5 范围内，利用硫酸铝和高分子聚合物去除腐殖质效果较好。当 pH = 6 时，采用下列投加量：10mg/L 硫酸铝、0.5mg/L 阳离子聚合物和 5mg/L 腐殖酸，或 10mg/L 硫酸铝、1mg/L 阴离子聚合物和 5mg/L 腐殖酸，或 10mg/L 硫酸铝、1mg/L 非离子聚合物和 5mg/L 腐殖酸，可使腐殖酸的去除率达到 90% 或更大。石灰软化可以去除水中溶解性有机污染物。Randtke 等人（1982）研究了利用石灰沉淀法去除废水中溶解性有机物。他们的数据显示化学需氧量的去除范围为 24% ~ 70%。Johnson 和 Randtke（1983）给出的数据（见表 10.8）解释了加氯点对利用石灰沉淀法去除不可逸出的有机氯和总有机碳的重要性。这些数据表明用游离氯进行预氯化对采用石灰沉淀去除 TOC 有不利影响。Liao 和 Randtke（1985）发现石灰软化可以去除地下水中大部分的富里酸。高 pH 值、高钙离子浓度以及低碳酸盐浓度均有利于提高去除率。该研究的结果总结于表 10.9。Weber 和 Godellah（1985）给出的图 10.23 和图 10.24 表明，硫酸铝混凝及石灰软化对腐殖酸溶液、富里酸溶液和休伦湖湖水（Huron river water）中 TOC 的去除率有促进作用。这些数据表明当硫酸铝投加量较高时，腐殖酸和富里酸的去除率可达 80% 以上；而休伦湖水样中 TOC 去除率仅略大于 50%。在石灰软化中也存在类似的趋势。Sinsabaugh 等人（1986）利用硫酸铁进行混凝和沉淀，研究了电荷、溶解度及分子尺寸对去除溶解性有机碳的影响。他们发现分子尺寸是最重要的因素，而与电荷和溶解度相关性无关。在对每种电荷和每个溶解度范围的研究中，去除率均随分子量的减小而单调降低。

利用石灰软化法对三种原水中不可逸出的有机氯和总有机碳的去除　　**表 10.8**

水样	处理方法*	NPOCl 的去除		TOC 的去除	
		(μg/L)	(%)	(mg/L)	(%)
河水	仅加氯处理	131.5		1.55	
	预氯化，软化	95.0	28	1.52	2
	软化，后氯化	84.8	36	1.34	14
	预氯化，水解	110.8	13		
地下水	仅加氯处理	368.5		3.10	
	预氯化，软化	253.4	31	2.48	20
	软化，后氯化	231.6	37	2.11	32
	预氯化，水解	301.4	18		
二级出水	仅氯化处理	171.8		6.41	
	预氯化，软化	128.1	25	5.34	17
	软化，后氯化	135.7	21	5.00	22
	预氯化，水解	134.5	22		

* 预氯化在软化处理前 1.48h 进行处理。在 pH = 11 时软化水样，水解受到影响。沉淀后将水样酸化至 pH = 2.0（没有固体分离）。因此，将沉淀固体溶解回溶液中。

摘自：Johnson and Randtke，1983。

Jun　Bing

改变操作条件对地下水中富里酸和硬度去除的影响　　**表 10.9**

不同工艺条件	TOC 去除率（%）	剩余硬度（mg/L 以 $CaCO_3$ 计）
pH		
9	28	25
11 *	35	16
12	44	12
化学添加		
富含钙	41	9
富含碳酸盐	29	7
污泥循环		
1:1（旧:新）	31	9
2:1（旧:新）	23	8
添加剂		
Ca:Mg = 6:2	72	14
Ca:Mg = 6:1	60	13
Ca:P = 6:0.2	43	52
Ca:P = 6:0.1	35	50
两级化学添加	53	7

* 标准条件：$[CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}] = 6mmol$，单级，pH = 11，没有污泥回流，不存在添加剂，TOC = 3mg/L。

摘自：Liao and Randtke，1985。

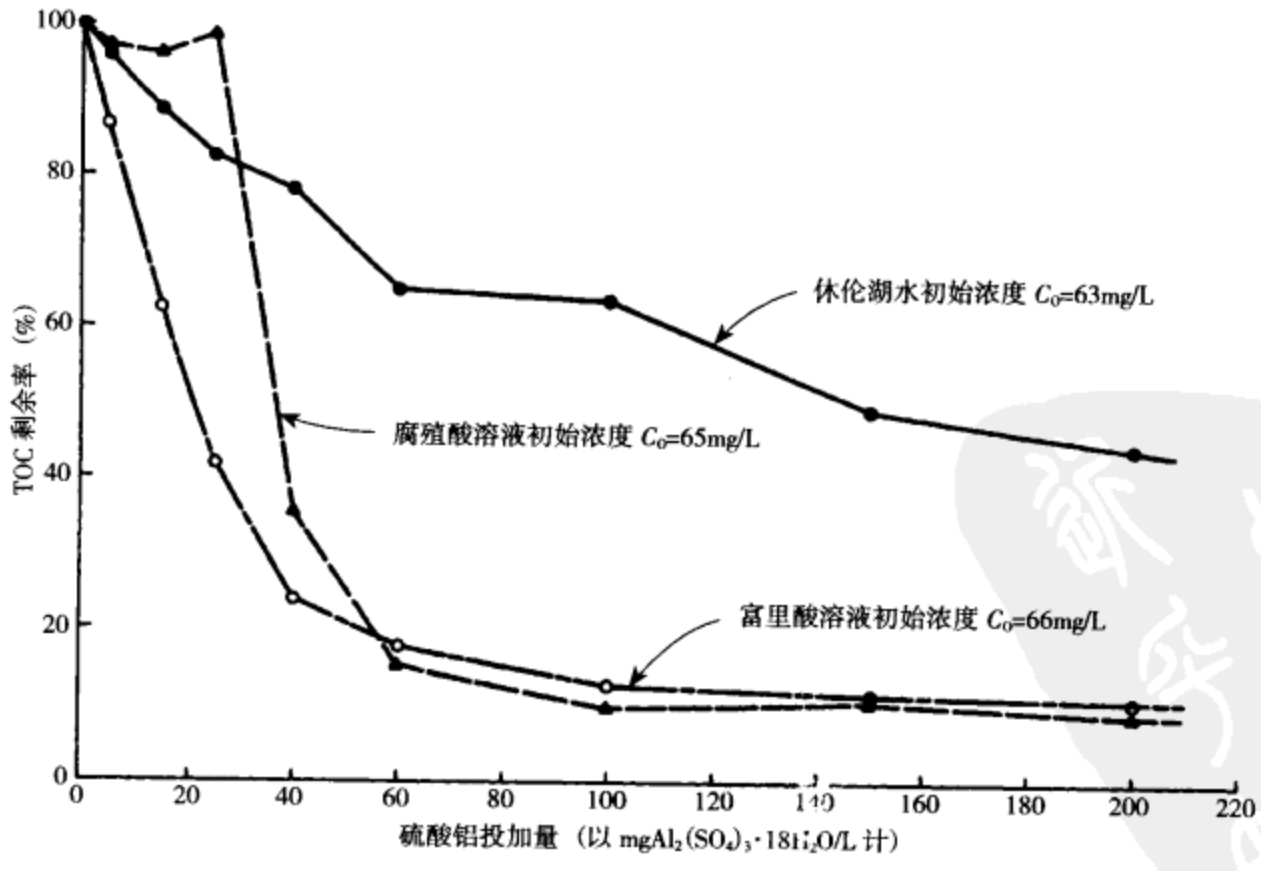


图 10.23　硫酸铝混凝后 TOC 的去除率

（摘自：W. J. Weber. Jr. 和 A. M. Jodellah. 的“通过化学处理和吸附去除）

Jun　　Bing

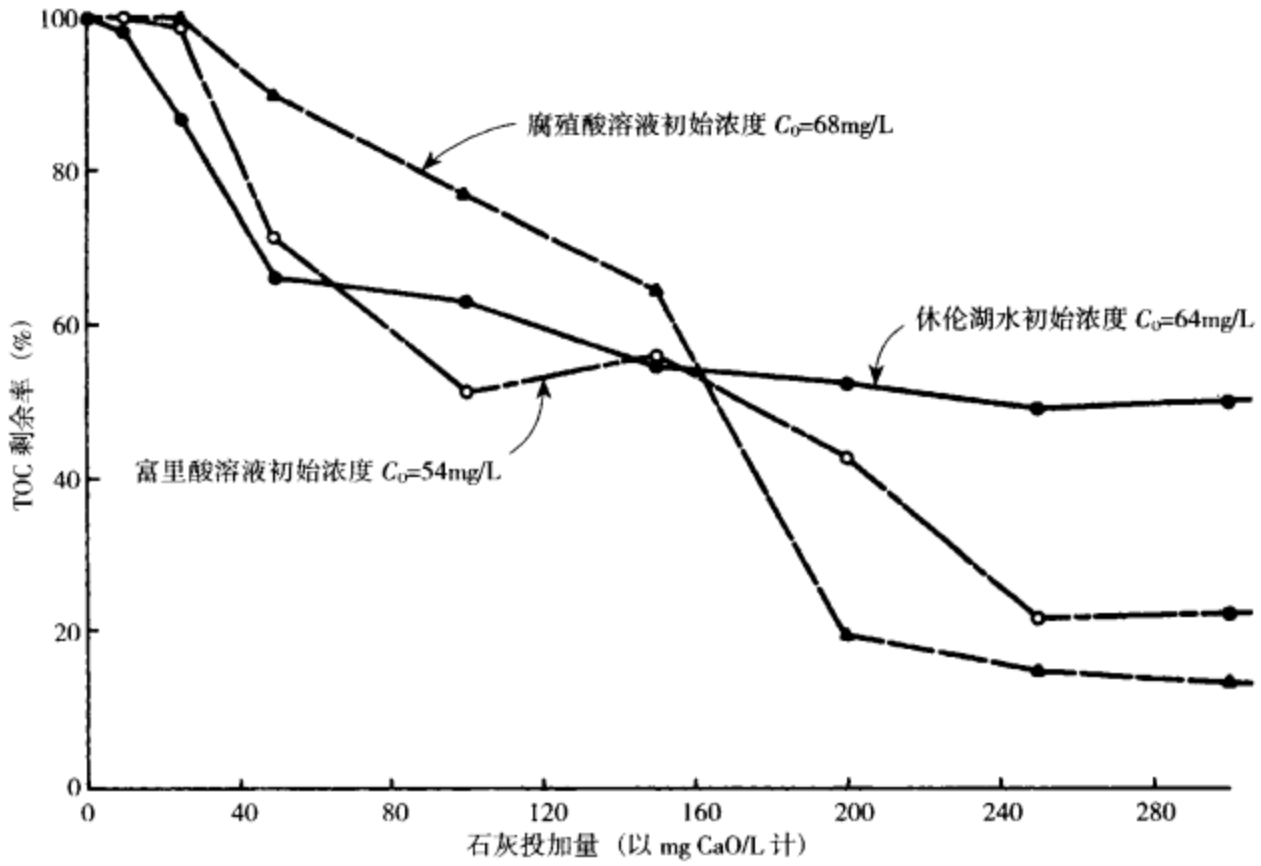


图 10.24　石灰软化后 TOC 的去除率

（摘自：W. J. Weber. Jr. 和 A. M. Jodellah. 的“通过化学处理和吸附去除腐殖酸”，J. AWWA，77 卷 4 期，1985 年 4 月，132 页）

Wolf 等人（1974）对利用石灰和硫酸铝去除细菌做了大规模的中试研究。当 Al: P = 7: 1 时，他们发现混凝—沉淀对细菌病毒的去除率高达 99.845%，混凝—沉淀—过滤则高达 99.985%。当硫酸铝投加量降低时，病毒去除率明显下降。他们还发现用石灰处理使溶液 pH 值提高到 11.0 以上时，会得到较理想的病毒去除率，但不能确定其具体值。Rao 等人（1988）研究了水的软化处理对病毒去除率的影响。他们发现在 pH = 9.6 的条件下去除钙硬度时，轮状病毒不能象脊髓灰质炎病毒和肝炎 - A 病毒一样被有效地去除。然而当在 pH = 10.8、温度 = 37℃的条件下去除 Mg^{2+} 硬度时，能去除 90% 以上的轮状病毒。在 pH = 11 条件下去除总硬度时，能有效地去除所有的病毒。

Logsdon 等人（1994）利用美国水工程协会研究基金会（AWWARF）提供的研究基金补充和发展了这项工作。该项研究的目的是进一步了解在实验室条件下存在于石灰软化装置中有代表性的病毒和贾第鞭毛虫属的灭活，研究细菌和病毒的去除与灭活以及水处理厂中贾第虫胞囊的去除。为了确定使用石灰软化进行实验室灭活试验的合适条件，美国对石灰软化装置做了调查研究，收集了软化处理中不同阶段有关软化 pH 值、停留时间、使用的消毒剂及残余的消毒剂量的一些数据。对石灰软化过程中细菌、贾第鞭毛虫属和病毒的灭活情况做了总结，研究了在没有消毒剂也没有游离氯或一氯胺的条件下单纯软化的处理效果。最后，在石灰软化处理装置处进行现场取样和状态分析，确定贾第鞭毛虫的自然去除率和细菌病毒的灭活。

在这个领域内，一些工作仍在继续着。Andrews 等人（1993）在 Alberta 的 Edmonton 做了相关的研究。Johnson（1989）和 Battigelli、Sobsey（1993）进行了补充研究。

10.5　软化工艺的发展趋势

随着膜制造技术的日益发展，人们期待膜分离法在某些方面可以逐渐取代石灰软化法。对于小型设备来说，这种选择似乎是非常可行的，因为小型设备可以通过减少人员操作管理，对膜法进行远距离监

Jun　Bing

测而极大地节约成本。此外，膜工艺产生的残余物只含有从原水中去除的物质。对于管理残余物排放问题的管理机构来说，这种方法可能比较有吸引力。膜法也可以去除与软化有关的控制类污染物。

与单独的混凝处理相比，石灰软化消耗了大量的药剂（主要是石灰）并产生了大量的残余物。由于石灰的成本、其他化学物质和残余物排放处置的问题，一些公共事业部门已考虑降低硬度去除标准。希望能进一步进行研究，以便得到对特定用户有益的、节约成本的硬度去除标准。

PDG

Jun　　Bing

第 11 章

膜技术

J. S. Taylor, Ph. D. ,P. E.
Alex Alexander Professor of Engineering
Civil and Environmental Engineering Department
University of Central Florida
Orlando, Florida

Mark Wiesner, Ph. D.
Professor of Engineering
Environmental Sciences and Engineering Department
Rice University
Houston, Texas

膜技术是饮用水处理工程中一套重要的处理工艺，其巨大的应用潜力来自于它广泛的处理能力和有竞争力的处理成本。几乎所有饮用水中的污染物都可采用膜工艺去除，并且它的应用已被写入水处理的教科书中。在饮用水处理中应用最广的膜工艺是反渗透（RO）、纳滤（NF）、电渗析（ED）、超滤（UF）和微滤（MF）。

尽管反渗透膜对合成有机物（SOCs）有很高的截留率，但其主要用途仍是咸水/海水脱盐。纳滤是最新发展的膜工艺，被用于软化淡水和去除消毒副产物（DBP）的前体物。电渗析被用于软化咸水/海水和淡水。超滤和微滤被用于去除淡水中的浊度、病原体和颗粒。广义上，所有这些工艺的基本单元—膜可定义为拦截溶剂中的悬浮物、胶体或可溶性物质的屏障。实际应用中，各种膜工艺可截留的物质尺寸范围见图 11.1。

显而易见，分离的溶质粒径越小，膜工艺的处理成本越高。图 11.1 中离子范围内有饮用水中的溶解物，如钠盐、氯化物、总硬度、大部分可溶固体和较小的 DBP 前体物。大分子范围包括胶体、细菌、病毒及色度。小颗粒范围包括产生浊度的较大颗粒、大部分悬浮固体、孢囊和较大的细菌。通常用离子范围的膜来去除大分子和小颗粒物质，但是由于实际操作的问题，它不如较大孔径的膜经济。

饮用水污染物包括生物、无机和有机污染物，还有放射性核素、微粒及其他污染物。膜法去除这些污染物的能力可参照表 11.1 和图 11.1，其中列出了利用膜工艺能够部分或完全去除的污染物有效尺寸范围。如果利用膜系统截留溶质的机理为机械筛分，则在其去除污染物的同时无任何副效应。任何膜工艺均能去除浊度和病原体一类的污染物，但超滤和微滤对于控制大颗粒污染物是最经济有效的。膜工艺中较小颗粒污染物是通过颗粒截留、电荷排斥或扩散机理去除，且会留有残余。虽然剩余污染物无法检测出来，但确实存在。

Jun Bing

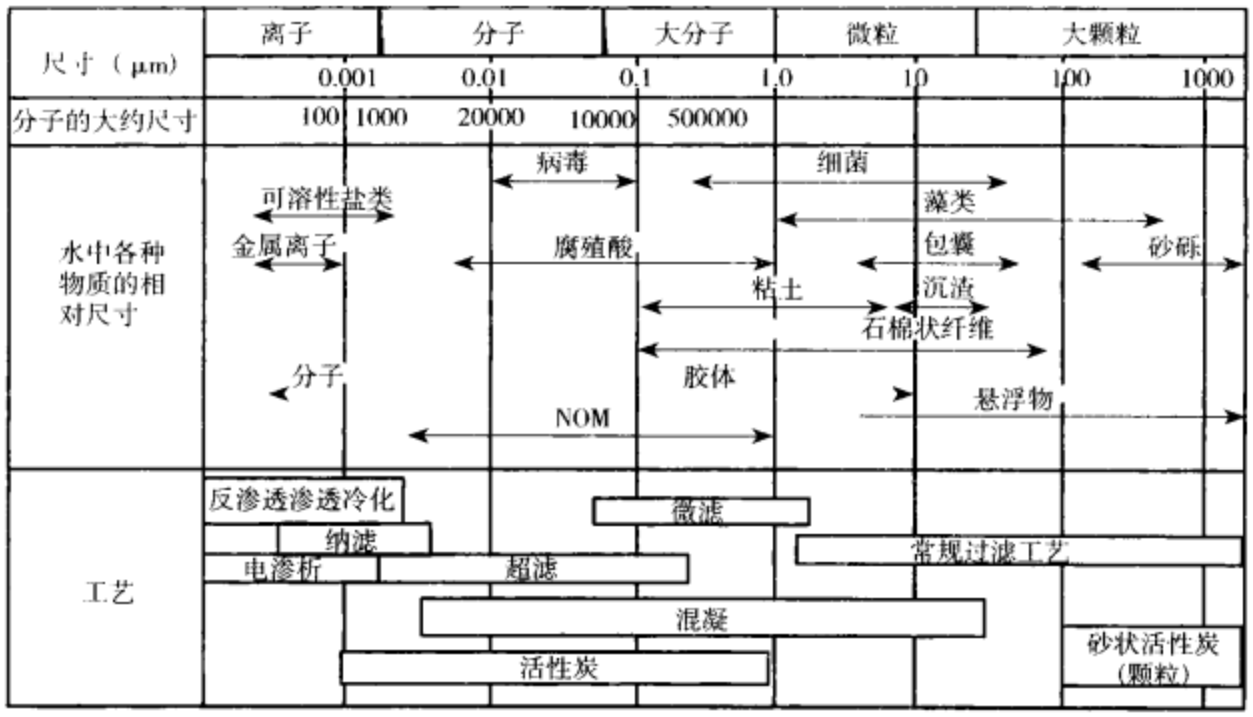


图 11.1　污染物的粒径及膜工艺的截留尺寸范围

在控制扩散的处理过程中，大于膜的最大孔径的污染物可以通过筛分完全去除，且去除率随污染物的粒径和所带电荷的增加而增加。因此，金属、总溶解固体（TDS）、生物群、放射性核素和消毒副产物前体物均可采用膜技术而达到满意的去除效果。目前还没有一种商用膜可以去除如硫化氢（H_2S）这类可溶且不带电荷的物质以及颗粒小且不带电荷的有机污染物。水中其他的污染物都可以采用膜工艺进行处理，但是处理成本会随污染物粒径减小而增加。许多膜生产商为膜指定了截留分子量（MWC）值。MWC 是指在特定的测试条件下采用特定的膜能达到固定的去除率的物质的名义分子量。（然而，MWC 的测试条件是因生产商而异的，这也限制了膜产品说明书中 MWC 值的使用。）

虽然影响膜技术的因素很多，但在饮用水处理中的主要影响因素为需去除的污染物的最小分离粒径及应达到的水质要求。从图 11.1 可以看出每一种膜处理工艺都可以去除尺寸大于图中排除栏中所列尺寸的杂质。而表 11.1 中则简单地将饮用水中需去除的污染杂质分为病原体、有机物和无机物几类。病原体又可划分为孢囊、细菌和病毒。有机物可以划分为消毒副产物和合成有机化合物。无机物则包括总溶解固体、总硬度和重金属等。

根据有效膜尺寸范围对饮用水污染物的分类　　**表 11.1**

		尺寸范围		
		离子	大分子/胶体	小颗粒
生物				
	病毒		×	
	细菌		×	
	Helemitis			×
	藻类			×
	原生动物			×
	孢囊			×
	真菌			×
无机物				
	金属	×		

Jun　Bing

续表

		尺寸范围		
		离子	大分子/胶体	小颗粒
无机物				
	氯化物	×		
	氟化物	×		
	硫酸盐	×		
	硝酸盐	×		
	氰化物	×		
有机物				
	重点控制污染物	×		
	表面活性剂		×	
	NOM		×	
	THM 前体物	×		
	OPB 前体物	×		
放射性核微粒				
	浊度			×
	TSS			×
其他				
	色度		×	
	TDS	×		

注：NOM—天然有机物；THM—三卤甲烷；TSS—总悬浮固体物；TDS—总可溶性固体物。

电渗析和反向电渗析（EDR）能去除最小粒径为 0.0001μm 的带电污染物离子。因此，ED 和 EDR 主要处理离子型污染物，在大多数情况下无法去除病原体及有机物。RO 和 NF 通过扩散和筛分作用去除污染物，所有病原体和多数有机物能通过筛分作用去除，扩散作用则可以去除几乎所有离子型污染物。可见，RO 和 NF 工艺具有最广泛的处理能力。商用 UF 膜可以去除饮用水中所有已知病原体，效果超过 6 log。商用 MF 膜可以去除孢囊，效果超过 6 log。由此可见，这些膜工艺可以有效地去除浊度和微生物污染物。在美国，膜技术已成为处理大多数饮用水源的理想工艺。

以压力差为驱动力的膜处理工艺（RO、NF、UF 和 MF）和混凝—沉淀—过滤（CSF）处理工艺均能分离饮用水中的微粒和病原体，以压力驱动的膜分离法通过设置静态屏障以截留大于膜孔径的病原体，而 CSF 工艺则利用动态过程来去除病原体。通过混凝形成核，而后经过絮凝过程聚集成大颗粒，再采用沉淀/过滤的方法将其去除。在 CSF 系统中要获得好的去除效果需病原体相互碰撞并形成可絮凝的颗粒，如果没有有效的混凝过程，即使较大的病原体（如孢囊）也无法去除。

孢囊、细菌和病毒的尺寸分别属于 10 ~ 1μm、1 ~ 0.1μm 和 0.1μm 以下范围。MF 膜的孔径虽然小于孢囊和细菌的尺寸范围，但是单独采用 MF 工艺无法去除病毒。超滤可以分离所有病原体，效果超过 6log。反渗透和纳滤去除病原体效果超过 4log。由于缺少文献报道，膜技术无法与传统处理工艺（CSF）进行直接比较。然而，许多国家规范允许通过 CSF 工艺去除贾第鞭毛虫，其效果达 3log。无论何种工艺都无法彻底去除病原体。但据文献报道，与传统 CSF 处理工艺相比采用膜技术去除病原体具有明显的优点。

11.1　膜工艺的规范背景

现有规范逐渐被改进以适应目前对化学及生物毒质进行严格控制的要求。1996 年修改的安全饮用

Jun　Bing

水法案（SDWA）仍要求美国环保局（USEPA）建立新的饮用水规范。为达到规范要求，需要不断地开发出新的水处理技术。

1993 年出台的地表水处理标准（SWTR）做出了改进以减小饮用水中病原体污染的可能性。SWTR 要求所有地表水和直接受地表水影响的水体中贾第鞭毛虫孢囊去除 3log，肠病毒去除 4log。此外，SWTR 要求消毒必须符合 CT（消毒剂浓度 mg/L × 消毒剂接触时间）标准，所要求的 CT 值根据所用消毒剂、病原体和水质参数的不同而异。改进的 SWTR 于 2000 年发布，并将原水水质与要求去除的病原体相关联。USEPA 宣布运行良好的混凝—沉淀—过滤系统可以去除贾第鞭毛虫（效果达 2.5log）和病毒（效果达 3log）。然而，中试试验表明，某些膜法可以稳定地去除病原体，效果达 6 ~ 7log（Jacangelo et al.，1992）。计划于 2000 年完成的地表水消毒标准（GWDR）要求大多数用水设施都能维持水中的剩余消毒剂量。如果单就膜孔径而言，MF 可以分离细菌和孢囊，UF、NF 和 RO 则可以去除所有病原体，甚至病毒。然而，所有膜处理工艺之后仍须消毒，以保证配水系统的水质。

与 20 世纪 80 年代重点关注化学污染不同，病原体检测方法的不断发展揭示出水生致病污染物可能成为更严重的问题。在美国，近期的文献记载了由沙门氏菌、军团杆菌、大肠杆菌和隐孢子虫所导致的污染，但仍有许多饮用水传染疾病的事件未被鉴别和报道。因此，在近期的规范制定中，采用最好的水处理技术和确保配水系统的水质被列为了重点。1991 年生效的总大肠菌标准（Total Coliform Rule）规定总大肠菌、粪大肠菌、大肠杆菌的最大浓度均为零。以上这些菌种都可被压力驱动的膜工艺去除，这可为处理过程提供最大的保护。NF 和 RO 可以大量减少为增加配水系统中的水质稳定性所需的消毒剂。膜技术是适应目前及今后涉及病原体的饮用水规范要求的最佳选择。

SDWA 的修正案对无机化合物（IOCs）、合成有机化合物（SOCs）和挥发性有机化合物（VOCs）做了规定。IOC、SOC 和 VOC 规范的前 5 个阶段已经就位，最后一个阶段也将颁布。涉及氡气、铀、镭和某些 α 辐射源的放射性核标准预计会在 2000 年完成。硫酸盐和砷标准已列入提议，预计规范将分别于 2000 年和 2001 年出台。

IOC、SOC 和 VOC 规范包括了数百种化合物，它们可以不同程度地被膜工艺去除。虽然目前还没有一种商用膜工艺可以去除 VOC，但研究表明利用膜去除 VOCs 是可行的，只是这种工艺还未被厂商应用。VOCs 不带电荷、分子量小且在水中能穿透膜。像可溶性气体一样，在传统膜工艺中，进料、渗透和浓缩流中 VOCs 的浓度基本上是一致的。既然气体分离膜已应用于实际中，将来适用于饮用水处理的膜也会出现。

EDR、MF 和 UF 工艺自身并不能分离 SOC 和 IOC 污染物。RO 和 NF 工艺则可有效分离 SOC 和 IOC，因为这些膜能拦截尺寸非常小的污染物，可使许多 SOCs 无法通过，或者无法扩散过膜（Duranceau，Taylor，and Mulford，1992）。虽然 RO 和 NF 的确可以去除 SOCs 或 IOCs 污染物，但由此推断其可以去除所有此类污染物却是错误的。RO 和 NF 工艺主要依靠筛分和扩散机理从饮用水中去除 SOCs 和 IOCs。去除率随污染物的分子量和所带电荷数的增加而增加。EDR、RO 和 NF 可以去除砷和硫酸盐，而 UF 和 MF 却不能。如果在膜处理工艺前加入活性炭粉末，UF 和 MF 则能去除 SOCs。EDR 被认为是去除饮用水中带电溶质的可行方法。

1991 年出台的铅、铜执行标准（LCR）旨在控制饮用水中这类金属的浓度，是因为已净化水中的化学作用会导致配水系统中的腐蚀现象。腐蚀作用受已净化水中硫酸盐、钠、氯化物和重碳酸盐离子的浓度的影响。由于 UF 和 MF 工艺不能去除离子，因此不影响腐蚀作用。RO 和 NF 工艺可以分离钠、硫酸盐、氯化物、钙和重碳酸盐离子，因此在无缓冲的情况下可能产生腐蚀性的出水。然而，如果曝气之前在 RO 和 NF 的渗透流中加入碱，则二氧化碳转化为重碳酸盐，且碱性恢复。若投加的碱为 CaO，在出水中除钙和重碳酸盐之外几乎不存在离子。一般具有 1 ~ 3meq/L 钙和重碳酸盐碱度（较易恢复碱度）的水是腐蚀性最小的稳定水，有关这方面的问题将在以后的章节论及。

信息采集标准（ICR）于 1996 年生效。它除了拓展了水质监测，还要求总有机碳（TOC）浓度大

Jun Bing

于 4mg/L 的地表水以及出水浓度大于 2mg/L 的地下水的大型市政设施采用颗粒活性炭（GAC）或膜工艺进行小试或中试。其主要意图是采集全国性的有关 GAC 和膜技术去除 DBP 前体物能力的信息。在 ICR 规定下所收集的信息将用于制定以后的规范，如强化地表水处理标准（ESWTR）和消毒副产物标准（DBPR）。DBPR 分两个阶段，阶段 1 已于 1998 年完成，阶段 2 将在 2002 年完成。目前对于 THMs 制定的 DBP 最大污染水平（MCL）为 100μg/L，已应用到超过 10000 用户容量的供水设施。DBPR 第一阶段已将 THMs 和卤乙酸（HAAs）的 MCL 值分别修改为 80μg/L 和 60μg/L，并将应用于所有供水设施。一旦 DBPR 第二阶段颁布，还将继续减小 THMs 和 HAAs 的 MCL 值分别至 40μg/L 和 30μg/L。膜工艺可通过去除天然有机物形式的前体物（按 TOC 测定）而有效控制 DBP 的形成。一旦去除了前体物，供水设施则可在配水系统中保留余氯，并可将 DBPs 的 MCL 值控制在阶段 2 的建议值以下。

由于 EDR 不能去除不带电荷的物质，而大多数有机 DBP 前体物均不带电荷，所以 EDR 不能有效控制有机 DBP。UF 和 MF 的膜孔径太大也不能分离大多数 DBP 前体物，但是若在这些工艺之前进行混凝则亦可用于控制 DBP 和 TOC。该工艺取代了传统的沉淀和过滤。混凝能达到的 TOC 去除率限于 50% ~ 70%（Taylor et al.，1986）。而 RO 和 NF 工艺可以达到 90% 以上的 TOC 去除率。由于不需要消毒，这些工艺可以大大减少消毒剂的投加量，同时可以最大限度保证配水系统的水质，原因在于消毒剂维持的时间延长。膜技术的最后一个主要优点就是在去除污染物的同时不会产生任何氧化副产物。所有氧化剂包括氯胺均会产生有机副产物，这在以后的规范中都将受到控制。在不久的将来，可能会进一步控制 TOC，而膜处理工艺将更加受到青睐。膜技术的应用和饮用水规范总结于表 11.2 中。

饮用水法规在膜工艺上的应用一览表　　**表 11.2**

	膜工艺				
法规	EDR	RO	NF	UF	MF
SWTR/ESWTR	否	是	是	是	是
CR*	否	是	是	是	是
LCR	是	是	是	否	否
IOC	是	是	是	否	否
SOC	否	是	是	是（+PAC）	是（+PAC）
放射性核素	是（氡否）	是（氡否）	是（氡否）	否	否
DBPR	否	是	是	是（+絮凝）	是（+絮凝）
GWDR	否	是（期望）	是（期望）	是（期望）	是（期望）
砷	是	是	是	是（+絮凝）	是（+絮凝）
硫酸盐	是	是	是	否	否

* CR 大肠杆菌规范。

随着饮用水规范对化学和生物污染物控制要求的不断增高，膜工艺的应用越来越广。膜技术可以有效地去除全部病原体及大部分无机和有机污染物，并可以最大可能地保证配水管网中的水质。很少有采用膜处理工艺而不能达到饮用水标准的例子。

Jun　Bing

11.2　膜工艺的分类及构形

一些膜工艺是靠压力差为驱动力使流体通过膜的。膜工艺可以按照所分离物质的种类和分离机理分类。由微滤、超滤到纳滤再到反渗透，膜能分离的组分粒径逐渐减小，液体传过膜所需的压力逐渐增加，膜的恢复性降低。尽管这些以压差为驱动力的工艺的分离机理可能是相关联的，但反渗透与微滤的分离方式存在着明显区别。有关机理将在下文涉及。

RO 等工艺是在压差的驱动下使水通过膜，而电渗析作用可使溶质而非溶剂透过膜。在 ED 工艺中，分离机理和膜的物理特性均与其他以压差为驱动力的工艺有本质上的不同。ED 膜基本上是一层有孔离子交换树脂，其透水性相对较低。

膜工艺可按所能分离的溶质粒径分类，也就是通常所谓的膜孔径。反渗透膜能分离 0.0001μm 粒径的溶质，属于离子或分子尺寸范围。纳滤膜可以分离 0.001μm 粒径的溶质，仍属于离子或分子尺寸范围。溶质在这些工艺中的传递受扩散作用控制。超滤和微滤膜能分离的溶质最小尺寸分别为 0.01μm 和 0.10μm。这些膜分离胶体颗粒、细菌和悬浮固体是靠筛分作用而不是扩散作用。压力差使水（溶剂）穿过这些膜。而电渗析依靠所分离溶质的带电性使离子透过 ED 膜，所以它不受孔径影响。

膜工艺可按截留分子量、溶质和溶剂的渗透性、溶质和溶剂在膜中的溶解性、活性层材料、活性层厚度、表面电荷和活性层表面分类。截留分子量表示已知溶质的分离程度，其值由一系列给定的测试条件确定。用于确定截留分子量的典型溶质有氯化钠、硫酸镁、葡萄糖和一些染料。在以扩散作用为主的膜中，溶质的传递过程受溶质的类型和水环境影响。因此，常采用其他有机溶质，如已知分子量和结构的芳香族和脂肪族化合物来表示其特性。

尽管去除率有时用于表示某一给定环境下的质量传递，但受扩散作用控制的溶质和溶剂的渗透性最好用传递系数（MTC）表示。像截留分子量一样，溶剂和溶质的传递系数也是在实验室中以标准化的试验条件和单元来测定的。回收率小于 1% 的连续流试验单元可使浓度极化作用最小化，以便线性地确定传递系数来给膜定性。此试验单元还可用于确定对于不同的膜溶剂传递系数随时间的变化，从而找出膜与污垢之间的潜在联系。

以扩散作用为机理的膜工艺中非常重要的特性是溶质和溶剂在膜界面中的溶解性。理想的活性层对于污染物和污垢没有溶解性，但对于水却具有完全溶解性。溶质传递系数随污染物在膜层中的溶解度增加而增加。因此，污染物在膜中的溶解度越低，则渗透液中污染物的浓度也越低。如果需要的话，膜的材料可被改性，用功能团来影响溶解度，或用不同的膜材料来取代。

膜的厚度和化学结构也是膜的重要特性。尽管其测试在技术上可行，但在实际上仍然难于测定。等离子体蚀刻术已被用于测量膜的厚度。引入等离子体可以初始化膜顶层的化学反应使其生成气体。在蚀刻过程中，气体的生成速率可表示无孔膜的表面形态和厚度。电子光谱和 X 射线光电子谱也可用于测定膜顶层的厚度。

膜特性测试为生产可分离杀虫剂的特种膜提供了所需的信息。这些信息可用于改进目前的膜或者发明新的膜以便有效地去除饮用水中的杀虫剂。

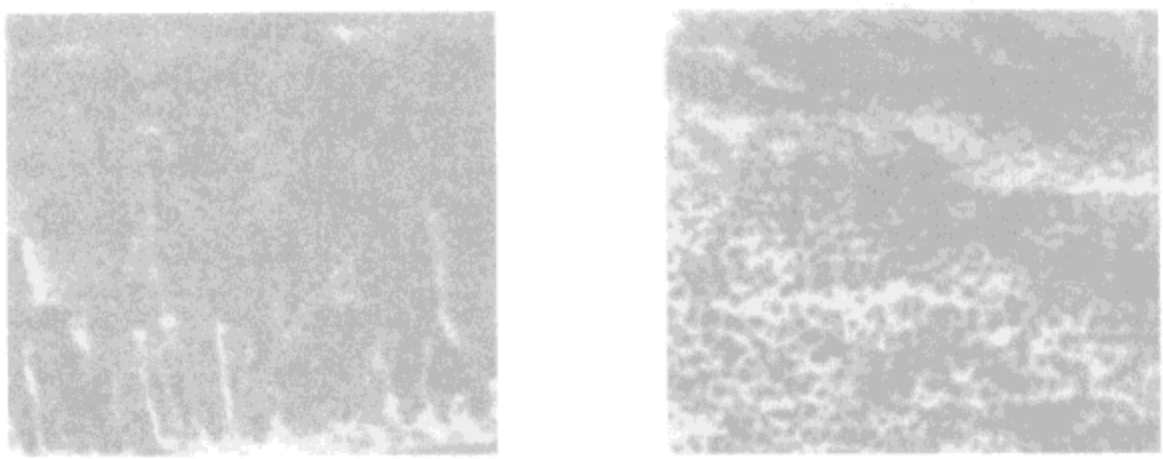
11.2.1　按材料分类

各种膜材料的发展，包括人工材料及用不同的制造工艺对天然聚合物进行合成及改性得到的材料，对工业膜分离技术的发展起了重要作用。任何膜工艺都必须考虑膜的以下几个重要特性：膜的选择性、渗透性、机械稳定性、化学稳定性和热稳定性。这些关键因素在很大程度上受材料的种类和制造工艺中控制变量的影响（Rautenbach and Albrecht，1989）。

Jun　Bing

在膜的许多原材料中，最基本的包括几种改性天然醋酸纤维素和一些合成材料。这些合成材料主要由聚酰胺、聚砜、乙烯基聚合物、聚呋喃、聚苯并咪唑、聚碳酸酯、聚烯烃和聚乙内酰脲组成。这些特种聚合物的不同化学性质以及相关的生产动力学为大量生产形形色色的膜奠定了基础（Rautenbach and Albrecht，1989）。

通过均相聚合物溶液沉淀作用而产生的有孔材料被称为转相膜（phase inversion membranes）。它集对称（均相）与不对称结构于一体。其基本制造过程包括 5 个基本步骤：（1）首先必须制备均相聚合物溶液；（2）浇铸成聚合物薄膜；（3）聚合物薄膜中的溶剂部分蒸发；（4）将聚合物膜浸入析出液中使溶剂与析出物进行交换；（5）最后置于加热的槽液中进行处理并重新构形。在制造过程中，任何一个步骤中环境条件的改变都会导致膜结构的混乱，从而影响其系统性能。典型的膜结构外形范围有手指状的孔隙和致密的海绵状小孔（图 11.2）。这些孔存在于膜表面和其支撑层（Rautenbach and Albrecht，1989）。



（a）　（b）

图 11.2　两种常见膜结构的扫描电镜（SEM）

（a）手指状结构；（b）海绵结构

（来源：R. Rautenbach 和 R. Albrech. Membrane Processes. 版权：John Wiley & Sons，1989。重印经 John Wiley & Sons 公司允许）

对称与不对称膜均可由转相法制成。其不同之处在于因膜生产过程的环境条件不同而导致的结构外形也不同。在制造对称膜时，造膜模具的相同工艺条件致使聚合物的结构均一。相反地，不对称膜的整个结构特性则不均匀。不对称膜的生产过程中会形成一亚微厚度的致密表面层，它使膜具有选择性。这一致密活性层由多孔的支撑层支持。这种结合使膜材料具有选择性和机械稳定性，并使生产率增加。若活性层的厚度减小，则通过不对称膜的水力损失将比同类厚度的对称膜大大减少。因此，RO 和 UF 的成功来自于不对称膜结构的发展。图 11.3 为一不对称膜的扫描电镜图像。

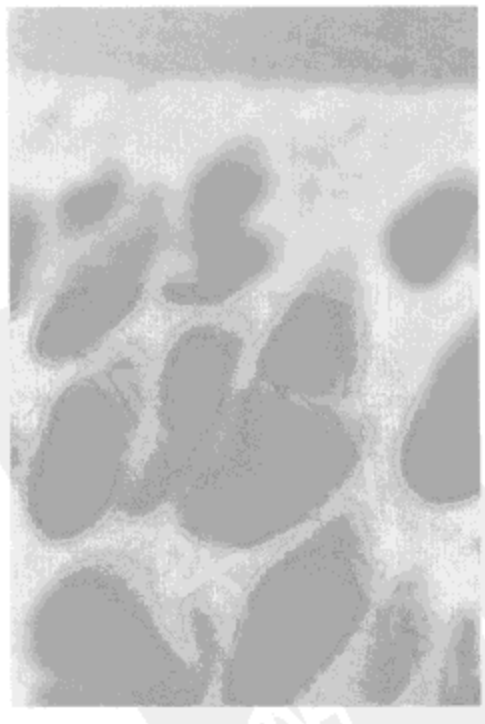


图 11.3　聚乙内酰脲非对称膜

（来源：R. Rautenbach 和 R. Albrech. Membrane Processes. 版权：John Wiley & Sons，1989。重印经 John Wiley & Sons 公司允许）

转相膜的另一类型则是复合膜，此膜中构成活性表面的材料与支撑材料不同，它是将活性表面层叠合在支撑层（如聚砜）上制成的。由于活性表层能与最佳孔隙率的支撑层匹配，所以此类膜被认为是膜材料设计的一个进步。此种复合结构除保证了致密活性层所具备的全部的分离特点外，还增强了膜的生产效率。图 11.4 显示了某复合膜内的特征层。

活性层或薄膜层由一种聚合物或多种聚合物构成，这些聚合物可以形成具有不同薄膜层或相同薄膜层的复合层。它们通常是直链化合物（如醋酸纤维素）或芳香族化合物（如聚酰胺或聚酰亚胺）。

Jun　Bing

在形成膜的活性层的聚合物之间以及膜和穿过膜的溶质之间存在着几种不同的交互作用。三种次要作用力分别为偶极力、扩散和氢键。在活性层中共价键和离子力比次要作用力的效果更强，为主要作用力。在膜的聚合物中次要与主要作用力的平均值分别为：共价键和离子键为 400kJ/mol，氢键为 40kJ/mol，偶极力为 20kJ/mol，扩散力为 2kJ/mol。这些膜的作用力能影响溶质间相应的作用力，如这些力可能会被杀虫剂中的功能团增强。

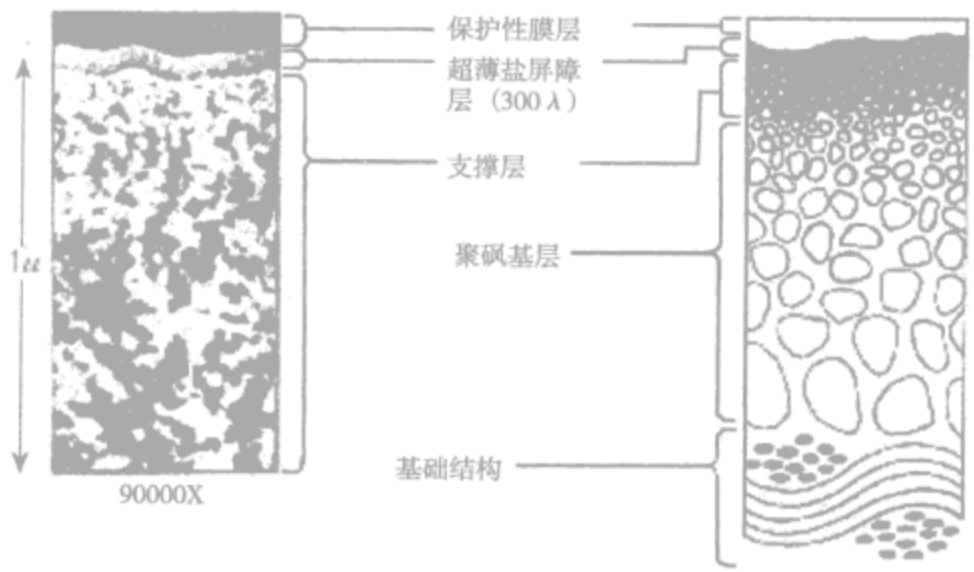


图 11.4　复合膜结构（PEC 1000 Toray）

（来源：R. Rautenbach 和 R. Albrech. Membrane Processes. 版权：John Wiley & Sons，1989。重印经 John Wiley & Sons 公司允许）

超滤（800～1200 psi 的反渗透）、反渗透和纳滤具有纤维素、脂肪族或芳香族聚酰胺以及薄膜合成物构成的活性层。在脱盐工艺中，三乙酸纤维素被用作活性薄膜材料。作为膜材料，纤维素衍生物具有优良的性质。其结晶和亲水性增强了耐用性和透水能力。通过水解或氧化作用纤维素膜易被化学或生物降解。此种膜必须在 pH 值为 4.0～6.5 且存在生物杀灭剂的环境下进行操作以免被分解。

聚酰胺膜也是非常有效的膜。芳香族聚酰胺通常优于脂肪族聚酰胺，因为它们具有机械稳定性、热稳定性、化学稳定性和水解稳定性，并且具有永久选择性。脂肪族聚酰胺具有多孔性，因此不具备永久选择性。它们常被用于超滤和微滤等工艺中。

在 20 世纪 70 年代末，完全交叉结合的芳香族聚酰胺复合膜的发展代表了膜技术的重要进步。薄膜合成物提供了非常薄的活性膜，这就让液体通过它时所需的能量比以前的材料更低，并使其在大规模的应用中更经济。如前所述，薄膜合成物是非对称膜，其形成的膜具有不同的特性。通过不同聚合物的交叉结合，亲水性的和疏水性的薄膜均可组合到复合膜中。无孔层的厚度小于 1μm。在压力驱动的膜工艺中，主要通过无孔薄膜去除大分子和离子，交叉结合的多孔薄膜可为无孔薄膜提供所需的支撑作用。

11.2.2　按几何学分类

反渗透膜和纳滤膜由不同的材料制成，且具有不同的构造形态。材料和构形均可影响膜的传质和性能。而材料和构形对膜截留溶质的能力的影响大部分还未知，以下的章节将简要论述膜材料的构形。

11.2.2.1　RO/NF 的构形

用于饮用水处理的 RO 和 NF 膜具有螺旋卷式（SW）或中空细纤维式（HFF）构形。SW 构形主要用于处理饮用水。在中东地区，HFF 构形被用于海水脱盐处理，海水形成污垢的主要机理不同于苦咸水。从几何学角度讲 SW 膜比 HFF 膜的死区更少，更易彻底清理，较少形成污垢。HFF 膜的表面积与体积比高于 SW 膜。

一个 HFF 组件是由许多包含一束束 HFFs 的管组成，如图 11.5 所示。将一组叠成 U 形的 HFFs 封入

Jun　Bing

管中则形成一束。例如，一个 4in（10cm）的 DuPont B－10 型膜就包含 650000 个 HFF。每个 HFF 大概长 3.28m，表面积为 139m^2。此纤维的内径和外径分别为 4.1×10^{-5}m 和 11.0×10^{-5}m。当进水通过中空细纤维的外部进入内部就成为净化水。进水由中心的进水管流入中空细纤维组件后径向从中心进水管流到组件外部的海水收集通道。在接近进水管处出现最高流速，在海水收集管处出现最低流速。中空细纤维的回收率为 10%～50%，且明显高于 SW。沿 HFF 外层的轴向速度约为 0.003～0.0003m/s。由此而得的穿过膜的雷诺数为 100～500。中空细纤维的尺寸有所不同，但它们的入流速度、回收率和雷诺数与上述 B－10 基本相似。水流处于层状区，且在海水收集管附近最可能生成化学或胶体污垢。在进水管附近可能因被过滤颗粒物的累积而产生污垢。中空细纤维的物理构形较易被筛滤掉的颗粒所污染，且 HFFs 束难于清洗。

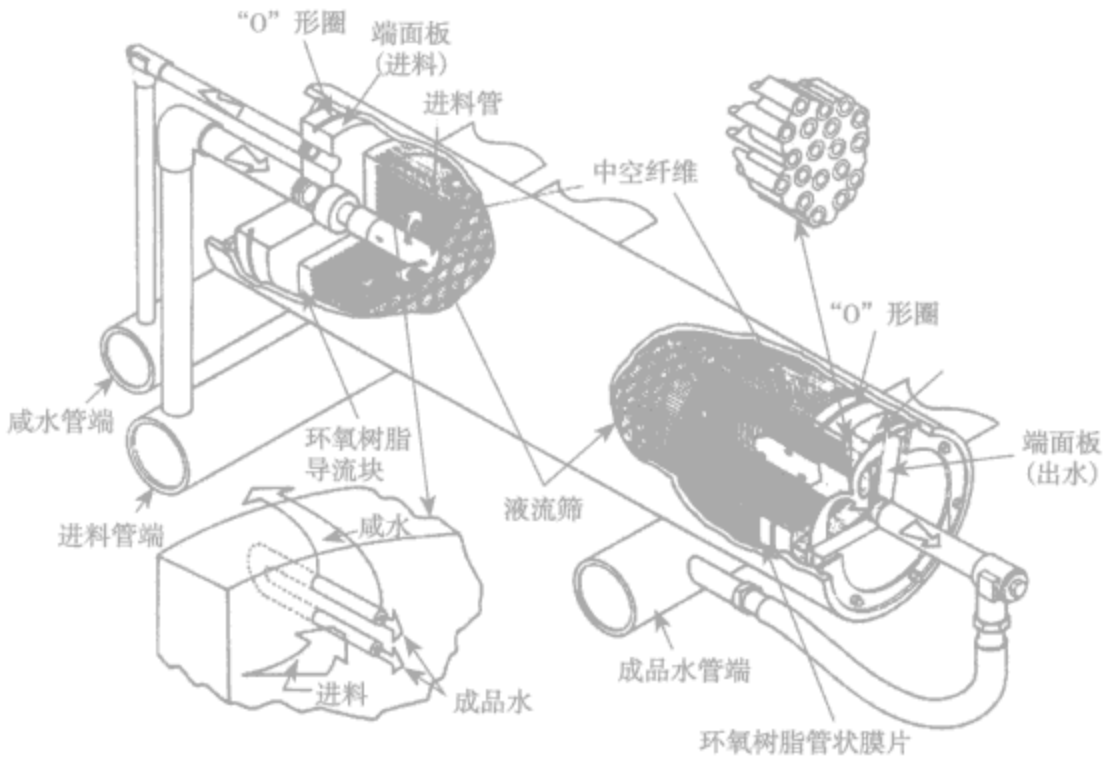


图 11.5　中空细纤维反渗透膜结构示意图

（来源：经 DuPont Permasep ®允许）

与纤维束相反，螺旋卷状单元是用扁平膜制成，如图 11.6 所示。典型的 SW 单元是由用于收集渗透流的封皮卷在一中心管上组成。SW 的设计因厂家不同而异。下文的描述可适用于 Filmtec、Desal、Hydranautics 和 Fluid Systems 的 SW 膜。

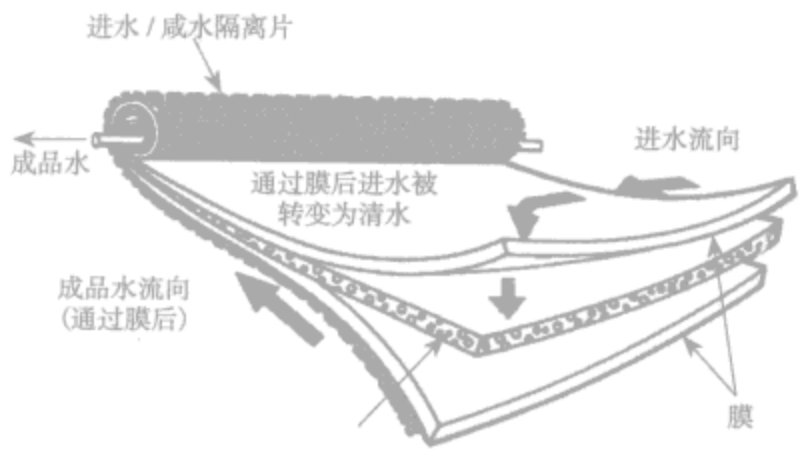


图 11.6　螺旋卷式反渗透膜结构示意图

（来源：经 DuPont Permasep ®允许）

Jun　Bing

封皮是在渗流隔板上卷叠平片后形成的。平片至少由两层构成——无孔活性膜和多孔支撑层。活性层在卷叠层的外部。封皮沿三个开口侧黏合，并完全将渗透隔离片封住。在卷叠层末端，黏合线离卷叠层处留有一段距离，是因为此端连接中心采集管。此外，黏合线还可阻止进料液流动，并利用渗透液中的剩余压力驱使其穿过膜进入中心采集管。在形成卷叠层黏合线之前，进料液隔离片黏附在每个封皮上。几个封皮和进料液隔离片黏附在中心采集管上并以螺旋缠绕起来。在封皮周围采用一层环氧树脂外壳或胶带包住，这就完成了 SW 单元。

进水进入 SW 组件中由进料液隔离片构成的通道，然后其中一部分可沿中心采集管平行流动，另一部分可穿过活性薄膜和膜支撑结构进入由渗透液隔离片构成的通道。出水沿一螺旋路径进入中心采集管，而后作为饮用水的成品水被取出。由于具有中空细纤维膜，进料液在通过随后的单元时被逐渐浓缩。一个4in（10cm）的 Filmtec NF70 膜包含4 个封皮，其在一个3ft（0.91m）×3.75ft（1.14m）的薄片中具有大约 90ft^2（8.33m^2）的表面积。所有单元的长度为 3.33ft（1.01m），但是沿活性薄膜的进料液通道约为 3ft（0.91m）。

SW 组件回收率约为 5% ~20% 不等。厂家规定，4in（10cm）组件的最大进料和浓缩液流量约为 16gal/min（4.2E -3m^3/min）和 3gal/min（7.9E -4m^3/min）。忽略进料液隔离片的影响，雷诺数的典型范围为 100 ~1000。进料液隔离片会产生额外的扰动并增加雷诺数。SW 组件的物理结构使其比 HFF 组件产生更多的紊动进料液，并使清洁剂更容易接近膜。最高和最低的进料液流速分别出现在组件的进口和出口处。进料液处于层流区并最可能在串联组件最后一个单元中形成化学和胶体的污垢。由颗粒沉积而形成的污垢则主要出现在串联组件的第一个单元中。

11.2.2.2　MF -UF 构形

微滤和超滤的液体流向可以由内至外，亦可由外到内，如图 11.7 所示。这些工艺所用的中空纤维的直径比上述 HFFs 大。HFF 的内径和外径分别为 4.1×10^{-5}m 和 11.0×10^{-5}m，而 HF 纤维的内径和外径分别为 1×10^{-3}m 和 2×10^{-3}m。一些工业用的 UF 和 MF 膜以 SW 构形生产。在传统的 UF 和 MF 工艺中，形成渗滤作用的驱动力存在两种作用方式：正压使液体通过纤维，压力常低于 35 psi；负压依靠真空压使液体通过纤维。将这两种过流方式和两种驱动力结合则可形成四种不同的构形：

正压作用，流向由内至外

正压作用，流向由外至内

负压作用，流向由外至内

负压作用，流向由内至外

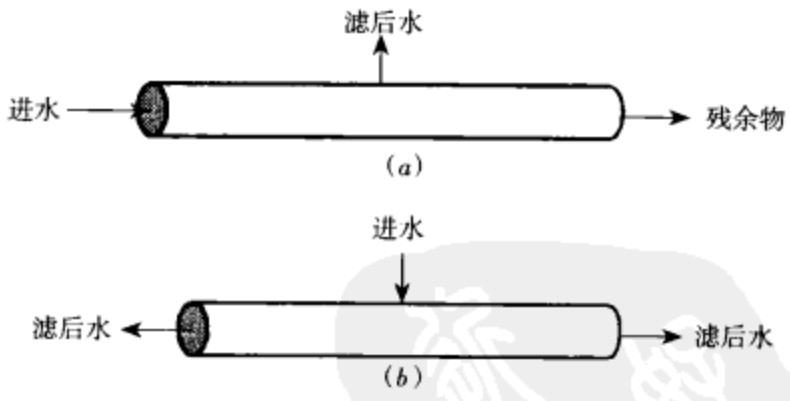


图 11.7　对于（a）内→外和（b）外→内，单一纤维的液流模式

内→外和外→内的液流模式可进一步划分为死端和交叉流。在死端操作中，全部进料均通过膜。死端的运行模式与传统粗滤相似，被截留的颗粒物在膜表面累积成一层。在交叉流操作中，流体仅有一部分通过膜，也只有一部分溶质被截留并在膜表面聚集，另一部分液体被回流到进料端。交叉流模式中存在切线流，对聚集物有剪切作用，从而使累积在膜表面的固体最小化。在任何情况下，频繁的反冲洗（每隔 15 min ~1 h 或更频繁）能去除膜表面的累积物。

11.2.3　按驱动力分类

膜工艺可根据传质过程中的驱使力分类。表 11.3 列出了驱动力及相应的膜工艺。

按驱动力对膜工艺分类　　表 11.3

驱动力	膜工艺实例
温度梯度	热渗透
浓度梯度	透析，渗透蒸发，渗透
压力梯度	RO，NF，UF，MF，加压渗析
电位差	电渗析，电渗透

尽管渗透蒸发的工业应用不断受到关注。但是迄今为止，在环境质量控制中工业级膜工艺仍以压力差为驱动力的工艺（如 RO）以及电位差为驱动力的电渗析和反向电渗析为主。

11.2.4　电渗析

电渗析是以电位差为驱动力的膜处理工艺，用于去除水中带电粒子（离子）。电渗析属于电化学分离过程，通过加上直流（DC）电压使得离子穿过离子交换膜。在一简单的电解单元中，带负电荷的离子（阴离子）向正电极或阳极迁移，而带正电荷的离子（阳离子）则向负电极或阴极迁移。

在传输机理和效果上 ED 工艺与压力驱动的膜工艺有基本的区别。电化学分离工艺是从流体中分离离子，而压力驱动的分离工艺是从液体中分离水。两种膜工艺均可去除离子，但电化学分离过程不能去除病原体，从而不能起到消毒的作用，而压力驱动的工艺却能做到。电化学分离工艺由于较低的脱盐率及传质特点，从而具有较高的回收率，因此其成本比 NF/RO 工艺低。图 11.8 所示为一套电渗析工艺的基本图解。

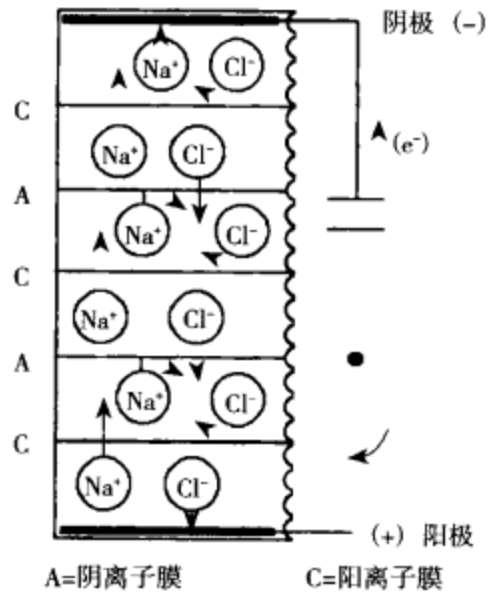


图 11.8　直流（DC）电压下电渗析工艺示意图（经 Ionics 公司允许）

11.2.4.1　ED 单元

基本的 ED 单元由交替的可透过阳离子和阴离子的膜组成，这就为在直流电下分离离子提供了基础。ED 过程中出现氧化还原反应。水和氯在阴极被氧化，而水在阳极被还原。

$$H_2O \longrightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2 \uparrow$$

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^- \uparrow$$

$$H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow$$

如果需要，这些 ED 单元的副产物会作为电极废物被去除，并采用曝气和中和（还原）作用进行处理。

图 11.9 为去除 NaCl 的完整单元的简易图。钠离子穿过阳离子传输膜，而氯离子穿过阴离子传输膜。钠离子和氯离子由于离子交换膜的作用被浓缩在盐水通道中，因为阳离子仅能通过可透过阳离子的膜，而阴离子仅能通过可透过阴离子的膜。这种交替的离子交换膜可产生脱盐水和浓缩流水流过这些膜而不是穿过它们，与压力驱动的工艺不同。

如图 11.10 所示，离子交换膜具有固定位置的聚合物支撑结构，被水填满的通道使得普通离子无法通过离子交换膜，而带相反电荷的离子则可通过膜。在图 11.10 中，一个固定的带负电荷的磺酸盐官能团和一个固定的带正电荷的叔胺分别示于阴离子和阳离子膜中。这些膜具有（1）不透水性；（2）导电性；（3）离子选择性。阴离子膜由具备薄片状的固定负电荷的阴离子交换树脂构成。固定的负电荷有助于阳离子通过，并阻止阴离子通过阴离子膜。阳离子膜具有固定的正电荷，并以相同的机理排斥阳离子和透过阴离子。

Jun　Bing

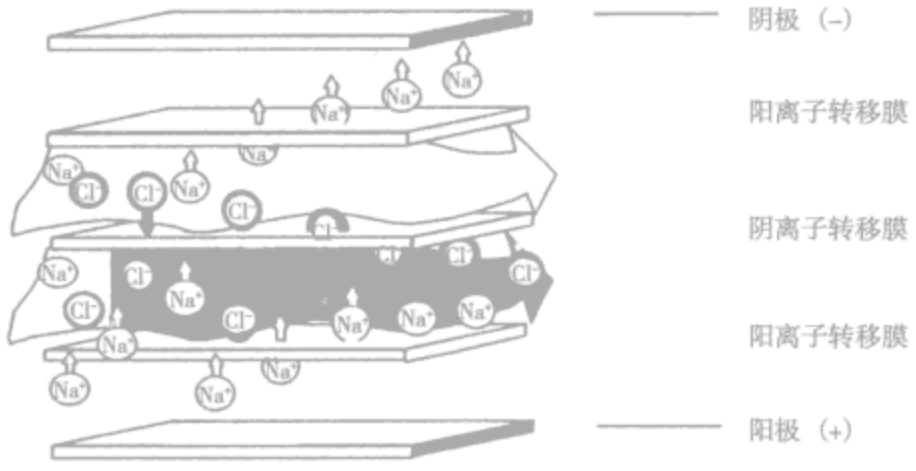


图 11.9　电渗析单元的简化示意图（经 Ionics 公司允许）

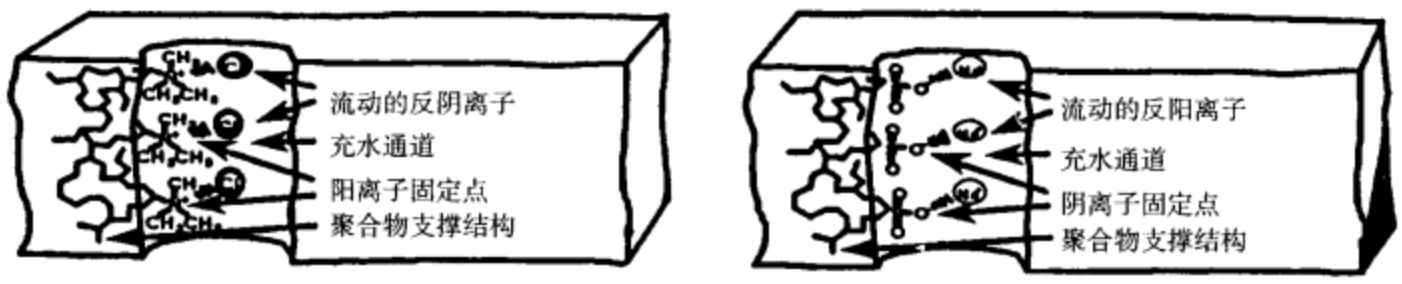


图 11.10　电渗析过程中膜片的离子交换表明了固定电荷及传质机理
（经 Ionics 公司允许）

隔板被置于阴离子交换和阳离子交换膜之间，并形成一个基本的单元对，如图 11.11 所示。单元对由阴离子交换膜、浓缩隔板、阳离子交换膜和脱盐隔板组成。在膜表面为了增加紊乱和减少极化，隔板装配了交叉带。几百个单元对便组成了所谓的膜堆栈或模块，如图 11.12 所示。液流或者通过连续单元进行再处理，或者从 ED 单元流出而成为浓缩废水和脱盐产水。尽管这些液流在某些应用上可能相结合，浓缩废水一般不包括电极废水中的氧化还原产物。

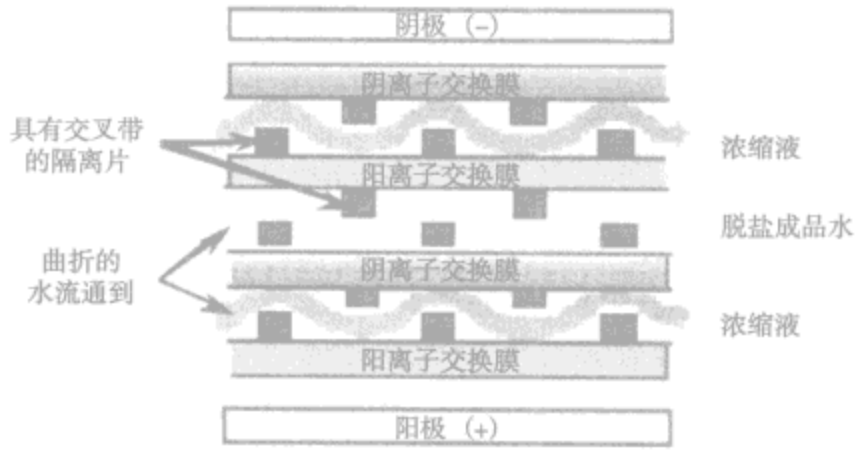


图 11.11　电渗析基本单元对
（经 Ionics 公司允许）

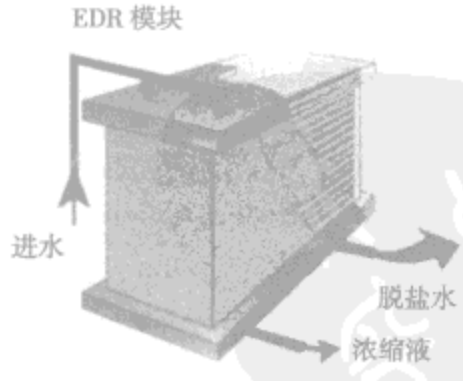


图 11.12　ED 或 EDR 模块
（经 Ionics 公司允许）

11.2.4.2　ED 工艺

像压力驱动和扩散控制的膜工艺一样，由于膜表面的离子浓度使得电渗析过程必须在极化作用以及极化限制下才能工作。由于膜表面缺乏离子，ED 工艺出现极化问题。离子在电传输、扩散和对流作用下到达膜表面并且穿过膜。当离子穿透膜的时候，脱盐流—膜界面变得缺乏离子，导致电阻和电流密度

Jun　Bing

呈指数增长。这一过程一直持续到极化作用出现，同时将水分解成质子和氢氧根离子。这一个点被界定为极限电流密度。在 ED 应用中，通过每隔 15 ~ 20min 颠倒极性，这一问题将会减少。这一过程被称为反向电渗析。它具有如下优点：（1）减小结构层电势；（2）防止结垢层形成；（3）减少微生物在膜表面的生长；（4）减少膜的清洗频率；（5）阳极运行时所形成的酸可起到清理电极的作用。据报道，EDR 工艺的回收率比 NF 和 RO 工艺稍高。如果不存在去除非离子化溶质如消毒副产物的前体物和病原体等问题，EDR 将变得更经济。

在电化学分离工艺中，离子去除率是由进水特性、设计参数和设备选择所控制的。进水的水质和水温决定了系统的回收率和传质速率。离子的去除率随着温度和电荷的增加而增加。像 RO 和 NF 系统一样，系统的回收率受到最小可溶性盐沉淀作用的限制。设计参数包括电流、电压、电流效率、极化作用以及出水水质。随着电流和电流密度的增加，离子的去除率亦会增加。电压是电流、水温和离子化水质的函数。电流效率是由盐的传输效率所决定的。如果每 26.8A · h 能传输 1g 盐，则称这一过程的效率为 100%。极化作用通过限制允许的电流密度为极限电流密度的 70% 而得到控制。在返扩散的限制范围内，出水水质标准根据设计确定。脱盐和浓缩流中的高浓度梯度导致离子从浓缩流向脱盐流扩散。这一效应被称作渗漏，它通过限制浓缩流与脱盐流之间的浓度比小于 150 来控制。

图 11.13 所示为三阶 EDR 工艺。此工艺的系统回收率为 90%，进料液中的 TDS 总去除率为 75%。与 RO 和 NF 工艺相对比，由于出水中的离子不断被去除直至获得所需的 TDS 浓度，所以成品水仅从最后一阶段获得。与 RO 和 NF 工艺的进料液相同，EDR 的进料液也经酸和抑制剂预处理，以获得满意的回收率同时减小装置尺寸。图 11.13 中未表示出回流至进料液的浓缩流。但是此过程常用于 EDR 工艺的目的是：（1）在给定的回收率下减少装置；（2）减少浓缩流的排放；（3）减少预处理过程；（4）增加对浓缩液的离子传输。

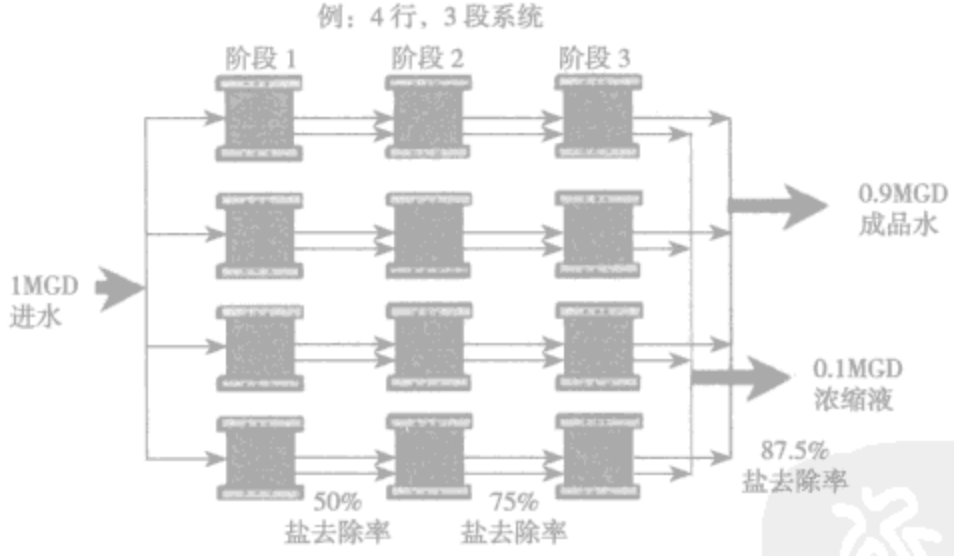


图 11.13　4 行 3 段 EDR 工艺（经 Ionics 公司允许）

注：$1MGD = 100 \times 10^4 gal/d$

11.3　膜的特性及拦截特点

对膜的特性进行归纳是必要的，因为这些特点与拦截溶质及膜污染研究相关，这些信息可用于改进现有膜技术及开发新的膜技术，从而更有效地去除饮用水中的有机和无机杂质而不污染膜。

利用不同的技术对膜传质、膜污染以及溶质—溶剂间相互作用的基础研究已经发展起来。目前，在测定膜表面电荷、孔径、厚度、粗糙度、表面能量和表面原子组成等方面已有可行的技术，如表 11.4 所示，并已实际应用于膜技术研究中。但其他技术还处于研发阶段。

Jun　Bing

11.3.1　可溶性溶质—膜相互作用

可溶性无机和有机溶质可通过不同的溶质—膜的相互作用显著影响 RO 和 NF 膜的电动力学特性。在这些相互作用中包括无机和有机溶质在膜表面和/或膜孔内的相互吸附作用。这些溶质—膜之间的作用对膜的拦截和污染行为有显著影响。下文所论述的溶液成分（如可溶性物质）对膜的拦截和污染的影响来源于近期的出版物。

测定膜表面特性的技术　　**表 11.4**

技　术	膜研究方面的应用	参考文献
流动势	通过膜表面电荷确定静电相互作用	Elimelech，Chen 和 Waypa，1994
接触角	通过表面能鉴别亲水和疏水膜	Oldani 和 Schock，1989
衰减全反射—傅里叶变换红外光谱（ATR－FTIR）	膜—溶质—溶剂界面的动力学研究	Ridgway 和 Flemming，1996
二次离子质谱（SIMS）	对清洁和已污染的膜进行吸附和污染的化学分析	Spevack 和 Deslandes，1996
X－射线光电子光谱（XPS）	对清洁和已污染的膜进行吸附和污染的化学分析	Jucker 和 Clark，1994
扫描探针显微镜	通过拓扑学信息对清洁和已污染的膜进行粗糙度和孔径的特征分析	Fritsche 等，1992
扫描电子显微镜（SEM）	通过高清晰图像对清洁和已污染的膜进行粗糙度和孔径的特征分析	Fritsche 等，1992

11.3.2　可溶性溶质对膜的电动力学特性的影响

可溶性溶质对 RO 和 NF 膜的电动力学特性的影响可采用流动势技术进行研究。此技术可估计膜表面和膜孔中的电荷数（AWWA，1998；Childress and Elimelech（1996）。流动势测定结果显示典型的商用 RO 和 NF 膜是中性的，等电点范围为 pH3～5。作者还提到，在等电点以上，随着 pH 值的增加负电性增加。此种对 pH 值的依赖性归因于生产工艺中膜表面官能团的去质子化作用。

膜电荷亦受二价阳离子的影响。Hong 和 Elimelech（1997）报道膜表面电荷随二价阳离子浓度的增加而负电性减小。膜表面负电荷的减少归因于电荷中和以及二价阳离子对膜表面电荷的有效屏障。二价阳离子对膜表面官能团的特性吸附亦对膜表面的负电荷减少起部分作用。

可溶性有机溶质（如 NOM）易于吸附在膜表面和膜空隙中从而影响膜电荷。研究发现，腐殖酸的存在可使膜表面负电荷增多（Childress and Elimelech，1996；Hong and Elimelech，1997），这是因为腐殖酸吸附于膜表面，被吸附的腐殖酸可掩盖膜内电荷和支配膜的表面电荷。

11.3.3　对拦截作用的影响

电荷间的排斥力是 RO 和 NF 膜的主要拦截机理。因此，由于溶质—膜相互作用而引起的膜电动力学特性的改变极大地影响了膜的拦截性质（Braghetta，1995）。Hong 和 Elimelech（1997）发现 NF 膜对有机物的去除能力随 pH 降低而减弱。此现象可解释为：在 pH <4 时膜表面电荷减小，从而导致有机物与膜表面间的静电斥力减小。

11.3.3.1　对膜污染的影响

膜的污染程度由几种化学和物理的相互作用所决定。静电斥力（主要相互作用之一）受溶液成分影响（Song and Elimelech，1995；zhu and Elimelech，1997）。Hong and Elimelech（1997）报道，

Jun　Bing

NOM 污染随着电解质浓度的增加和 pH 值减小而增加。特别在固定的溶液离子浓度和 pH 值下，二价阳离子的存在可显著增加 NOM 污染。二价阳离子实质上减小了 NOM 和膜表面的静电排斥作用，从而导致 NOM 在膜表面沉积的增加。Jucker 和 Clark（1994）也发现二价阳离子对 NOM 在膜表面吸附的影响。

11.3.4　有机溶质的去除

通过 RO 或 NF 去除消毒副产物前体物或难清除可溶性有机碳（NPDOC）已被广泛研究（Taylor et al.，1986；Taylor，Thomposon and Carswell，1987；1989，a，b；Jones and Taylor，1992），在有机物含量高（>10mg/L NPDOC）的饮用水源中，纳滤膜可控制三卤甲烷的形成。这些方法对于采用传统混凝和软化处理所不能完全有效去除的 DBP 来说是必须的。

以扩散为机理的膜工艺的早期研究表明膜材料可达到同样的溶质拦截效果（McCarty and Aieta，1983）。除膜化学外，原水中有机成分的特性分析对于选择合适的膜也很重要（Fouroozi，1980；Conlon and Click，1984；Taylor，1989 a，b；Tan and Amy，1991）。Jones and Taylar（1992）的研究表明，地表水和地下水中 90% 的 NPDOC 都可通过膜工艺去除，该膜的 MWC 为 300～500 道尔顿（译注：dalton 质量单位≈1.65×10^{-2}g）。在渗透液中 THMs 和 HAAs 的平均含量分别为 15mg/L 和 14mg/L，由此表明超过 90% 的 DBPFP 被去除。然而，MWC 值更低的膜只能去除非常少的剩余 DBPFP。

膜工艺被证明可有效去除高有机质含量饮用水源中的 DBPFP，同时其中无机物的有限去除也是所希望的。Taylor（1989 a，b）和 Spangenburg 等（1997）报道，膜工艺对 DBP 的去除率较高，且同时满足硬度和碱度要求。对于不同的膜工艺，要获得可比的 DBPFP 去除率时，耗能差别达 50%。这已被平行使用不同的膜化学和膜生产商的单级膜的中试系统所证明（Tan and Amy，1991）。目前研究仍集中于膜工艺对 THM 的去除。膜的 MWC 值增加会使渗透液中溴化 THMs 的相对百分比增加（Laine，Clark and Malleviale，1990）。虽然 NF 被发现可控制溴化 DBP，但采用含溴化物的地表水源时，高级预处理技术对于维持生产是必需的。许多 NF 膜不能有效去除溴化物，因此随着 Br：NOM 的比率增加渗滤液中溴化 DBPs 含量增高。

地下水和地表水的 DBPFP 去除率较高。然而，由于膜污染的可能性增加，地表水比高有机物含量的地下水更难为膜工艺所处理。所以，高级预处理工艺对于弥补膜工艺的不足是必须的。在 Florida 的 Flagler Beach 水厂（地下水）以及 Punta 水厂（地表水），对 THMFP 控制的长期研究为地下水和地表水膜处理工艺提供了对比。尽管对渗透液的 THMFP 可达到有效控制，但是在这些地表水处理系统中水通量严重降低。为了保持 10gsfd 的水通量，将膜清洗了 20 次。在半年一次的清洗频率下，要维持高于 15gsfd 的通量，地表水处理系统还需进行预过滤和酸化（Taylor et al.，1989a）。据欧洲研究者报道，通过 XPS 分析可检测 NOM 在膜表面的吸附（Heimstra and Nederlof，1997）。据此，已研究出一种可替代的膜工艺，使之在三个月的清洗频率下，仍可获得相似的有机物去除率和持续不变的处理能力。

表 11.5 概括了可供参考的有关 DBP 研究。在所有的研究中发现，利用膜技术去除天然可溶性有机物与运行条件无关（如通量或回收率），且天然有机化合物是由筛滤控制。Duranceau and Taylar（1990）采用纳滤和反渗透去除痕量杀虫剂时也得出了相似结论。假设 DBPFPs 是不带电荷的 NPDOC（这是有可能的），那么不带电荷的有机物（如杀虫剂和天然可溶性有机物）可能是受筛滤控制的。如果有机化合物尺寸增加或处于位阻状态，则其筛滤去除率将会增加。有些 NOM 类化合物是受扩散原理控制的，并且受通量和回收率的变化的影响。比较而言，由于扩散控制变量（通量和回收率）不同，可使渗透的 NOM 浓度的差异为 0.1mg/L 级，且不会对 DBP MCL 顺应性有任何影响。

Jun　Bing

膜工艺的 DBP 前体物研究概要 表 11.5

引用文献	水源	预处理	膜技术	进水中 THMFP 量（μg/L）	被处理的 THMFP 量（μg/L）	THMFP 去除率（%）
Taylou，Thompson and Carswell，1987	地下水	防垢剂	NF	961	28～32	97
		预过滤	NF	961	31～39	96～97
			UF	961	326～947	2～66
Amy，Alleman and Cluff，1990	地表水	预过滤	NF	157～182	55～84	49～70
Parker 1991	地下水	预过滤	NF	176～472	6～95	78～98
	地表水	无	MF	60～630	40～420	20
		混凝	MF	70～80	30～40	40～60
Tan and Amy 1991	地下水	预过滤	NF	259	39	85
Duranceau，Taylor and Mulford，1992	地下水	调 pH 值	NF	120	6	95
Laine，Clarke and Mallevialle，1993	地表水	预过滤				
		预过滤	UF	40～460	NA	<10
		预过滤	NF	40～460	NA	30～90
		UF	NF	40～460	NA	90

政府对于涉及饮用水中允许的杀虫剂和除草剂（SOCs）浓度制定了饮用水水质规范，且供水公司必须严格遵守。特别是，欧洲标准规定饮用水中任何一种杀虫剂和除草剂的浓度必须小于 0.1μg/L，其总浓度不大于 0.5μg/L。许多研究者发现，RO 和 NF 工艺可以有效地去除杀虫剂和除草剂，然而基于 SOC 拦截的特定机理尚未明确。随着 SOC 分子量、电荷数和膜极性的增加，SOC 的截留量亦增加。表 11.6 列出了有关去除杀虫剂和 SOC 方面的重要发现与结论。

有关 SOC 和杀虫剂去除的文献摘要 表 11.6

膜	SOC 和刹虫剂种类	去除率（%）	重要发现	研究者
CA	烷基苯磺酸钠	99.9	平板应用	Ironside 和 Sourirajan，1967
CA	DDT	99.9	平板应用	Hindin，Bennett 和 Narayanan，1969
	TDE	99.5		
	BHC	52.0		
	林丹	79.0		
TFC（芳香烃聚酰胺）	七氯	99.5	（1）TFC 膜的应用	Chian，Burce 和 Fang，1975
	林丹	99.5	（2）TFC 膜的有机溶	
	DDT	99.5	质拦截率比 CA 膜高	
	Aalathion	98.0		
	柏拉息昂	98.0		
	莠去津	72.0		
	克菌丹	99.0		

Jun Bing

续表

膜	SOC 和杀虫剂种类	去除率（%）	重要发现	研究者
RO（Toray PEC100，UOPTFC 4600，Fim Tec Ft30 Desal DSI）	乙酸	11～72	中试应用	Whittaker 和 Szaplonczay，1985
	苯	0～99		Whittaker 和 Clark，1985
	环氧丙烷	28～70		
	二氯化乙烯	0～93		
	甲醛	8～95		
	24－D	83～99		
	P－氯苯－三氟化物	77～99		
TFC 尼龙	甲草胺	98.5	（1）中试应用	Miltner，Fronk，And Speth，1987
氨基 CA		84.6	（2）TFC > PA > CA	
		71.4		
TFC	二溴化乙烯（EDB）	350	（1）中试应用	Fronk，1987
	甲草胺	100	（2）TFC > PA > CA	
	异丙甲草胺	100		
NF（NF－70）	二溴化乙烯	0	（1）中试应用	Duranceau，Taylor 和 Mulford，1992
	二溴氯丙烷	28	（2）SOC 的截留依赖于电荷和分子量	
	七氯	100		
	甲氧滴滴涕	100		
	氯丹	100		
	甲草胺	100		
NF（NF－70，PVD1，PZ，SU－610）	西玛嗪	66～94	（1）中试应用	Hofman 等，1993
	莠去津	78～99	（2）去除杀虫剂	
	敌草隆	45～92		
	灭草松	97～100		
	DNOC	38～98		
	地乐酚	80～100		
NF（CA－50，BQ－01，Desal 5－DK，NTC－20 NTC－60 PVD－1，NTR－7250）	无电荷 SOC	0～80	（1）平板和中试应用	Berg 和 Gimbel，1997
	西玛嗪	5～90	（2）在带电荷的膜中带电的 SOC 的截留率较高	
	莠去津	12～96		
	Terbutylazine	5～90		
	敌草隆	20～95		
	Metazachlorine	60～95		
	带电荷 SOC	60～90		
	TCA			
	2－甲 4－氯丙酸			
RO 和 NF（20 种膜）	西玛嗪	14～95	（1）平板应用	Chen 和 Taylor，1997
	莠去津	41～99	（2）PA > CA	
	氰草津	33～99	（3）无机和有机溶质不影响截留杀虫剂	
	灭草松	0～99		
	敌草隆	15～83		
	DNOC	9～95		
	抗蚜威	48～97		
	苯嗪草酮	12～98		
	嗪草酮	45～97		
	MCPA	0～99		
	2－甲 4－氯丙酸	78～99		
	免克宁	64～95		

Jun　Bing

11.3.5　去除病原体

采用微滤和超滤工艺去除贾第鞭毛虫属方面的研究已有文献充分报道（Jacangelo et al.，1991；coffey，1993）。在这些研究中，病原体被超滤工艺去除，效果超过4log（图11.14），并且微滤膜可将这种原生动物孢囊完全去除。此例中，去除率仅受原水中有机物浓度的限制。近期研究表明，实验室规模中所有被测试的膜，除一种MF膜因密封环有缺陷而失败，其余3种MF膜和3种UF膜均可去除隐孢子和贾第鞭毛虫属至测量下限（1个孢囊/L；Jacangdo，Adham和Laine，1995）。这些结论在中试中得到了验证。去除效果达6～7log，且仅受到隐孢子和贾第鞭毛虫属的流入浓度限制。只要膜与系统的所有组件完好无损，聚合MF和UF膜便可有效拦截原生动物孢囊。然而没有一种工艺可完全拦截所有病原体。

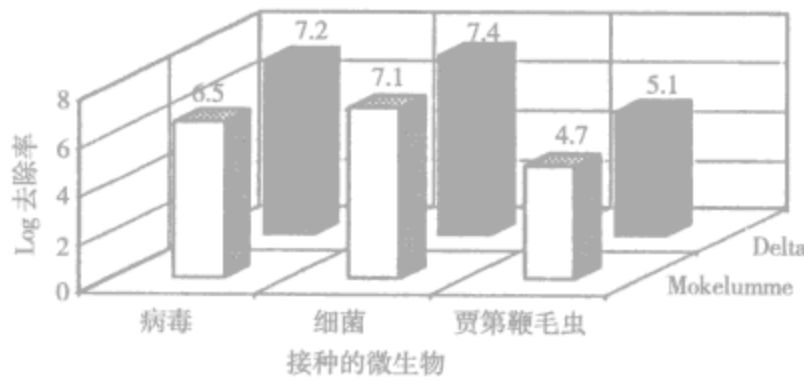


图11.14　采用Mokelumme和delta waters的UF膜去除接种的微生物

Coffey研究发现MF工艺对HPC的平均去除率为0.32。对于平均值为1480 CFU/mL的原液，其渗滤液的平均值为182 CFU/mL。该研究还发现当原液浓度分别为9.8×10^5～2.67×10^6和2.75×10^4时，其滤原液中均未发现大肠杆菌或鼠贾第鞭毛虫。HPC的去除率低是由于其在过滤通道中再生以及原液中HPC数量少的原因。此结论与Yoo等（1995）所报道的结果相吻合：一套完整的0.2μm MF过滤工艺可有效拦截隐孢子虫和贾第鞭毛虫属。某微滤中试已被用于处理Fishing Greek的水，并供给Maryland州的Frederick市，其原水大肠杆菌的含量为10～1000个/mL，处理后可去除所有大肠杆菌（Olivieri et al.，1991）。在Wisconsin州的Manitowoc市，其MF滤后水中未发现任何总大肠菌、粪大肠菌或大肠杆菌。其原水中总大肠菌为0～140个/mL，粪大肠菌为0～10个/mL，大肠杆菌为0～6个/mL（Kothari et al.，1997）。对于Saratago水厂，微滤工艺对贾第鞭毛虫属和隐孢子虫的去除率大于6log（Yoo et al.，1995）。研究者发现采用0.2μm孔径的中空纤维微滤膜处理加州的地表水，其原水中MS2病毒的数量为1.3×10^6～3×10^7，而其滤出液中MS2病毒的数量为2.2×10^4～3.4×10^5（Coffey，1993），对MS2病毒的去除效果达1.7～2.9log。若采用0.01μm孔径的中空纤维UF膜对此浓度原水进行处理，MS2可被完全去除（Jacangelo）。和其他工艺一样，膜工艺最终会失效，并且随着原水中病原体浓度的增加在滤出液中更易检测到病原体。然而，与其他用于去除悬浮和可溶性物质的工艺相比，膜工艺可更好地去除细菌和原生动物。

11.3.6　膜的完整性

膜的完整性对于保障工艺的使用和调节是必要因素。若膜或系统构件被破坏，则MF和UF工艺对去除浓度和病原体的高效性亦会受损。监控膜系统的完整性对于避免水质下降具有重要作用。表11.7将不同的膜完整性试验分为直接和间接检测方法。本节中仅讨论直接监控方法。

各种膜完整性的测试　　表11.7

间接监控方法	直接监控方法
粒子计数	气压测试
粒子监控	泡点测试
浊度监控	声音传感器

Jun　Bing

11.3.6.1　气压测试

美国 Filter—Menntec 利用 5 步法测试检查受损模块：（1）关闭所有进出口，以隔离模块；（2）通过滤出液放空管排空膜内腔；（3）对滤出端加压至 15lb/in^2，同时使进料端维持环境压力；（4）停止对滤出端加压，观测滤出端压力是否有任何衰减；（5）泄空压力至滤出液放空管的压力。通常在 2min 和 4min 后测试压力，若在 2～4min 间压力下降超过 0.4lb/in^2，则表示一根或多根纤维被破坏。

为了将受损的纤维取出，维修人员揭开元件末端盖子，将一根针插入受损纤维中，利用逃逸的气泡鉴别。若未发现纤维受损，则可能是“O”形圈或封口的缺陷。此气压测试法不能用于空气渗透膜。

11.3.6.2　泡点法

BPT 可用于检测受损的 Aquasource UF 模块。将模块取出，并将纤维外的水排空，而后在纤维外侧施加 2bars（29.4lb/in^2）的压力，并将低浓度表面活性剂溶液涂于模块末端，用于鉴别是否有气泡从受损的纤维冒出（Adham，Jacangelo and Laine，1995）。在 5min 后，若压力衰减大于 50mbar（0.71lb/in^2），则说明有一根或多根纤维被破坏。

11.3.6.3　声音传感器法

在线声音传感器亦可用于检测 Aquasource UF 模块的缺陷。若置于模块上的传感器监测到某种频率范围的水力噪声，这表明膜已受损。若膜的完整性被破坏，模块内的扰动增加会导致水力噪声增大。

11.4　传质与分离

对等温过程，使组分 i 透过膜所需的总驱动力 $F_{tot,i}$ 可表示为浓度势、电位势和压力梯度之和。

$$F_{tot,i}=\frac{RT\Delta C_i}{\delta_m C_i}+\frac{Z_i f}{\delta_m}\Delta\varphi+\frac{V_i}{\delta_m}\Delta p \tag{11.1}$$

式中　R——气体常数；

T——温度；

ΔC_i——浓度梯度；

C_i——液流梯度；

δ_m——膜厚度；

$\Delta\varphi$——势能梯度；

V_i——摩尔体积；

Δp——压力梯度。

不同的驱动力可使溶质、胶体、大颗粒和水透过膜。原水中各单独组分（如 Na^+，Cl^- 和 H_2O）的总通量值以 J_i 表示。J_i 为最小数量驱动力 F_k 的加权和。它影响所有组分，并可以 Onsager 数学关系式（Onsager，1931）表达：

$$J_i=\sum_{k=1}^{n}L_{ik}F_k \tag{11.2}$$

每个现象学系数 L_{ik} 将组分 i 的通量和力 F_k 联系起来。当一种驱动力在透过膜的传质过程中起主导作用时，式（11.1）可以与 Onsager 关系式结合在一起进行简化，从而得到在压力驱动或电势驱动下的膜工艺中水和溶质的传质表达式。因此，式（11.1）和式（11.2）是描述不同膜工艺的基础。例如，在电渗析中式（11.1）的最后一项可忽略，由此可推出溶质穿透电渗析膜的表达式。它将用于分析电渗析工艺中的分离原理。当然，另外一些简化公式可用于描述压力驱动膜工艺（如微滤、超滤、纳滤和反渗透）的性能。

11.4.1　压力驱动膜工艺中的传质问题

如 UF 和 MF 工艺所示，压力是惟一驱动力。式（11.1）和式（11.2）可简化为 Darcy 表达式来描

述水过膜的通量：

$$J=\frac{\Delta p}{\mu R_m} \tag{11.3}$$

式中　Δp——过膜时压力的降低值；

μ——水的绝对黏度；

R_m——同型干净膜的水力阻力。

在这种情况下，通过比较式（11.3）与式（11.2）发现，只有一个现象学系数 L_{11} 与 $(\mu R_m)^{-1}$ 相等。此表达式与从不可逆热动力学推出的 Kedem－Katchalsky 等式相似，可用于描述溶质穿透反渗透膜的过程。然而此时必须考虑穿透膜的溶质的通量会使渗透压增加这一事实。如果滤过液的通量 J 远大于溶质的通量 J_s，则可推出以下结论：

$$J\approx\left(\frac{L_v}{V_w}\right)(\Delta p-\sigma\Delta\Pi) \tag{11.4}$$

式中　L_v——表征系数；

V_w——水的摩尔体积；

σ——反射系数（为两个表征系数的比值）；

$\Delta\Pi$——穿过膜时渗透压的差值。

由经验可知，滤出液通量可用式（11.4）计算，为过膜压、渗透压、两个经验常数（L_v/V_w）和 σ 的函数。通过比较，式（11.3）可修改而用于表达由于渗透压作用引起的净过膜压力的减少：

$$J\approx\left(\frac{\Delta p-\sigma_k\Delta\Pi}{\Delta R_m}\right) \tag{11.5}$$

因此，直到过膜压力超过过膜渗透压的差值时，滤过液通量才能被预测。溶质的渗透压与其摩尔质量成反比。所以，对于用压力驱动的 MF 和 UF 工艺，在拦截较大颗粒时，渗透压的校正可予忽略。

渗透压是通过膜拦截物质而致使滤出液通量减小的诸多现象中的一种。滤出液的通量减小是由于物质在膜内、膜上及其周围的积聚所致，此现象被称为膜污染。当水穿透膜时亦带动溶质和颗粒向膜运动。如果该物质不能透过膜，则开始聚集于膜的表面或周围，从而导致形成水必须透过额外的物质层。微粒可形成饼状层，而大分子则可形成凝胶层。事实上，所有物质均会在膜附近达到较高浓度，从而形成流动的浓缩边界层，即浓缩—极化层。浓缩—极化通常是饼或凝胶形成的前兆。此外，物质沉积或吸附于膜上或膜内，从而导致滤出液通量降低，此过程几乎不可逆。膜周围的浓度升高而导致截留物质的浓缩—极化会使沉积性和吸附性的膜污染变得更加严重。

滤出液通量的减少可用通用公式（11.5）来描述，该式适用于由于膜层及积聚于膜面、膜内而对滤出液通量产生阻力截留层的情况。这些层串连在一起被认为是对渗透的额外阻力，分别以 R_c 和 R_{cp} 表示。阻力的组成随拦截物质的成分及每层的厚度发生变化。滤出液通量的最终表达式为：

$$J=\frac{\Delta p-\sigma_k\Delta\Pi}{\mu\{R_m(t)+R_c[\delta_c(t),\cdots]+R_{cp}(k,J)\}} \tag{11.6}$$

式中　δ_c——饼状（凝胶）层的厚度；

k——浓缩—极化层中的物质的传质系数。

阻力项是时间的函数，并且与膜系统的热动力学和进水水质有关。物质在膜内的吸附与沉积以及膜的压缩可导致膜阻力随时间增加。饼状物的阻力 R_c 可表示为形成饼状物的物质的比阻力 $\hat{R}_c$ 和饼的厚度 δ_c 的乘积。根据 Kozeny 等式可知，由同种颗粒构成的不可压缩饼状物的特性阻力可由下式计算：

$$\hat{R}_c=\frac{180(1-\varepsilon_c)^2}{d_p^2\varepsilon_c^3} \tag{11.7}$$

式中　ε_c——饼的孔隙率；

d_p——沉积颗粒的直径。

Jun　Bing

由此式可看出，滤饼层对渗透产生的阻力将随构成饼的颗粒的尺寸减小而增加。由 RO 和 NF 膜产生的胶体沉积层所产生的阻力较大，而产生的大分子物质的凝胶层阻力则更大。与膜的有效孔径相比沉积于滤饼的颗粒更大，而滤饼的阻力亦可能小于 UF 和 MF 膜的阻力。当原水中含有大颗粒时，渗透通量与颗粒的浓度相对无关。滤饼的形态是颗粒过滤的一个重要参数。滤饼的孔隙率与膜的水力学及颗粒的尺寸分布成函数关系。与滤饼或凝胶层的阻力相比，浓缩—极化层的阻力相对较小。

初看式（11.3）~式（11.6）似乎表明，渗透通量随 TMP 增加而无限增大。然而，随后的研究发现，随着压力的增加渗滤通量将达到一最大值，并且变得与压力无关（图 11.15）。这一最大值通常被称作传质极限通量。在这种情况下，压力的增加会随着膜附近滤过物质的不断聚集而迅速消耗掉，否则将会增加透过膜的流量。总之，式（11.4）~式（11.6）分母中阻力项的增加值可抵消分子中 Δp 的增加。

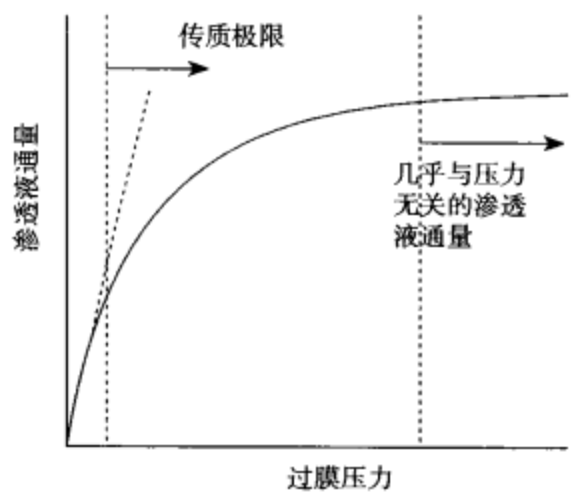


图 11.15　从随压力而变的渗透液水通量到传质极限的过渡

对于给定的 TMP 或在传质限制渗透液通量的条件下，膜附近物质的积聚可看作是由于渗透而使物质向膜的水平对流以及在膜附近形成浓缩成分时出现的反扩散之间的平衡。因此，假设渗透速率和浓缩—极化层的轴线距离恒定，则浓缩—极化层上的质量平衡关系可表示为：

$$-D\frac{\partial C}{\partial y}=JC \tag{11.8}$$

式中　C——浓缩—极化层物质的浓度；

D——该物质的扩散率；

y——边界层上的距离。

在 $y=0$、$C=C_{mem}$ 以及 $y=\delta_{cp}$、$C=C_{bulk}$ 时，对浓缩—极化层厚度 δ_{cp} 积分可得膜表面 C_{mem} 溶质浓度的表达式：

$$C_{men}=C_{bulk}\exp\left(\frac{\delta_{cp}}{D}j\right) \tag{11.9}$$

对于恒定的运行条件，式（11.9）中的指数项可视为常数，称作极化因子（PF）。因此，膜表面被截留的物质浓度等于主流料液浓度乘以 PF。PF 有时可表示为回收率 r 的指数函数，即 $PF=\exp(Kr)$。对于商用 RO 模块，半经验常数 K 的取值为 0.6 ~ 0.9。

当渗透量为传质极限时，将式（11.9）整理后，极限通量 J 可表达主流浓度、膜的极限浓度、溶质的扩散系统以及浓缩—极化层厚度之间的函数关系式：

$$J=\frac{D}{\delta_{cp}}\ln\frac{C_{men}}{C_{bulk}} \tag{11.10}$$

在此膜的理论模型中，扩散系数与浓缩—极化层厚度的比值定义为传质系数 k：

$$k=\frac{D}{\delta_{cp}} \tag{11.11}$$

浓缩—极化层的厚度是膜的水动力学函数。例如，对于一过膜表面的切线流（模块）单元，如果反向传质（$D=D_B$）的惟一机理是 Brownian 扩散，则较大的横向流速率将减小浓缩—极化层的厚度。此例中，传质系数可直接采用 Sherwood 数（Sh）关系式计算：

$$Sh=\frac{kd_h}{D_B}=A(Re)^{\alpha}(Sc)^{\beta}\left(\frac{d_h}{L}\right)^{\omega} \tag{11.12}$$

式中　$Re=\dfrac{u_{ave}d_h}{v}$

Jun　Bing

$$Sc = \frac{v}{D_B}$$

v——运动黏度；

u_{ave}——平均速度；

d_h——膜单元的水力直径(如中空纤维的直径)；

A,α,β 和 ω——校正参数。

Graetz – Leneque 关系通常用于估算传质系数,该式对速度场已充分展现而浓度边界层未完全展现时的层流状况是有效的：

$$Sh = 1.86(Re)^{0.33}(Sc)^{0.33}(\frac{d_h}{L})^{0.33} \tag{11.13}$$

Linton 和 sherwood 关系可用于计算发生在管状膜中紊流的传质系数：

$$Sh = 0.023(Re)^{0.83}(Sc)^{0.33} \tag{11.14}$$

11.4.1.1　浓缩—极化和沉积污染

由于 RO 和 NF 膜的浓缩—极化作用，盐更易于沉淀在膜表面。当水透过膜并从含盐的溶液中分离时，主流中被 NF 和 RO 膜截留所形成的水垢物质平均浓度将必然增加。浓缩—极化作用将进一步提升膜附近截留的盐浓度，并加剧水垢形成的趋势。

假设难溶盐 S 由带电荷 z_A 的阴离子 A 和带电荷 z_B 的阳离子 B 组成，则在沉积的固相中处于平衡。例如，钙、镁、铁等金属通常以氢氧化物、碳酸盐垢的形式沉淀。在无其他盐类的干扰下，A 和 B 的活度，α_A 和 α_B，在与沉淀相的平衡中，都与产物的溶解度 K_{sp} 有关。此关系可用 A 和 B 之间的浓度关系函数来表示：

$$K_{sp} = \gamma_A^x[A^{y-}]x\gamma_B^x[B^{x+}]^y \tag{11.15}$$

式中 $\gamma_{A,B}$ 是 A 和 B 的离子活度系数，$[A]$，$[B]$，x 和 y 分别为 A 和 B 的摩尔浓度以及沉淀反应的化学系数。例如，当溶液存在足够量的钙和硫酸根以致生成 $CaSO_4$ 沉淀，在 20℃反应达到平衡时，Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的活度将等于 K_{sp}，大约为 1.9×10^{-4}。平均活度系数为离子浓度 I 的函数：

$$\log\gamma_{A,B} = -0.509z_Az_B\sqrt{I} \tag{11.16}$$

对于稀溶液，特别是自然水体，活度系数大约等于 1。然而当原水浓度增高时，活度系数将大大降低使浓度略近似于活性。若有其他电解质存在，由于离子强化或配对效应，离子活性将进一步降低。当回收率 r 和总截留率 R 增加时，则滤过膜单元 C_r 的浓缩流中被截留的盐的平均（总）浓度将随原水浓度 C_f 而增加：

$$C_r = C_f\frac{1-r\ (1-R)}{(1-r)} \tag{11.17}$$

当浓缩液中离子活度积（式（11.17）的右边由进料液浓度算出的 $[A]_r$ 和 $[B]_r$ 取代）与溶度积之比大于 1 时，则盐可能沉淀。然而，在膜表面由于 $C_{mem} = C_{bulk}{}^{*}PF = C_r{}^{*}PF$，浓缩—极化作用会进一步增大离子积。所以，当 $x=y=1$ 时，理论上可避免形成水垢（如硫酸钙）：

$$(PF)^2\left[\frac{1-r\ (1-R)}{(1-r)}\right]^2\ [B]_f\ [A]_f < K_{sp} \tag{11.18}$$

11.4.1.2　胶体和颗粒的迁移

前面的讨论明确表明，水中污染物的扩散率对于确定滤出液通量起重要作用。然而，单靠 Brownian 扩散不足以描述膜附近颗粒和胶体的转移。胶体和颗粒物的迁移对于设计去除此类物质的 MF 和 UF 系统具有重要意义。在流动的悬浊液中，颗粒会相互碰撞而产生任意的旋转和迁移，从而导致颗粒从高浓度区向低浓度区移动（Davis，1992）。在 Eckstein 及其合作者（Eckstein et al.，1977）的研究基础上，Leighton 和 Acrivos（1987）对剪切扩散系数提出以下表达式。据报道，该式可适用于颗粒体积分数（单位体积水中颗粒所占体积）$\phi=0.5$ 的情况

Jun　Bing

$$D_{sh} = \alpha_p^2 \gamma \dot{D}_{sh}(\phi) \tag{11.19}$$

式中　α_p——颗粒半径；

γ——剪切率；

D_{sh}——ϕ 的无量纲函数。对于不变形的球状颗粒，该式为：

$$\dot{D}_{sh} = 0.33\phi^2 (1 + 0.5e^{8.8\phi}) \tag{11.20}$$

Brownian 扩散对较小物质如溶质及小的高分子物较重要，而剪切引起的扩散对大颗粒更重要。在水处理中遇到的污染物在水力学尺度上跨几个数量级，因此在估算浓缩极化和滤出通量时均需考虑 Brownian 和剪切引起的扩散。Brownian 和剪切引起的扩散率 D 之和可改写为（Sethi and Wiesner，1997）：

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu_0 r_p} + \frac{\tau_{wall}}{\mu_0 \eta(\phi)} r_p^2 \dot{D}_{sh}(\phi) \tag{11.21}$$

式中　τ_{wall}——膜壁的剪应力；

μ_0——低颗粒体积分数下的水的绝对黏度；

$\eta(\phi)$——相对黏度，随体积分数而变。

对于颗粒尺寸为几十微米和滤出液通量中的相应最小值，同时考虑 Brownian 和剪切引起的扩散率会产生微粒反传输的最小值。在中空纤维和 SW 单元的水流条件下，当粒径约为 0.1μm 时，Brownian 和剪切引起的扩散系数之和为一最小值（图 11.16）。因此，在这一不利尺寸范围内，物质的相对低的传质系数将导致滤出液产生最小通量，而大于或小于这一中间尺寸的物质均会产生较高的滤出液通量。直到现在，仅仅间接的试验现象支持了反传输中的这个假定的最小值（Fane，1984；Wiesner，clark and Mallevidle，1989；Lahoussine－Turcaud et al.，1990）。然而，近期的报道首次通过基于测量颗粒停留时间分布的试验证实了最小反传输（Chellam and Wiesner，1997）。

由于边界层会发展，所以靠近膜面处的扩散转移是显著的，因此主流（边界层以外）中较小颗粒的微量转移通常可以忽略。而在层流态的错流式过滤中，大颗粒从主流进入边界层的迁移会受到离膜表面相对较远的颗粒和液流间相互作用的影响。由颗粒与周围流场间非线性的相互作用而引起的惯性提升会抵消过膜液流作用于颗粒上的力。雷诺（Reynolds）数越大，这种作用产生的可能性越大（如大颗粒或快速横向流）。

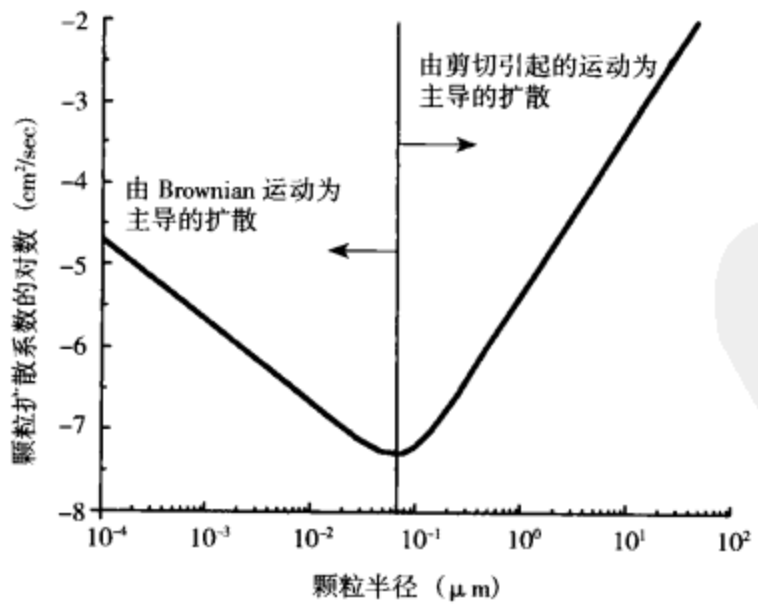


图 11.16　典型中空细纤维 UF 膜的 Brownian 和剪切引起的扩散系数与粒径的函数关系

对于快速层流（$Re \gg 1$），如膜过滤，在干净通道中上升速率的最大值用下式计算：

Jun　Bing

$$v_{lo}=\frac{0.036\rho a_p^3\gamma_o^2}{\mu_o} \tag{11.22}$$

式中　γ_o——膜的剪切速率（无饼层）；

ρ——流体密度。

当渗透速率超过惯性上升速率时，颗粒主要进入边界层（Belfort，Davis and Zydney，1994）。

除了上述主导颗粒物进出边界层的转移过程外，由于对流引起的颗粒沿膜表面的转动和滑动亦须考虑。研究表明（如 Leonard 和 Vassilieff，1984；Davis 和 Birdsell，1987），在足够的剪力下，当液体连续沿膜表面的切线方向流向过滤出口时颗粒会以饼状物沉淀。另有研究指出（如 Stamatakis 和 Tien，1993），在膜或饼表面的单一颗粒的力和力矩之间存在平衡。这种平衡可用来制订标准，用于估算颗粒是否会附着于表面。

11.4.1.3　分离机理

压力驱动的膜工艺在截留机理上可能互不相同。在 MF 和 UF 中，筛分作用是分离的主要机理。RO 膜对污染物的拦截作用为杂质与膜及水的相对化学亲和力的函数。NF 和 UF 膜通常代表以组合原理起截留作用的中间例子。

截留率通常定义为 1 减去滤过液与原水的浓度比。总截留率可按下式计算：

$$R=1-\left(\frac{c_p}{c_f}\right) \tag{11.23}$$

式中 c_p 和 c_f 为滤出液和原水的浓度。有时在实验室规模测试组件和放大规模的测试组件中，研究分析会集中于对具体污染物膜的固有局部截留率。当沿膜（x 坐标）流动的料液浓度增加时，这一数值可以解释截留率的局部变化。此外，与主料液的浓缩极化相比，被截留的物质更易在膜附近聚集。因此，膜对物质的有效截留率与基于原水与滤出液浓度的计算值不大相同。局部截留率为一特定处膜两侧的浓度的函数，并定义为：

$$R_{local}(x)=1-\left(\frac{c_p(x)}{c_{mem}(x)}\right) \tag{11.24}$$

式中 c_{mem} 为一特定处由总浓度计算出的膜表面的浓度，即 $C_{mem}(x)=(PF)(C_{bulk}(x))$。若对切线流中的膜单元做质量平衡计算，则可推出将总截留率与表观截留率相关联的下列等式：

$$R=1-\left(\frac{c_p}{c_f}\right)=1-\frac{1-(1-r)(1-R_{local})^{PF}}{r} \tag{11.25}$$

式中 r 为单元的单向回收率，沿膜的局部截留率假定为常数。此假设与截留机理密切相关。

11.4.1.4　膜表面的筛滤机理

用于去除或分离颗粒和胶体物质的膜，如 MF 和 UF 膜，主要通过机械筛滤截留物质。然而，静电作用、分散力和疏水键也会影响与 UF 或 MF 膜的孔径相似的物质的截留率。这些作用对于大分子物质（如腐殖酸和富里酸，其电荷、对膜的吸附亲和力以及水动力学尺寸相互关联）的分离更为重要。

J. D. Ferry 于 1936 年首次对膜的机械筛滤作用做了定量分析。他假设孔为圆柱形，颗粒为球形，由此推出了颗粒穿透半径为 R 的孔的颗粒分数 p。当颗粒半径等于或大于孔半径时，截流效果很好。当颗粒半径远小于孔半径时，截留效果不明显。仅当颗粒半径略小于孔半径时，膜显示出特别的截留特性。随后其表达式被改进（Zeman 和 Wales，1981），以解释流体渗透膜孔时颗粒速率延迟的问题。膜对颗粒的拦截率（$1-p$）可采用该式计算，为无量纲颗粒半径 $\lambda=r_p/r_{pore}$ 的函数：

$$P=\begin{cases}(1-\lambda)^2[2-(1-\lambda)^2]G & \lambda\leqslant 1\\ 1 & \lambda>1\end{cases} \tag{11.26}$$

式中 G 为延迟系数，Zeman 和 Wales（1981）的经验计算式为：

$$G=\exp(-0.7146\lambda^2) \tag{11.27}$$

经严格推导，$(1-p)$ 等于膜 R_{local} 的局部截留率。表观截留率的测量值可用于计算 p^* 值，它理论上

Jun　Bing

等于极化因子 PF 和颗粒透过分数 p 的积。在滤饼层和凝胶层进一步去除物质时可能会进一步改变膜的表观去除率。进一步修正可包括孔壁附近的静电排斥和分散力（Matsuura and Sourirajan，1983）。更精确的计算包括以扩散和对流为机理穿过膜孔的颗粒（Deen，1987），并包括穿过分子级圆柱膜孔的柔性大分子（Davison and Doen，1988）。通过以每个分子的水力半径取代颗粒半径的方法可扩展物理筛滤模型来描述对大分子化合物（如腐殖质）的拦截作用。对分子水力半径，式中采用经验常数来拟合给定的数据系列。对较大分子量的物质，水力半径通常与化合物分子量 $\bar{M}$ 相关。这一关系可表示为以下形式：

$$a_p = Z_1(\bar{M})^{Z_2} \tag{11.28}$$

式中 Z_1 和 Z_2 为经验常数。常数 Z_2 包括了分子几何信息。对于绝对球形分子，Z_2 取理论最小值的 1/3。当 Z_2 的最大理论值为 1 时分子为线性的。在筛滤模型中，Z_1 和 Z_2 被视为拟合常数时，Z_2 的取值可能会超过其理论值范围。

因此，有机物的截留率会随分子量的增加而增加。这一特性发现于 UF 和 NF 膜去除自然有机物中的大分子量物质的工艺中（如 Taylor 等，1988，Taylor，Thompson 和 Carswell，1987）。

膜作为分离屏障，其自身特性决定了初始截留率。膜系统的截留特性会随物质沉积于膜表面而逐渐改变。这一概念被应用于“动态”膜中，此膜对沉积于多孔支撑物上需周期性移除的物质形成有效障碍。该处理过程借用了填充床过滤工艺的数学模型。随着水的渗透，流向滤饼的悬浮胶体物质可因简单的筛滤作用而在饼面被去除。进入到饼层的颗粒可先被形成了微填充床的沉积颗粒去除。若颗粒经过的流线与已经沉淀的（不运动的）胶粒接触，该颗粒就会被拦截去除。饼内的去除作用可能都是如此。重力和 Brownian 运动可使颗粒偏离其流线，从而有助于颗粒与饼层的静态颗粒接触。在有关填充床过滤的文献里，已沉淀的颗粒被称作捕集剂。

11.4.1.5　溶质的传输和截留

由 Lonsdale，Meiten 和 Riley（1965；Merten，1966）提出的溶液扩散模型根据组分对膜的相对亲和力及其在膜“相”内的扩散性传输描述了溶质和溶剂过膜转移的过程。因此，特定溶质的截留率是其在膜中的分布及扩散性程度的函数。传输所需的驱动力为由浓度和压力差而产生的过膜化学势差。图 11.17 为渗透和反渗透单元的基本图示。在渗透单元中，由于渗透压的存在，水由低 TDS 浓度处透过膜至高 TDS 浓度处，而离子则因扩散作用作反向运动。要实现反渗透需对高 TDS 浓度水施加大于渗透压的压力。由于对流而产生的水的传输与压力相关，而溶质的传输与压力无关。所以通过 RO 膜的渗透水的浓度随压力增加而减小。

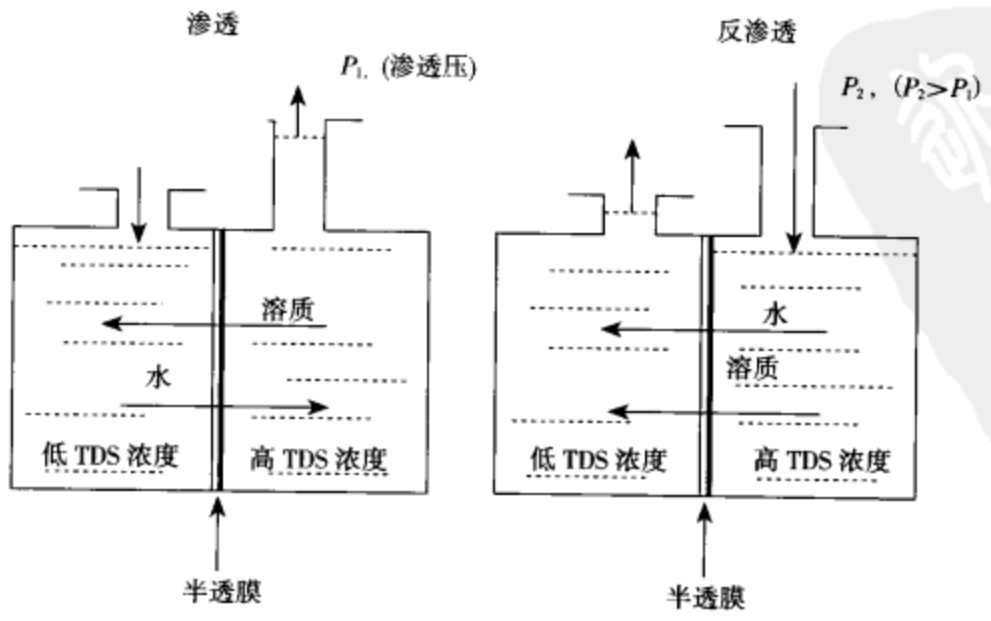


图 11.17　反渗透传质示意图

Jun　Bing

所以，重点集中于过膜的水的传输以及水中可能存在的降低渗透通量的物质的作用。对于过膜溶质的表达式可由式（11.1）和式（11.2）中的通用原理推导出。由溶质与水通量之比 J_s/J 可推得滤出液浓度 c_p 以及截留率（由式（11.23）算得）。溶质截留模型通常在所采用的机理或机理细节上不同。然而，在溶质进入膜（母体）处，通常假设溶质分离是由于透过膜的相对传输速率而不是对大分子胶体和颗粒的拦截所假设的筛分作用。此区别的重要意义在于对溶质的拦截依靠原液（或截留）浓度，而由筛分作用产生的截留则与原液浓度无关。水的通量计算如下：

$$J_w = -\frac{D_w c_{w,men}}{RT}\frac{d\mu_w}{dz} \approx -\frac{D_w c_{w,men}}{RT}\frac{\Delta\mu_w}{\delta_m} \tag{11.29}$$

我们应注意到，式（11.29）的形式所给出的滤出液通量与驱动力（化学势）、浓度和迁移力（如扩散系数公式所示）成比例关系。以 Lewis 等式替代渗透压，可推出以下水的通量公式：

$$J_w = -K_w\frac{(\Delta p - \Delta\prod_w)}{\delta_m} \tag{11.30}$$

式中 K_w 为特性水力渗透率，它是膜中水的扩散系数 D_w、浓度 $C_{w,mem}$ 以及水的摩尔体积 V_w 的函数，即 $K_w = (D_w C_{w,mem} V_w/RT)$。与式（11.4）相比，此结论与从不可逆热动力学所得的结论相似。事实上，从二者表征系数之间的关联考虑，这两个模型是等价的。

如果水与溶质的传输不匹配时（$\sigma = \gamma$），则溶质的通量可表示为：

$$J_s = -D_s k_s\frac{(c_{mem} - c_p)}{l} \tag{11.31}$$

式中 k_s 为分配系数，表示溶剂对膜的相对亲和力。与滤出液通量的结果相似，此公式所表述的溶质通量为驱动力（过膜浓度差）、迁移力（扩散性）和浓度的函数。溶质通量与过膜压力降 Δp 无关。所以 Δp 的增加只使 J_w 和局部截留率增加：

$$R_{local}(x) = 1 - \frac{J_s(x)/J_w(x)}{c_{men}(x)} \tag{11.32}$$

此模型被扩展后（Sherwood，Brian and Fisher，1967）可包括通过模孔的对流传输和扩散。修改后的模型对膜的局部截留率的表达式如下：

$$R_{local} = \left[1 + \left(\frac{D_s K_d}{K_w}\right)\left(\frac{1}{\Delta p - \Delta\prod}\right) + \left(\frac{K_{pf}}{K_w}\right)\left(\frac{\Delta p}{\Delta p - \Delta\prod}\right)\right]^{-1} \tag{11.33}$$

式中 k_{pf} 为附加拟合常数，表示穿透膜的孔隙流。式（11.33）表明，局部（总）截留率随压力增加而增大，但仅增至一渐进极限值。实际上，从以下经验公式可见，较高的运行压力可增加总截留率：

$$R = \frac{z_1\Delta p}{(z_2\Delta p + 1)} \tag{11.34}$$

式中 z_1 和 z_2 为根据经验所定的常数。

此通用溶质扩散模型的一个变型，优先吸附—毛细管模型，有一种膜内传质的机理解释，即基于聚合物表面通过界面作用对水层的差分影响。这一水层的存在是由于：（1）膜原料的低介电常数所致的离子间排斥；（2）当溶质从主流流向水—膜界面时，要有多余的能量来剥离水化层中的离子；（3）膜表面的亲水性，可将水分子整齐排列于膜表面附近。在此层内溶质的过膜传输会受阻，这是由于使溶质通过逐渐增多的有序液体所需的自由能增加了。Sourirajan（Sourirajan，1970）假设溶质透过膜是靠扩散、对流作用或二者兼有。具有较小水合半径的离子可扩散通过吸附水分子的膜或者靠对流作用穿过膜孔。膜表面所带电荷对离子型溶质的去除起重要作用，这些作用在由电势驱动的膜分离过程中更加重要，且在压力驱动工艺中也起一定作用。膜上带电荷的官能团吸引相反电荷的离子（反离子）。这一效果与膜中电荷相同的离子（同离子）的缺乏相结合产生了所谓的 Donnan 电势。尽管同电荷离子不能大量进入膜，但水可在压力下透过膜。为了保持溶液的电中性，同离子在膜浓缩液中的汇集也致使反电荷离子的聚集。根据此作用机理，膜的截留率将随膜所带电荷以及同离子的价电增高而增加（Dresner，

Jun Bing

1972）。同样，对于那些具有离子选择性的半透膜，由于混合溶质的存在，为了维持浓缩液和滤出液的电中性会导致膜的截留特性明显改变。例如，当膜拦截钙离子时，一价阴离子如硝酸根或氯离子亦会被很好地截留。在浓缩液中同型离子的浓度改变可影响 NF 膜对阴离子的拦截效果。例如，相对单—溶质的溶液来说，硫酸根浓度的增加可增加硫酸根的截留率，却降低了硝酸根和氯离子的截留率（Rautenbach and Groeschl，1990）。

11.4.2　电渗析中的传质

在电渗析中，分离所需驱动力为电势差。电渗析系统在离子交换膜上施加一电位差，阳离子和阴离子作不同方向的迁移，透过膜从而从原水中去除。阳离子和阴离子选择性膜可去除离子，并应用于咸水脱盐。

若过膜无压力差，则离子透过离子选择性膜所需的驱动力如下式：

$$F_{\mathrm{tot},i}=\frac{RT}{\delta_{\mathrm{m}}}\frac{\Delta c_i}{c_i}+\frac{z_iF}{\delta_{\mathrm{m}}}\Delta\varphi \tag{11.35}$$

假设离子通量与驱动力、离子浓度和流动性成比例，则可推出阳离子穿过阳离子交换膜的表达式如下：

$$J_+=-U_+c_+\left(\frac{RT}{\delta_{\mathrm{m}}}\frac{\Delta C_+}{c_+}+\frac{z_iF}{\delta_{\mathrm{m}}}\Delta\varphi\right) \tag{11.36}$$

阳离子通量 FJ_+ 与电流 I 之比可定义为阳离子转移数

$$t_+=\frac{FJ_+}{I} \tag{11.37}$$

在电势驱动力下，阳离子透过阳离子交换膜的通量可改写为：

$$J_+=\frac{t_+I}{zF} \tag{11.38}$$

所以，电流增大可导致阳离子转移增加（阴离子亦同）。产生一给定的电流所需的电势 E 可由欧姆定律计算：

$$E=IR \tag{11.39}$$

式中　R 为所有膜堆栈的电阻。膜堆栈的电阻可视为 n 个单元对的总和，每个单元的电阻为 R_{cell}，如下式：

$$R=R_{\mathrm{cell}}n \tag{11.40}$$

每个单元的电阻又可表示为由阴离子交换膜 R_{an}、阳离子交换膜 R_{cat}、浓缩液流 R_{con} 和渗析液流 R_{dial} 所产生的电阻之和：

$$R_{\mathrm{cell}}=R_{\mathrm{an}}+R_{\mathrm{cat}}+R_{\mathrm{con}}+R_{\mathrm{dial}} \tag{11.41}$$

不过离子通量随电流而增加会受到迁移离子所需的理论最大电流的限制，此最大值为膜表面的离子浓度及主流中浓缩液和渗析液的浓度的函数。阳离子过膜的差动传输致使膜两边附近形成边界层或浓缩—极化层。在膜的阳离子减少的一侧（渗析液），浓度低于主体料液浓度。在膜的浓缩液一侧，当边界层的阳离子浓度高于主流的浓度时，在施加了势差和存在浓度差的情况下，通过边界层的阳离子通量可由流量转移数 $t_{+,\mathrm{bl}}$ 的函数来计算。在平衡状态，过膜的阳离子通量必定等于通过边界层的阳离子通量：

$$J_+=\frac{t_+I}{zF}=\frac{t_{+,\mathrm{bl}}I}{zF}-D\frac{dc_+}{dy} \tag{11.42}$$

在边界条件 $y=\delta_{\mathrm{cp}}$，$c_+=c_{\mathrm{bulk}}$ 和 $y=0$，$c_+=c_{+,\mathrm{mem}}$ 时，对式（11.42）积分可得以下表达式：

$$c_{+,\mathrm{men}}=c_{+,\mathrm{bulk}}\pm\frac{(t_+-t_{+,\mathrm{bl}})I\delta_{\mathrm{cp}}}{DzF} \tag{11.43}$$

Jun　Bing

在上述公式中，当计算膜的浓缩液侧的浓度时取“+”号；在渗析液侧，计算膜附近边界层中的阳离子的浓度时取“-”号。过阴离子交换膜的传输过程结果与此类似。膜附近的离子减少可导致通过渗析室的电阻增加，这将会增加能耗并降低效率。整理式（11.43）可得用于计算膜的渗析液侧的浓缩—极化层中的电流密度公式：

$$I=\frac{DzF\left(c_{+,\text{bulk}}-c_{+,\text{mem}}\right)}{\left(t_{+}-t_{+,\text{bl}}\right)\delta_{\text{cp}}} \tag{11.44}$$

当电流密度大到使膜的渗析液侧的阳离子浓度（阴离子浓度一同）为零时达到极限状态，即最大电流。这一极限电流用下式计算：

$$I_{\text{lim}}=\frac{DzFc_{+,\text{bulk}}}{\left(t_{+}-t_{+,\text{bl}}\right)\delta_{\text{cp}}} \tag{11.45}$$

与以压力驱动工艺中浓缩—极化作用的情况类似，极化层的厚度为过膜水流的函数。所以，调节横向流可有限地实现性能优化。

11.4.3　温度对通量的影响

通过压力驱动膜的水通量受温度影响，以下各部分将列出三种技术以弥补温度对通量的影响。

11.4.3.1　理论标准化通量公式

Hagon－Poisewille 公式（式（11.46））计算的过膜孔流量为黏度、孔径、孔隙率、施加的压力以及膜厚度的函数（cheryan，1988）。该式表明水通量与溶剂黏度成正比。水的黏度随温度升高而下降，从而使通量增加。

$$F_{\text{w}}=\frac{\Delta p}{R_{\text{w}}}=\frac{\varepsilon r^{2}\Delta p}{8\delta\mu}=\frac{1}{\mu}\frac{\varepsilon r^{2}\Delta p}{8\delta} \tag{11.46}$$

式中　ε——孔隙率；

r——孔径；

μ——溶剂黏度；

δ——膜厚度。

假设孔隙率、孔径、黏度和厚度为常数，式（11.46）可用于计算温度校正因子。25℃是世界统一的标准化温度，式（11.47）中的 θ 由图或线形回归来确定，以推导标准化通量公式：

$$TCF=\frac{F_{r℃}}{F_{25℃}}=\theta^{(T-25)} \tag{11.47}$$

式中　TCF——温度校正因子；

T——温度（℃）。

应用 Hagen－Poiseuille 公式，式（11.47）可改写为：

$$\log\frac{F_{r℃}}{F_{25℃}}=\log\frac{\mu_{25℃}}{\mu_{r℃}}=(T-25)\log\theta \tag{11.48}$$

该公式可由回归法或绘制对数坐标图求得。这一理论推导结果见式（11.49）。膜供应商均为他们的产品给出了温度校正公式以解决水和膜的温度变化问题。式（11.49）仅适用于黏度随温度变化的情形。

$$TCF=\frac{F_{r℃}}{F_{25℃}}=1.026^{(T-25)} \tag{11.49}$$

11.4.3.2　基于运行数据的温度校正因子

现有的理论均假设温度对膜无影响。另一个推出 TCF 的方法是利用运行数据来开发传质系数和温度的统计学关系。这一技术可说明温度对水和膜的作用，其前提是假设膜未受污染。

可采用与式（11.47）相同的公式，即

$$TCF=\frac{F_{r℃}}{F_{25℃}}=\theta^{(T-25)} \tag{11.47}$$

Jun　Bing

通量与传质系数成比例。对上式两侧同取对数得：

$$\log \frac{F_{T℃}}{F_{25℃}} = \log \frac{MTC_{T℃}}{MTC_{25℃}} = (T-25)\log\theta \tag{11.50}$$

将运行数据的 $\log\mu_{25℃}/\mu_{T℃}$ 与 $(T-25)$ 绘图，通过线性拟合所得的直线斜率即为 $\log\theta$。厂家都会对他们生产的膜提供 *TCF* 值。例如，Memtec 的 MF 膜的 *TCF* 值为 1.04，这是根据在 Wisconsin 的 Manitowoc 的运行数据所得的（Kothari，et al.，1997）。

11.4.3.3　杜邦公式

DuPont B-10 膜的 *TCF* 值通常用于标准化通量，见式（11.51）（PEM，1982）。*TCF* 值 1.03 基本等于 θ 的理论值 1.026。

$$TCF = \frac{F_{T℃}}{F_{25℃}} = 1.03^{(T-25)} \tag{11.51}$$

11.5　工艺设计规范

这一节将介绍设计前所需的考虑及相关材料。传统的 RO/NF 处理系统包括预处理、膜滤和后处理，如图 11.18 所示。表 11.8 所列为膜工艺的常用术语。

图 11.18　常规 RO/NF 膜工艺

膜工艺的常用术语　　表 11.8

术　语	膜工艺含义
传统 RO/NF 工艺	处理系统包括酸化或为控制水垢添加防垢剂（预处理），RO/NF 膜过滤和曝气、氯化以及作为后处理的防腐
进料	进入膜处理系列的料液流
浓缩液，拦截，保持，残余流	比进料液含 TDS 浓度高的膜输出流
咸水	总可溶性固体含量高于 36000mg/L 的浓缩流
渗透液或成品	比进料液 TDS 浓度更低的膜输出流
膜元件	含一组规定名义表面积的 SW 和 HFF 膜的单个膜单元
压力容器	串联了几个膜元件的单管
级或组	平行的压力容器
阵列或行列	系列中多个相互连接的阶段
高回收率阵列	由一个阵列流出的浓缩液作为下一个阵列的进料液以提高回收率的阵列形式
系统排布	水厂产水的几种工艺排布

Jun　Bing

续表

术　语	膜工艺含义
截留率	相对于进料液，浓缩液中溶质浓度减小的百分率
溶质	在原水、进料液、渗透液和浓缩液中的可溶性固体物质
溶剂	容纳可溶性固体的液体，通常是水
通量	穿透膜表面的质量（$mL^{-2}t^{-1}$）或体积（Lt^{-1}）比
结垢	由于进料液中的溶质浓缩而使固体沉淀于膜元件上
污垢	在膜元件中来自于进料液的固体沉积物
传质系数（MTC）	由于驱动力而穿透膜的单位质量或体积

如图 11.18 所示，整个工艺可被合理地分为高级预处理、传统预处理、膜过滤以及后处理几个子工艺。作为膜工艺进料的原水必须经过传统或高级预处理。传统预处理包括加酸和阻垢剂以阻止在膜滤时盐发生沉淀。当原水中含有过量的污染物质，则在传统预处理时还需进行高级预处理。膜滤时预处理水通过具有 0.001 ~0.0001μm 表观孔径的 RO/NF 膜表面的路径。后处理包括许多饮用水处理中常用的单元操作，如曝气、消毒和防腐。

在典型的膜工艺中，一股水流进入膜元件后分两股流出。流入的水流为进料流。流出膜的水流被称为浓缩或渗透流。有时会将浓缩流回流至进料流以增加错流速度和回收率。

11.5.1　污染指数

膜污染是膜系统设计和运行时的一个重要参考因素。清洗频率、预处理、运行条件、成本以及性能均可影响膜污染情况。对于 RO 或 NF 系统，污染指标可衡量污染程度和判定是否需要预处理过程。沉渣密度指标（SDI）和修正污染指标（MFI）是最常用的污染指标，是采用如水质量化指标和膜污染潜能的基本阻力模型来定义的。

目前，污染指标均由简单的膜试验确定。对生产饮用水的膜工艺来说，这些值类似于传质系数。为了确定任一指标，均需使水在 30psi（30lb/in²）的压力下通过内径 47mm、孔径 0.45μm 的 Millipore 滤膜。根据水质特点，进行此种试验完成数据采集所需的时间从 15min ~2h 不等。尽管每个指标所采集的数据相似，但它们之间的区别还是很显著的。因为过滤装置的不同可影响测试结果，最好采用 Millipore 的过滤装置以获得准确的 SDIs 和 MFIs。

11.5.1.1　沉渣密度指数

SDI 是最广泛使用的污染指标，采用公式（11.52）计算。Millipore 试验装置确定三个时间段来计算 SDI，头两个时间段是采集最初和最终的 500mL 试样来计算。第三个时间段（5，10，15min）是采集最初和最终的试样之间的时间间隔。一般采用 15min 的时间间隔，除非水的污染潜能极大致使时间未过完过滤器便被堵塞。若最终的 500mL 试样可被采集，则最初与最终采样之间的时间间隔可减少。

$$SDI = \frac{100[1 - (t_i/t_f)]}{t} \tag{11.52}$$

式中　t_i——取最初 500mL 试样的时间；

t_f——取最终 500mL 试样的时间；

t——试验的总运行时间。

SDI 值是由试验的最初及最终取样所确定的静态阻力来测试。SDI 不能衡量测试中阻力的变化速率，它是污染指标中敏感性最小的。SDI 是非动态的，不能在错流模式中测定，不能表现同型膜元件的材质或孔径，仅能衡量静态阻力，不能反映连续运行的膜过程。

11.5.1.2　修正污染指数

MFI 可采用与 SDI 相同的装置和步骤来确定，不同的仅是在 15min 过滤时间内，每 30s 就需记录取

Jun　Bing

样体积（Schippers and Verdoww，1980）。MFI 的推导与 Darcy 定律一致，因为膜面滤饼层的厚度与过滤体积成比例。总阻力为过滤器阻力和饼阻力之和。MFI 可由式（11.53）~式（11.55）推出，亦可由逆向流量与累积容积相关曲线的斜率得出：

$$\frac{dV}{dt}=\frac{\Delta p}{\mu}\frac{A}{(R_f+R_k)} \tag{11.53}$$

$$t=\frac{\mu V R_f}{\Delta p A}+\frac{\mu V^2 I}{2\Delta p A^2} \tag{11.54}$$

$$\frac{1}{Q}=a+\mathrm{MFI}\times V \tag{11.55}$$

式中　R_f——过滤的阻力（L^{-1}）；

R_k——饼的阻力（L^{-1}）；

I——污染潜能的衡量值（L^2/t）；

Q——平均流量（v/t^{-1}）；

a，b——常数；

μ——绝对黏度（$ML^{-1}t^{-1}$）。

基于 Schippers 和 Verdouw 的研究，为了增加灵敏度，Morris（1990）通过计算在 30s 的增量时段内流量与体积的比值来确定瞬时 MFI，结果如图 11.19 所示。由图可见，饼的形成、累积、压实和破坏可分为三个明显区域。与堵塞和滤饼相对应的过滤工况点可以表现生产性运行情况，而压实区所对应的点为生产周期终点。

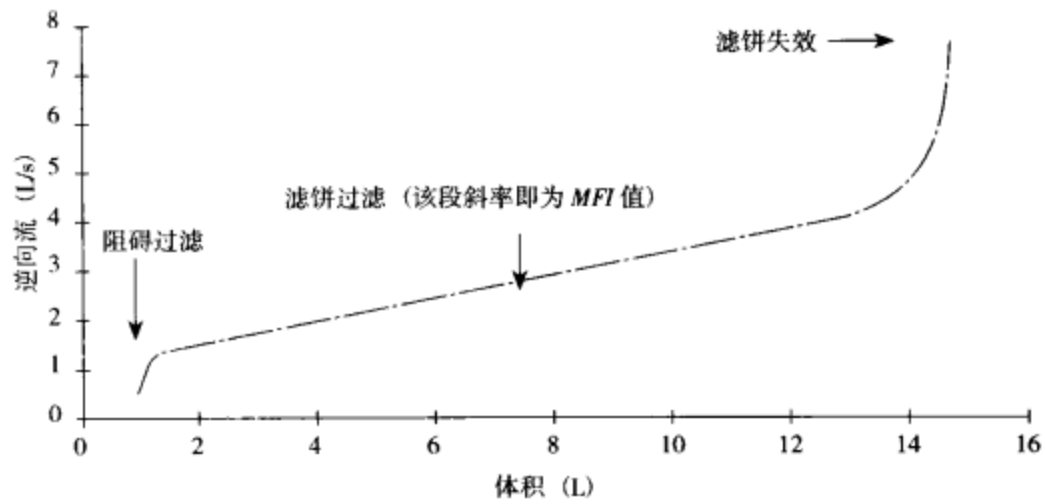


图 11.19　典型 MFI 曲线

11.5.1.3　指数指南

表 11.9 中列出了可进行膜处理工艺的污染指数预测值。这些指标可应用于传统预处理单元操作前的原水或经高级预处理过的水。这些数值仅为参考值，不能取代中试研究。对于大多数装置，未经中试无法决定是否需要预处理，除非已从实际的水厂中获得了相似水样的运行数据。当待处理的原水的 TOC 和 SDI 值小于 1 时，采用反渗透工艺的水厂的设计可不进行中试。

RO/NF 的污染指数近似值　　**表 11.9**

污染指数	范围（s/L^2）	应用
MFI	0~2	反渗透
	0~10	纳滤
SDI	0~2	反渗透
	0~3	纳滤

来源：Morris，1990；Sung，1994。

Jun　Bing

11.5.2　预处理

如前所述，膜操作需要对原水进行预处理。预处理的具体工艺选择与原水的性质有关。其要求也与当地的情形及具体的应用有关。

预处理对于控制膜污染是第一步，且很复杂。形式最简单的预处理包括不加化学剂的微滤。然而，当处理地表水时，预处理的步骤将更多，它包括调节 pH 值、氯化、添加混凝剂（如铝盐、聚合电解质）、沉淀、净化、脱氯（如加亚硫酸氢钠）、活性炭吸附、添加络合剂（如 EDTA、SHMP）和最终的精制。在准备处理时还应考虑以下几个重要因素：

- 膜的构成原料（非对称纤维素或非纤维素膜，薄膜醚或氨基合成物膜）
- 组件构形（螺旋、中空细纤维、管状的）
- 原水水质
- 回收率
- 出水水质

图 11.20 列出了一些已知的影响膜性能的标志物质。原水中这种成分的存在和/或浓度都必须予以控制（Jaylor and Jacobs，1996）。

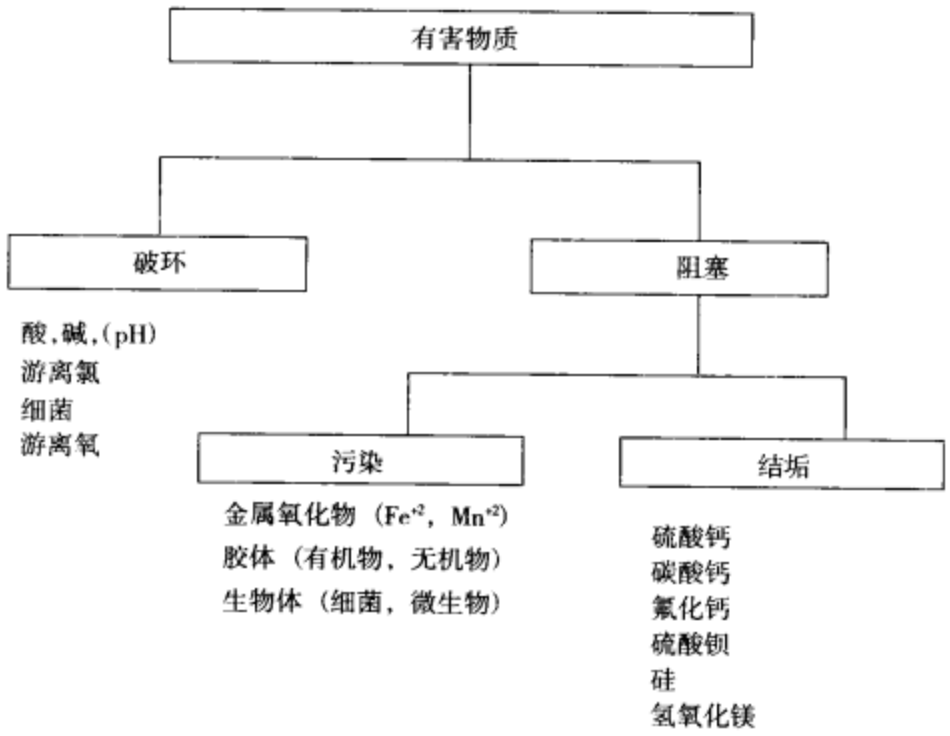


图 11.20　对膜有潜在危害的物质

（来源：R. Rautenbach 和 R. Albrech. Membrane Processes. 版权：John Wiley & Sons，1989。重印经 John Wiley & Sons 公司允许）

由膜生产厂家规定的浊度水平通常由混凝、沉淀和砂过滤等传统的净化工艺来保证。在富含悬浮养分的海水以及处理高 TOC 值的地表水时，超滤是一个有效的预处理选择，它可降低固体悬浮物的浓度以达到其他膜工艺进水可接受的标准。RO 与 NF 预处理过程（Stoohwald and Jacobs，1992；Metcalf et al.，1992；Taylor et al.，1989）应包括添加防垢剂和/或酸以及筒式微滤。这些预处理工艺可控制结垢并保护膜元件。对于传统的反渗透或纳滤系统这些预防措施是必须的。

11.5.2.1　高级预处理

高级预处理操作在防垢和筒式微滤之前。这些单元操作可包括混凝、氧化及随后的清洁砂滤、补充地下水、连续微滤和 GAC 过滤。从定义上来说，任何传统预处理的上游单元操作也属高级预处理。在某些预处理单元操作中，如明矾混凝，原水被盐饱和，如明矾氢氧化物。这些盐类的溶解度必须适合原水以避免在膜上沉积。另几种形式的预处理可成为 RO 和 NF 系统的一部分。

Jun　Bing

膜污染是一个尚未充分了解的现象，许多不同的预处理过程均可用于控制不同形式的污染机理。例如，为了控制生物污染的问题，可使用对膜无害的杀菌剂。为了处理可生物降解的污垢，生物活性炭可作为一种合适的选择。微滤和超滤也可去除一些污垢。许多工艺都可与膜工艺相结合而适合特定的用途。

最严重的污染问题通常包括采用 NF 或 RO 处理高有机物含量的地表水以控制 TOC 或 DBP。为此，对膜的清理频率必须小于 1 个月，而对于常规 RO 或 NF 工艺无特定的期限。然而采用膜控制有机质并非典型工艺，新的方法将在以后被开发出来。有一种控制污染的方法是高度自动化的膜清洁过程。目前，传统 RO 水厂处理无污染的地下水时，平均清洗频率为 6 个月或更多。因此，清理操作是非自动的，并且要中断正常生产。开发无损的膜清洁剂以及实现清理过程的自动化，将为膜污染控制提供更具潜力的解决方案。

11.5.2.2　控制结垢

在 RO/NF 膜过滤中防垢是必须的。在所需的回收率下对膜单元结垢和沉淀的控制包括识别限制性盐以及确定是否采取防止沉淀作用的加酸和/或阻垢剂处理。

例题 11.1　限制性盐

所需防垢剂或酸的量由限制性盐来确定。扩散机理的膜工艺在膜的进料端自然地浓缩盐类。如果过多的水通过膜，浓缩过程会持续进行直至盐沉积并形成水垢。水垢的形成会降低膜的生产力，并限制回收率至限制性盐沉积前允许的回收率。限制性盐可由潜在限制性盐的浓度积以及原水水质来确定，如式（11.56）所示。在此计算中必须考虑离子浓度。料液在膜过程中的浓缩会增加离子浓度、允许的溶解度和回收率。碳酸钙类水垢通常可通过添加硫酸得到控制，然而硫酸盐通常属限制性盐。市面所售的防垢剂可通过络合金属离子和阻止沉淀来防止结垢。特定防垢剂的公式不具有普遍性，但是磷酸盐、硅酸盐和其他常用于防腐的物质也有助于防止结垢。防垢剂无毒性，但加入后会显著增加原水及浓缩液中微生物生长所需的养分。商用防垢剂无平衡常数可用，这使得直接计算无法进行。但是一些生产商提供了计算机程序，可根据给定的回收率、水质和膜参数估算所需防垢剂的量。溶度积和离子浓度近似值的通用公式见式（11.57）和式（11.58）所示。

$$A_nB_m \rightleftharpoons nA^{+J} + mB^{-K}$$

$$K_{sp} = (A^{+J})^n \ (B^{-k})^m \tag{11.56}$$

$$K_{sp} = \left(a\frac{A^{+J}}{x}\right)^n \left(b\frac{B^{-K}}{x}\right)^m$$

式中　x——剩余比例；

$1-x$——回收比例；

K_{sp}——溶度积；

a——剩余阳离子比例；

b——剩余阴离子比例。

$$u = 0.5\sum C_i Z_i^2 \approx (2.5\times10^{-5})\ (TDS) \tag{11.57}$$

式中　u——离子浓度；

C——mol/L；

Z——离子电荷数。

TDS = mg/L

$$\log\gamma \approx -0.5Z^2\frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \tag{11.58}$$

式中　γ——活度系数。

表 11.10 所示为限制性盐的计算案例。运行条件、膜种类、分子量和电荷不同，离子的拦截率亦不

同。对于非完全拦截，溶度积由 a、b 系数修正，如式（11.56）所示。本例中，假设二价离子的截留率为90%。由厂家提供的资料或中试研究可获得更准确的截留比。25℃时原水水质由限制性盐的溶度积给定。通过确定何种盐的回收率最小（$1-x$ 值最小）来鉴别限制性盐。此处必须考虑所有可能的盐的溶解度。第一个计算显示 $CaCO_3$ 和 $BaSO_4$ 均过饱和。（此结论建议 r 采用负分数，正 r 值则表示可回收的原水的比例。）尽管当考虑离子浓度时，似乎不可能回收，但回收率仍可以升至60%。$CaCO_3$ 的沉淀可通过加酸予以控制。

限制性盐计算案例　　**表 11.10**

例中的进水水质				需考虑的盐类	
参数	浓度	参数	浓度	盐类	pK_{sp}@25℃
pH	8.0	Cl^-	730mg/L	$CaCO_3$	8.3
Na^+	695mg/L	NO^{3-}	0mg/L	$Ca_3(PO)_4$	6.8
K^+	8mg/L	F^-	1.1mg/L	CaF_2	10.3
Ca^{+2}	8mg/L	SO_4^{-2}	79mg/L	$CaSO_4$	4.7
Mg^{+2}	2mg/L	$O-PO_4$	0.7mg/L	$BaSO_4$	11.7
Fe^{+2}	0.5mg/L	HCO_3	631mg/L	$SrSO_4$	6.2
Mn^{+2}	0.02mg/L	SiO_2	24mg/L	SiO_2	2.7
Cu^{+2}	0	TDS	2200		
Ba^{+2}	0.04mg/L				

对于 $CaCO_3 \longrightarrow Ca^2 + CO_3^{2-}$　$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 10^{-8.3}$

$Ca^{2+} = 8mg/L = 0.0002mol/L$

$$CO_3^{2-} = HCO_3^- \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = HCO_3 - \frac{K_2}{H^+} = 0.00005mol/L = 3mg/L$$

那么 $\left(\frac{0.0002}{X}\right)\left(\frac{0.00005}{X}\right) = 10^{-8.3}$　　$X = 1.41L$

$R = 1 - X = -0.41L$

对于 $BaSO_4 \longrightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$　　$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{-9.7}$

如果 $Ba^{2+} = 0.04mg/L = 3 \times 10^{-7}mol/L$，$SO_4^{2-} = 79mg/L = 0.0008mol/L$

那么 $\left(\frac{3 \times 10^{-7}}{X}\right)\left(\frac{0.0008}{X}\right) = 10^{-9.7}$　　$X = 1.09L$

$R = 1 - X = -0.09L$

对 $BaSO_4$ 离子浓度的影响如下所示，为简化起见，本例作了近似计算。由于 *TDS* 的增加使离子浓度增加并导致回收率增加，从而又使平衡时限制性盐的溶解度也增加。如例中所示，通过调整溶度积迭代使回收率的计算收敛。当离子浓度采用下述迭代计算时，回收率可从0增加到72%。

假设 *TDS* 的截留率为80%、回收率为60%，近似计算如下：

$TDS = (0.8/0.4) \times 2200 = 4400mg/L$

$u = (2.5 \times 10^{-5})TDS = 0.11$

$$\log\gamma = -0.5(2)^2 \frac{\sqrt{0.11}}{1 + \sqrt{0.11}} = -0.50$$

$pK_c = pK_{sp} - (m)p\gamma - (n)p\gamma = 9.7 - (1)0.50 - (1)0.50 = 8.7$

重新计算 X：

Jun　Bing

$$K_c = \left(a\frac{[A^{+m}]}{X}\right)n\left(b\frac{[B^{-n}]}{X}\right)m = \left[(0.9)\ \frac{3\times10^{-7}}{X}\right]\left[(0.9)\ \frac{0.0008}{X}\right] = 10^{-8.7}$$

$X = 0.31\text{L}$　　$R = 1 - X = 0.69\text{L}$ 或 69%

重新开始进行迭代计算，X 取 0.31 而不用 0.40 以确定浓缩液中 *TDS* 的新浓度。经过两次迭代重算 *TDS* 和 K_c 后，回收率收敛于 72%。

例题 11.2　加酸

通常加酸可使 $CaCO_3$ 的回收率达到限制性盐的回收率，如本例所示。碳酸盐系统的平衡常数、碱度、pH、钙和回收率均为计算中所需的参数。此例中，为避免 $CaCO_3$ 结垢，pH 取 7.18。通过加 162mg/L的 H_2SO_4 可达到此 pH 值。当计算限制性盐的回收率时，由加酸而导致的剩余硫酸根需加以考虑。

基于离子浓度，加酸以控制 $CaCO_3$。

例：

已知：$Ca^{2+} = 8\text{mg/L}$，$HCO_3^- = 631\text{mg/L}$，pH = 8.0，$R = 75\%$，$\mu = 0.12$

求：防止 $CaCO_3$ 结垢所需 H_2SO_4 的量。

解：确定膜进水端所需的 pH 值。

对于$CaCO_3 \longrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$　　$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 10^{-8.3}$

$$\log\gamma = -0.5\ (1)^2\frac{\sqrt{0.12}}{1+\sqrt{0.12}} = 0.13 \qquad p\gamma_{(+/-)1} = 0.13 p\gamma_{(+/-)2} = 0.51$$

$$pK_c = pK_{sp} - (m+n)p\gamma = 8.3 - (1)0.51 - (1)0.51 = 7.31$$

$$K_c = \left(a\frac{A^{+m}}{X}\right)^n\left(b\frac{B^{-n}}{X}\right)^m = \left[(0.9)\frac{Ca^{2+}}{X}\right]\left[(0.9)\frac{CO_3^{2-}}{X}\right] = 10^{-7.31}$$

$$Ca^{2+} = (8/40000) = 0.0002\text{mol/L}$$

对于$HCO_3^- \longrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$　　$K = \dfrac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10.3}$

$$K_2 = \frac{[H^+][\gamma_2 CO_3^{2-}]}{[\gamma_1 HCO_3^-]}, pK_{c2} = pK_2 + p\gamma_1 - p\gamma_2 = 10.3 + 0.13 - 0.51 = 9.92$$

$$CO_3^{2-} = \frac{[K_{c2}][HCO_3]}{[H^+]} = \frac{[10^{-9.92}][(631/61000)]}{[H^+]} = \frac{10^{-11.9}}{[H^+]}$$

$$K_c = [(0.9/0.25)Ca^{2+}][(0.9/0.25)CO_3^{2-}]$$

$$= (0.9/0.25)^2[0.0002][10^{-11.9}/[H^+]] = 10^{-7.31}$$

$[H^+] = 10^{-7.18}$或 pH = 7.18 不会形成碳酸钙水垢。

为防止结垢而估算的 pH 可通过迭代或在解题前用 $\alpha_1 C_1$ 取代 HCO_3^- 而得到改善。虽然是近似计算，但可满足实践所需。

此例中确定了当回收率为 75% 时，不会生成 $CaCO_3$ 水垢的 pH 值。假设钙和碳酸根离子的截留率为 90%。此计算虽是近似的，但却说明了离子浓度的作用以及通过调节 pH 值可以控制 $CaCO_3$ 的形成。几乎每个处理地下水的 RO/NF 水厂均需控制 $CaCO_3$ 的溶解度。

一旦 $CaCO_3$ 开始结垢的 pH 值确定后，则可计算出所需的酸量。

$$K_1 = \frac{[H^+]\ (\gamma HCO_3^-)}{[H_2CO_3]} = 10^{-6.3} \qquad pK_{c1} = pK_1 - p\gamma$$

$$\log\gamma = -0.5\ (1)^2\frac{\sqrt{0.12}}{1+\sqrt{0.12}} = -0.13 \qquad p\gamma = 0.13$$

$$pK_{c1} = pK_1 - p\gamma = 6.3 - 0.13 = 6.17$$

Jun　　Bing

$$K_{cl}=\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2HCO_3]}=10^{-6.17}=\frac{(10^{-7.18})[(0.9/0.25)(631/61000)-X]}{(0+X)}$$

式中 X 与 HCO_3^- 反应所需的 H^+；$10^{-6.17}X=-10^{-7.18}X+10^{-8.61}X=0.0033mol/LH^+=(0.0033\times98000)/2=162mg/L\ H_2SO_4$。

此结果为最后阶段最后单元需加入的 H_2SO_4 量。所以，为确定进水中 H_2SO_4 的投加量，此浓度应减小至（0.25×162）=40.5mg/L。

厂家的程序　防垢剂亦可用来确定允许的回收率。上面所提到的生产商如 Hydranautics，Desal，Fluid Systems，Dow－Filmtec，DuPont 和 Trisep 等提供了电脑程序以辅助估算回收率。大多数防垢剂可络合金属阳离子，使其不能沉淀。聚丙烯酸（PAA），一种常见防垢剂，可干扰晶核形成和晶体生长。不过，因其平衡常数无法获得，导致预测的回收率无法验证。防垢剂被全世界广泛用于膜工艺水厂以便有效地增加回收率。许多膜工艺水厂将投加硫酸与加入防垢剂预处理组合在一起。表 11.11 所示为一防垢剂计算程序的输出结果。尽管 $BaSO_4$ 已达 608% 的饱和。

防垢剂计算举例　　**表 11.11**

Flocon 100 投加剂量

准备日期：3/7/94

进水分析		回收率 = 75%	
阳离子		阴离子	
Ca	8	HCO_3	583.5
Mg	2	SO_4	202.2
Na	695	Cl	730
K	8	F	1.1
Ba	0.04	NO_3	0
Sr	0	PO_4	0.7
Fe	0.05	CO_3	0.72
硅	24	CO_2	45.12
温度	25	压力	150

H_2SO_4（100%）已加入（ppm）	45.09		
离子浓度，进料	035		
总阳离子，如 $CaCO_3$	1554		
总阴离子，如 $CaCO_3$	1723		
TDS（进料）	2267		
TDS（咸水）	9070		
pH. 原水	8		
pH. 进料	7.2		
pH. 咸水	7.72		
注意：阴离子/阳离子平衡误差超过 5%			
需要更准确的水质分析。			
为控制 $CaCO_3$ 需 Flocon 100 的剂量（ppm）		最小值 = 2.5	推荐值 = 3.8
为控制 $BaSO_4$ 需 Flocon 100 的剂量（ppm）		最小值 = 3	推荐值 = 4.2

Jun　Bing

续表

潜在结垢的饱和程度（%）			
$CaCO_3$（LSI）	$CaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$
0.97	2	0	767
为了保证在无水垢的环境下运行，Flocon 100 的投加量应与系统中结垢的最大潜能一致，即按上述给出的最大剂量投加。			
离子积，$CaCO_3$ = 3.833975E - 08			
离子积，$CaSO_4$ = 6.721338E - 06			
离子积，$SrSO_4$ = 0			
离子积，$BaSO_4$ = 11.805316E - 06			
离子积，CaF_2 = 4.28174E - 11			

但 4.2mg/L 的剂量仍显示可控制结垢。此类程序均可预测选定盐的饱和百分比以及控制结垢所需的剂量，但它却不能准确提出需要何种特殊的膜。所有水垢都可通过添加防垢剂得到控制，反映了这是设计选择问题。同样质量的防垢剂价格比酸高，但其使用成本却小于酸。如果防垢剂先与其他金属而不是限制性盐反应，就会失效。高铁离子浓度会大大降低防垢剂的效力。与此相关的因素都需在中试研究中确定。

11.5.2.3　筒式微滤

常用于 RO/NF 预处理的筒式微滤为筛分过滤器，其孔径为 5 ~ 20μm。这些组件中的膜孔比前面章节述及的 MF 膜的孔径要大。应用于纳滤时，穿过筒式过滤器的压降通常不超过 5lb/in^2；而应用于反渗透时，压降不超过 10lb/in^2。在纳滤或反渗透上游的筒式微滤仅能防止特殊的污垢，而不能防止水垢生成。单独采用筒式微滤不能去除高浊度或悬浮固体浓度高的原水中的污垢。一般认为，筒式微滤可以去除粒径比微滤孔径略小的污垢。因此，在筒式微滤之前需确定原水污染指数的最大限值。反渗透或纳滤工艺中的筒式微滤应看作是保护膜元件免受由深井泵吸水时夹带的或未去除的砂子的周期性干扰的一种手段。

11.5.3　各种模型

本节介绍了用于确定各种组件的排布与连接的过滤模型和设计技术，其中包括线性溶液扩散模型、薄膜理论溶液扩散模型以及两者的混合模型。本节还得出了用于预测渗透水质的单级和多级排布公式，并介绍了一些简单的设计实例。

11.5.3.1　线性溶液扩散模型

在扩散型膜工艺中，许多不同的理论和模型均试图描述传质过程。然而只有少数基本原理或理论可用于开发大多数此类模型，如对流、扩散、膜理论和电性中和。这些原理和理论可用于将模型组合成线性扩散模型、指数扩散模型和联合模型。大多数的建模试验可在非常小的测试单元中进行，但因未结合生产回收率而限制了其实际使用。用于开发这些模型的基本公式从式（11.59）~式（11.63）。标准膜单元的构形如图 11.21 所示。

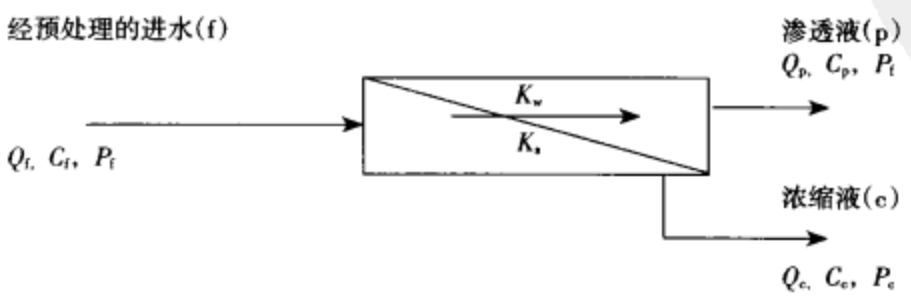


图 11.21　膜中传质的简单示意图

Jun　Bing

$$J = k_w\ (\Delta p - \Delta\prod)\ = \frac{Q_P}{A} \tag{11.59}$$

$$J_i = k_i \Delta C = \frac{Q_P C_P}{A} \tag{11.60}$$

$$r = \frac{Q_P}{Q_f} \tag{11.61}$$

$$Q_f = Q_c + Q_p \tag{11.62}$$

$$Q_f C_f = Q_c C_c + Q_p C_p \tag{11.63}$$

式中　J —— 水通量（L^3/L^2t）；

J_i—— 溶质通量（mol/L^2t）；

k_w——溶剂传质系数（L^2t/M）；

k_i——溶质传质系数（L/t）；

Δp——压力梯度（L），$(P_f + P_c)/2 - P_p$；

$\Delta\prod$——渗透压（L）$(\prod_f + \prod_c)/2 - \prod_p$；

ΔC——浓度梯度（mol/L^3），$(C_f + C_c)/2 - C_p$；

Q_f——进料流量（L^3/t）；

Q_c——浓缩液流量（L^3/t）；

Q_p——渗透液流量（L^3/t）；

C_f——进料液溶质浓度（mol/L^3）；

C_c——浓缩液溶质浓度（mol/L^3）；

C_p——渗透液溶质浓度（mol/L^3）；

r——回收率；

A——膜面积（L^2）；

Z——组合传质项。

若定义 ΔC 为进料和咸水流的平均浓度与渗透流浓度之间的差值，则由式（11.59）和式（11.63）可推出式（11.64）。此模型可视为线性均一的溶液扩散模型，可用于预测扩散型溶质流量和由压力（对流）控制的溶剂流量。Z 项综合了传质系数、压力和回收率的作用效果，可使式（11.64）简化。

$$C_p = \frac{k_i C_f}{k_w(\Delta p - \Delta\prod)(2 - 2r/2 - r) + k_i} = Z_i C_f \tag{11.64}$$

此模型为最简化模型，但它结合了 5 种独立变量对渗透液水质的影响，如图 11.22 所示。

如果压力增加而其他变量保持不变，则渗透液浓度增加。若回收率增加而其余变量保持不变，则渗透液浓度亦增加。在这里，增加压力而不增加回收率是不可能的。然而，在组件排布设计中则可增加压力而不改变回收率。降低进料浓度可判定预处理是否能降低渗透液浓度。不同的膜具有不同的传质特性。采用拦截分子量较低的膜可降低渗透液浓度，然而在预测此结论前必须考虑溶剂和溶质的 MTC。

11.5.3.2　薄膜理论模型

通过薄膜理论可对组件排布设计的线性模型进行改进，此理论假设溶质从进料通道的中心向膜表面扩散并回流至总流的过程中，浓度呈指数增长。从数学的角度可表示为式（11.65），该式引入了反扩散常数。

$$J_i = -D_s \frac{dC}{dx} + C_i J \tag{11.65}$$

式中　D_s——扩散系数；

C_i——从总流至膜界面的浓度；

x——膜厚度。

Jun　Bing

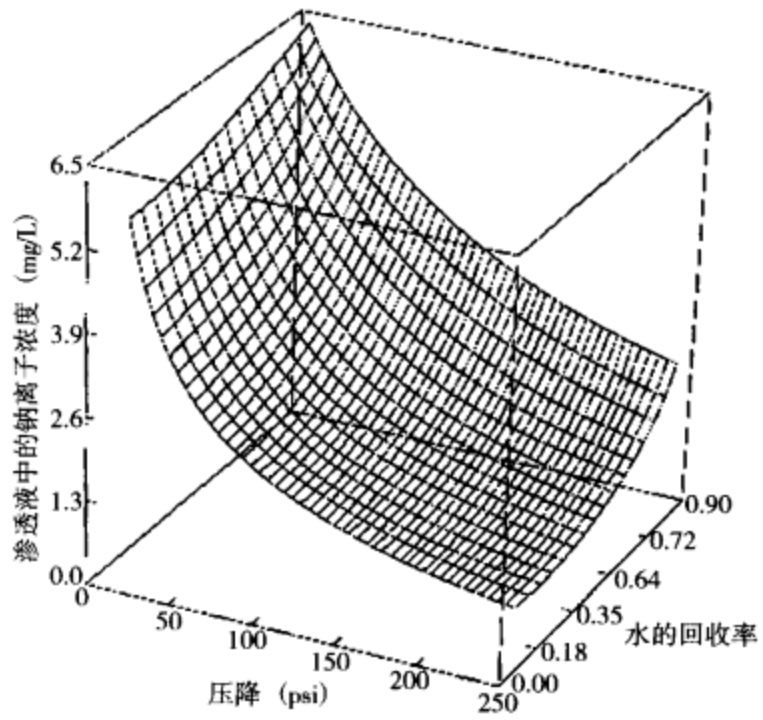


图 11.22　不同的压力和回收率下渗透液中的钠离子浓度

$$\left(\frac{C_s - C_p}{C_b - C_p}\right) = e^{(J/k_b)} \tag{11.66}$$

式中　C_p——膜渗透液中的溶质浓度；

C_b——膜总流中的溶质浓度；

C_s——膜表面的溶质浓度；

J——通过膜的水通量；

$k_b = D_s/x$——从膜表面至总流的扩散系数。

将式（11.66）与式（11.59）~式（11.63）联合可得式（11.67），该式是对采用浓缩—极化作用的均一溶液扩散模型的拓展。该模型预测膜表面的浓度比总进料流中的浓度高。此效应已有文献报道（sung，1993；Hafman et al.，1995），并且式（11.67）中的模型可解释此现象。在进料液中，从膜表面到内部的溶质扩散可用反向扩散系数 k_w 表示。它不同于传质系数，传质系数代表的是穿过膜到渗透液的溶质扩散。

$$C_p = \frac{C_f k_i e^{(J/k_b)}}{k_w\ (\Delta p - \Delta\pi)\ (2 - 2r/2 - r)\ + k_i e^{(J/k_b)}} \tag{11.67}$$

如果存在带相反电荷的离子，含离子的溶液可假设为电中性。那么溶质穿过膜时并非为带电状态而是耦合状态。当渗透液比进料液浓度更大时，在扩散型膜工艺中可观察到上述电中性现象。硫酸盐的较高浓度可增加钙的拦截率并降低氯化物的拦截率。对此现象的解释为，较强的硫酸钙离子对会保留在进水中，而较弱的氯化钙离子对则被迫穿透膜以维持体系电平衡。

11.5.3.3　耦合

对于单溶质系统透过膜传质的耦合作用可采用自由能的统计学修正值来建模，如式（11.68）所示（Rangarajan，Matauura and Sourirajan，1976；Sung，1993）。由于离子浓度不同，在主体溶液和膜表面的自由能是不同的。因此，将离子传输到膜表面所需的能量在主体和膜表面溶液中是不同的，如式（11.69）所示。可由试验确定每种离子的值。

$$\frac{1}{\Delta G} = -\frac{1}{E}r - \frac{\Delta}{E} \tag{11.68}$$

式中　ΔG——偶合离子的自由能；

E——与溶液相关的常数；

r——偶合离子半径；

Jun　Bing

Δ——统计学常数。

$$\Delta\Delta G = \Delta G_I - \Delta G_B \tag{11.69}$$

式中　$\Delta\Delta G$ = 位于界面 I 和 B 的偶合离子自由能的差值。

对于单溶质系统膜的特征传质系数应由试验确定。式（11.70）表明该系数与自由能相关。对于参考溶质（NaCl），一旦膜特征常数 $\ln(C^*)$ 被确定，则单溶质系统中任何给定溶质的 k_i 可被确定。k_i 已知后，则扩散型膜系统中任何单一溶质的传质均可预测。

$$\ln(k_i) = \ln(C^*) + \sum\left(-\frac{\Delta\Delta G}{RT}\right) \tag{11.70}$$

式中　C^*——模特征常数；

k_i——传质系数；

R——气体常数；

T——温度。

在多溶质系统中耦合可用于模拟传质。在单溶质系统中，假设所有相（主体、膜面、渗透液、膜）均为电中性。耦合模型可将均一或指数溶液扩散模型与自由能模型结合。此模型需要水和参照耦合物的传质系数。为预测通量需要所有离子的反向传输系数和 $\Delta\Delta G$ 值，还需渗透液的浓度。在此传质模型中，通过 $\Delta\Delta G$ 或进料液溶质组成确定了 k_i 项，则式（11.64）和式（11.65）可用于耦合模型。此项值为膜特征项，必须由给定的产物来确定。暂无模型可从机理上解释膜表面的效应。

$\Delta\Delta G$ 的确定基于自由能，并且受进料组分影响。对于任何反应，确定自由能是判断反应是否进行的好方法。但是此法需考虑主要化学反应的全部自由能。由于在自然水体中许多成分的溶质和自由能均未知，因此用于实际膜工艺设计的基本的自由能模型并未开发出来。

11.5.3.4　排布建模

为了简化起见，膜组件排布的设计过程将采用线性模型及膜生产商提供的计算机程序。线性模型的传质系数可由实地标准得出。当运行条件改变时，此模型容易受渗透水质的影响。对于不同的压力和回收率，渗透钠离子的变化如图 11.22 所示。反渗透和纳滤工艺在适应渗透液水质上可以有更大的灵活性。设计者可改变通量和回收率来获得所需的水质。设计者和设备操作员都应注意耦合现象和浓缩一极化作用。虽然薄膜理论模型的传质系数很难获得，但它们的确可以增加中试水厂的数据准确性。最佳的设计标准应来自于实地的中试研究。对于有机物浓度很低和不存在潜在水垢的咸水脱盐系统可不需中试研究，但许多意外的物理、化学和生物方面的因素可导致严重的运行问题。而避免此类问题的惟一途径就是进行中试。

线性排布建模　如果 Δp、C_f、r、$\Delta\prod$、k_w 和 k_i 此 6 个变量已知，在不做试验的情况下应用公式（11.64）和式（11.67）可确定此 6 个变量对 C_p 的作用。上述前 4 个变量可由用户根据原水及操作条件准确设定。但对于给定的膜和原水，k_w 和 k_i 需通过试验测定。当膜和原水与文献所报道的类似时，此值亦可采用文献中的值。在公式（11.71）中，Z_i 为 MTC 的修正值。它代表了任何单一膜元件中溶质传质、回收率和压力对渗透液浓度的影响。采用此法可简化式（11.63）。如果采用公式（11.63），则传质系数修正值可以用 Z_{cpi} 代替，并考虑了反向扩散。

$$C_{p,i} = \frac{k_{i,i}C_{f,i}}{k_{w,i}\Delta p_i(2-2r_i/2-2r_i)+k_{i,i}} = Z_i C_{f,i} \tag{11.71}$$

式中　Z_i——传质系数修正值；

Δp_i——$\Delta p - \Delta\prod$ 包括水头损失的净平均驱动压力。

式（11.71）中的下标 i 表示多级膜序列中的任意一级。膜系统为多级排布。因此，公式（11.71）可展开并用来描述整个膜系统。典型二级膜系统的构形如图 11.23 所示。第一级包含两个压力容器，每个容器又包括了 6 个膜元件。第二级由一个压力容器组成，亦包括 6 个膜元件。这两级的组合即为 2—1 排布。如果每级的 MTC、压力和回收率均已知，则此模型可用于预测系统渗透液的浓度或 6 个独立变量中的任何一个对渗透液浓度的作用。

Jun　Bing

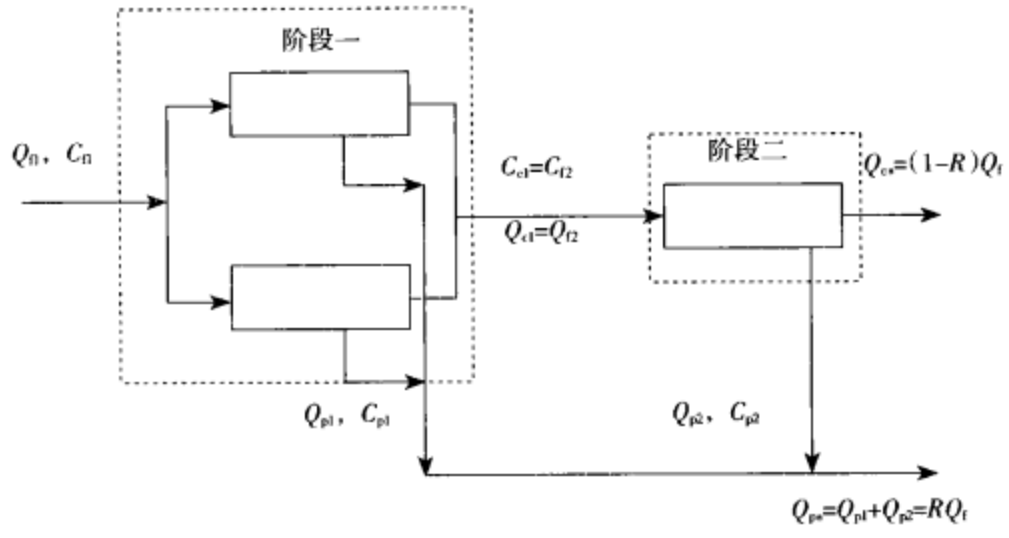


图 11.23　单一排布（两级）膜系统

如图 11.23 所示，在高回收率的饮用水处理系统中，第二级的进料流量和浓度总是等于第一级的浓缩液流量和浓度。在一多排布膜系统中，级间的流量和溶质浓度可由级间的质量平衡联系起来，如公式（11.72）~式（11.75）所示。公式（11.75）中的 x_i 项可用于确定从初始进水浓度开始的任意级的进水浓度，可看做是第 i 级的浓度因子。

$$C_{c,i}=\frac{Q_{f,i}C_{f,i}-Q_{p,i}C_{p,i}}{Q_{c,i}}=\frac{C_{f,i}-r_iC_{p,i}}{1-r_i} \tag{11.72}$$

$$C_{c,i}=C_{f,i+1}=C_{f,i}\left(\frac{1-Z_ir_i}{1-r_i}\right) \tag{11.73}$$

$$C_{c,i}=X_iC_{f,i} \tag{11.74}$$

$$X_i=\frac{1-Z_ir_i}{1-r_i}\qquad 令\ X_0\equiv 1 \tag{11.75}$$

因此，在任意扩散型膜系统中，所有级间的渗透液浓度公式均可通过各级的相互关系而得到。公式（11.75）以一种简单的、流量加权的浓度公式将所有的级关联起来，并表示了每一级从渗透液流出的总溶质质量（如公式（11.75）的分子所示）以及溶剂的总体积（如分母所示）。公式（11.75）不如将全部 Z_i 和 X_j 联合在一起的公式（11.76）复杂。公式（11.76）可用于描述膜系统性能，与用于描述单级或单元件的式（11.64）或式（11.67）一样可通用。下标 j 和 i 表示多级膜排布中的级数，如式（11.77）所示。

$$C_{p,system}=\frac{C_f\sum_{i=1}^{n}\left[A_ik_{i,i}\Delta p_i\dfrac{k_{i,i}}{k_{w,i}\Delta p_i(2-2r_i/2-r_i)+k_{i,i}}\prod_{j=0}^{i-1}\dfrac{1-k_{i,j}r_j/k_{w,j}\Delta p_j(2-2r_j/2-r_j)+k_{i,j}}{1-r_j}\right]}{\sum_{i=1}^{n}A_ik_{w,i}\Delta p_i} \tag{11.76}$$

$$C_{p,system}=\frac{C_f\sum_{i=1}^{n}\left(A_ik_{i,i}\Delta p_iZ_i\prod_{j=0}^{i-1}X_j\right)}{\sum_{i=1}^{n}A_ik_{i,i}\Delta p_i} \tag{11.77}$$

公式（11.77）中，$\prod_{j=0}^{i-1}X_j$ 项为第 i 级以前所有级的浓度因子的积。

所以，在数学上定义 1 级之前的浓度因子为 1（$X_0=1$）（Duranceau，1992）。如式（11.67）所示，用于薄膜理论模型中的指数 J/k_b 可估算为一常数乘以过膜流量与错流流量的比值，如式（11.78）所示。此表达式估算了在高回收率式水厂的应用中，对多溶质溶液效应的补偿。

$$\frac{J}{K_b}=k\left(\frac{r_e}{1-r_e}\right) \tag{11.78}$$

Jun　Bing

式中　K_b——由统计学得出的系数；

r_e——每元件的平均膜回收率。

系统渗透液公式亦可结合薄膜理论模型修正，如式（11.79）和式（11.80）所示。

$$C_p = \frac{k_i e^{(J/kb)} Cf}{k_w(\Delta p - \Delta\prod)(2-2r/2-r) + k_i e^{(J/kb)}} = Z_{i,cp} C_f \tag{11.79}$$

式中　$Z_{i,c,p}$——修正薄膜理论中的进料传质系数。

$$C_{p,system} = \frac{C_f \sum_{i=1}^{n} (A_i k_{w,i} \Delta p_i Z_{i,cp} \prod_{j=0}^{i-1} X_{j,cp})}{\sum_{i=1}^{n} A_i k_{w,i} \Delta p_i} \tag{11.80}$$

式中　$X_{i,c,p}$——修正薄膜理论的浓缩流浓度因子。

11.5.4　实际排布设计

如本章前面所述，在各系列中，膜元件有各种排布形式。表 11.8 中的术语并非通用术语。例如，膜排布可定义为第 1 级或者所有的 1、2、3 级。需注意的是，讨论膜系统时应确保使用相同的术语。

11.5.4.1　普通排布

本节给出一个简单的 4 -2 -1 排布的例子来介绍膜组配置方面的设计概念。该设计假设膜元件直径为 8in（20cm），表面积为 350ft²（32.5m²），运行条件为通量 = 15gsfd（0.7m³/m²/d）、回收率 = 0.75。一个元件将产生 5250gal/d。当每个压力容器中有 7 个元件，而一个排布中有 7 个压力容器时，则一个排布将可产生约 250000gal/d，4 个此类排布将产生 1mgd（100×10^4gal/d）的渗透液和 0.33mgd 的浓缩液。需注意的是，未列出的反渗透压会使每个接续元件的回收率持续降低。

例题 11.3

假设

1. 单个膜元件通量 = 15gal/(ft² · d)(7×10^{-6}m/s)。
2. 设计 4 -2 -1 排布。
3. 每个压力容器可含 6 ~ 8 个单元。
4. 膜元件表面积 = 350ft²（32.5m²）。
5. 回收率 = 75%。

单一膜元件产水：

$Q_p = JA$ = (15gal/(ft² · d))(350ft²/元件) = 5250gal/d/元件（19.87m³/d/元件）

排布 1 的元件数量：

(7 PV/排布)(7 元件/PV) = 49 元件/排布

每排布每天生产的加仑数：

(5250gal/d/元件)(49 元件/排布) = 257250gal/排布/d（973.69m³/排布/d）

供给 1mgd（3786m³/d）所需的排布：

(10^6 gal/d)(排布/d/257250gal) = 3.9 排布

所需元件总数：

(4 排布)(49 元件/排布) = 196 元件

1 排布的进出流量：

$Q_f = Q_p/r$ = 1mgd/0.75 = 1.33mgd（5048m³/d）

进入每排布的流量 = 1.33mgd/4 = 0.33mgd = 231gpm（0.88m³/min）

流出每排布的流量 = 1mgd/4 = 0.25mgd = 174gpm（0.66m³/min）渗透液

流出每排布的流量 = 0.33 -0.25 = 0.08mgd = 57gpm（0.22m³/min）渗透液

Jun　Bing

这一薄膜理论可用于预测渗透水水质。在接下来的例子中，MTCs 将由中试确定或由膜生产商给出，浓缩—极化因子也已给定。示例计算表明了从每一阶段及排布中流出的渗透液中的氯离子浓度（Hofman et al.，1993）。

例题 11.4

已知：一具有 6 元件/PV 的 2－1 排布，元件表面积 = 30m² (323ft²)

5bar 驱动力，$k_w = 1.46 \times 10^{-6}$m/s－bar (0.2135 gsfd/1b·in²)

$k_i = 1.87 \times 10^{-6}$m/s (0.53ft/d)

$k' = 0.75$，$r = 0.5$ 级，$r_e = 0.083$/元件

采用排布薄膜理论模型：

$$C_{p,system} = \frac{C_f \sum_{i=1}^{n} (A_i k_{w,i} \Delta p_i Z_{i,cp} \prod_{j=0}^{i-1} X_j - 1_{cp})}{\sum_{i=1}^{n} A_i k_{w,i} \Delta p_i}$$

$\sum_{i-1}^{2} A_i k_{w,i} \Delta p_i$ = 级 1(2 压力容器/级)(6 元件/压力容器)(30m²/元件)

$(1.46 \times 10^{-6}$m/s/bar)(5bar) + 级 2(1 压力容器/级)(6 元件/压力容器)

(30m²/元件)$(1.46 \times 10^{-6}$m/s/bar)(5bar) $= 2.628 \times 10^{-3}$m³/s $+ 1.324 \times 10^{-3}$m³/s

$= 3.942 \times 10^{-3}$m³/s(89.999gal/d)

$$Z_{i,cp} = \frac{k_{s,i} e^{k(r_e/1-r_e)}}{k_{w,i} \Delta p_i (2-2r_i/2-r_i) + e^{k(r_e/1-r_e)k_{w,i}}} = Z_1 = Z_2$$

$$= \frac{(1.87 \times 10^{-6}\text{m/s}) e^{0.75(0.083/1-0.083)}}{\left\{(1.46 \times 10^{-6}\text{m/sbar})(5\text{bar})\left[\frac{2-2(0.5)}{2-0.5}\right] + (1.87 \times 10^{-6}\text{m/s}) e^{0.75(0.083/1-0.083)}\right\}}$$

$$= 0.29 \prod_{j=0}^{1} X_j = (1)\left(\frac{1-Z_1 R_1}{1-R_1}\right) = (1)\left[\frac{1-(0.29)(0.50)}{1-0.5}\right] = 1.71$$

$$C_{p,system} = \frac{100\text{mg/L}(2.628 \times 10^{-3}\text{m}^3\text{/s})(0.29) + 100\text{mg/L}(1.314 \times 10^{-3}\text{m}^3\text{/s})(0.29)(1.71)}{(5.4 \times 10^{-3}\text{m}^3\text{/s})}$$

$= 100\text{mg/L}(0.67)(0.29) + 171\text{mg/L}(0.33)(0.29)$

$= 29.0\text{mg/L}(0.67) + 49.6\text{mg/L}(0.33)$

$= 19.4\text{mg/L} + 16.4\text{mg/L} = 35.8\text{mg/L}$

为使此模型的运用更加明了，本例中进行了一些说明。假设每级 5bar 的进料压力包括了反渗透压和水头损失。若假设 1mg/L TDS 产生 0.7mbar 的反渗透压，则每个元件的压力损失为 0.20bar，每级压力损失为 0.34bar。压力水头损失的过程在设计中就需明确，一般由泵压及流量所控制。第一，二级的 Z 项是相等的，这是由于级回收率、分压和膜是相同的。当级一的浓缩液为级二的进料液时，Z_1 项可用于计算 X_2 项。式（11.80）的分母为二级系统产生的渗透液，并如例中的第一步计算所示。最后一步计算给出了系统渗透液的 Cl^- 浓度，估计为 35.8mg/L。级一和级二的 Cl^- 浓度分别为 29.0mg/L 和 49.6mg/L，如重力流系统浓度的计算所示。由于从级一到级二的回收率、压力和膜均相同，则第 2 级渗透流中的 Cl^- 浓度总和比第一级高，这是因为第二级进料液中的 Cl^- 浓度（171mg/L）高于第一级（100mg/L）。

厂家提供的程序　Dow－Filmtec，Hydranautics，Fluid System 和 Trisep 等生产商为开发 RO 水厂的设计标准提供了计算机程序。这些程序不能生成最终的设计规范，并且厂家对任何未被特别授权的程序使用不负责任。此程序仅为一种工具，用于开发和测试不同的系统设置，其结果不能被视为最终的设计。但这些程序在给定参数时确实能提供一种预测水厂流量和质量的手段。表 11.12 举例给出了 Dow－Filmtec 计算机程序的输出结果，此例被用于 RO 排布的初步开发。进料流速、TDS 浓度、进料液温度、回收率、阵列形式（4－2－1 阵列）、每个压力容器的元件数以及元件类型均为程序所需的输入值。程

Jun　Bing

序运行可得出每一个排布每级和每个元件的所有过程的压力、通量、流量和水质。另外还提供了硫酸钙水垢的计算方法。

设计程序输出结果样例 表 11.12

FILMTEC RO SYSTEM ANALYSIS. SEPT XX VERSION			
PREPARED FOR: AWWARF			
PREPARED BY: J. M. H.			
DATE: 8 - 2 - XX			
FEED: 204.71	1933MG/L	25DEGC	
RECOVERY: 85%			
ARRAY:	1	2	3
NO. OF PV:	4	2	1
ELEMENT:	SW8040	SW8040	SW8040
NO. EL/PV:	7	7	7
EL. TOTAL:	28	14	7
FOULING FACTOR:	0.85		

	FEED	REJECT	AVERAGE
PRESSURE (PSIG)	355.0	248.1	311.2
OSMOTIC PRESSURE (PSIG)	18.7	122.9	51.2
NDP (MEAN) = 260.1 PSIG			
AVERAGE PERMEATE FLUX = GPM	17.3GFD	PERMEATE FLOW = 174.05	

			PERMEATE		FEED		P
ARRAY	EL. NO.	RECOVERY	GPD	MG/L	GPM	MG/L	(PSIG)
1	1	0.089	6531	11	51.2	1933	350
	2	0.094	6337	12	46.6	2120	343
	3	0.101	6155	14	42.2	2339	336
	4	0.109	5978	17	38.0	2601	331
	5	0.119	5801	20	33.8	2918	327
	6	0.131	5614	24	211.8	3310	323
	7	0.145	5404	29	25.9	3805	320
2	1	0.081	5150	33	44.3	4445	313
	2	0.084	4938	38	40.7	4833	307
	3	0.088	4728	44	37.3	5274	302
	4	0.092	4514	51	34.0	5780	298
	5	0.097	4292	61	30.8	6362	294
	6	0.101	4058	73	27.9	7036	288
	7	0.106	3807	90	25.0	7819	288
3	1	0.055	3549	101	44.8	8731	281
	2	0.054	3322	115	42.3	9234	275
	3	0.054	3107	131	40.0	9759	269
	4	0.53	2897	147	37.9	10307	264
	5	0.052	2694	165	35.9	10877	260
	6	0.051	2496	185	34.0	11467	255
	7	0.050	2304	209	32.3	12073	252

Jun Bing

续表

ARRAY:	TOTAL	1	2	3
REJECT GPM:		88.5	44.8	30.7
REJECT MG/L:		444.5	873.1	12692
PERM GPD:	250627	167283	62975	20369
PERM MG/L:	37	18	54	145
PERMEATE, MG/L AS ION				
NH_4	0.0	0.0	0.0	0.0
K	0.3	0.1	0.5	1.3
Na	8.5	3.9	12.3	34.0
Mg	0.6	0.3	0.8	2.1
Ca	4.1	2.1	6.0	15.3
HCO_3	0.8	0.4	1.2	3.3
NO_3	1.5	0.7	2.2	6.5
Cl	111.7	11.4	28.5	76.7
F	0.0	0.0	0.0	0.0
SO_4	1.7	0.9	2.5	6.2
SiO_2	0.0	0.0	0.0	0.0
FEED/REJECT, MG/L AS ION				
NH_4	0.0	0.0	0.0	0.0
K	10.0	22.9	44.8	64.9
Na	343.0	788.0	1545.1	2242.2
Mg	40.0	92.1	181.2	263.9
Ca	300.0	690.9	13511.5	19711.6
HCO_3	28.7	65.8	128.9	186.8
NO_3	15.0	33.8	64.6	91.5
Cl	1056.0	24211.2	4772.5	6938.9
F	0.0	0.0	0.0	0.0
SO_4	1311.9	322.4	634.6	924.6
SiO_2	0.0	0.0	0.0	0.0

TO BALANCE: 4.9 MG/L SODIUM AND 0.0MG/L CHLORIDE ADDED TO FEED FEED WATER IS WELL OR SOFTENED WATER (BW)
SDI < 3

SCALING CALCULATIONS	FEED	ACIDIFIED FEED	REJECT
HCO_3 (MG/L)	193.8	28.7	186.8
CO_2 (MG/L)	10.0	1211.2	1211.2
SO_4 (MG/L)	10.0	1311.9	924.6
Ca(MG/L)	300.0	300.0	19711.6
TDS(MG/L)	1967.8	1932.6	12692.4
pH	7.50	5.56	6.37
LST	0.63	-2.14	0.26
IONIC STRENGTH (MOLAL)	0.043	0.044	0.289
IP $CaSO_4$ (SQ. MOLAR)	0.78E-06	0.11E-04	0.48E-03

IP $CaSO_4$ AT SATURATION (SQ. MOLAR) = 0.57E-03
SULFURIC ACID DOSING (MG/L, 100%) = 132.6
TEMPERATURE (DEGREEC) = 25.0
RECOVERY (PERCENT) = 85.0
ESTIMATED PERMEATE pH IS 4.0
SULFURIC ACID CONSUMPTION (100% CONCENTRATION) = 147.8KG/DAY

Jun Bing

11.5.5　后处理

RO 和 NF 膜系统的后处理包括几个不同的单元操作。步骤的选择及其顺序依设计者喜好及需达到的水质目标而定。主要的后处理单元操作包括曝气、消毒和稳定化。另需考虑的后处理操作为硫化氢的去除（如果存在）和碱度的恢复。关于后处理的系统观点有助于设计者实现其主要设计目的。膜工艺可基本去除所有的病原体、大部分的 DBP 前体物、盐类和进水中的其他溶质。溶质截留可消除碳酸盐碱度。但所有的溶解性气体，包括二氧化碳和硫化氢都可以透过膜。在后处理和消毒后，设计者应保障最终出水的碱度适中并且不含有明显的硫浊度。表 11.13 中的后处理例子采用了前面膜滤中不含硫化氢的渗透液水质。经过后处理单元操作而形成的水质也列于此表中。

水质的变化将在后续章节讨论。这里假定的单元操作顺序为消毒、碱度恢复以及曝气/稳定化。其他情况下可能需要不同的后处理步骤。而且假定此步骤顺序不产生硫化氢，并具有最小化装置的优点。例如消毒和曝气/稳定化在不同的单元操作中可同时进行。

通过单元操作后处理水质的改变　　**表 11.13**

	渗　滤	消　毒	碱度恢复	曝气/稳定化
pH	4	3.9	6.3	11.0
H_2CO_3	129mg/L	130mg/L	67mg/L	0.6mg/L
HCO_3^-	0.8	0	62	62
H_2S	0	0	0	0
SO_4^{-2}	1.7	1.7	4.7	4.7
Cl^-	111.7	23.7	23.7	23.7
Ca^{+2}	4.1	4.1	4.1	4.1
TDS	34	37	79	79
DO	0	0	0	8.9
Cl_2	0	3	3	3

11.5.5.1　消毒

如果在曝气之前加氯，则在曝气时会发生稳定化现象。在接下来的反渗透或纳滤工艺中几乎不能保证余氯量。氯能将部分过膜碱度转化为二氧化碳。对于碳酸盐系统，氯化后的 pH 值可由 pK_1 确定，OCl^- 可由 α 确定，该计算方法仅当 HCO_3^- 存在时有效。一旦 HCO_3^- 在氯化过程中被中和，则 pH 值应由超过中性点后所加的 HCl 和中和时质子的总和来确定。

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + HCl$$

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^- \quad pK = 7.4$$

$$pH = pK_{H_2CO_3} + \log\left|\frac{HCO_3^- - (1 + \alpha_{ocl^-})\ C_{TCl_2}}{H_2CO_3 - (1 + \alpha_{ocl^-})\ C_{TCl_2}}\right|$$

氯加入水中后会生成等摩尔量的次氯酸和盐酸。次氯酸可部分离解形成次氯酸根离子和质子。盐酸可完全离解生成质子和氯离子。每形成 1mol 的盐酸或 1mol 的次氯酸根离子将生成 1mol 的质子。因此，在氯化时加入 OH^- 可彻底阻止质子的生成。重复此过程则可解决氯化时的 pH 值问题。在反渗透或纳滤工艺之后的投氯量范围为 3～10mg/L。以下例子采用了表 11.12 所列的水质。由于在 pH = 4 时基本没有碱度，所以 pH 值由氯化时生成的强酸 HCl 确定。

例题 11.5

已知：0.8mg/L HCO_3^- = $10^{-4.9}$ mol/L HCO_3^-

Jun　Bing

pH = 4.0

Cl_2 = 3.0mg/L $Cl_2 = 10^{-4.37}$mol/LH^+

氯化后，所有的 HCO_3^- 碱度转变为 H_2CO_3，并且剩余的 H^+ 将降低 pH 值。

总 $H^+ = 10^{-4.0} + (10^{-4.37} - 10^{-4.9}) = 10^{-3.9}$

pH = 3.9

11.5.5.2　碱度恢复

在控制水垢时应考虑碱度恢复。在封闭系统的预处理或后处理期间，HCO_3^- 将会转化为 CO_2。因此，假设存在足量的 CO_2，则水中最终所需的碳酸盐碱度可在曝气之前通过 CO_2 转化而得。通常1～3mg/L 的碳酸氢盐对控制腐蚀是适宜的。由于 CO_2 可无阻碍地穿透膜，因此通过酸化适量的 HCO_3^- 可产生 CO_2，并使 CO_2 穿过膜，然后加入适量的碱使 CO_2 转化回到初始状态的碳酸氢根，由此而恢复所需的碱度。有关的反应如下所示：

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 + OH^- \longrightarrow HCO_3^- + H_2O$$

下一个例子将通过计算消毒后的水质来说明碱度的恢复。在该例中，碱度恢复前的 pH 值在碱度中和点以下。因此，在碱度恢复开始之前，必须加入额外的碱使其达到碱度中和点。

例题 11.6　碱度恢复

假设氯化后的渗透液水质为 pH = 3.9，HCO_3^- = 0.0，H_2CO_3 = 130mg/L = $10^{-2.68}$mol。

$$\text{氯化所需的碱} = \left|\frac{3\text{mg/L}}{71\text{mg/mmol}Cl_2}\right|\left|\frac{1\text{mol}H^+}{1\text{mol}Cl_2}\right|\left|\frac{1\text{mol NaOH}}{1\text{mol}H^+}\right|\left|\frac{40\text{mg}}{\text{meq NaOH}}\right| \approx 2\ \frac{\text{mg NaOH}}{\text{L}}$$

而氯化前渗透液的水质为 pH = 4.0，HCO_3^- = 0.8mg/L，H_2CO_3 = 129mg/L = $10^{-2.68}$mol

$$\text{恢复的碱度} = \left|\frac{62\text{mg/L}}{62\text{mg/mmol}H_2CO_3}\right|\left|\frac{1\text{meq}H_2CO_3}{1\text{meq NaOH}}\right|\left|\frac{40\text{mg}}{\text{meq NaOH}}\right| = 40\ \frac{\text{mg NaOH}}{\text{L}}$$

$$\text{最终碱度} = \left|\frac{61.8\text{mg/L}}{61\text{mg/mmol}HCO_3}\right|\left|\frac{1\text{meq}HCO_3}{1\text{mmol}HCO_3^-}\right|\left|\frac{50\text{mg}CaCO_3}{\text{meq}}\right| = 50.6\ \frac{\text{mg}CaCO_3}{\text{L}}$$

$$pH = pK - \log\left[\frac{HCO_3^-}{H_2CO_3}\right] = 6.3 - \log\left[\frac{10^{-3}\text{mol}}{(10^{-2.68} - 10^{-3})\ \text{mol}}\right] = 6.28 \approx 6.3$$

曝气和稳定化　如果存在钙和碳酸氢根，接下来曝气的 pH 值可由 $CaCO_3$ 缓冲液控制并可通过 $CaCO_3$ 平衡来估算。

$$pH_s = pK_2 + pK_{sp} + pCa + pHCO_3^-$$

例题 11.7　曝气

$$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{-2} \qquad K_{sp} = 10^{-8.3}$$

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{-2} \qquad K_2 = 10^{-10.3}$$

$$pH = pK_2 - pK_{sp} + p[Ca^{2+}] + p\ [Alk]$$

$$[Ca^{2+}] = \left|\frac{4.1\text{mg/L}}{40\text{mg/mmol}Ca}\right| = 0.103\text{mmol} = 10^{-3.99}\text{mol}$$

$$[HCO_3^-] = \left|\frac{61.8\text{mg/L}}{61000\text{mg/mol}}\right| = 10^{-2.99}\text{mol}$$

$$pH_s = pK_2 - pK_{sp} + p[Ca^{2+}] + p[Alk] = 10.3 - 8.3 + 3.99 + 2.99 = 9.0$$

11.6　废物处置

比起传统水厂的废物处置，膜工艺水厂的废物处置显得更重要，因为浓缩液的处置受到政府机构的

高度管制。一个膜处理水厂可收集大量含有高浓度成分（包括 TDS 和有机物）的废物。

通过简单的回收率和截留率计算较易估计出从 RO/NF/ED 厂中产生的浓缩液的水质和水量。一个产量为 10^7gal/d、回收率为 90% 的水厂将产生 1.11×10^6gal/d 的浓缩液，此值可由渗透液流量 10^7gal/d 除以回收率 90% 而得。浓缩液的水质可通过将十进制分数的溶质截留率划分成进水回收率而得。产量为 10^7gal/d、回收率为 90% 的同一个水厂，其对 100mg/L 的进水氯化物的截留率为 80%，则在渗透液中可产生 20mg/L 的氯化物，在浓缩液中可产生 820mg/L 的氯化物。截留率和回收率有时易混淆。计算方法如下所示：

$$Q_c=\frac{Q_p(1-R)}{R}=\frac{10^7\text{gal/d}(1.0-0.9)}{0.9}=\frac{1.0}{0.9}=1.11\times10^6\text{gal/d}$$

$$C_p=(1-R_{ej})(C_f)=(1-0.8)(100\text{Cl}^-\text{mg/L})=20\text{Cl}^-\text{mg/L}$$

$$C_c=\frac{Q_fC_f-Q_pC_p}{Q_c}=\frac{(1\text{L})(100\text{Cl}^-\text{mg/L})-(0.9\text{L})(20\text{Cl}^-\text{mg/L})}{0.1\text{L}}=820\text{Cl}^-\text{mg/L}$$

根据厂家和工艺流程的浓缩液处置技术分类　　**表 11.14**

技术/水厂规模（mgd）	<0.3	0.3~1	1~3	>3	总量
地表	34	12	9	11	66
土地应用*	14	2	0	1	17
排水沟	18	8	3	3	32
深井回灌	3	1	5	5	14
蒸发池	8	0	0	0	8
总和	77	23	17	20	137

* 今后的设计将不考虑此技术。

表 11.14 按照水厂的规模和数量列出了美国所采用的浓缩液处置技术（Mickley，Hamilton and Truesdall，1993）。Mickley 根据一个 AWWARF 的浓缩液处置研究中所调查的 137 个水厂的浓缩液处理情况提出了 5 种基本技术。这些调查表明地表排放是一种最常见的技术，几乎半数的受调查的水厂均采用了这一技术。任何新水厂均未计划采用土地应用。然而 NF 浓缩液的土地应用在某些地方还是可能的，因为相对于 RO 浓缩液，NF 浓缩液具有较低的 TDS 浓度，约为 1000~2000mg/L。下水道排放仅为极少数水厂的选择，对于规模低于 3×10^5gal/d 的水厂来说，此法是第二个最常用的技术。由于受环境规范的影响，深井回灌在 Florida 比在其他州更常见。

浓缩液排放必须满足洁净水法案（CWA）和安全饮用水法案（SDWA）的要求。地表水被归入全国污染排放消除系统（NPDES）。地下水则归入地下回灌控制系统。浓缩液排放依优先原则由州或 USEPA来控制。这些法规是在 21 世纪 70 年代以前制定的。目前，环境污染控制规范越来越严格。生物监测在 Florida 和 California 变得更常见，据此可能要求额外地进行处理或停止计划中的浓缩液处置。

Jun　Bing

第 12 章

化学氧化

Philip C. Singer, Ph. D.
Professor, Department of Environmental Sciences and Engineering
University of North Carolina
Chapel Hill, North Carolina

David A. Reckdhow, Ph. D.
Professor of Civil and Environmental Engineering
University of Massachusetts
Amherst, Massachusetts

化学氧化在饮用水处理中起着几种重要作用。化学氧化剂被用来氧化还原态无机物，如：二价铁，Fe（Ⅱ）；二价锰，Mn（Ⅱ）；硫化物，S（-Ⅱ）；或氧化危险的合成有机化合物，如三氯乙烯（TCE）和莠去津（一种除草剂）。氧化剂也可用来破坏产生臭、味的化合物和除色。而且，有些情况下，它们可以增强凝聚效果或减少凝聚剂用量。

因为很多氧化剂还具有生物致死作用，它们可用来控制有害水生生物的生长，如预处理池中的藻类，也可用作满足 CT（消毒剂浓度×接触时间）要求的主要的消毒剂（第 14 章）。这些氧化剂通常在水处理厂的最前面、快速混合池之前投加，但也可在澄清之后、过滤之前，耗氧化剂物质大部分被去除之后投加。

水处理中最常用的化学氧化剂有氯气、臭氧、二氧化氯和高锰酸盐。臭氧常常和过氧化氢或紫外照射共同使用，产生具有强氧化力的基团。还可以使用混合氧化技术。

传统上美国曾选用自由氯作为氧化剂（和消毒剂）。但是，自由氯和天然有机物（NOM）反应，会产生具有潜在危害性的卤代消毒副产物，且当有溴化物存在时这种情况还会加剧。出于这种担心，很多水处理厂采用替代性的氧化剂（和消毒剂）来减少卤代消毒副产物的形成。依氧化剂性质的不同，这些替代性氧化剂同样会在不同程度上与 NOM 和溴化物，产生氧化副产物。这些副产物也会对公共健康产生不利影响，或引起下游处理厂或配水系统的操作问题。

这一章回顾了与一般的化学氧化剂氧化有关的热力学和动力学原理，水处理中使用的化学氧化剂的种类和性质，氧化工艺在饮用水处理中的具体应用，以及氧化和消毒副产物的形成和控制，并对不同的氧化剂做了比较。

Jun Bing

12.1　氧化原理

12.1.1　热力学

热力学决定反应能否发生，化学动力学决定反应进程。通常，对于一个化学反应，除了热力学焓和熵，得不到别的数据。尽管热力学有种种不足，但要描述或理解氧化反应，必须从这个领域开始。如果要进一步深入这个主题，有很多优秀的教材可供参考（如，Stumm 和 Morgan，1996；Pankow，1991）。

12.1.1.1　电化学电位

氧化反应通常被看作涉及电子交换的反应。鉴于酸通常定义为质子给体，碱被定义为质子受体，我们可以把氧化剂看作电子受体，还原剂看作电子给体。当然，实际上并不是这么简单。很多氧化剂实际上提供一个缺电子的原子或基团，而非简单地接受一个单独的电子。然而，把所有的氧化反应都看作简单的电子交换过程，可以方便地平衡反应方程和进行热力学计算。

热力学原理可用于判断一个氧化反应能否发生。这一般需要进行某些形式的反应势能的计算。虽然很多情况下氧化反应的平衡点远处在一侧或另一侧，但通常计算反应物和产物的平衡浓度是很有指导性意义的。

第一步是确定被还原的物质和被氧化的物质。适当的半电池反应及其半电池电势（E°_{red}和E°_{ox}）可由热力学常数表查到（表 12.1 和表 12.2 中列出了一部分）。把E°_{red}和E°_{ox}结合起来，可得到总的标准电池反应电势E°_{net}（式（12.1））。

$$E^\circ_{net} = E^\circ_{red} + E^\circ_{ox} \tag{12.1}$$

正如pK_a描述酸失氢离子的能力那样，电化学电势E描述氧化剂得电子的能力或还原剂失电子的能力。反应的标准吉布斯自由能ΔG°与标准电化学电势E°_{net}的关系如下：

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{net} \tag{12.2}$$

式中　F——Faraday 常数；

n——转移的电子数。

对于单电子转移反应，上式可变为：

$$\Delta G^\circ\ (\text{kcal}) = -23E^\circ_{net}\ (\text{V}) \tag{12.3}$$

由经典热力学可知，如果反应的吉布斯自由能为负（或E°为正），则反应自发正向进行（即从左向右进行），反之则逆向进行。

对于一个一般的氧化反应：

$$a\text{A}_{ox} + b\text{B}_{red} \longrightarrow a\text{A}_{red} + b\text{B}_{ox} \tag{12.4}$$

物质 A 从物质 B 得到电子。为确定被氧化的物质和被还原的物质，需分别计算并比较反应物原子和产物原子在反应前后的氧化态。用平衡常数K表示平衡时产物和反应物的浓度商：

$$K = [\text{A}_{red}]^a[\text{B}_{ox}]^b/[\text{A}_{ox}]^a[\text{B}_{red}]^b \tag{12.5}$$

总标准电势与此平衡常数关系如下：

$$E^\circ_{net} = (RT/nF)\ln K \tag{12.6}$$

水处理中常用氧化剂的标准半电池电势　　**表 12.1**

氧化剂	还原半反应	E°_{red}，（V）
臭氧	$1/2O_3(aq) + H^+ + e^- \longrightarrow 1/2O_2(aq) + 1/2H_2O$	2.08
羟基	$OH + H^+ + e^- \longrightarrow H_2O$	2.85
过氧化氢	$1/2H_2O_2 + H^+ + e^- \longrightarrow H_2O$	1.78

Jun　Bing

续表

氧化剂	还原半反应	$E°_{red}$，(V)
高锰酸盐	$1/3MnO_4^- + 4/3H^+ + e^- \longrightarrow 1/3MnO_2(s) + 2/3H_2O$	1.68
二氧化氯	$ClO_2 + e^- \longrightarrow ClO_2^-$	0.95
次氯酸	$1/2HOCl + 1/2H^+ + e^- \longrightarrow 1/2Cl^- + 1/2H_2O$	1.48
次氯酸根离子	$1/2ClO^- + H^+ + e^- \longrightarrow 1/2Cl^- + 1/2H_2O$	1.64
次溴酸	$1/2HOBr + 1/2H^+ + e^- \longrightarrow 1/2Br^- + 1/2H_2O$	1.33
一氯胺	$1/2NH_2Cl + H^+ + e^- \longrightarrow 1/2Cl^- + 1/2NH_4^+$	1.40
二氯胺	$1/4NHCl_2 + 3/4H^+ + e^- \longrightarrow 1/2Cl^- + 1/4NH_4^+$	1.34
氧	$1/4O_2(aq) + H^+ + e^- \longrightarrow 1/2H_2O$	1.23

来源：Lide（1995）；AWWA（1990）；Stumm 和 Morgan（1996）。

饮用水处理中可能发生的一些氧化反应的标准半电池电势　　**表 12.2**

氧化半反应	$E°_{ox}$，(V)
$1/2Br^- + 1/2H_2O \longrightarrow 1/2HOBr + 1/2H^+ + e^-$	-1.33
$1/2Mn^{+2} + H_2O \longrightarrow 1/2MnO_2(s) + 2H^+ + e^-$	-1.21
$Fe^{+2} + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3(s) + 3H^+ + e^-$	-1.01
$1/8NH_4^+ + 3/8H_2O \longrightarrow 1/8NO_3^- + 5/4H^+ + e^-$	-0.88
$1/2NO_2^- + 1/2H_2O \longrightarrow 1/2NO_3^- + H^+ + e^-$	-0.84
$1/8H_2S + 1/2H_2O \longrightarrow 1/8SO_4^{-2} + 5/4H^+ + e^-$	-0.30
$1/2H_2S \longrightarrow 1/2S(s) + H^+ + e^-$	-0.14
$1/2HCOO^- \longrightarrow 1/2CO_2(g) + 1/2H^+ + e^-$	+0.29

来源：Lide（1995）；AWWA（1990）；Stumm 和 Morgan（1996）。

对于 25℃下的单电子转移反应，式（12.6）可简化为：

$$\log K = 1/0.059\ E°_{net} \tag{12.7}$$

12.1.1.2　氧化还原反应

1. 氧化态　氧化态由氧化数描述。当原子从所在分子或离子中分离出来（把电子分给电负性更大的原子）时所带的电荷称为氧化数。氧化数可正可负，通常是 -7 到 +7 间的整数。单质形式的原子，如 S(s)，O_2(aq)，其氧化数为零。这个概念在平衡化学反应式和进行某些计算时是很有用的。多数普通化学书中都有计算氧化数的规则。

2. 平衡反应式　处理氧化反应的第一步是确定各反应物质所起的作用。至少应有一个是氧化剂（即包含一个或多个经反应被还原的原子），有一个是还原剂（即包含一个或多个被氧化的原子）。第二步是平衡氧化剂的得电子数和还原剂的失电子数。然后，通过在反应式的左边或右边加水分子来平衡氧原子，通过加 H^+ 离子来平衡氢。要进一步了解氧化反应的计算，可参考综合性的水化学课本（如，Stumm 和 Morgan，1996；Pankhow，1991）。

以锰被臭氧氧化（式（12.8））为例。被氧化的物质（即还原剂）为锰，被还原的物质（即氧化剂）为臭氧。

$$Mn + O_3 \longrightarrow 产物 \tag{12.8}$$

接下来要推断反应产物。由经验可知，还原态的可溶锰（即 Mn^{+2}）在水中可被氧化为相对不溶的二氧化锰。同样可知，臭氧被还原后最终形成氢氧根和氧。

$$Mn^{+2} + O_3 \longrightarrow MnO_2 + O_2 + OH^- \tag{12.9}$$

下一步是决定所有原子的氧化态（式（12.10））。

$$\overbrace{Mn}^{+\text{II}}{}^{+2} + \overbrace{O_3}^{0} \longrightarrow \overbrace{Mn}^{+\text{IV}}\overbrace{O_2}^{-\text{II}} + \overbrace{O_2}^{0} + \overbrace{OH}^{-\text{II}+\text{I}}{}^{-} \tag{12.10}$$

Jun　Bing

很清楚，锰由 + Ⅱ 氧化为 + Ⅳ，每个原子失去两个电子。另一方面，每个臭氧分子得到两个电子，三个氧原子中的一个的氧化数由 0 变为 - Ⅱ。两个半反应可以写成简单的电子转移过程，然后通过加水分子和 H^+ 离子分别平衡氧和氢使其达到平衡。

$$1/2Mn^{+2} + H_2O \longrightarrow 1/2MnO_2 + 2H^+ + e^- \tag{12.11}$$

习惯上，半反应中出现了氢氧根时，要加入额外的 H^+ 离子确保所有氢氧根转化为水。用于还原半反应，得到：

$$1/2O_3 + H^+ + e^- \longrightarrow 1/2O_2 + 1/2H_2O \tag{12.12}$$

把两个半反应相加，可得到总的电位，消去反应式两边都出现的物质，并将两个半反应的标准电极电势相加，可得到总的电势。

$$1/2Mn^{+2} + H_2O \longrightarrow 1/2MnO_2(s) + 2H^+ + e^- \qquad -1.21V(E^\circ_{ox})$$

$$1/2O_3(aq) + H^+ + e^- \longrightarrow 1/2O_2(aq) + 1/2H_2O \qquad +2.04V(E^\circ_{red})$$

$$1/2O_3(aq) + 1/2Mn^{+2} + 1/2H_2O \longrightarrow 1/2O_2(aq) + 1/2MnO_2(s) + H^+ \quad +0.83V(E^\circ_{net}) \tag{12.13}$$

很明显，反应将向右进行（因 E°_{net} 为正）。但会进行到什么程度呢？要回答这个问题，可将式（12.7）重新整理，得：

$$K = e^{16.95E^\circ_{net}} \tag{12.14}$$

对于这个反应

$$K = e^{16.95\times0.83} = 1.29\times10^6 \tag{12.15}$$

又由化学计量学的浓度商概念，有：

$$1.29\times10^6 = [O_2(aq)]^{0.5}[MnO_2(s)]^{0.5}[H^+]/([O_3(aq)]^{0.5}[Mn^{+2}]^{0.5}[H_2O]^{0.5}) \tag{12.16}$$

习惯上，把溶剂（即水）和固体的活度定为 1，于是：

$$1.29\times10^6 = [O_2(aq)]^{0.5}[H^+]/([O_3(aq)]^{0.5}[Mn^{+2}]^{0.5}) \tag{12.17}$$

如果反应器中 pH 保持为 7.0，氧和臭氧浓度分别为 10mg/L 和 0.5mg/L，可计算得到平衡时 Mn^{+2} 的浓度为 1.8×10^{-25}M 或大约为 10^{-27}mg/L。因此，热力学原理表明，反应基本上进行完成。

现在，知道 Mn^{+2} 基本上完全反应为二氧化锰，那末，臭氧会不会进一步把二氧化锰氧化到更高氧化态的高锰酸盐呢？我们可以把臭氧的还原半反应和逆向高锰酸盐还原半反应（参考表 12.1）结合起来。

$$1/2O_3(aq) + H^+ + e^- \longrightarrow 1/2O_2(aq) + 1/2H_2O$$

$$1/3MnO_2 + 2/3H_2O \longrightarrow 1/3MnO_4^- + 4/3H^+ + e^-$$

$$1/2O_3(aq) + 1/3MnO_2 + 1/3H_2O \longrightarrow 1/3MnO_4^- + 1/3H^+ + 1/2O_2(aq) \tag{12.18}$$

计算所得反应式的净电位：

$$E^\circ_{net} = E^\circ_{red} + E^\circ_{ox} = (-1.68V) + (+2.04V) = +0.36V \tag{12.19}$$

可见，此反应也是顺利进行的。其平衡常数为：

$$\log K = 1/0.059\ E^\circ_{net} = 1/0.059\times(+0.36) = 6.1$$

$$K = 1.26\times10^6 \tag{12.20}$$

于是，平衡商可由平衡反应式直接列公式计算。注意到二氧化锰（MnO_2）和水（H_2O）均不在商中出现。这是由于两者活度均为 1。系统中的二氧化锰是固态的，可认为其处于纯的、未稀释状态。同样，只要溶质呈稀释状态，水的浓度就保持最大值不变。

$$K = [MnO_4^-]^{0.33}[H^+]^{0.33}[O_2]^{0.5}/[O_3]^{0.5} = 10^{6.1} \tag{12.21}$$

典型情况下，pH 值近于中性（即 $[H^+] = 10^{-7}$），溶解氧近于饱和（即 $[O_2(aq)] = 3\times10^{-4}$M）臭氧残量为 0.5mg/L（即 $[O_3(aq)] = 5\times10^{-6}$M），有：

$$K = [MnO_4^-]^{0.33}[10^{-7}]^{0.33}[3\times10^{-4}]^{0.5}/[5\times10^{-6}]^{0.5} = 10^{6.1} \tag{12.22}$$

解出高锰酸根浓度：

$$[MnO_4^-]^{0.33} = 3.5\times10^7$$

Jun Bing

$$[MnO_4^-] = 327 \tag{12.23}$$

很明显，高锰酸根浓度不可能高达327mol/L。然而，可知反应正向进行，使二氧化锰全部转化为高锰酸根。二氧化锰全部消耗，则反应中止。

由上面的计算可知，反应处于平衡时，热力学分析是可以定量的。但这种情况很少见。很多氧化反应速度很慢，甚至有一些在动力学上不可进行。而且，水处理过程中观察到的反应物和产物的实际浓度与经典热力学的假设相去甚远。因此，氧化化学很大程度上依赖于动力学。

12.1.2　动力学和反应历程

12.1.2.1　反应动力学

热力学决定反应能否进行，但不能决定反应产生明显变化的时间是几个微秒还是几千年。以次氯酸和溴离子间的反应为例：

$$HOCl + Br^- \longrightarrow HOBr + Cl^- \tag{12.24}$$

要使次氯酸和溴结合以形成产物，两者必须相互接触（接触意味着接近到一定距离使化学键发生作用）。一定时间内 HOCl 与 Br^- 的碰撞机率与系统中各种分子的数量成比例。它也与各反应分子的运动速率有关。因此，产物如 HOBr 的形成速率取决于各种因素，包括反应溶液中次氯酸和溴离子的浓度。这就是质量作用的动力学原理。可用数学表达式表示如下：

$$d[HOBr]/dt = k_f[HOCl][Br^-] \tag{12.25}$$

反应物和产物均以摩尔浓度表示，k_f 称为正向反应速率常数，单位为 L/(mol · 时间)。反应速率常数是分子运动速率和 HOCl 与 Br^- 碰撞后 HOBr 形成机率的函数。由于式（12.25）中出现的 HOCl 和 Br^- 的浓度均为一次幂，动力学上说反应速率对两种反应物都是一级的。反应的总级数是对各反应物级数之和（式（12.24）所示反应总级数为二）。

更一般意义上，式（12.27）所示基元反应的反应速率可表示如式（12.26）。

$$-d[A]/dt = k_{fa}[A]^a[B]^b \tag{12.26}$$

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD \tag{12.27}$$

大写字母表示参与反应的化学物质，小写字母是化学计量系数（即反应所需的各分子或离子的数目）。总级数描述了反应速率与反应物浓度的关系。对于反应式（12.27），总级数为（$a+b$），对 A 的级数为 a，对 B 的级数为 b。因此，反应式（12.24）对两种反应物均为一级，总级数为二。

化学反应可分为基元反应和非基元反应。基元反应严格按照反应式进行，没有任何中间步骤。这些反应一般只包含一到两种反应物。基元反应中的分子或离子数称为反应分子数。非基元反应包括两步或更多的基元反应。很多复杂的环境方面的反应属于非基元反应。一般说来，总级数超过二的反应或包含非整数反应级的反应是非基元反应。

有相似溶质的不同氧化剂氧化的反应速率常数通常是正相关的。也就是说，能被一种氧化剂氧化的化合物一般也能被其他氧化剂氧化，反之亦然。Tratnyek 和 Hoigne 发表的关于酚类化合物的氧化的文章，提供了一个较好的案例研究。其数据显著表明了反应物的化学结构和它与各氧化剂的反应活性间的相似性。化学家已利用这种关系建立了结构—活性定量关系（quantitative structure – activity relationships，QSARs）。Hammett 等式是应用最为广泛的 QSARs 之一（要了解更多，可参见 Brezonik［1994］）。

12.1.2.2　温度影响

前面提到过，反应速率常数 k 是温度的函数。Arrhenius 方程（式（12.28））是描述此关系的经典模型。

$$k = k_0 e^{E_a/RT} \tag{12.28}$$

式中　k_0——频率因子或指数前因子；

E_a——活化能；

R——通用气体常数（199cal/°K – mol）；

Jun　Bing

T——开氏温度（单位为°K）。

k_0 值和 E_a 值可由文献查到或由试验测量得到。

12.1.2.3　反应类型

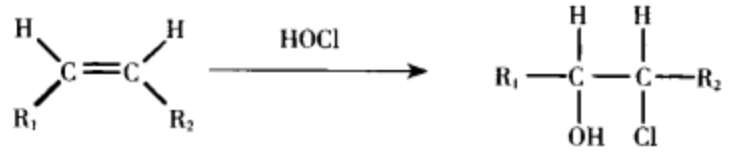
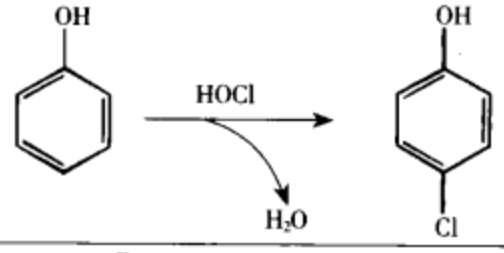
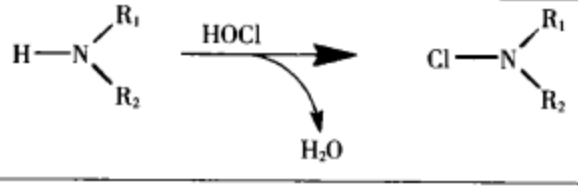
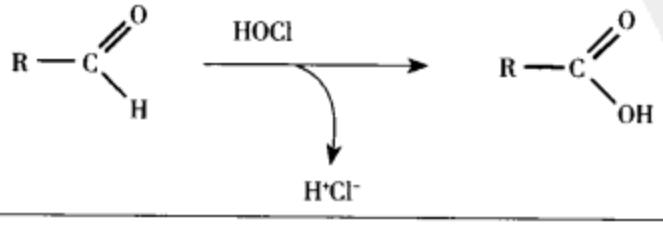
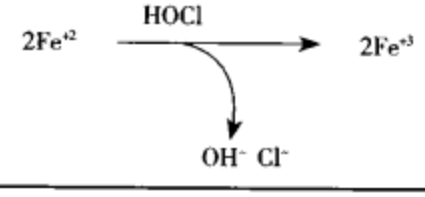
前面讨论了一个特定的氧化反应能否发生，以及反应能进行得多快。然而，有时还需知道反应在分子水平上是如何发生的。也就是说，反应物以何种机理或通过何种途径变为产物。比如，消毒副产物问题就是与化学反应途径有关的。用氯来氧化天然有机物，这本身是没有问题的，但这样的过程是通过加成和取代反应实现的，而非简单的电子转移反应，所以必然会产生卤代有机副产物如三卤甲烷（trihalomethanes，THMs）。

氧化反应可分为电子转移反应和原子、原子团转移反应，也可以分为含成对电子（离子）的反应和含非成对电子（基团）的反应。可用氯水的一系列离子反应（Morris［1975］）举例说明。

表 12.3 列出了饮用水中涉及到的主要离子反应类型。次氯酸和次溴酸可以加成到烯键（即碳－碳双键）上，形成卤代醇。这是一个亲电子反应，首先由卤素（处于 HOX 偶极的正极）的进攻起始。最稳定的构型是卤素加到含氢较多的碳上（形成最稳定的正碳离子：马尔科夫尼科夫规则）。另一个碳变为正碳离子，与 HOX 的 OH 部分或与水反应。

芳香族化合物和脂肪族化合物都可发生活化离子取代反应。与加成反应一样，取代反应也形成有机卤化物。当苯环上连有能提供电子的取代物时，芳香族化合物的取代反应更容易发生。环上的官能团如 OH 和 NH_2，可使邻位和对位（分别为离连接官能团的碳最近和最远的碳）部分地带负电。HOX 的卤素端进攻这些碳中的一个。接下来，分子的 OH 断裂，被进攻碳上的 H 被取代。脂肪族化合物的取代反应也是一个多步反应，同卤仿反应（见接下来的关于反应途径的部分）。

离子反应的主要类型　　**表 12.3**

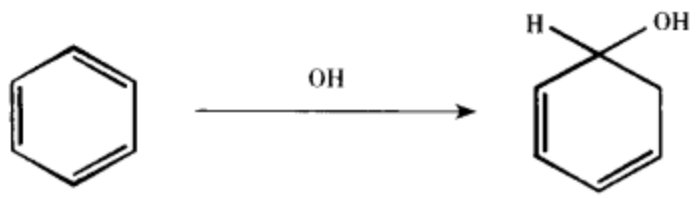
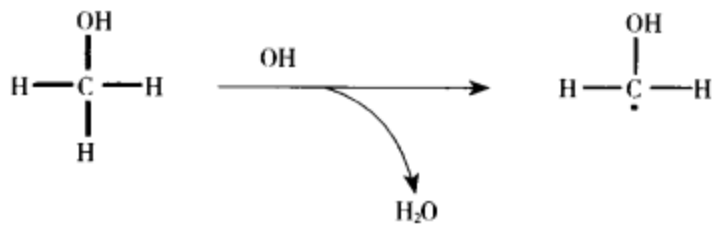
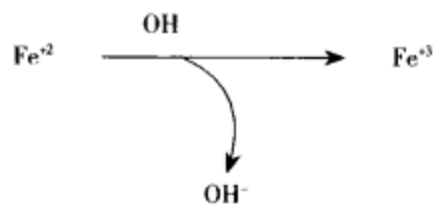
反应类型	例　子
1. 烯键加成反应	
2. 活化芳香族替代反应	
3. 氮基上替代反应	
4. 氧传替的氧化反应	
5. 电子传替的氧化反应	

Jun　Bing

当卤素取代（或转移）发生在氮原子上时，会形成具有反应活性的 N－X 有机化合物。这些化合物保留次卤酸的部分氧化能力，因此可认为反应不会消耗氧化剂。含氮有机化合物取代反应的速率一般随化合物碱性的增加而加快。

卤素氧化反应的特点是形成无机卤离子和反应化合物的氧化（非卤代）形式。对于有机物，常常会发生氧原子的加成。例如，氧化反应时不饱和烃变为醇，进一步氧化则得到醛和酮，最终形成羧酸。有些氧化反应不会产生原子转移。对于这些电子转移反应，常常会形成自由基中介物，引发链反应，有时会导致表 12.4 所列类型反应的发生。

自由基反应的主要类型　　**表 12.4**

反应类型	例　子
自由基加成反应	
去氢反应	
单电子转移的自由基氧化反应	

除了这些离子反应外，投加饮用水消毒剂后还会发生一些自由基反应。这些反应，尤其是高级氧化过程（见下文），通常使用的氧化剂是臭氧、二氧化氯。例如，臭氧投加后会分解并产生羟基。反应物通常会形成新的自由基。最常见的反应类型有加成反应、去氢反应、单电子转移反应。

12.1.2.4　催化作用

催化剂的存在对很多类型的氧化反应有较大影响。催化剂改变反应速率，但在反应过程中既不会产生也不会消耗。它们一般参与关键的、决定反应速率的步骤，在随后的步骤中再生。催化剂会降低反应的活化能。

或许最重要的催化过程都包含酸或碱的参与。严格的酸催化和碱催化分别需要有 H^+ 和 OH^- 的参与。一般意义上的酸催化和碱催化分别只需要有任意的电子受体（即质子给体）和任意的电子给体（即质子受体）的参与即可。卤仿反应（图 12.1）就是典型的一般碱催化反应。这里，速率决定步骤是醛或酮失氢得到烯醇。图中，这一步是通过与氢氧根作用实现的，任意强碱都会参与。碱（或氢氧根）在第一步被消耗，然后在第二步中再生。

对氧化过程的另一种催化作用是引发自由基链反应。例如，用氢氧化物分解臭氧以及用铁分解氯气（Brezonic［1994］）。在这两种情况下，初始的氧化剂（臭氧、氯）几乎不与草酸等难降解化合物反应。催化剂（氢氧化物、铁）的加入能使氧化剂分解，继而引发链反应，使草酸很容易地被转化为二氧化碳。

Jun　Bing

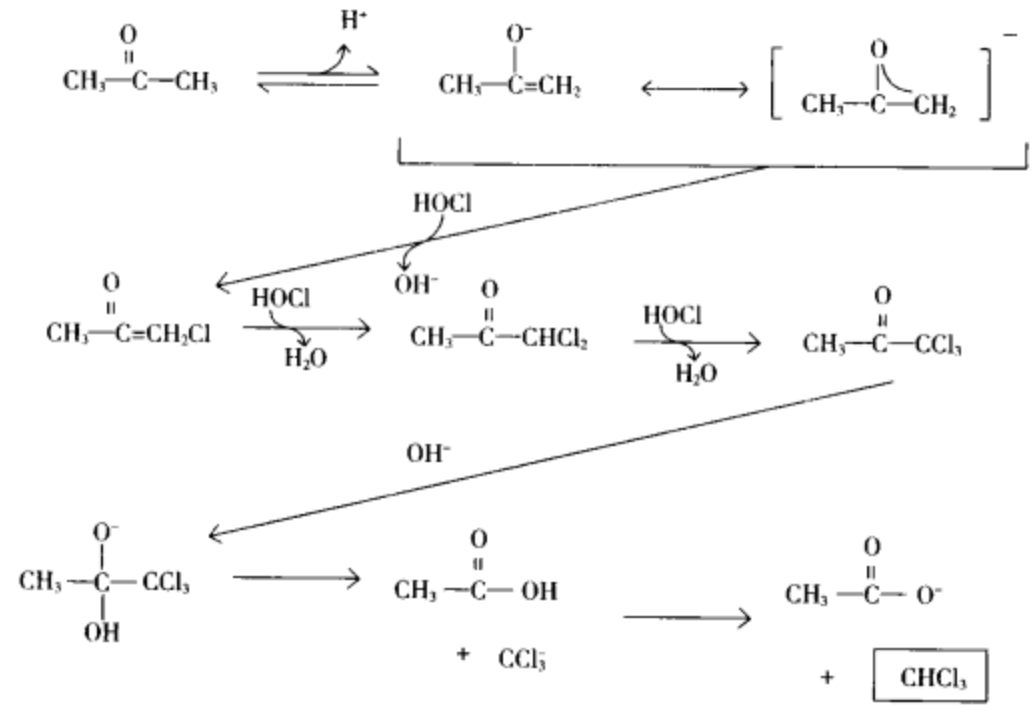


图 12.1　卤仿反应

12.1.2.5　反应途径

饮用水中的氧化反应可能会很复杂。它们可能以这里所讨论的反应机理中的一种为起始，接下来就可能发生各种非氧化反应，比如，消去反应，水解反应，自由基链反应，重排反应。

三卤甲烷的形成可以通过多种不同的反应机理，其中讨论得最广泛的是卤仿反应（图 12.1），即逐步氯化烯醇化物形式的甲基酮。这个经典的反应以碱催化卤化起始，最终产生羧酸和氯仿。它是碱催化的，因为与次氯酸反应的是烯醇化物形式的甲基酮。首先是亲电取代反应，形成一氯代中间体。连到碳上的氯会加速接下来的烯醇化作用，从而完成 α－碳的卤化。所形成的中间体（一种乙酰基化合物）因碱催化水解作用产生三卤甲烷和羧酸。如果次氯酸是惟一起卤化作用的物质，则产生氯仿。

对丙酮的早期研究表明，限制速率的步骤是最初的烯醇化作用。一旦形成烯醇化物，整个反应就迅速进行。因此，化学文献中所用的此反应的速率表达式为：

$$\mathrm{d}[\mathrm{CH_3COCH_3}]/\mathrm{d}t = -k\,[\mathrm{CH_3COCH_3}] \tag{12.29}$$

然而，在饮用水条件下（即 pH 近中性，低的余氯量），限制速率的步骤可能是其他步骤。这使得速率公式变得更复杂了。而且，还会发生竞争性反应，生成二氯乙酸。三氯丙酮可能会发生进一步的碱催化氯取代反应，生成五氯丙酮（Reckhow 和 Singer，1995）。此化合物将迅速水解产生氯仿和二氯乙酸。建议使用以下三氯丙酮消耗的速率公式：

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{CH_3COCCl_3}]}{\mathrm{d}t} = \left\{\frac{k_1 k_2[\mathrm{HOCl}][\mathrm{P_T}]}{k_{-1}[\mathrm{P_T}]} + k_3[\mathrm{OCl^-}] + k_4[\mathrm{OH^-}]\right\}[\mathrm{CH_3COCCl_3}] \tag{12.30}$$

这个复杂的公式反应了次氯酸盐（$\mathrm{OCl^-}$）、氢氧化物（$\mathrm{OH^-}$）和磷酸盐（$\mathrm{P_T}$）的催化作用。

12.2　水处理使用的氧化剂

12.2.1　氯

氯是饮用水处理中使用最广泛的氧化剂（和消毒剂；见第 14 章）。可用的氯中有气态氯（$\mathrm{Cl_2}$）；有浓缩的氯水溶液，次氯酸钠，NaOCl（如漂白液）；还有固态的，如次氯酸钙，$\mathrm{Ca(OCl)_2}$。

氯气加入水中，会迅速歧化产生次氯酸（HOCl）和氯离子（$\mathrm{Cl^-}$）：

Jun　Bing

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \tag{12.31}$$

在25℃时，式（12.31）的平衡常数为 5×10^{-4}，表明反应向右进行得较彻底。溶液中残留的分子 Cl_2 浓度只占总氯浓度的一小部分，除非在低 pH 或高的氯化物浓度条件下。例如，pH 为 2，氯化物浓度为 10^{-3}M 时，总氯中只有 2% 为分子氯。反应式（12.31）产生的氯化物基本不具有氧化性和消毒性。

次氯酸是弱酸（$pK_a = 7.5$，25℃），部分离解为次氯酸根（OCl^-）：

$$HOCl = H^+ + OCl^- \tag{12.32}$$

离解率可由下式计算：

$$\log([HOCl]/[OCl^-]) = 7.5 - pH \tag{12.33}$$

三种物质 Cl_2、HOCl、OCl^- 的总称为自由氯（free available chlorine，FAC），各物质的浓度及它们的总浓度均按 Cl_2 计算，单位为 mg/L。

方程式（12.31）和式（12.32）表明，水中氯的存在形式取决于氯的总浓度、pH 值和温度。图 12.2 是三种形式的氯的相对含量关于 pH 的函数图象。25℃下，pH 值在 1～7.5 之间，则次氯酸占优势，pH 值大于 7.5 则次氯酸根占优势，pH 值等于 7.5（pK_a 值），则两者浓度相等。这个分布图会随温度变化而略有变化，因为反应式（12.31）和式（12.32）的平衡常数受温度影响。

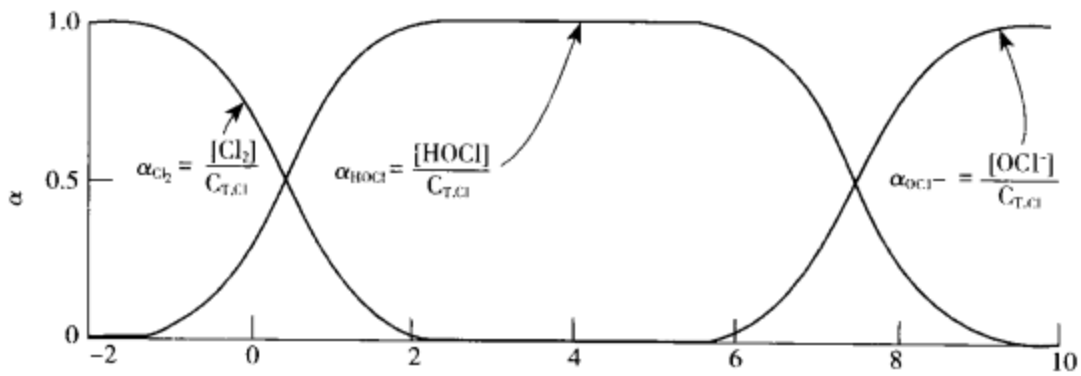


图 12.2　水中分子氯、次氯酸、次氯酸盐离子随 pH 变化的分布图（$[Cl^-] = 10^{-3}$M）

（来源：Snoeyink 和 Jenkins，1980）

如果氯是以次氯酸钠形式加入水中，则会发生如下反应：

$$NaOCl \longrightarrow Na^+ + OCl^- \tag{12.34}$$

$$OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^- \tag{12.35}$$

如果次氯酸钙颗粒剂溶于水中，和 NaOCl 一样，会形成次氯酸根，与水反应产生次氯酸：

$$Ca(OCl)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2OCl^- \tag{12.36}$$

$$OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^- \tag{12.37}$$

与加入氯气一样，加入次氯酸钠和次氯酸钙后，溶液中 HOCl 和 OCl^- 的相对含量分布决定于 pH 值、温度和总氯浓度，而且，这个分布与式（12.31）、式（12.32）和图 12.2 是相符的。不论氯以何种形式加到水中，次氯酸根离子、次氯酸和分子氯的形成取决于前面的反应所描述的化学平衡。惟一的不同在于，氯气会发生酸性反应，从而降低溶液的 pH 值，而次氯酸钠或次氯酸钙则发生碱性反应并升高溶液的 pH 值。pH 值的改变程度取决于水的碱度。

由表 12.1 可知，次氯酸根和次氯酸都是强氧化剂，但后者氧化性更强。因此，低 pH 值时氯的氧化更有效。氯的消毒性质也是这样的（第 14 章）。

典型的水处理工艺中，由加压容器提供氯。加压条件下，氯呈液态，降低容器压力则氯以气态形式释放到水中。可用各种类型的充气装置把气态氯引入水体的侧流，再通过安装在适当位置的扩散器使所

Jun　Bing

形成的高浓度侧流氯溶液与主流混合。

如果使用的是次氯酸钠溶液，则通常用计量泵把浓的 NaOCl 本体溶液加到主流中。若使用次氯酸钙，可直接向水中投加颗粒剂，也可先制好浓的次氯酸钙溶液，再和次氯酸钠溶液一样通过计量加入到主流中。

传统上，城市水处理中最常见的氯的使用方法是用加压容器投加气态氯。但是，考虑到危险化合物在运输和搬运过程中的危险，近来人们越来越多地使用次氯酸钠溶液，尽管它价格更贵。使用次氯酸钠所要关注的是它的稳定性。随时间的推移，次氯酸盐会分解，尤其当它贮存于高温下或暴露于阳光下。一种分解产物是氯酸盐（ClO_3^-），它对健康有潜在威胁（见下面关于二氧化氯的讨论）。最近的报道也表明，次氯酸盐按实践中常用的剂量投加时，其中可能存在超过规定极限值的溴酸盐——臭氧处理中常常出现的一种无机消毒副产物。

自由氯也可在现场由盐水（氯化钠，NaCl）电解产生。电解产生的分子氯可溶于氢氧化钠（NaOH）溶液，得到浓的次氯酸钠溶液。其中氢氧化钠也是电解产物。

$$Cl_2 + NaOH \longrightarrow NaOCl + H^+ + Cl^- \tag{12.38}$$

由电解槽现场制备氯气和直接购买贮存于加压容器中的氯气相比，前者成本更高，但避免了后者的运输和搬运加压容器罐的风险。

12.2.1.1　氯与有机化合物的反应

氯与有机化合物发生取代和氧化结合的反应。例如，氯与氨基酸反应，产生醛和有机酸等非卤代氧化副产物。氯与酚反应，产生氯代酚化合物，如邻氯苯酚和对氯苯酚。后者的形成会加重含酚废水的臭和味（见下文）。对于芳香族化合物，芳环上供电子取代基的存在会促进取代反应和氧化环裂解反应的发生。

氯与腐殖质等天然有机物反应，产生多种氯代消毒副产物，如氯仿、二氯乙酸、三氯乙酸和硝基氯仿。鉴于这些反应对于水质和水处理的重要性，我们将单独讲述消毒副产物的形成和控制。

12.2.1.2　氯与氨的反应（氯胺的形成）

氯胺可由氯水与氨气反应得到。此反应可以是有目的地向含有自由氯的水中加入氨气，通常这样做是希望形成一氯胺来保持管网中稳定的消毒剂残量（第 14 章）。相反地，也可通过在水处理过程中向含氨源水中加氯得到氯胺。自由氯和氨反应得到的混合物中，可能含有一氯胺（NH_2Cl），二氯胺（$NHCl_2$）和三氯胺或三氯化氮（NCl_3）。

$$NH_3 + HOCl \rightleftharpoons NH_2Cl + H_2O \tag{12.39}$$

$$NH_2Cl + HOCl \rightleftharpoons NHCl_2 + H_2O \tag{12.40}$$

$$NHCl_2 + HOCl \rightleftharpoons NCl_3 + H_2O \tag{12.41}$$

三种氯胺总称为化合氯，其浓度按 Cl_2 计，单位为 mg/L。化合氯在分析上区别于自由氯（Standard Method，1995）。自由氯和化合氯浓度之和称为总氯。

形成的三种氯胺的相对含量主要取决于 pH 值、温度和氯氨比。当氯氨摩尔比小于 1∶1 或重量比（Cl_2∶N）小于5∶1，pH 值大约为8（这在饮用水的氯胺化过程中是常见的），形成的氯胺主要是一氯胺。在更高的氯胺比和更低的 pH 值时，则会形成较多的二氯胺。在 pH 值为 6～6.5 的微酸性条件下，可形成三氯化氮。pH 为 8 时，氯胺不稳定，自发分解为氮气和氯化物。所以，向含氨的水中加入过量的氯，将导致发生如下总反应：

$$2NH_3 + 3HOCl \longrightarrow N_2(g) + 3H^+ + 3Cl^- + 3H_2O \tag{12.42}$$

此方程式表明，足量的氯（Cl_2∶N 摩尔比大于 1.5 或重量比大于 7.5）将氧化氨气，形成自由氯残量，此即所谓的折点现象。此等式可用于估计氨的需氯量，但在实际中，Cl_2∶N 摩尔比更接近于 2∶1（或重量比 10∶1）。

如果想得到一氯胺，以保证管网中稳定的消毒剂残量，通常每 mg/L 的 Cl_2 需加入 0.2mg/L NH_3

（以 N 计），以确保 Cl_2: N 摩尔比小于 1，一氯胺为惟一的产物（式（12.39））。这样做是因为一氯胺是更弱的氧化剂，比自由氯更稳定、持久。这些性质使氯胺成为管网中理想的二次消毒剂。

根据一氯胺的氧化电位，它的氧化性很弱，不能氧化还原态的铁、锰和多数产生臭、味的有机物，也不能去除天然有机物产生的色度。一氯胺可在一定程度上氧化天然有机物，得到卤代有机物，但一般不会产生三卤甲烷（见下文）。

氯胺的氧化作用一部分来自于水解作用，即式（12.39）～式（12.41）所示反应的逆反应，所释放的自由氯，虽然量很小，也会导致产生与氯胺有关的卤代副产物。同样，释放的自由氨会导致管网中的硝化问题。

总之，水处理中，氯胺的主要价值是作为二次消毒剂，而不是作为氧化剂。

12.2.1.3　氯与溴化物的反应

如果饮用水中含有溴化物，则氯会氧化溴化物产生次溴酸（HOBr）：

$$HOCl + Br^- \longrightarrow HOBr + Cl^- \tag{12.43}$$

此反应很快，是二级反应，速率常数为 $2.95 \times 10^3 M^{-1} \cdot s^{-1}$。所以，溴化物是另一个需氯量的来源，溴化物的存在会消耗自由氯。

反应产生的次溴酸和次氯酸一样是弱酸（$pK_a = 8.7$，25℃）。次溴酸部分离解，产生次溴酸根（OBr^-），离解程度取决于 pH 值：

$$HOBr \longrightarrow OBr^- + H^+ \tag{12.44}$$

如表 12.1 所示，次溴酸的氧化性比次氯酸弱。但次溴酸的形成是不可忽视的。因为次溴酸能与天然有机物反应，产生不希望产生的溴代消毒副产物，如溴仿（$CHBr_3$）、二溴乙酸。溴化物及其氧化产物次溴酸的存在，加上次氯酸，导致产生溴、氯混合 DBPs（消毒副产物），如一溴二氯甲烷（$CHBrCl_2$）和溴氯乙酸（见下文）。由于它们相应的酸度常数，在多数实践中常见的 pH 条件下，次溴酸比次氯酸更多地保持不离解状态。相应地，因为这些物质（HOBr，HOCl）离解后所得酸根的氧化性比不离解态弱，所以次溴酸是比次氯酸更强的取代剂。故含有溴化物的水中会产生更多的卤代副产物。

12.2.2　二氧化氯

室温下，二氧化氯（ClO_2）是黄绿色气体，气味和氯气相近。二氧化氯不稳定，暴露于热、光或电火花下，或被震动，就会发生爆炸，因此，需要时现场制备，而不会成批运送。由于二氧化氯气体极易溶于水，通常由气态二氧化氯制备其水溶液。二氧化氯在水中并不像氯一样会水解，而是保持 ClO_2 分子形式。它比氯的挥发性更强，如果处理不当，更容易从水中脱离。

二氧化氯通常由亚氯酸钠（$NaClO_2$）与氯气（Cl_2）或次氯酸（HOCl）在酸性条件下反应产生，反应式如下：

$$2NaClO_2 + Cl_2(g) \longrightarrow 2ClO_2(g) + 2Na^+ + 2Cl^- \tag{12.45}$$

$$2NaClO_2 + HOCl \longrightarrow 2ClO_2(g) + 2Na^+ + Cl^- + OH^- \tag{12.46}$$

为促使反应完全，并避免产物中混合未反应的亚氯酸根（ClO_2^-），部分反应器中加入过量的氯，尽管现在发生器的改进可保证不用过量的氯也能使次氯酸钠完全转化为二氧化氯。另外，为克服亚氯酸钠和反应式（12.46）产生的氢氧根的碱度，在加次氯酸的同时还加酸，以达到最有利于产生二氧化氯的 pH 值。推荐的 pH 值范围为 3.5～5.5，酸性更强则会产生氯酸盐（ClO_3^-）：

$$NaClO_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow ClO_3^- + 2Cl^- + 2H^+ + Na^+ \tag{12.47}$$

也可通过酸化亚氯酸钠溶液来制备二氧化氯：

$$5NaClO_2 + 4H^+ \longrightarrow 4ClO_2(g) + 5Na^+ + Cl^- + 2H_2O \tag{12.48}$$

二氧化氯一旦产生便溶于水，且如果避免光照和高温，就是稳定的。在高温或高 pH 值条件下，二氧化氯发生歧化反应，生成亚氯酸盐和氯酸盐：

Jun　Bing

$$2ClO_2 + 2OH^- \longrightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O \quad (12.49)$$

两者均为饮用水中不希望出现的物质（见下文）。

过去，二氧化氯主要用于控制臭和味，但它对还原态的铁和锰也是有效的氧化剂，同时也是较好的初步消毒剂（第14章）。它的主要优点之一是不与氨反应。因此，与氯比较，把它作为氧化剂使用所需的剂量要小得多。另一个优点是，对于天然有机物（NOM）的取代反应，二氧化氯参与的程度不如自由氯，因此不会产生三卤甲烷、卤乙酸或多数其他氯化过程中常见的卤代消毒副产物。Richardson 等（1994）及其他人已确定了大量氯氧化处理的消毒/氧化副产物，如醛、羧酸和一些卤代化合物，但后者大多数浓度极低。因为不会很大程度地形成卤代 DBP，二氧化氯作为水处理氧化剂正受到关注。还有一个优点在于，二氧化氯与溴化物反应很慢（Hoigne and bader，1994）。因此，二氧化氯处理不存在溴代副产物的问题，不论有机物还是无机物（如溴酸盐）都不会产生。

Hoigne 和 bader（1994）列出并讨论了与饮用水处理有关的各种有机和无机化合物与二氧化氯反应的速率常数。

二氧化氯与多数还原剂（如二价铁离子、天然有机物质）的反应是单电子转移反应（表12.1）：

$$ClO_2 + e^- \longrightarrow ClO_2^- \quad (12.50)$$

由反应可知，亚氯酸盐是使用二氧化氯的主要氧化副产物。多数研究者（Werdehoff and Singer，1987）认为饮用水处理过程中使用的二氧化氯中约有50%～70%（质量百分数）最终转化为亚氯酸盐。

动物试验表明，亚氯酸盐对健康有很多潜在的不利影响。因此，《消毒副产物规则》（USEPA）规定，管网中亚氯酸根的最高污染水平（MCL）不得超过1mg/L，管网入口处二氧化氯的最大残留消毒剂水平（MRDL）不得超过0.8mg/L。目前还没有对氯酸盐的限制性规定。根据观察，水处理过程中二氧化氯迅速消耗，而且它被还原为亚氯酸根的比例最高可达70%。因此，如果不处理亚氯酸根，实践中使用二氧化氯的剂量上限约为1.4～1.5mg/L。

关于管网中残留亚氯酸根的第二个问题是，它会与自由氯反应，产生低水平的二氧化氯和氯酸盐：

$$HOCl + 2ClO_2^- \longrightarrow 2ClO_2 + Cl^- + OH^- \quad (12.51)$$

$$HOCl + ClO_2^- \longrightarrow ClO_3^- + Cl^- + H^+ \quad (12.52)$$

如果二氧化氯存在于自来水中，则一旦用户打开水龙头，它会挥发，释放到家庭或办公环境中。这会导致刺激性气味，而且，如果新近铺了地毯，释放出的二氧化氯与地毯放出的有机物反应会产生另外的具有刺激性气味的气体。

不论是二氧化氯发生器（式（12.45）和式（12.46））中亚氯酸钠未反应完全，还是水处理过程中二氧化氯被还原（式（12.50）），所得到的亚氯酸根均可由二价铁离子（Iatrou and Knocke，1992）或还原态硫的化合物去除。氯酸根的去除目前还没有可行的办法，因此，在制备二氧化氯的过程中应尽量减少它的形成。

12.2.3　臭氧和高级氧化工艺

臭氧是不稳定气体，必须现场制备。臭氧形成的化学过程可简单表示如下：

$$O_2 + 能量 \longrightarrow O + O \quad (12.53)$$

$$O + O_2 \longrightarrow O_3 \quad (12.54)$$

由分子氧（O_2）制备初生态或原子态的氧（O），所需的能量一般由电压峰值为8～20kV的放电提供，电压峰值取决于所用的仪器。两电极间的狭窄间隙中充满颗粒—自由的干冷空气、氧气或富氧空气，两电极间产生高能的放电。这种电晕放电或者说等离子体放电是由使两电极间发生电压循环的交流电产生的。臭氧的产量取决于电压、频率、臭氧发生器的设计和所用的填料气体的种类和分子量。所得到的臭氧流中臭氧的体积含量可高达14%。电流臭氧发生器可以是低频率的（50～60Hz）、中频率的（400～1000Hz），也可以是高频率的（2000～3000Hz）系统。

Jun　Bing

得到富含臭氧的空气或氧气流后，将其导入气体吸收装置以得到臭氧溶液。气体吸收装置可以是多级逆流泡沫接触器、管内气体注射系统或其他此类气体传递装置。

臭氧在水溶液中非常不稳定。它易与大量的饮用水中常见组分（如 NOM）反应，而且会自发分解，有时也称为自分解。臭氧的自分解是一个复杂的链反应过程，涉及到几种自由基。分解可由大量不同的水中的组分引发，包括氢氧根、天然有机物、亚铁离子，也可通过添加过氧化氢或通过紫外照射来引发。当反应由氢氧根引发时，整个自分解过程如式（12.55）~式（12.60）所示。

$$OH^- + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2^- \tag{12.55}$$

$$HO_2 \rightleftharpoons H^+ + O_2^- \tag{12.56}$$

$$O_2^- + O_3 \longrightarrow O_2 + O_3^- \tag{12.57}$$

$$O_3^- + H^+ \longrightarrow HO_3 \tag{12.58}$$

$$HO_3 \longrightarrow O_2 + OH \tag{12.59}$$

$$OH + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2 \tag{12.60}$$

这些反应构成一个链反应。因为起始反应（式（12.55））产生的氢过氧基（HO_2）和超氧根离子（O_2^-）会引发进一步分解臭氧的链反应。在纯水中，反应链会很长，一个起始的反应最终使几百个臭氧分子分解。在天然水中，臭氧的寿命取决于几种变量，包括 pH 值，温度，总有机炭浓度，重碳酸盐和碳酸盐浓度。重碳酸盐和碳酸盐能与羟基反应，从而增加臭氧寿命并降低式（12.56）~式（12.60）所示链反应的速度。

$$OH + HCO_3^- \longrightarrow OH^- + HCO_3 \tag{12.61}$$

$$OH + CO_3^{2-} \longrightarrow OH^- + HCO_3^- \tag{12.62}$$

相对而言，重碳酸基和碳酸基（HCO_3^- 和 CO_3^-）中间体的反应活性很弱，不能传播链反应。因此，重碳酸盐和碳酸盐碱度高的水比低碱度的水将更长时间地保持臭氧残量。当把臭氧作为消毒剂使用时（第 14 章），这一点尤其重要。另外，由于碳酸根比重碳酸根的净化能力强，随 pH 值升高，碳酸盐系统的净化能力增强。这部分地抵消了高 pH 值（高氢氧根浓度）时由氢氧根引发的更快的反应速度。

臭氧分解产生的中间体之一，羟基，是已知的最强的化学氧化剂之一，能与无数有机、无机化合物迅速反应（见下文）。因此，臭氧的氧化性能与这种自由基的氧化性质有很大关系。

在 Hoigne 及其合作者（如 Hoigne 和 Bader，1976；Staehe 和 Hoigne，1982）的研究基础上，Aieta 等（1998）用图 12.3 描述了臭氧在水溶液中的变化过程。图 12.3 表明，臭氧的反应有两种不同途径：一种是涉及臭氧分子的直接途径，一种是以臭氧分解产生自由羟基为起始反应的间接途径。前者具有很高的选择性。臭氧与一些物质如酚和硫醇等迅速反应，但与另一些物质如苯和四氯乙烯（PCE）反应很慢。相反，羟自由基不具有选择性，能与大量的物质迅速反应。而且，OH 基能与臭氧分子迅速反应（见式（12.60）和图 12.3），加快臭氧分解的自动催化速率。羟基去除剂，重碳酸根离子和碳酸根离子，与羟基反应（式（12.61）和式（12.62）），将它从循环中去除，由此降低臭氧分解速率，增加溶液中臭氧分子的稳定性，这在前面已提到过。

除了前面描述的由氢氧根引发的臭氧分解链反应，还有很多其他的反应途径可产生自由羟基。比如，向水中同时加入过氧化氢和臭氧能加速臭氧的分解并增加羟基的产量。过氧化氢离解产生氢过氧根离子（HO_2^-）：

$$H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+ \tag{12.63}$$

氢过氧根离子然后与臭氧分子反应产生超氧根离子（O_2^-）、羟基和分子氧：

$$HO_2^- + O_3 \longrightarrow OH + O_2^- + O_2 \tag{12.64}$$

然后，正如式（12.57）~式（12.60）描述的那样，羟基和超氧根离子参与臭氧分解的循环，更快地产生更多的自由羟基。由于反应式（12.63）和式（12.64）在多数情况下明显比反应式（12.55）快，O_3 和 H_2O_2 的联合使用成为产生具有高反应活性且没有选择性的化学氧化剂羟基的更有效的办法。

Jun　Bing

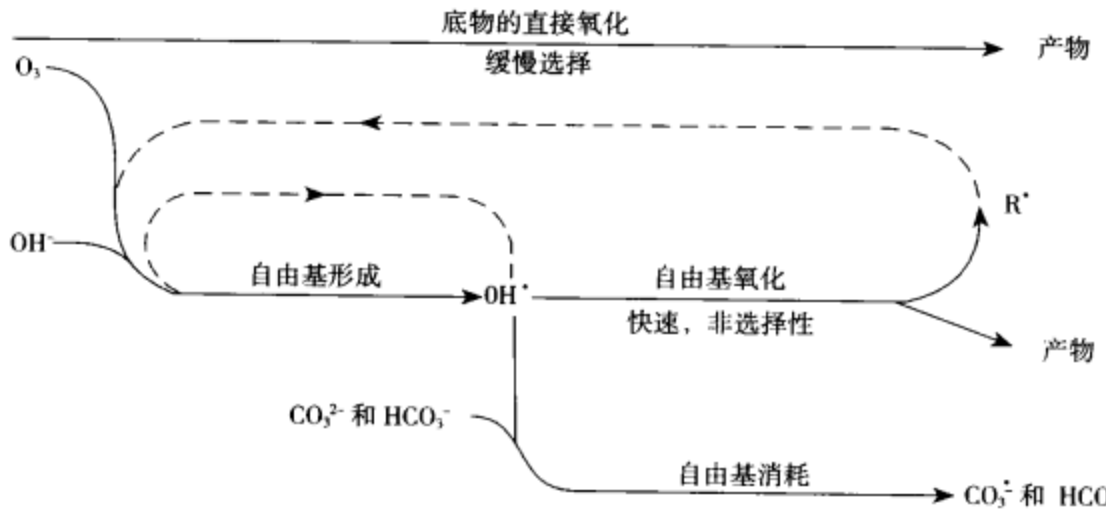


图 12.3　臭氧反应途径

（来源：Aieta et al.，1988）

另一个产生羟基的办法是用紫外光（UV）照射过氧化氢。紫外照射提供的能量把过氧化氢分离为两个羟基：

$$H_2O_2 + UV \longrightarrow 2OH \tag{12.65}$$

这个过程比反应式（12.63）和式（12.64）慢，因而产生羟基效率更低。

用紫外光照射含有溶解臭氧分子的水，可以产生过氧化氢。然后过氧化氢与臭氧分子反应，如式（12.63）和式（12.64）所示，产生羟基和其他物质，它们参与臭氧的分解循环，如式（12.57）~式（12.60）所示。

这些反应，都包含自由羟基的高速产生，称为高级氧化工艺（AOPs）。通常，向水中加入臭氧，很难区分哪些是臭氧分子的反应，哪些是羟基的反应。一般认为，或许除了消毒反应、具有很高反应速率常数的与溶质的反应，所有涉及臭氧分子反应的核心都是羟基反应。

12.2.3.1　臭氧反应动力学

对臭氧分子和羟基的反应动力学已有广泛的研究。Hoigne 及其合作者（比如，Hoigne 和 Bader，1983a，b；Hoigne 等，1985）列出了有关反应速率常数的最详尽数据。前面已经提到过，一些溶质和臭氧的反应非常迅速。例如，臭氧氧化硫化物的速度极快，反应为二级反应，速率常数的数量级为 $10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$。臭氧氧化酚和萘二级反应速率常数分别为 1300 和 $3000 M^{-1} \cdot s^{-1}$，也是相当高的。相反，臭氧氧化苯和四氯乙烯的二级反应速率常数很小，分别为 $2 M^{-1} \cdot s^{-1}$ 和 $<0.1\ M^{-1} \cdot s^{-1}$。饮用水中两种常见污染物，三氯乙烯和莠去津的氧化也相对较慢，其二级反应速率常数的范围在 $10 \sim 20\ M^{-1} \cdot s^{-1}$。同样，在饮用水处理常见 pH 值范围内，氨与臭氧的反应很慢。如果氨基未被质子化，则胺和氨基酸与臭氧迅速反应。

总的说来，在水中离解的化合物与臭氧分子的反应速率取决于存在的个别物质。例如，酚负离子与臭氧的反应速率比与其相对的质子化的酚快。对于甲酸盐也是一样的。因此，臭氧处理的速率随 pH 值的改变而改变，具体如何改变则取决于被氧化的化合物。同样，苯几乎不与臭氧反应，但苯的衍生物，尤其是芳环上含有吸电子组分的衍生物，则易与臭氧反应。

羟基与各种不同溶质的二级反应速率常数更趋一致，约在 $10^7 \sim 10^{10}\ M^{-1} \cdot s^{-1}$ 范围内。因此，与臭氧相比，羟基的反应活性不具有选择性。臭氧与不同溶质反应的速率常数最大相差 12 个数量级。莠去津、三氯乙烯、四氯乙烯，对臭氧分子都是惰性的，但它们能被羟基快速氧化，当然，也能被高级氧化工艺（AOPs）快速氧化。因为羟基氧化反应的速率常数很大，所以在涉及羟基的反应中，决定速率的由臭氧自分解或由前面讨论的不同的高级氧化工艺来产生羟基的速率。因此，由于由氢氧根引发的臭氧分解能更快地产生羟基，很多溶质如莠去津、三氯乙烯在高 pH 值下会更快地被氧化。

Jun　Bing

12.2.3.2　可生物降解有机物的形成

臭氧与水中污染物包括天然有机物反应，把它们氧化成分子量更小、极性更强的物质，如各种醛和有机酸（见下文）。这些氧化副产物本身无害，但它们是可生物降解的，如果不有效控制则可能引起管网中的生物垢问题。通常，臭氧氧化后，用具有生物活性的过滤工艺来去除可生物降解有机物。后面将更详细地讨论臭氧化副产物的问题。

12.2.3.3　臭氧和溴化物的反应

臭氧与天然有机物反应不能直接产生卤代 DBPs，但如果水中含有溴化物，则可能形成溴代 DBPs。臭氧能和氯一样把溴化物氧化成次溴酸：

$$O_3 + Br^- + H^+ \longrightarrow HOBr + O_2 \tag{12.66}$$

这个反应很快，反应速率常数为 160 $M^{-1} \cdot s^{-1}$。反应产生的次溴酸能与天然有机物反应产生溴代 DBPs，如溴仿，二溴乙酸和溴化苦味碱。这些 DBPs 的形成程度取决于水中溴离子浓度、TOC 浓度和水的 pH 值。一般而言，间接由臭氧化产生的卤代 DBPs 的浓度比由氯化产生的至少低一个数量级。这在后面将有更详细的讨论。

臭氧氧化处理含溴化物的水有一个问题，即溴酸盐（BrO_3^-）的形成。溴酸盐是一种可能致癌物，目前溴酸盐的实际质量水平（PQL）被限定为 10μg/L。随着更灵敏的分析方法的出现，这个限定值还会降低。溴酸盐的形成可通过各种途径，其中包括臭氧分子和羟基的作用。一种途径是通过形成次溴酸和亚溴酸（化学计量学上失去平衡）：

$$O_3 + Br^- \longrightarrow OBr^- \tag{12.67}$$

$$OBr^- + O_3 \longrightarrow BrO_2^- \tag{12.68}$$

$$BrO_2^- + O_3 \longrightarrow BrO_3^- \tag{12.69}$$

在多数天然水的 pH 值范围内，一大部分的 OBr^- 被质子化为 HOBr（25℃下次溴酸的 pK_a 值为 8.7），所以式（12.68）所示的亚溴酸盐的形成速率随 pH 值的降低而明显减慢。如果水中羟基的形成速率很快，溴酸盐也可通过次溴酸基形成：

$$HOBr/OBr^- + OH \longrightarrow BrO \tag{12.70}$$

$$BrO + O_3 \longrightarrow BrO_3^- \tag{12.71}$$

控制溴酸盐形成的最常见的技术包括：微酸性条件下的臭氧氧化；多级臭氧氧化，即在几个不同的点加入臭氧；用氨来把产生的次溴酸束缚住：

$$NH_3 + HOBr \longrightarrow NH_2Br + H_2O \tag{12.72}$$

另外，溴酸盐形成后，可通过化学还原来去除。使用的氧化剂可以是还原态的硫化物，如亚硫酸氢盐（HSO_3^-），或亚铁离子。粒状活性炭也可吸附溴酸盐，尽管吸附程度有限。中压紫外照射可将溴酸盐分解得到溴化物。溴酸盐也可在厌氧条件下被氧化。

12.2.4　高锰酸钾

高锰酸钾被用作水处理氧化剂已有几十年了，市场上可以买到高锰酸钾晶体。它可用于化学进料器直接向溶液中投加，也可先在现场制备成浓溶液再按所需剂量加入水中。

高锰酸钾中含有氧化态为 + Ⅶ的锰。在多数实际应用中，高锰酸盐的氧化是一个三电子转移过程，高锰酸盐（MnO_4^-）被还原为不溶的二氧化锰（MnO_2）：

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 2H_2O \tag{12.73}$$

所产生的二氧化锰是一种黑色沉淀物，如果不通过固—液分离工艺合理地去除，它将在管网和家庭管件内产生黑色颗粒状沉积物。最常用的二氧化锰去除法是传统的澄清或过滤工艺。由于担心粉红色的水（反映未消耗的高锰酸盐的存在）通过过滤器，高锰酸盐的投加点一般选在处理厂的最前面，尽可能靠近入水口处，这样可使高锰酸盐在过滤工艺前有足够的时间来发挥它的氧化功能并被彻底地还原为

Jun　Bing

二氧化锰。

高锰酸盐氧化反应速率倾向于随 pH 值的增高而加快。因此，有些情况下，在过滤前投加一种碱，能很好地加速高锰酸盐的还原。

高锰酸盐的还原（式（12.73））产物二氧化锰有一些有益的性质。它能有效地吸附亚铁离子（Fe^{2+}）、二价锰（Mn^{2+}）、二价镭（Ra^{2+}）和其他痕量无机阳离子。因此，用高锰酸盐处理这些物质除仅仅由氧化作用去除的一部分，还能由二氧化锰的吸附作用额外地去除一部分。实际上，二氧化锰的吸附功能的原理和历史上有名的锰绿砂工艺的原理相同。在这个工艺中，过滤介质外包裹一层二氧化锰，从而能吸附过滤进水中的 Fe^{2+}、Mn^{2+} 和 Ra^{2+}。为了产生额外的吸附点，可用高锰酸盐处理反冲洗水，或向过滤进水中投加低剂量的高锰酸盐，从而氧化所吸附的金属。

二氧化锰固体也能吸附作为 DBP 前体物的天然有机物。这一点在硬水中表现得尤为明显（Singer and Colthurst，1982），可能是由于钙和镁的架桥作用。

12.2.5　混合氧化剂

电解盐水自 19 世纪起就用于工业制氯。此技术最近被改进用于生产自由氯和其他强氧化剂和消毒剂的混合物。液相和气相发生器均可用。这种混合物用作小型的、供应农村的饮用水的消毒剂。

方法的原理是基于基本的电化学理论。在电化学电池的阳极，氯化物被氧化为氯，随即氯水解产生次氯酸：

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^- \tag{12.74}$$

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + Cl^- + H^+ \tag{12.75}$$

阳极流的 pH 值为 3～5。在阴极，水被还原产生氢气，得到 pH 约为 10～11 的强碱溶液：

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^- \tag{12.76}$$

阳极流和阴极流被一个半渗透栅栏（barrier）隔开。

自由氯是这种混合氧化剂发生器产生的主要氧化剂，同时阳极液发生其他反应，得到臭氧、二氧化氯、过氧化氢，其他短寿命的具有反应活性的氧化剂，和许多无机副产物，如亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐。然而，这些混合氧化剂发生器的氧化物流的成分至今还不是完全清楚。曾有报道，有一种发生器能产生 200～400mg/L 的自由氯（Dowd，1994；Gordon，1998），但阳极流中检测不到臭氧、二氧化氯和过氧化氢（Gordon，1998）。这个发现与 Venczel 等（1999）的发现相矛盾。后者提出，氧化剂产品具有与单独的氧化剂截然不同的消毒性能。在推广使用这些发生器前，有必要进一步研究了解产物流的组分与性质。

12.3　氧化工艺的应用

12.3.1　水处理实践中氧化剂的应用

这一节讲述氧化剂的典型应用及其在水处理实践中的作用。氧化剂最常用于氧化还原态的铁和锰，消除产生臭、味的污染物，除色，和去除与公共健康问题有关的合成化合物。此外，很多氧化剂具有助凝剂的作用，并在潜在有害消毒副产物的控制中发挥作用。氧化和消毒副产物的形成和控制将在另一节中单独讨论。很多氧化剂同时也是高效的消毒剂，因此能起到氧化和消毒的双重作用。消毒将在第 14 章详细讨论。

12.3.1.1　铁和锰的控制

铁和锰在还原环境中是相对可溶的，例如，在地下水中，在停滞的地面水中、在富营养的湖泊、水库的下层滞水带中。相应地，它们在氧化环境中极难溶，例如，在流动的河流中，在湖泊或水库的上

Jun　Bing

层，或在经深层曝气而保持氧化环境的下层滞水带中。铁和锰的还原形式——亚铁离子，Fe（Ⅱ），和二价锰，Mn（Ⅱ）——可能以自由金属离子形式存在，即 Fe^{2+} 和 Mn^{2+}，在多数地下水中是这样的；也可能不同程度地与天然有机物络和，这在地表水和深色的地下水中常见。在湖泊翻腾过程中或紧随翻腾之后，即当富含铁、锰的下层滞水层与其他部分混合时，湖泊上层的溶解铁和溶解锰水平将明显上升。

水中溶解铁和溶解锰水平上升的主要问题在于，它们被氧化为不溶的氢氧化铁，$Fe(OH)_3(s)$，和二氧化锰，$MnO_2(s)$，分别使管道上出现红橙色和黑色沉淀物，并在洗涤后留下污点：

$$Fe^{2+} + 1/4O_2 + 5/2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3(s) + 2H^+ \tag{12.77}$$

$$Mn^{2+} + 1/2O_2 + H_2O \longrightarrow MnO_2(s) + 2H^+ \tag{12.78}$$

水中溶解的 Fe(Ⅱ) 和 Mn(Ⅱ) 的去除，一般是在设计条件下加入一种氧化剂，将它们氧化为不溶的形式，然后通过沉降和过滤将沉淀的氢氧化铁和二氧化锰分离出去。这里，最常用的氧化剂是氧、氯、高锰酸盐、二氧化氯和臭氧。

倘若没有与有机物络合，则 Fe(Ⅱ) 被氧气氧化的反应在 pH 值高于 7 时相对较快，地下水中铁的去除常常是这种情况。亚铁被氧化的速率表达式为：

$$-d[Fe(Ⅱ)]/dt = k[Fe(Ⅱ)][OH^-]^2P_{O_2} \tag{12.79}$$

反应对亚铁的浓度和氧的分压（P_{O_2}）是一级的，对氢氧根的浓度是二级的（Stumm and Morgan，1996）；后者表明了氧气氧化 Fe(Ⅱ) 的反应对 pH 值的依赖性。如果亚铁与有机物络合，则用氧气来氧化会很慢，需要用更强的氧化剂，如氯或高锰酸盐。

氧气氧化 Mn(Ⅱ) 的反应遵循以下速率表达式：

$$-d[Mn(Ⅱ)]/dt = k_0[Mn(Ⅱ)] + k[Mn(Ⅱ)][MnO_2(s)] \tag{12.80}$$

其中 $k = k_1[OH^-]^2P_{O_2}$。这是一个自身催化反应，氧化反应的副产物二氧化锰能催化还原态锰的氧化反应（Stumm and Morgan，1996）。因为式（12.80）的第一项所示的初始氧化速率在 pH 值低于 9 时相对较慢，所以常用一种强氧化剂如氯或高锰酸盐来取代氧气。由于这个反应被二氧化锰催化，而且二氧化锰强烈地吸附 Mn^{2+}，实践中常见的氧化和去除锰的另一个办法是，使过滤介质表面包裹一层二氧化锰。还原态锰被吸附到二氧化锰包裹层上，在使用了氯或高锰酸盐的滤床内被氧化。反应次序如下：

$$Mn^{2+} + MnO_2(s) \longrightarrow MnO_2(s) - Mn^{2+} \tag{12.81}$$

$$MnO_2(s) - Mn^{2+} + HOCl + H_2O \longrightarrow 2MnO_2(s) + Cl^- + 3H^+ \tag{12.82}$$

市售海绿砂（绿砂）也能以同样的方式用作过滤介质，它能吸附锰。

最后，应当指出，臭氧的氧化性极强，能把还原态锰氧化成高锰酸盐（见本章开头部分的计算）：

$$Mn^{2+} + 5/2O_3 + 3/2H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 5/2O_2 + 3H^+ \tag{12.83}$$

所以，如果向含还原态锰的水中投加过量臭氧，则不难见到粉红色的水。

12.3.1.2　臭和味的去除

水中的臭和味有很多不同的来源，其中最显著的是藻类、放射菌类、有机和无机硫化物（分别如硫醇和硫化氢）和工业污染物，如苯酚（Mallevialle and Suffet，1987）。特别是，蓝绿藻的存在能指示多种特殊化合物的存在，如从水库中提取的水中的异甲基冰片（MIB）和土味素，这些化合物在 ng/L 水平即可产生不愉快的气味。因为这些有气味的化合物来源于藻类，所以气味的产生随季节而周期性变化。

化学氧化和活性炭吸附（第 13 章）是从饮用水中去除臭和味的两种最常见的办法。自由氯是去除还原态硫的化合物产生气味的有效的氧化剂，但消除酚类化合物、MIB 和土味素就不那么有效了。对于苯酚，低剂量的氯能与其发生取代反应，产生氯酚，取代反应类型本章已有介绍。有些氯酚比母体酚类化合物本身的气味更强烈（Burttschell et al.，1959）。因此，氯的使用会使气味更强。有时，自由氯本身的气味会完全掩盖污染物质产生的气味。

臭氧、二氧化氯和高锰酸盐都已被用于氧化和去除水中有气味的化合物，但它们的效果各不相同，而且各自对不同的水和处理不同种类的产生气味的化合物的效果也不一样（Glaze et al.，1990）。通常，

它们氧化酚类化合物都是有效的。臭氧是处理 MIB 和土味素的最有效的氧化剂，但如果与过氧化氢或紫外照射共同使用以产生羟基（见上文），从而发生高级氧化过程，这比单独使用臭氧来处理 MIB 和土味素更有效。

应该指出，臭氧与天然有机物反应，常常会产生醛（见下文）。这些醛常会使水带有果味。

同样，二氧化氯的使用有时会产生汽油味或猫尿气味。这是由于亚氯酸盐（二氧化氯处理的主要无机副产物）、自由氯（可把残余亚氯酸盐氧化为挥发性二氧化氯）和新铺地毯释放的挥发性有机化合物间起了反应（Hoehn et al.，1990）。如果把氯胺作为二次消毒剂，问题就不存在了。

12.3.1.3　色的去除

水中的色是由植物腐烂过程产生的聚合芳族化合物造成的。通常称这些化合物为腐殖质或腐殖酸。它们使水呈微黄色，可用 430nm 或用标准铂—钴溶液比色法来定量。这些物质的分子组成和性质随源水的不同而而不同。色度也与 254nm 紫外吸光度相关。这个参数常用于形成消毒副产物的天然有机物的定量（见下文）。腐殖质常与水中的痕量金属络合，导致色度的出现。

从水中去除天然有机色的最常用工艺是化学氧化和凝聚（第 6 章）。对于化学氧化，氧化剂进攻分子上能吸收可见光的发色团。这些发色团通常是连有痕量金属的碳—碳双键和芳烃聚合结构。历史上曾用氯来除色，后来发现，氯与引起色度的有机物间的反应导致与公共健康问题有关的卤代消毒副产物的形成（见下文）。臭氧和二氧化氯也是除色的有效氧化剂，但它们同样会产生有问题的副产物，如可生物降解有机物，如果不合理地控制则会引起管网中微生物的再生长。

因此，用混凝工艺来去除有色有机物就更理想了，可以减少氧化剂的用量，仅用化学氧化剂就能进一步去除澄清或过滤后残留的色度。

12.3.1.4　合成有机化合物的氧化

强的化学氧化剂能与合成有机化合物反应，如杀虫剂和氯化溶剂。这些反应受有机物的性质、所用的氧化剂、水中其他组分、pH 值和温度影响。有些有机化合物相对容易被氧化，而其他的则较难。此外，对于任一种氧化剂，氧化反应的产物随氧化剂与污染物浓度比和水的性质的改变而改变。

例如，用低剂量的氯氧化酚，会得到一氯、二氯、三氯苯酚（Burttschell et al.，1959）。用高剂量的氯，则会打开芳环，得到含卤产物。用低剂量的臭氧氧化酚，会得到邻苯二酚（儿茶酚）和邻醌，剂量增大，则芳环破裂，产生多种小分子量羧酸（Singer and Gurol，1981）。使用二氧化氯来氧化酚，低剂量时得到配位羟基酚、醌和几种氯酚及氯醌（Wajon，Rosenblatt and Burrows，1982；Stevens，1982），剂量增大则芳环裂开，和用臭氧一样，得到羧酸。使用二氧化氯时，有一点至今还不清楚，即，氯化产物是来自于二氧化氯和酚反应所得的活性氯，还是来自于二氧化氯进料液中作为污染物质存在的自由氯。

前面已提到过，Hoigne 及其合作者（1983a，b，1985）提出了臭氧与水中多种无机和有机化合物反应的速率常数。他们的成果证实了臭氧对不同污染物具有选择性。臭氧分子迅速氧化酚和萘，却不能充分氧化莠去津和三氯乙烯；另一方面，臭氧分解产生的羟基能迅速氧化莠去津和三氯乙烯。因此，促成羟基形成的条件有利于这些有害污染物质的去除。这样的条件包括：高 pH 值条件下的臭氧氧化，臭氧与紫外照射或过氧化氢的联合使用（AOPs）。相反地，促进羟基清除的条件则会干扰这些 AOPs 的效力。在含有高浓度碳酸盐和重碳酸盐的高碱度水中，情况就是这样。碳酸盐和重碳酸盐均为羟基清除剂（见上文）。此外，因为微污染物质（莠去津等）通常以相对较低的浓度（μg/L）存在，而天然有机物（NOM）以毫克/升的浓度存在，所以高级氧化工艺（AOPs）在含高浓度 NOM 的水中（去除有害污染物质如莠去津等）效果较差。

二氧化氯也是高选择性的化学氧化剂。目前为止，关于它对杀虫剂和氯化溶剂作用的研究较少，而 Hoigne 和 Bader（1994）给出了二氧化氯与多种有机物和无机物反应的速率常数。他们的报告表明，在水处理条件下，烯树脂、芳烃、伯胺、仲胺、醛、酮和糖类与二氧化氯的反应活性不强，而叔胺、硫醇和去质子的酚则与二氧化氯具有高的反应速率常数。此外，在含有高浓度 NOM 的水中，氧化剂首先要

Jun　Bing

满足与 NOM 反应的需要，然后才能有效去除目标微污染物质。

12.3.1.5　氧化辅助凝聚与絮凝

据观察，未经净化的水中氧化剂的应用有助于接下来的凝聚和絮凝工艺。氯和二氧化氯的这种作用是有限的，而臭氧的作用则非常显著（Langlais，Reckhow and Brink，1991）。由于颗粒表面吸附了天然有机物，未处理的饮用水中多数颗粒带负电，而且，本体溶液中的天然有机物明显具有凝聚倾向。因此，氧化剂有助于凝聚和絮凝的机理包括：氧化颗粒上吸附的有机物，使其极性加强，从而由颗粒上解附，使颗粒不稳更容易聚合；改变被吸附的有机物的构型，使其能在颗粒表面更有效地结合凝聚剂如 Al(Ⅲ)和 Fe(Ⅲ)；氧化本体溶液中的有机物，形成羧酸官能团以结合钙等金属，使得有机物直接沉淀析出；氧化有机物，使其释放结合金属如 Fe(Ⅲ)，根据常规机理，这些金属能促进颗粒的凝聚（Reckhow，Singer and Trussell，1986）。真实的机理并不完全清楚，只是在很多类型的水中观察到了上面的现象，但在很多其他类的水中却没有。

12.3.1.6　水处理厂中生物生长的控制

氯的众多作用之一，是能控制水处理厂内令人讨厌的水生生物的生长。这包括絮凝和沉降池中、过滤介质上的生物生长。在水处理过程中，保持一个自由氯残量能尽量减少潜在的微生物生长，尤其是暴露在阳光下的露天水池，会刺激藻类的生长。臭氧、二氧化氯和高锰酸盐都具有生物杀灭功能。但是，由于它们通常用到的剂量，加上它们相对的化学不稳定性，这些氧化剂一般不会有残量。

实际上，因为臭氧和二氧化氯（或许还有高锰酸盐）氧化有机物的产物为低分子量、可生物降解的有机物，可以推测，如果没有消毒剂残量，使用这些氧化剂的氧化处理将增加预处理池中和过滤介质上微生物生长的潜力。因此，必须控制这种生长以防止生物垢问题的发生。控制方法包括：氧化处理后自由氯或结合氯的使用；水池或过滤器定期用自由氯进行冲击处理；用生物学模式设计和运行处理工艺。

12.3.1.7　总结

很明显，化学氧化剂在饮用水处理实践中有多种切实的功能。其中一些易于定义和定量，有一些则难于描绘和评估。然而，化学氧化基本上是一个具有多重功能的工艺，能总体上改进饮用水水质。工艺和每种供选氧化剂的具体功效则需具体问题具体分析。

12.4　消毒（和氧化）副产物的形成

12.4.1　概述

消毒（和氧化）副产物是在饮用水消毒和氧化过程中产生的非目的化合物。这些最值得注意的化合物中包含氯原子和溴原子。动物研究试验表明，有些化合物是致癌的，有些会对生长和繁殖产生不利影响（第 2 章）。还有一些具有诱变作用和肝毒性。因此，美国环保局 1979 年和 1998 年颁布了控制处理完的饮用水中 DBP 浓度的条例。

水处理氧化剂/消毒剂的效力来自于它们普遍的反应活性。使消毒剂能与细胞膜、核物质和细胞蛋白质反应的属性，同样使消毒剂能与非生物的溶解性有机物反应。实际上，氧化剂/消毒剂需求量中的大部分是与水中的非生物分子反应。

地表水和地下水中的有机物质大多数来源于自然。有些天然有机物与多种氧化剂具有高的反应活性。反应产物包括被还原的氧化剂（如氯化物、氢氧化物、亚氯酸盐）和被氧化的有机或无机反应物（如有机消毒副产物；图 12.4）。

Jun　　Bing

消毒剂对 NOM 的进攻点通常是炭－炭双键。反应得到的有机副产物被氧化的程度更大，常常含有更多氧原子。随氧化程度的加深，有机物分子变得更小，副产物的结构变得更简单。氧化副产物一般包

括 C1 ~ C3 酸、二元酸、醛和酮（如 Griffini 和 Iozzelli，1996）。具体的例子有草酸、乙酸和甲酸。

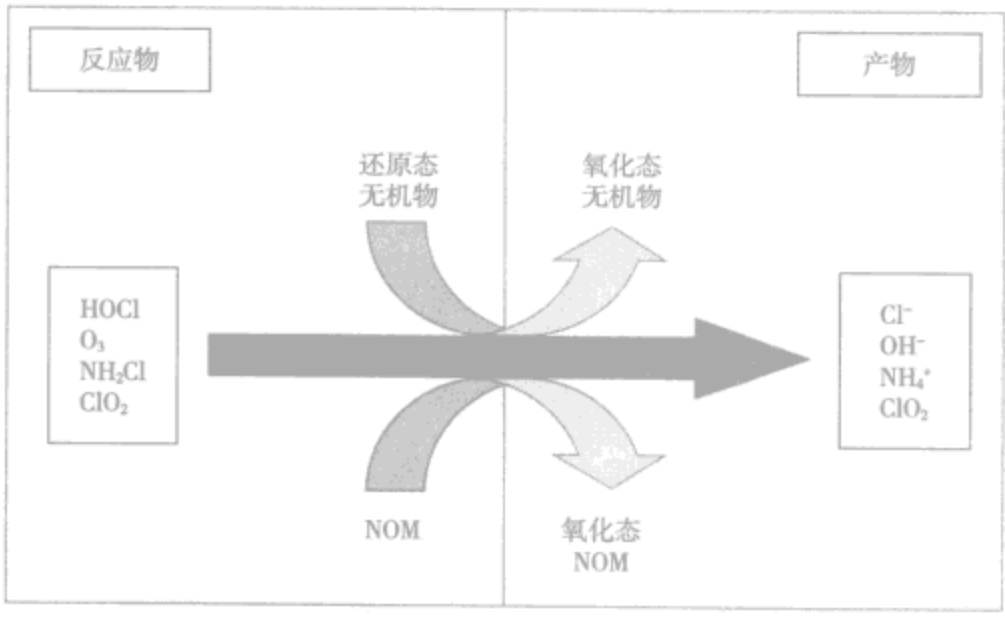


图 12.4　各种氧化剂与天然有机物和还原态无机物的反应示意图

有些消毒剂能产生结合卤原子（即氯、溴和碘）的消毒副产物。氯水和溴水在这方面的作用最强，其次是氯胺和臭氧。在后一种情况下，需有高浓度的溴以结合大量的卤素。有机卤代副产物可按总有机卤代物（TOX，或更准确一些，溶解有机卤代物，DOX）分析。因为 NOM 中含有极低水平的 TOX，由这个分析可容易地测出大量不同类型的 DBPs。也可以瞄准总 DBPs 中最值得注意的的一部分化合物。

氯水和臭氧能氧化天然形成的溴化物，得到活性溴（见上文）。后者能与 NOM 反应，形成溴代有机物（如溴仿），在自由氯存在条件下，则形成溴、氯混合取代有机物。这些卤代副产物都包含在 TOX 中。

12.4.2　消毒副产物的识别

自从 19 世纪 70 年代发现三卤甲烷（THMs）以来，已有几百种化合物被确认为饮用水消毒副产物。许多已摘入表 12.5。在 Richardson 的文章（1998）中，列出了更详细的化合物个体。

表 12.5 中的 4 种氧化剂中，任何一种都有它自己独特的化学性质。例如，臭氧是惟一能产生可测量的溴酸盐的氧化剂。然而，很多副产物对两种或多种消毒剂都是常见的。这可由简单的脂肪族羧酸（如乙酸）予以说明。它们是普遍的副产物，不论使用何种氧化剂/消毒剂。Itoh 和 Matsuoka（1996）发现，所有的氧化剂都会导致产生羰基化合物（如甲醛），臭氧和二氧化氯产生得最多，氯和氯胺产生得稍少。有些卤代化合物，如二卤乙酸，4 种消毒剂均可产生，但产生的量的大小跨越几个数量级的范围，取决于消毒剂的种类、用量，和溴化物水平。基于此点，表 12.5 按照典型处理条件下平均的数量级水平把副产物产量的大小作了分类（很高 > 100μg/L，高 = 10 ~ 100μg/L，中等 = 1 ~ 10μg/L，低 < 1μg/L）。

目前已有很多有价值的关于某种单独的 NOM（如水生富里酸）的溶液的研究。由于这些研究通常在极端条件下进行，以使 DBP 的形成最大化，所以没有人在这些研究的基础上评估实际可能的 DBP 水平。模型化合物研究（表 12.5 中被称为“Models”）也是有用的，但离实际较远。表 12.5 中没有标“NOM”或“Model”的条目指典型饮用水中的预期出现水平。

Jun　Bing

4 种主要消毒剂的化学副产物　　**表 12.5**

副产物类型	例　子	氯	氯　胺	二氧化氯	
含 O－X 键的化合物					
氧氯(oxychlorine)				很高[34,35]	
氧溴(oxybromine)					
含 C－X 键化合物					
三卤甲烷	氯仿,一溴二氯甲烷,一氯二溴甲烷	高			
	溴仿	中等			
其他卤代烷烃	1,2－二溴乙烷,1,2－二溴丙烷	低[14,15]			
卤代醇	3－溴－2－甲基－2－丁醇,9－氯－10－羟基硬脂酸甲酯	(NOM[20])	(Models[3,23])	(Models[37])	
卤代酸(饱和)	二氯乙酸,三氯乙酸	高	中等[17,18]	(NOM[29])	
	一氯乙酸,溴氯乙酸,一溴二氯乙酸	中等			
卤代酸(饱和)	一溴乙酸,二溴乙酸,三溴乙酸	低			
	6,6－二氯己酸		(NOM[17,18])		
卤代酸(不饱和)	3,3－二氯丙烯酸	(NOM[15])	(NOM[17,18])		
卤代二元酸	2,2－二氯丁二酸,2,3－二氯丁二烯酸	(NOM[15,16])	(NOM[17,18])		
卤代羟基酸	3,3,3－三氯－2－羟基丙酸,2－氯－4－羟基丁酸,2,3－二氯－3,3－二羟基丙酸,4－氯－4－羟基戊烯酸	(NOM[15])	(NOM[17,18])		
卤代酮	1,1,1－三氯丙酮	中等[1,2,3]			
	氯丙酮		(NOM[17,18])		
	溴丙酮			未知[58]	
	1,1,3,3－四氯丙酮		未知[28]		
	1,1,1－三氯－2－丁酮,五氯－3－丁烯二酮	(NOM[4])			
卤代醛	三氯乙醛	中等			
	氯乙醛		(NOM[17,18])		
	二氯丙醛,3－氯正丁醛,2,3,3－三氯丙烯醛	(NOM[4])	(NOM[17,18])		
卤代酮酸	2,3－二氯－4－氧戊烯酮酸,2,5－二氯－4－溴－3－氧戊酮酸	(NOM[15])			
卤化氰	氯化氰	低	中等		
	溴化氰		低		
卤代腈	二氯乙腈,三氯乙腈,二溴乙腈	中等[1,2,5]			
C－氯代胺			(Models[3,21])		
卤代酚		(NOM[16])			
氯代芳香酸	5－氯－2－甲氧基安息香酸,二氯甲氧基安息香酸	(NOM[7,8])			
卤代噻吩	四氯噻吩	(NOM[1])			
氯代 PAHs		未知[9]			
MX 及相关化合物	MX,EMX,red－MX,ox－EMX	低[11－13]	(NOM[17,18,27])		
	2,2,4－三氯环戊烯－1,3－二酮	低[10]			

Jun　　Bing

续表

副产物类型	例　子	氯	氯　胺	二氧化氯	
卤代硝基甲烷	氯化苦味碱(硝基氯仿)	中等			
	溴化苦味碱	低			
含 N－X 键的化合物					
N－卤代氨基酸	N－卤代氨基乙酸	(Models)			
N－卤代胺		(Models[26])	(Models[22,24,25])		
不含卤素的化合物					
脂肪族一元酸	甲酸,乙酸,丁酸,戊酸,棕榈酸	高		高[28,29,38,40]	
脂肪族二元酸(饱和)	乙二酸	高		高[32,40]	
	丁二酸,戊二酸,己二酸			(NOM[29])	
脂肪族二元酸(不饱和)	2－乙基－3－甲基马来酸			未知[28,32]	
芳香酸	安息香酸,3,5－二甲基安息香酸	(NOM[15,16])		未知[28]	
其他芳烃	p－苯醌			(Models[33])	
	羟基－PAHs			(Models[36])	
	3－乙基苯乙烯,4－乙基苯乙烯			未知[28]	
	萘,1－甲基萘			未知[28]	
醛	甲醛,乙醛,丙醛		(Models[1])	未知[30]	
	乙二醛,甲基乙二醛				高
	安息香醛,乙基安息香醛				未知[45,46]
酮	丙酮,丙基乙基酮				
	戊二酮,1,2－丁二酮				未知[41]
	苯乙酮,4－苯基－2－丁酮				未知[46]
	2－己烯酮(hexenone),6－甲基－5－庚烯－2－酮				低[58]
	2,3,4－三甲基环戊－2－烯－1－酮,2,6,6－三甲基－2－环己烯－1,4－二酮			未知[28]	
酮酸	丙酮酸,乙醛酸,酮丙二酸				
	丁酮酸,4－氧－2－丁烯酸				未知[41,46]
	酮丁二酸,酮戊二酸				未知[41,49]
	二氧丙酸,二氧戊酸				未知[41]
羟基酸	羟基丙二酸				
羟基碳酰	羟基乙醛				
呋喃	甲基呋喃羧酸			(NOM[29])	
环氧化物			(Models[33])	(Models[31,39])	
有机过氧化物					
腈			(Models[1,19])		
杂项	5－甲氧基－α－prone				

注：标注“(NOM)”的数据来自于对天然有机提取物溶液的研究，标注“(Models)”的数据来自于对模型化合物溶液的研究。其他所有数据来自于处理好的饮用水和未污染的天然水。浓度规类如下：很高（>100μg/L），高（10～100μg/L），中等（1～10μg/L），低（<1μg/L），未知（没有定量的）。

Jun　Bing

来源：1. Le Cloirec and Martin, 1985
3. Minisci and Galli, 1965
5. Kanniganti, 1990
7. Backlund, Kronberg, and Tikkanen, 1988
9. Burttschell et al., 1959
11. Franzen and Kronberg, 1994
13. Franzen and Kronberg, 1994
15. Oliver, 1983
17. Kanniganti, 1990
19. Hausler and Hausler, 1930
21. Neale, 1964
23. Calson and Caple, 1977
25. Crochet and Kovacic, 1973
27. Backlund, Kronberg, and Tikkanen, 1988
29. Colclough, 1981
31. Legube et al., 1981
33. Wajon, Rosenblatt, and Burrows, 1982
35. Werdehoff and Singer, 1987
37. Ghanbari, Wheeler, and Kirk, 1983
39. Calson and Caple, 1977
41. Le Lacheur et al., 1993
43. Lawrence, 1977
45. Paramisigamani et al., 1983
47. Edwards, 1990
49. Daniel et al., 1989
2. Brass et al., 1977
4. Smeds, Holmbom, and Tikkanen, 1990
6. Shank and Whittaker, 1988
8. Kronberg and Vartiainen, 1988
10. Fielding and Horth, 1986
12. Peters, de Leer, and Versteegh, 1994
14. de Leer et al., 1985
16. Kanniganti et al., 1992
18. Kanniganti et al., 1992
20. Havlicek et al., 1979
22. Scully, 1986
24. Jensen and Johnson, 1989
26. Kringstad et al., 1985
28. Richardson, Thurston, and Collette, 1994
30. Stevens et al., 1978
32. Masschelein, 1979
34. Steinbergs, 1986
36. Luikkonen et al., 1983
38. Somsen, 1960
40. Griffini and Iozzelli, 1996
42. Calson and Caple, 1977
44. Benga, 1980
46. Glaze, 1986
48. Cooper et al., 1986
50. Haag and Hoigne, 1983
51. Glaze, Weinberg, and Cavanagh, 1993
53. Fawell and Watts, 1984
55. Lawrence et al., 1980
57. Le Lacheur and Glaze, 1996
59. Hwang et al., 1997
52. Krasner et al., 1993
54. Chen, Junk, and Svec, 1979
56. Griffini and Iozzelli, 1996
58. Richardson et al., 1996
60. Cavanagh et al., 1992

12.4.2.1　氯化副产物

氯化副产物包含多种卤代和非卤代有机化合物。制定规章的机构已经关注到了卤代化合物，尤其是三卤甲烷和卤乙酸（如，见 Singer［1994］美国规章制度的历史背景）。它们是氯与有机物反应的小分子、高取代的最终产物。在含溴化物水平低的水中，完全氯取代形式将占优势（如，氯仿，二氯乙酸，三氯乙酸）。含溴化物水平中等以上时，含溴类似体的浓度增大（如：溴二氯甲烷，溴二氯乙酸）。

19 世纪 70 年代几乎所有对 DBP 的研究都集中在三卤甲烷上。由于它们的挥发性、稳定性和高的卤/碳比，这些化合物的分析很简易，只会用到极少的分析仪器和专门技术。因此，它们是处理后的饮用水中最早发现的副产物（Rook，1974；Bellar et al.，1974），是分析方法的首选应用对象，也是第一个纳入大规模公共水供应调查的对象（Symons et al.，1975）。在仅仅几年时间里，人们发现只要使用氯作为消毒剂，总会产生 THMs。

氯化的水中卤乙酸（HAAs）的发现（Miller and Uden，1983；Christman et al.，1983）及接下来对它的研究，是在三卤甲烷之后的几年。一个早期的调查（Krasner et al.，1989）表明，和三卤甲烷一样，卤乙酸在氯化的水中普遍存在，尽管存在水平更低。更新近的数据支持此点，然而，早期的研究中，由于缺乏可用的标准，导致低估了它们的浓度（Singer，1994）。图 12.5 列出了一些具体 DBP 物质的每毫克碳的产量。以毫克碳为基础应该是比较合理的比较。因为把氯作为二次消毒剂投加时，通常会使剂量过量（即剂量超过长期的需要）。因此，含碳前体物是主要的限制性反应物（见下面的讨论）。

Jun　Bing

图中比较了两种情况。富里酸数据表明水中含有完全腐殖质性质的有机物时，有形成潜力（FP）测试中极端条件下的预期产量，另一系列数据则对应于腐殖质含量较少、在更典型的饮用水系统的条件下氯化的水（模拟配水系统［SDS］测试）。多数单位 DBP 产量低于图中相应 SDS 值的 50%，尽管在有的系统中能达到 FP 值。

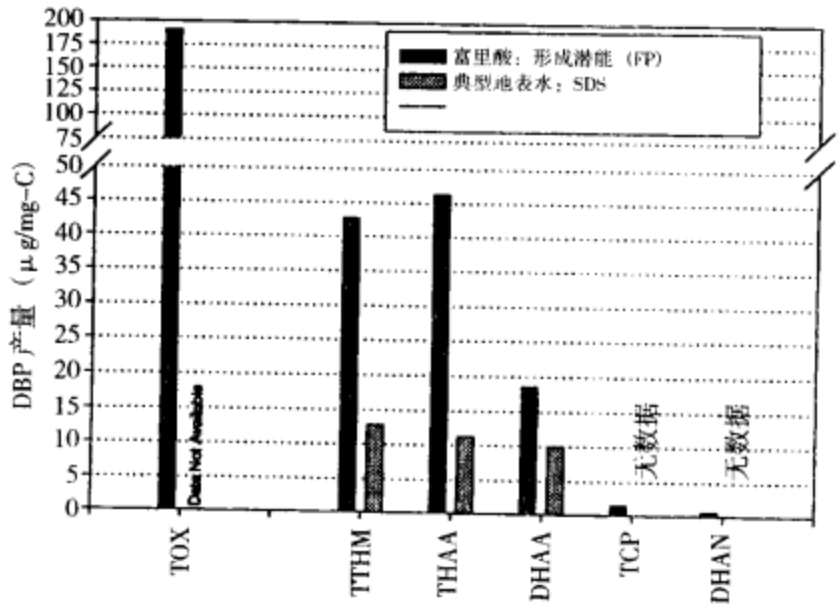


图 12.5　基于文献值计算的卤化 DBP 的单位产量（TOX：总有机卤素，THAA：三卤乙酸，DHAA：二卤乙酸，TCP：三卤丙烷，DHAN：二卤乙腈）

（腐殖酸：取自 Reckhow 等，1990，地表水：从 MW 模型计算出来［Montgomery Watson，1993］）

对于氯化处理的饮用水中的其他卤代副产物，也已经有广泛的报道。这些未受管制的化合物中，研究得最多的是卤代丙酮、卤代乙腈、硝基卤仿和水合氯醛。这些物质的丰富的工业资料库得益于和 THMs 相似的分析方法（即，和 THMs 一样，它们都是挥发性的中性化合物，对带有电子捕集探测功能的气相色谱分析反应灵敏）。卤代乙腈被认为是氨基酸和类蛋白质物质的氯化产物（Shiraishi et al.，1985）。腐殖质中的含氮结构也可通过形成氰酸中间体最终形成卤代乙腈（Backlund，Kronberg and Tikkanen，1988）。卤代丙酮（如 1,1,1－三氯丙酮）和水合氯醛（一种卤代醛）是一些常见的臭氧化反应副产物的类似体。它们通常以高浓度出现在经预臭氧化的水中（Reckhow，Singer and Trussell，1986；Mcknight and Reckhow，1992）。

由氯化产生的 TOX 中，大约 50% 是已经讨论过的主要副产物。其他的基本上是未知的。致突变活性的类似质量守恒定律表明，50% 以上的致突变活性可由已知的副产物作出解释。大部分确定的诱变性能可在一种简单的化合物——MX——中找到（Backlund，Kronberg and Tikkanen，1988；Meier，1988）。这是一种呋喃酮，由自由氯和氯胺的反应少量产生。由于测量费用太贵，对这种反应的了解几乎为零。

因为 TOX 仅仅代表总需氯量的一小部分（通常不足 10%），所以可以说，多数氯化处理的副产物并不含氯。很多这样的非卤代副产物已被确认了（表 12.5）。大多数是脂肪族一元酸和二元酸，和苯基聚羧酸。由于这些化合物可能不会引起健康问题，对它们的研究不多。应该指出，这些化合物中，很多能轻易地生物降解，因而构成水的可生物降解有机碳（BDOC）的一部分，有时也可按可同化有机碳（AOC）测量。

12.4.2.2　氯胺副产物

一氯胺与 NOM 和多数模型化合物的反应活性不如自由氯。已经确认的副产物包括：二氯乙酸（DCAA），氯化氰，极少量的氯仿和三氯乙酸（TCAA；见表 12.5）。TCAA 和 THMs 是否是氯胺的真实副产物至今还不清楚（即，它们可能是由于残余的自由氯形成的），但 DCAA 和氯化氰都是。

Backlund 及其合作者（Backlund，kronberg and Tikkanen，1988）发现，一氯胺也可由腐殖质产生

Jun　Bing

MX，尽管测到的量不足氯化产量的 25%。Shank 和 Whitake（1998）提出，饮用水的氯胺化过程中，可能会形成少量的致癌物——肼。不过，他们还未能在饮用水管网中检测出此物质。

Jensen 等（1985）发现，在高的一氯胺/碳比例下（约 10mg/mg），约 5% 的氧化剂导致形成 TOX。这和在同样高的氯/碳比条件下氯的使用情况是一样的。若使用一氯胺，多数氯代有机副产物被结合到高分子量化合物中，这一点与自由氯不一样。因为一氯胺的氧化能力更弱，不易形成能用气相色谱法分析的小分子物质。

一氯胺能转移活性氯到胺和氨基酸的氮原子上，形成有机氯胺（Scully，1986）。自由氯也会发生同样的反应。模型化合物研究表明，一氯胺还能把氯加到活化的脂肪族碳 - 碳双键上（Johnson and Jesen，1986）。相邻的碳上的氢可能会被一个氨基或氧原子取代。其他类型的反应包括简单的在未饱和有机分子上的胺或氯胺的加成反应。在一定条件下，还会发生活化芳环上的氯取代反应。例如，一氯胺能与酚缓慢反应，产生卤代酚（Burttschell et al.，1959）。预先形成的氯胺会把氯加到乙酰间苯三酚（一种活性很强的芳香族化合物）上，产生氯仿（Topudurti and Hass，1991）。然而，这个反应速度很慢而且摩尔产率（即，一摩尔前体物产生的 DBP 的摩尔数）仅有 3% 而对于自由氯则为 400%。

12.4.2.3　二氧化氯副产物

二氧化氯能与有机物发生多种反应，得到被氧化的有机物和亚氯酸盐（见表 12.5 和式（12.50））。亚氯酸盐的浓度占消耗的二氧化氯的 50% ~70%（Rav Acha et al.，1984；Werdehoff and Singer，1987）。二氧化氯的歧化反应（式（12.49））也可产生亚氯酸盐，同时得到氯酸盐（ClO_3^-）。三种氧化态的氯（二氧化氯，亚氯酸盐和氯酸盐）都被认为对健康有不利影响，最好不要出现在处理完的饮用水中。

二氧化氯也能发生有限的氯取代反应。它与某些模型化合物反应，能得到卤代芳香族化合物和卤代脂肪族化合物。但是，反应产物中还未检测到三卤甲烷。和其他含氯氧化剂一样，二氧化氯与有机物反应，氧化剂/碳的比例低时，易发生加成/取代反应，比例高时易发生氧化反应。对饮用水和 NOM 的研究表明，用二氧化氯处理水时，在典型的投加剂量水平下，会形成少量的 TOX。这可能是因为，二氧化氯与 NOM 反应得到 HOCl，HOCl 接着会与其他有机物反应（Werdehoff and Singer，1987）。这个过程中形成的相对少量的 HOCl 导致形成低卤代、大分子 TOX，这是一种难检测的有机卤代副产物。

12.4.2.4　臭氧化反应副产物

当水中含有中等水平以上的溴化物时，臭氧的使用会导致形成溴代副产物。这是臭氧氧化溴化物为次溴酸和相关物质（式（12.66））的直接结果。有些被氧化的溴会继续反应，形成溴酸根离子。大部分剩余的次溴酸将与 NOM 反应，得到溴代有机化合物。这些副产物包括已知的氯的卤代副产物的基本类型——即，THMs（溴仿），HAAs（二溴乙酸），HANs（卤乙腈，如二溴乙腈）。最近一个研究表明，在典型的饮用水处理条件下，经臭氧氧化后，未处理水中溴化物的 7% 被转化为 TOX（或总有机溴化物，TOBr）（Song，1997）。

大多数臭氧化副产物是非卤代的。主要的臭氧化副产物与其他消毒剂普遍的氧化产物相似。例如，对臭氧和二氧化氯的平行现场研究表明，二者会产生同样水平的低分子量羧酸（Griffini and Iozzelli，1996）。不过，很多研究显示，与其他主要消毒剂相比，臭氧能产生更高水平的简单醛类和酮酸（或醛酸）。图 12.6 中画出了这些主要副产物的单位剂量（臭氧的）产量。由臭氧产生的其他氧化副产物包括羟基酸，芳香酸，羟基芳族化合物（表 12.5）。有机过氧化物和环氧化物也是预期的臭氧化副产物，尽管它们很难在处理后的饮用水中检测出来。

由于臭氧化副产物与可生物降解有机物（BOM）间具有较强的相关性，有人尝试把 BOM 归因于某些特定的化合物。Krasner 等（1996）研究发现，近 40% 的可同化有机碳和近 20% 的可生物降解溶解性有机碳是由已知的主要臭氧化副产物造成的。然而，二者的总和也不足溶解性有机碳的 5%。

Jun　Bing

12.4.3　影响副产物形成的因素

12.4.3.1　时间

在保持消毒剂残量的条件下，反应时间是决定 DBP 浓度的最重要因素之一。主要的 DBPs（如 THMs 和 HAAs）具有化学稳定性。它们在消毒过的水中积累，只要存在消毒剂残量，它们的浓度就会随反应时间的增加而增大（图 12.7）。然而，也有这样的情况，即，在实际的饮用水管网中，HAA 浓度经长时间停留后降到接近于零。一般认为这种现象是由于生物降解，而 THMs 不会发生同样的情况（THMs 似乎仅在厌氧条件下可生物降解）。

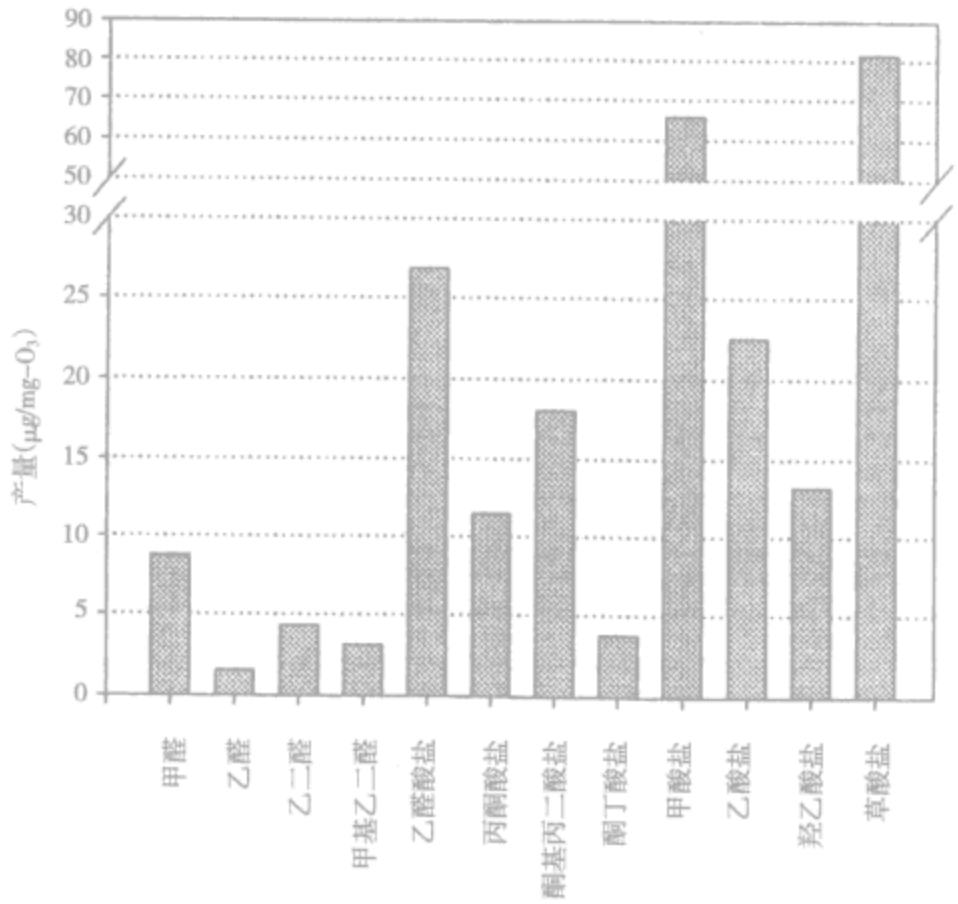


图 12.6　每 mg 臭氧产生的主要臭氧化副产品的标准化产量
（取自文献报导（Reckhow，1999））

实验室试验显示，HAAs 的形成比 THMs 快。研究也表明，含溴的相似体的形成比纯氯代化合物快。这使得 HAA/THM 或 TTHM/氯仿的比值在反应初期很高，随反应的进行慢慢降低。来自于全面投产的水处理厂和管网的数据支持这个结论。

和氯相对照，臭氧化副产物的形成很快，且它的量几乎不随时间而增加。这是由于臭氧残量会迅速消散。一旦溶解的臭氧消散为零，副产物的继续形成就只能通过水解反应。这样形成的副产物只占总副产物浓度的相对较小的一部分。

很多卤代 DBPs 是化学不稳定的，会水解或进一步被氧化。这些化合物在一定的反应时间内浓度达到最大值（见接下来的关于 pH 影响的讨论）。有些 DBPs，如二氯乙腈，分解很慢，在经过数天的反应时间后浓度达到最大值。其他的 DBPs 活性更强，在几分钟到几小时以内浓度就衰减为零（如，1,1 - 二氯丙酮）。

12.4.3.2　消毒剂用量

消毒剂用量对 DBP 形成的影响不尽相同。用作残留消毒的剂量的较小改变，通常对 DBP 形成的影响较小。因为消毒剂是过量的，DBP 的形成受前体物的限制。当消毒剂残量下降到 0.3mg/L 左右时，DBP 的形成受消毒剂的限制。这种情况下，消毒剂用量的改变则会有较大影响。由图 12.8 知，用氯处理

Jun　Bing

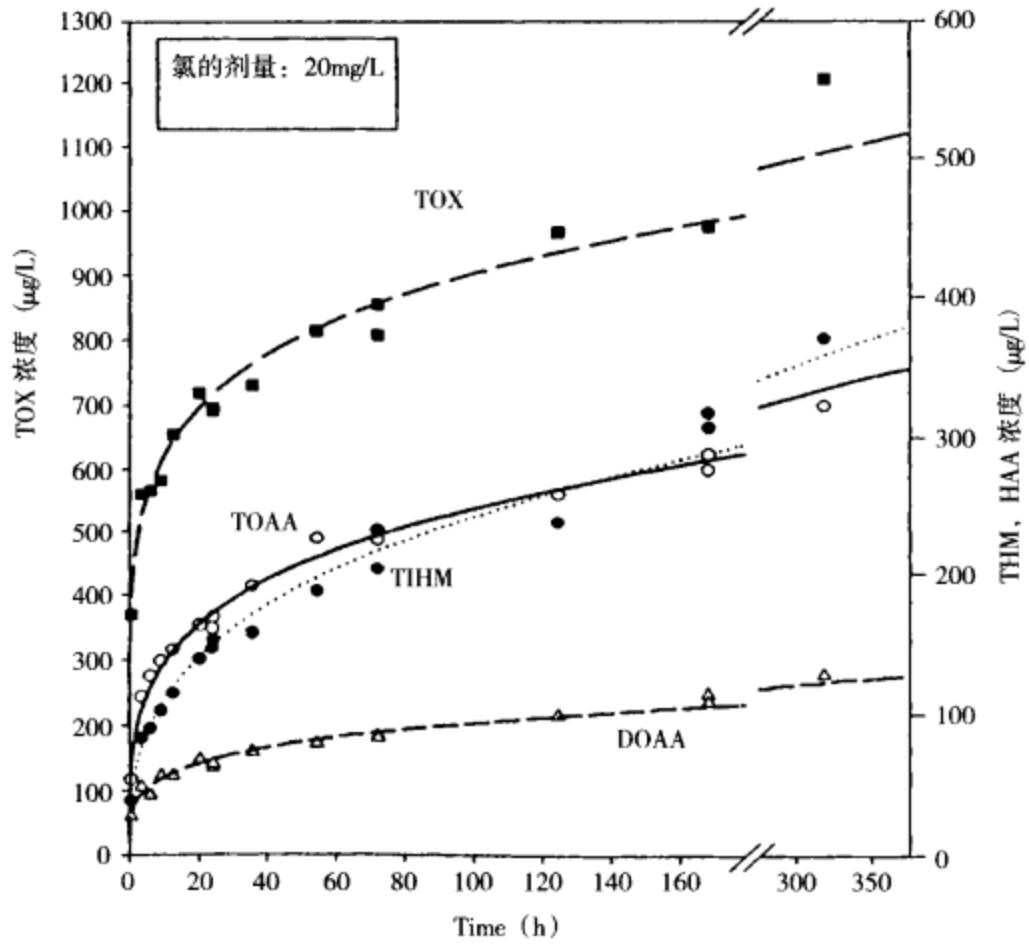


图 12.7　反应时间对主要氯化副产品的影响

（来源：Reckhow and Singer，1984）

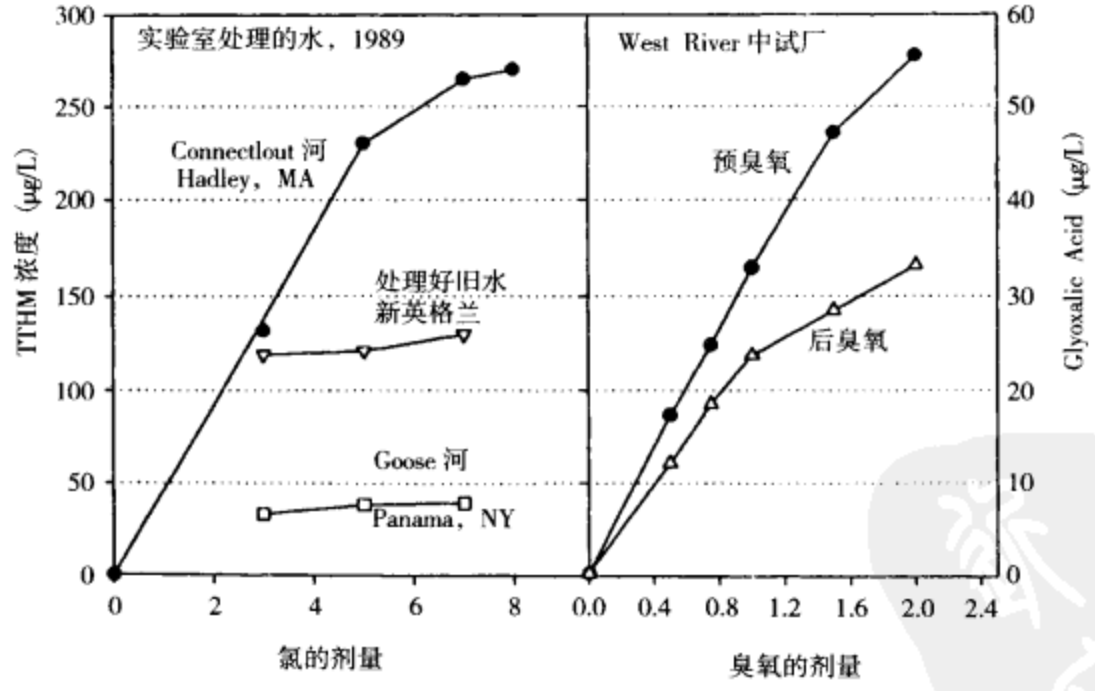


图 12.8　消毒剂剂量对生成 DBP 的影响。氯化条件：pH7，20℃，3d 反应时间

（来源：Coombs，1990；Reckhow et al.，1993）

Connecticut 河的水，当投加量为 3 ~ 5mg/L 时，产生的 THMs 与剂量成正比。可是，当投加量过量（>5mg/L）时，消毒剂出现残量，形成的 THMs 的量稳定不变。图中另外两种水只出现后一种情况，因为它们的 TOC 值更低，所需的氯少于最小的测试用量（3mg/L）。

一般来讲，消毒剂用量对 DBP 形成的影响，在初步消毒过程中比在二次消毒过程中大。这是因为，初步消毒所用氯的量必然低于长期需氯量。因此，限制性反应物是消毒剂，而非有机前体物。图 12.8

Jun Bing

中，臭氧用量与乙醛酸产量间具有近似线性的关系。如果在凝聚和过滤之后再使用臭氧，则会出现高原式的上升（向更高的稳定水平过渡的上升）。这表示消耗臭氧的有机物被部分去除，因而更接近于前体物限制模式。

消毒剂用量与 DBP 产量间的关系可由一个简单的动力学模型来阐明。图 12.9 显示了如下简单的二级反应动力学模拟的结果：

$$A + B \xrightarrow{k} C$$

其中 A 表示 NOM 前体物，B 表示消毒剂，C 是特定的 DBP，k 是二级反应速率常数。如果起始的前体物水平（A_0）是常数，速率常数和反应时间为任意值，则 DBP 的产量可由一个关于消毒剂用量的函数计算。图 12.9 中的三条曲线就是三种不同的 kt 组合的计算结果。当 kt 乘积增大时，DBP 形成（产量）曲线接近于两条直线（一条是 DBP 产量随消毒剂量增大而直线增长，一条是 DBP 产量与消毒剂用量无关）。向上倾斜的曲线对应于消毒剂限制的情况，水平线对应于前体物限制的情况。这个模型与图 12.8 的试验观察结果是一致的。

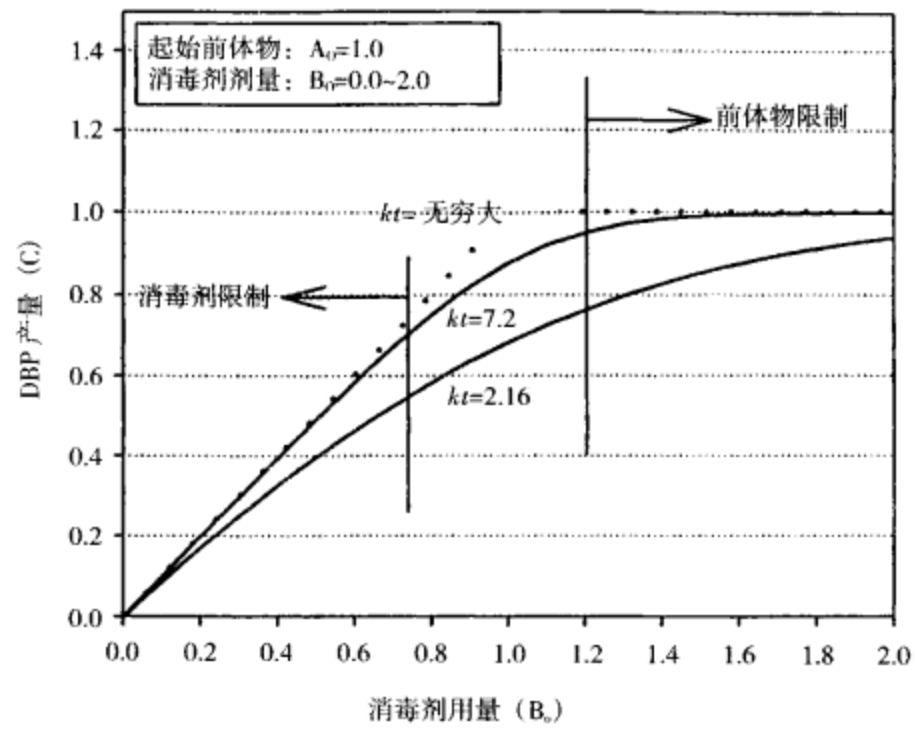


图 12.9　理论上的二次动态图，显示反应物剂量对生成产品的影响

当使用氯时，要考虑氯氮比。当 Cl_2/N 重量比在 2～5 范围内逐渐增大时，瞬时自由氯残量迅速增大。这会使 DBP 的特征（类型和产量）由典型的纯氯胺式向自由氯式的转变。模型化合物研究（Delaat et al.，1982）表明，具有高反应活性的前体物（如，间苯二酚）在较低的 Cl_2/N 比时会发生这种转变，而反应活性更低的化合物（如，丙酮）发生转变的 Cl_2/N 比则更高。对于含有反应活性高的 NOM 的水和活性更低的水，情况也一样。

12.4.3.3　pH

pH 对氯和 NOM 间的总反应的影响较小。然而，pH 能较大地影响 TOX 和特定卤代副产物的浓度（如，Fleischacker 和 Randtke，1983；Reckhow 和 Singer，1984）。几乎所有的副产物（THAA，TCP，DHAN 等）浓度都随 pH 的增大而增加。一个重要的例外是 THMs。虽然 pH 能以各种方式影响氯化反应，但具有最大总影响的是碱催化水解机制。许多 DBPs（如，1,1,1－三氯丙酮）通过碱催化水解而分解。这些化合物在高 pH 值下存在得更少，且经长时间停留后浓度会降低（表 12.6，类型 1）。高 pH 值时 THMs 增多，因为很多水解反应会导致产生 THM（类型 2）。其他副产物本身不受碱催化水解的影响（如，HAAs），但它们在高 pH 值下会改变形成途径，产量更少（类型 3）。

Jun　Bing

主要的臭氧化副产物中，没有一种会发生碱性水解。pH 的影响在于改变臭氧分解产生羟基的速率（见上文）。随 pH 值增大，臭氧的分解加快，这被认为会使典型的臭氧化副产物产量减少（如，醛；Schechter 和 Singer，1995）。然而，臭氧和羟基与 NOM 的反应机理至今不是很清楚，也可能有羰基副产物随 pH 增大而增多的情况（例如，Itoh and Matsuoka，1996）。

臭氧化的水中，一系列臭氧或羟基与自然产生的溴化物间的反应会产生溴酸盐（见上文）。这个机理中的一个关键的中间体是次溴酸根离子。在低 pH 值时，有更多的溴酸盐被质子化，形成活性更弱的次溴酸。因此，pH 值越低，形成的溴酸盐越少。另一方面，臭氧化过程中，低 pH 值有利于 TOX（或许 TOBr）的形成（Song，1997）。原因可能有：臭氧的分解受到抑制；溴的臭氧化产物种类的改变；卤代副产物的碱催化水解。

12.4.3.4　温度

DBPs 形成的速率一般随温度升高而加快。实验室和全面投产的水处理厂的数据表明，氯仿的形成比 DCAA 更容易受温度的影响。TCAA 的形成与温度的关系则不清楚。高温下，残留氯加速消耗，使得 DBP 的形成速率降低，即使产生 DBP 的反应的速率常数可能会增大。对于 TCAA 尤其如此，因为和氯仿或 DCAA 相比，它的形成更易受余氯量的影响。

高温也可能会加速 DBP 的分解过程。高温下，HAAs 的生物降解更快。活性 DBPs 与碱或活性氯的非生物反应的速率也随温度升高而加快。因此，温度的升高可能会引起某些特定的 DBPs 浓度的减小。

碱催化水解对 DBP 浓度的影响简表　　**表 12.6**

类　型	特　征	DBP 浓度最大时的 pH 值	长时间停留后浓度是否降低	例　子
1	DBP 易受碱性水解影响	低	是	卤代酮氯醛水合物
2	碱性水解能产生 DBP	高	否	THMs
3	DBP 不受水解影响，但前体物会	低	否	THAAs

* 未考虑可能的生物降解。

12.4.3.5　前体物

现已确定，DBP 的产量与加氯点处的 TOC 浓度成一次比例。因此，在含有高浓度 DBP 前体物的水中，把氯化点从凝聚/沉降前转移到之后，则能使 DBP 的形成大大减少。而且，对应于传统处理工艺的 40% 的 TOC 去除率，这种转移能使某些 DBPs 减少 50% 以上。这部分是因为凝聚工艺对有机前体物的选择性去除和伴随的加氯点处 NOM 性质的改变。

对 NOM 提取物和对含污染物质的水的氯化的研究表明，活性芳香族成分是形成主要的氯化反应副产物的一个重要决定性因素（Reckhow et al.，1993）。这就能解释为什么紫外吸光度是判断水中产生 THMs 和 HAAs 倾向的良好指标。因为 NOM 对 UV 的吸收一般是由活性芳香族发色团造成的。

12.4.3.6　溴化物

溴化物易被氯水和臭氧氧化产生次溴酸（分别见式（12.43）和式（12.66））。这个反应与其他氧化剂的共同作用会导致形成溴代 DBPs。溴化物含量越大，则形成溴代 DBPs 越多。当消毒剂为氯时，则会产生一系列溴氯混合取代 DBPs，如 THMs。由图 12.10 可见，随溴化物浓度的增加，形成的 THM 的种类逐渐由氯仿向含更多溴原子的物质转变。对于 HAAs，硝基卤仿，卤代丙酮，卤代乙醛和卤代乙腈，也有类似的结论（例如，Trehy and Bieber，1981；Pourmoghaddas and Dressman，1993；Xie and Reckhow，1993；Cowman and Singer，1996）。多数实验室研究也表明随溴化物浓度的增加，THMs 的产量会有较小的增长。由于溴代形式的 THM 的分子量比氯代的类似体的分子量大，按质量（如 μg/L）计算的 THM 水平比溴化物水平的增长更快。

Jun　Bing

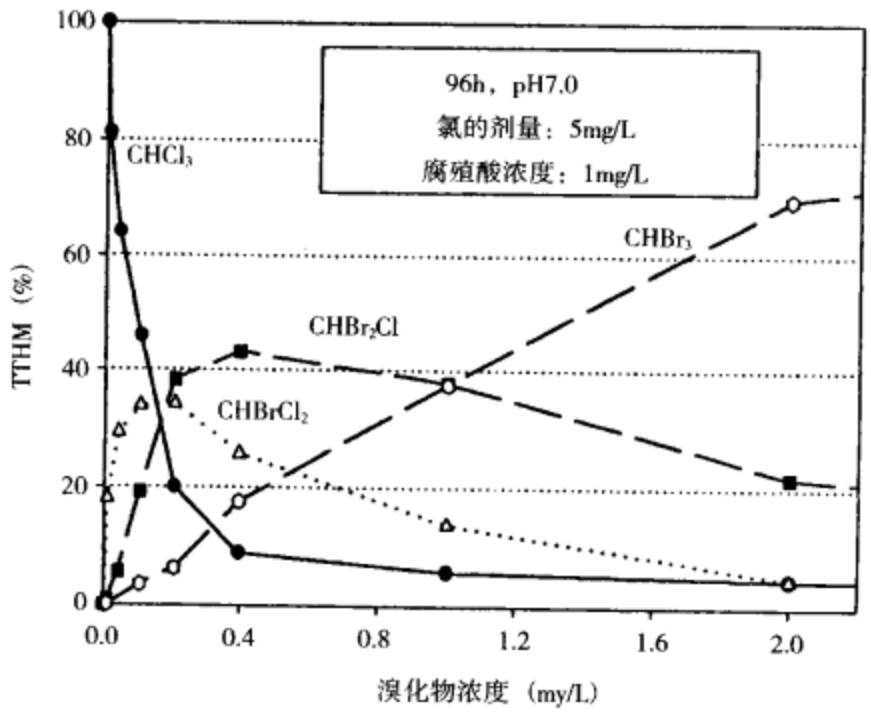


图 12.10　溴化物浓度对 THM 物种形成的影响
（来源：Minear and Bird，1980）

12.4.3.7　季节性影响

DBP 浓度受季节影响较大。潜在的因素是温度和水质（NOM 特征，溴化物，pH）的季节性变化。一般而言，夏季 DBP 浓度最大。这是因为，高温会加速 DBP 的形成反应。而且，高温下消毒剂的消耗也会更快，因而需要更大的消毒剂剂量以维持目标残量；与此相抗衡的事实是高温下化学降解也会加速，而且生物降解可能起更大的作用。

对某些水源而言，水质的改变会很大。比如，向中部和南部 Califorlia 的一大部分人口提供饮用水的 San Fancisco 海湾三角洲，其溴化物浓度的季节性变化很大。春季，来自 Sierras 的高位淡水流使含有高浓度溴化物污染质的盐水不能进入三角洲，因而氯代 DBPs 是处理后饮用水中 DBP 的主要成分。另一方面，在夏季和初秋，淡水流的水位较低，因而有更多的盐水进入三角洲，于是含溴的 DBP 占优势。

12.4.4　氧化/消毒副产物的控制

有三种普遍使用的控制 DBP 浓度的方式：（1）通过减少消毒点处的有机前体物，使 DBP 的形成最小化；（2）通过减少消毒剂用量、改变消毒剂的性质或优化消毒条件，使 DBP 的形成最小化；（3）DBPs形成后将它们去除。研究、使用得最多的是第一种方法，对“强化凝聚”的兴趣就说明这一点。不过，DBP 控制策略也应该结合第二种方法考虑工艺的改变。第三种方式（去除 DBP）最适合于控制可生物降解的臭氧化副产物。

12.4.4.1　减少有机前体物

这种策略的目标在于使消毒点处的有机前体物的量和活性最小化。可行的方法有三种：降低源水中的前体物浓度；提高水厂的前体物去除率；将消毒点转移到处理工艺偏后的阶段；或三者的某种组合。有人提出，能降低水库初级生产力的流域管理也会引起 THM 前体物水平的降低（Karimi and Singer，1991；Chapra et al.，1997）。谨慎地将源水进行混合，也能降低有机前体物和溴化物的水平。源水进入水厂后，DBP 前体物可通过凝聚、吸附、氧化或膜分离来去除。铝盐和铁盐凝聚已证实是去除疏水性有机前体物的极有效的方法（第 6 章）。粒状活性炭（GAC）吸附也相当有效（第 9 章）。其他能去除 TOC 的方法也有可能去除 DBP 前体物（如膜法，第 11 章；离子交换法，第 13 章）。

Jun　Bing

12.4.4.2　改进消毒

各种不同消毒因素的改变有时能帮助控制 DBP 的形成。一种显而易见的方式是，在保证较好的消毒效果的前提下，尽量减少消毒剂用量。例如，为照顾对低消毒剂残量敏感的地区，可减少初步消毒和二次消毒的消毒剂用量，同时在水厂外的管网中辅以后续消毒。pH 调节也能较好控制 DBP 的形成。把加碱防腐延迟到氯消毒之后，可以抑制 THMs 的形成。一个广泛使用的控制 DBP 的方法是，把一种消毒剂替换成另一种“替代性”消毒剂。常见的例子包括，用氯胺代替氯作为二级消毒剂，或用预臭氧化代替预氯化作为初步消毒剂。

12.4.4.3　去除副产物

一般而言，DBPs 是亲水的，且分子量小，因而难于被大多数物理化学工艺去除。例如，消毒后的水中 THMs 的去除，需要用气提法或 GAC 吸附（GAC 需频繁地再生）。另一方面，有些 DBPs 是可生物降解的，因而可用生物活性过滤法来去除。最常见的例子是臭氧化之后醛、酸和酮酸的去除。有证据表明，HAAs 也能这样去除。

12.5　总结

基于本章的讨论，表 12.7 总结了水处理实践中所用到的各种化学氧化剂的优缺点。必须注意，这里的总结仅仅是一般化的情况，不可能与事实完全一致。因为每种消毒剂的相对效力可能随对地区性水源特性、处理目标、操作条件的适应性的不同而改变。

常见水处理氧化剂的总的优缺点　　表 12.7

氧化剂	优　点	缺　点
氯	强氧化剂 强消毒剂 产生持续的残量 价格便宜 易使用 使用历史悠久	产生卤代 DBPs 可能引发臭和味
氯胺	不产生 THMs 产生持续的残量 抑制微生物生长 易使用 使用历史悠久	弱氧化剂 弱消毒剂 产生未确认的 TOX 会引发管网中的硝化问题 可能引发臭和味
臭氧	极强的氧化剂 极强的消毒剂 有效地控制臭和味 不产生卤代 DBPs（除在富含溴化物的水中外） 可能能促进凝聚和絮凝	不产生持续的消毒剂残量 相对较贵 在富含溴化物的水中产生溴酸盐 产生必须控制的可生物降解有机物
高级氧化工艺	极强的氧化剂 最有效地控制臭和味 不产生卤代 DBPs	有限的消毒性能 相对较贵 产生必须控制的可生物降解有机物

Jun　Bing

续表

氧化剂	优　点	缺　点
二氧化氯	强氧化剂 强消毒剂 有效地控制某些类型的臭和味 不产生卤代 DBPs 不与氨反应	产生无机 DBP——亚氯酸盐 可能产生难闻气味 难于维持持续的消毒剂残量
高锰酸盐	易于投加 有效氧化 Fe 和 Mn 不产生卤代 DBPs 有效地控制某些类型的臭和味	产生必须去除的二氧化锰 剂量控制不好则会出现粉红水 有限的消毒能力
氧	易于投加 不产生卤代副产物	除二价铁和硫化物的氧化外，对多数水处理的应用而言是相对较弱的氧化剂

Jun　　Bing

第 13 章

有机化合物的吸附

Vernon L. Snoeyink, Ph. D.
Ivan Racheff Professor of Environmental Engineering
Department of Civil and Environmental Engineering
Universtity of Illinois at Urbana-Champaign
Urbana, Illinois

R. Scott Summers, Ph. D.
Professor of Environmental Engineering
Civil, Environmental, and Architectural Engineering
University of Colorado
Boulder, Colorado

物质的吸附就是其在两相界面上（例如液—固界面或气—固界面）的浓集。其中在界面上浓集或吸附的分子是吸附质，而固体物质是吸附剂。水处理中所关心的吸附剂有活性炭、离子交换树脂、吸附剂树脂、金属氧化物、氢氧化物和碳酸盐、活性铝、黏土，以及其他悬浮在水中或与水接触的固体。

吸附对改善水质起着重要作用。例如，活性炭可以吸附某些特定的有机分子：如引起色，味的有机物，致突变物，有毒物；也可吸附引起色度并能与氯反应形成消毒副产物（DBPs）的天然有机物（NOM）。NOM 是一些由富里酸，腐殖酸，亲水酸和糖类等化合物组成的复杂混合物。混凝过程中形成的氢氧化铝和氢氧化铁固体也可以吸附 NOM。NOM 在阴离子交换树脂上的吸附将使树脂对阴离子的吸附容量降低（第 9 章），但有些离子交换树脂和吸附树脂可被用来去除某些特定的有机化合物。石灰软化工艺中形成的碳酸钙和氢氧化镁固体有一定的吸附能力，而黏土颗粒上吸附的农药可以在混凝和过滤过程中去除（第 6 章和第 8 章）。

用活性炭去除有机物在水的净化中起着非常重要的作用，是本章所要讨论的重点。由 AWWA 的两个委员会进行的一项研究表明，在 1977 年，美国包括 500 家最大的水厂在内的 645 个自来水厂中有 25% 采用了粉末活性炭（PAC）工艺（American Water Works Association，1977）。1986 年，600 家最大的水厂中有 29% 使用了 PAC 工艺（American Water Works Association，1986），这些 PAC 主要用于气味控制。现在，以颗粒活性炭（GAC）代替 PAC 引起了人们更多的关注。与 PAC 相比，GAC 被置于柱或床中，更可能达到高吸附容量，并且更容易进行工艺控制。GAC 的高效率常常可以补偿其高成本，尤其在必须连续去除有机物的情况下。当水中经常出现有气味的化合物或影响健康的合成有机物，或者需要设置屏障以防止有机物泄漏进入出厂水，或在要求进行 DBP 控制的情况下，应认真考虑采用 GAC 进行给水处理。GAC 对很多不良物质的吸附能力极强，并且需要时可以从柱中取出进行再生。使用 GAC

Jun Bing

（主要用于气味控制）的自来水厂的数目从 1977 年的 65 个（American Water Works Association，1977）增加到 1986 年的 135 个（Fisher，1986）；1996 年，有大约 300 个地表水水厂和几百个以上的受污染地下水水厂使用了 GAC。未来 10 年内，颁布和提议的 DBP 法案将促使更多的水厂考虑使用 GAC 去除有机物。GAC 也可用作将饮用水进行管网前生物稳定化工艺中的细菌的支撑载体。

本章还将讨论使用离子交换树脂和吸附剂树脂去除有机物。有关使用离子交换树脂和活性铝去除无机离子的讨论见第 9 章。

13.1　吸附理论

13.1.1　吸附平衡

分子的吸附可以用化学反应表示：

$$A + B \rightleftharpoons A \cdot B$$

式中　A——吸附质；

B——吸附剂；

A · B——被吸附了的化合物。

吸附质被各种化学力束缚在吸附剂表面：如氢键，偶极—偶极相互作用和范德华力。如果像很多化合物在活性炭表面的吸附一样，反应是可逆的，那么吸附质分子在表面上不断浓集，直至正反应（吸附）速率与逆反应（解吸）速率相等而建立平衡时，不再发生浓集。

13.1.1.1　等温线方程

吸附剂的一个重要指标是它能够浓集的吸附质的数量。单位吸附剂的吸附质数量 q_e 与吸附质的平衡浓度 C_e 在恒定温度下的平衡关系曲线叫做吸附等温线。有多种吸附等温线方程和模型（Sontheimer，Crittenden，and Summers，1988），这里只介绍关于单一溶质吸附的常见的 Frecndlich 方程和 Langmuir 方程。

Frecndlich 方程是个非常有用的经验方程，它准确描述了很多吸附数据。方程形式为：

$$q_e = KC_e^{1/n} \tag{13.1}$$

可以线性化成如下形式：

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n}\log C_e \tag{13.2}$$

参数 q_e（单位是：吸附质质量/吸附剂质量，或吸附质摩尔数/吸附剂质量）和 C_e（单位是：质量/体积，或摩尔数/体积）分别是平衡时吸附质的表面浓度和溶液浓度。对一个给定系统来说，K 和 $1/n$ 是常数，$1/n$ 是没有单位的而 K 的单位由 q_e 和 C_e 的单位决定。虽然 Freundlich 方程最初是为拟合试验数据而得到的经验方程，后来 Halsey 和 Taylor（1947）发展了一种可以推导出 Freundlich 方程的吸附理论。

Freundlich 方程中的 K 主要与吸附剂对吸附质的吸附容量有关，而 $1/n$ 则是吸附强度的函数。对于固定的 C_e 和 $1/n$，K 越大，吸附量 q_e 越大；对于固定的 K 和 C_e，$1/n$ 越小，吸附力越强。如果 $1/n$ 很小，吸附量趋于与 C_e 无关而吸附等温线趋于水平，q_e 则变成常数，等温线不可逆。如果 $1/n$ 很大，吸附力变弱，C_e 的很小的变化会引起 q_e 的较大的变化。

然而，Freundlich 方程并不适用于所有的 C_e 值。例如，当 C_e 升高时，q_e 随之升高（根据方程式（13.1）），但只能升高到吸附剂接近饱和时。饱和时，q_e 是常数，不随进一步提高的 C_e 而变，而 Freundlich 方程不再适用。并且，人们并不确定在小于饱和值的所有浓度范围，吸附数据都符合 Freundlich 方程，因此将方程扩展到未经验证的浓度范围时，必须多加小心。

Langmuir 方程有着坚实的理论基础（Langmuir，1918），方程如下：

Jun　Bing

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \tag{13.3}$$

式中　b 和 q_{max}——常数；q_e 和 C_e 定义如前。

常数 q_{max} 表示单层吸附的表面浓度，代表了升高 C_e 时能够得到的最大 q_e 值。常数 b 与吸附能量有关并随吸附力强度的增加而增加。通常 Langmuir 方程对吸附数据的描述不如 Freundlich 方程精确。由试验确定的 b 和 q_{max} 在所关心的浓度范围内常常不是常数，这可能是因为吸附剂表面不均匀（建模时假设表面是均匀的），被吸附分子之间有相互作用（建模时忽略了所有相互作用）和其他因素所致。

13.1.1.2　影响吸附平衡的因素

对吸附等温线有重要影响的吸附剂特性包括表面积，孔径分布和表面化学。最大吸附量与吸附质可到达的孔隙表面积成正比。表面积大小可以从几百到 1500m^2/g 以上，但水中溶质并不能到达所有的表面。图 13.1 是一组任选的 GACs 的孔径分布。如果微孔（直径 d < 2nm）(Sontheimer, Crittenden and Summers, 1988) 体积相对较大，则一般地，活性炭的表面积较大并且对小分子的吸附容量较大；而当中孔（2nm < d < 50nm）和大孔（d > 50nm）的体积相对较大时，对大分子的吸附容量较大。图 13.2 表示的是图 13.1 中所示的活性炭对富里酸的吸附等温线。请注意大孔体积相对较小的活性炭对大分子富里酸的吸附量也相对较小。Lee 等人（1981）指出活性炭对给定大小的腐殖质的吸附量与给定大小的孔隙的体积相关。

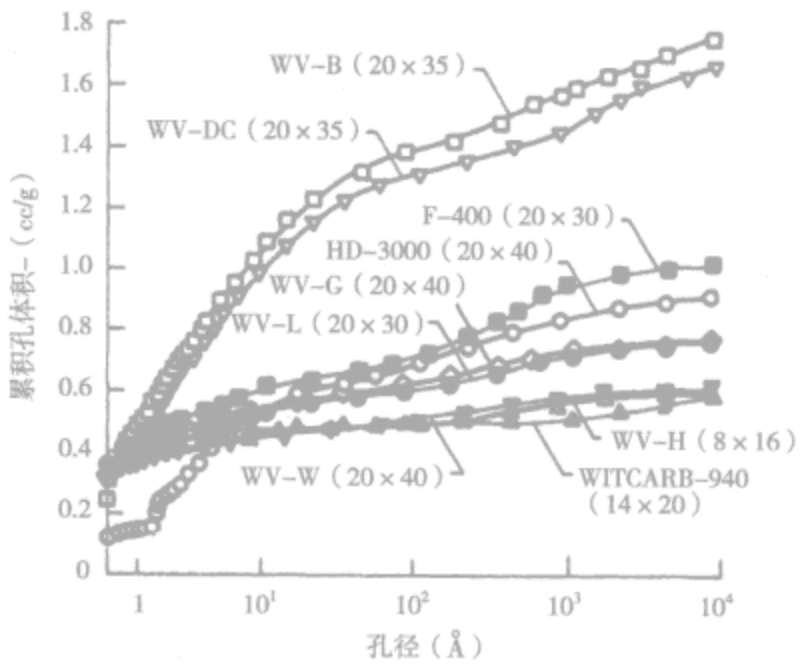


图 13.1　不同活性炭的空洞尺寸分布

（来源：Lee, Snoeyink and Crittenden, 1981）

如果吸附质是小分子有机物，比如酚，能够进入比富里酸可以到达的孔隙更小的孔隙，那么图 13.1 所示的活性炭的吸附等温线的相对位置可能与图 13.2 所示的吸附等温线完全不同。Summers 和 Roberts (1988b) 指出如果将被吸附量进行相对表面积的归一化，那么不同活性炭对腐殖酸的吸附容量的不同可归因于碳的表面化学性质不同。

活性炭的表面化学性质和吸附质的性质也对吸附有影响（Coughlin and Ezra, 1968; Gasser and Kipling, 1959; Kipling and Shooter, 1966; Snoeyink and Weber, 1972; Snoeyink et al., 1974）。有几个研究者（Coughlin and Ezra, 1968; Gasser and Kipling, 1959; Kipling and Shooter, 1966）证实碳表面的氧化会使苯酚，硝基苯，苯和苯磺酸盐的可吸附量大大降低。研究者也发现水中氯对活性炭表面的氧化使得表面官能团的氧数量增加从而降低了苯酚的吸附容量（Snoeyink et al., 1974）。因此，对炭表面的氧化使炭对简单芳香化合物的亲和力降低。

一个分子的吸附趋势是该分子与水的亲和力和相比较的与吸附剂的亲和力的函数。例如，水中吸附质在活性炭表面的吸附通常随其溶解度的降低而增加（Weber, 1972）。当分子随疏水基团比如—CH_2—的增加而变大时，其溶解度降低而吸附程度增加（只要它

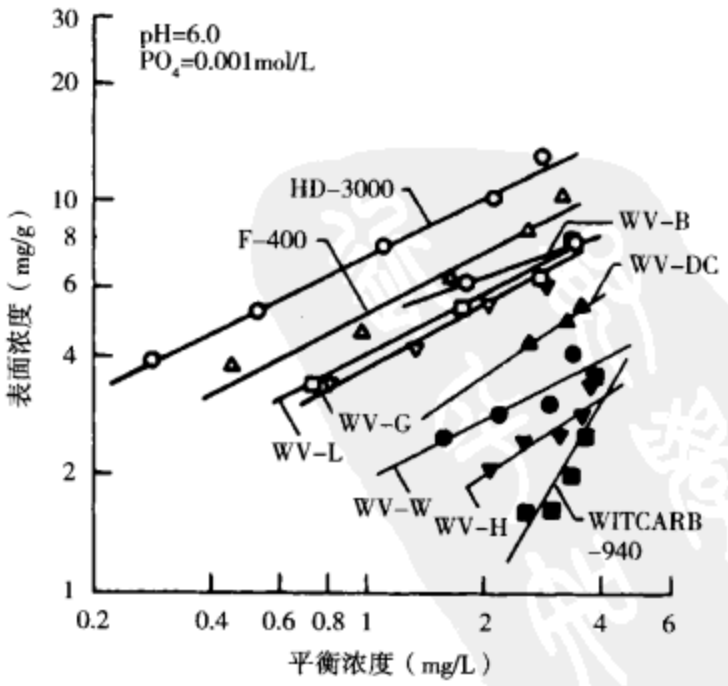


图 13.2　泥炭腐殖酸的等温吸附线

（来源：Lee, Snoeyink and Crittenden, 1981）

Jun　Bing

能够进入孔隙）。但是，当分子尺寸增加到使得其被某些孔隙所排除时，吸附容量可能随溶解度的降低而降低。随着分子尺寸的增加，分子在活性炭颗粒内部的扩散速率降低，当分子尺寸与颗粒的孔隙直径接近时尤其如此。

弱有机酸和弱有机碱对活性炭的亲和性是 pH 值的重要函数。当 pH 值处于使分子呈中性状态的范围内时，吸附容量相对较高。然而，当 pH 值处于使分子离子化的范围内时，分子对水的亲和力增加而对活性炭的亲和力降低。例如，当 pH 升至 10 以上使分子呈阴离子态时，在 pH <8 分子呈中性时已经被活性炭吸附的酚可能被解吸出来（Fox，Keller and Pinamont，1973）。

水的无机成分对 NOM 的吸附程度也有重要影响。如图 13.3 所示对富里酸的吸附（Randtke and Jepsen，1982）。运行 70d 以后，小 GAC 柱被富里酸饱和。在此点加入 $CaCl_2$ 导致富里酸的可吸附量大大增加，表现在出水浓度大大降低。140d 以后，撤除 $CaCl_2$ 使大量富里酸解吸。显然，钙离子与富里酸阴离子络合从而使富里酸更容易被吸附（Randtke and Jepsen，1982；Weber，Boice，and Jodellah，1983）。大概很多二价离子都可以起到类似的作用，但因为钙在自然水体中的相对浓度较高，人们对钙给予了特别的关注。可以预料，盐类对其他阴离子吸附质有类似的效果，但对中性吸附质的吸附影响不大（Snoeyink，Weber and Mark，1969）。

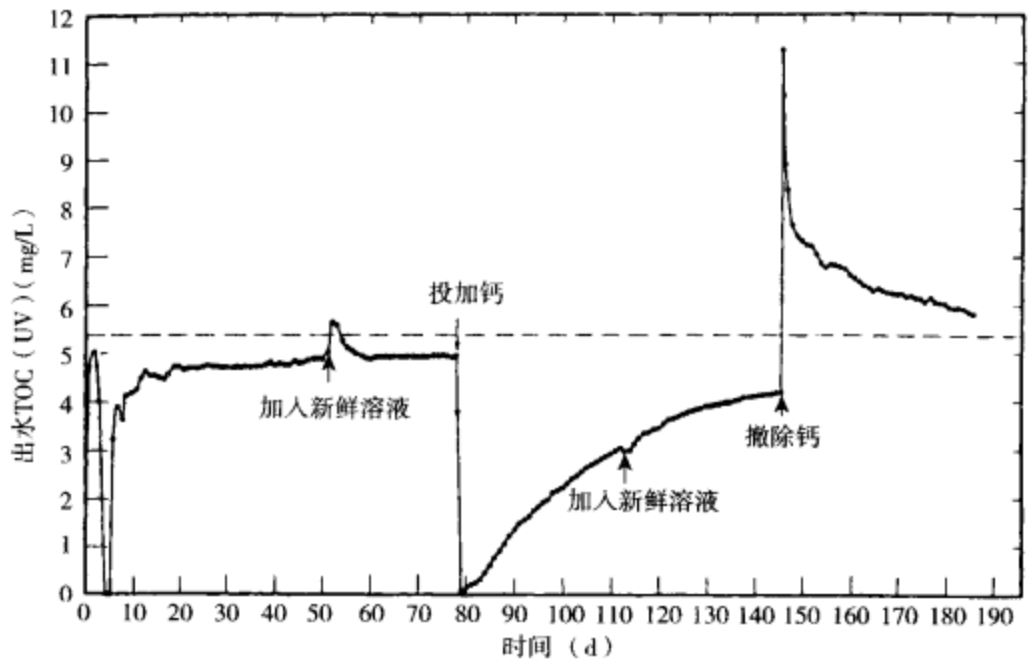


图 13.3　添加和撤除氯化钙对柱性能的影响（pH = 8.3，TOC = 5.37mg/L，泥炭腐殖酸的缓冲剂 = 1.0mM $NaHCO_3$）

（来源：Randtke and Jepson，1982）

如果无机物（如铁，镁和钙盐或沉淀物）沉淀在吸附剂上，可能会干扰吸附。因而如果有大量无机物沉淀存在时，有必要采用预处理去除这些物质或消除过饱和态。

对于非均匀混合物，可以使用成组参数（例如总有机碳（TOC），溶解性有机卤（DOX），UV 吸收值和荧光度）度量总浓度以确定吸附等温线。因为混合物中各种化合物对吸附剂的亲和性差别可能很大，吸附等温线的形状由混合物中各化合物的相对数量决定。例如，如果混合物中一些化合物不可吸附，而一些化合物的可吸附性比其余化合物强很多，可以预料吸附等温线的形状如图 13.4 所示（Randtke and Snoeyink，1983）。吸附性很强的化合物可以用少量吸附剂去除从而产生较大的 q_e 值。相反，吸附性弱的化合物只能被大量的吸附剂去除从而产生较小的 q_e 值。不可吸附的化合物在低 C_e 下，产生垂直的等温线。对比单一溶质的吸附等温线，非均匀混合物的吸附等温线将是初始浓度和混合物的被吸附比率的函数。混合物中化合物的相对吸附性对吸附柱的运行有很大影响。无论如何进行柱设计，都不能去除混合物中的不可吸附部分，而吸附性很强的部分则可以使出水浓度慢慢地接近进水浓度。

Jun　Bing

13.1.1.3　双溶质系统的竞争吸附

竞争吸附在饮用水处理中很重要，因为大多数要被吸附的化合物在溶液中与其他可吸附化合物共存。从混合物中去除一定量的化合物所需要的活性炭或其他吸附剂的数量要比没有竞争吸附的需要量大，因为部分吸附剂表面被竞争物质占据了。

活性炭吸附的竞争程度取决于竞争分子的吸附强度，分子浓度和活性炭的种类。有一些例子描述了竞争效果的可能幅度。Jain and Snoeyink（1973）介绍了当对溴酚（DBP）的平衡浓度从 10^{-4}增加到 10^{-3}M（17～173mg/L）时，平衡浓度为 3.5×10^{-5}M（约5mg/L）的被吸附的对硝基苯酚（PNP）的数量降低了30%。

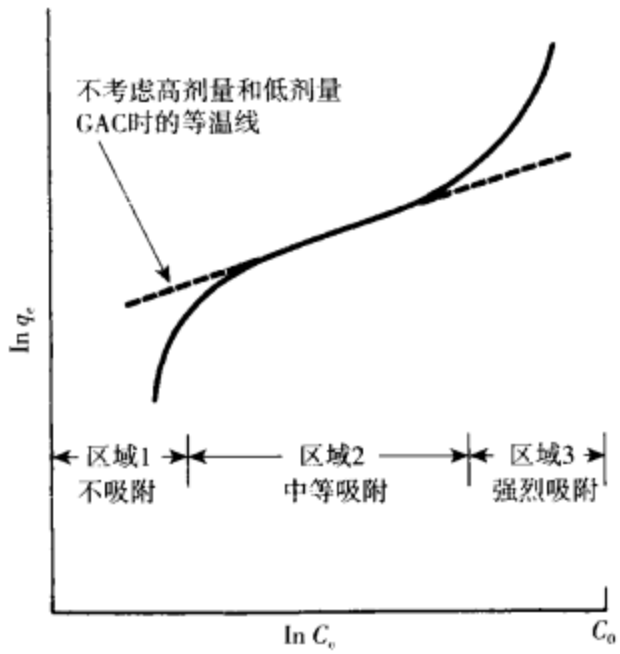


图 13.4　有机化合物的非均匀混合的非线性等温线
（来源：Randtke and Snoeyink，1983）

由于竞争吸附而使已被吸附的化合物被替换下来可能导致该化合物的出水浓度高于进水浓度。如图 13.5 所示，向被二甲酚（DMP）饱和了的吸附柱的进水中加入二氯酚（DCP），使得出水中 DMP 的浓度比进水高出大约 50%（Thacker，Crittenden，and Snoeyink，1984）。在生产性的 GAC 系统中也观察到了类似的现象。通过小心操作可以防止出水浓度高于进水浓度。Crittenden 等人（1980）发现如果降低 C_{eff}/C_{inf}值，那么在引入第二种化合物时，该化合物对第一种化合物的替换幅度减小。因此，为防止不良化合物的出水浓度高于进水浓度，可以采用的合理策略是：（1）针对该化合物监测吸附柱，并（2）在达到进水浓度下的完全饱和之前（即在 $C_{eff}=C_{inf}$之前），更换活性炭。

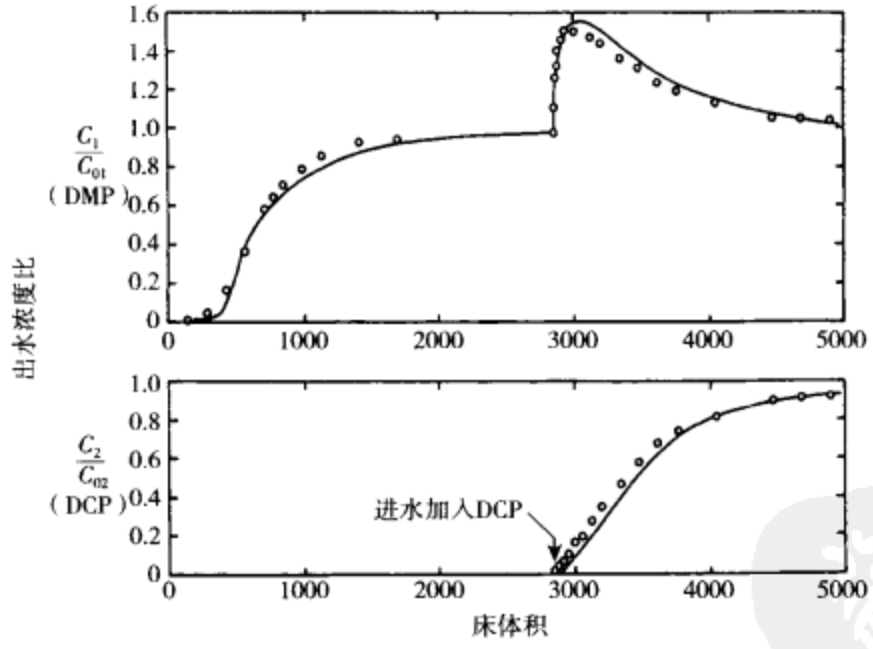


图 13.5　向 GAC 吸附器顺序加入 DMP 和 DCP 时的穿透曲线
（$C_0=0.990$mmol/L，$C_{02}=1.02$mmol/L，EBCT = 25.4s）
（来源：W. E. Thacker, J. C. Crittenden, and V. L. Snoeyink, 1984, "Modeling of Adsorber Performance: Variable Influent Concentration and Comparison of Adsorbents," Journal Water Pollution Control Federation 56: 243）

若干吸附等温线被用于描述竞争吸附。Langmuir 竞争吸附模型是描述多吸附质系统吸附平衡的一个常见模型，本书第四版介绍了该模型（Sneoyink，1990）。该模型最初由 Butler and Ockrent（1930）提出，是基于与单一吸附质的 Langmuir 模型相同的假设上建立起来的。Jain 和 Snoeyink（1973）对该模型进行了修正，修正中考虑了一部分在没有竞争的条件下发生的吸附，这种无竞争吸附通常发生在吸附质

Jun Bing

的大小不同并且只有小的吸附质能够进入小孔隙或者某些表面官能团吸附一种化合物而不吸附另一种化合物时（Pelekani and Snoeyink，1999）。其他的可以用于描述和预测竞争吸附效果的模型有 Sheindorf，Rebhun，and Sheintuck（1981）的 Freundlich 型吸附等温线和下一节中将要介绍的由 Radke 和 Prausnitz（1972）提出的理想吸附溶液理论。已经证明后者在很多情况下适用。

13.1.1.4　天然水体的竞争吸附

天然水体中痕量有机物的吸附是水净化工艺中的一个重要问题。基本上水处理中必须被吸附去除的所有的合成有机物都要与天然或背景有机物竞争吸附位置。天然水体中的非均匀混合物吸附在活性炭上，与痕量有机物直接竞争吸附位置或堵塞了孔隙通道从而减少了痕量有机物可被吸附的位置（Pelekani and Snoeyink，1999）。痕量有机物竞争到的数量和容量取决于背景有机物的性质，浓度以及活性炭的特性。痕量有机物的浓度也是一个重要因素，它影响到有多少该化合物可以吸附到活性炭上。例如，图 13.6 中，天然水体中 2－甲基异茨醇（MIB）（一种重要的产生土味/霉味的化合物）的吸附容量低于其在蒸馏水中的吸附容量，并且吸附容量随初始浓度的降低而进一步降低（Gillogly et al.，1998b）。

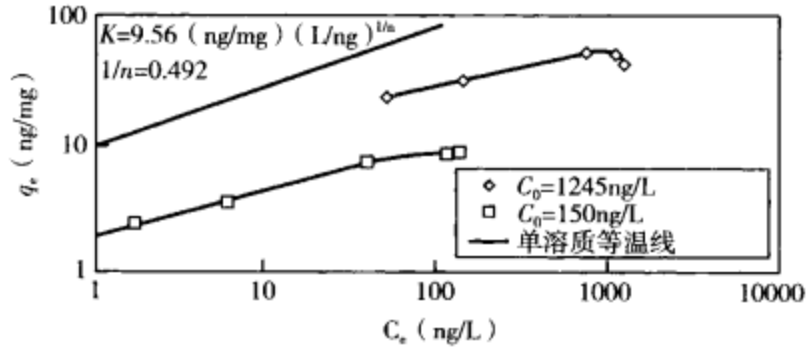


图 13.6　初始浓度对密歇根湖水的 MIB 容量的影响

（来源：Gillogly et al.，1998b）

活性炭的吸附容量与初始浓度密切相关，并且天然水体中痕量有机物的浓度范围变化很大，因此建立一套程序以初始浓度作为变量来预测吸附容量是很重要的。理想吸附溶液理论（IAST）可用于这一目的。下面的两个方程描述了双溶质系统的吸附平衡，这两个方程来自 Radke and Prausnitz（1972）提出的 IAST，Crittenden 等人（1985）对其进行了修正，将 Freundlich 平衡表达式引入了方程：

$$C_{1,0} - q_1 C_e - \frac{q_1}{q_1 + q_2}\left(\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_1 K_1}\right)^{n_1} = 0 \tag{13.4}$$

$$C_{2,0} - q_2 C_e - \frac{q_2}{q_1 + q_2}\left(\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_2 K_2}\right)^{n_2} = 0 \tag{13.5}$$

式中　q_1 和 q_2——化合物 1 和 2 的平衡固相浓度，$q_1 = (C_{1,0} - C_{1,e})/C_e$，$q_2 = (C_{2,0} - C_{2,e})/C_e$；

$C_{1,0}$和 $C_{2,0}$——化合物 1 和 2 的初始液相浓度；

$C_{1,e}$和 $C_{2,e}$——化合物 1 和 2 的平衡浓度；

K_1 和 K_2——化合物 1 和 2 的单一溶质系统 Freundlich 参数；

$1/n_1$ 和 $1/n_2$——化合物 1 和 2 的单一溶质系统 Freundlich 指数；

C_e——活性炭剂量。

这些方程表明了各吸附质初始浓度，单位重量活性炭吸附的化合物量和炭剂量之间的关系。式中 Freundlich 参数由单一溶质在不含有机物的水中的吸附试验中测定。

天然水体中，有机物存在于很多种不同化合物的复杂混合物里。即使可以鉴别出各种有机物，要将每一种有机物都计算出来也是不可能的。一些研究者建立了 NOM 吸附模型，他们定义了几种假想组分代表吸附性质相似（相似的 Freundlich K 和 n）的几组化合物（Sontheimer，Crittenden，and Summers，1988）。将方程式（13.4）和式（13.5）推广到 N 种化合物，得到：

Jun　Bing

$$C_{i,0} - C_e q_i - \left(\frac{q_i}{\sum_{j=1}^{N} q_j}\right)\left(\frac{\sum_{i=1}^{N} n_j q_j}{n_i K_i}\right)^{n_i} = 0 \tag{13.6}$$

式中　N——溶液中的组分个数；

$C_{i,0}$——化合物 i 的初始液相浓度；

C_e——活性炭剂量；

q_i——化合物 i 的平衡固相浓度；

n_i 和 K_i——化合物 i 的单一溶质系统 Freundlich 参数。

联合求解这组方程可以得到溶液中各假想组分的浓度。

Crittenden 等人（1985）采用这种假想组分方法描述在 NOM 存在的情况下某种目标化合物的吸附。由目标化合物在单一溶质系统中的吸附等温线和天然水体中测定的吸附等温线的试验结果，通过最佳拟合搜索程序可以求解每个假想组分的 Freundlich 参数。这些参数可以进一步用于描述该水体中其他化合物的吸附。

Najm，Snoeyink 和 Richard（1991）采用了一套程序应用 IAST 求解天然水体中痕量有机物的吸附，之后 Qi 等（1994）和 Knappe 等（1998）对该程序进行了修正。研究者们假定可以用一种化合物代表与痕量有机物相竞争的背景有机物，他们将这种化合物称为当量背景化合物（equivalent background compound，EBC）。使用这种方法时需要确定痕量化合物在单一溶质系统中的吸附等温线和该痕量化合物在天然水体中两种不同初始浓度下的吸附等温线。方法中采用了一种搜索途径以求得 Freundlich 参数 K 和 $1/n$，以及能够产生观测竞争吸附量的初始 EBC 浓度。举例说明如下：图 13.7 表示初始浓度为 176μg/L 和 36μg/L 的莠去津在没有有机物的水中和 Illinois 地下水中的吸附等温线（Knappe et al.，1998）。用这些数据可以确定 EBC 的特性：

$$K_{EBC} > 1.0 \times 10^6 \ (\mu mole/g)\ (L/\mu mole)^{1/n},\ 1/n_{EBC} = 0.648,\ C_{0,EBC} = 0.870 \mu mole/L$$

EBC 的 K 值是大于 1.0×10^6 (μmole/g) (L/μmole)$^{1/n}$的任意值。这些 EBC 参数是针对特定类型的活性炭，特定的背景有机物类型和浓度以及特定类型的合成有机物（SOC）的。他们可以与痕量有机物的初始浓度及其单一溶质 Freundlich 参数一起用于方程式（13.4）和式（13.5）中以计算痕量有机物的表面覆盖率与炭剂量 C_e 之间的函数关系。给定表面覆盖率 q，初始浓度 C_0 和炭剂量 C_e，可以由式 $q = (C_0 - C_e)/C_e$ 计算痕量有机物的平衡浓度。用这种方法可以预测初始浓度为 8.3μg/L 的莠去津的吸附等温线，如图 13.7 所示，可以看到，该预测等温线与试验数据吻合得很好。有意思的是，平衡浓度为 1μg/L 时，当莠去津的初始浓度由 176μg/L 降至 8.3μg/L 时，其吸附量减小了 63%。

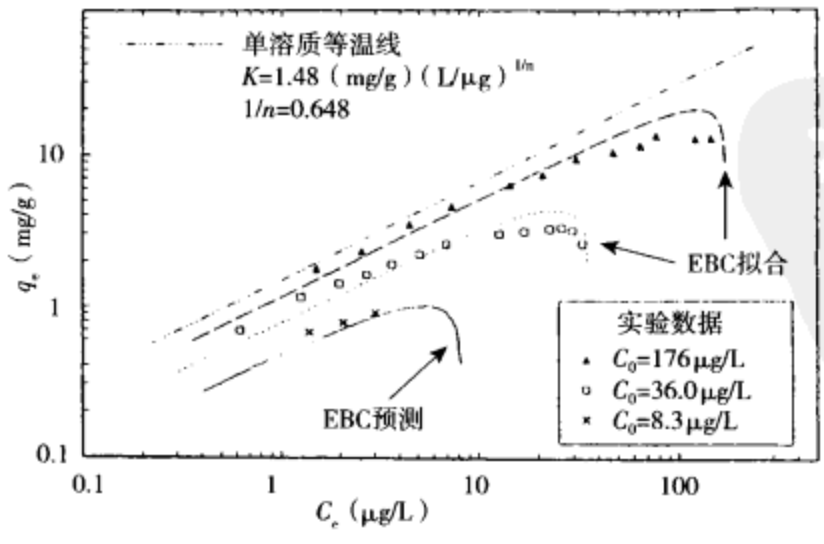


图 13.7　伊利诺依地下水中莠去津农药等温线的 EBC 模型结果

（来源：D. R. U. Knappe et al.，1998，"Predicting the capacity of powdered activated carbon for trace organic compounds in natural waters." Environmental Science & Technology，32：1694 - 1698）

Jun　Bing

Knappe 等人（1998）对 EBC 模型做了一项重要修正，他们在吸附试验中发现在满足如下两个条件的情况下，单位质量活性炭上痕量有机物的吸附量与痕量有机物的初始浓度成正比：（1）痕量化合物的 Freundlich 指数 $1/n_1$ 与 EBC 的 Freundlich 指数 $1/n_2$ 均大于 0.1 而小于 1；（2）背景有机物的固相浓度大大高于痕量有机物的固相浓度。一般情况下，这两个条件都是可以满足的。这时，IAST 模型可以简化成：

$$q_1 = C_{1,0}\left[C_e + \frac{1}{q_2}\left(\frac{n_2 q_2}{n_1 K_1}\right)^{n_1}\right]^{-1} \tag{13.7}$$

这个方程表明痕量化合物的表面负荷 q_1 直接与其初始浓度成正比。该方程也表明当上述两个假设成立时，对任何一定的炭剂量，化合物的去除率或剩余率是一个常数。这意味着对于天然水体中的低浓度痕量化合物，只需要确定一个吸附等温线。可以将该等温线画成剩余率与炭剂量的曲线（如图 13.8 和图 13.9 所示）。图 13.8 和图 13.9 分别是采用与图 13.6 和图 13.7 相同的数据画出的。在图 13.9 中，所有 $C_0 \leqslant 36\mu g/L$ 的莠去津数据都落在一条剩余率—炭剂量关系曲线上，而 $C_0 = 176\mu g/L$ 线只略高一点点。图 13.6 中所有的 MIB 数据在图 13.8 中都落在一条线上。

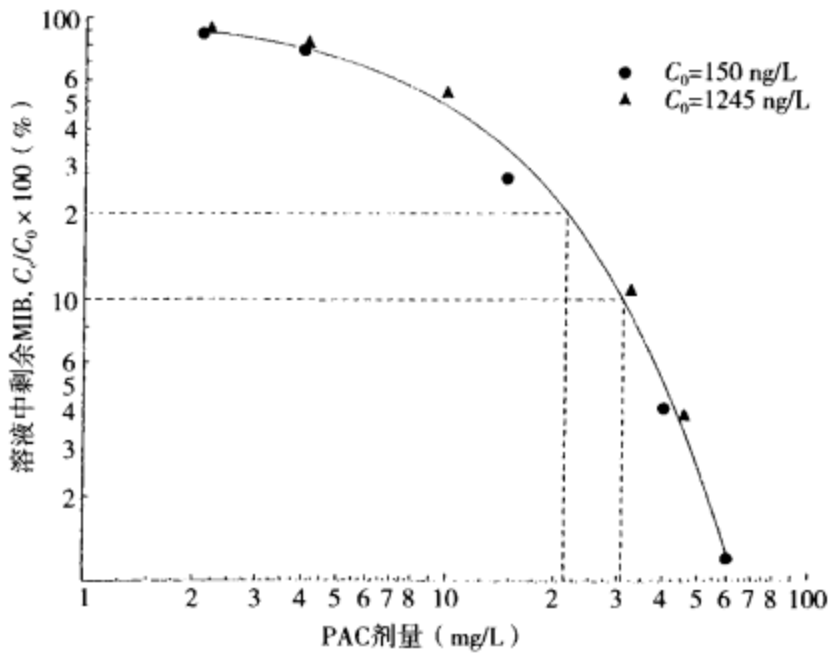


图 13.8　MIB 残留百分比与 PAC 剂量的函数关系

（来源：Gillogly et al.，1998b）

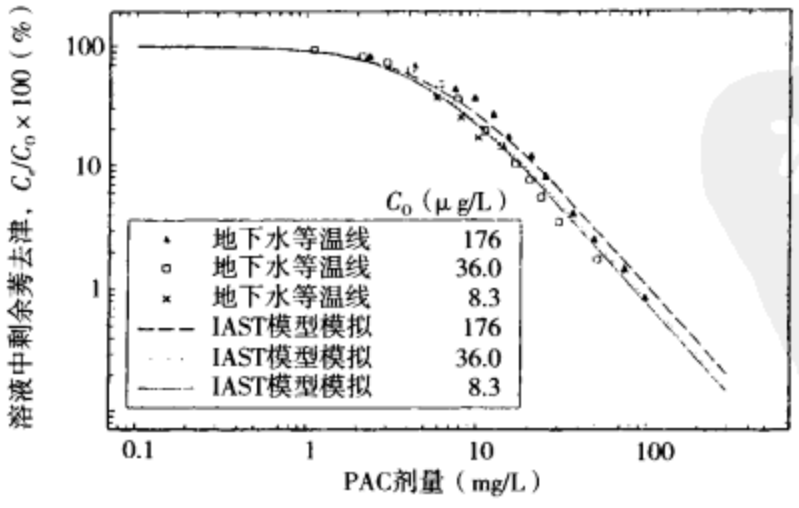


图 13.9　从伊利诺伊地下水中吸附莠去津农药的去除效率与 PAC 剂量的函数关系

（来源：D. R. U. Knappe et al.，1998，"Predicting the capacity of powdered activated carbon for trace organic compounds in natural waters." Environmental Science & Technology，32：1694－1698）

Jun　Bing

Granham 等人（1999）独立地推导出一种不同形式的方程式（13.7），并采用 EBC 方法将其用于 4 种天然水体的 MIB 和土味素的吸附研究。他们发现对所有 4 种天然水体，在不同的初始浓度（15μg/L 到 50μg/L）下，对 MIB 和土味素都可以使用相同的 EBC 参数（K = 1.35(μg/mg)(L/μg)$^{1/n}$和 $1/n$ = 0.20）。4 种水体中有 3 种水体的 EBC 初始浓度是 TOC 初始浓度的大约 0.45% 左右。

这些结果表明，我们一般可以采用下列程序来确定天然水体中痕量化合物的吸附容量：

1. 确定天然水体中痕量有机物在足够低的初始浓度下的一条吸附等温线。

2. 用等温线数据画出剩余率与炭剂量的双对数关系曲线。

3. 用这条吸附等温线（步骤 2 中画出的曲线，译者注）确定在满足假设条件的任何初始浓度下，要获得任何去除率所需要的炭剂量。

现在一个重要的问题是浓度要低到何值才能使在绘制剩余率 - 炭剂量关系曲线中所做的假设条件得到满足。到目前为止的研究表明，MIB（Gillogly et al.，1998b）和土味素（Graham et al.，1999）的浓度低于 1000ng/L，莠去津的浓度低于 50μg/L 时可以得到满意的曲线。然而，仍需扩大这一数据库以包括其他痕量化合物。

13.1.1.5　解吸

很多化合物的吸附是可逆的，这意味着它们会解吸。如前所述，解吸可能因其他化合物的替换引起，也可能因进水浓度降低而发生。两种现象也可能同时发生。Thacker，Snoeyink 和 Crittenden（1983）对解吸的分析表明对因进水浓度下降而引起的解吸来说，能够解吸的吸附质的数量随下列变化而增加：（1）吸附质的扩散系数增加；（2）已被吸附的化合物数量增加；（3）吸附强度下降（即：Langmuir b 值或 Freundlich $1/n$ 值增加）；（4）活性炭颗粒尺寸减小。因为吸附力弱，扩散快，挥发性有机物尤其容易被替换。Summers 和 Roberts（1988a，b）指出只有部分 NOM 会解吸并且解吸扩散率低于吸附扩散率。

13.1.2　吸附动力学

13.1.2.1　输送机理

通过多孔吸附剂的物理吸附去除有机化合物包含几个步骤，每一步骤都会影响去除速率：

1. 本体溶液输送。吸附质必须从本体溶液被输送到吸附剂颗粒周围的水边界层。输送过程通过扩散或紊流混合实现。如果吸附剂悬浮在静态水中，则输送过程通过扩散实现；而当紊流经过 GAC 填充床或正在快速混合室或絮凝池中快速搅拌 PAC 时，输送过程通过紊流混合实现。

2. 输送的外（膜）阻力。吸附质必须在水流过吸附剂颗粒时通过分子扩散被输送过围绕吸附剂颗粒的静止水层（水动力边界层）。输送距离，也就是这一步的时间，取决于流经颗粒的流速。流速越高，距离越短。

3. 内（孔）输送。经过水动力边界层以后，吸附质必须通过吸附剂孔隙被输送到可利用的吸附位置上。颗粒内的输送由经过孔隙内的溶液的分子扩散（孔隙扩散）完成，或者在吸附后由沿着吸附剂表面发生的扩散（表面扩散）完成。

4. 吸附。输送到吸附位置上以后，吸附质和吸附剂之间形成一个吸附键。对物理吸附来说，这一步非常快（Adamson，1982），因而从溶液中去除分子的速率是受前三步中的一步控制的。如果吸附过程中伴随着改变分子性质的化学反应，那么化学反应速度可能低于扩散步骤而成为去除化合物的控制步骤。

输送步骤按顺序发生，因此最慢的一步，称作限速步骤（rate - limiting step），将控制去除速率。在紊流反应器中，对要从饮用水中去除的某些分子来说，膜扩散和孔隙扩散常常联合控制了去除速率。最初去除速率可能受膜扩散控制，随着吸附质在孔隙中浓集，孔隙输送可能成为去除速率的控制步骤。因而，在吸附过程的数学模型中，通常将这两个步骤都包括在内。

分子大小和吸附剂颗粒大小都对吸附速率有较大影响。例如，扩散系数随分子变大而减小，因而去除大分子量的腐殖质比去除小分子量的苯酚需要的时间更长。吸附质颗粒的大小决定了分子在孔隙内输

Jun　Bing

送到可利用吸附位置的时间，因而也很重要。如果吸附质的吸附速率是受颗粒内扩散控制的并且有效扩散系数是常数，那么到达平衡的时间与颗粒直径的平方成正比。Randtke 和 Snoeyink（1983）针对活性炭的计算说明了这一点。据估算，采用颗粒直径为 2.4mm 的活性炭吸附低分子量的二甲基酚时，需要约 8d 的时间才能接近平衡态（$C_{final} = 1.01C_e$），而采用颗粒直径为 44μm 的活性炭仅需 25min。对大分子量的腐殖酸来说，采用颗粒直径为 2.4mm 的活性炭时，需要一年以上才能达到平衡态，而采用颗粒直径为 44μm 的活性炭仅需 2d。对分子量为 10000 的富里酸的计算表明，与颗粒直径为 2.4mm 的活性炭接触 40d 以后饱和率只达到了约 25%。因此在吸附柱和完全混合吸附系统中，颗粒越小，建立平衡越快。

由此可以得出以下结论：（1）测量吸附等温线时，尤其是在测定大分子量化合物的吸附容量时，应该将颗粒活性炭粉碎（如果全部 GAC 都被粉碎了，粉碎不影响可供吸附的总表面）（Randtke and Snoeyink，1983）；（2）在符合其他工艺限制（如水头损失和再生损失）条件时，应选用最小的活性炭以获得最佳动力学；（3）因化合物而异，因为更换活性炭的时间间隔可能不足以建立平衡，因而吸附柱内大活性炭颗粒的吸附容量可能没有被全部利用。

13.1.2.2　填充床反应器的传质区和穿透曲线

吸附柱中正在发生吸附的区域即为传质区（mass transfer zone，MTZ），见图 13.10*a*。MTZ 之后的活性炭已经被吸附质完全饱和 $C_e = C_0$，每单位质量 GAC 的吸附量为 $(q_e)_0$。MTZ 之前的活性炭还没有接触吸附质，所以溶液浓度和吸附浓度均为 0。在 MTZ 之内，吸附质的饱和度在 $(q_e)_0$ 和 0 之间变化。MTZ 的长度 L_{MTZ}，与吸附速率和流速有关。能够提高吸附速率的任何措施，例如活性炭颗粒尺寸减小，温度升高，吸附质扩散系数增大，以及/或者吸附质的吸附强度增加（即 Freundlich K 值增大），都可以缩短 MTZ 长度。在某些情况下，L_{MTZ}可能缩短到可以假设为 0，这就产生了理想的柱塞流（如图 13.10（*b*）所示）。如果 L_{MTZ}可以忽略不计，那么吸附过程的分析将大大简化。

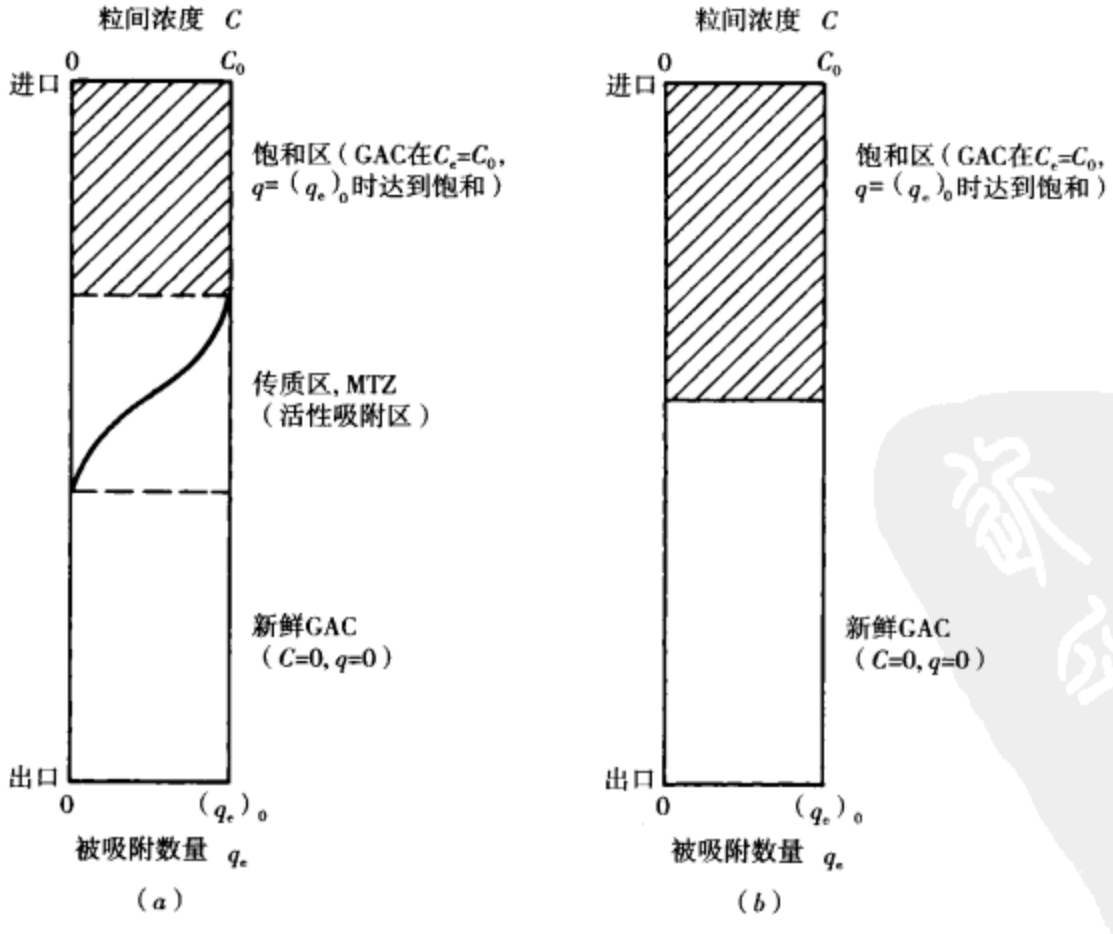


图 13.10　MTZ 吸附柱

（*a*）有 MTZ 的柱；（*b*）无 MTZ 的柱

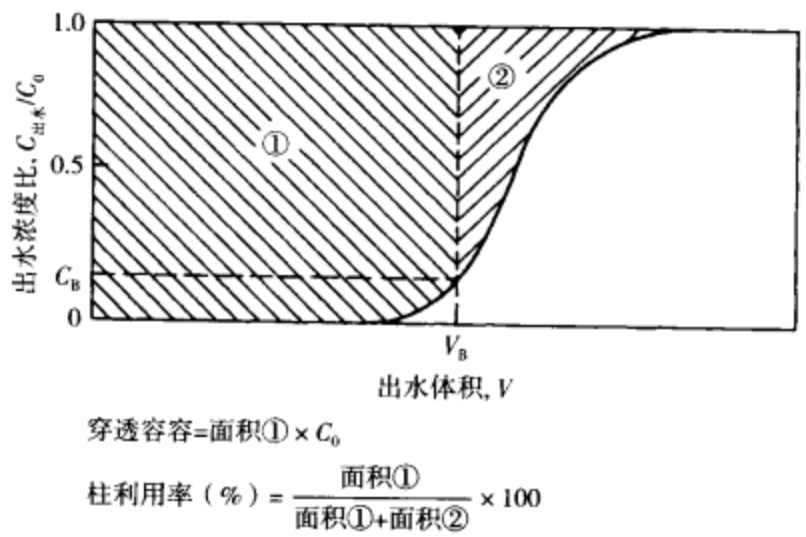
Jun　Bing

柱的穿透浓度 C_B 定义成最大可接受出水浓度。出水浓度达到此值时，必须更换活性炭。柱的临界深度 $L_{critical}$ 是指在启动柱时，出水浓度立刻达到 C_B 的柱深度。当 C_B 被定义成最小可检测浓度时，活性炭柱的临界深度等于 MTZ 的长度。在一定条件下，MTZ 的长度是固定的而 $L_{critical}$ 随 C_B 而变。可以用临界深度，流量 Q 和柱面积 A 计算最小空床接触时间（empty bed contact time，EBCT）（EBCT = Q/V，式中 V 是接触器中 GAC 的总体积）：

$$\frac{L_{critical}}{Q/A} = EBCT_{min} \tag{13.8}$$

当 C_B 大于最小可检测浓度时，临界深度小于 L_{MTZ}，后面将讨论如何确定临界深度值（参见图 13.14 及有关讨论）。

穿透曲线是关于柱出水浓度与处理水体积，或处理时间，或处理床体积数（bed volume，BV）（BV = V_B/V，式中 V_B 是处理体积）的函数关系曲线。床体积数对不同床尺寸，不同流量进行了归一化，因而是个很有用的参数。图 13.11 是单一可吸附化合物的穿透曲线。穿透曲线的形状受与影响 MTZ 长度的相同因素的影响，并且影响方式也相同。任何可以提高吸附速率的因素都将使曲线变陡，而流量增加将使曲线对处理水体积“展开”。如图 13.10（b）所示，如果 $L_{MTZ}=0$，穿透曲线将变成垂直的。如同 13.11 所示，穿透容量（穿透时吸附器所去除的吸附质质量）和柱利用率（穿透点被吸附的质量/进水浓度下完全饱和时被吸附的质量）均随吸附速率的增加而增加。



穿透容容=面积① × C_0

$$柱利用率（\%）= \frac{面积①}{面积①+面积②} \times 100$$

图 13.11　吸附柱穿透曲线

可以使用穿透曲线确定活性炭使用率（CUR），即处理每单位体积水所需要的活性炭质量：

$$CUR\left(\frac{质量}{体积}\right) = \frac{柱中\ GAC\ 质量}{穿透点处理的总体积} \tag{13.9}$$

下列因素对穿透曲线影响很大：不可吸附化合物的存在，生物活性柱中化合物的生物降解；部分分子的缓慢吸附以及与柱长相比而言的临界深度的大小。如果 L_{MTZ} 大于活性炭床深，可吸附化合物会立刻穿透（比较图 13.12 中 A 线和 B 线）。即使炭床深度大于 L_{MTZ}，不可吸附化合物也会立刻出现在柱出水中（比较图 13.12 中 B 线和 C 线）。柱中微生物对可吸附，可生物降解的化合物的降解使化合物在活性炭达到饱和后仍能被去除（图 13.12 中 D 线）。如果部分化合物吸附缓慢，那么穿透曲线的顶部与生物降解的曲线类似，但仍将慢慢接近 $C_{eff}/C_0=1$。后面将要出现的穿透曲线（例如，图 13.15 和图 13.22）也说明了这些问题。

Jun　Bing

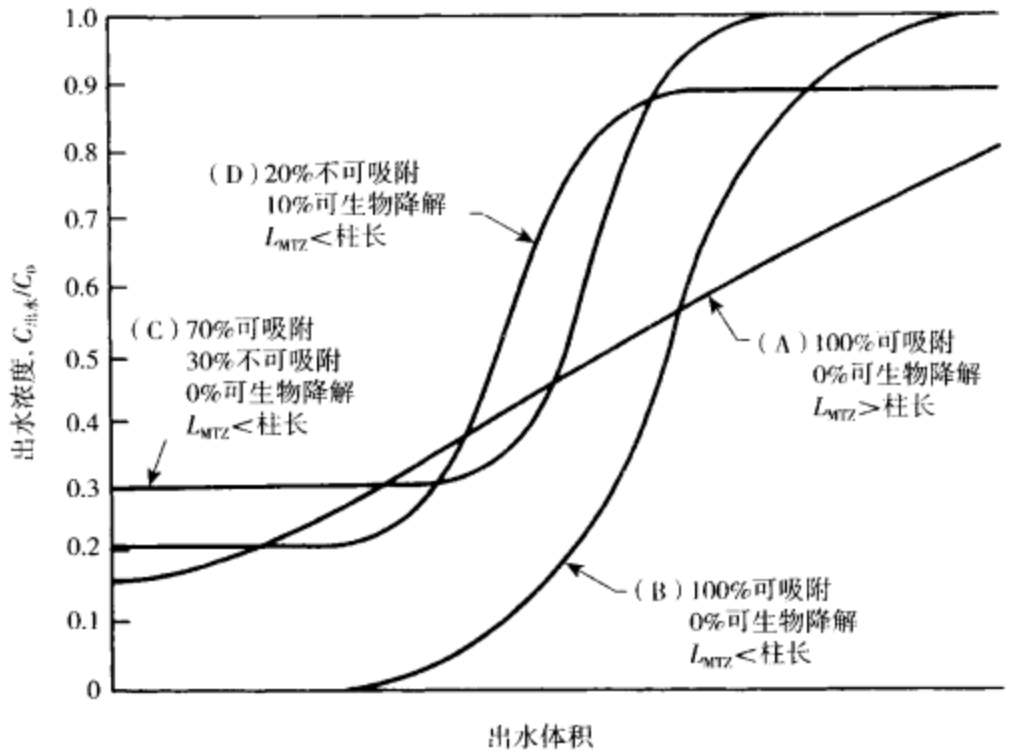


图 13.12　生物降解和存在不可吸附化合物对穿透曲线形状的影响

13.2　GAC 吸附系统

13.2.1　GAC 的特点

13.2.1.1　物理性质

有很多原料可以用于制造活性炭（Hassler，1974），但在美国，木材，泥炭，褐煤和烟煤是用于生产饮用水处理用炭的主要物质。活性炭的物理生产工艺和化学制造工艺都涉及到炭化（将原料转化成炭）和活化（氧化以产生内部孔隙结构）两个过程。采用物理活化时，通常在低于 700℃，没有空气的条件下进行炭化（或热解），而在 800～900℃之间以氧化性气体如水蒸汽或 CO_2 进行活化。化学活化将炭化和活化结合起来进行。Yehaskel（1978）持有炭化和活化工艺工程的专利。

活性炭的各种特性影响其性能。[①] 破碎的活性炭的颗粒形状是不规则的，而挤压活性炭的颗粒形状是光滑的圆柱状。颗粒形状影响 GAC 床的过滤和反冲洗性质。如前所述，颗粒大小影响到吸附速率因而是个重要参数。粒度分布是指不同大小的颗粒的相对数量，在既作为去除颗粒物的滤池又是吸附器的 GAC 柱（即过滤—吸附器）中，粒度分布对 GAC 的过滤性质有很大影响（Graese Snoeyink and Lee，1987）。常见活性炭的粒度是 12×40 US 标准筛和 8×30 US 标准筛，即表观直径分别为 1.68～0.42mm 和 2.38～0.59mm。要使 GAC 在反冲洗过程中分层，均匀系数（第 8 章）通常较大，典型值在 1.9 左右。商品活性炭常常有一小部分颗粒比最小的筛孔小，也有一小部分比最大的筛孔大，它们对均匀系数有显著影响。挤压活性炭颗粒的直径都是一样的，但长度不同。然而，还没有类似筛分分析的方法来描述长度分布。

活性炭的表观密度[②]是指单位体积活性炭（包括颗粒之间的空隙的体积）里未分层的干活性炭的质量。GAC 表观密度的典型值在 350～500kg/m^3（25～31lb/ft^3）之间。区分表观密度和反冲洗且排干水

① 关于活性炭性能测试的分析步骤的描述见：ASTM 标准（American Society for Testing Materials，1988）（可从 ASTM，1916 Race S.，Philadelphia，PA 19103 处获得）和 AWWA 标准 B604－96 和 B600－66（可从 AWWA，6666 West Quincy Ave.，Denver，CO 80235 处获得）

② 该定义基于 ASTM 标准 D2854－83（American Society for Testing Materials，1988）。它与 ASTM 标准 C128－84 对表观比重的定义（第 8 章中使用该定义）相矛盾：表观比重的定义中不包括颗粒间空隙的体积。

Jun　Bing

的床密度（即，分层，无水）是很重要的。前者是活性炭装货时的特性。后者是活性炭正常运行时的特性。除非在反冲洗过程中出现了脱分层现象，床密度大约比表观密度小 10%。床密度决定了对给定大小的滤池需要购买的活性炭的数量，是一个很重要的参数。

颗粒湿密度是指单位体积的活性炭固体质量和填充内部孔隙所需的水的质量之和。GAC 的湿密度典型值在 1300 ~ 1500kg/m^3（90 ~ 105lb/ft^3）之间。湿密度决定了反冲洗期间给定大小的颗粒的流态化程度和膨胀度。

颗粒硬度也很重要，它影响到反冲洗，运输和再生期间颗粒的磨损量。一般说来，活性炭越硬，在给定摩擦下的颗粒间磨损越少。活性炭的硬度通常用试验测定的硬度值或磨蚀数来表征，例如，ASTM Ball Pan Hardness Test 测定在搅动活性炭和钢球时颗粒的磨损阻力（American Society for Testing Materials，1988），是测定硬度值或磨蚀数的一种试验。然而，硬度值与以一定方式处理活性炭时造成的活性炭磨损量之间的定量关系尚未确定。

13.2.1.2　吸附性质

有几个参数用于描述活性炭的吸附能力（Sontheimer，Crittenden，and Summers，1988）。糖蜜数或脱色指数与活性炭吸附糖蜜溶液中的大分子量生色物质的能力有关，一般与活性炭吸附其他大吸附质的能力有很好的相关性。碘值（American Society for Testing Materials，1988）测量一定条件下碘的吸附量，通常与小分子可以利用的表面积有很好的相关性。另外，为一些特殊应用设定了一些其他指标，例如四氯化碳活度，亚甲蓝数和酚吸附值。这些指标反映了各种活性炭对不同有机物的吸附能力。但是，对于在某一具体应用的特定化合物来说，等温线数据（如果有的话）能更好地描述活性炭性能。

两个更重要的活性炭指标是其孔径分布（在前面已讨论过）和表面积。制造商提供的典型数据里通常包括 BET 表面积。这个参数是这样确定的：测定氮气分子的吸附等温线，然后用 Brunauer - Emmett - Teller（BET）等温线方程（Adamson，1982）分析数据，确定在炭表面被氮气分子完全覆盖（单层覆盖）所需要的氮气数量。用每个氮气分子所占的表面积乘以单层氮气分子数就得到 BET 表面积。因为氮气是小分子，能够进入大吸附质不能进入的孔隙。因而，可能不是所有的 BET 表面积都能被饮用水中的吸附质利用。

当只需要粗略估计吸附容量以确定是否需要对吸附工艺进行更多的分析时，将单一溶质的等温线常数制成表格是很有用的。Faust 和 Aly（1983）将 Dobbs 和 Cohen（1980）的 Freundlich 等温线常数制成了表格，这里将其翻印，见表 13.1，这些数据可用于粗略估算。① 表中也列出了 Speth 和 Miltner（1998）给出的数值。这些数据可用于判断相对吸附效率。如果 $1/n$ 值近似相等，等温线的 K 值表明了相对吸附容量。例如，如果活性炭柱能够获得令人满意的 2 - 氯酚［$K = 51$（mg/g）（L/mg）$^{1/n}$，$1/n = 0.41$］的去除率，那么对大约相同浓度的具有更大 K 值的化合物的去除率很可能更高。但是，如果 $1/n$ 值差别很大，则应该使用方程式（13.1）计算在一定平衡浓度下活性炭对每种化合物的吸附容量，因为相对吸附性与平衡浓度有关。后面将讨论使用等温线值估算吸附器寿命和 PAC 用量。

有机化合物的 Freundlich 吸附等温线参数　　**表 13.1**

化合物	K(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	$1/n$	参考文献
多氯联苯（PCB）	14100	1.03	*
邻苯二甲酸二（2 - 乙基己基）酯［Bis（2 - ethylhexyl phthalate）］	11300	1.5	†
七氯（Heptachlor）	9320	0.92	*
环氧七氯（Heptachlor epoxide）	2120	0.75	*
邻苯二甲酸丁苄酯（Butylbenzyl phthalate）	1520	1.26	†

① 应参考 Dobbs and Cohen（1980）与 Speth and Miltner（1998）以确定他们使用的试验条件和活性炭种类。Dobbs 和 Cohen 的数据取得过程中不能保证所有的吸附质都达到了吸附平衡，但仍可用于比较化合物的相对吸附性和粗略估算活性炭寿命。如果需要精确值，应该针对待处理水确定新的吸附等温线。

Jun　Bing

续表

化合物	K(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	$1/n$	参考文献
六氯环戊二烯（Hexachlorocyclopentadiene）	1400	0.504	*
二氯乙腈（Dichloroacetonitrile）	1300	0.232	*
八氯茨烯（Toxaphene）	950	0.74	*
硫丹硫酸酯（Endosulfan sulfate）	686	0.81	†
异狄氏剂（Endrin）	666	0.8	†
荧蒽（Fluoranthene）	664	0.61	†
艾氏剂（Aldrin）	651	0.92	†
多氯联苯-1312（PCB-1232）	630	0.73	†
β-硫丹（β-Endosulfan）	615	0.83	†
狄氏剂（Dieldrin）	606	0.51	†
对二氯苯（p-Dichlorobenzene）	588	0.691	*
1,3,5-三氯苯（1,3,5-Trichlorobenzene）	586	0.324	*
草不绿（Alachlor）	482	0.257	*
间二氯苯（m-Dichlorobenzene）	458	0.63	*
间二氯苯（m-Dichlorobenzene）	458	0.63	*
六氯苯（Hexachlorobenzene）	450	0.6	†
五氯酚（Pentachlorophenol）	443	0.339	*
五氯酚（Pentachlorophenol）	436	0.34	*
草氨酰（Oxamyl）	416	0.793	*
蒽（Anthracene）	376	0.7	†
对氯甲苯（p-Chlorotoluene）	376	0.34	*
4-硝基联苯（4-Nitrobiphenyl）	370	0.27	†
间二甲苯（m-Xylene）	343	0.614	*
苯乙烯（Styrene）	334	0.479	*
芴（Fluorene）	330	0.28	†
滴滴涕（DDT）	322	0.5	†
2-乙酰氨基芴（2-Acetylaminofluorene）	318	0.12	†
邻氯甲苯（o-Chlorotoluene）	316	0.38	*
α-六氯苯（α-BHC）	303	0.43	†
对丙烯基茴香醚（Anethole）	300	0.42	†
3，3′-二氯联苯胺盐酸盐（3，3-Dichlorobenzidine）	300	0.2	†
林丹（Lindane）	299	0.433	*
阿特拉津（Artazine）	289	0.291	*
γ-六氯苯（γ-BHC（lindane））	285	0.43	*
2,4-二硝基甲苯（2,4-Dinitrotoluene）	284	0.157	*
2-氯萘（2-Chloronaphthalene）	280	0.46	†
克百威（Carbofuran）	275	0.408	*
醋酸苯汞（Phenylmercuric acetate）	270	0.44	†
邻二氯苯（o-Dichlorobenzene）	263	0.378	*
六氯丁二烯（Hexachlorobutadiene）	258	0.45	†

Jun Bing

续表

化合物	K(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	$1/n$	参考文献
4 - 壬基苯酚（p - Nonylphenol）	250	0.37	†
4 - 二甲胺基偶氮苯（4 - Dimethylaminoazobenzene）	249	0.24	†
氰草津（Cyanazine）	244	0.126	*
多氯联苯 - 121（PCB - 121）	242	0.7	†
三氯羧草醚（Acifluorofen）	236	0.198	*
异丙甲草胺（Metolachlor）	233	0.125	*
DDT 代谢裂解后产生的稳固有机氯（DDE）	232	0.37	†
吖啶黄（Acridine yellow）	230	0.12	†
对二甲苯（p - Xylene）	226	0.418	*
二盐酸联苯胺（Benzidine dihydrochloride）	220	0.37	†
β - 六氯苯（β - BHC）	220	0.49	†
n - 丁基酞酸盐（n - butylphthalate）	220	0.45	†
正亚硝基二苯胺（n - Nitrosodiphenylamine）	220	0.37	†
二溴氯丙烷（Dibromochloropropane（DBCP））	220	0.501	*
苯氧羧酸（Silvex）	215	0.38	*
菲（Phenanthrene）	215	0.44	†
溴苯（Bromobenzene）	213	0.364	*
双甲基甲苯甲醇（Dimethlphenylcarbinol）	210	0.34	†
地乐酚（Dinoseb）	209	0.279	*
4 - 氨基联苯（4 - Aminobiphenyl）	200	0.26	†
β - 萘酚（β - Naphthol）	200	0.26	†
对二甲苯（p - Xylene）	200	0.42	*
草甘膦（Clyphosate）	199	0.119	*
α - 硫丹（α - Endosulfan）	194	0.5	†
氯丹（Chlordane）	190	0.33	*
萘已环（Acenaphthene）	190	0.36	†
4,4′ - 亚甲基双邻氯苯胺（4，4' - Methylene - bis - （2 - chloroaniline））	190	0.64	†
嗪草酮（Metribuzin）	185	0.193	*
苯 l k l 荧蒽（Benzol l k l fluoranthene）	181	0.57	†
吖啶橙（Acridine orange）	180	0.29	†
α - 萘酚（α - Naphthol）	180	0.32	†
邻二甲苯（o - Xylene）	174	0.47	*
4,6 - 二硝基邻甲酚（4，6 - dinitro - o - cresol）	169	0.27	†
乙基苯（Ethyl benzene）	163	0.415	*
α - 萘胺（α - Naphthylamine）	160	0.34	†
三氯丙酮（1,1,1 - trichloropropanone）	159	0.11	*
2,4 - 二氯酚（2,4 - Dichlorophenol）	157	0.15	†
1,2,4 - 三氯苯（1,2,4 - Trichlorobenzene）	157	0.31	†
2,4,6 - 三氯苯酚（2,4,6 - Trichlorophenol）	155	0.4	†

Jun　Bing

续表

化合物	K(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	$1/n$	参考文献
β－萘胺（β－naphthylamine）	150	0.3	†
西玛津（Simazine）	150	0.227	*
2,4－二硝基甲苯（2,4－Dinitrotoluene）	146	0.31	†
2,6－二硝基甲苯（2,6－Dinitrotoluene）	145	0.32	†
4－溴－二苯醚（4－Bromophenyl phenyl ether）	144	0.68	†
四氯己烯（Tetrachlorethene）	143	0.516	*
对硝基苯胺（p－Nitroaniline）	140	0.27	†
1,1－二苯肼盐酸盐（1,1－Diphenylhydrazine）	135	0.16	†
涕灭威（Aldicarb）	133	0.402	*
萘（Naphthalene）	132	0.42	†
2－硝基氯苯（1－Chloro－2－nitrobenzene）	130	0.46	†
p－氯间甲酚（p－Chlorometacresol）	124	0.16	†
1,4－二氯苯（1,4－Dichlorobenzene）	121	0.47	†
苯并噻唑（Benzothiazole）	120	0.27	†
二苯胺（Diphenylamine）	120	0.31	†
鸟嘌呤（Guanine）	120	0.4	†
间二氯苯（1,3－Dichlorobenzene）	118	0.45	†
苊烯（Acenaphthylene）	115	0.37	†
甲氧滴滴涕（Methoxychlor）	115	0.36	*
4－氯－二苯醚（4－Chlorophenyl phenyl ether）	111	0.26	†
邻苯二甲酸二乙酯（Diethyl phthalate）	110	0.27	†
氯苯（Chlorobenzene）	101	0.348	*
氯苯（Chlorobenzene）	101	0.348	*
2－硝基酚（2－Nitrophenol）	99	0.34	†
邻苯二甲酸二甲酯（Dimethyl phthalate）	97	0.41	†
六氯乙烷（Hexachloroethane）	97	0.38	†
甲苯（Toluene）	97	0.429	*
溴仿（Bromoform）	92	0.655	*
麦草畏（Dicamba）	91	0.147	*
氯化苦（Chloropicrin）	88	0.155	*
合成酚植物激素—除草剂（Pichloram）	81	0.18	*
2,4－二甲基苯酚（2,4－Dimethylphenol）	78	0.44	†
4－硝基苯酚（4－Nitrophenol）	76	0.25	†
苯乙酮（Acetophenone）	74	0.44	†
1,2,3,4－四氢萘（1,2,3,4－Tetrahydronaphthalene）	74	0.81	†
1,2,3－三氯丙烷（1,2,3－Trichloropropane）	74	0.613	*
亚乙基硫脲（Ethylene thiourea）	73	0.669	*
腺嘌呤（Adenine）	71	0.38	†
二苯[a,h]蒽（Dibenzo[a,h] anthracene）	69	0.75	†
1,1,2,2－四氯乙烷（1,1,1,2－Tetrachlorethane）	69	0.604	*

Jun　Bing

续表

化合物	K(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	$1/n$	参考文献
硝基苯（Nitrobenzene）	68	0.43	†
2,4－二氯苯氧乙酸（2,4－D）	67	0.27	*
异佛尔酮（Isophorone）	63	0.271	*
甲基异丁基甲酮（Methyl isobutyl ketone）	61	0.279	*
3，4－苯并荧蒽（3，4－Benzofluoranthene）	57	0.37	†
三氯乙烯（Trichloroethene）	56	0.482	*
2,4,5－涕（2,4,5－Trichlorophenoxy acetic acid）	55	0.21	*
三氯醋酸（Trichloroacetic acid）	52	0.216	*
2－氯苯酸（2－Chlorophenol）	51	0.41	†
邻－甲氧苯胺（o－Anisidine）	50	0.34	†
苯（Benzene）	50	0.533	*
二溴氯甲烷（Dibromochloromethane）	47	0.636	*
5－嗅尿嘧啶（5－Bromouracil）	44	0.47	†
二氯醋酸（Dichloroacetic acid）	40	0.462	*
1,1－二氯丙烯（1,1－Dichloropropene）	35	0.374	*
灭多威（Methomyl）	35	0.29	*
苯丨a丨芘（Benzo丨a丨pyrene）	34	0.44	†
2,4－二硝基苯酚（2,4－Dinitrophenol）	33	0.61	†
1,1,2－三氯乙烷（1,1,2－Trichloroethane）	33	0.652	*
异佛尔酮（Isophorone）	32	0.39	†
1,3－二氯丙烷（1,3－Dichloropropane）	28	0.497	*
胸腺嘧啶（Thymine）	27	0.51	†
水合氯醛（Chloral hydrate）	27	0.051	*
5－氯尿嘧啶（5－Chlorouracil）	25	0.58	†
n－亚硝基正丙胺 N－Nitrosodi－n－propylamine	24	0.26	†
双（2－氯异丙基）醚（Bis（2－Chloroisopropyl）ether）	24	0.57	†
四氯化碳（Carbon tetrachloride）	23	0.594	*
茅草枯（Dalapon）	23	0.224	*
1,2－二溴乙烷（1,2－Dibromoethane）	23	0.471	*
1,2－二溴乙烷（1,2－Dibromoethene）（EDB）	22	0.46	*
茵多杀（Endothall）	22	0.329	*
一溴二氯甲烷（Bromodichloromethane）	22	0.655	*
苯酚（Phenol）	21	0.54	†
1,2－二氯丙烷（1,2－dichloropropane）	19	0.597	*
甲基乙基酮（Methyl ethyl ketone）	19	0.295	*
1,1－二氯乙烯（1,1－Dichloroethene）	16	0.515	*
反式－1,2－二氯乙烯（trans－1,2－dichloroethene）	14	0.452	*
1,1,1－三氯乙烷（1,1,1－Trichloroethane）	13	0.531	*
敌草快（Diquat）	12	0.242	*
顺式－1,2－二氯乙烯（cis－1,2－Dichloroethene）	12	0.587	*

Jun　Bing

续表

化合物	K(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	$1/n$	参考文献
双（2－氯代乙氧基）甲烷（Bis（2－Chloroethoxy）methane）	11	0.65	†
尿嘧啶（Uracil）	11	0.63	†
Benzo l g, h, i l perylene	11	0.37	†
1,1,2,2－四氯乙烷（1,1,2,2－Tetrachloroethane）	11	0.37	†
氯仿（Chloroform）	9.4	0.669	*
二溴甲烷（Dibromomethane）	9	0.701	*
1,2－二氯丙烯（1,2－Dichloropropene）	8.2	0.46	†
1,1－二氯乙烷（1,1－Dichloroethane）	8	0.706	*
环己酮（Cyclohexanone）	6.2	0.75	†
甲基叔丁基醚（tert－Butyl－methyl ether）	6	0479	*
三氯－氟甲烷（俗称氟里昂）（Trichlorofluoromethane）	5.6	0.24	†
5－氟脲嘧啶（5－Fluorouracil）	5.5	1	†
1,2－二氯乙烷（1,2－Dichloroethane）	5	5.33	*
2－Chlorothethyl vinyl ether	3.9	0.8	†
二氯甲烷（Methylene chloride）	1.6	0.801	*
丙烯腈（Acrylonitrile）	1.4	0.51	†
丙烯醛（Acrolein）	1.2	0.65	†
胞嘧啶（Cytosine）	1.1	1.6	†
乙烯二胺四乙酸（Ethylenediaminetetraacetic acid）	0.86	1.5	†
苯甲酸钠（Benzoic acid）	0.76	1.8	†
氯乙烷（Chloroethane）	0.59	0.95	†
N－甲基亚硝胺（N－dimethylnitrosamine）	6.8×10^{-5}	6.6	†

* Speth and Miltner, 1998.

† Dobbs and Cohen, 1980/ Faust and Aly, 1983.

13.2.2　GAC 接触器

可以按以下特征对 GAC 接触器进行分类：（1）驱动力—重力或压力；（2）水流方向—下向流或上向流；（3）排列—并联或串联；（4）位置—过滤—吸附器或后过滤—吸附器。

GAC 可用于压力接触器或重力接触器中。因为压降的范围可以很大，压力 GAC 接触器可以在很广的流速范围内使用。缺点是不容易用肉眼观察到 GAC。当需要去除浊度而不希望流速变化太大，或当出于运行成本的考虑不希望压降太大，或需要以肉眼观察监测 GAC 运行时，重力接触器更为适用。对很多系统来说，选择压力接触器还是重力接触器由成本决定。中型和大型系统通常采用重力接触器。

水流可以是上向流也可以是下向流。上向流 GAC 柱可以是填充床也可以是膨胀床。下向流柱最常见，并似乎更适于饮用水处理。McCarty，Argo 和 Reinhard（1979）发现填充床上向流运行中会产生炭末，而下向流运行中则不会。也可以采用脉冲床接触器降低炭使用率。该接触器中，水流以上向流流过柱，废炭定期从柱底排出而同样数量的新鲜 GAC 从柱顶加入。

单级接触器常用于小型地下水系统中，但是如果需要采用一个以上的接触器，通常将接触器并联或串联使用（图 13.13）可以降低炭使用率，也可能降低成本。单级接触器中，当 MTZ 开始从柱中退出时（图 13.11），必须将 GAC 从柱中取出，此时只有部分活性炭在进水浓度下达到饱和，因而活性炭需用率相对较高。用另一种方法，将柱串联起来，使得上游炭柱在进水浓度下饱和时 MTZ 完全处于下游的炭

Jun　Bing

柱中。这时更换上游柱的活性炭，将水流转向，使其最后通过最新鲜的活性炭。这样，活性炭向与水流方向相反的方向“移动“，使活性炭使用率与单级接触器相比降低了。在与进水浓度相比所要求的出水浓度很低的情况下，串联排列得到最佳利用（Wiesner，Rook，and Fiessinger，1987）。然而，串联时管道工程成本增加，抵消了因炭用量下降而节省的成本，尤其在需要串联两个以上的吸附柱时。

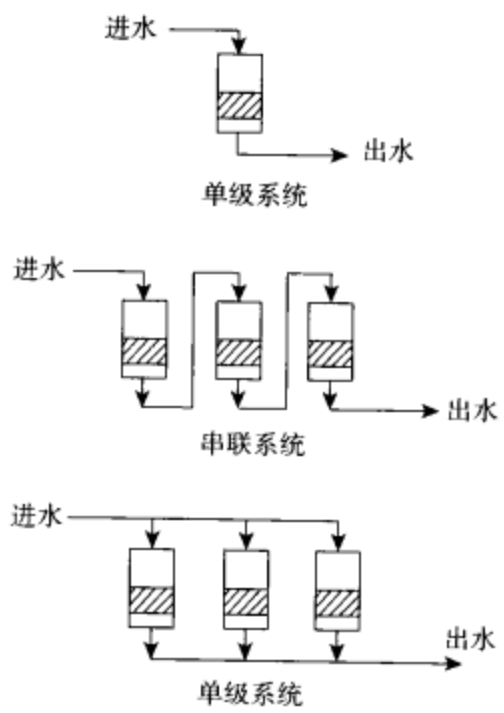


图 13.13　吸附系统

与单级接触器系统相比，交错使用并联活性炭吸附器也可能降低炭使用率（Westrick and Cohen，1976；Roberts and Summers，1982）。因为各个单元的出水被混合起来，所以每个单元都可以运行到出水浓度高于处理目标值，只要混合流的水质达到出水水质目标即可。

也可以采用其他一些水流组建方式降低活性炭使用率。荷兰北部使用了一种并联－串联的重力滤池（Schultink，1982），Sontheimer 和 Hubele（1987）报道西德 Pforzheim 使用了一种类似的有两层 GAC 的压力滤池。两层 GAC 可以进行独立反冲洗和更换，水流顺序也可以改变。据报道，与单级系统相比，该系统在去除地下水中的卤化烃时，可以使活性炭使用率降低 35%。

也可以根据活性炭吸附器在处理工艺中的位置对其进行分类。过滤－吸附器中活性炭既用于去除颗粒物也用于去除溶解性有机物。将快滤池中全部或部分填料取出再加入 GAC 就得到了过滤吸附器；或者可以设计和建造一套新的 GAC 滤室和排水系统。Graese，Snoeyink，and Lee（1987a）详细探讨了这些形式的滤池。后过滤吸附器的惟一目标是去除溶解性有机物，因而它的前面通常设有颗粒填料滤池。对这类吸附器是不需要进行反冲洗以去除颗粒物的，但如果有大量生物生长，则可能需要进行一周一次的反冲洗；前面有臭氧化工艺时，尤其如此（Fiessinger，1983；Sontheimer，1983）。

13.3　GAC 系统的性能

13.3.1　影响有机化合物去除率的因素

前面已经讨论过，吸附质和 GAC 性质都对吸附有重要影响。这里介绍在设计生产性系统时必须考虑的其他因素。

13.3.1.1　活性炭颗粒尺寸

前面讨论了确定吸附等温线时颗粒尺寸对接近平衡的速率的影响。它对柱吸附速率有相似的影响。如果吸附速率受颗粒内部扩散的控制，给定溶液浓度下 GAC 柱中达到吸附平衡的时间与间歇试验中的相似。如果其他因素不变，颗粒尺寸减小将缩短达到平衡所需的时间并减小柱中 MTZ 的长度。因而提高了吸附效率，使所需的柱体积最小化。应该尽量选择小颗粒活性炭。

水头损失的增长速率可能使吸附器中的 GAC 尺寸受到限制。GAC 越小，初始水头损失和水头损失增长率越大；因而，能耗和可利用水头对设计中 GAC 尺寸的选择有较大影响。另外，如果过滤－吸附器是通过替换快滤池中的填料建成的，那么 GAC 尺寸越小，浊度去除率越大。但是，如果尺寸太小，由颗粒物累积引起的水头损失增长率过高，净产水量会变得太小而影响运行的经济性，并且滤池反冲洗也变得困难。

Jun　Bing

商品 GAC 尺寸通常以相对较大的均匀系数（至 1.9）来表征。大均匀系数有利于反冲洗后的重新启动，但同时要求反冲洗时使用较大的膨胀率以使底部填料膨胀（Graese，Snoeyink，and Lee，1987a）。

有些 GAC 滤池在深床中使用均匀系数较小（约 1.3）的 GAC 以增加去除浊度的深度并提高净产水量（Graese，Snoeyink，and Lee，1987b）。这些滤池中填料的混合程度无疑要高于均匀系数较大的滤池，因而在混合 GAC 的解吸会造成 GAC 的更换时间提前的情况下，不应该使用这种滤池。

通常后过滤吸附器中使用 12 ×40 US 标准筛（1.68 ×0.42mm）或类似的 GAC，因为这样几乎不用进行因水头损失增长而带来的反冲洗。当 GAC 是惟一的填料并且滤池深度小于 75cm（30in）时，在过滤—吸附器中常常也使用这种尺寸的 GAC。用于去除浊度的深床中通常使用 8 ×30 US 标准筛（2.38 ×0.60mm）或更大的活性炭以延长滤池运行周期。对某一特定应用，也可以使用自选大小的 GAC 以使填料设计更为合理。

13.3.1.2　接触时间，床深和水力负荷

影响 GAC 吸附器性能的最重要的设计参数是接触时间。通常以 EBCT 表示接触时间。在给定条件下，对一定的 GAC 临界深度，存在一个最小 EBCT（方程式（13.8））。要使 GAC 柱包含全部 MTZ 或使其不被立刻穿透，接触时间必须大于最小 EBCT。随着 EBCT 增加，床寿命或服务时间（以穿透时产品水的床体积数表示）增加直至最大值。相应地，活性炭使用率降至最小值。例如，图 13.14 表明柱运行时间或服务时间随炭床深度增加而增加，尽管这种增加并不总是线性的。这些曲线叫做床深—服务时间曲线，可以用于确定临界深度。图 13.14 也表明 MTZ 穿透时柱中活性炭的耗竭百分比随床深或 EBCT 增加而增加。单位质量活性炭所吸附的有机物质量随耗竭比的增加而增加，相应地，到达 MTZ 穿透前能够处理的水的床体积数也增加直至最大值。

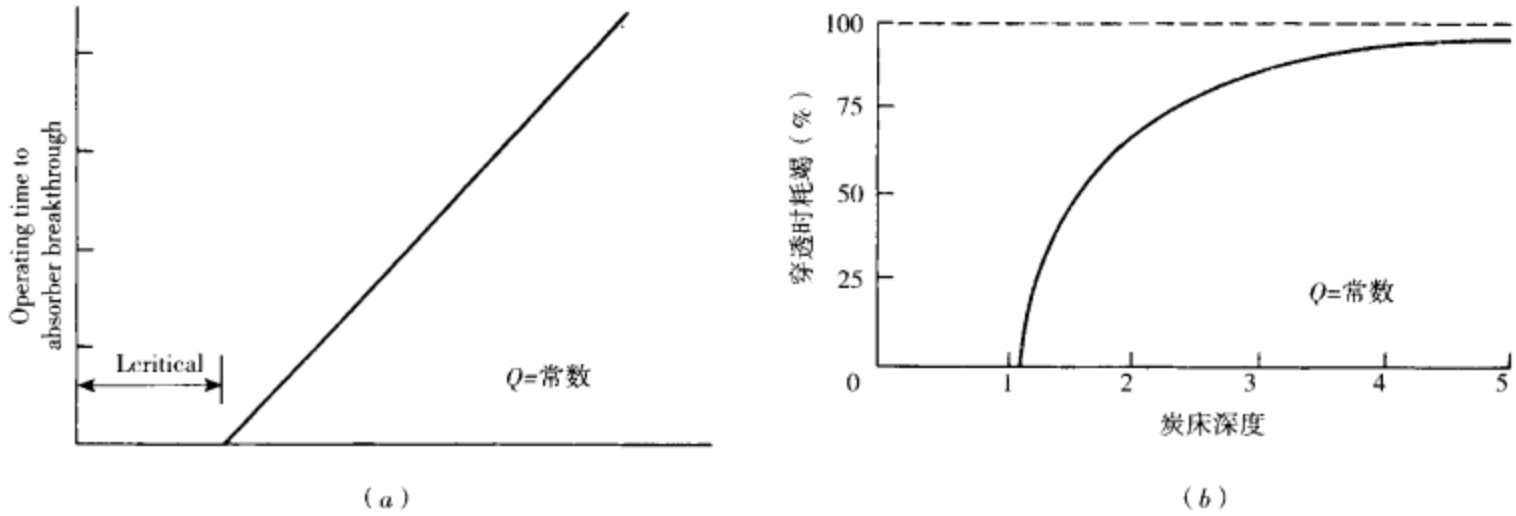


图 13.14　炭床深度与穿透时耗竭（%）之间的关系

在一定水力负荷下，增加 EBCT 或床深会影响处理成本（Kornegay，1979；Lee et al.，1983；Wiesner，Rook，and Fiessinger，1987）。随着接触器尺寸增加，固定成本增加，而运行成本因炭使用率和更换频率降低而降低。因此存在一个最优床深或 EBCT。

Love 和 Eilers（1982）给出的中试数据显示了增加 EBCT 对针对挥发性有机物（VOCs）的活性炭床寿命的影响。这些数据表明，一般情况下，当 EBCT 从 6min 增加到 12min 时，针对顺 -1,2 - 二氯乙烯，1,1,1 - 三氯乙烯和四氯化碳的炭使用率显著下降，但当 EBCT 增至 18min 时，炭使用率几乎没有变化。Summers 等（1997）报道，在对 TOC 和 DBP 前体物的控制研究中，当 EBCT 从 10min 增至 15min 再增至 20min 时，考察的 4 种水体中有 3 种水的处理床体积数或炭使用率没有显著变化。具体应用中，要想确定最低炭使用率，收集一定 EBCT 范围内的中试资料是很重要的。

选择水力负荷时还必须考虑一些其他因素。随着水力负荷增加，水动力边界层的厚度减小，由于膜输送对很多化合物的吸附速率影响不大，因而在多数情况下这种对水动力边界层的影响并不重要。Cover 和 Pieroni（1969）考察了一些资料，指出只要床深显著大于临界深度 L_{MTZ}，相同 EBCT 而不同水力负

Jun　Bing

荷的吸附器到达穿透点时处理的床体积数几乎相同。水头损失随水力负荷增加而增加，因而必须考虑能耗。另外，如果 GAC 既被用来去除溶解性有机物又用于去除浊度，也必须考虑水力负荷对浊度去除率的影响。

当前使用的 EBCT 范围从某些过滤—吸附器中的几分钟（Graese，Snoeyink，and Lee，1987a）变化到去除某些特定高浓度污染物所采用的 4h 以上（Snoeyink，1983）。水力负荷在 1 ~ 30m/h（0.4 ~ 12gpm/ft^2）之间变化，常用值为 7 ~ 10m/h（3 ~ 4gpm/ft^2）。

13.3.1.3　反冲洗

反冲洗对 GAC 过滤 - 吸附器去除固体，保持床层较好的水力学性质和控制微生物生长起着重要作用。后过滤吸附器常常也有必要进行反冲洗。但是，因为反冲洗可能影响吸附效率，所以应该使其最小化。反冲洗时可能发生床层混合，如果这样的话，靠近床层顶部吸附了分子的 GAC 会迁移到床的深层，在那里可能发生解吸。容易发生可逆吸附的分子，例如，四氯化碳和其他 VOCs，可能在这个新的位置部分解吸，而使 MTZ 展开，并造成提前穿透（Wiesner，Rook，and Fiessinger，1987）。如果分子不发生可逆吸附，或者是由非吸附的破坏性机制（例如生物降解）去除的，则不会发生解吸。多数商品活性炭的大均匀系数有利于反冲洗后的重新分层，但是如果布水系统的布水不好，或者反冲洗没有按照有助于重新分层的方式进行，每次反冲洗时仍会发生相当多的活性炭混合（Graese，Snoeyink，and Lee，1987a）。Hong 和 Summers（1994）指出反冲洗对试验中所用的 4 种水体中 TOC 和 DBP 前体物达到 50% 穿透的时间几乎没有影响。对其中的两种水体，反冲洗后出水 TOC 浓度略有增加，但最大量只有 0.2mg/L。

13.3.1.4　生物活性

GAC 上存在生物活性时有几个好处。有些化合物，如：苯酚（Chudyk and Snoeyink，1984），引起臭味的土味素和 MIB（Namkung and Rittman，1987；Silvey，1964），硝基苯酚和水杨酸（DeLaat，Bouanga，and Dore，1985），氨（Bablon，Ventresque，and Ben Aim，1988），三氯苯（Summers et al.，1989），bromate，以及可能更多的化合物（Rittmann and Huck，1989）可以被生物氧化而非吸附去除。一些证据表明回收水中的氯苯和芳香烃也能被生物去除（McCarty，Argo，and Reinhard，1979）。另外，如图 13.15 所示，活性炭上天然水体 DOC 中的一部分也可以被生物氧化。Sontheimer and Hubele（1987）发现如果没有预臭氧化，只发生少量生物氧化，而使用 1.1mgO_3/mgDOC 时，进水 DOC 的 35% ~40% 可以被生物氧化去除。如果在生物可降解化合物进入吸附器前，能够降解该化合物的生物膜就已经生长了，那么该化合物可以在吸附前被微生物去除。可吸附的可生物降解有机物进入柱时可以在生物膜生长前先被吸附，然后随生物膜的生长被解吸和降解。Servais 等人（1998）最近回顾总结了 GAC 在生物滤池中的应用。

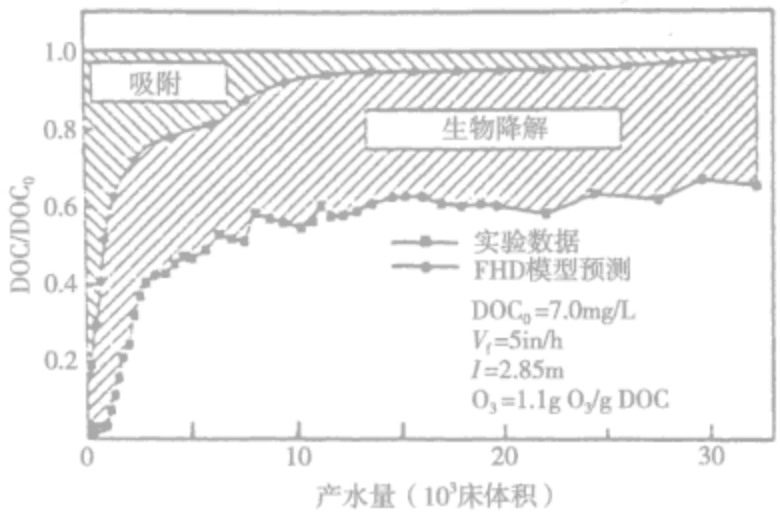


图 13.15　经臭氧处理的腐殖酸溶液在 GAC 过滤时通过吸附和生物降解去除 DOC
（来源：Sontheimer and Hubele，1987）

预臭氧并不总能增加生物氧化的数量。Glaze 等人（1982）研究了一个 EBCT 为 24min 的 GAC 系统，该系统中的一个炭柱前采用了 0.5 ~ 0.6mgO_3/mg TOC 的臭氧化，而另一个并联的炭柱没有使用预臭氧化。结果表明在 20 ~ 44 个星期的运行期间，两个柱中 GAC 对 TOC 的去除率都在 40% ~50% 之间，说明臭氧几乎没有影响。两柱中被去除的 2mg/LTOC 中大约有 0.6 ~ 0.8mg/L 是由生物降解去除的。臭氧化没有对去除率产生显著影响的原因可能是臭氧剂量在促进生物氧化推荐值 0.5 ~ 1.0mg O_3/mg TOC

Jun Bing

(Sontheimer and Hubele，1987）的下限，或者是有机物在与臭氧反应前，已经是可生物降解的了。

Glaze 等人（1982）在 Shreveport 观察到生物活性在水温为 25～35℃的夏季月份里较高，而在水温降至 8～12℃的冬季变得不显著。因而，如果可能出现低温，则生物氧化在一年中可能变化较大（Servais et al.，1998）。

Sontheimer 和 Hubele（1987）对他们所研究的一类水给出了臭氧－GAC 系统的典型的工艺参数（表 13.2）。他们给出的生物氧化指标是 100g DOC/(m^3 · d)，与 Glaze 等人（1982）发现的 75～150g DOC/(m^3 · d）吻合得很好。

臭氧—活性炭系统工艺参数　　**表 13.2**

参　数	参数值
臭氧剂量	0.5～1.0g 臭氧/g DOC
生物降解	约 100g DOC/(m^3 · d)
氧化 DOC 的氧需要量	约 200g Oxygen/(m^3 · d)
EBCT	15～30min

摘自：Sontheimer and Hubele，1987。

有生物活性的 GAC 系统对 TOC 的去除率似乎可以作为对 DBP 前体物去除率的保守估计（Miltner，et al.，1996；Wang，summers，and Milterner，1995）。表 13.3 给出了生物过滤对经臭氧化和沉降处理的 Ohio 河水中的 TOC，DBP 前体物和可同化有机碳（AOC）的去除率。其中，DBP 前体物是以 THMs 和总有机卤（TOX）的形成潜力（FP）为表征的，AOC 可表示 NOM 中可生物降解的部分。所有滤池的总深度都是 0.76m（30in.）（包括底部 0.2m（8in.）的砂层），EBCT 为 9.2min。表中给出的稳态去除率取自 5～10 个月的运行数据。GAC 柱比惰性填料柱效果好，微孔和中孔 GACs 效果最好。然而，Servais 等（1998）报道大孔 GAC 可能对冷水更适用。他们也指出 5min 的 EBCT 对去除可快速生物降解的有机物已经足够了，除非是冷水，需要更长的 EBCT。

填料类型对性能的影响—臭氧化/沉淀后的 Ohio 河水　　**表 13.3**

参　数	去除率（%）				
	无烟煤－砂	砂	GAC－微孔	GAC－中孔	GAC－大孔
TOC	16	20	29	27	21
AOC－NOX	39	43	51	47	42
THM－FP	23	23	40	34	27
TOX FP	28	25	52	44	31

摘自：Wang，Summers，and Miltner，1995。

van der Gaag，Kruithof，and Puijker（1985）在处理混凝沉淀后的 Rhine River 水时，注意到臭氧－GAC 系统的一个重要优点：氯化后的臭氧－GAC 系统出水的致突变性远远低于氯化后的未经臭氧－GAC 系统处理的出水。作者们怀疑这个结果未必对所有水都一样。Sontheimer 和 Hubele（1987）引用了来自以色列的相似的研究结果。那里的臭氧－活性炭出水在细胞组织测试中的响应值远低于未经臭氧－GAC 系统处理的水，意味着低致突变性。

生物 GAC 系统出水中的微生物浓度通常确实比进水要高。Symons 等人（1981）对此进行了粗略分析。他们给出了来自 Beaver Falls，Pennsylvania 的数据。数据表明当水温高于 10°时，即使床进水中含有 1～2mg/L 的余氯，GAC 出水中的大肠杆菌和标准平皿计数也均高于进水。显然 GAC 减少了水中氯的含

Jun　Bing

量，使细菌再生长。当水温低于 10℃时，没有察觉到再生长。来自 Philadelphia 的其他资料表明在 GAC 滤池中发现了大肠杆菌类，如弗式柠檬酸菌，阴沟肠杆菌和产气克雷伯式菌。所有这些情况下，都采用了后消毒使水达到美国环保局的规定值。

即使 GAC 滤池中容易生长细菌，并且在这些工艺的出水中的确观测到了大量微生物，GAC 过滤仍使杀灭微生物的消毒剂用量大大降低。这种情况的一个例外是：活性炭颗粒渗入了排水管中，为微生物提供了栖息地，从而保护它们不被消毒剂杀灭（Lechevallier et al.，1984）。

如果 GAC 滤池具有生物活性，滤池中可以生长浮游动物。在 Rotterdam 和 North Holland 发现，夏季月份经 GAC 处理的水中有机体如寡毛纲和轮虫类的数量增加（van der Kooij，1983），这可能是因为它们以细菌为食。在西德（Sontheimer，1983）和法国（Fiessinger，1983）也发现了类似的现象。Sontheimer 和 Fiessinger 建议每 5d 左右对滤池进行空气冲刷反冲洗，以在孵化前将有机体的卵从吸附器中清除。而 North Holland 采用微滤去除 GAC 过滤水中的有机体。

13.3.1.5　微生物生长的控制

为避免不良效果，必须对生物活性炭进行控制。如果没能维持系统的有氧条件，厌氧条件就会孳生从而产生臭味。这种情况通常发生在进水氨浓度较高（每 mg/L NH_3 转化成 NO_3^- 需要消耗 3.8mg/L 溶解氧），或水中没有足够的溶解氧，或床停止运行了一段时间时。

正确的设计也可以控制微生物生长。图 13.16 显示了某处理未氯化水的生物活性炭滤池中微生物的分布（sontheimer，Vrittenden，and Summers，1988；Topalian，1987）。床的进水口处活性炭上生物体的数量远远高于床层深处活性炭上生物体的数量。这与炭床上部被吸附化合物的数量较大相吻合（sontheimer and Huele，1987）。在床上部生长的生物体可能在床深处脱落去除。van der Kooij（1983）注意到增加床深而提高 EBCT 可以大大减少 GAC 滤液中生物体的数量，然而，降低流量而提高 EBCT 没能使平皿计数减少，有时甚至使其增加。有关反冲洗对出水生物体浓度的影响没有定论（van der Kooij，1983）。

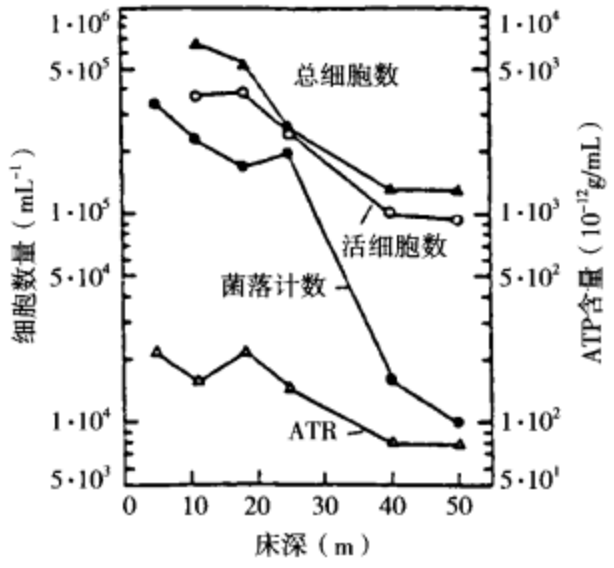


图 13.16　GAC 过滤器中的微生物参数
（来源：Sontheimer and Hubele，1987）

氯不能防止 GAC 吸附器中的生物生长，却使被吸附的氯化有机物浓度升高。由于氯被还原时会破坏一些活性炭，因而加氯可能使活性炭变得更松散和易碎，尤其是在反冲洗时（Snoeyink and Suidan，1975）。另外，通过活性炭表面的催化反应，可能形成特定有机物，这一点在后面会讲到。因而，我们不推荐在 GAC 滤池中加氯。

13.3.1.6　GAC 系统的预处理

预处理对活性炭系统的性能有重要影响。预处理可能降低进水有机物的浓度，改变化合物种类，因而改变吸附性和可生物降解性，并且可能改变无机成分的可吸附性和使活性炭结垢的特性。通过混凝，沉淀和过滤去除 NOM 降低了必须靠吸附去除的有机物数量，因而可能降低 GAC 系统去除 TOC 和 DBP 前体物的费用（见第 10 章有关混凝去除有机物的讨论）。

如图 13.17 所示，Summers 等人（1994）和 Hooper 等人（1996a）总结了多种源水初始 TOC 浓度 TOC_0 对到达 50% TOC 穿透的运行时间的影响，该时间以床体积 BV_{50} 表征。TOC_0 和 BV_{50} 的关系可以表示成：

$$BV_{50} = 18000/TOC_0$$

图中数据包括了 21 种不同源水的 28 个试验室规模，中试和生产性 GAC 接触器的案例。所有系统中都使用了烟煤制成的活性炭，进水（河水，湖水和地下水）pH 值在 7～8 之间。GAC 在同一分离出的

Jun　Bing

NOM 的 5 个不同浓度下的运行也证实了这一关系（图 13.17 种空心符号）。回归线附近的数据差异很可能是因由预处理引起的 NOM 的可吸附性不同或因水源的不同导致的。

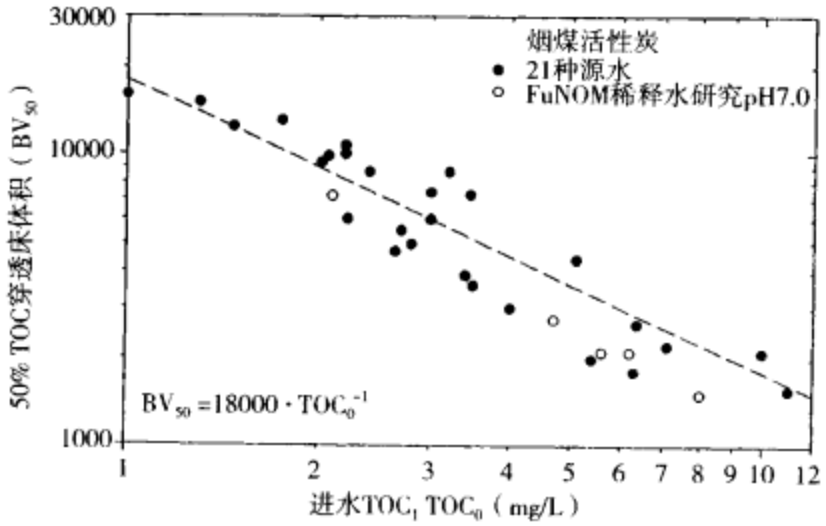


图 13.17　进水 TOC 浓度和 50% TOC 穿透床体积的相关性

（来源：Hooper et al.，1996）

活性炭对有机酸或碱的吸附通常受溶液 pH 值影响，因而影响 pH 的预处理对吸附有重要影响。一般地，未离解和离子化的吸附质都可以被 GAC 吸附，而未离解形式的吸附性更强。离子形式的吸附质对水的亲和力更大，因而趋向于留在溶液中。三种弱有机酸（2,4,6－三氯酚，2,4－二氯酚和土壤富里酸）的典型吸附数据如图 13.18 所示（McCreary and Snoeyink，1980；Murin and Snoeyink，1979）。不同腐殖质的吸附性可能不同，吸附性对 pH 的依赖性也可能不同。

一些研究者给出了进水 pH 对 TOC 吸附的影响。遗憾的是，部分研究是在不同的初始 TOC 浓度下进行的，因而性能的提高可能是由低 TOC_0 造成的（图 13.17）。某烟煤 GAC 对 13 种不同源水 TOC 的相对吸附容量和 pH 的关系如图 13.19 所示（Hooper，Summers and Hong，1996）。在图示的 pH 范围内，pH 降低一个单位使吸附容量提高 6%。

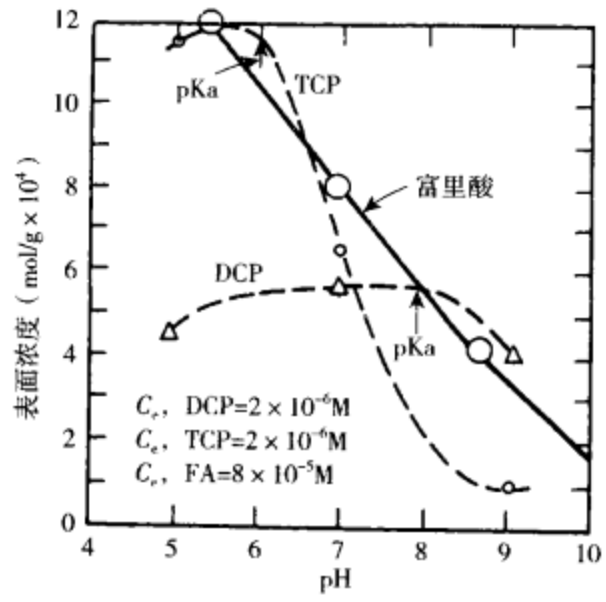


图 13.18　pH 对 TCP，DCP 和土壤富里酸（FA）的吸附作用

（TCP 和 DCP 数据取自 Murin 和 Snoeyink，1979；FA 的数据的克分子 C 表示，取自 Mc Creary 和 Snoeyink，1980）

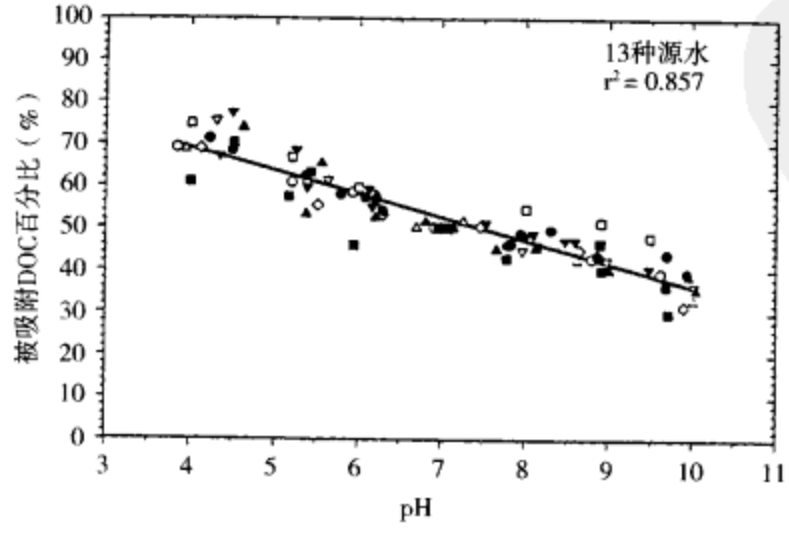


图 13.19　pH 对几种水体所吸附的 DOC 百分比的影响

（来源：Hooper，Summers and Hong，1996）

Jun　Bing

一些研究者报道，混凝或加大混凝剂剂量以强化混凝后，GAC 控制 TOC 的性能提高。Hooper 及其同事（Hooper，Summers，and Hong，1996；Hooper et al.，1996a，b）指出强化混凝后 GAC 运行时间的提高可归因于混凝后水的 pH 和初始 TOC 浓度降低。

氯或其他氧化剂，如氧，臭氧，二氧化氯和高锰酸钾，与 GAC 及水中或 GAC 表面的有机物的反应能影响吸附性能。例如，臭氧与腐殖质反应产生极性更强的中间产物在 GAC 上的吸附性更弱（Chen，Snoeyink，and Fiessinger，1987），但通常可生物降解性更强。如果 TOC 更易于生物降解，那么在 GAC 接触器中被微生物去除的量将增加。

然而，如果生物处理无效，那么化合物可吸附性变弱将对 GAC 性能产生负面影响。Solarik 等人（1996）系统评价了臭氧化和生物处理对后续 GAC 性能的影响，他们调查了 5 种水，图 13.20 给出了 Ohio River 水的结果。结果表明，臭氧化和生物处理使腐殖质和中等分子量的化合物比例减少，而这部分物质是吸附性最强的部分。他们发现弱吸附比例的相对增加控制了早期的穿透，而总进水 TOC 浓度的降低控制了穿透曲线的后续部分，有时候使运行时间延长。

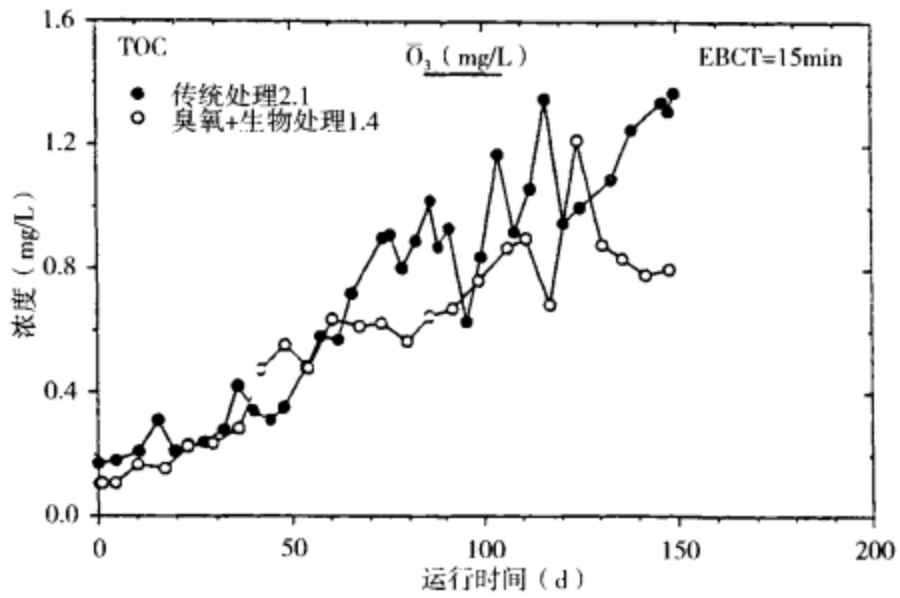


图 13.20　预处理对 TOC 渗入俄亥俄河水的作用

（来源：Solarik et al.，1996）

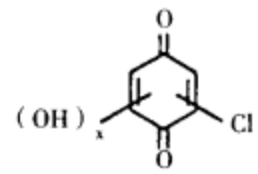
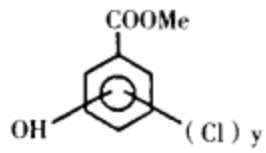
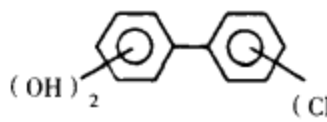
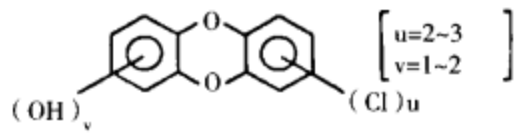
含氯消毒剂（HOCl，ClO_2，或 NH_2Cl）可以与活性炭和被吸附的化合物反应。活性炭存在时，可能形成一些溶液反应中不常见的产物。例如，在饮用水处理中常见的 HOCl 浓度下，HOCl 与吸附的 2,4－二氯酚（2,4－DCP）反应形成一系列的羟基 PCBs（表 13.4）。当先用 HOCl 处理 GAC 而后 2,4－DCP 被吸附时，也会产生类似的结果。发生吸附时，HOCl－活性炭表面生成类似的化合物。而且，有些产物可能从活性炭柱中解吸出来。Voudrias，Larson 和 Snoeyink（1985）给出了有关这一效果的另外一些数据。到目前为止，还仅仅是在试验室系统中发现了这些反应产物。需要进行更多的研究以确定在生产实践中当存在腐殖质时是否也会生成类似的产物。因为生产实践中可能形成这类产物，而其对健康的影响仍然未知，所以应该在可能的情况下，尽量排除含氯消毒剂的使用。

Vidic 和 Suidan（1997）指出溶解氧也可以与被吸附的化合物（如苯酚）反应生成更易去除的产物，从而使目标吸附质去除率提高。因而与无氧溶液相比，有氧时目标化合物的吸附容量会大大增加。

预处理以防止 GAC 结垢也很重要。将盐类（如碳酸钙）过饱的水引入 GAC 柱时，可能导致活性炭孔堵塞，并将颗粒完全覆盖。铁锰沉淀也会干扰吸附。如果氨的浓度很高，也有必要采用预处理去除氨，以防止生物活性床中氧的耗竭。

Jun　Bing

HOCl－2,4－二氯酚－GAC 的反应产物　　**表 13.4**

化合物
 （x=0~1）
 （y=2~3）
 （z=3~4）


来源：经同意转载自 E. A. Voudrias，R. A. Larson，和 V. L. Snoeyink 的文章“Effects of activated carbon on the reaction of free chlorine with phenols”，Environmental Science and Technology，1985：441。

13.3.2　无机化合物与活性炭的反应

水处理中活性炭可能在无意中与氧化剂如氧，水中氯，二氧化氯和高锰酸钾接触并发生反应。Prober，Pyeha 和 Kidon（1975）报道新活性炭在 1700h 内与水中 O_2 反应的计量是 10～40mg O_2/g C，Chudyk 和 Snoeyink（1981）则发现 130h 内，每克炭与 3～4mg O_2 反应。反应中一部分氧被转化成表面氧化物（Prober，Pyeha and Kidon，1975）。

13.3.2.1　自由氯—活性炭反应

人们较熟悉的 HOCl 和 OCl^- 与活性炭的反应如下：

$$HOCl + C^* \longrightarrow C^*O + H^+ + Cl^- \qquad (13.10)$$

$$OCl^- + C^* \longrightarrow C^*O + Cl^- \qquad (13.11)$$

式中，C^* 和 C^*O 分别代表炭表面和表面氧化物。这些反应进行得很快，方程式（13.10）的反应（pH < 7.5）比方程式（13.11）的反应（pH > 7.5）进行得更快（Suidan，Snoeyink，and Schmitz，1976，1977a，b）。自由氯与活性炭的反应会产生有机副产物。随反应的进行，表面 TOX 的量增加，如果反应进行了很长时间，这些化合物可能出现在柱出水中。

13.3.2.2　化合氯－活性炭反应

Bauer 和 Snoeyink（1973）假设活性炭与一氯胺，NH_2Cl 之间发生下列反应：

$$NH_2Cl + H_2O + C^* \longrightarrow NH_3 + C^*O + H^+ + Cl^- \qquad (13.12)$$

$$2NH_2Cl + C^*O \longrightarrow N_2(g) + 2H^+ + 2Cl^- + H_2O + C^* \qquad (13.13)$$

最初，所有 NH_2Cl 依方程式（13.12）的反应被转化成 NH_3 和 Cl^-，但当反应进行一段时间以后，一些 NH_2Cl 依方程式（13.13）转化成 N_2（g）和 HCl。反应速率比自由氯和二氯胺与活性炭的反应都慢很多（Kim and Snoeyink，1980）。Komorita and Snoeyink（1985）对有关反应进行的另外一些研究表明反应的初始速率较高，然后达到一个平稳值。高初始速率在一些 GAC 脱氯设计中很有用。

如下式所示的二氯胺（$NHCl_2$）与活性炭的反应进行得很快（Bauer and Snoeyink，1973；Kim，Snoeyink，and Schmitz，1978）：

$$2NHCl_2 + H_2O + C^* \longrightarrow N_2(g) + C^*O + 4H^+ + 4Cl^- \qquad (13.14)$$

Jun　Bing

Kim，Snoeyink and Schmitz（1978）发现如果有过量的氨，会发生下列平行反应：

$$NH_4^+ + 3NHCl_2 \longrightarrow 2N_2(g) + 7H^+ + 6Cl^- \quad (13.15)$$

13.3.2.3　溴酸盐，二氧化氯，亚氯酸盐和氯酸盐—活性炭反应

其他卤素氧化物可与活性炭反应。例如，Miller，Snoeyink 和 Harrell（1995）指出 BrO_3^- 可被新活性炭转化成 Br^-。ClO_2 与活性炭快速反应，但反应性质随 pH 变化。当 pH = 3.5 时，在进水只含 ClO_2 炭柱出水中发现了 Cl^-，ClO_2^- 和 ClO_3^-，其中 Cl^- 是主要产物。当 pH = 7.9 时，产物种类相同，但 ClO_2^- 是主要产物（Chen，Larson，and Snoeyink，1982）。当 pH = 7.0 的 ClO_2^- 溶液被加入新活性炭柱中时，ClO_2^- 很容易反应，假想的反应式如下（Voudrias et al.，1983）：

$$ClO_2^- + C^* \longrightarrow C^*O_2 + Cl^- \quad (13.16)$$

新炭的反应容量在达到 80 ~ 90mg ClO_2^-/gGAC 后达到饱和。氯酸盐没有被活性炭氧化，但可以被少量吸附（约 0.03mg ClO_3^-/g），该吸附可能是通过离子交换机制发生的（Dielmann，1981）。

13.3.2.4　其他无机离子的去除

Huang（1978）总结了活性炭对无机离子的去除。GAC 可以去除水中很多种离子，但吸附容量大多很低。例如，在采矿工业中广泛使用的炼金的方法中，金—氰络合物被 GAC 吸附。Huang 总结了一些资料，资料表明在高 pH 下，部分镉（Cd)(Ⅱ）可以被去除，并且与螯合剂络合后，去除率可以略为增加。铬的去除包括对 Cr(Ⅲ）或 Cr(Ⅵ）的吸附，以及某些条件下，Cr(Ⅵ）被活性炭还原成 Cr(Ⅲ)。低 pH 最利于汞的吸附。活性炭也可以将 Fe(Ⅱ）催化氧化成 Fe(Ⅲ)。

13.3.3　生产性系统的吸附效率

13.3.3.1　味和臭的去除

饮用水处理中会遇到很多味和臭的问题。问题化合物可能来自生物生长或工业活动。水源，水处理厂，配水系统和用户的管道中都可能产生这些化合物（American Water Works Association，1987)。活性炭 - PAC 和 GAC - 都能出色地除去味和臭。

据报道，GAC 过滤—吸附器系统通常在 1 ~ 5 年内可以有效去除源水中的臭（Graese，Snoeyink，and Lee，1987b)。床的寿命取决于味和臭物质的强度和出现频率，竞争吸附位置的有机物的数量以及出水可接受的该有机物的浓度。由于一般情况下对源水问题化合物的强度和出现频率没有很好的记录，并且各社区对味和臭的接受水平相差很大，很难将某个水厂的数据应用到不同的水厂研究中。

有关高强度味和臭对 GAC 性能的影响，Regina，Saskatchewan 是个有趣的例子（Gammie and Giesbrecht，1986；Snoeyink and Knappe，1994)。水处理厂采用后过滤—吸附器，其 EBCT 为 15min，床深为 10 ft。每年进行一次 GAC 再生。进水 DOC 浓度为 2 ~ 3mg/L，典型嗅阈值（TONs）为 5 ~ 15。峰值为 40 ~ 60 出水目标是 TON 为 1。

图 13.21（*a*）是 GAC 吸附器不同深度下 TON 的穿透曲线，以处理水的床体积数作为变量。该图表明最佳滤池深度是 5ft。当滤池深度较大时，增加床深使穿透前处理的床体积数减少。这一现象说明发生了 NOM 的预加载*，该预加载使 GAC 对产生味和臭的物质的吸附位置减少。到 8000 床体积时，50% 的 DOC 已经穿透。另一方面，3ft 的床深对有效降低 TON 来说似乎太短了。

图 13.21（*b*）为 TON 传质区在 GAC 床内的迁移。运行 18d 以后，在 1ft 炭床处，TON 值达到 1；60d 后，同样的 TON 水平出现在床深为 3ft 处。运行 130d 以后（13000 床体积），整个 GAC 床已经不能有效获得出水 TON 目标值。

Jun　　Bing

* 预加载是指它在目标化合物到达该区域前，NOM 或类似有机物在吸附器较低区域的吸附，因而降低了目标化合物的吸附容量。

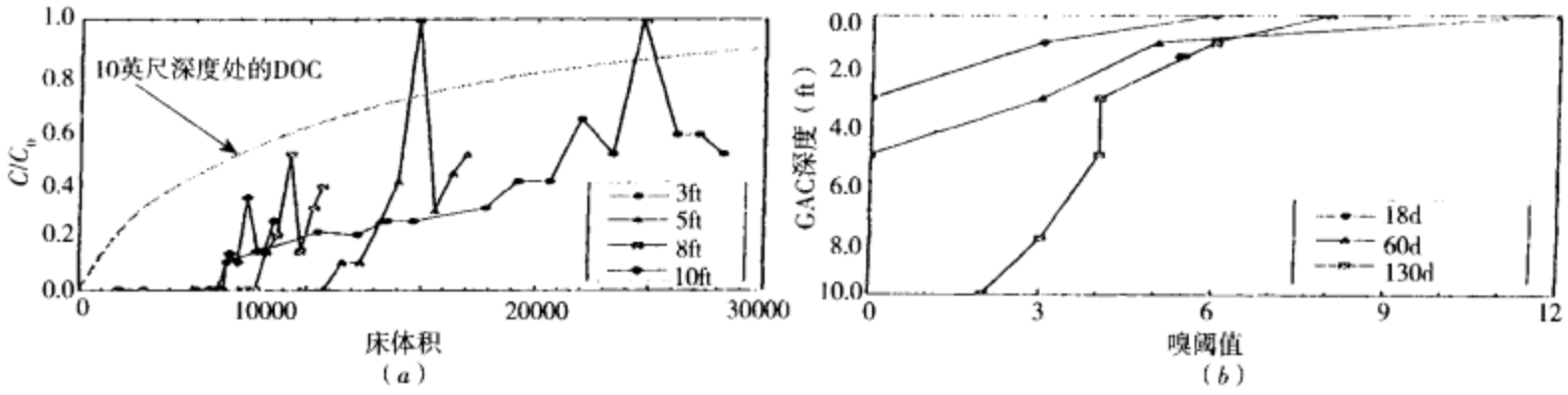


图 13.21　雷琴纳处 TON 的吸附

（a）TON 穿透曲线；（b）TON 传质区

（来源：Snoeyink and Knappe，1994）

从生产性 GAC 系统的数据资料中已经发现了一些有用的信息。例如，背景有机物通常比产生味与臭的物质更早穿透（Love et al.，1973；Robeck，1975），正如图 13.12（a）中所示。

Stockton 东供水区（Stockton，CA）的经验表明吸附以外的因素可能使 MIB 和土味素的去除变得复杂（Thomas，1986）。该例中，GAC 过滤器运行了约两年，进水 MIB 和土味素通常在 5～20ng/L 范围内。运行两年以后，对从过滤器中心取出的 GAC 进行萃取，结果发现检测不到 MIB，而过滤器上部的土味素水平为 0.1～0.2μg/g GAC（检测限为 0.01μg/g）。因为 MIB 和土味素都是可生物降解的，所以这一结果与 MIB 和部分土味素可能被生物降解了这个概念是相符的（Namkung and Rittmann，1987；Silvey，1964）。

有关 MIB 和土味素去除机制的一个假设是需要有足够的吸附容量使这些分子不穿透 GAC 吸附器。GAC 上累积了一些物质以后，可以降解这些化合物的生物膜就会生长。而后这些物质解吸而进入生物膜，并被生物氧化。因为随着时间的推移，吸附位置慢慢被天然有机物占据，MIB 和土味素可利用的吸附位置减少，所以 GAC 的除臭能力逐渐降低。当竞争有机物占据了所有吸附容量时，就需要更换 GAC 了。

加州的 Goleta 供水区采用 EBCT 为 11min 的 GAC 吸附器控制硫化物臭味（Lawrence，1968）。臭味来自地下水中未经曝气去除的多硫化氢，GAC 只是部分有效（Monsitz 和 Auinesworth，1970）。进水 TON 在 6～1000 之间变化，出水 TON 的范围是 0～35（Love 等，1973）。换炭前，这些床的使用时间是两年。

13.3.3.2　总有机碳和 DBP 前体物的去除

不同地方的水中 NOM 的种类和吸附性差别很大。这不仅指 TOC 的吸附数量差别大，同时 TOC 对其他痕量有机物的吸附的竞争效果也有很大差别，因而进行设计时，一定要针对特定的水做吸附试验。但是可以采用图 13.17 估算传统处理水的吸附性的大概范围。

Roberts and Summers（1982）对生产性 GAC 去除 TOC 的性能做了精彩的总结。他们评价了 47 个不同水厂的 TOC 去除能力，其中包括一些废水再生厂。表 13.5 列出了设计条件，图 13.22 给出了典型穿透曲线。穿透曲线在低于进水浓度 10%～25% 处达到一个平稳值。Roberts 和 Summers 发现刚刚启动后出水中有机物的数量随 EBCT 增加（至 20min 左右）而降低，而达到稳定出水浓度的时间随 EBCT 增加而增加。

GAC 吸附器设计条件　　**表 13.5**

参　数	中　值	范　围	典型范围
EBCT（min）	10	3～34	5～24
床深（m）	1	0.2～8	0.5～4
水力负荷（m/h）	6	1.9～20	2.6～17
进水 TOC（mg/L）	3.5	1～16	2～6

数据来自所分析的 47 个水厂．m/h × 0.42 = gal/(min. ft²)。

（来源：Roberts and Summers，1982）。

Jun　Bing

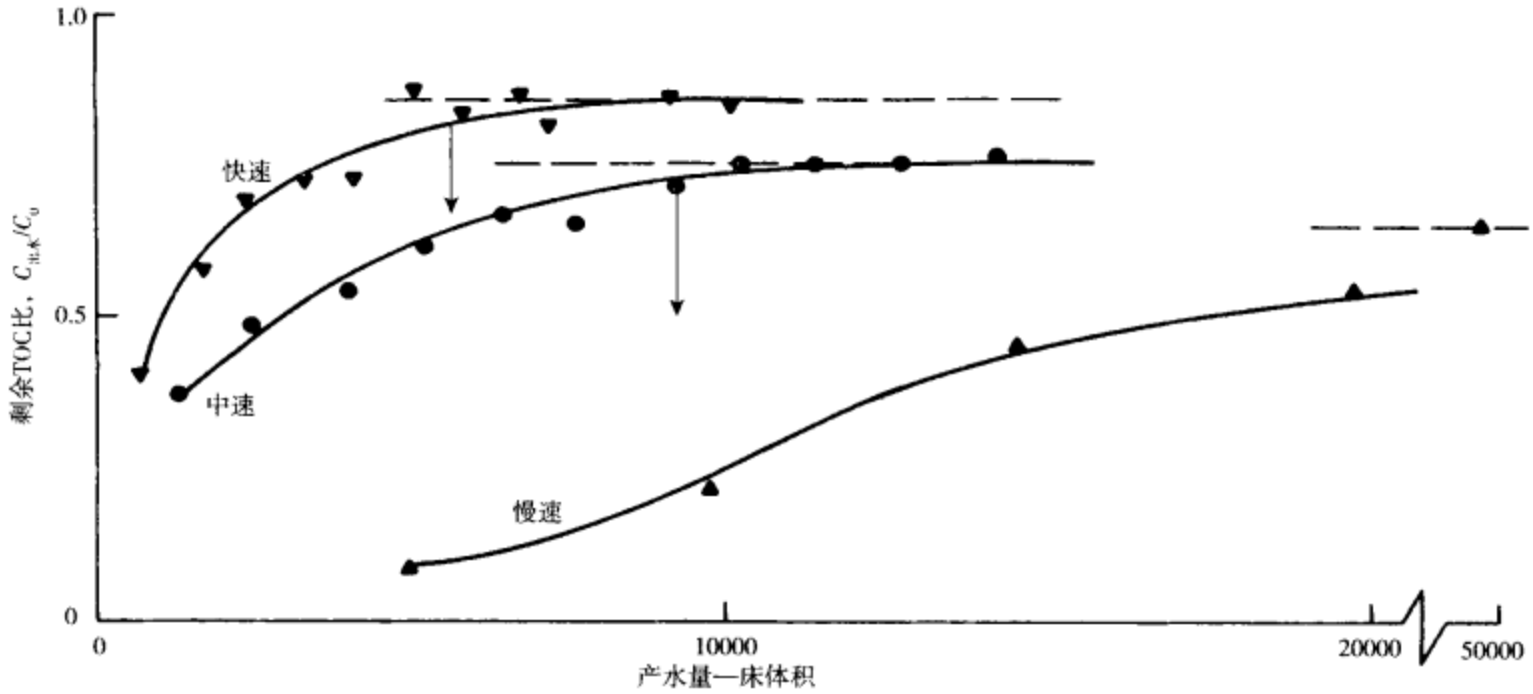


图 13.22　代表性的 TOC 穿透曲线

（来源：Roberts and Summers，1982）

Graese，Snoeyink 和 Lee（1987a）总结了去除率为 50% 的 TOC 数据，指出 EBCT 小于 10min 的吸附器的寿命小于 30d，而服务时间随着 EBCT 的增加而增加。要使吸附系统去除 TOC 的成本最低，应重点考察 EBCTs 在 10～20min 的吸附器。

GAC 去除 DBP 前体物的性能通常与去除 TOC 的性能一致（Hooper et al.，1996a；Lykins，clark，and Adams，1988）。Symons 等人（1981）总结了 1981 年以前的研究。Hooper 等人（1996a），Solarik 等人（1995a，b）和 Summers 等人（1994）对采用 TOC 和紫外吸收作为 DBP 前体物穿透的指示指标做了评估，他们考察了七种源水和下列 DBPs：THMs，卤乙酸（HAAs），TOX 和氯醛水合物（CH）。前体物是按照均匀形成条件（UFC）试验进行评价的（Hooper et al.，1996a）。如图 13.23 所示，除一种水体外，在其他所有水体中，TOC 都在 DBP 前体物之前穿透，因而 TOC 是前体物的一个较好的保守估计代用参数。仅在一种水体中 THM 前体物比 TOC 提前穿透一个 EBCT 为 6.3min 的过滤吸附器。以 UV_{254} 指示的有机物趋向于在 DBP 前体物之后穿透。由于吸附性和初始浓度可能随季节而变，TOC 去除率可能随季节而变（Solarik et al.，1995b）。

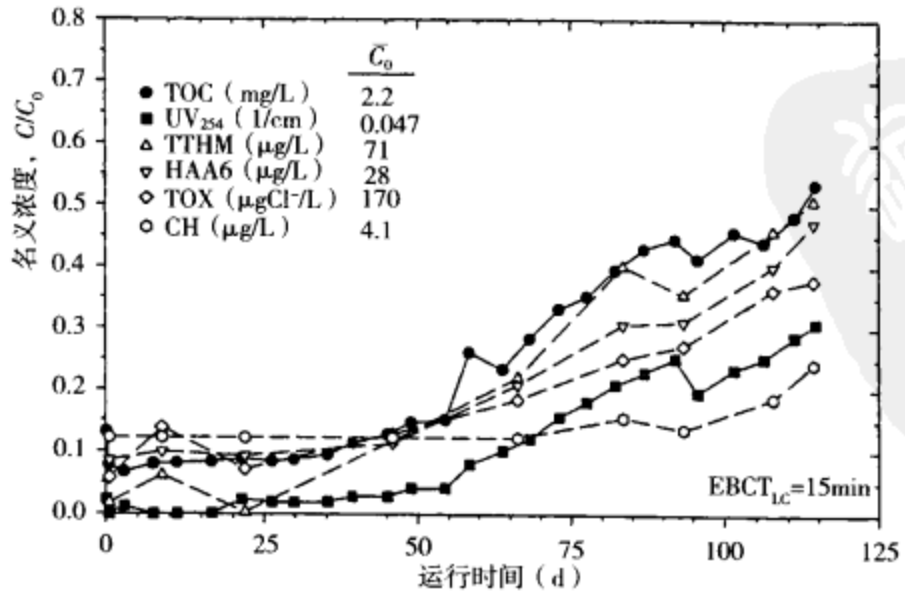


图 13.23　盐河工程水中 RSSCT，UV_{254} 和 UFC－DBP 穿透的比较

（来源：Hooper et al.，1996）

Jun　Bing

水中溴化物浓度对使用 GAC 进行 DBP 控制有重要影响。Symons 等人（1981）注意到溴化 THMs 在 GAC 吸附器出水中能更快地生成。Graveland，Kruithof，和 Nuhn（1981）观察到了类似的现象，并注意到在 GAC 出水中形成溴化程度更高的溴化 THMs。这是由于形成 DBP 的反应是受前体物限制的，而在穿透曲线早期，当前体物浓度较低时，溴代 THMs 的生成速度比氯代 THMs 的生成速度快（Summers et al. ,1993）。

在 Newport News，VA 进行了一项以 GAC 和 BAC 去除有机碳的中试研究（Snoeyink and Knappe，1994）。中试设计中 GAC 和 BAC 系统均由两个串联运行柱组成，每个柱的 EBCT 为 15min。GAC 和 BAC 柱进水由混凝，沉淀和过滤水组成；另外，BAC 进水经过臭氧化处理。进水 TOC 浓度是 3mg/L，造成臭氧化以前配水系统的 THMFP 为 60μg/L。GAC 柱的研究时间为 107d，而 BAC 柱的研究时间为 83d。图 13.24 给出了不同 EBCTs 下的 THMFP 穿透曲线。如图所示，两种情况下，EBCT 都几乎对穿透曲线没有影响，只有 EBCT 为 5min 的 GAC 穿透曲线有些例外（研究者认为 5min 曲线是不可靠的，因为很难在第一个取样口上部维持不变的 GAC 深度）。比较图 13.24 中的 GAC 曲线和 BAC 曲线可以发现，GAC 和 BAC 处理系统的穿透曲线都在无量纲数 0.7 左右开始趋于稳定，这意味着无论进水是否经过臭氧化处理，柱中都发生了有机碳的生物去除。需要更长的运行时间来确定臭氧对稳定平台的影响。但是，穿透曲线的形状显示生物活性在 BAC 柱中出现的时间早于 GAC 柱。

这些结果强调了生物活性过滤器中必须要考虑的一些重要问题：必须确定平台区稳定值是否达到了处理目标以及平台区是否随臭氧剂量和 EBCT 的改变而改变。如果该值满足了处理目标，BAC 滤池可以运行很长时间。要进行长时间的中试试验才能建立平台值与 EBCT 的函数关系。如果在达到稳定值之前就已经超过了处理目标，也需要考察过滤器寿命与臭氧剂量和 EBCT 的关系。在 Newport News 中试研究中，由于 BAC 穿透曲线不是很陡，因而对于达到稳定值以前的某个处理目标来说，BAC 滤池的寿命比 GAC 要长。

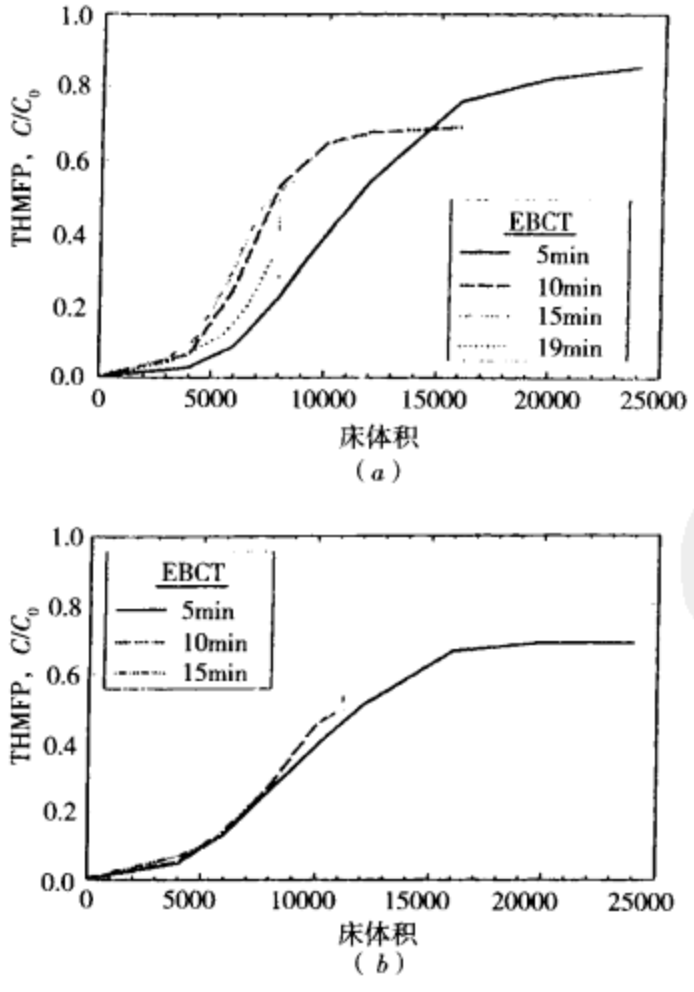


图 13.24　THMFP 穿透曲线

（a）GAC 中试柱；（b）BAC 中试柱

（来源：Snoeyink and Knappe，1994）

Jun　Bing

13.3.3.3　VOCs 和 SOCs 的去除

VOCs 中包括了如四氯乙烯和三氯乙烯一类吸附性相对较强和如 1,1,1 - 三氯乙烷，1,2 - 二氯乙烷和氯仿一类吸附性相对较弱的化合物。表 13.1 中的等温线数据给出了这些化合物的相对吸附性。GAC 吸附器可以用于直接去除受污染水的 VOCs（Hess，1981；Love and Eilers，1982；Snoeyink，1983），也可用于去除空气吹脱塔的尾气中的 VOCs（Crittenden et al.，1988）。系统的最佳型式取决于要去除的 VOC 的种类和执行的大气排放标准。

VOCs 通常出现在被污染的地下水中，尽管这类水 TOC 通常较低（Solarik et al.，1995a；Zimmer，Brauch and Sontheimer，1989），仍然存在大量的吸附竞争。例如，Zimmer，Brauch and Sontheimer（1989）研究了蒸馏水和现场系统地下水中的三种 VOCs 的吸附—四氯乙烯，三氯乙烯和 1,1,1 - 三氯乙烷。生产性规模的现场系统 EBCTs 为 12 ~ 15min。地下水 DOC 含量为 0.4 ~ 2mg/L，流速为 10 ~ 15m/h（4 ~ 6gpm/ft）。如表 13.6 中的数据所示，现场系统能够处理的含 50μg/L 四氯乙烯的地下水水量只有大约能够处理的蒸馏水水量的 8%。而对三氯乙烯和 1,1,1 - 三氯乙烷，处理水量分别降至 22% 和 24%。很显然，天然有机物“污损“了很大部分 GAC 表面。

有无天然有机物的竞争吸附时 GAC 床的寿命　　**表 13.6**

化合物	单一溶质等温线常数		饱和时的床体积，无竞争吸附。C_0 = 50μg/L†	实际运行的生产性规模的吸附器的吸附容量*		
	K	$1/n$		K'	$1/n'$	穿透时的床体积。C_0 = 约 50μg/L，$C_{穿透}$ = 约 5μg/L
四氯乙烯	219	0.42	620000	20.4	0.46	51000
三氯乙烯	78	0.46	197000	27.4	0.61	44000
1,1,1 - 三氯乙烷	12	0.60	38000	62	1.4	9400

* Zimmer，Brauch，and Sontheimer，1989。吸附器等温线的形式是：$q = K'C_0^{1/n'}$，式中 C_0 是吸附器进水浓度，K'和 $1/n'$是常数，q 是以 mg/g 表示的吸附器穿透时的被吸附数量。这些数据基于德国几个生产性规模处理厂的运行情况（Zimmer，Brauch，and Sontheimer，1989）。

† K 和 K'的单位是（mg/g)(L/mg)$^{1/n}$。数值是在“进水化合物都被吸附直至达到饱和”这个假设下计算出来。如果 EBCT 是 10min，可以在一年内处理 52500 个床体积的水。

Hess（1988）使用中试水厂的数据（Love and Eilers，1982）预测进水浓度和 VOC 类型对 GAC 寿命的影响（图 13.25），以及三氯乙烯进水浓度和穿透时的出水浓度对 GAC 寿命的影响（图 13.26）。这些图表明 GAC 吸附器的寿命随进水浓度的增加和出水浓度的降低而减少。因为被处理水将含有不同的背景有机物，所以图 13.25 和图 13.26 只能用于性能估计。Jefferson Parish，Louisiana 的 Mississippi River 水的吸附数据表明，当进水三氯乙烯的浓度为 14μg/L，出水浓度为 7μg/L 时，床寿命大约为 200d（30000BV）；当进水四氯乙烯浓度为 22μg/L，出水浓度为 11μg/L 时，床寿命可以达到 400d（60000BV）。每种情况下，EBCT 均为 10min（Qi et al.，1992；Snoeyink and Knappe，1994）。

Crittenden 等人（1988）建立了传质模型以预测 GAC 对空气吹脱系统的尾气中的 VOCs 的去除，并考察了水蒸气对该 GAC 的再生。他们发现吸附效率随相对湿度的增加而降低，加热气流使其相对湿度降至 40% ~ 50% 有利于提高吸附效率。几个 VOC 的处理实践表明，即使当蒸汽再生 GAC 不可行时，以空气气提加 GAC 吸附处理废气也比单独的 GAC 处理有优势，这是因为，气提器排出气体中没有存在于水中的干扰吸附的天然有机物。

Symons 等人（1988）总结了 1981 年以前的三卤甲烷的吸附数据。与表 13.1 中的 Freunlich K 值相符，溴化 THMs 的吸附性远远好于氯仿。Graese，Snoeyink，and Lee（1987a）给出了 Cincinnati 和 Miami 的一些数据，要求去除 80% 的氯仿时，穿透前可以处理 5000 ~ 6000 床体积的水。然而，如果 EBCT 小于 8 ~ 10min，由于 MTZ 长度减小，处理的床体积数减少。吸附性能将随穿透要求和水的成分而变。

Jun　Bing

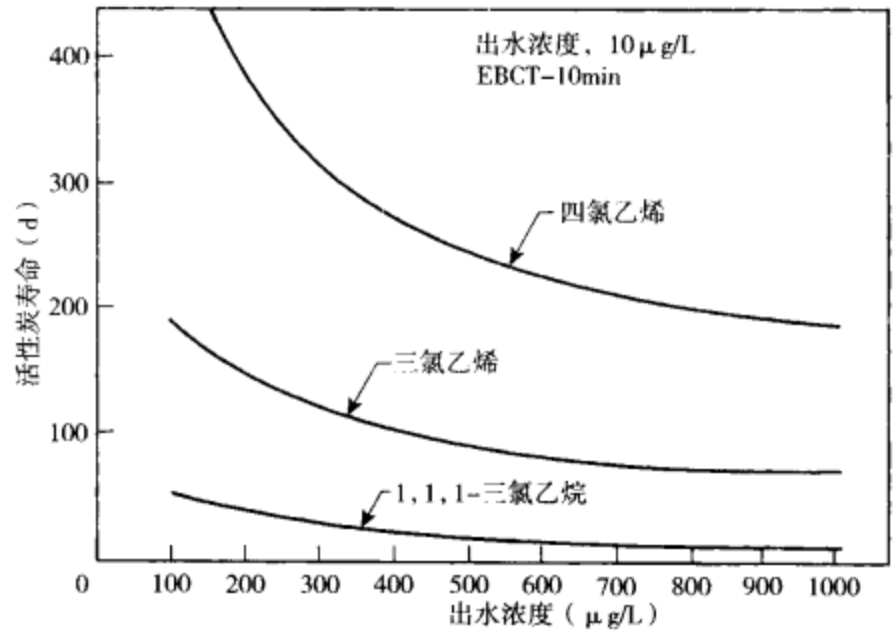


图 13.25　污染物类型和进水浓度对活性炭寿命的影响

（注：若 EBCT = 10min，100d = 14400 炭床体积）

（来源：Hess，1981）

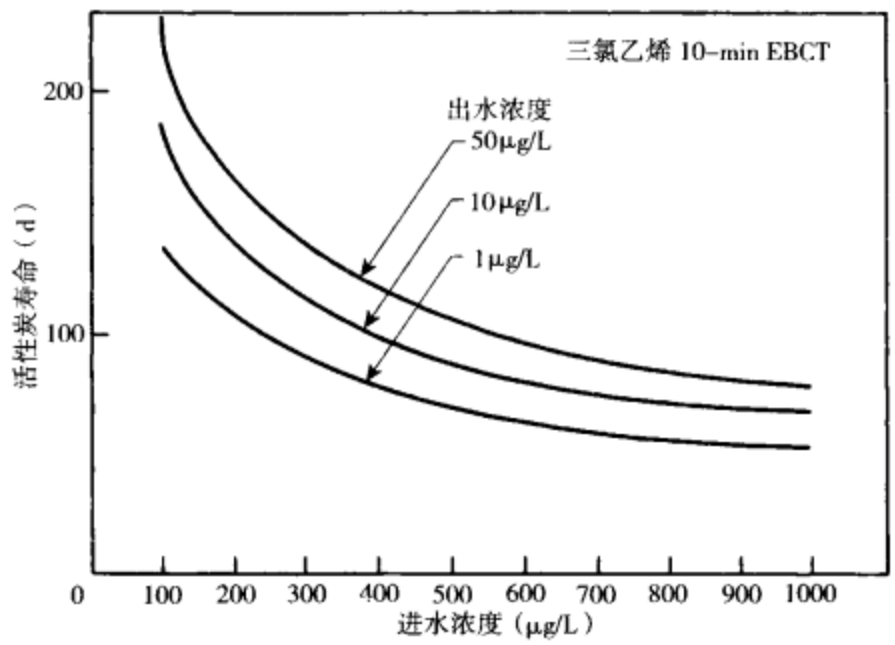


图 13.26　进水和出水中的污染物浓度对活性炭寿命的影响

（注：若 EBCT = 10min，100d = 14400 炭床体积）

（来源：Hess，1981）

杀虫剂是常见的需要去除的合成有机化学物质。有人研究了 GAC 床对几种选定农药的去除情况（Robeck et al.，1965）。一个活性炭柱因去除背景有机物（以炭氯仿提取物和 COD 表征）而耗竭。加入杀虫剂，经过砂滤的河水被引入这个耗竭的活性炭柱，其出水再进入第二个，新鲜的活性炭柱。当进水狄氏剂的浓度高达 4.3μg/L 时，在第一个柱出水中的浓度减至 0.3μg/L。在第二个柱出水中的浓度进一步减至 0.05μg/L 并常常低于检测限 0.01μg/L。

在 Jefferson Parish，Louisiana（Koffskey and Brodtmann，1981），一个 EBCT 为 20min 的吸附器在一年的运行期间可将混合浓度为 18～88 ng/L 的 18 种氯代烃杀虫剂去除到少于 5 ng/L。同一时间段内，将浓度为 13～593ng/L 的草不绿降低到检测限以下。浓度为 30～560ng/L 的莠去津可以被后过滤吸附器 100% 去除，但在过滤吸附器（14min EBCT）的出水中常常仍可检测出 10～20ng/L。在 Jefferson Parish 的其他分析表明 GAC 不能去除 ng/L 的邻苯二甲酸酯，烷烃和取代苯。

Baldauf 和 Henkel（1988）采用 2.5m 深的单级吸附器进行了一个中试研究。从滤池的不同深度取

Jun　Bing

样，相应于 EBCT 从 3min 到 5min。GAC 柱的进水是 DOC 浓度为 2.3mg/L，莠去津浓度为 2.2μg/L 的地下水。图 13.27（*a*）给出的是以处理水体积为横坐标的穿透曲线，图 13.27（*b*）所用的数据与图 13.27（*a*）相同，但横坐标是处理水的床体积数。图 13.27（*a*）表明，在 EBCT 为 3min 和 6min 时，莠去津的浓度很快达到 0.1μg/L MCL 欧洲单位（EU），而 EBCT 较大时，穿透曲线平缓很多。图 13.27（*b*）将数据对处理床体积数进行归一化，3min 和 6min EBCT 的较早穿透现象仍很明显。3min 和 6min EBCT 的 CUR 在 65～82g/m^3，而在 EBCT 为 9min 或更长时，降至 21g/m^3（Snoeyink and Knappe，1994）。在较短的 EBCT（3min 和 6min）下，似乎 MTZ 没有全部被包含在床层内，使得莠去津立刻出现在出水中。

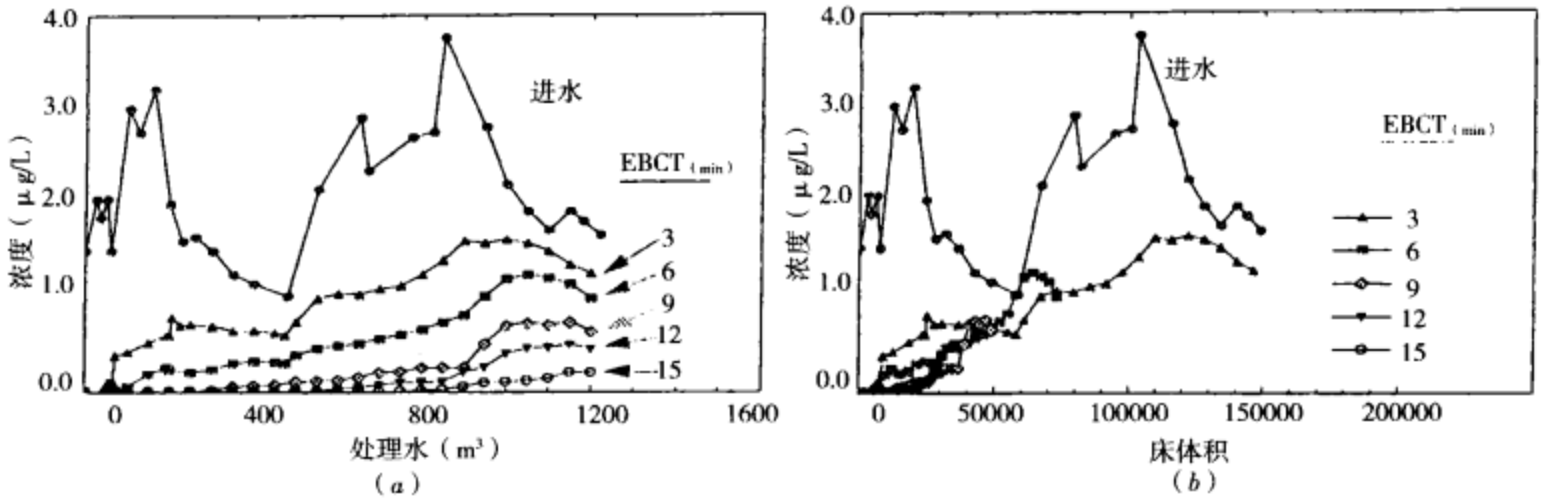


图 13.27　地下水中莠去津农药的穿透曲线

（*a*）穿透曲线；（*b*）名义穿透曲线

（来源：Baldauf，G. and M. Henkel，"Entfernung von Pestiziden bei der Trinkwasser－aufbereitung." Bericht der Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein，Teil 7，127（1988））

图 13.28 是经过标准化的莠去津穿透曲线，数据来自一项关于不同 EBCTs 和预加载时间（测试前的服务时间）的中试研究（Knappe，1997）。为对比起见，包括了新炭的穿透曲线。三个测试中进水莠去津的浓度均为 4μg/L。数据表明，预加载 5 个月（1991 年 12 月取样）的 GAC 对莠去津的去除率随 EBCT 的减小而显著降低：在 EBCT 为 8.6min 时，性能与新炭几乎相同，而 EBCT 为 2.3min 时，去除率几乎低到与预加载 20 个月（1993 年 3 月取样）的 GAC 类似。比较而言，预加载 20 个月的活性炭对莠去津的去除率几乎不随 EBCT 而变化。由于预加载 NOM 而引起的莠去津吸附容量降低决定了穿透行为。

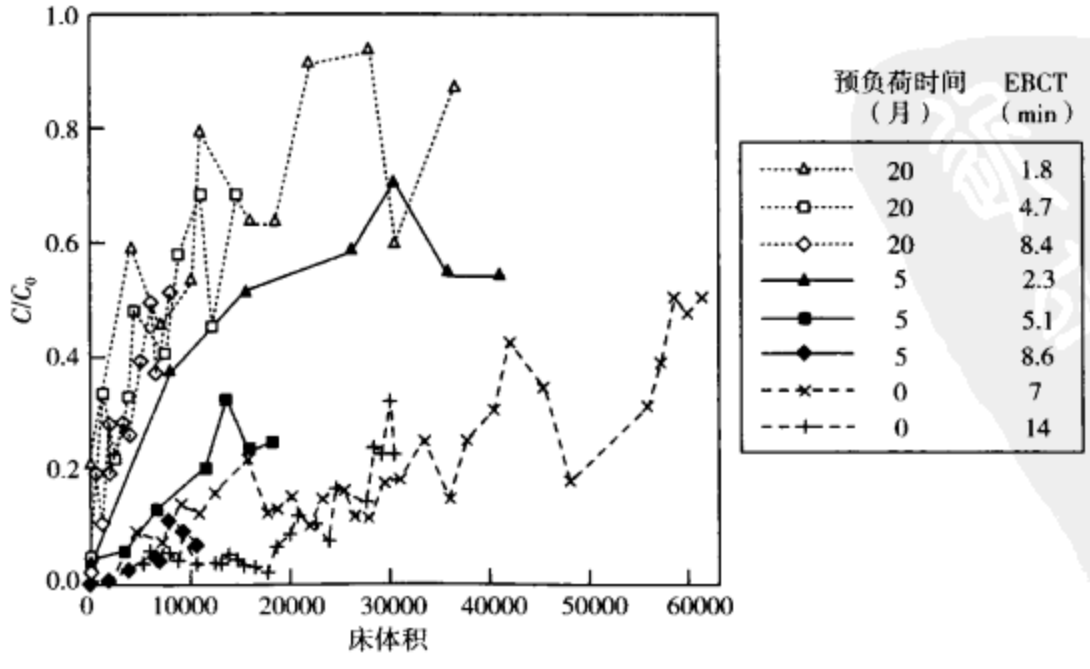


图 13.28　预加载时间不同时 EBCT 对莠去津农药的去除效率的影响

Jun　Bing

GAC 可以有效去除多核芳香烃。在 Cincinnati，OH，加入 50μg/L 萘的自来水流过 GAC 柱（Robeck，1975）。在 5m/h（2gpm/ft²）下运行 7 个月后，非挥发总有机碳（NVTOC）的 50% 去除点已经渗透到床深 51cm（0.2ft）处，而萘的 50% 去除点刚刚到达床深 5cm 处。河床过滤加活性炭处理可以使水中多核芳香烃的浓度降低 99%，而快砂滤加臭氧或氯化则无效（Andelman，1973），究其原因很可能是因为没有使用 GAC。

13.3.3.4　过滤—吸附器相对后过滤吸附器的性能

已经证实，由惰性填料（如砂）床改型而来的过滤—吸附器可以在 1～5 年内有效控制味和臭。然而，由于这类系统的 EBCTs 通常较小，它们在去除弱吸附化合物（包括 THMs 和一些 VOCs）中的应用有限（Graese，Snoeyink，and Lee，1987a）。这类系统的典型 EBCT 在实际流量下大约是 9min，而在设计流量下 EBCT 值远远小于 9min。以这么小的 EBCTs 系统去除吸附性较弱的有机物时，运行几个星期或几个月就要更换 GAC。高频率换炭操作起来麻烦并且费用较高。

因频繁反冲洗引起的混合使分层减少以及絮体的干扰可能是导致过滤—吸附器有机负荷较低和穿透较早的主要因素。需要进行全面的经济分析以确定过滤—吸附器基建投资的减少是否可以低偿高炭使用率带来的运行费用的提高。

Chowdhury 等（1996），Hong 和 Summers（1994），Summers 等（1994，1995，1997），以及 Wulfeck 和 Summers（1994）已经指出当进水 TOC 浓度不高时，采用并联过滤—吸附器控制 DBP 的形成是个较经济的方法。这些研究者还指出，对于所研究的几种水，当 EBCT 在 10～20min 时，炭使用率不随 EBCT 而变。根据图 13.17 的关系，TOC 浓度为 2.0mg/L，EBCT 为 10min 的进水在运行 60d 后出水 TOC 浓度可以达到 1.0mg/L。如果将过滤—吸附器的出水混合，换炭的间隔时间是 4～5 个月。试验表明正常的反冲洗对 50% TOC 穿透的运行时间几乎没有影响（Hong and Summers，1994；Summers et al.，1997）。

13.3.4　过滤—吸附器对浊度的去除*

现有数据表明，GAC 去除浊度与砂或煤具有同样的效果或更好（Graese，Snoeyink，and Lee，1987a）。但是，当浊度负荷较高时，由于 GAC 的均匀系数更大，因而 GAC 过滤的水头损失增长得更快。而当浊度负荷较低时，均匀系数的差别似乎对性能没有影响。

去除浊度时，通常在 GAC 下面保留一个砂层。尽管当 GAC 粒径较大或当要求的出水浊度很低时，这种做法可能是有用的，但 GAC 对浊度的去除效率表明这并不总是必要的。当必须将 GAC 移出炭床时，GAC 下面有砂层是件很麻烦的事情，因为砂常常与 GAC 混合在一起。若需要将再生活性炭回用，砂会影响再生活性炭的销售，也可能干扰 GAC 的再生。为保持 GAC 下面砂的数量不变，将 GAC 取出后可能需要加入另外的砂。GAC 下面的砾石会带来类似的问题，但为防止 GAC 进入地下排水系统，铺设砾石层是必要的。

喷嘴排水系统既不需要砂层也不需要砾石层，并且在反冲洗时既可供气又可供水。与需要砾石层的排水系统相比，这种系统似乎更有优越性；但是，反冲洗进水管线上必须装设减压设施以防止喷嘴堵塞时压力破坏排水系统（Richard，1986）。在反冲洗时监测送气压力可以预报喷嘴堵塞。

为防止泥球在 GAC 中积累，必须正确设计反冲洗系统。因为 GAC 比砂和无烟煤轻，GAC 的清洗要更难一些。如果 GAC 没有得到较好的清洗，泥球就会积累。GAC 的湿密度在 1.3～1.5g/cm³，因而，如果只有水冲洗，很难向床中提供足够的冲洗压力。为取得较好的效果，进行好的表面冲刷或空气冲刷是很重要的。

13.4　GAC 性能估算

13.4.1　等温线的确定和应用

从吸附等温线可以获取有用的信息。本章前面部分小节已经讨论了采用吸附等温线来显示不同种类

* 这一节只讲述使用 GAC 去除浊度的特有问题。有关这个主题的详细讨论见第 8 章。

Jun　Bing

有机物的吸附性的变化，活性炭之间的差别以及某些情况下竞争吸附的效果。因为吸附容量是决定活性炭性能的主要指标，可以采用等温线（1）比较供选活性炭；（2）作为购买活性炭的质量控制依据；（3）作为预测活性炭性能的数学方法的输入函数（后面将要讨论这一点）；（4）估算已经因使用过而部分耗竭了 GAC 的剩余吸附容量。然而，要正确使用吸附等温线必须认识到他们的限制条件。本节的目的就是演示如何应用等温线估算性能，并解释确定等温线的几个重要因素。

13.4.1.1　吸附质类型

确定吸附等温线的过程中必须考虑吸附质的特性。如果水溶液中只有单一的非挥发性吸附质而没有可能竞争吸附的背景有机物，那么可以采用最简单的过程。该等温线不是初始浓度的函数，并且不用考虑挥发。试验可以这样进行：搅拌已知体积的溶液与精确称量的 GAC 直至建立平衡。可以使用 Randtke and Snoeyink（1983）给出的信息估计达到平衡的时间（见本章前面的讨论），也可以通过测定溶液浓度随时间的变化来确定达到平衡的时间。达到平衡时，用质量平衡分析数据：

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{13.17}$$

式中　q_e——每单位质量炭的吸附质数量（mol/g 或质量/g）；

C_0——初始浓度（mol/L 或质量/g）；

C_e——平衡浓度（mol/L 或质量/g）；

V——溶液体积（L）；

m——炭的质量（g）。

可以画图确定 Freundlich 参数（根据方程式（13.2）画 $\log q_e$ 对于 $\log C_e$ 的曲线）或其他适宜参数。

由于混合物中各化合物的吸附性不同，从混合物中吸附有机物更为复杂。图 13.14 给出了不均匀混合物的典型吸附等温线。确定吸附等温线时，常常忽略吸附性很强的一小部分化合物，这是因为 C_e 与 C_0 接近时很难得到较好的测量数据（即，对很小剂量的活性炭来说）。这一部分化合物是很重要的，因为在柱运行中，它使得出水浓度接近进水浓度的过程减慢。如果不向溶液中加入足够量的炭，通常是检测不到这部分含量较小但很重要的化合物的。

如图 13.29 所示（Randtke and Snoeyink，1983），初始浓度影响有机混合物（如：富里酸）的吸附。等温线的差别主要因各个溶液中吸附性较强的化合物的质量浓度不同而引起。如果在不同的背景有机物浓度下测量某单一被吸附化合物的数量，可能观测到同类差别。如果背景有机物和单一化合物之间存在吸附竞争，单一化合物的吸附等温线将是背景有机物的初始浓度的函数。

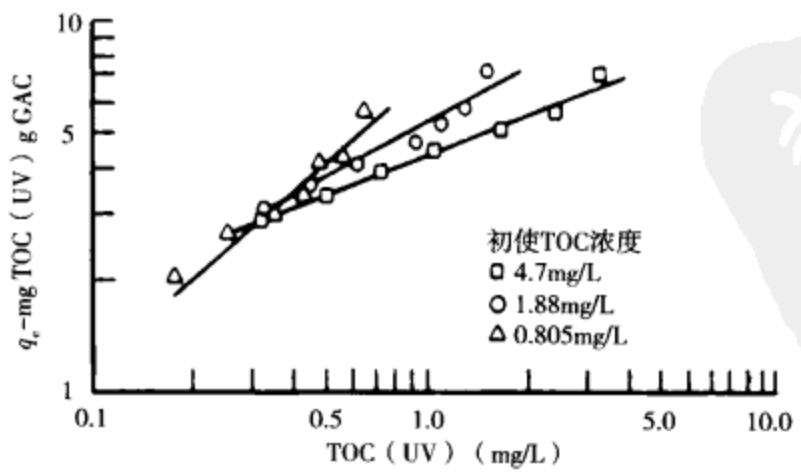


图 13.29　泥炭腐殖酸中初始 TOC 浓度对炭 A（吸附前粉化为 14 ×20 网目）的吸附能力的影响

（来源：Randtke and Snoeyink，1983）

Jun　Bing

确定吸附等温线时必须小心控制其他一些与吸附质有关的因素。如果 NOM 是可生物降解的（如：经过臭氧化的天然水体），或者目标痕量有机物是可生物降解的，必须控制等温线测试瓶中的生物活动。如果在较低温度（例如低于5℃）下测定等温线，可以使生物生长最小化。如果吸附质是可挥发的，必须在无顶部空间的容器内进行吸附平衡测试，并通过连续颠倒测试瓶进行混合。对于吸附行为与 pH 有关的化合物，控制溶液 pH 是很重要的；另外，溶液中的其他盐类对离子物质或与有机离子竞争吸附位置的其他物质可能是很重要的。关于这些因素的更详细的讨论，读者可以参考 Randtke and Snoeyink（1983）。

13.4.1.2　活性炭

与活性炭有关的主要考虑是：（1）测试时选用有代表性的炭样品；（2）为使平衡能较快达到而准备样品时，不能破坏炭的代表性性质。与使用的制炭工艺有关，有些商品炭的吸附容量是颗粒大小的函数（Randtke and Snoeyink，1983）；因而，选用与主体活性炭的粒径分布相同的炭样进行测试是很重要的。在运输过程中，不同尺寸的活性炭可能分离开，所以需要特殊的设备和技术来选取代表性炭样。使用像样品缩减器或样品分离器一类的设备，可以从大量（袋装）GAC 中获得代表性样品。样品缩减器可以将多于 4.5kg（10lb）的样品按 16:1 的比例减少到代表性样品大小。进一步将样品量减少到试验室试验的需要量可以通过样品分离器或摇床来实现。这样，最终样品的粒径分布和质量就可以代表最初的大宗 GAC。另外，有一个更简单的办法可以获得与大宗 GAC 特性差不多的样品：对 GAC 进行筛分，并只选用那些在优势粒径范围内的颗粒。

达到平衡的时间是颗粒大小的函数，但样品活性炭的吸附容量不因其被挤压成更小的颗粒而改变（Randtke and Snoeyink，1983）。将粒状活性炭研磨到325US 标准筛（0.044mm）可以使其对大分子腐殖酸的吸附平衡时间降低到 2d，而对小分子的吸附平衡时间则更远小于此值。如果没有向样品中接种微生物，并且试验在两天以内完成，应该可以避免显著的生物活性。以孔径为 0.45μm 的微滤膜预过滤溶液可以去除样品中的大部分细菌。测定剩余有机物浓度前，有必要以 0.45μm 的滤纸对溶液进行后过滤以分离活性炭。选择滤纸时，必须注意该滤纸不会引入干扰测试有机物定量分析的有机化合物。

可以使用等温线粗略估算活性炭负荷和寿命，这些参数在确定 GAC 的应用性时是很有用的。假设：（1）吸附器中所有 GAC 都在进水浓度下达到了平衡；（2）将吸附等温线数据外推到初始浓度而得到的吸附容量是个较好的值，那么可以计算出床寿命（以处理水的床体积来表示）。* 例如，如果 $(q_e)_0$ 是 $C_e = C_0$ 时的被吸附的吸附质量（mg/g），可以以下式计算床寿命 Y（单位体积炭可以处理的水的体积）：

$$Y = \frac{(q_e)_0(\text{mg/g GAC})}{(C_0 - C_1)(\text{mg/L})} \cdot \rho_{GAC}(\text{g/L}) \tag{13.18}$$

式中　C_0——进水浓度；

C_1——柱运行期间出水浓度的平均值；

ρ_{GAC}——GAC 的表观密度。

对于穿透曲线较陡的吸附性较强的化合物 C_1 为零，如果有不可吸附的化合物存在，C_1 即为不可吸附化合物的浓度。活性炭的使用率，即由方程式（13.9）定义的活性炭消耗速率，可以用下式估计：

$$\text{CUR（g/L）} = \frac{(C_0 - C_1)\ (\text{mg/L})}{(q_e)_0\ (\text{mg/g})} \tag{13.19}$$

例题 13.1　估算 GAC 吸附器的床寿命和炭使用率：进水甲苯浓度为 1mg/L，炭密度 $\rho_{GAC} = 500\text{g/L}$。

解答

1. 从表 13.1 可知：对于甲苯，$K = 100$（mg/g）（L/mg）$^{1/n}$以及 $1/n = 0.45$。

2. 应用 Freundlich 方程式（13.1）：

$$(q_e)_0 = KC^{1/n} = 100\ (\text{mg/g})\ (\text{L/mg})^{0.45}\ (1\text{mg/L})^{0.45} = 100\ \text{mg/g}$$

* 这些假设与“MTZ 的长度（即 L_{MTZ}）是可以忽略不计的”这一假设是一致的。

Jun　Bing

3. 应用方程 13.18，假设 $C_1 = 0$，得到：

$$Y = \frac{(q_e)_0(\text{mg/g})}{(C_0 - C_1)(\text{mg/L})} \cdot \rho_{GAC}(\text{g/L}) = \frac{100\text{mg/g}}{1\text{mg/L}} \cdot 500\text{g/L} = 50000\ \text{L}\ H_2O/\text{L GAC} = \text{床寿命}$$

如果 EBCT 为 15min，则处理的水量为每小时 4 个床体积或每天 96 个床体积，那么以天数来表示的床寿命为：50000 床体积/96 床体积/d = 521d。

4. 应用方程式（13.19）求解 CUR，可以得到：

$$\text{CUR(g/L)} = \frac{(C_0 - C_1)(\text{mg/L})}{(q_e)_0(\text{mg/g})} = \frac{1\text{mg/L}}{100\text{mg/g}} = 0.01\ \text{g GAC/L}\ H_2O$$

注意：在实际条件下若水中存在竞争吸附位置的其他有机物，床寿命将缩短，而 CUR 将增加。

有几个限制条件影响到以等温线数据估算活性炭的使用率。该方法只在下列情况下有效：柱串联运行，或柱很长使“柱中所有的活性炭都在进水浓度下达到平衡”这一假设条件成立。并且，该方法没有考虑生物活动的影响。最后，当确实存在吸附竞争时，它在试验室测试中的效果与实际柱运行中的效果常常是不同的，这是因为在柱中，分子因吸附强度的不同而分离开。柱的上部将主要被吸附性较强的 NOM 占据，在柱运行初期尤其如此；而吸附性较弱的 NOM 将在柱的下面部分积累。在试验室测试中，所有的炭颗粒与 NOM 的各个组分均匀接触。因此，NOM 对痕量有机物的竞争效果在柱中更为明显（Zimmer，Brauch，and Sontheimer，1989）。

一个以等温线数据估算实际炭柱的吸附容量的较好方法是增加蒸馏水中的炭使用率。Ford 等人（1989）提议了将一个天然水体校正因子应用到蒸馏水中的炭使用率上。从他们的数据可以得出下列关系式以描述来自生产性规模和中试吸附器的天然水体 CURs（CUR_{NW}）与从蒸馏水等温线数据得到的 CUR_{DW}之间的关系：

$$CUR_{NW} = 0.7\ CUR_{DW}^{0.5} \tag{13.20}$$

式中，CUR 以 lb/1000gal 为单位，并且所有 CUR_{DW}值小于 1 lb/1000gal 。尽管 75 个以上的数据点的验证结果显示结果有些分散，关系式的平方根性质表明吸附性越强的化合物—即 CURs 越低—受 NOM 的影响越大。例如，一种吸附性较弱的化合物 CUR_{DW}较大，为 0.1 lb/1000gal，根据关系式（13.20）可得天然水体中的 CUR_{NW}为 0.22 lb/1000gal，增长了 2.2 倍。比较起来，一种吸附性较强的化合物，CUR_{DW}较小，为 0.0011 lb/1000gal，其 CUR_{NW}为 0.022 lb/1000gal，增长了 22 倍。

13.4.2　小型柱试验及其应用

人们已经发展了各种形式的小型柱试验以获得可用于估计大接触器性能的数据。Rosene 等人（1980）开发了高压微小柱（HPMC）技术，该技术中使用加载大约 50mg 活性炭至深度为 2 ~ 2.5cm（0.8 ~ 1in.）的高压液相色谱柱。活性炭被压碎直到可以通过 0.149mm（100 目）的筛网。在无顶部空间和2 ~ 3mL/min 条件下使用该柱，可以确定活性炭对挥发性化合物的吸附容量。如果没有挥发性物质存在，可以不要求无顶部空间条件。Bilello 和 Beaudet（1983）对 HPMC 进行了修正，他们只选用 230 × 325 目（0.063 × 0.044mm）的压碎 GAC，使柱中压降减小。有时需要对含有多种颗粒的样品进行预过滤以防止产生过量的水头损失。

HPMC 技术有几个优点：它能在更接近生产性安装的条件下快速确定 GAC 的吸附容量；由于它更容易防止挥发性有机物的损失，因而尤其对挥发性化合物更据优势。尽管需要更多的研究来确定应该如何进行这些测试才能模拟实际运行中由 NOM 带来的竞争情况，该技术有一种潜在的使用方式，可以提供有关竞争程度的更好的信息。因而，HPMC 可以用于筛选具有应用潜力的炭，也可以快速确定从炭柱中洗脱化合物的顺序。该技术的缺点包括压降较大，需要高压泵；并且难于获得可以被放大到能精确预测大吸附器性能的较好的动力学信息。也可以使用其他类型的小型柱获取好的动力学数据，与从 HPMC 测试中得到的等温线平衡数据一起应用于预测大型柱性能的数学模型中。

Crittenden，Berrigan 和 Hand（1986）以及 Crittenden 等人（1987，1991）开发了一种叫做快速小型柱

测试（RSSCT）的替代方法来设计小型柱，使从小型柱试验中得到的数据可以被放大，用于预测大型柱的穿透行为。在他们的研究中（Crittenden，Berrigan，and Hand，1986），使用了数学模型来确定大型柱和小型柱的穿透曲线之间的关系。基于内部扩散系数是常数，与 GAC 粒径无关这一假设，他们发现，

$$\frac{\mathrm{EBCT_{SC}}}{\mathrm{EBCT_{LC}}}=\left[\frac{d_{\mathrm{SC}}}{d_{\mathrm{LC}}}\right]^2=\frac{t_{\mathrm{SC}}}{t_{\mathrm{LC}}} \tag{13.21}$$

式中 d 是 GAC 颗粒的直径，下标 SC 指小型柱，下标 LC 指大型柱。分数 $t_{\mathrm{SC}}/t_{\mathrm{LC}}$ 是小型柱试验的需要运行的时间除以大型柱试验需要的时间。这个恒定扩散设计方程适用于各种孔隙和表面扩散控制的吸附。由该方程可知，对于一个粒径为 0.1mm 的 GAC 柱和一个粒径为 1mm 的 GAC 柱，若前者的 EBCT 是后者的 0.01 倍，两个柱将具有相同的穿透曲线。并且，小型柱处理一定床体积水所需要的时间将是大型柱处理同样多床体积水所需要的时间的 0.01 倍。

Crittenden 等人（1987）进行的后续研究发现对于不同的颗粒直径，内部扩散系数不总是常数。基于“内部扩散系数随颗粒直径线性变化”这个假设，他们提出了第二个关系式，称作“比例扩散设计”，方程式如下：

$$\frac{\mathrm{EBCT_{SC}}}{\mathrm{EBCT_{LC}}}=\left(\frac{d_{\mathrm{SC}}}{d_{\mathrm{LC}}}\right)=\frac{t_{\mathrm{SC}}}{t_{\mathrm{LC}}} \tag{13.22}$$

式中各个参数的定义与式（13.21）中相同。方程式（13.22）所要求的试验时间比方程式（13.21）要长很多。例如，如果粒径比是 0.1∶1.0，当小型柱的 EBCT 是实际运行柱的 1/10 时，小型柱需要运行的时间是后者的 1/10。因而，对同样的粒径，节省的时间不如恒定扩散的多。图 13.30 是 RSSCT 柱的一个例子。通常使用的粒径范围是 0.05～0.2mm，柱直径范围为 5～11mm（Crittenden et al.，1991）。对于恒定扩散设计，这些柱的 RSSCT 流量是 50～150mL/min，对于比例扩散设计，流量是 5～20mL/min。

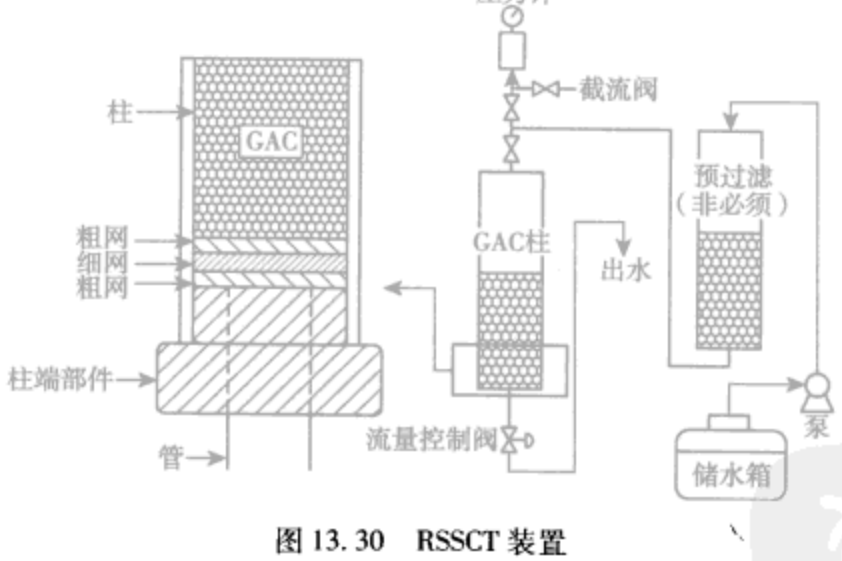


图 13.30　RSSCT 装置

（来源：Summers，Hooper，and Hong，1996）

遗憾的是，对某些有机化合物如 VOCs，SOCs 或杀虫剂，不可能预先选择设计方程（方程式（13.21）或式（13.22））。对这些化合物来说，至少要进行一个中试柱试验才能证实 RSSCT 设计（Crittenden et al.，1991）。但是，比例扩散设计法似乎对所有的 NOM 都适用。Summers，Hooper，和 Hong（1996）以及 Summers 等人（1995）不久前回顾了比例扩散设计在 9 种源水和 4 类 GAC 的应用。30 个试验证明了 RSSCT 可以预测中试和生产性规模运行中 TOC，UV 吸收，以及 THMs，HAAs，TOX 和 CH 的前体物的穿透行为。最近，已经按 USEPA 的信息收集法的要求，为处理研究制订了一个 RSSCT 设计和运行手册（Summers，Hooper，and Hong，1996）。

通过将所有的 RSSCT 柱出水收集在一个容器内，并在不同的时间从该容器中取样可以模拟并联 GAC 接触器的混合出水（Chowdhury et al.，1996；Roberts and Summers，1982）。得到的综合穿透曲线可

用于确定到混合出水浓度超过目标浓度时，各单独的接触器可以运行多久。这一分析假定：系统中使用了很多接触器，并且换炭时间间隔相同（见下面的有关并联接触器的分析）。

RSSCT 技术大大缩短了获得代表性性能数据的时间，因而非常有用。但也有其局限性。很多出水浓度的变化是由进水浓度的变化引起的。不到一天或最多几天的试验不可能涵盖在很长时间段内水质的变化。另外，短期试验不能用于确定生产性柱系统中的生物活动的效果。也不能用于确定已经使用过一段时间的炭的剩余吸附容量，原因是，与新炭不同，将旧炭研磨成较小的颗粒会改变其吸附容量。

13.4.3　中试规模试验

中试研究在很多情况下是很有用的。根据吸附等温线，或小型柱试验，或其他经验（例如，图 13.17），有理由认为活性炭是解决某种水质问题的一个技术上和经济上都可行的方案。然而，考虑到污染物的季节性变化，背景有机物，其他影响吸附的水质参数，以及预处理的类型和程度，可以说在一定程度上每种水都是独特的。因而，即使有小型柱试验的结果，仍需了解活性炭对某一特定水体的性能如何。中试研究应该：（1）显示炭的效果；（2）确定用于生产性系统的最佳设计参数；（3）建立试验的最佳操作程序。可以对生产性系统的成本做出较好的估算。尽管中试费用较高，操作运行一个因信息不全而设计不正确的系统所导致的额外成本可能比为获取信息而进行的中试研究的费用还要高。

中试并不总是必须的。已有的信息可能已经足够判断是否应该采用活性炭或其他替代工艺，或者某个特别设计能否获得需要的去除效率。GAC 的种类可以根据其他类似水体的处理经验选择。GAC 在许多供水除味除臭中的应用就是一个例子（见前面有关除味除臭性能的讨论）。去除小型供水系统中的 VOCs 的 GAC 吸附器可以根据现有资料进行设计，可能的话，用等温线或小型柱试验信息作为补充，并加上安全系数来补偿中试数据的缺失。

13.4.3.1　中试设计和运行

中试设计应采用与生产系统相同的预处理。中试地点应该在将要建造生产性规模的吸附器的地方，这样中试用水的水质将与生产性吸附器的相同。中试试验厂设计中下列数据常常是有用的：

1. 水质的详细化学分析，包括：特定有机物，TOC，DBP 前体物，味臭化合物，浊度，可能影响吸附和生物去除的无机物，例如，溶解氧，pH，硬度和碱度。这些分析最好在不同时间进行，这样可以精确估计生产性水厂可能遇到的浓度范围。分析也应该表明是否需要预处理以及需要什么样的预处理。

2. 进行等温线试验或小型柱试验（最好使用不同时间采集的水样，并结合其他经验分析）对不同供选活性炭的炭使用率作出估计。然后选择中试研究的最佳用炭，这时还应该考虑炭的成本和运行时的水头损失。还应初步估计生产性系统的流量，深度和 EBCT。然后设计和运行中试试验厂，研究这些参数是否最优或是否应该加以修正以获得最佳性能。

GAC 进水应该具有代表性，可以代表未来的生产性系统中的进水。如果这种进水不是现成的，中试厂应该包括必需的预处理工艺。对于后过滤—吸附器，3 个或 4 个串联的 GAC 柱（如图 13.31 所示）的操作灵活性最大。也可以采用 1 个或 2 个设有几个取水口的长柱，以便在不同深度取样。对于过滤—吸附器，GAC 和其他填料都放在一个柱内。柱的建材可以是塑料（如丙烯，聚乙烯），或更贵的不锈钢，聚四氟乙烯（PTFE）和玻璃。Kreft 等（1981）的研究表明某中试厂的丙烯柱和聚氯乙烯管道中没有发生 VOCs 和 TOC 的渗漏或 VOCs 和 TOC 在柱或管道上的吸附。而邻苯二甲酸酯从透明乙烯塑料管道渗漏了，所以不应使用这种材料。但是，有些建材可能对 SOCs 造成的影响是很难排除的。如果需要避免任何可能由塑料带来的有机物问题，可以使用不锈钢，PTFE 和玻璃。

活性炭的总深度应足够确定最佳 EBCT（或给定流量下的最佳深度）。应该采用大于生产性炭柱可能深度（3～4m，即 10～13ft）的总深度。柱直径与平均颗粒直径比至少应是 30∶1（Summers，Hooper，and Hong，1996），或者在使用较小的比例时，应该证明不会发生短流。通常采用的水力负荷范围为 5～12.5m/h（2～5gpm/ft^2）（Kornegay，1987）。在这一范围内，可以假定：在给定的 EBCT 下，活性炭使

Jun　Bing

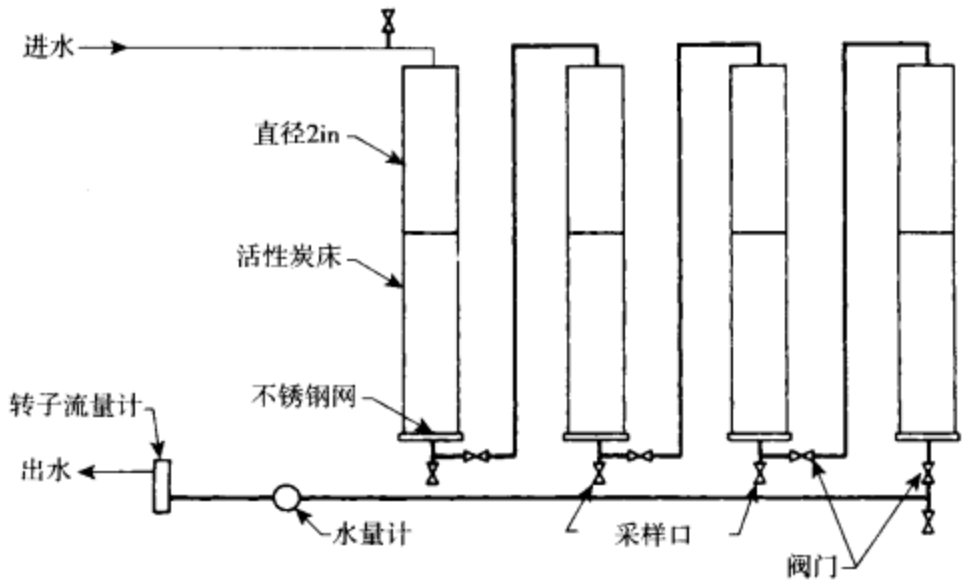


图 13.31　穿透曲线是水处理量（床体积的倍数）的函数

用率不随流量变化。可能的话，试验时间应该长到足以反映源水水质的季节性变化的影响。应该监测可能对主要污染物有显著影响的所有物质的浓度。用所获取的数据计算几种设计方案的年度总成本（基建成本加运行成本），确定最经济的设计方案。根据 USEPA 信息收集法的要求，最近已经出台了用于 DBP 前体物处理研究的中试厂设计和操作手册（Summers，Hooper，and Hong，1996）。

13.4.4　柱数据的分析

应该将不同 EBCT 下收集的 GAC 出水数据绘制成穿透曲线以找出 EBCT 对出水水质的影响。穿透曲线可以这样绘制：以出水浓度 C_{eff}，或出水浓度除以进水浓度 C_{eff}/C_0 为纵坐标，以运行时间，处理水的体积（图 13.32），或处理水的床体积（图 13.33）为横坐标。因为流量可能随时间变化，所以后两个横坐标最有用也最常用。由于多数生产性厂使用时间作为变量，建议使用双横坐标，以时间作为一个独立变量。使用床体积数作为横坐标有个重要优点：即将收集的数据对不同床深和不同流量进行了标准化。然而，计算处理的床体积数时，必须只使用取样口以上的炭体积。如图 13.33 所示，随着 EBCT 值增加，C_{eff}/C_0 相对床体积的穿透曲线最终会叠加起来；这时，活性炭使用率最小，并仅是采用的穿透标准的函数。最初由方程式（13.9）定义的 CUR，可以通过穿透曲线计算：

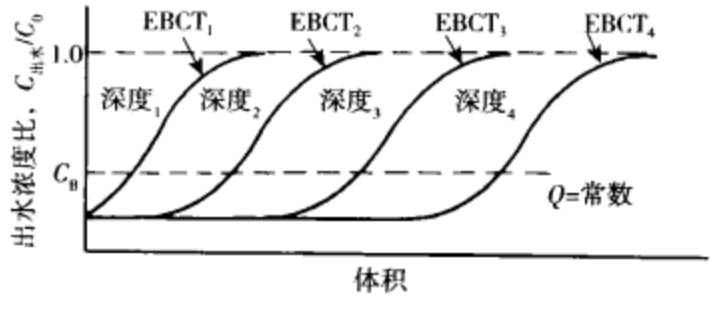


图 13.32　穿透曲线是总的水处理量的函数

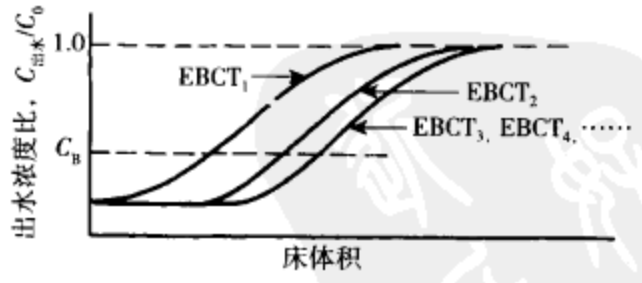


图 13.33　中试炭柱的下向流

$$\text{CUR（g/L）} = \frac{\rho_{GAC}\ \text{（g/L）}}{\text{穿透时的床体积}} \tag{13.23}$$

式中 ρ_{GAC} 是 GAC 的表观密度。

需要对穿透曲线进行认真分析，确定随 EBCT 的增加，穿透时的床体积数是否增加到最大值而后下降。Arbuckle（1980）观察到串联吸附器中的最后一个吸附器中单位质量 GAC 所吸附的痕量有机物比前面的吸附器要少。对地下水中的 VOC 的吸附（Baldauf and Zimmer，1986；Zimmer，Brauch，and Sonthei-

Jun　Bing

mer，1989）和 Rhine River 水的氯化有机物的吸附也有类似的现象（Summers et al.，1989）。产生这个现象的原因是大分子背景有机物首先在下游吸附器吸附，堵塞了孔道或占据了吸附位置，使得痕量有机物的吸附量减少。这种效果被称作过早耗竭效应或预加载效应，它导致当 EBCT 增加到一定值时，活性炭的使用率增加。这种现象意味着存在着一个特定的 EBCT，使活性炭使用率最低。

床深—服务时间曲线（图 13.14）也有助于解读穿透曲线数据。在恒定流量下，以到达穿透的时间为纵坐标，以 GAC 深度为横坐标作图。使用类似图 13.32 中的曲线的数据，只是将横坐标从体积换成运行时间。使用该图可以确定特定穿透浓度下的 $L_{临界}$（图 13.14）。

13.4.4.1　并联柱分析

如果 GAC 柱是并联使用的，中试或小型柱试验的目的之一应该是确定活性炭使用率。可以用 Roberts 和 Summers（1982）的方法分析中试数据，他们以下式计算并联吸附器混合出水中的有机物分数（或浓度）$\bar{f}$：

$$\bar{f} = \frac{1}{n}\sum_{i=1} f_i \tag{13.24}$$

式中，f_i 是第 i 个吸附器出水中有机物的分数或浓度；n 是并联的，具有相同吸附容量的吸附器的个数。可以假设各吸附器的 GAC 换炭时间间隔相同，从单一的穿透曲线确定 f_i 的值（如图 13.34（a）所示）。θ_n 是并联系统内各个吸附器换炭时处理水量的床体积数，单个吸附器的穿透曲线的横坐标从 0 到 θ_n 被分成 θ_n/n 等分。对于一个给定的 θ_n，从图中可以读出相对于每个等分的 f_i，继而可以用式（13.24）计算混合水的浓度。例如，如果并联系统中有 10 个吸附器，用式（13.24）确定不同的 θ_n 下的 $\bar{f}$，可以得到图 13.34（b）的累积曲线。如图所示，当要求出水 TOC 浓度是进水浓度的 50% 时，如果采用 10 个接触器并联运行，每个吸附器的生产量是 10000 床体积，而只使用一个吸附器或 10 个吸附器并联运行但同时换炭时，每个吸附器的生产量只有 5000 个床体积。

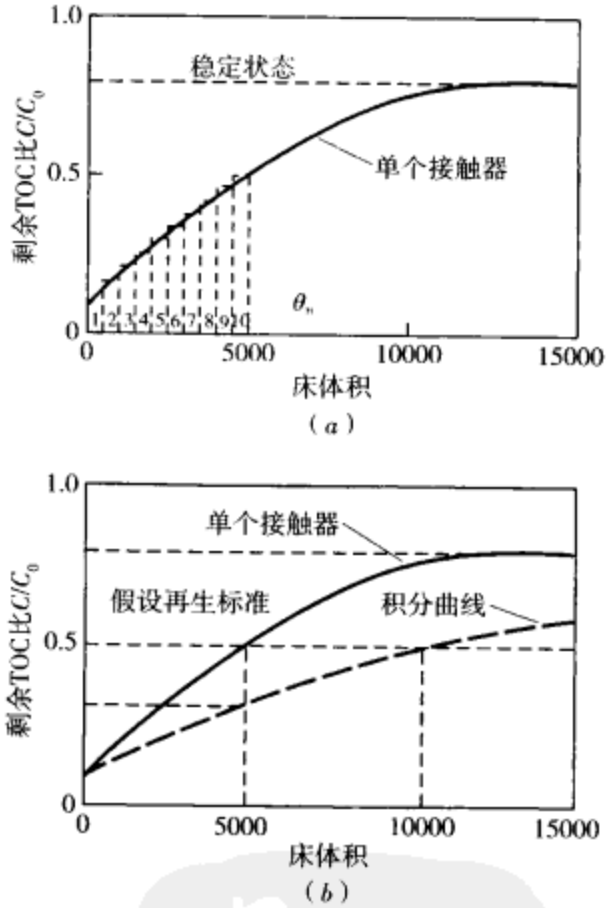


图 13.34　集成的穿透曲线特征性地证明多个并行接触器的运行性能
（来源：Roberts and Summers，1982）

图 13.34（b）的累积穿透曲线需要从每个独立的中试接触器的数据（绘制于图 13.33 和图 13.34（a）中）得来。累积曲线是在下列假设条件下得到的：（1）每个接触器的尺寸相同；（2）换炭前，每个接触器处理的床体积数 θ_n 相同；（3）n 个接触器并联时，每隔 θ_n/n 床体积的时间，只更换一个吸附器，即采用交错操作。对给定的 n，用式（13.24）计算不同假定 θ_n 下的 $\bar{f}$（计算步骤参见图 13.34 及 $\theta_n = 5000$ 床体积和 $n = 10$ 时的有关讨论）。而后可以用累积曲线确定穿透时的床体积数。应该针对每个可能的 n 计算独立的累积曲线。然后对每种并联方案做经济分析，确定最佳选择。

例题 13.2　某浅水库供水，在混凝，沉淀和过滤后采用臭氧/GAC 中试去除 THMFP。GAC 柱的直径是 4in（内径）。取样口设在离进口 20in（1#），44in（2#）和 64in（3#）处。相对于流量 0.24gpm 的 EBCT 为 4.6，10.1，14.8min。数据示于图 13.35 中。如果四个吸附器并联，每个吸附器的 EBCT 为 5min，计算 GAC 更换频率。混合 GAC 出水中的 THMFP 浓度要求为 25μg/L。THMFP 的 C_0 为 60μg/L。

解答

1. 画出作为处理水的床体积的函数的穿透曲线（图 13.35）。用处理水的体积除以取样口以上的 GAC 体积即可将处理水的体积转化成处理水的床体积数。取样口 1，2，3 以上的 GAC 体积分别是

Jun　Bing

1.09gal，2.39gal 和 3.48gal。例如，图 13.35 中的取样口 2 的点（vol = 20000，C_{eff}/C_0 = 0.28）与图 13.36 中的点（BV = $\frac{20000}{2.39}$ = 8400，C_{eff}/C_0 = 0.28 相对应）。

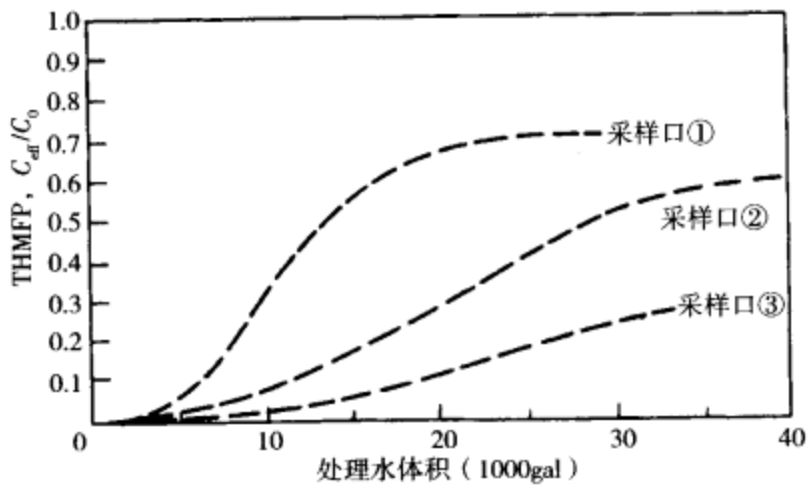


图 13.35　样本的穿透曲线

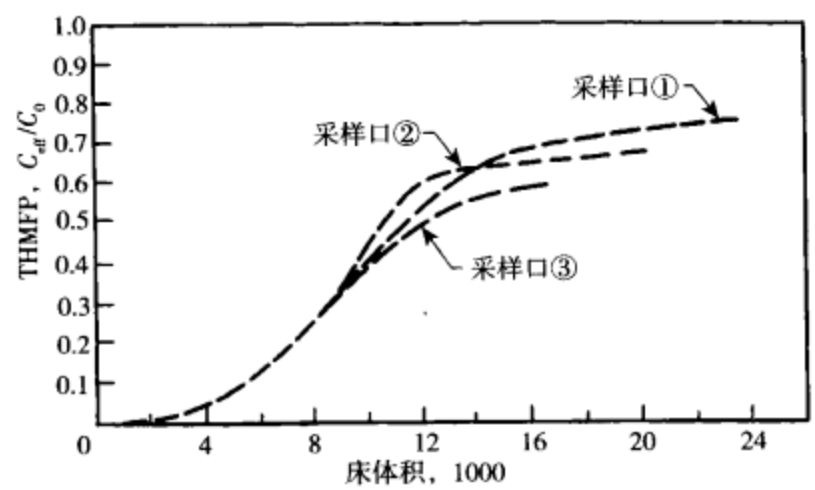


图 13.36　足尺系统的穿透曲线

2. 用图 13.36 可以对生产性系统的穿透曲线作出较好的估计。因为取样口 2 和 3 对应的床深应远远大于临界深度，所以对来自取样口 2 和 3 的数据更为关注。取样口 3 的 EBCT 也是 15min 左右，应该与生产性系统的生物降解量差不多。用 3 条曲线的复合曲线作为穿透曲线，见图 13.37。

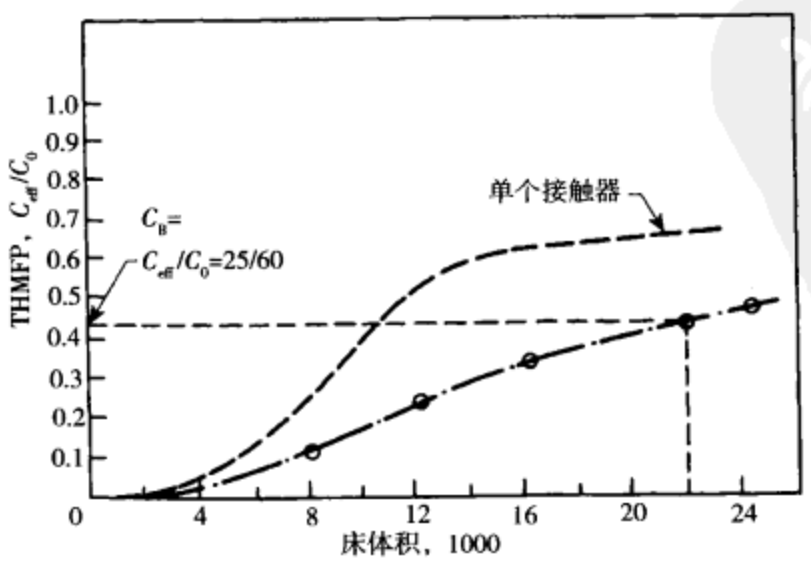


图 13.37　复合穿透曲线

Jun　Bing

3. 如前所述，用式（13.24）确定 4 个并联柱混合后的穿透曲线。

θ_4 的假设值	相应的 f_i（从图 13.37 读得）	$\bar{f}$
8000BV $\left(\frac{8000}{4}=2000\right)$	f_1（2000BV）= 0.02 f_2（4000BV）= 0.05 f_3（6000BV）= 0.13 f_4（8000BV）= 0.23 Σf_i = 0.43	$\frac{1}{n}\Sigma f_i=\frac{0.43}{4}=0.11$
12000BV $\left(\frac{12000}{4}=3000\right)$	f_1（3000BV）= 0.03 f_2（6000BV）= 0.13 f_3（9000BV）= 0.35 f_4（12000BV）= 0.52 f_1（2000BV）= 1.03	$\frac{1.03}{4}=0.26$
16000BV		0.36
20000BV		0.48

4. 用累积曲线确定混合出水浓度 C_B 达到25μg/L（C_{eff}/C_0 = 25/60 = 0.42）时能够处理的水量。如图 13.37 所示，每个柱可以处理 22000 个床体积。此时，单独接触器的出水浓度为 40μg/L（C_{eff}/C_0 = 0.67），但因为与其他 3 个出水浓度较低的柱的出水混合了，混合出水浓度仍低于 25μg/L。

给定 EBCT 为 15min（或 96BV/d），换炭前每个吸附器可以运行 22000BV（96BV/d）= 230d。而对于每个单独的接触器，在 11000BV 或 115d 时，出水浓度就会超过 25μg/L 的出水标准，这样，将出水混合使运行时间提高了一倍。因为必须按相等的时间间隔换炭，而每个吸附器的寿命是 230d，因而每 230/4 = 59d 需要更换 4 个吸附器中的一个。

13.4.4.2　串联柱分析

串联操作的优点已经在前面讨论过。应该认真设计中试试验，使串联操作可以降低炭需用率。

最简单的情况是被处理的水中只有一种化合物，没有竞争吸附质。图 13.38（*a*）中是两柱串联系统中的每个柱的穿透曲线。每个柱大小相同，因而 EBCT 相同。因为将柱 2 移至柱 1 的位置并在柱 2 的位置放一个新柱所产生的穿透曲线将与图 13.38（*a*）中 V_1 到 V_2 之间的曲线相同。那么活性炭需用率（g/L）就是一个柱中的 GAC 质量（g）除以换炭之间的处理水的总体积 $V_2 - V_1$（L）。处理水的床体积是（$V_2 - V_1$）除以一个炭柱中 GAC 的体积。

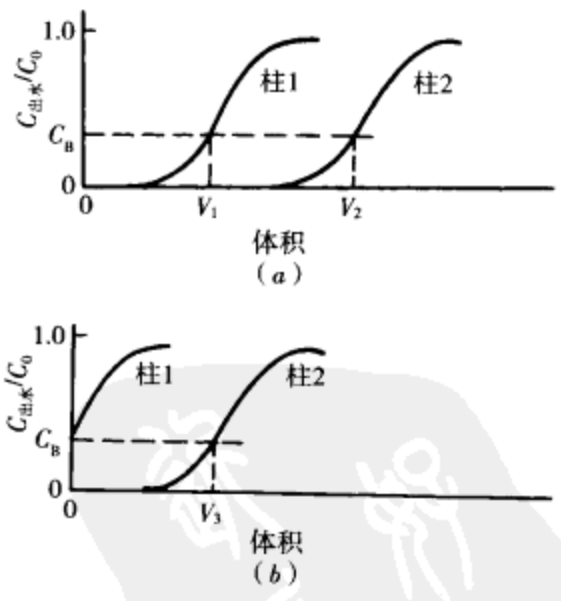


图 13.38　串联双柱的穿透曲线

（*a*）测试开始时每个柱中都是新的 GAC；（*b*）在达到 CB 之前柱 1 在第二个位置，然后移到第一个位置。试验开始时柱 2 中是新的 GAC

如果存在竞争有机物，或者要去除的是混合物，情况就要复杂得多。必须从每个位置上的新 GAC 开始运行，直到第二个柱出水的 C_{eff} 达到 C_B。这些数据应该绘制成如图 13.38（*a*）所示。然后必须将柱 2 移至柱 1，而在柱 2 处放置一个新 GAC 柱，继续运行使第二个柱的出水浓度 C_{eff} 达到穿透浓度。这些数据应绘制如图 13.38（*b*）所示。然而，由于竞争吸附的影响，体积 V_3 将不同于 $V_2 - V_1$。这种情况下，活性炭的使用率（g/L）变成一个柱中的 GAC 质量（g）除以 V_3（L）。

图 13.38 中，当柱 2 出水浓度达到 C_B（点 A）时，柱 1 完全饱和。如果情况并非如此，则很可能将两个以上的柱串联运行会降低活性炭使用率。假设有竞争有机物存在，要确定这个炭使用率的话，必须将中试试验运行至最初处在最后一个位置上的炭柱被轮换到第一的位置，并继续运行直到系列柱达到穿透。

Jun　Bing

13.4.5　数学模型

存在几个有用的数学模型用于描述吸附工艺（Sontheimer，Crittenden，and Summers，1988；Weber and Smith，1987）。这些模型加深了我们对吸附工艺的理解，对于确定未来研究的优先领域以及设计和运行活性炭系统的更经济有效的方法很有用。然而，到现在（1999）为止，这些模型还不能对从可吸附有机物的混合物中去除痕量有机物作出长期而精确的预测。本节的目的是总结这些模型的作用，并告诉读者针对某个主题可以参考那些信息源。

均匀表面扩散模型（HSDM）及其修正已经被广泛用于预测吸附系统性能。Crittenden 和 Weber（1978a，b）建立了这个模型，接着该模型被用于精确预测小型吸附器单溶质和双溶质系统的吸附和解吸（Thacker，Crittenden，and Snoeyink，1984；Qi et al.，1994）。Hand，Crittenden，and Thacker（1984）采用一个简化的方法求解模型。扩大该模型的使用的主要困难在于精确描述不同性质（尤其是不同大小）吸附质之间的竞争性的相互作用。人们还不太了解痕量有机物和天然有机物的竞争本质，也还很难基于试验测定对其进行预测。

对于非均匀有机混合物中 TOC（和其他组合参数）吸附的预测已经取得了一些成功。Lee，Snoeyink 和 Crittenden（1981）成功地在 HSDM 中将吸附质当作一种单一化合物来处理。Summers，和 Roberts（1984）假设 DOC 可以被当作一种单一的化合物处理，并且等温线是线性的，对同样问题给出了一个解决方案。他们的模型有一个分析溶液，Summers 和 Roberts 能在预测和系统运行性能间取得较好的下致。Sontheimer，Crittenden，和 Summers（1988）假设溶液中只有几种虚拟的组分，建立了模拟 NOM 溶液与许多吸附质的方法。设定虚拟组分的浓度和吸附性质，使得其复合吸附等温线与混合物的吸附等温线相同。然后可以将 HSDM 与竞争吸附平衡模型结合起来，用于预测各种类型的吸附器吸附虚拟化合物的混合物的性能。

Liang 和 Weber（1985），Weber 和 Pribazari（1982），以及 Weber 和 Smith（1987）处理了有机复杂混合物存在时，一个和多个目标有机物的问题。他们的方法是把背景有机物包括在目标化合物的动力学和平衡常数中。然后将目标化合物当作水中仅有的化合物来模拟。

数学模型的一个较好应用是预测小型柱和中试试验的结果，并确定中试研究中应该测试的因素。

13.5　PAC 吸附系统

13.5.1　与 GAC 对比

PAC 不同于 GAC 的主要特征是颗粒大小。典型商品 PACs 有 65% ~90% 可以通过 325 目（44μm）筛网。作为对比，Kruithof 等人（1983）给出了荷兰两种粉末活性炭的粒径分布，这两种炭中有 23% ~40%（质量百分比）的颗粒直径小于 10μm，10% ~18% 大于 74μm。Graham，和 Summers（1996）测定了一种常用 PAC 的粒径分布，发现其呈对数—正态分布，均值为 24μm，约 30% 小于 10μm，大约 5% 大于 74μm。尽管还没有对有絮体存在时，颗粒大小对吸附的影响进行研究，有试验表明在不存在铝和铁絮体时，小 PAC 颗粒比大 PAC 颗粒吸附有机物的速度更快（Najm et al.，1990），因而颗粒分布很重要。PAC 可以从多种材料（包括木材、褐煤和煤）制成。其表观密度在 0.36 ~0.74g/cc（23 ~46lb/ft^3）之间，与原材料和生产工艺有关。通常用碘值，糖蜜数和酚值表征 PAC。例如，AWWA 的 PAC 标准规定最小碘值为 500，但是商品 PAC 的碘值通常更高。

使用 PAC 主要优点是投资低，并且可以随水质变化改变 PAC 剂量。对于一年中大多数时候不需要吸附剂的系统来说，后一个优点尤其重要。其缺点是长时间需要高 PAC 剂量时，运行成本较高；TOC 去除率较低；污泥处置的难度增加；以及很难将 PAC 颗粒从水中完全去除（Sontheimer，1976）。

13.5.2　PAC 的应用

13.5.2.1　投加点

PAC 可以以袋装形式购买和贮存，用干进料器以粉状进料；或大量购买，以浆状用计量泵进料

Jun　Bing

(American Water Works Association，1971)。为避免 PAC 灰尘带来的麻烦，须对袋式贮存和进料设施进行特别设计和操作。Graham 等人在 1995 年对 95 个使用 PAC 控制味和臭的水厂进行了一项普查（1995，1997），调查结果显示传统水厂的 PAC 投加点包括：预沉淀（16%），快速混合（49%），絮凝（10%），沉淀（7%）和滤池进水（10%）。23% 水厂可以在多处投加 PAC。另外一个应该考虑的投加点—尽管并不常用（7%）—是快速混合前的连续流泥浆接触器。在此处投加 PAC，PAC 可以与水剧烈混合，促进了小 PAC 颗粒的快速吸附，而后在快速混合中进入絮体，继而在沉淀和过滤中去除。表 13.7 总结了各投加点的重要的优缺点。

不同 PAC 投加点的优缺点　　**表 13.7**

投加点	优　点	缺　点
进水口	接触时间长；混合好	可能吸附可以被混凝去除的化合物，增加了炭使用率。
快速混合	快速混合和絮凝过程中混合较好；接触时间合理	由于混凝剂的干扰，可能使吸附速度降低。接触时间可能不足以建立吸附平衡，因而增加了 PAC 剂量。
滤池进口	足够的时间，达到 PAC 的全部吸附容量	PAC 可能从滤池中渗透，并在清水井或配水系统中沉淀，或导致用户抱怨“灰水”。需要用较好的助滤剂。PAC 剂量受水头损失增加和滤池运行时间减少的限制。
快速混合前的泥浆接触器	混合很好；无混凝剂干扰	可能必须新建池和混合器

选择投加点的重要标准包括：(1) 使混合好，或使 PAC 与所有被处理水接触较好；(2) 有足够的接触时间使污染物吸附；(3) 化学药剂对 PAC 吸附的干扰最小；(4) 不影响出厂水水质。PAC 投加方式必须能够保证 PAC 与所有水流接触。

足够的接触时间是必要的，而需要的时间与被吸附分子的特性和浓度有密切关系（Meijers and van der Leer，1983）。图 13.39 显示了 PAC 颗粒大小对从地下水中吸附三氯酚（TCP）的显著影响（Adham et al.，1993）。直径为 5μm 的 PAC 对 TCP 的吸附比直径为 20μm 的 PAC 快很多。最多需要 10h 才能达到动力学曲线的平台。图 13.39 中曲线速率的不同与 20μm 直径 PAC 的低吸附容量有关，但是其他组分的单位质量 PAC 的吸附容量相同（Adham et al.，1993）。吸附动力学和平衡容量取决于吸附质的种类，PAC 的种类，以及来自背景有机物的竞争。如果没有足够的时间去建立平衡，必须提高 PAC 剂量作为补偿。

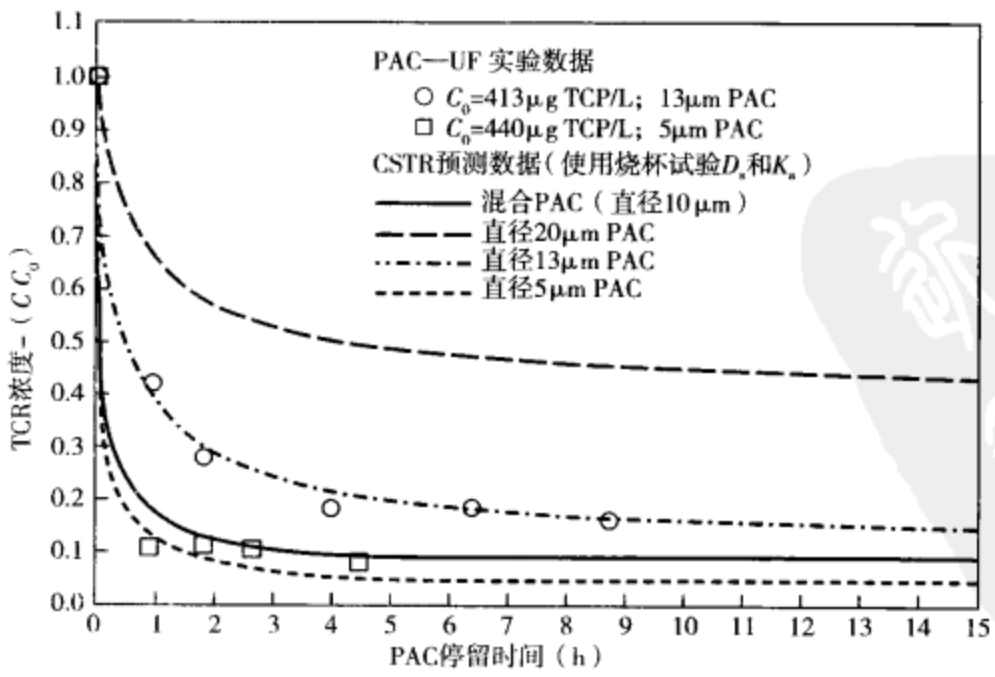


图 13.39　CSTR 模型预测如 PAC－UF 性能比较，用所有的 PAC 尺寸从地下水中吸附 TCP（PAC 剂量 = 15mg PAC/L）

（来源：Adham et al.，1993）

Jun　Bing

当 PAC 在投加点快速混合时，PAC 卷入絮体是使吸附速率降低的一个因素（Gauntlett and Packham，1973；Sontheimer，1976）。Gaunlett and Packham（1973）进行了烧杯试验，结果显示当铝和 PAC 同时投加时，对氯酚的去除速率比没有铝而单独投加 PAC 的去除速率低。他们还发现在投加铝以后的短时间内投加 PAC，去除速率高于铝和 PAC 同时投加的去除速率。他们认为在铝之后投加的 PAC 黏附在铝絮体的外表面，因而不干扰速率。然而，Najm 等（1989）发现用铝处理地下水时，PAC 对 TCP 的吸附速率几乎不因 PAC 进入混凝剂絮体而降低。类似地，Graham 和 Summers（1996）发现在没有有机物和有 NOM 的情况下，铝对三氯乙烯的吸附动力学的影响都很小。

在进水口投加 PAC 可以提供更多的接触时间，并在进口管线达到较好的混合。对那些可能被混凝，絮凝和沉淀去除的化合物的吸附可能增加了 PAC 的需要量，但到目前为止，这种影响还未成为一个重要因素。

在滤池前投加 PAC 是有优点的，因为 PAC 接触水的时间更长，因而容量得到更好的利用。假设 PAC 是连续投加到滤池进水中的，PAC 的平均停留时间等于两次反冲洗时间间隔的一半。也可以在反冲洗后，立刻将 PAC 一次性投加。但是，必须小心控制投加，以避免 PAC 渗透到配水系统中。在该投加点的最大投加量受滤池保持 PAC 的能力及随 PAC 剂量增加而增加的水头损失的限制。可以加入选定的聚电解质帮助保持 PAC，但仍需监测滤池以保证 PAC 不渗透到配水系统。过滤一定量的滤池出水的微孔过滤试验是确定 PAC 是否会渗透出滤池的好办法。对比新滤板和已过滤已知数量的 PAC 的滤板的颜色可以对逃逸 PAC 的浓度做出较好的估计。

Sontheimer（1976）建议在沉淀池和滤池之间加一个单独的反应器以增加接触时间，并指出这样可以在投加 PAC 前通过混凝沉淀最大程度地减少竞争有机物。该方法的主要缺点是需要另外一套混凝过滤步骤去除 PAC，因而费用较高。

必须注意 PAC 与水处理化学药剂的相互作用。活性炭是个有效的化学还原剂，能还原诸如氯，二氧化氯，臭氧和高锰酸钾等多种物质，因而使这些物质的需要量增加，从而处理成本增加。活性炭与氯反应会降低活性炭对某些化合物的吸附容量（Gillogly et al.，1998a；McGuire and Suffet，1984；Snoeyink and Suidan，1975）。当 12mg/L PAC 与 3mg/L 自由氯反应时，MIB 的吸附容量几乎损失了 50%（Gillogly et al.，1998a）。Lalezary－Craig 等（1988）发现水中含有自由氯和一氯胺时，PAC 对 MIB 和土味素的吸附能力都降低，一氯胺似乎比自由氯的影响更大。并且，因为氯被 PAC 破坏了，为达到理想的消毒效果需要投加更多的氯。

向 $CaCO_3$ 或其他沉淀的过饱和水中投加 PAC，或者在投加 PAC 后，增加 pH 使溶液过饱和（例如在石灰软化工艺中），将使 PAC 颗粒被沉淀包围而相应地降低了吸附效率。Greene，Snoeyink，和 Pogge（1994）发现在石灰软化池中加入的 PAC 对莠去津的去除远远没有在软化工艺后加入的 PAC 效果好。高 pH 下的吸附通常也不如低 pH 下的吸附效果好，原因是很多有机污染物在高 pH 下是弱酸，发生离解。

有多种 PAC 投加技术可以改善 PAC 对扩散较慢的化合物（例如 DBP 前体物）的吸附能力。例如，将 PAC 投加到固体接触澄清器中具有提高吸附效率的潜力，因为这样可以保持炭与水的接触时间更长（Hoehn et al.，1987；Lettinga，Beverloo，and van Lier，1978）。Richard（1986）注意到与传统工艺相比，如果将 PAC 投加到絮体覆盖澄清池中，去除洗涤剂的 PAC 剂量可以减少 25%～40%。Najm，Snoeyink，and Richard（1993）发现三氯酚在有 PAC 的絮体覆盖反应器中可以达到吸附平衡，因而与投加到后接絮凝沉淀的快速混合池中相比，所需 PAC 剂量降低。需要进行更多的研究对该工艺进行优化（尤其对 TOC 的去除），并设立可以提高吸附动力学的混凝步骤，例如，用聚电解质代替铝盐或铁盐（Lettinga，Beverloo，and van Lier，1978；Meijers and van der Leer，1983）。

在 Roberts－Haberer 工艺中（Haberer and Normann，1979；Hoehn et al.，1984），直径为 1～3mm 的飘浮聚苯乙烯球被涂上 PAC。小球由格网屏蔽在反应器内，被处理水向上流过填料。饱和后，通过高速反冲洗将 PAC 从反应器中去除。该工艺的优点是可以将 PAC 保持在反应器内直到其吸附容量被完全利

Jun　Bing

用。也可能对 PAC 进行再生利用。另外，Roberts – Haberer 滤池也可以用作快滤池前去除悬浮固体的粗滤，降低快滤池的固体负荷。然而，需要进行更多的研究确定对特定有机物的吸附效率，以及过滤时聚苯乙烯球保持 PAC 的能力。

PAC 也可以与交叉流微滤（MF）或超滤（UF）膜系统一起使用。这些膜可以有效去除颗粒和微生物（第 11 章），但膜孔相对较大，溶解性有机物很容易通过。要去除诸如杀虫剂，味臭化合物和 DBP 前体物需要用吸附剂对水进行预处理。PAC 颗粒足够大，可以在膜过滤前应用。图 13.40 是 PAC – UF 系统的流程图。该系统可以很有效地去除溶解性有机碳（Adham et al.，1993；anselme et al.，1997）和莠去津（Campos et al.，1998b）。Anselme 等人（1997）报道在法国有几个生产性水厂采用该工艺。

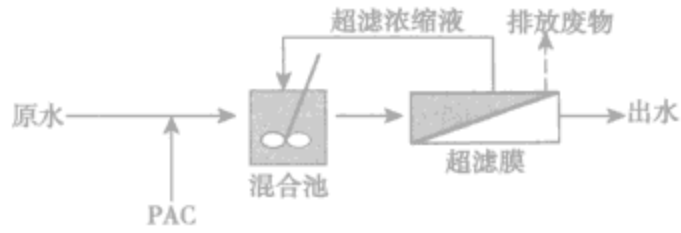


图 13.40　PAC – UF 系统简图

一个更新的工艺是在絮体覆盖反应器（FBR）– PAC – UF 工艺中使用两级 PAC（Campos et al.，1998a；Schimmoler et al.，1995）。该工艺的流程图见图 13.41。在 UF 前，新鲜 PAC 被连续投入，并趋于与 UF 出水的有机物浓度达到平衡。随着 PAC 和其他颗粒在膜上的积累，水头损失逐渐增加直到必须对膜进行反冲洗。反冲洗出水被回流到 FBR，PAC 在此被絮体捕集。这时 PAC 趋于在 FBR 出水浓度下建立平衡。FBR 的固体停留时间通常在 12 ~ 72h，因而有足够的时间发生吸附。FBR 出水浓度远远高于 UF 出水浓度，因而单位质量 PAC 的吸收数量显著提高。这类反向流，两级工艺的好处与去除有机物的种类有关。

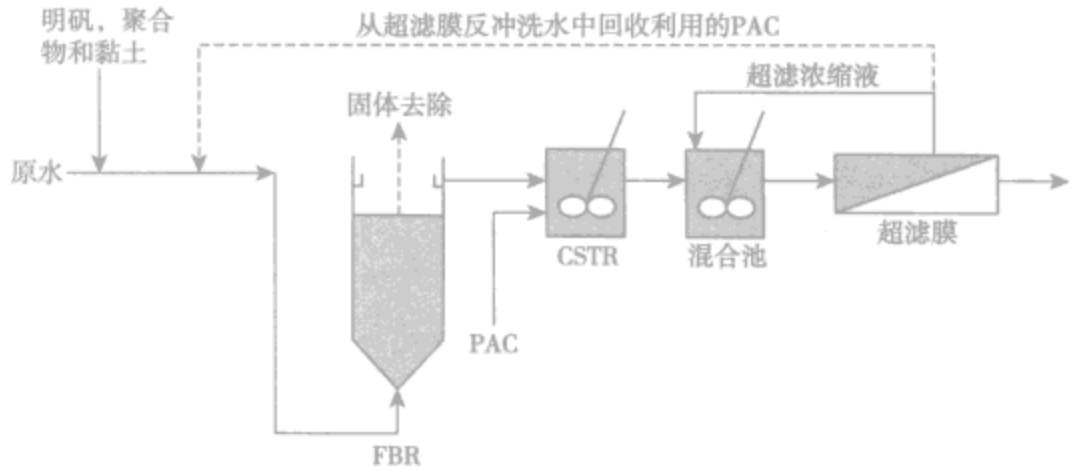


图 13.41　FBR – PAC – UF 系统简图

13.6　PAC 性能

13.6.1　PAC 性能估计

13.6.1.1　PAC 剂量估计

传统处理水厂通常用烧杯试验估计达到理想处理目标所需要的 PAC 剂量。烧杯试验中，采用一定的搅拌速率使 PAC 不在烧杯中沉淀下来是很重要的（Meijers and van der Leer，1983）；药剂剂量，快速混合和沉降时间应该尽量与生产中采用的数值接近。绘制烧杯试验的去除率或最终污染物浓度与 PAC 剂量的曲线，可以确定炭的需要量。取样时间应该与估计的生产厂接触时间相对应—记住：较好混凝的 PAC 可能在进入沉淀池以后很快就沉淀出来。因为烧杯试验和实际运行的接触方式很不相同，因而该剂量只是一个估计值，很可能需要根据生产中 PAC 的性能进行修正。可能也需要进行一些小试或中试以确定防止 PAC 从快滤池中渗透的最佳助滤聚合物。

Jun　Bing

人们通常关心的是多种条件，不同接触时间，几种 PAC 和各种水质条件下 PAC 的性能。下面的例题中给出了两个实例，用于描述性能估计的步骤。

例题 13.3

实例 1

条件。投加 PAC 的方式是使接触时间到达 4h。3 ~ 20μg/L 的莠去津必须被降至出厂水的 1μg/L 以下。必须选择最佳 PAC。

方法。应该确定每种应评 PAC 的 4h 吸附等温线。等温线试验中水样的 pH，矿物组成和背景有机物浓度应该与生产中的一致。试验中莠去津的初始浓度应低于 50μg/L。

数据分析。画出如图 13.42 所示的剩余百分比与 PAC 剂量的曲线。对每种炭都选定一条曲线。用该线确定各初始浓度下的 PAC 剂量。例如，如果初始浓度是 20μg/L，需要的去除率为：

$$\frac{20-1}{20}\times 100\% = 95\%$$

假设图 13.42 是适用于这种炭和这种水的，达到 95% 去除率（5% 剩余率）所需要的 PAC 剂量为 30mg/L。用相同的方法确定所考虑的各种炭的所需剂量，并结合每种炭的成本选定达到 95% 去除率的最经济有效的炭。如果给定出水浓度不变（1μg/L），需要的去除率将随进水浓度的降低而降低。

实例 2

条件。MIB 浓度为 20ng/L，要达到 5ng/L 嗅阈值水平，去除率必须在 75% 以上。然而，必须评价几个投加点，而每个投加点的接触时间不同，吸附过程不一定能达到平衡。

方法。Gillogly 等人（1998b）指出如果扩散系数与试验条件无关，则吸附质剩余百分率与任何时间下的炭剂量关系曲线与初始浓度无关。因而，各个时刻的去除率可以绘制成如图 13.42 所示。Gillogly 等人（1998b）已经描述了 MIB 吸附的烧杯试验步骤，应该在各接触时间下进行这些试验。如果本例中 PAC 和水与 Gillogly 等人（1998b）的试验中所用的 PAC 和水都相同，由图 13.42 可以确定：接触时间为 4h 时，所需炭剂量为 16mg/L；而接触时间为 15min 时，所需炭剂量为 30mg/L。

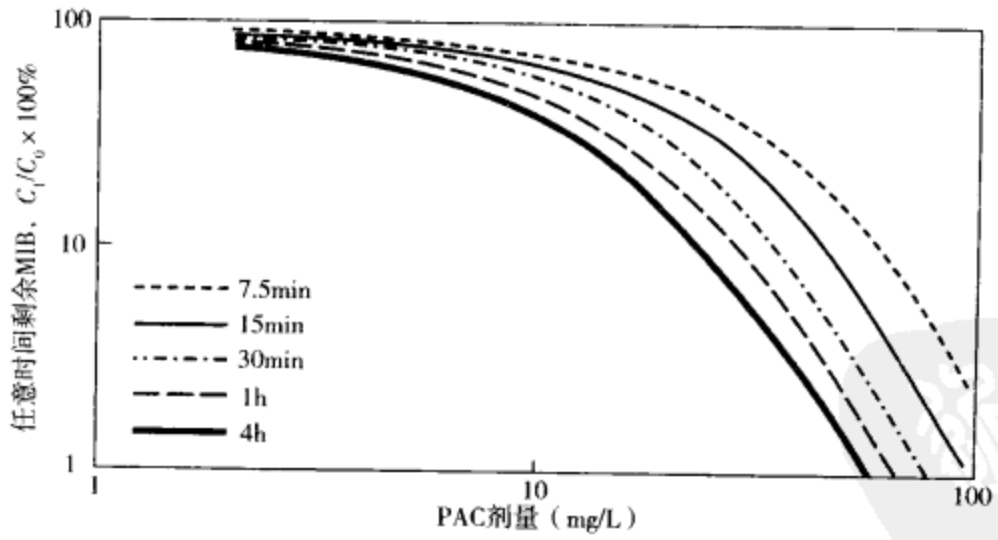


图 13.42　在动态测试平稳值的基础上预测
用 PACE 吸附 MIB 的批次动态测试数据

13.6.2　使用 PAC 的经验

文献中有许多关于用 PAC 成功地进行味和臭控制的报道，这里总结其中的几例。1976 年普查的 683 个水厂中有 25% 使用了 PAC（American Water Works Association，1977），1984 年的情况类似（Fisher，1986）。使用 PAC 的主要原因是控制味和臭问题，但 PAC 也可去除非致臭有机物。PAC 的剂量范围是从几个 mg/L 到 100mg/L，但一般少于 25 ~ 50mg/L（Degremont，1979；Graham et al.，1997）。TON 去除

Jun　Bing

率是最常用的检验效果的指标。PAC 效果的报告是很复杂的，这是因为臭味可能由一种以上的化合物引起，或者一种化合物可能将另一种化合物的臭味覆盖了，而当第一种化合物被吸附以后，第二种化合物的臭味便显示出来。而且，臭味可能经化学和生物反应处理以后在配水系统中形成（American Water Works Association，1987），使得 PAC 似乎无效。到目前为止还没有一个可靠的 PAC 去除臭味的目录，这很可能是因为如上所述的复杂原因所致。然而，随着化合物定性和定量分析能力的提高，编撰这样的目录会成为可能。

与理论计算结果相符，PAC 去除 THMs 和 VOCs 的性能不是太好（Singley et al.，1979；Symons et al.，1981）。表 13.1 中的单一溶质等温线数据表明这类物质（例如氯仿，苯，四氯化碳和三氯乙烷）的 Freundlich K 值较小。一般地，如果化合物的 K 值小于 30～50mg/g $(L/mg)^{1/n}$，要取得 90% 的去除率所需要的 PAC 剂量要在大约 50mg/L 以上。

Freundlich K 值大于 30～50mg/g $(L/mg)^{1/n}$的化合物的去除率远远好于那些小分子量的 VOCs（Aly and Faust，1965；Burttschell et al.，1959；El－Dib，Moursy，and Badawy，1978；Singley et al.，1977）。有机物可以吸附在炭颗粒上，但是，如果这些颗粒不能在澄清过程中被去除，则 PAC 可能没能去除这些吸附性较强的有机物。杀虫剂和除草剂的去除效果通常较好（Aly and Faust，1965；American Water Works Association，1979；El－Dib and Aly，1977；Robeck et al.，1965）。

可能是受较慢的吸附动力学和平衡容量的限制，传统水厂中 PAC 对 TOC 和 THMFP 的去除率不太高（Hoehn et al.，1987；Lange and Kawczynski，1978；Love et al.，1976）。典型的天然水体 TOC 等温线显示对 TOC 的吸附容量在 10～100mg/g 范围内。如果平衡容量是 50mg/g，1mg/L 的 PAC 剂量最多可以去除 0.05mg/L TOC，并且，传统水处理厂中的吸附时间常常不足以建立吸附平衡。

13.7　GAC 的热再生

13.7.1　再生原理

再生工艺由 4 个基本步骤组成（van Vliet，1985）：（1）干化：在高达 200℃下进行，高度挥发性的吸附质被除去；（2）在 200～500℃的温度下，使挥发性吸附质气化，将不稳定的吸附质分解形成挥发性碎片；（3）在大约 500～700℃的温度下，分解非挥发性吸附质和吸附质碎片，在活性炭表面形成含炭残余物或木炭；（4）在大约 700℃下，用水蒸气或二氧化碳作为氧化剂氧化热解后的残余物。

干化步骤去除了废 GAC 中 40%～50% 的水分（Schuliger and MacCrum，1973）。气化（第 1 步和第 2 步）或转化成木炭（第 3 步）的吸附质比例取决于吸附质的性质和吸附质－活性炭键的强度（Juntgen，1978）。因而，活性炭的种类也很重要。Suzuki 等人（1978）认为气化量与化合物的沸点（沸点越低，气化量越大）和芳香度（芳香度越高，气化量越小）有关。诸如木质素，酚化合物和腐殖质等分子产生的木炭最多。例如，Tipnis 和 Harriott（1986）研究了一系列酚化合物，发现 20%～50% 转化成木炭。van Vilet（1985）提醒说热解温度不应该超过 850℃，因为超过 850℃时会形成一种石墨化度更高的木炭，这种结构与基体活性炭类似。去除石墨化木炭所要求的更强的氧化条件也会造成活性炭的损伤和流失。

要使 GAC 尽量恢复到新炭的状态，对木炭的氧化气化是很关键的一步。这一步的目的是以一种不改变活性炭的结构和性质的方式去除木炭，并使活性炭的损失尽量少。发生的化学反应与生产活性炭时的反应类似。所用的氧化剂是水蒸汽和二氧化碳：

$$H_2O(g) + C(s) \longrightarrow CO(g) + H_2(g) \tag{13.25}$$

$$CO_2(g) + C(s) \longrightarrow 2CO(g) \tag{13.26}$$

而后 CO 可以与水蒸气反应：

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g) \tag{13.27}$$

Jun　Bing

式（13.25）和式（13.26）的反应是吸热反应，因而需要大量热量才能进行。通过控制热量的输入速度很容易对反应进行控制（Juhola，1977a）。相反地，下面的氧和碳之间的反应，

$$\frac{3}{2}O_2(g) + 2C(s) \longrightarrow CO_2(g) + CO(g) \tag{13.28}$$

是放热反应，因而是自发进行的，难以控制（Loven，1973；van Vliet，1985）。因而，氧更可能损伤基体活性炭的结构，改变孔隙体积分布，增加炭的损失，因而在正常再生条件下不应该使用氧作为氧化剂。Juhola（1977a）注意到二氧化碳促进 GAC 的外部氧化，与水蒸气相比，将使大孔体积增大，这表明二氧化碳是一种更强的氧化剂。

影响氧化步骤的因素也是影响再生产品质量的主要因素。这些因素是：氧化气体的种类，氧化时间和温度，活性炭的种类，活性炭上吸附质的种类和数量以及积累的无机物的种类和数量。

活性炭应相对均匀并且与水蒸气或二氧化碳的反应能力比木炭沉积物低（Juntgen，1976）。活性炭与木炭的反应能力的差别使得人们可以选择一种能去除木炭沉积物而使活性炭的氧化程度最小的再生条件。Juntgen（1976）发现与制造活性炭的原料有关，几种活性炭的反应能力差别较大。例如，以木材为原料的活性炭比同样条件下从硬煤制得的活性炭反应活性大得多。Juhola（1970）报道大孔体积较大的活性炭，例如褐煤活性炭，通常比孔径较小的活性炭的反应温度低。大孔使分子的吸附和解吸都变得容易进行，也使氧化气体更容易到达炭化吸附质的沉积物。

再生研究表明再生时间和再生温度相互补偿：温度越高，所需再生时间越短（Juhola，1970）。对某种用于去除二级出水中的有机物的活性炭，925℃是接近最优的温度（Juhola，1970）。温度较低时，对小孔的再生不如高温好；并且在 700℃下再生反应速度很慢。温度高于 925℃时，炭本身反应性很强，因而可以预见活性炭的损失率会很高（尽管并没有测定）。已经证明，最佳再生温度取决于活性炭的种类（Juntgen，1976）。van Vliet and Venter（1984）对废水回收厂的 GAC 再生进行了全面研究，发现最佳再生条件范围是 800℃下 10min 到 850℃下 5min。时间更长温度更高会使活性炭损失率提高，使孔隙结构不理想；而更低的温度更短的时间使 GAC 再生不完全。

Schuliger 和 MacCrum（1973）发现被吸附有机物的种类对再生时间有显著影响。所需的再生时间在 5～125min 范围内，常用范围是 20～60min。所需再生时间随着被吸附有机物数量的增加而增加。

使用活性炭进行地表水和地下水的净化时，尽管使用 GAC 的主要目的是去除痕量有机物，去除被吸附了的腐殖质很可能成为再生的控制步骤。这是因为腐殖质是大多数地表水中的优势有机物，并且很容易被吸附（McCreary and Snoeyink，1977），相比之下，被吸附了的痕量浓度的有机物的数量相对较小。因而，热解沉积物的数量很可能取决于腐殖质转化成木炭的方式。Suzuki 等人（1978）发现热解过程中某种腐殖酸的 26% 被转化成木炭。腐殖质的分子量变化很大，大分子可能吸附在活性炭的大孔中，而小分子可能吸附在小孔中。要使活性炭性能较好，需要将所有孔隙中的有机物去除。

水中某些无机物可能因与被吸附有机物的相互作用而沉淀或积累在活性炭表面。Juhola（1970）注意到经过几次再生后，一种用于处理市政二级出水的沥青炭的灰分含量增加了几个百分点，并且对小孔的再生变得困难。但在再生前用 HCl 将无机物去除后，小孔的再生很好。Smisek 和 Cerny（1970）指出金属（如：钠，钾，铁和铜）氧化物和碳酸盐对再生起催化作用。Umehara 等人（1983）发现对吸附了洗涤剂十二烷基苯硫酸钠的活性炭 的再生会产生 Na_2SO_4，该 Na_2SO_4 对木炭的氧化速率有显著的催化作用。因而，最佳温度和其他再生条件很可能随灰分在炭表面的积累而改变。Poggenburg 等人（1992）报道了德国 Rhine River 的水处理研究，指出某种特别的活性炭再生三次后灰分含量没有增加。Knappe 等人（1992）和 Cannon 等人（1993）发现很多水处理厂的炭上发生钙的积累。与其他人的发现一致，他们指出钙对再生气体与 GAC 的反应有催化作用，并使微孔的恢复变得困难。

13.7.2　再生炉

常用再生炉的种类有回转炉，多膛炉和流态化床炉（Sontheimer，Crittenden，and Summers，1988）。

其中多膛炉是最常用的。除尘器用于去除废气中的颗粒物，后燃烧器用于破坏再生步骤中被气化但没有被 CO_2 燃烧掉的有机物，通过用过量氧气燃烧燃料可将后燃烧器的温度保持在 750 ~ 1000°C。

13.7.2.1　再生性能

再生过程中的质量损失关系到活性炭的使用成本，因而很重要。DeMarco 等人（1983）报道 Cincinnati 的某试验系统中活性炭的总损失（运输过程的损失加上再生炉中的损失）是 16% ~ 19%，而 Koffskey 和 Lykins（1987）在 Jefferson Parish，L. A。观察到的损失率是 9%（炉内损失 7%，运输损失 2%）。设计不合理的运输系统中可能发生较高的活性炭损失率，因而正确设计运输系统很重要（Schuliger，Riley，and Wagner，1987）。Schuliger，Riley 和 Wagner 注意到活性炭损失与运输系统的设计、吸附质的种类、炭上吸附质负荷和再生炉的种类有关。

伴随着质量损失而来的是孔径分布的改变。直径小于 2μm 的小孔通常容易损失掉，而较大的孔隙则会生成（Hutchins，1973）。孔径分布对特定吸附质的吸附速率和容量都有显著影响（Juhola，1977b；Poggenburg et al.，1979）。应该可以通过修正再生条件而获得某种吸附质的最佳孔径分布，但是还需要进行更多研究才能确定某一特定应用下的理想孔径以及如何获得这种孔径分布（Sontheimer，Crittenden，and Summers，1988）。

已经观察到再生过程中颗粒直径变小，其缺点是使固定床吸附器中水头损失增加，而优点是分子吸收速率变快。颗粒直径变小通常与质量损失相关，因而应尽量避免颗粒直径的减小（Juhola，1970）。由于活性炭的部分结构在再生过程中被破坏，因而活性炭的硬度随再生而减小。随着活性炭硬度减小，其在再生炉和处理过程中的损失增加。

一般来说，以密度，糖蜜数或脱色指数，碘值，以及类似参数来描述活性炭质量。现在有一种改进的方法，用待处理水中的吸附质来测试活性炭的产品质量。Poggenburg 等人（1979）用该方法评价用于去除 Rhine River 水中有机物的活性炭。他们在方法中广泛使用了吸附等温线和吸附速率的测定以及对生产规模吸附器性能的模拟计算。然后，对于一个给定的设计，以穿透时间的改变和穿透时被吸附物质的数量变化来表示由再生引起的活性炭质量的变化。因为吸附速率与孔径分布，吸附质大小，以及其他一些因素有关，用要处理的水中的分子作为受试物质可以对具体应用中活性炭的质量给出更有意义的比较。

Kornegay（1979）分析了以再生炉大小为函数变量的再生成本。他指出随活性炭需用率减少到 5000 ~ 6000 lb/d，单位再生成本迅速增加。Kornegay 注意到如果炭需用率高于 500 ~ 1000 lb/d，现场热再生便不再经济划算，而 Hess（1981）则提出了一个更低的经济限度（约 2000 lb/d）。对中间值的炭使用率，将废炭运输到非现场热再生设施可能较好。这时再生成本就包括炭在现场和再生炉物主之间的运输费用，活性炭的补给费用，以及再生炉物主的所得利润。这种再生方法在欧洲很常用，那里运输距离相对较短，用于地表水处理的 GAC 较多，而现场再生炉较小。另外，必须保证只有饮用水处理厂的活性炭被送回到处理厂。将曾用于市政或工业废水处理的再生炭返回到饮用水处理厂是不可接受的。

13.7.3　再生副产物

活性炭再生必须不污染大气。因此，除尘器和后燃烧器分别用于使颗粒物和气体排放最小化。尾气控制对控制再生过程中产生的二恶英和呋喃是很重要的。Lykins，Clark 和 Cleverly（1988）研究了 Cincinnati 和 Jefferson Parish 的再生系统，发现尽管在进入再生炉的 GAC 上没有二恶英和呋喃，在对再生炉出气进行处理前，各气流中都含有这些物质。少量的二恶英和呋喃确实能穿透气体控制设备，但是 Lykins，Clark 和 Cleverly 发现其浓度已经很低，致癌风险可以忽略。

13.8　树脂对有机物的吸附

Jun　Bing

许多种合成树脂已被用于去除有机物，这些树脂的官能团和支撑这些官能团的母体可能都不相同。

（关于对无机物的去除，请参见第 9 章）。图 13.43（Kim，Snoeyink，and Saunders，1976）给出了一些常见母体和官能团。有几种树脂被称为吸附剂树脂，例如苯乙烯 - 二乙烯苯（SDVB）树脂和酚醛（PF）树脂，他们除了作为母体的部分官能团外，没有另外的官能团。而更典型的树脂是有官能团的，通过这些官能团与物质的离子交换或其他相互作用可以将物质从水中提取出来。例如，强碱离子交换树脂常有季铵基（图 13.43，A1），而弱碱树脂一般含有胺基团（图 13.43，A2）。强酸交换树脂的典型官能团是磺酸基（图 13.43，C1）和羧基（图 13.43，C2）。另外，母体聚合物的交联度可以不同，因而制造出不同孔径分布的树脂。

Kolle（1976）发现在德国的 Hannover，一种大孔强碱 SDVB 树脂对地下水的 TOC 去除效果很好。用 NaCl - NaOH 溶液（浓度分别为 100ng/L 和 20ng/L）可以对树脂进行再生，该溶液可以多次使用。再生废液的体积可以控制在 1 单位废液/25000 单位产水。Brattebo，Odegaard 和 Halle（1987）在对挪威某地表水的处理中使用了同样的树脂和再生剂，结论是 78% 的平均再生剂回用率不会对树脂造成不良影响。英国 Thames River 水处理中也使用了强碱 SDVB 树脂，其对 TOC 的去除率远远低于活性炭（Ganuntlett，1975）。试验中被吸附的烷基苯磺酸盐（ABS）的数量和痕量浓度的二氯酚的交换吸附容量也很低。

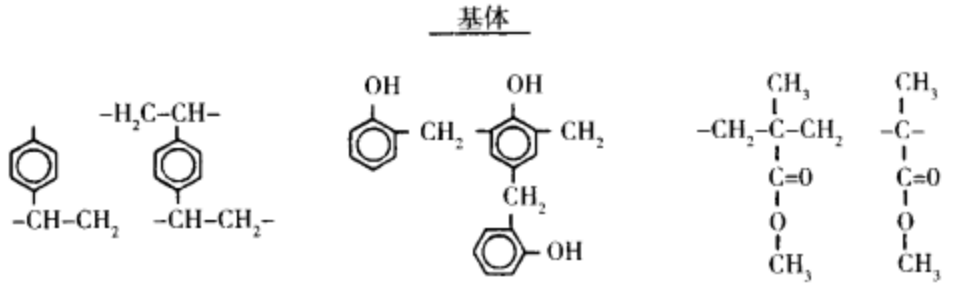


图 13.43　水净化通常所用的树脂方阵和功能组

（来源：Kim，Snoeyink，and Saunders，1976）

Fu 和 Symons（1988）用反渗透对 Lake Houston，Texas 的水进行了浓缩，并考察了阴离子交换对浓缩水中不同分子量有机物的去除。他们发现有机物的去除主要是通过有机阴离子和氯离子之间的交换实

Jun Bing PDG

现的。丙烯强碱交换树脂的容量较大，性能较好。

Koechling 等人（1997），Summers，Dicarlo 和 Palepu（1990），以及 Summers 等人（1993，1999）评价了单独使用的大孔强碱树脂和作为 GAC 去除 NOM 和 THM 前体物的预处理的大孔强碱树脂。他们发现单独使用时，GAC 比树脂的性能好；而树脂－GAC 结合工艺通常比单独使用 GAC（EBCT 相同）的性能好。这是由于树脂可以去除在 GAC 上吸附力较弱的化合物。

弱碱树脂在不同条件下的吸附性能与强碱树脂有显著的不同。一个主要的不同之处是吸附与 pH 有关。例如，弱碱 PF 树脂对酚的吸附发生在以自由碱形式存在的官能团上，该官能团在 pH 5 以上占优势；随着 pH 降至 5 以下，酸会被树脂吸附并与酚竞争，因而酚的吸附容量降低。当 pH 升高到 8～9 时，酚的吸附容量也降低，这是因为 PF 母体的 OH 基团离子化，酚本身也离解了。在中性 pH 附近酚的吸附容量最大。另一方面，ABS 带负电荷，可通过离子交换机制被酸式树脂提取（图 13.43，A2）。低 pH 下弱碱树脂有很好的 ABS 吸附容量，但自由碱形式的树脂对 ABS 的吸附较差。

与强碱树脂相比，弱碱树脂的一个优点是容易再生。弱碱树脂对阴离子有机物的亲和力较低，因而有机物更容易被氢氧化钠溶液或盐溶液去除。由于水中大多数有机物是带负电荷的或是中性的，在去除水中有机物的实践中几乎没有用过强酸（图 13.43，C1）和弱酸（图 13.43，C2）阳离子交换树脂。

没有官能团的 SDVB 树脂作为吸附剂已引起广泛关注。在一项有关受污染水的研究中，SDVB 树脂被用于浓缩源水和出厂水中的杀虫剂及相关化合物（Junk et al.，1976），它在去除工业废水中的氯化杀虫剂中也有特别的优势（Kennedy，1973）。可以用丙酮或异丙醇再生，再生液可以回收再用。该树脂还能吸附酚类，尽管其吸附容量略低于弱碱树脂（Kumagai and Kaufman，1968）。对 Thames River 水的研究中发现 SDVB 树脂对 TOC 去除不令人满意（Gauntlett，1975）。

英国的水研究中心对水处理厂中合成树脂和活性炭的应用做了对比研究，该水厂采用混凝过滤工艺处理 Thames River 水（Gauntlett1975）。由于没有官能团的 SDVB 树脂吸附容量较低，中心没有选用没有官能团的 SDVB 树脂，而选用了三种强碱树脂和一种弱碱树脂进行试验。结果表明，对于 TOC 的去除，活性炭比任何树脂都更有效；而强碱 SDVB 树脂和丙烯树脂比弱碱 PF 树脂略好。活性炭对痕量杀虫剂 BHC 的去除非常有效；弱碱树脂也能有效去除 BHC，但强碱树脂几乎无效。

Jayes 和 Abrams（1968）报道了在 Lawrence，MA 用 PF 弱碱树脂去除色度的结果。尽管当河水色度极高时有相当量的色度穿透树脂柱，总的说来，该树脂可以有效去除色度。采用 4 lb/ft^3 的氢氧化钠溶液再生。基于这个试验的结果，估计该树脂的寿命是 200 个吸附—再生周期。

弱碱 PF 树脂和强碱树脂都可以很好地吸附商品腐殖酸，吸附容量与 GAC 差不多（Boening，Beckmann，and Snoeyink，1980）。当 pH 从 8.3 降至 5.5 或从 8.3 升至 9.5 时，弱碱 PF 树脂的吸附容量下降。在低 pH 下，胺官能团吸附酸，因而对有机物的吸附位置减少。随着 pH 升至 8.3 以上，PF 树脂上的 OH 官能团离解，因而树脂带负电荷。由于腐殖酸所带负电荷随 pH 升高而增加，因而在带负电荷的树脂上的吸附容量较低。强碱树脂的吸附容量在 pH 5.5～9.5 之间变化不大。弱碱 PF 树脂几乎不能吸附土霉味化合物 MIB（Chudyk et al.，1979）。SDVB 吸附剂树脂吸附 MIB，但吸附容量比低活性沥青炭低。

关于树脂的一个一般性结论是作为吸附剂他们在饮用水处理中不太适用。他们比活性炭的选择性强，不符合吸附剂必须能去除多种化合物这一标准。在某些特定的需要去除特定类型污染物的情况下，树脂才比较适用。

Jun　Bing

第 14 章

消　毒

Charles N. Haas，Ph. D.
LD Betz Professor of Environmental Engineering
Drexel University
Philadelphia，Pennsylvania

消毒是专门用于去除致病微生物的工艺。而其他处理工艺，如过滤和混凝－絮凝－沉淀，都可以去除致病菌，但这并不是它们的主要目标。消毒可通过各种化学或物理方法实现。在认识到细菌可引发疾病之前，已经有了消毒的概念。例如，Averilll（1832）建议用氯消毒人体排泄物以预防传染病的发生。在水处理过程中投加化学药剂以进行消毒，是在对其效果提出诉讼（litigation）（Race，1918）之后才被普遍接受的。水消毒能预防疾病，特别是伤寒和霍乱，这一点很快变得显而易见。

在控制典型的水生疾病（waterborne desease）方面取得重大进步的同时，新的风险也不断出现。这些风险包括病毒（Malnick et al.，1978；Mosley，1966），特定的细菌（如弯曲杆菌属，Palmer et al.，1983；Yersinia，Brennhovd et al.，1992；Reasoner，1991；分枝杆菌，Geldreich，1971；Iivanainen et al.，1993；Reasoner，1991），原生动物（贾第鞭毛虫，Brown et al.，1992；Le Chevallier et al.，1991；Miller et al.，1978；Reasoner，1991；Renton et al.，1996；Rose et al.，1991；隐孢子虫，Bridgman et al.，1995；Centers for Disease Control and prevention，1995；Gallaher et al.，1989；Goldstein et al.，1996；Hayes et al.，1989；Le Chevallier et al.，1991；Leland et al.，1993；Mac Kenzie et al.，1994；Miller，1992；Reasoner，1991；Rechardson et al.，1991；Rose et al.，1991；Rush et al.，1990；Smith，1992）。与饮水相关的肝炎的蔓延也偶有发生（Nasser，1994；Rosenberg et al.，1980）。而且，新型的具有在水体中传输能力的病毒也不断地被发现。

美国水协（AWWA）消毒委员会的一份调查总结了 20 世纪 80 年代后期美国的消毒现状（Haas 等，1992）。大多数水厂依然以氯或次氯酸盐为主要的消毒剂（表 14.1），但是越来越多地开始使用氨（用于预氨化或后氨化）、二氧化氯或臭氧。现在人们越来越关注如何去除和灭活具有较强抗性的致病微生物（如贾第鞭毛虫和隐孢子虫），并同时减少消毒副产物的产生，因此，传统的氯化法之外的消毒方式开始受到欢迎。本章将讲述消毒工艺中氯的使用，以及主要的替代性消毒剂。

水不同消毒方法在各水厂的分布（根据 AWWA1989 年调查结果而来，样本数 $N=267$）　表 14.1

	无　氨	有　氨
单独用氯气	67.42%	19.85%
次氯酸	5.99%	0.75%

Jun　Bing

续表

	无　氨	有　氨
$Cl_2 + ClO_2$	3.37%	1.50%
臭氧	0.37%	
其他	0.75%	

来源：Haas et al.，1992.

14.1　消毒的历史

14.1.1　氯

氯气最早于 1774 年由 Scheel 制备出来，但直到 1808 年，氯才被承认为一种化学元素（Belohlav，McBee，1966）。氯的最早使用，包括 1825 年法国在废水处理中漂白水（将氯气溶于氢氧化钾溶液中得到）的使用（Baker，1926），以及 1831 年欧洲霍乱流行时用氯来预防疾病的蔓延（Belohlav，McBee，1966）。

最早将氯用于水的消毒，是在 1908 年，在 Bubbly Creek（Chicago）和 Jersey 市政供水公司（City Water Company）。不到两年，氯作为消毒剂被引入 New York（Croton），Montreal，Milwaukee，Cleveland，Nashville，Baltimore，和 Cincinnati，以及一些更小的水处理厂。通常，引入氯消毒工艺后，伤寒的发生大大地减少了（Hooker，1913）。到 1918 年为止，1000 多个城市、30 亿（gal/d）（$1.1 \times 10^7 m^3/d$）以上的水处理中以氯作为消毒剂使用（Race，1918）。

氯胺化处理，包括氯和氨的顺序加入和同时加入，最早是 1917 年，在 Ottawa、Canada、Denver 和 Colorado 使用。刚开始的时候，两种方式均是在投入全流量水之前先使氯和氨进行预反应。后来，发展了预氨化（在氯之前投加氨）处理法。两种方法都能能延长管网系统中残留消毒剂的稳定性和减少产生有氯酚气味和味道的物质，因而受到提倡。由于二战中氨的贮存问题，以及对自由氯作为消毒剂的优势的认识，使氯胺化处理工艺不再像先前那样受欢迎。但是，近来由于对氯化产生有机副产物的担心，人们又重新开始重视氯胺化处理工艺（Wolfe et al.，1984）。

14.1.2　二氧化氯

二氧化氯最早是在 1811 年由 Davy 制得，这是通过氯酸钾和盐酸的反应实现的（Miller et al.，1978）。但是，直到亚氯酸钠的制备实现工业化生产，使得二氧化氯的制备更加容易之后，它的使用才得以推广（Rapson，1966）。

二氧化氯一直在造纸工业中被广泛用作漂白剂（Rapson，1966）。虽然早期曾有关于二氧化氯作为氧化剂和消毒剂的应用的调查（Aston，Synan，1948），但它在给水和废水处理中的应用一直是有限的。直到 1971 年（Morris，1971），“…ClO_2 从未在水的消毒领域广泛使用”。

到 1977 年，美国有 84 个自来水厂使用了二氧化氯，虽然其中只有一个水厂将其作为初级消毒剂使用（Miller et al. 1978）。在欧洲，大约有 500 个自来水厂使用二氧化氯作氧化剂或消毒剂（Miller et al. 1978）。

14.1.3　臭氧

臭氧是 1783 年 Van Marum 发现的，在 1840 年由 Schonbein 命名。1857 年，Siemens 生产出第一台放电臭氧发生器，它的商业化应用最早是在 1893 年（Water Pollution Control Federation，1984）。

将臭氧用于饮水消毒，最早是在荷兰的 Oudshoorn。1906 年，法国的 Nice 水厂引入了臭氧处理工艺，这代表了臭氧氧化在连续处理工艺中的最早应用（Rice et al.，1981）。在美国，臭氧的最早应用是在 1906 年用于控制纽约的 Jerome 公园水库的臭和味。1987 年，美国有 5 个水厂使用臭氧氧化工艺，主

Jun　Bing

要是用来控制臭、味和去除三卤甲烷前体物（Glaze，1987）。1993 年 Milwaukee 爆发隐孢子虫病之后，将臭氧用作消毒剂一度成为热门。

14.1.4　紫外照射

紫外照射（UV）的灭菌作用，是在确定太阳光中的短波紫外光能使微生物衰败后认识到的（Downes，Blount，1877）。20 世纪 40 年代初，有人制定了紫外消毒的设计准则（Huff et al.，1965）。紫外照射处理客船饮水受到认可（Huff，et al.，1965）。但是，历史上，由于缺乏残余消毒能力，紫外消毒几乎从未在公共供水领域受到青睐。相反，在废水处理领域，美国有 600 多个处理厂要么正在使用，要么正在设计或建造紫外消毒设施（Scheible et al.，1992）。

14.1.5　其他消毒剂

很多其他消毒剂可有效灭活微生物。这些消毒剂包括：热，极限 pH 值，金属（银，铜），高锰酸盐，以及电子束照射。热消毒一般仅在紧急情况下（如水的煮沸）才使用，而且不经济。碱性 pH 值（在高度石灰软化过程中）可能具有微生物灭活作用，但把它作为惟一的消毒剂一般是不够的。高锰酸钾据报道能达到一定的消毒效果，但是至今还未能对它的效果进行定量。有人研究使用高能电子消毒废水和污泥（Farooq et al.，1993），但它在饮水消毒中的可行性还不确定。因此，本章将主要涉及氯的化合物，臭氧，二氧化氯和紫外线。

14.1.6　消毒工艺的规章制度

14.1.6.1　SWTR 和 GDR 规定

《安全饮水法案》（Safe Drinking Water Act）修正案规定，美国所有的地表水供应单位必须用过滤和/或消毒来保证用户的健康。对以地表水为水源和以受地表水直接影响的地下水为水源的公共供水系统的过滤、消毒处理的规定，都包括在《地表水处理规定》（Surface Water Treatment Rule）（SWTR，1989 年 6 月）中。

SWTR 规定，所有地表水处理设施要包含有过滤和消毒，且过滤和消毒应达到（1）对肠兰伯式鞭毛虫的 99.9%（3 - log）的去除（灭活）（2）对肠病毒的 99.99%（4 - log）的去除（灭活）。SWTR 认为，在传统的处理厂中，有效的过滤能达到对贾第鞭毛虫的 2.5 - log 的去除和对病毒的 2 - log 的去除。消毒是用于进一步的去除（灭活）。消毒的剂量由 CT 概念来衡量。CT 的定义是残留消毒剂浓度（C，mg/L）与接触时间（T，min）的乘积。接触时间指的是消毒剂投加点和残留消毒剂计量点之间的时间。SWTR 指导手册提供了几种消毒剂的 CT 表，指出了对应于计算 CT 值的实际消毒剂量或 CT 值。手册中的 CT 值包含了一个较大的安全系数。除了应用 CT 表计算实际消毒剂量需求，SWTR 还允许企业通过中试研究来证明它们的消毒工艺的效率，这对小规模水厂来说可能价格太昂贵。考虑到 20 世纪 80 年代中期以后新发展的知识，SWTR 正在进行修订。《强化的地表水处理规定》的正式颁布，将进一步影响消毒的水平。关于 SWTR 的更详细的讨论在第 1 章。

另外，《安全饮水法案》还要求 EPA 颁布地下水消毒规定。目前这个规定的具体条款还悬而未决，但它应该会要求社区供水系统的所有地下水达到一定的消毒水平，不论是通过投加化学药剂还是利用含水层通道的过滤。

14.1.6.2　消毒副产物规定

除了对消毒的规定，1974 年以后还出现了对消毒副产物的明确规定。最早只涉及三卤甲烷，后来又补充了卤乙酸，溴酸盐，以及其他可能的副产物。对消毒效率和减少消毒副产物的规定的结合，扩大了消毒方式的选择范围。

Jun　Bing

14.2　消毒剂和消毒原理

14.2.1　基础化学

14.2.1.1　氯和氯的化合物

氯用作消毒剂可以有不同的形式。包括：在投加点以压缩气体形式加压溶入水中；次氯酸钠溶液；固体次氯酸钙。这三种形式在化学上是相等的，因为溶解的气体分子和次氯酸盐化合物的电解产物之间存在一个快速平衡。

氯单质（Cl_2）是稠密的气体，在超过其蒸气压的压力作用下，会转换为液态，同时放热，比容减小约 450 倍。因此，在运输时通常将氯放入加压罐以减小运输体积。加热高压的液态氯，则氯以气态形式释放。

氯气或次氯酸盐中氯的相对量，以“有效氯”（available chlorine）表达。次氯酸盐（或其他的氧化消毒剂）的浓度，可通过计算该化合物中的电化学当量 Cl_2，用有效氯来表达。由式（14.1）可见，1mol 氯单质可与 2mol 电子反应，产生惰性的氯化物：

$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^- \tag{14.1}$$

由式（14.2）可见，1mol 次氯酸根（OCl^-）可与 2mol 电子反应，产生次氯酸盐：

$$OCl^- + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow Cl^- + H_2O \tag{14.2}$$

因此，1mol 的次氯酸盐在电化学上等价于 1mol 的氯单质，也就是含有 70.91g 有效氯（与 Cl_2 的分子量相同）。

每 1mol 的次氯酸钙（$Ca(OCl)_2$）和次氯酸钠（NaOCl）分别含有 2mol 和 1mol 的次氯酸根，因此，它们每 1mol 的有效氯分别为 141.8g 和 70.91g。$Ca(OCl)_2$ 和 NaOCl 的分子量分别为 143 和 74.5，因此，两种化合物中有效氯的重量百分比分别为 99.2% 和 95.8%。所以说，它们是消毒工艺中供氯的有效方式。

市售的次氯酸钙是干的固体。在这种形态下，它的浓度每天会损失 0.013%（Laubusch，1963）。次氯酸钙还可以是片状，用于低流速处理厂的自动投料设备。

次氯酸钠通常以重量含量 1% ~16% 的溶液形式存在。更高浓度的溶液是不实际的，因为随着浓度的增加其化学稳定性迅速下降。对于有效氯含量为 18% 到 3% 的次氯酸钠溶液，环境温度下其半衰期在 60d 和 1700d 之间变化（Baker，1969；Laubusch，1963）。

值得注意的是，次氯酸钠溶液浓度的损失同时会引起不受欢迎的副产物的形成。在热力学上，次氯酸根通过下面的总反应自分解为氯酸根是极容易的（Bolyard et al.，1992）：

$$3ClO^- \longrightarrow 2Cl^- + ClO_3^- \tag{14.3}$$

水厂（water utilities）的关于次氯酸钠的测量表明，氯酸盐的质量浓度为可用的自由氯质量浓度的 1.7% ~220%（Bolyard et al.，1992，1993）。在这些贮存溶液中，氯酸盐的浓度受到动态控制，可能与溶液的浓度、存放时间、温度、pH 值和金属催化剂的存在有关（Gordon et al.，1993，1995）。

将含氯化合物加入到含少量凯氏氮、有机物和其他耗氯物质的水中，溶液中各种化学物质间迅速建立平衡。“可用的自由氯”指的是氯分子（Cl_2）、次氯酸（$HOCl_2$）和次氯酸根（OCl^-）的有效氯浓度之和。

气态氯转化为溶解态分子氯的过程可用相平衡来表达，并可用亨利定律描述：

$$Cl_2(g) = Cl_2(aq) \quad H(mol/(L \cdot atm)) = [Cl_2(aq)]/P_{Cl_2} \tag{14.4}$$

式中，方括号中的量表示摩尔浓度，P_{Cl_2}是大气中的氯的气相分压，H 是亨利定律常数，可由下式计算（Downs，Adams，1973）：

$$H = 4.805 \times 10^{-6} \exp(2818.48/T)\ (mol/(L \cdot atm)) \tag{14.5}$$

溶解的氯与水反应，产生次氯酸，氯离子和质子，如式（14.6）所示。

Jun　Bing

$$Cl_2\ (aq) + H_2O = H^+ + HOCl + Cl^-$$

$$K_H = \frac{[H^+][HOCl][Cl^-]}{[Cl_2\ (aq)]} = 2.581\exp\left(-\frac{2581.93}{T}\right)\ (mol^2/L^2) \tag{14.6}$$

这个反应一般在100ms内完成（Aieta，Roberts，1985；Morris，1946）而且包括了溶解态分子氯与氢氧根离子间的基本反应。如式（14.6），氯的水解或者说歧化（因为氯的化合价由左边的0变为右边的+1和-1）的程度，随pH值的下降、盐度的上升而下降。因此，气态氯的溶解度随碱的加入而提高，在咸水中比在淡水中大。

次氯酸是弱酸，会按式14.7发生分解：

$$HOCl \rightleftharpoons OCl^- + H^+$$

$$K_a = [OCl^-][H^+] / [HOCl] \tag{14.7}$$

室温下，次氯酸的pK_a值约为7.6（Brigano et al.，1978）。Morris（1966）提出了K_a与温度间的函数关系：

$$\ln(K_a) = 23.184 - 0.0583T - 6908/T \tag{14.8}$$

式中　T指开尔文温度（$K = ℃ + 273$）。

图14.1描绘了pH值对自由氯的两种形式OCl^-和HOCl的分布的影响。

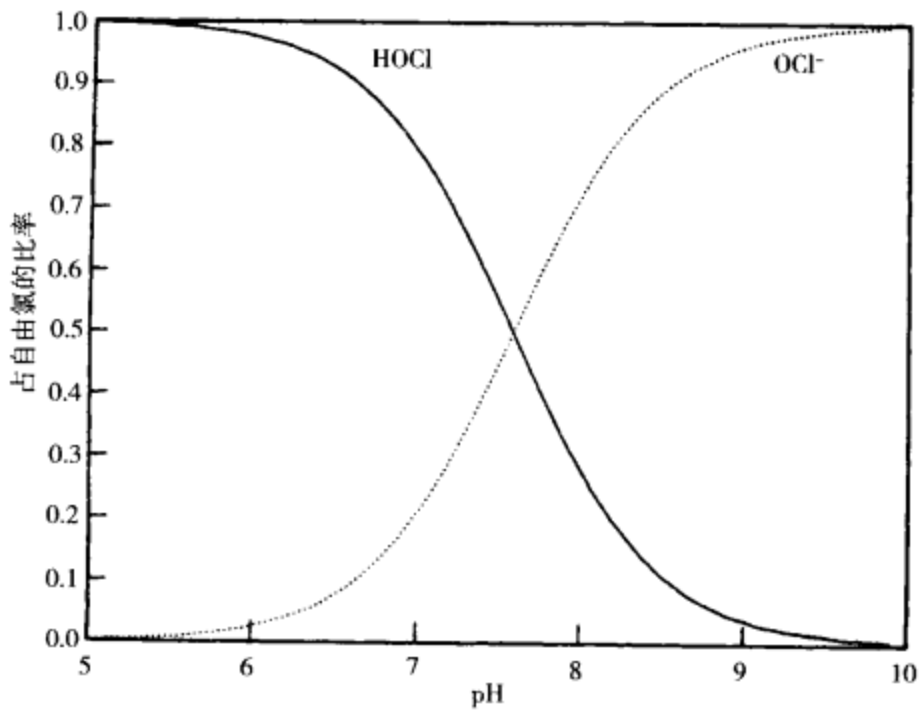


图14.1　pH对20℃时次氯酸和次氯酸盐离子相对数量的影响

式（14.4）到式（14.8）所描述的反应的一个实际结果是，溶液上的氯的蒸气压取决于溶液的pH值，随pH值的增大而降低（因为产生了更多的不挥发的次氯酸）。因此，向氯水中加入石灰、重碳酸钠等碱性物质，能减少意外的溢出或泄漏时氯的挥发，从而减少对暴露人员的危害。

气态氯和次氯酸盐的酸碱性，可分别使溶液的碱度减小和增大，或者使pH值降低和升高。每摩尔的自由氯（即，1molCl_2或NaOCl，或0.5mol$Ca(OCl)_2$）将使碱度值改变一个当量（次氯酸钠或次氯酸钙使碱度增加，氯气使碱度降低）。

例题14.1　由气态加氯器制得pH值为3和自由氯浓度为3500mg/L的溶液。求这个溶液在20℃下得平衡蒸气压（此温度下水解常数K_H为4.5×10^4）。

1. pH值足够低，次氯酸分解产生次氯酸根的反应可忽略不计。因此，不同形式的氯的平衡为：$[Cl_2] + [HOCl] = (3500 \times 10^{-3})/71$

2. 因数71表示1mol的溶解氯分子或次氯酸均含有71g有效氯。

Jun　Bing

3. 利用水解平衡常数可得到一个新的关系式：$4.5\times10^{4}=[H^{+}][Cl^{-}][HOCl]/[Cl_2]$

或者，由于 pH 值已给出，上式可变为：$4.5\times10^{7}=[Cl^{-}][HOCl]/[Cl_2]$

4. 因为氯气用于产生溶解性自由氯，歧化反应使每产生 1molHOCl 同时必然产生 1mol 的 Cl^{-}。如果初始（加氯器给水中）氯离子浓度可忽略不计，则可得到第 3 个等式：

$$[Cl^{-}]=[HOCl]$$

5. 由以上 3 个等式，可得到关于未知数 $[Cl_2]^{1/2}$ 的二次方程式：

$$[Cl_2]+6708\ [Cl_2]^{1/2}-0.05=0$$

6. 有物理意义的正数解有且仅有一个，即：

$$[Cl_2]^{1/2}=7.45\times10^{-6}\quad 或\quad [Cl_2]=5.55\times10^{-11}$$

7. 由式 14.5 可算出，亨利定律常数为 0.072mol/l-atm，因此氯气的分压为：

$$P_{Cl_2}=5.55\times10^{-11}/0.072=7.7\times10^{-10}\text{atm}=(0.77\text{ppb})$$

8. OSHA 的允许暴露极限（PEL）为 1ppm（ACGIH，1994）。因此，这个浓度不会对工人的健康造成明显的威胁。

14.2.1.2　二氧化氯

二氧化氯（ClO_2）是氯的中性化合物，其中氯呈 + Ⅳ 氧化态。大气压下，其沸点为 11℃。液态二氧化氯的密度比水大，气态二氧化氯的密度比空气大（Noack，Doeff，1979）。

化学上，二氧化氯是稳定的自由基，在高浓度下与还原剂剧烈反应。它具有爆炸性，在空气中的爆炸极限很低，但具体的极限值存在争议，有说 10%（Downs，Adams，1973；Masschelein，1979b），有说 39%（Noack，Doeff，1979）。因此，几乎所有二氧化氯的使用，都需在现场以稀释的浓度合成（不论是气态还是液态）。

二氧化氯气体在水中的溶解度可由亨利定律来描述。通过一系列已知的溶解度数据（Battino，1984），可得到如下的亨利定律常数（单位为 atm^{-1}）计算式：

$$\begin{aligned}\ln(H)&=\text{溶解的 }ClO_2(aq)\text{的摩尔分数}/P_{Cl_2}\\&=58.84621+(47.9133/T)-11.0593\ln(T)\end{aligned}\qquad(14.9)$$

碱性条件下，会发生如下歧化反应，产生亚氯酸根（ClO_2^{-}）和氯酸根（ClO_3^{-}）：

$$2ClO_2+2OH^{-}\longrightarrow H_2O+ClO_3^{-}+ClO_2^{-}\qquad(14.10)$$

不存在重碳酸盐的催化作用时，上面的反应（14.10）遵从一级和二级并行动力学（Gordon et al.，1972；Granstrom，Lee，1957）。pH 值大于 9 时，水合二氧化氯溶液的半衰期随浓度的增大而明显减小。即使 pH 值为中性，如果不存在重碳酸盐的催化作用，浓度为 0.01，0.001，0.0001mol/L 的二氧化氯在室温下的半衰期分别为 0.5、4、和 14h。因此，二氧化氯原液即使要贮存几个小时也是行不通的。

简单的产生氯酸盐和亚氯酸盐的歧化反应不足以解释不含外来还原剂的水中二氧化氯的衰减。由反应方程式（14.10）得出，氯酸盐和亚氯酸盐的摩尔比为 1∶1。但是，Medir 和 Giralt（1982）发现，产物中氯酸盐、亚氯酸盐、氯化物和氧的摩尔比为 5∶3∶1∶0.75，而且，投加氯化物可提高分解速率并使亚氯酸盐和氯酸盐的摩尔比为 1∶1。因此，在零消耗系统内二氧化氯的衰减过程中，氯酸盐对氯化物的氧化以及可能的中间自由氯的形成可能是非常重要的（Gorgon et al.，1972）。

溶液中二氧化氯的摩尔浓度通常表示为 $g(Cl_2)/L$。计算方法是用二氧化氯的摩尔浓度乘以每摩尔二氧化氯反应时迁移的电子摩尔数，再乘以 35.5g Cl_2/mol 电子。按惯例，这个还原反应所迁移的电子数为 5：

$$ClO_2+5e^{-}+4H^{+}\longrightarrow Cl^{-}+2H_2O\qquad(14.11)$$

但要注意，二氧化氯在水中的典型反应，是得到一个电子还原为亚氯酸盐：

$$ClO_2+e^{-}\longrightarrow ClO_2^{-}\qquad(14.11a)$$

因此，根据式（14.11），1mol 二氧化氯质量为 67.5g，等价于 177.5（=5×35.5）g Cl_2。也就是说，1g 二氧化氯相当于 2.63g 氯。在关于二氧化氯的研究中，检测时一定要注意表达消毒剂浓度的单位。

Jun　Bing

14.2.1.3　臭氧

臭氧是无色气体，由氧气在电场作用下产生。它的气相高度不稳定，在室温下洁净容器中的半衰期为20～100h（Manley，Niegowski，1967）。

臭氧在水中的溶解度取决于受温度和pH值影响的亨利定律常数。可暂用下式（Roy，1979）计算亨利定律常数：

$$H = 3.84 \times 10^7 \ [OH^-] \ \exp\ (-2428/T) \tag{14.12}$$

实际的臭氧发生系统所产生的最大臭氧气体浓度为50g/m^3，因此，臭氧在水中的最大实际溶解度是40mg/L（Stover et al.，1986）。臭氧溶于水后，可与溶解性化学物质、氢氧根离子以及水本身反应，还可起到消毒的作用。关于这些反应，第12章和本章稍后都有讨论。

14.3　消毒剂消耗反应

14.3.1　氯

14.3.1.1　与氨的反应

在水中有一定溶解物的情况下，每种消毒剂都会发生反应并转化为灭菌能力更差的化学形式。对于氯来说，这些反应主要是与氨和氨基氮化合物的反应。当铵离子存在时，自由氯与之逐步反应形成氯胺。这个过程可由下面的式（14.13）到式（14.15）描绘：

$$NH_4^+ + HOCl \longrightarrow NH_2Cl + H_2O + H^+ \tag{14.13}$$

$$NH_2Cl + HOCl \longrightarrow NHCl_2 + H_2O \tag{14.14}$$

$$NHCl_2 + HOCl \longrightarrow NCl_3 + H_2O \tag{14.15}$$

这些化合物，一氯胺（NH_2Cl），二氯胺（$NHCl_2$），和三氯胺（NCl_3），都对水中残留的总氯（或化合氯）有贡献。“总有效氯”指的是自由氯化合物与活性氯胺之和。“总氧化剂”指的是具有氧化作用的物质总和。在水处理的正常情况下，只要存在过量的氨，平衡时自由氯的量大大少于总残氯的1%。氯胺上的每个氯原子都能失去两个电子还原为氯离子；因此，每摩尔的一氯胺含有71g可用氯，每摩尔二氯胺含有2×71即142g可用氯；每摩尔三氯胺含有3×71即213g可用氯。一氯胺、二氯胺、三氯胺的分子量分别为51.6，86和110.5，因而它们每一克所含的可用氯分别为1.38，1.65，2.02。但是，不同形式的化合氯的消毒效率是不一样的，因此，可用氯浓度不能完全反映消毒的特点。例如，对于大肠杆菌（coliform），HOCl、OCl^-、NH_2Cl、$NHCl_2$的灭菌效能之比大约为1∶0.0125∶0.005∶0.0166；对于病毒和包囊，结合氯的灭活效率更是低得多（Chang，1971）。如式（14.13）所示，一氯胺的形成伴随着一个质子的失去，因为氯化使得氮对质子的亲和力降低了（Weil，Morris，1949a）。

Weber等人（1940）用图表示出了氯的种类对消毒效率的重要影响，见图14.2。总余氯（残氯）（即，30min后系统中氯的浓度）随氯的投加剂量的增加而上升，直到投加剂量为50mg/L时达到峰值，余氯开始下降，达到低谷，接着线性无极限上升。这个过程还伴随着微生物对可用余氯的敏感性的改变（这种敏感性是用对芽孢杆菌Bacillus metiens孢子的99%的灭活所需时间来表示的）。在图中标出的3个点上，总可用氯（总余氯）几乎相等，为22到24mg/L，但微生物敏感性却相差32倍。

这种现象可用自由氯和氨之间“折点”反应来解释（图14.3）。余氯曲线中氯的投加剂量低于峰值所在点时（1区），只能检测到化合氯。当剂量在峰值和低谷之间时（2区），化合氯会被氧化破坏，伴随着氮的损失（Taras，1950）。下式是折点可能发生的反应：

$$2NH_3 + 3HOCl \longrightarrow N_2 + 3H^+ + 3Cl^- + 3H_2O \tag{14.16}$$

这个反应也可用于从水或废水中去除氨氮（Pressley et al.，1972）。最后，氨氮全部被氧化，余氯几乎全由自由氯组成（3区）。曲线上余氯和剂量之比的最小值点（图中该点Cl_2∶NH_4^+－N重量比为

Jun　Bing

7.6/1）称为“折点”。该点指示出水中自由余氯达到稳定前需投加的氯的剂量。

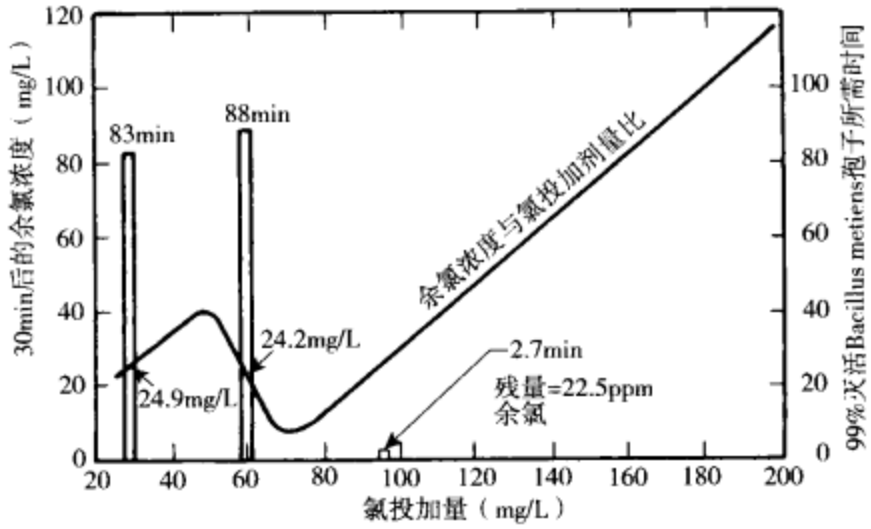


图 14.2　增加氯化物剂量对残余氯和杀菌效率的影响；pH7.0，20℃，NH = 10mg/L

（来源：Weber et al.，1940）

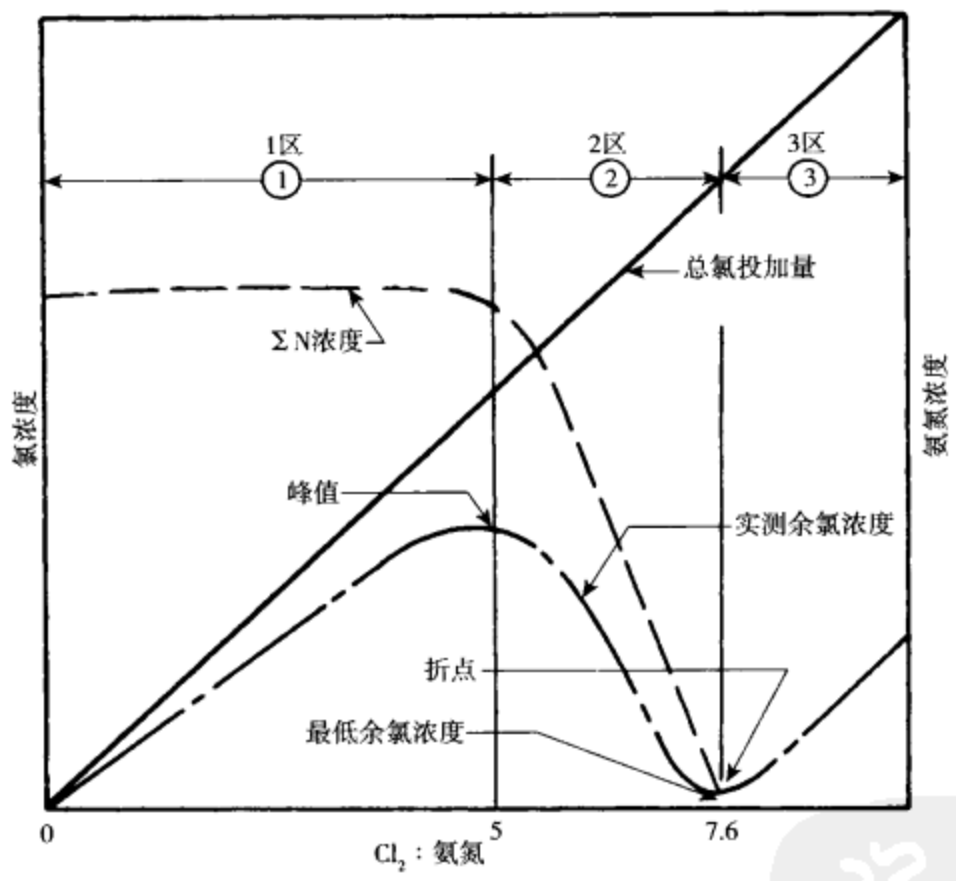


图 14.3　折点曲线简图

（来源：G. C. White，*Disinfection of Wastewater and Water for Reuse*，Van Nostrand Reinhold，New York. Copyright 1978）

Griffin 和 Chamberlin 在调查饮水的氯化情况（1941a，b）时发现：

1. 只有当 pH 值介于 6.5 和 8.5 之间时，才可观察到典型的峰值和低谷。
2. 理想情况下，折点处氯和氨氮的摩尔比为 2:1，相应的质量比（Cl_2: NH_4^+ – N）为 10:1。
3. 达到折点的实际剂量比为 15:1（重量比）。

折点反应也可能会影响水的 pH 值。如果将次氯酸钠作为活性氯源，折点反应的发生导致质子的明显释放（式（14.16）），因而 pH 值降低。如果以氯气作为活性氯源，根据式（14.6）和式（14.7），氯气的水解更会加强质子的释放（McKee，1960）。

Jun　Bing

根据式（14.16），折点处氯气将氨氮氧化为氮气的反应中，每氧化1mol的氮理论上需消耗1.5mol的氯（Cl_2）。实际观察到的折点处投加的氯和消耗的氨氮的化学计量摩尔比一般为2:1，说明折点处还产生得更多的是价态更高的含氮化合物，而不是氮气。试验证据（Saunier，Selleck，1979）表明，主要的附加氧化产物是通过式（14.17）形成的硝酸盐：

$$NH_4^+ + 4HOCl \longrightarrow NO_3^- + 4Cl^- + 6H^+ + H_2O \tag{14.17}$$

根据折点处产生的硝酸盐和氮气的相对量的不同，可用氯的需要量在1.5到4.0之间变化，这个数值是连续变化的，并且可以计算出来。

折点之后，无机氯胺通过与几种化合物的反应而被直接降解。例如，一氯胺可与溴离子反应，产生一溴胺（Trofe，1980）。如果在折点处加入了过量的氯因而产生三氯胺，则三氯胺可直接分解为氮气和次氯酸，也可与氨反应产生一氯胺和二氯胺（Saguinsin，Morris，1975）。在蒸馏水中，一氯胺的半衰期约为100h（Kinman，Layton，1976）。但是，即使在这种简单的情况下，我们对其分解产物也不是完全清楚。Valentine（1986）发现，纯一氯胺溶液的分解会产生一种未知产物，其紫外吸收波长为243nm，能被氧化和还原。

pH值小于9.0时，反应式（14.13）和式（14.14）达到平衡后，二氯胺和一氯胺形式的结合氯之比可由下式计算：

$$A = \frac{BZ}{1 - \sqrt{1 - BZ\ (2 - Z)}} - 1 \tag{14.18}$$

其中，A是二氯胺和一氯胺形式的有效氯之比，Z是投加的氯（Cl_2）与水中氨氮的摩尔比，B由下式定义：

$$B = 1 - 4K_{eq}\ [H^+] \tag{14.19}$$

式（14.19）中的平衡常数指的是二氯胺和一氯胺直接相互转换的平衡常数，如下式：

$$H^+ + 2NH_2Cl \longrightarrow NH_4^+ + NHCl_2$$

$$K_{eq} = [NH_4^+]\ [NHCl_2] / [H^+]\ [NH_2Cl]^2 \tag{14.20}$$

25℃下，K_{eq}的值为6.7×10^5L/mol（Gray et al.，1978）。由这一系列关系式，可根据pH值和投加的Cl:N之比计算出平衡时二氯胺和一氯胺之比（假设除了关于无机氯胺的反应外不发生其他消耗反应）。随pH值的下降或Cl:N比的上升，二氯胺的相对量增加（见图14.4）。随投加的Cl:N摩尔比的上升，二氯胺的相对量也增加。Cl:N摩尔比大于1时，二氯胺和一氯胺之比也快速增大。25℃下，离子强度为0.5M时，由二氯胺转化为一氯胺的平衡常数可算出，当二氯胺和一氯胺的摩尔剂量比小于2.0时，三氯胺的存在可忽略不计（grey et al.，1978），这与考虑单一形式的结合氯的折点研究（White，1972）结果是一致的。

通过这些结论，以及以前的对于投加剂量摩尔比小于或等于2:1（Cl_2与N重量比小于等于10:1）的折点研究，可知折点反应中三氯胺并不重要。相反，二氯胺的产生使氨氮被氧化和化合氮被还原的折点反应得以进行。

自Weil和Morris（1949，b）最初的尝试之后，很多人研究了氯胺形成的动力学。一氯胺的形成过程，对次氯酸和没有离子化的氨都属于一级反应。但是，仅仅通过动力学的讨论，不能判断这个反应或包含次氯酸根和铵根离子的反应是否就是真正的反应机理。如果选择中性物质作为反应物，则一氯胺的形成速率（r）可表示如下（Morris，Isaac，1983）：

$$a(\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{S})) = 6.6 \times 10^8 \exp(-1510/T)[HOCl][NH_3] \tag{14.21}$$

次氯酸分解为次氯酸根的pK_a值约为7.4，氨结合质子的pK_a值约为9.3，当氯：氮剂量比一定时，一氯胺的形成速率在$HOCl \times NH_3$最大时的pH值达到最大，即在两个pK值的中点8.4处达到最大。在这个最优pH值以及实际中常见温度下，一氯胺的形成在几秒到1min内达到平衡，升高或降低pH值，形成速率都会下降。

Jun　Bing

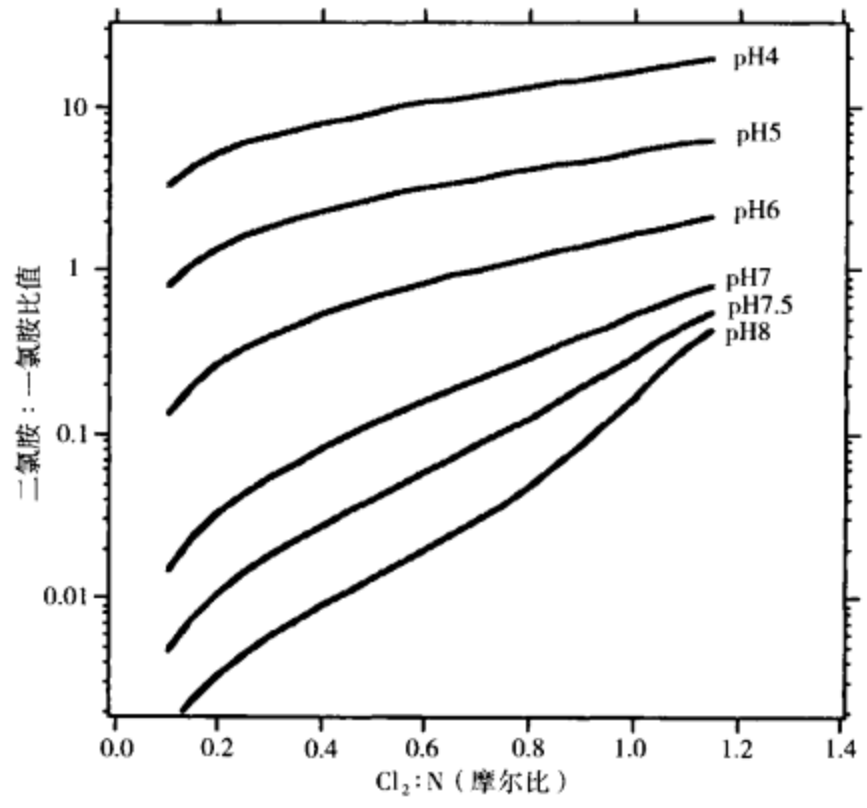


图 14.4　pH 值和 Cl_2: NH_4^+ 摩尔比对二氯胺/一氯胺的影响（25°C）

氯—氨系统中很多其他的反应受到动力学的限制。表 14.2 汇编了已知的关于氯、氨和中间产物的反应动力学。

由 NH_2Cl 和 HOCl 生成 $NHCl_2$ 的反应可被水中存在的多种酸性物质催化（Valentine，Jafvert，1988）。表 14.2 中其他的反应也可能被以同样的方式催化，但目前还没有足够的数据证明这一点。

将自由氯投入含氨的水中，则开始形成的一氯胺的速率明显大于接下来的二氯胺的形成速率。因此，相对于平衡时的水平，如果氯:氮剂量比较大，刚开始一氯胺会大量聚集，到一定浓度才会发生二氯胺的生成反应（Palin，1983）。

氯反应动力学摘要　　**表 14.2**

反　应	正向进行速率表达式	逆向进行速率表达式
$NH_3 + HOCl \rightleftharpoons NH_2Cl + H_2O$	$6.6 \times 10^8 \exp\left(-\frac{1510}{T}\right)$	$1.38 \times 10^8 \exp\left(-\frac{8800}{T}\right)$
$NH_2Cl + HOCl \rightleftharpoons NHCl_2 + H_2O$	$3 \times 10^5 \exp\left(-\frac{2010}{T}\right)$	7.6×10^{-7} L/mol - s *
$NHCl_2 + HOCl \rightleftharpoons NCl_3 + H_2O$	$2 \times 10^5 \exp\left(-\frac{3420}{T}\right)$	$5.1 \times 10^3 \exp\left(-\frac{5530}{T}\right)$
$2NH_2Cl \rightleftharpoons NHCl_2 + NH_3$	$80\exp\left(-\frac{2160}{T}\right)$	2.40L/mol - s *

速率单位：L/mol - s；

浓度单位：mol/L；$\rightleftharpoons$

反应均为简单反应（elementary），水的活度为 1；

* 速率常数为 25℃下的值。

来源：Morris，Isaac，1983。

分批系统中氯 - 氨物种的动力学演变可用一系列成对的常微分方程来描述。由于这些方程是高度非

线性的，很多研究者尝试用数值积分法来求解。他们发现在折点之后，模型的预测值与试验测量值之间有合理的一致性（Haag and Lietzke，1980；Isaac et al.，1985；Saunier and Selleck，1979；Valentine and Jafvert，1988）。

折点过程包含一复杂系列的简单反应，式（14.16）和式（14.17）是这些反应的净结果。Saunier and Selleck（1979）提出，羟胺（NH_2OH）和 NOH 可能是这个反应的中间产物。但是，至今无法评价他们所提出的动力学过程的正确性，因而无法将其应用于设计。

例题 14.2　将给水进行后氨化处理。如果水的 pH 值为 7.0，残留自由氯浓度为 1.0mg/L，温度为 25℃、需要加多少氨才能使二氯胺与一氯胺之比为 0.1（假设加氨过程残氯无损耗）？

1. 由式（14.17）和式（14.18）可得：

$$B = 1 - 4K_{eq}\ (10^{-7}) = 1 - 4\ (6.7 \times 10^{5})\ (10^{-7}) = 0.732$$

2. 由式（14.16），注意到问题中要求 $A = 0.1$，可得：

$$0.1 = -1 + \frac{0.732Z}{1 - \sqrt{1 - 0.732\ (2 - Z)\ Z}}$$

变形整理得一元二次方程：

$$0.289Z^2 + 0.134Z = 0$$

3. 惟一的非零解为 $Z = 0.463$，即氯与氨氮的摩尔比。氯的分子量为 70，故 1mg 的自由氯的摩尔数为 1.43×10^{-5}，因此需加入氨的摩尔浓度为 3.09×10^{-5}，或者氨氮的浓度（氨的摩尔浓度乘以氮的原子量 14）为 0.43mg/L。

14.3.1.2　与有机物的反应

Morris（1967）发现，有机胺可与自由氯反应形成有机一氯胺。反应的速率定律与无机一氯胺的形成过程相似，不过速率常数一般更小，且与胺反应物的相对碱度有关。一氯胺与有机胺的直接反应也可生成有机氯胺，而且这显然是形成较高浓度有机氯胺的主要机制，例如在氯的投点（Isaac and Morris，1980）。氨基酸或某些蛋白质的纯溶液所产生的折点曲线与氨水溶液所产生的形状相似（Baker，1947；Wright，1936）。

自由氯与有机物反应会产生氯代有机副产物。Murphy（1975）注意到，苯酚，氨，醛，酮和吡咯类物质非常容易被氯化。Granstrom and Lee（1957）发现，酚可与自由氯反应，形成不同取代程度的氯酚，这个过程动力学同时取决于酚离子和次氯酸。但是，如果氨过量，则氯酚的形成明显中止。

最近，Delaat（1982）确定，多羟基酚形成氯仿的活性比简单的酮类物质大得多，且形成速率对酚和自由氯的浓度均符合一级动力学。更重要的是，观察发现，多羟基酚与次氯酸的反应活性比氨强。因此，如果进行折点前氯化，可能在残余自由氯或化合氯出现以前就有氯仿迅速产生。第 13 章专门讨论了三卤甲烷和其他与溶解性天然腐殖质的反应可能产生的消毒副产物的形成。

含氯物质与产生臭、味的化合物间的反应活性，取决于氯的主要存在形式。Krasner（1986）在现场试验中发现，自由氯而非化合氯可去除含硫有机化合物引起的臭和味。

14.3.1.3　与其他无机化合物的反应

表 14.3 归纳了自由余氯与水中可能存在的其他无机化合物间的反应速率（Wojtowicz，1979）。这些反应一般对氧化剂（次氯酸或次氯酸根）和还原剂均符合一级动力学。

部分硝化的水中的亚硝酸盐通过一个依赖于 pH 值的复杂机制与自由氯反应（Cachaza，1976）。一般认为残留化合氯不与亚硝酸盐反应，但 Valentine（1985）发现，亚硝酸盐存在条件下，一氯胺的减少速率比通过自由氯平衡反应计算出来的大得多，这说明 NH_2Cl 和 $NH^{2-}N$ 间存在直接的反应。

14.3.1.4　总的耗氯动力学

耗氯量定义为氯的投加量和加氯一定时间后测出的余氯量之差。关于复杂水溶液中氯的消耗速率的

Jun　Bing

研究已做得相当多，其中 Taras（1950）的工作最为系统，他将不同有机化合物的纯溶液进行氯化，归纳出耗氯量的计算式：

各种还原剂还原 HOCl 或 OCl^- 的动力学，Wojtowicz（1979）　　**表 14.3**

氧化剂	还原剂	氧化产物	logk，L/（m·s），25℃
OCl^-	IO^-	IO_4^-	-5.04
OCl^-	OCl^-	ClO_2^-	-7.63
OCl^-	ClO_2^-	ClO_3^-	-5.48
OCl^-	SO_3	SO_4^{2-}	3.93
HOCl	NO_2^-	NO_3^-	0.82
HOCl	$HCOO^-$	H_2CO	-1.38
HOCl	Br^-	BrO^-	3.47
HOCl	OCN^-	HCO_3^-，N_2	-0.55
HOCl	$HC_2O_4^-$	CO_2	1.20
HOCl	I^-	IO^-	8.52

来源：Feng，1966。

$$D = kt^n \tag{14.22}$$

式中　t——时间，以 h 计；

D——耗氯量；

k 和 n——经验常数。

后来，Feben and Taras（1950，1951）发现，与废水混合的水中氯的消耗也可利用该计算式，只需把 n 值与 1h 耗氯量相关联即可。

Haas and Karra（1984）建立了式（14.23）来描绘氯的消耗动力学：

$$D = C_0 \{1 - [x\exp(-k_1 t) + (1-x)\exp(-k_2 t)]\} \tag{14.23}$$

式中　x——经验参数，通常为 0.4～0.6；

k_1 和 k_2——速率常数，一般分别为 1.0min^{-1} 和 0.003min^{-1}；C_0 是氯的投加量，单位是 mg/L。

Dugen 等（1995）建立了氨不存在条件下自由氯消耗的 Monod（Langmuir Hinshelwood）模型。该模型将氯的衰减看作是与水中总有机碳（TOC）反应的结果，其表达式如下：

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k(\text{TOC})C}{k(\text{TOC}) + C} \tag{14.24}$$

其中 TOC（假设为常数）以 mg C/L 计，C 是自由氯浓度，以 mg Cl_2/L。将式（14.24）积分，可得到如下关于 t 时刻氯浓度（C_t）的隐式方程：

$$C_t = K(\text{TOC})\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) - K(\text{TOC})t + C_0 \tag{14.25}$$

另外，k 和 K 值与氯的初始剂量（C_0）和 TOC 浓度有关。经过对不同的水进行测试后得出下面的关于 k 和 K 值的计算式（注意到 pH 和温度分别固定在 8℃和 20℃，且水的离子强度相对较低，所以这些计算式对其他条件是否适用还不一定）：

$$K = -0.85\left(\frac{C_0}{\text{TOC}}\right)$$

$$k = 0.30 - 0.0060\left(\frac{C_0}{\text{TOC}}\right) \tag{14.26}$$

Jun　Bing

14.3.1.5　脱氯（dechlorination）

如果处理后的水中氯的浓度必须在进入管网前降低，则需要向水中加入药剂，使其与余氯反应或加速含氯化合物的分解。能起到这种作用的物质有硫代硫酸盐，过氧化氢，氨，亚硫酸盐/亚硫酸氢盐/二氧化硫，以及活性炭。但是水处理中仅最后两种被广泛应用于此种目的（Snoeyink and Suidan，1975）。

14.3.2　二氧化氯

二氧化氯与水中还原剂的反应不如氯重要。消毒过程中二氧化氯消耗的主要原因是，二氧化氯直接与水反应，转化为亚氯酸根和氯离子，如式（14.10）和式（14.11）所描述。当浓度水平为 mg/L 时，氨氮，蛋白胨，尿素和葡萄糖在 1h 内与二氧化氯不发生明显反应（Ingolls and Ridenour，1948；Sikorowska，1961）。但是，二氧化氯会与多种无机物和生物物质发生反应（Werderhoff and Singer，1987）。

Masschelein（1979a）总结了水处理中主要的有机物 - ClO_2 反应：

1. 将叔胺氧化为仲胺和醛。
2. 将酮、醛和醇氧化为酸。
3. 酚的氧化。
4. 含硫羟基的氨基酸的氧化。

Wajon et al.（1982）发现，计量学上每消耗 1mol 苯酚（或对苯二酚）将反应掉 2mol 二氧化氯，形成的产物有氯酚，脂肪酸，苯醌和（反应物为苯酚时）对苯二酚。反应机制涉及活性中间产物次氯酸的形成，且该过程是由碱催化的，对每种反应物均为一级反应。

一般而言，二氧化氯本身与溶解性天然腐殖质反应产生的有机副产物较少，尽管会形成一些不可逆有机卤代物（Rav-Acha，1984）。然而，在生产二氧化氯的过程中，氯会作为杂质出现。因此，二氧化氯消毒的反应体系中包含前面讨论过的氯的反应。无机副产物包括：氯离子，氯酸盐，亚氯酸盐。各产物间的比例取决于具体的条件（Noack and Doeff，1981；Werderhoff and Singer，1987）。

14.3.3　臭氧

臭氧加入水中后与水中氢氧根反应形成羟自由基和有机基团，它们又进而促进臭氧的分解。这些基团也与多种有机物的非选择性（相对于直接与臭氧的反应而言）氧化有关。碳酸根离子和其他可能的离子，可充当这些基团的清除剂，并减缓这些过程（Hoigne and Bader，1975，1976）。

Gurol and Singer（1982）发现，碱性条件有利于臭氧的分解，且分解过程对臭氧浓度遵循二级反应动力学。不同缓冲系统间出现系统差别，硼酸盐系统中的分解速率高于磷酸盐系统，对于磷酸盐系统，离子强度大的分解速率更大（比较了离子强度分别为 1 和 0.1M 的溶液）。这可能是由于磷酸根具有清除基团的作用（还因为高 pH 值有利于基团的分解）。

由于这些分解过程的存在，即使不存在其他反应物，臭氧在水中的半衰期也极短，数量级为几秒到几分钟。在一定条件下，水化学过程对臭氧消耗的速率和程度有较大的影响。第 12 章深入讨论了水溶液中臭氧的反应。

在水环境中，尤其是饮水消毒过程中，溴化物会与臭氧发生反应。反应产物可能有次溴酸，次溴酸根和溴酸根。高浓度的溴化物能降低臭氧的分解速率。碱性条件下，这个过程可受痕量金属催化剂和有机官能团穴以及被氧化的溴化物的影响。

臭氧可与氰化物快速反应。其实质是与氰根离子的反应（产物未知）。反应可被铁的络合物中止，可被铜的络合物催化（Gurol et al.，1985）。

通过包含有直接反应和以羟自由基为中介物的反应的复杂过程，臭氧和溴反应最终能产生溴酸根（BrO_3^-）（von Gunten and Hoigne，1994）。图 14.5 概括了反应的全过程。考虑到消毒后水中的溴酸盐的潜在致癌性问题，臭氧氧化产生溴酸盐的过程十分重要。

Jun　Bing

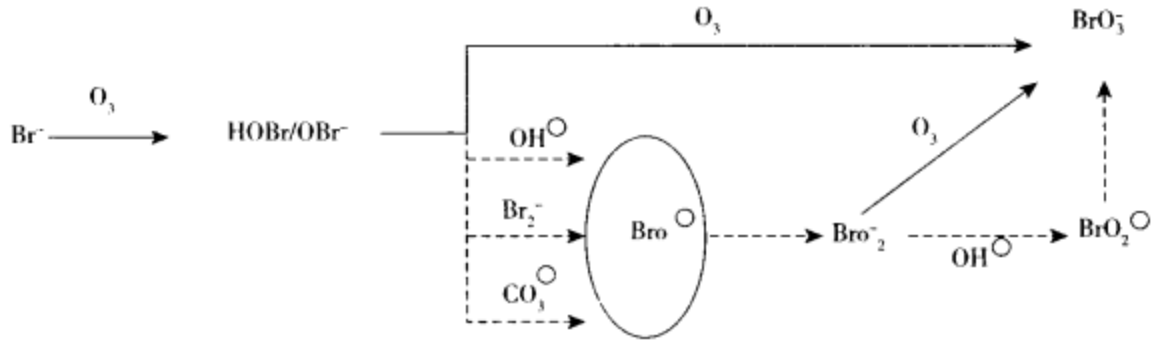


图 14.5　溴酸盐形成途径简图　实线：直接臭氧反应，虚线：基团反应

（来源：von Gunten，U and J. Hoigne，1994）

14.3.4　紫外剂量需求

对于紫外消毒，剂量指单位体积流体上照射的具有杀菌能力的光的功率，如，W/m^3，也可表示为表面强度（如，W/m^2）对整个消毒反应器体积的积分（Severin et al. 1983a，1984b）。

对于紫外线消毒系统，当量需求取决于溶解的和悬浮的物质，如蛋白质，腐殖质，铁化合物，它们能吸收辐射从而保护微生物。Huff et al.（1965）发现，反应器内的强度监测可用于校正这些影响。

物理系统如紫外消毒系统所独有的一个问题是，需要确保水流在横向完全混合，这样所有微生物与紫外光源间的距离才是同等的。Cortelyou（1954）分析了批次式 UV 反应器中的这种效果，Haas and Sakellaropoulous（1979）则拓展到了过流式反应器。由于这种现象的存在，UV 消毒反应器中最好呈湍流状态。

14.4　微生物学质量（指标）的评价

水源的微生物学质量，或者处理系统对微生物的去除效率，可通过直接监测致病菌或使用一个指示系统来评估。由于致病菌是高度分化的，一般对每种致病菌都需要专门的分析技术（且一般灵敏度较低，价格昂贵）。因此，使用指示性微生物是更为流行的方法。

指示性微生物可用于评价水源的微生物学质量或对微生物的处理效率。一般用同一种指示性微生物来评价这两个性质。这就对所选择的指示性微生物有严格的限制了。Bonde（1966）提出，理想的指示性微生物应该：

1. 和问题致病菌同时存在。
2. 仅在问题致病菌形成危险前存在，也就是说，不会在水环境中无限扩增。
3. 比致病菌的数量更大。
4. 比致病菌对消毒剂的抵抗性更强，更容易在水环境中生存。
5. 容易在简单基质上生长。
6. 产生简单特性反应，易于辨认。
7. 在样品中随机分布，或者说经均化步骤后具有一致的分布。
8. 接种到人工培养基后，其生长对其他生物具有普遍的独立性，也就是说，其他细菌的存在不会严重抑制它的生长。

使用大肠菌作为指示性微生物源于 phelps（1909）的首创性工作。其基本原理是，大肠菌和肠道致病菌都来源于一个常见的污染源——人类粪便污染。后来，Butterfield et al.（1943，1946），Kabler（1951），以及 Wattie and Butterfield（1944）证实，大肠菌对自由氯和化合氯的抵抗性不低于肠道致病菌。大肠菌群是不同微生物的聚集体，包括哺乳动物胃肠道内的土著细菌和土壤中独有的细菌。常规的

Jun　Bing

发酵管法和滤膜法在菌群的计数方面有细微的差别。大肠菌的经典定义是“革兰氏阴性，不产生孢子的细菌，能在35℃～37℃使乳糖发酵，产酸产气”（APHA，AWWA，and WPCF，1989）。多管发酵法忽略了不产气的和对乳糖呈阴性的大肠菌，滤膜法则忽略了能发酵非乳糖物质的菌株（Clark and Pagel，1977）。

另外，干扰因素能选择性地使多管发酵法或滤膜法检出的大肠菌群数偏低。例如，Allen（1977）发现，由标准平板计数（SPC）检出的生物体浓度过高（> 500～1000 个/mL），用滤膜法测出的大肠菌就会比多管发酵法测出的少。

粪大肠菌群是大肠菌的一类，能在较高温度（44.5℃）下生长。这项测试最早是为了提供一个更具有选择性的除主要来源于土壤的嗜温大肠菌之外的指示菌群。但是，总大肠菌仍然是美国饮用水的基本微生物学指标，因为如果不存在大肠菌，则一定不存在粪大肠菌。

不论是总大肠菌还是粪大肠菌，都能较好地指示供水中的粪便污染，但是，关于大肠菌（与致病菌相比）对氯的相对抵抗性，早在1922年（Anonymous，1922）即有人提出质疑。后来的研究发现，大肠菌对一种形式或多种形式的氯消毒的敏感性，高于各种人体肠道病毒（Grabow et al.，1983；Kelly and Sanderson，1958）和原生动物 *Naegleria*（Rubin et al.，1983），贾第虫（Jarroll，1981；Korich et al.，1990；Leahy，1985；Rice et al.，1982）和隐孢子虫（Kovich et al.，1990）。而且，病毒（Scarpino et al.，1977）和原生动物包囊（Leahy，1985）比大肠菌对 ClO_2 灭活的抵抗性更强。Rice and Hoff（1981）发现，能对大肠菌达到99.99%灭活的紫外剂量，不能灭活肠兰伯式鞭毛虫的包囊。在使用传统处理法，且存在自由氯时浊度和大肠菌群数均达标的全处理水厂中，曾分离得到过人体肠道病毒。

由于以上大肠菌的种种问题，很多人研究了比大肠菌对消毒剂的抵抗性更强的替代性指示系统。其中最为成功的是Engelbrecht等（1977，1979）所研究的抗酸细菌和Haas等（1983a，b；1985a，b）所研究的酵母。还有人对内毒素（Haas and Morrison，1981）、梭状芽孢杆菌（Cabelli，1977；Payment and Franco，1993）和噬菌体（Abad et al.，1994；Grabow，1968；Grabow et al.，1983；Payment and Franco，1993）进行了研究。另外，异养菌也可作为处理效率的保守的指示物。尽管有这一系列的研究，但是在美国，除总大肠菌群外，还没有其他微生物作为指示物得到广泛的应用。

14.5　问题致病菌

废水中可能存在各种通过粪便－人口方式传播的致病微生物。过去曾出现过志贺氏菌病、沙门氏菌病和各种滤过性病毒性疾病的爆发。很多情况都与供水受到污水的污染有关（Blostein，1991；Drenchen and Bert，1994；Haas，1986；Herwaldt et al.，1991，1992；Levine et al.，1990；Reeve et al.，1989；Rosenberg et al.，1976，1980）。所有有关的细菌中，沙门氏菌、志贺氏菌和弧菌（*Vibiro cholerae*）是有典型代表意义的问题致病菌（Mosley，1966）。近来，废水中又发现了其他引起担心的微生物—病毒和原生动物。

已经从废水中分离出来的病毒，包括肠道病毒（ECHO *virus*，柯萨基病毒 *Coxsackievirus*），轮状病毒，呼肠弧病毒，腺病毒和细小病毒（*parvovirus*）。被怀疑是水生传播的病毒正以每年一种的速度得到证实（Gerba，personal communication）。这些新确认的病毒中，诺瓦克病毒（肠型流感的致病因子）和萼状病毒是比较重要的。

15年以来，饮水中致病性原生动物的风险日益引起人们的担忧，尤其是贾第鞭毛虫和隐孢子虫（Gallaher et al.，1989；Goldstein et al.，1996；Lechevallier et al.，1991；Leland et al.，1993；Richardson et al.，1991；Rose et al.，1991；Smith，1992）。出于对贾第鞭毛虫的担心，SWTR上升到了一个很重要的程度（Regli et al.，1988）。现在正在讨论中的对饮水法规的修改是为了确保对隐孢子虫的去除。

Jun　Bing

14.6　消毒动力学

设计消毒系统所需要的信息，包括消毒剂灭活目标微生物或指示性微生物的速率方面的知识。特别是，消毒剂浓度对消毒速度的影响，可决定消毒时间（即消毒反应池的容积除以设计流速）与消毒剂剂量的最有效结合。

14.6.1　Chick 定律及其细节

Chick（1908）注意到化学消毒剂对微生物的灭活与化学反应极其相似，由此提出了消毒动力学的主要概念。Gyurec and Finch（1998）较好地总结了消毒动力学模型的原理。可将消毒看作一个两分子的化学反应，反应物为微生物和消毒剂。于是，和化学反应一样，消毒速率可表示为：

$$r = -kN \tag{14.27}$$

式中　r——灭活速率（微生物灭活数/体积 - 时间）；

N——活性微生物的浓度。

依据这个关系式，微生物以指数速度被灭活，因为灭活速率等于 dN/dt，而速率常数 k 假设为常数（例如，消毒剂浓度是常数的时候）。

Watson（1988）建立了式（14.28）将消毒速率常数 k 与消毒剂浓度 C 联系起来：

$$k = k'C^n \tag{14.28}$$

式中　n——稀释系数；

k'——假设与消毒剂浓度无关，根据式（14.27），与微生物浓度也无关。

在完全混合的批次处理系统中，C，n 和 k' 为常数（即消毒剂没有消耗，其浓度为常数），将 Chick-Watson 定律的速率表达式积分可得：

$$\ln\ (N/N_0) = -K'C^n t \tag{14.29}$$

式中 N 和 N_0 分别为 t 时刻和 0 时刻的活性微生物浓度。如果消毒剂成分随时间而改变，或者采用的是批次系统之外的系统（如推流系统），那么就需要用合理的消毒剂的转化关系式和物料平衡关系式来得到微生物灭活与浓度、时间的关系式。

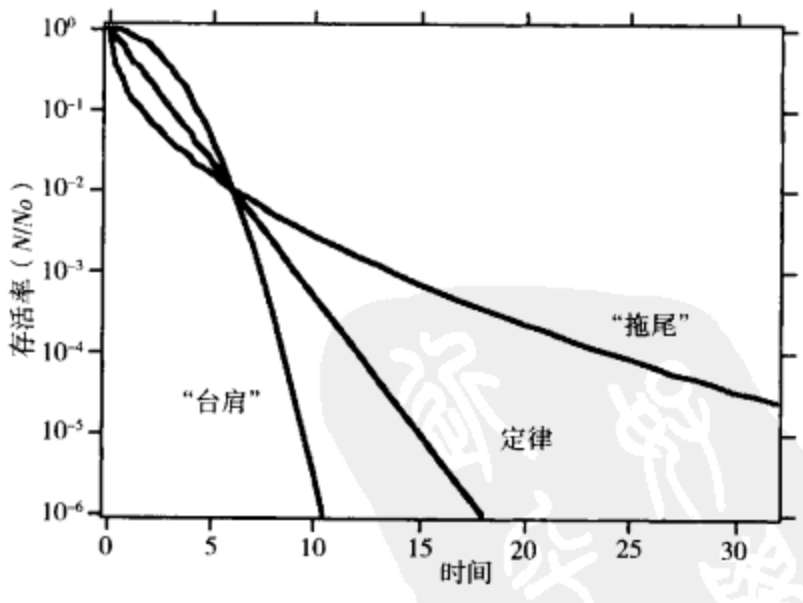


图 14.6　Chick-Watson 定律及其偏移

即使消毒剂浓度保持为常数，批次处理试验系统中微生物的灭活也并不总是遵循式（14.29）所描述的指数曲线。实际中经常会出现两种形式的偏离（图 14.6）。一种是消毒开始前的“肩形平台”或时间的滞后，一种是某些微生物和消毒剂所显示的“拖尾”现象，即灭活速率逐渐降低。有时还会出现两种方式的结合。

即使出现了对 Chick-Watson 曲线的偏离，一般而言，可用测绘图将消毒剂浓度和时间结合起来对应于一定的灭活率。这些曲线趋近于遵循关系式 $C^n t$ = 常数。这个常数取决于微生物的类型，pH 值，温度，消毒方式和灭活程度。这些曲线在双对数坐标上呈直线（图 14.7）。如果 n 值大于 1，则消毒剂浓度的影响大于时间的影响。很多情况下，Chick-Watson 定律中的 n 值接近于 1，因此，一定的消毒剂浓度和时间的乘积（CT 值）对应一定的灭活率

Jun　Bing

（温度、pH 值等已定）。

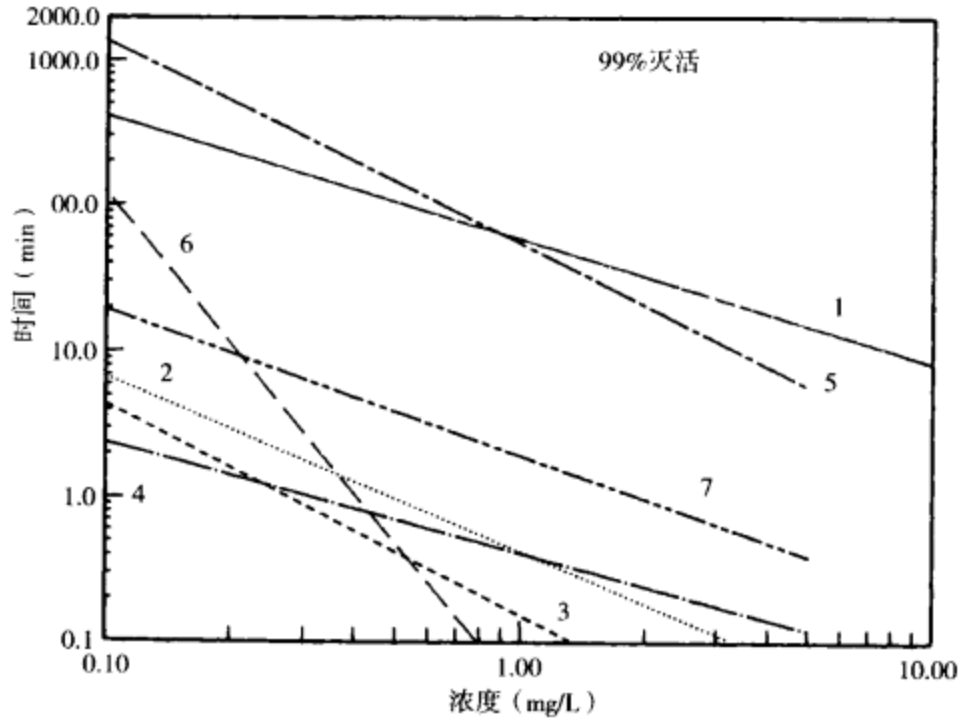


图 14.7　用各种消毒剂对 99% 灭活各种微生物的浓度—时间关系

①肠道寄生虫，自由氯，5℃（来源：Hoff 和 Akin，1986）

②埃希氏大肠杆菌，自由氯，2℃～5℃，pH8.5（来源：Haas 和 Karra，1984a）

③埃希氏大肠杆菌，自由氯，20℃～25℃，pH8.5（来源：Haas 和 Karra，1984a）

④脊髓灰质炎病毒，自由氯，2℃，pH6（来源：Haas 和 Karra，1984a）

⑤埃希氏大肠杆菌，复合氯，3℃～5℃，pH7（来源：Haas 和 Karra，1984a）

⑥脊髓灰质炎病毒，臭氧，20℃，pH7.2（来源：Roy 等，1981a）

⑦肠道鼠源寄生虫，臭氧，5℃，pH7（来源：Wickramanayake 等 1985）

水的化学消毒过程中，消毒剂的浓度可能会随着时间而改变，尤其是消毒剂刚刚与水接触时。卤素如氯的存在形式会迅速地由自由氯转化为化合氯。因此，C 不是常数，批次系统中的消毒通常会出现拖尾，其程度取决于系统中反应性物质（如氨）的浓度和对消毒剂的需求量（Olivieri et al.，1971）。在这些系统中，消毒剂残量（及其化学形式）的确定比消毒剂剂量的确定更重要。

例如，在氯消毒系统中，如前面的描述，知道各种形式的氯单独作用时的速率，又知道氯的不同形式之间的相互转换，就可以构造出氯消毒的总模型（Haas and Karra，1984b）。计算过程中，一般假设各种形式的消毒剂的消毒效力具有叠加关系（Fair et al.，1948），尽管这种假设没有得到试验的验证。

会形成凝块的微生物的灭活曲线经常会出现肩形平台。这意味着，要灭活一个细菌菌落或斑块，必须杀灭一个以上的细胞。例如，Rubin et al.（1983）发现，自由氯对无需求水中的纳氏虫（Naegleria gruberii）孢子的灭活曲线就含有肩形平台。类似地，大肠菌的细胞呈黏着状态时，其灭活曲线也有肩形平台，没有黏着则不出现肩形平台（Carlson et al.，1975）。Severin 等（1984a）发现，用预制的氯胺（即，加入到微生物溶液前先使氨溶液和氯溶液反应形成化合氯）对 *E. coli* 的消毒曲线，以及用预制的氯胺或自由氯对 Candida parapsilosis（一种酵母，有人提出它可用作指示性微生物）和用碘酒对骨髓灰质炎病毒的灭活曲线均有肩形平台。

肩形灭活曲线可用多目标模型（Hiatt，1964），系列事件模型（Severin et al.，1984a）或扩散模型（Haas，1980）解释。拖尾灭活曲线则可用活力论解释，这种观点认为，群体中不同个体并不完全一致，相应地，它们固有的抵抗性也具有永久的（与时间无关的）区别；也可用历程的概念来解释（Cerf，1977），现有的解说机制包括以下 4 种：

Jun　Bing

1. 灭活过程中抗性的变化（硬化）。

2. 影响敏感性的基因变量的存在。

3. 对亚种群的保护，或接受的消毒剂量的改变。

4. 亚种群的聚集。

在用甲醇灭活为沙克疫苗准备的骨髓灰质炎病毒时发现了明显的硬化现象（Nathanson and Langmuir，1963）后，硬化及其引起的拖尾现象引起了广泛的注意。Gard（1960）提出了这种情况下的经验速率公式，Selleck 等（1978）在分析废水的氯消毒动力学时引用了这个公式。在臭氧灭活滤过性病毒和大肠菌（Katzenelson et al.，1974）、自由氯灭活大肠菌（Haas and Morrison，1981；Olivieri et al.，1971）过程中，均有发现拖尾现象。

在式（14.27）和式（14.28）基础上，Hom（1972）建立了一个灵活但极有经验性的灭活速率动力学公式：

$$r = -k'mNt^{m-1}C^n \tag{14.30}$$

由于时间是一个显式变量，这个公式难以作为速率模型来应用。又有人提出了下面的关系式，经典的 Hom 积分关系式即由它发展而来：

$$r = -mN\ (kC^n)^{1/m}\left[-\ln\left(\frac{N}{N_0}\right)\right]^{(1-1/m)} \tag{14.31}$$

若 C 为常数，则积分可得：

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -k'C^nt^m \tag{14.32}$$

依赖于不同的 m 值，肩形和拖尾型灭活曲线均可由式（14.32）描绘。早期的工作中，Fair 等人（1948）取 m 值为 2 用式（14.32）分析了自由氯和化合氯对 *E. coli* 的灭活。

例题 14.3　某供水厂由于操作上的问题，出现了高浓度的异养菌。为保证一定的系统水质，决定在输配水系统入口处（即消毒后）保持异养菌浓度低于 10 个/mL。用自由氯作消毒剂。为建立设计这类系统的标准，实验室的研究测定了批次反应器中（烧杯中）异养菌的灭活。过程中保持水的温度和 pH 值恒定，固定原水中异养菌的浓度为 1000 个/mL，得到以下数据：

剩余氯（mg/L）	接触时间（min）	HPC 剩余值（个/mL）
0.5	10	40
0.5	20	4
0.5	30	1
1	5	35
1	10	4
1	15	1
1.5	2	98
1.5	5	10
1.5	10	1

请用 Hom 灭活模型对以上数据进行拟合，并计算接触时间为 10min 时，要使 HPC < 10 个/mL（初始浓度为 1000 个/mL），需要的残留氯浓度。

1. 可通过最大似然技术进行 Hom 模型对数据的拟合。回归法有两种方式，一种是多元线性回归，一种是非线性回归（Haas and Heller，1989；Haas et al.，1988）。在批次处理系统中氯的消耗为零，Hom 模型为：

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kC^nt^m$$

Jun　Bing

变形可得：

$$\ln\left[-\ln\left(\frac{N}{N_0}\right)\right]=\ln\ (k)\ +n\ln\ (C)\ +m\ln\ (t)$$

2. 以 $\ln\ [-\ln\ (N/N_0)]$ 为因变量，$\ln\ (C)$ 和 $\ln\ (t)$ 为自变量进行多元线性回归，可得到一个截点（等于 $\ln\ (k)$），斜率等于 n 和 m。可通过一个普通的电子制图软件或统计程序包进行这个计算。由题中给出的数据可计算得到以下的自变量和因变量：

$\ln\ (-\ln\ (N/N_0))$	$\ln\ (t)$	$\ln\ (C)$
10169	2.303	-0.693
1.709	2.996	-0.693
1.933	3.401	-0.693
1.210	1.609	0
1.709	2.303	0
1.933	2.708	0
0.843	0.693	0.405
1.527	1.609	0.405
1.933	2.303	0.405

结果可得：

$$k=1.11$$
$$n=0.68$$
$$m=0.70$$
$$\text{相关系数}=0.997$$

3. 将以上参数代入 Hom 模型，可得：

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right)=-1.11C^{0.68}t^{0.70}$$

4. 将设计要求代入上式，可得：

$$\ln\left(\frac{10}{1000}\right)=-1.11C^{0.68}10^{0.70}$$
$$C=0.77\text{mg/L}$$

因此，当最小接触时间 10min 为最坏的情况，且接触池水力状况良好时，要达到设计的灭活要求，所需的最大余氯量为 0.77mg/L。根据这个结果，以及水的耗氯量，可计算出需要向水中投加的氯的剂量。

假设灭活反应对存活的微生物数不是一级的，可得到其他类型的模型。依赖于不同的反应级数，可得到拖尾型或肩形模型。例如，Roy 等（Roy，1979；Roy et al.，1981a，b）研究了连续搅拌反应器中，臭氧对无消耗系统中骨髓灰质炎病毒的灭活，建立了以下模型：

$$r=kCN^{0.69} \tag{14.33}$$

类似的模型在二氧化氯对 *E. coli* 的灭活（Benarde et al.，1967）和臭氧对其他微生物的灭活（Zhou and Smith，1994，1995）研究中得到了应用。

与其他反应一样，消毒的速率与温度有关。温度的影响可用 Arrhenius 方程量化：

$$k=k_0\exp\ (-E/RT) \tag{14.34}$$

其中，k 为反应的速率常数（如 Chick-Watson 关系式中的 k'值），T 为绝对温度，R 为理想气体常数，k_0 称为频率因子，E 为活化能，单位是能量/摩尔，E 恒为正。由不同温度下的灭活速率值，可求出 E 和

Jun　Bing

k_0。E 越大，温度的影响越大。例如，E 为 10cal/mol 时，20℃时的灭活速率是 10℃时的两倍。相比之下，打开氢键的反应的活化能为 3 ~ 7cal/mol（Bailey and Ollis，1986）。低于这个值的活化能表示过程是受物理因素（如传输）限制而非受化学反应限制。

如果消毒剂的浓度不是常数，则灭活的速率必须考虑活性物质对消毒剂的消耗。例如，对于批次系统中一级灭活 Hom 模型，可建立下面的计算方法（Haas and Joffe，1994）。消毒剂随时间的变化由下式给出：

$$C = C_0 \exp\ (\ -k^* t) \tag{14.35}$$

其中 C_0 为消毒剂的初始浓度，k^* 为消耗常数。将上式代入 Hom 速率表达式，再代入批次系统中的物料平衡，可得：

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -mN\ [k\ (C_0 \exp\ (\ -k^* t))^n]^{1/m} \left[\ -\ln\left(\frac{N}{N_0}\right)\right]^{(1-1/m)} \tag{14.36}$$

根据不完全 γ 函数，此式有一个分析解，在消毒的一般条件下，此解可估计为：

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kC_0^n t^m \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{nk^* t}{m}\right)}{\frac{nk^* t}{m}}\right]^m \tag{14.37}$$

对于其他的消毒模型，可用数值积分法求解（Finch et al.，1993）。

批次系统中微生物灭活动力学大体上已建立起来。然而，实际的反应器是连续的，且水流并非理想状态，可能出现返混和短流。如果通过示踪试验方法知道了连续流反应器的液龄分布，就可以对这些系统中的灭活效率进行合理的评估（Haas，1988；Haas et al.，1995；Lawler and Singer，1993；Stover et al.，1986；Trussell and Chao，1977）。

液龄分布可用脉冲试验或递级示踪试验测出。脉冲试验中，示踪剂的浓度瞬间发生剧烈变化，而在递级试验中，示踪剂的浓度逐步发生变化。近年来，几位学者描绘了消毒系统中这些试验的具体细节（Bishop et al.，1993；Boulos et al.，1996；Teefy and Singer，1990）。由这些试验，可得到液龄分布的有关参数，如平均停留时间及其方差；也可直接得到累积液龄分布函数（F 曲线）及其密度函数（E 曲线）。E 曲线形式上是时间的函数 $E\ (t)$，实际上是概率密度函数，给出在反应器中停留时间为 t 到 $t + \mathrm{d}t$ 的流体的百分数。

利用 E 曲线和批次反应器动力学速率表达式，可求出出流的组成。假设消毒反应器是一个完全隔离系统（Dankwerts，1958；Levenspiel，1972），则可用下式来评估其中微生物的存活率：

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right)_{\text{连续流}} = \int_0^\infty S\ (t)\ E\ (t)\ \mathrm{d}t \tag{14.38}$$

式中　$\ln\ (N/N_0)_{\text{连续流}}$——预测连续流反应器存活率；

$S\ (t)$ ——预测批次反应器 t 时刻存活率，设流体密度保持为初始状态（N/N_0）；

$E\ (t)$ ——液龄分布标准密度函数。

完全隔离模型是微混合的极端。有研究表明，当由完全隔离假设和微混合假设算出的结果有异时，其数值上的差别还没有停留时间分布本身的变化大（Haas，1988）。如果将 E 曲线拟合到参数模型，如串联池模型和轴向弥散模型，则式 14.38 中的积分就能最有效地进行（Haas et al.，1997；Nauman and Buffham，1983）。串联池模型和轴向弥散模型分别如下：

$$E\ (t) = \frac{1}{t\Gamma\ (w)}\left(\frac{wt}{\theta}\right)\exp\left(-\frac{wt}{\theta}\right) \tag{14.39}$$

$$E\ (t) = \sqrt{\frac{\theta}{2\pi t^3 v}}\exp\left[-\frac{(t-\theta)^2}{2\theta t v}\right] \tag{14.40}$$

式中，w 为串联的体积相等的接触池数，v 为无量纲变量，与佩克莱特（Peclet）数—无量纲色散常数的倒数—相关。二者的关系如下：

Jun　Bing

$$v=\frac{2}{Pe}-\frac{2}{Pe^2}\left(1-e^{-Pe}\right) \tag{14.41}$$

轴向弥散模型也可积分得到 F 函数，即在系统中停留时间≤t 的流体的累积比率。

$$F\left(t\right)=\Phi\left[\left(\frac{t}{\theta}-1\right)\sqrt{\frac{\theta}{tv}}\right]+\exp\left(\frac{2}{v}\right)\Phi\left[-\left(\frac{t}{\theta}+1\right)\sqrt{\frac{\theta}{tv}}\right] \tag{14.42}$$

其中，$\Phi\left(Z\right)$ 为标准正态分布函数的积分式（即，标准正态分布函数图上从负无穷到 Z 处，曲线以下的总面积）。

下面的例子是此法的应用。

例题 14.4　研究表明，批次反应器中氯对贾第虫的灭活符合一级 Hom 模型，有关动力学参数如下：

$$k^{*}=0.03$$

$$k=0.01$$

$$m=1.2$$

$$n=0.9$$

反应器的平均停留时间为 30min，Peclet 常数为 50。如果氯的投加剂量为 2mg/L，则存活率有多大？

1. 首先，由 Peclet 常数，可通过式（14.41）算出无量纲变量 v：

$$v=\frac{2}{50}-\frac{2}{50^2}\left(1-e^{-50}\right)=0.0392$$

2. 现在，可用梯形法则（Chapra and Canale，1988）计算积分如下：

时间，分钟	$S\left(t\right)$	$E\left(t\right)$	$S\left(t\right)\times E\left(t\right)$	梯形面积
0	1	0	0	
5	0.3000	8.189E－24	2.457E－24	6.141E－24
10	0.0750	1.435E－08	1.076E－09	2.690E－09
15	0.0192	3.228E－04	6.206E－06	1.552E－05
20	0.0053	0.0147	7.808E－05	2.107E－04
25	0.0016	0.0577	9.234E－05	4.261E－04
30	5.308E－04	0.0672	3.565E－05	3.200E－04
35	1.934E－04	0.0393	7.609E－06	1.081E－04
40	7.713E－05	0.0151	1.162E－06	2.193E－05
45	3.349E－05	0.0044	1.461E－07	3.271E－06
50	1.574E－05	0.0010	1.637E－08	4.062E－07
55	7.954E－06	2.158E－04	1.716E－09	4.522E－08
60	4.299E－06	4.035E－05	1.735E－10	4.724E－09

时间间隔的选择—时间间隔越小，则积分越准确，同时计算也越复杂。也可用 Simpson 法则或高阶法来提高精确度。上表中，第二栏为存活率（S）的计算值，第三栏为 t 时刻的停留时间密度函数$E\left(t\right)$值，第四栏为 S 和 E 的乘积。最后一栏是小梯形的面积。如果 t_0 和 t_1 分别代表前面一行和该行的时间，则最后一栏中相应的数值可计算如下：

$$\left[\frac{S\left(t\right)E\left(t\right)+S\left(t_0\right)E\left(t_0\right)}{2}\right]\left(t_1-t_0\right)$$

表中最后一栏数值之和为 0.0011061，表明去除率仅为 3 个 log，即存活率为 0.11%。

表中没有 60min 以后的相关数值，因为一定长时间以后的灭活效果对积分的贡献相当小，这可由最后一栏看出。

Jun　Bing

14.7　规章中的 *CT* 法

出于控制的目的，SWTR 体系用消毒剂的最终残留浓度（mg/L）和接触时间（min）的乘积来评价消毒的效力。接触时间指 90% 以上的流体的接触时间，写为 t_{10}，意指系统中 10% 的流体的停留时间小于该值。t_{10}可用示踪试验确定，或采用理论停留时间（V/Q）。EPA 指导文件公布了考虑安全系数的达到不同消毒效果所需的主要 *CT* 值（Malcolm Pirnie and HDR Engineering，1991）。表 14.4 中列出了关于臭氧、二氧化氯和氯胺消毒的部分。若消毒剂为自由氯，则 *CT* 值是温度、pH 和浓度（规定为接触池末端的浓度）的函数。为节省空间，表 14.5 仅列出了部分情况下自由氯的 *CT* 值。

CT 法的使用可参考下面的例子。

例题 14.5　接触池与例 14.4 中的相同。要求对贾弟虫达到 3 个 log 的灭活。根据 *CT* 表计算 pH 值为 7，温度为 20℃时所需的残留自由氯浓度。

臭氧、二氧化氯和氯胺灭活肠兰伯式鞭毛虫灭活的所需的 *CT* 值　　**表 14.4**

消毒剂	pH	温度（℃）					
		1	5	10	15	20	25
臭氧	6 – 9	2.9	1.9	1.4	0.95	0.72	0.48
二氧化氯	6 – 9	63	26	23	19	15	11
氯氨	6 – 9	3800	2200	1850	1500	1100	750

（来源：Malcolm Pirnie and HDR Engineering，1991）

不同条件下用自由氯灭活 99.9% 肠兰伯式鞭毛虫所需的 *CT* 值　　**表 14.5**

温度（℃）	5	5	20
pH	7	9	7
C（mg/L）			
0.4	139	279	52
0.6	143	291	54
0.8	146	301	55
1	149	312	56
1.2	152	320	57
1.4	155	329	58
1.6	158	337	59
1.8	162	345	61
2	165	353	62
2.2	169	361	63
2.4	172	368	65
2.6	175	375	66
2.8	178	382	67
3	182	389	68

（来源：Malcolm Pirnie and HDR Engineering，1991）

Jun　Bing

1. 首先，必须计算出 t_{10} 值。由于接触池是一个轴向弥散的，可采用式 14.42。因此我们需要解下面的方程：

$$0.1=\Phi\left[\left(\frac{t_{10}}{30}-1\right)\sqrt{\frac{30}{t_{10}\ (0.0392)}}\right]+\exp\left(\frac{2}{0.0392}\right)\Phi\left[-\left(\frac{t_{10}}{30}+1\right)\sqrt{\frac{30}{t_{10}\ (0.0392)}}\right]$$

这个方程只能用试凑法来求解——这很容易在一个表格上完成（要求可调用累积标准正态分布函数）。解得 $t_{10}=25.3\text{min}$。

2. 现在，我们需要根据表 14.5 的最后一栏，找出此 t_{10} 下满足要求的大概的余氯浓度。下表列出了计算过程：

C	CT	$t=(CT/C)$
2.4	65	27.08
2.6	66	25.38
2.8	67	23.93

3. 最后，需要用反向插值法求出要求的 t_{10} 下的准确的余氯浓度 C 值。计算如下：

$$C=2.6+(2.8-2.6)\left(\frac{25.3-25.38}{23.93-25.38}\right)=2.61\text{mg/L}$$

因此，最终的余氯浓度应该大于 2.61mg/L。

14.8　紫外工艺

在用动力学模型分析紫外消毒过程时，用入射光强度（单位为能量/单位面积）代替消毒剂的浓度。可直接测量消毒反应器内的强度，也可通过对光的传输进行物理学模拟间接求出光强（Stover et al.，1986；Water Pollution Control Federation，1984）。溶解性物质对有效光的潜在吸收和悬浮固体对有效光的散射，均对消毒剂需求量有影响。

14.9　消毒作用模型

14.9.1　氯

由于 Nissen（1980）的研究，人们了解到自由氯在低 pH 值下的杀菌力比高 pH 值下强。Holwerda（1928）提出，次氯酸对灭活有特殊效力，因此 pH 对自由氯消毒效力产生影响。Fair 等（1948）确定了自由氯杀菌效力对 pH 的依赖性与次氯酸的分解常数有定量的相关性。Chang（1944）发现，氯在低 pH 值时对内阿米巴（*Entamoeba hystolytica*）孢子的影响比在高 pH 值时大。Friberg（1957），Friberg and Hammarstrom（1956），以及 Haas and Engelbrecht（1980a），用放射性自由氯灭活细菌，得到类似的结论，且氯与微生物的关系可用经典的化学等温线描绘。氯、次氯酸、亚氯酸盐以及一氯胺对于病毒的灭活作用相差不大（Dennis et al.，1979a，b；Olivieri et al.，1980）。

氯投加到微生物的环境中后，会与各种关键成分发生反应，从而导致微生物的灭活。对于细菌，其呼吸、传输和核酸活性均受到不利的影响（Haas and Engelbrecht，1980a，b；Venkobachar et al.，1975，1977）。对于噬菌体 f2，灭活作用主要是通过扰乱核酸的功能（Dennis et al.，1979b）。对于

Jun　Bing

骨髓灰质炎病毒，自由氯的灭活作用主要发生在蛋白质膜上，而不是在核酸上（Fujioka et al.，1985；Tenno et al.，1980）。

一氯胺对细菌的灭活速率比氯快，这可用自由氯在溶液中的平衡来解释。这种现象说明化合氯具有直接灭活作用（Haas and Karra，1984）。虽然有机氯胺包含在传统测定方法所测的化合氯或总氯之中，但是它的杀菌能力比无机氯胺低得多（Feng，1966；Wolf and Olson，1985）。

大体上，各种消毒剂对微生物的灭活速率随温度的上升而增大，这可用活化能，Q_{10}（温度每上升10℃的增长因子）或温度乘数来解释。

出乎人们意料的是，Scarpino 等（1972）报道，病毒在高 pH 值时比低 pH 值时对自由氯更敏感。之后人们对病毒和细菌的研究证实了这一结论（Berg et al.，1989；Haas，1981；Haas et al.，1986，1990）。亚氯酸根能与钠、钾、锂形成中性离子对（特别是离子强度达到 0.1M 时），从而增加自由氯在高 pH 值时的消毒效力（Haas et al.，1986）。最近，有人报道了钙对氯灭活大肠菌的强化作用（Haas and Anotai，1996）。

14.9.2　二氧化氯

pH 值对二氧化氯灭活微生物的作用的影响不如对氯的影响大，且前者也不如后者稳定。Benarde 等（1965）对 *E. coli* 的研究，以及 Scarpino 等（1979）对骨髓灰质炎病毒 1 的研究，均发现二氧化氯的灭活效率随 pH 的增加而增加。但对阿米巴孢子的灭活则相反（Chen et al.，1985）。二氧化氯对细菌灭活的生理学原理是扰乱蛋白质的合成（Benarde et al.，1967）。对于病毒，二氧化氯优先影响壳体而非蛋白质的功能（Noss et al.，1985；Olivieri et al.，1985）。

Benatde 等（1967）算出 pH6.5 时二氧化氯灭活大肠菌的活化能为 12cal/mol。pH7 时二氧化氯灭活骨髓灰质炎病毒 1 的活化能与之接近（Scarpino et al.，1979）。

14.9.3　臭氧

由于测定低浓度溶解臭氧的困难，臭氧对微生物的灭活机制的研究至今少有进展。pH 对灭活作用的影响似乎主要是影响残留臭氧的稳定性，尽管这一点还有待证实。Farooq（1976）认为，pH 对残留溶解臭氧灭活抗酸菌的效果没有明显影响。Roy（1979）则认为，残留臭氧对病毒的灭活作用随 pH 的降低而降低，而 Hoff（1986）和 Hoff and Akin（1986）引用的 Vaughn 的文章则陈述了相反的发现。臭氧的消毒作用主要是通过溶解性臭氧，而不是与臭氧气泡的实质性接触（Dahi and Lund，1980；Farooq，1976）。

缺失一定的聚合酶基因活性的细菌比野生型菌株更易被臭氧灭活，这表明对 DNA 的物理化学损伤是臭氧灭活作用的机理（Hamilin and Chung，1978）。对于骨髓灰质炎病毒，臭氧主要通过损伤核酸来达到灭活（Roy et al.，1981b）。

Wickramanayake 等（1985）研究了臭氧灭活贾弟鞭毛虫和纳氏虫属的活化能。pH 为 7 时，它们分别为 9.7cal/mol 和 16.7cal/mol。据 Roy 等（1981a）估计，臭氧灭活骨髓灰质炎病毒 1 的活化能在 pH7.2 时为 3.6cal/mol。如果这个值是正确的，如此低的活化能值表明，臭氧灭活病毒的过程是受扩散控制而非反应控制的。

14.9.4　紫外线

紫外线的灭活模式已得到了较好的阐明。紫外线照射使核酸发生破坏性改变（Jagger，1967）。无性繁殖的微生物中的光复活酶和暗修复酶可修复这种破坏。有人证实了紫外消毒过的城市污水中的微生物的光复活现象（Scherble and Bassell，1981）。然而，实际的输配水系统和接受水体中微生物的修复作用至今还不清楚。

Jun　Bing

Severin 等（1983b）的研究表明，串联事件模型能较好地描述紫外线消毒动力学。表 14.6 列出了有关的动力学参数。

紫外线消毒动力学　　表 14.6

	k（cm^2/（mW·s））	试验重复次数	活化能（kcal/mol）
E. coli	1.538	9	0.554
假绿酵母菌（*Candida parapsilosis*）	0.891	15	0.562
f2 病毒	0.0724	1	1.023

来源：Severin et al.，1983.

此模型中紫外消毒的活化能小于化学消毒（表明温度的敏感性相对较差）（Severin et al.，1983b）。紫外消毒的活化能比化学消毒小得多，这与紫外消毒的（纯物理的）机理是一致的。这同时表明，温度对紫外消毒的影响比对化学消毒剂如臭氧和氯消毒的影响小得多。

至今还没有关于控制系统中紫外消毒与 pH 关系的描述。但是，由于紫外消毒的机理是纯物理的作用，估计 pH 对紫外消毒不会有较大的影响。考虑到 pH 可能会影响腐殖质的吸光性能，pH（通过改变剂量需求）可能会间接影响紫外线的灭活效力。

14.9.5　物理因素对消毒效率的影响

关于微生物凝块后会明显增加抵抗力，前面已有讨论。

14.9.5.1　固体物质的缔合作用

水中非活性固体颗粒的吸附作用和包囊作用能对微生物产生一定的防护作用。Stagg 等（1978）和 Hejkal 等（1979）发现，排泄物质能阻碍化合氯对骨髓灰质炎病毒的灭活。Boardman and Sproul（1977）发现，高岭石、铝钒和石灰污泥能增强无消耗系统中骨髓灰质炎病毒 1 对自由氯的抵抗性。

对于二氧化氯，膨润土浊度对骨髓灰质炎病毒具有防护作用（Brigano et al.，1978）。尽管排泄物质和细胞残骸对臭氧灭活大肠菌和病毒有一定的削弱作用，但 99.9% 以上的灭活率在 30s 内即可以达到（Sproul et al.，1978）。

14.9.6　生理学因素对消毒效率的影响

微生物尤其是无性繁殖的微生物的生理状态可能会影响它们对消毒的敏感性。Milbauer and Grossowicz（1959b）发现，生长在贫营养条件下的大肠菌比生长在富营养条件下的大肠菌的抵抗性更强。类似地，Berg 等（1985）发现，恒温箱中高速生长出的微生物比低速生长出的微生物对消毒剂更敏感。对水生菌株黄质菌进行培养后，它对氯消毒的敏感性增加了（Wolf and Olson，1985）。

消毒后微生物所处的环境也会影响微生物对消毒剂的反应（Milbauer and Grossowicz，1959a）。在 3 个英格兰水处理厂及其输配水系统中取样，用标准滤膜法和介质法对产生了亚致死损伤的大肠菌（m-T7 琼脂培养基）进行复活，后者长出的大肠菌是前者长出的 8～38 倍（McFeters et al.，1986）。这些亚致死损伤不会影响大肠菌对老鼠的致病力（Singh et al.，1986）。

病毒具有多样复活（multiplicity reactivation）能力。当被不同的消毒剂灭活的不同病毒个体被结合到同一个宿主细胞时，可得到一个具有传染能力的个体。这种情况曾经在氯灭活的肠道病毒上发生过（Young and Sharp，1979）。

消毒过程的幸存者对消毒剂具有加强的可遗传的抗性。这一点首先在氯对骨髓灰质炎病毒的灭活中得到说明（Bates et al.，1978）。然而，这种现象对细菌没有一致性（Haas and Morrison，1981；Leyval，1984）。

Jun　Bing

14.10　起后处理保护作用的消毒剂残量

比较不同消毒法的优缺点的一个重要方面，是它们保持输配水系统中微生物学质量的能力。对于氯，有人提出，残留自由氯能防止微生物在输配水系统中的再生长，或者至少能充当再污染的卫兵（Snead et al.，1980）。但是，对于输配水系统中水质与残留氯的形式和浓度的关系的了解，还很欠缺（Haas et al.，1983b）。类似地，LeChevallier 等（1990）报道，水龙头中的微生物黏质对化合氯的敏感性比对水中传输的自由氯的敏感性更强。需要注意的是，不论选用何种消毒剂，输配水系统中都不可能没有微生物存在。如 Means 等（1986a）所指出，消毒剂的主要存在形式的改变（例如，从自由氯到一氯胺）会导致输配水系统中微生物种类分布的改变。

值得指出的是，美国和欧洲的供水系统有所不同（Haas，1999；Hydes，1999；Trussell，1999）。美国的水厂努力在输配水系统中维持一个最低余氯量（实际上有关法规对此有鼓励性规定），该值一般大于 0.2mg/L。欧洲的许多国家主要通过控制营养物（主要是可降解有机物质）来保证输配水系统中的水质。

关于残留二氧化氯维持输配水管网中水质的能力，还未有理想的研究。臭氧和紫外线在输配水系统中没有残余消毒能力，因此，如果要求残留消毒剂的存在，则需加入第二种消毒剂。关于此点更详细的讨论，见第 18 章。

14.11　技术的应用

由于对消毒的要求越来越高，且有时不同的要求相互矛盾，水厂渐渐倾向采用多种消毒剂联合消毒。一般说来，消毒剂可在水处理工艺中 3 个不同的点投加。混凝前投加，一般称为预氧化或预消毒。预消毒具有一定的灭活作用，但一般效果不大，因为该点的消毒剂量需求相当大。在沉淀之后，不论是过滤前还是过滤后，而在接触池（或清水池）前投加，称为一次（primary）消毒。大部分的灭活是通过一次消毒实现的。如果一次消毒后再投加消毒剂（或加氨使自由余氯转化为化合余氯），则称为二次消毒。二次消毒一般是为了使输配水系统中维持一定的活性消毒剂残量。

14.11.1　氯化法

用于消毒的氯可由 3 种方式得到，也可现场制备。对于规模很小的水厂，可使用次氯酸钙（$Ca(OCl)_2$）。它可以是干粉形式，也可以是片剂。次氯酸钙比其他形式的氯价格更贵，而且在硬水中，它的使用可导致形成水垢。

大体上，以单位质量所含活性氯来算，最廉价且利用率最高的含氯物质是液氯。但是，使用液氯有氯气泄漏的风险。因此，大量的水厂选择使用价格稍贵的次氯酸钠（NaOCl）作为消毒剂来源。

氯气加入水中后，会降低水的 pH 值和碱度，次氯酸钠则使 pH 值和碱度升高。因此，在缓冲性较差的水中，有必要加入 pH 控制剂来调节输配水管网中的 pH 值。

20 世纪早期，人们就开始使用电解盐碱水法制备氯和次氯酸（Rideal，1908）。这种方法对处在偏远地带且靠近廉价咸水源的水厂仍是一个较有吸引力的选择。它的基本原理是用直流电场使氯离子氧化。同时伴随着还原反应的发生，通常是将水还原为氢气。两个反应在物理上是被隔离开的。

Jun　Bing

在电解产氯的实践中，需要保持电压高达3.85V以确保一个合理的产氯速度。但是，这么高的电压对反应有一定的不利影响，例如，过度氧化产生氯酸盐，阻抗热，氢不能与氧化产物完全分开以至于发生消耗性反应，这些都会降低系统的效率。对于典型的电解产氯装置，当电流效率为97%时，能量效率为58%（Downs and Adams，1973）。这些效率与电解槽结构，盐水浓度以及转化为有效氯的程度的要求有关（Bennett，1978；Michalek and Leitz，1972）。

氯可在处理工艺的不同点使用。表14.7来自1989年AWWA委员会的调查，它表明了在各个不同点的氯的使用频率。

氯或次氯酸的投加点　　**表14.7**

加氯点	在此点加氯的水厂占水厂总数的比率（样本总数 $N=268$）
混凝前	18.66%
混凝后	5.97%
沉淀后过滤前	31.34%
过滤后	47.01%
配水系统中	15.67%

百分比总和大于100%是因为有的水厂在多个点投加消毒剂。

来源：Haas et al.，1992.

14.11.1.1　源水氯化法/预氧化法

预氧化，即在处理的较早阶段加入氯，是为了尽量克服滤池、管道和水池中生物黏质对处理工艺的影响，以及减少生物黏质产生的臭和味。另外，预氧化可氧化硫化氢和还原态的铁、锰。预氧化最常采用的投加点是在（用于投加混凝剂的）快速混合池前。

然而，由于目前对形成氯消毒副产物的担心，在用预氧化控制生物污垢、臭、味、铁、锰方面，氯正逐渐被其他化学氧化剂（如臭氧、高锰酸盐）取代。

14.11.1.2　后氯化法

后氯化，又称为末端消毒，是去除微生物的主要手段。投加点最常见于清水池入口处或砂滤入口处。对于后者，滤池同时充当了消毒的接触池。

一般而言，投加氯之后专门使用一个接触池是比较少见的。相反，水厂一般利用清水池或终端蓄水池同时提供接触池的功能，确保一定的接触时间以达到进入输配水系统前对微生物的灭活。输配水系统本身，从入口到第一个用户水龙头，也能提供额外的接触时间（见表14.8）。

然而，大多数终端蓄水池的水力学特点，与理想的消毒接触池的特点并不相符，后者最好是推流的，而前者通常有很大的弥散度。

余氯量和到达第一个用户时的接触时间：1989AWWA消毒委员会对178个水厂的调查　　**表14.8**

	到达第一个用户时的接触时间（min）						
余氯浓度(mg/L)	0	1~9	10~29	30~60	75~240	>240	合计
0~0.35	4.49%	0.56%	0.56%	0.56%	1.12%	0.56%	7.87%
0.4~0.95	10.11%	3.93%	3.93%	3.93%	3.37%	2.81%	28.09%
1~1.5	14.61%	5.62%	2.25%	4.49%	1.69%	5.62%	34.27%
1.6~2	3.93%	1.69%	1.69%	3.93%	3.37%	1.69%	16.29%
>2	6.74%	0.56%	0.56%	0.56%	2.81%	2.25%	13.48%
合计	39.89%	12.36%	8.99%	13.48%	12.36%	12.92%	100%

Jun　Bing

14.11.1.3　过量氯化/脱氯法

主要用于处理劣质水（高氨氮或臭和味问题严重的水）。氯的投加量超过折点需要量。这样，可以使水中存在的氨氮氧化。此点得到的氯一般超过输配水系统的需求。可用脱氯剂降低余氯浓度。

现代水处理工艺中，要求实现较大的微生物灭活率，且形成的副产物较少，过度氯化/脱氯成为一种明智的选择。因为它可以使自由氯与水接触一段时间（足以确保消毒效果而不致于形成大量的消毒副产物），然后部分地（或完全地）将氯从水中脱除，尽量减少有机副产物的生成。

14.11.1.4　氯胺化处理

氯胺化，即同时投加氯和氨，或先加氨后加氯，可形成稳定的残留化合氯，很多水厂长期使用至今（表 14.9）。由表 14.1 可见，美国大约 20% 的水厂将氨与氯或次氯酸联合使用。

Jefferson Parish，Louisiana 使用氯、氨同时投加工艺已有 35 年（Brodtmann and Russso，1979）。为了进一步减少三卤甲烷的产生，他们将消毒剂的投加点改到滤池的上游（而不是澄清池的上游）。这个改变通过保证滤池出水的氯胺残量 1.6mg/L，保持了输配水系统中令人满意的水质。

通过对水厂的调查（Trussell and Kreft，1984）发现：

1.70% 的水厂使用无水氨，20% 使用含水氨，10% 使用硫酸铵。

有较长使用氯胺历史的水厂　　**表 14.9**

城　市	使用氯胺的大致起始年度
Denver	1914
Portland（OR）	1924
St. Louis	1934
Boston	1944
Indianapolis	1954
Minneapolis	1954
Dallas	1959
Kansas City（MO）	1964
Milwaukee	1964
Jefferson Parish（LA）	1964
Philadelphia	1969
Houston	1982
Miami（FL）	1982
Orleans Parish（LA）	1982
San Diego	1982

来源：Trussell and Kreft，1984.

2. 多数水厂使用的氯/氨投加比为 3:1 到 4:1，过量的氨一般是为了保证一氯胺占优势。但有些水厂采用更大的比例以形成更有效的二氯胺。

3. 关于氨的投加点（即，预氨化或后氨化），一般没有明显的一致性。

在当前的实践中，作为减少有机副产物形成的有效方法，氯胺的使用重新受到欢迎。

使用氯胺的主要问题出现在将自由氯化向氯胺化的转换（Means et al.，1986a）。考察南加利福尼亚的 Metropolitan 供水区在自由氯转变为化合氯（一氯胺）前后输配水系统的水质数据，大肠菌数没有什么改变，但 m－R2A 平板计数值大大增加（pourplates/TGEA 培养基计数值发现有增加）。有一个蓄水池中，这种转变导致余氯突然下降，伴随着池中硝化作用的发生和微生物的生长。这些现象必然出现，因为亚硝酸盐会与一氯胺发生反应。

Jun　Bing

水厂在进行残留自由氯化到氯胺化的转变之前，应通知医院和肾透析中心，这一点很重要。Birrell et al.（1978）和 Eaton et al.（1983）报道了这种转变在这些地方引起的溶血性贫血。

氯、氨投加的相对位置的影响。氯胺化的操作细节对其成效有较大的影响。特别是，预氨化还是后氨化，或是 pH 的选择是必须考虑的。

预制好的氯胺，在 pH6 时比 pH8 时更有杀菌力，高氯—氮比（5:1）比低氯—氮比（2:1）更有杀菌力（大肠菌，无消耗批次试验）。氯、氨同时投加和预氨化的杀菌效力相同（且与自由余氯 pH6 时的杀菌力接近）。同时投加和预氨化比预投氯效果好，除了在 pH8 时三者效果接近（Ward et al.，1984）。

Means 等（1986b）在中试研究中发现，同时和顺序投加（氯在快速混合池投加，氨在絮凝池末端投加）比预氨化能更好地去除 m - SPC 细菌（但效果均不如自由氯化）。同时投加和预氨化法得到的 TTHM 值一样低。

在有机氮与氨氮浓度相当的情况下，使用预制的氯胺比预氨化效果更好。因为有机氮会与无机氮对氯的消耗形成有力的竞争（产生的有机氯胺杀菌力低）（Wolfe and Olson，1985）。

14.11.1.5　接触池的水力学特点及其改进

返混现象（对理想推流的偏离）将降低氯消毒接触池的效率。在迂回的接触池中，返混程度（即扩散）可通过池的几何形状尤其是长宽比进行估计（Stover et al.，1986）。

如果把最终蓄水池用作接触池，则会发生严重的返混，还可能发生分层（Boulos et al.，1996；Grayman et al.，1996）。可用各种类型的挡板来抵消这种趋势，如图 14.8 所示（Grayman et al.，1996）。另外，水力学模型和计算流体力学模型均可用于评价不同布置的挡板对流态的改进（Boulos et al.，1996；Grayman et al.，1996；Taras，1980）。类似地，氯接触池也可通过安装挡板来改进水力状况（增大 t_{10}并减少扩散）（Bishop et al.，1993）。

14.11.2　二氧化氯

将二氧化氯用于消毒时，需要现场制备二氧化氯。虽然欧洲有些水厂采用酸 - 亚氯酸盐法制备二氧化氯（Miller et al.，1978），最常用的制备方法还是氯—亚氯酸盐法。

14.11.2.1　生成反应

理论上，氧化低价态的氯的化合物或还原高价态的氯的化合物，均可得到二氧化氯。亚氯酸根（ClO_2^-）或亚氯酸（$HClO_2$）可被氯或过硫酸盐氧化为二氧化氯，也可在无机酸或有机酸酸化的溶液中发生自氧化（歧化）反应产生二氧化氯。氯酸盐（ClO_3^-）可用氯化物、硫酸、二氧化硫或草酸还原，或者电解产生二氧化氯（Masschelein，1979a）。

水处理实践中使用的二氧化氯，全部用亚硫酸盐制得，因为氯酸盐的还原工艺需要大量的资本，只有大规模制备时才具有竞争力（Masschelein，1979b）。

在酸—亚氯酸盐法中，亚氯酸钠和盐酸按式（14.43）进行反应：

$$5NaClO_2 + 4HCl \longrightarrow 4ClO_2 + 5NaCl + 2H_2O \qquad (14.43)$$

所产生的二氧化氯可以以气体形式释放，或以溶液的形式收集。这个过程的发生是通过一系列成对反应，其中包括氯作为中介物的形成，氯化物的催化，氯对亚氯酸盐的氧化（Gordon et al.，1972；Masschelein，1979a；Noack and Doeff，1979）。另外，低 pH 值能提高产量和加快反应速度，因为低 pH 有利于氯气和亚氯酸的形成。在这种低 pH 值条件下，反应的过程以 min 计，但这需要过量的盐酸。

在酸—亚氯酸盐反应中，以下副反应会导致氯的产生：

$$5ClO_2^- + 5H^+ \longrightarrow 3ClO_3^- + Cl_2 + 3H^+ + H_2O \qquad (14.44)$$

$$4ClO_2^- + 4H^+ \longrightarrow 2Cl_2 + 3O_2 + 2H_2O \qquad (14.45)$$

$$4HClO_2 \longrightarrow 2ClO_2 + HClO_3 + HCl + H_2O \qquad (14.46)$$

Jun　Bing

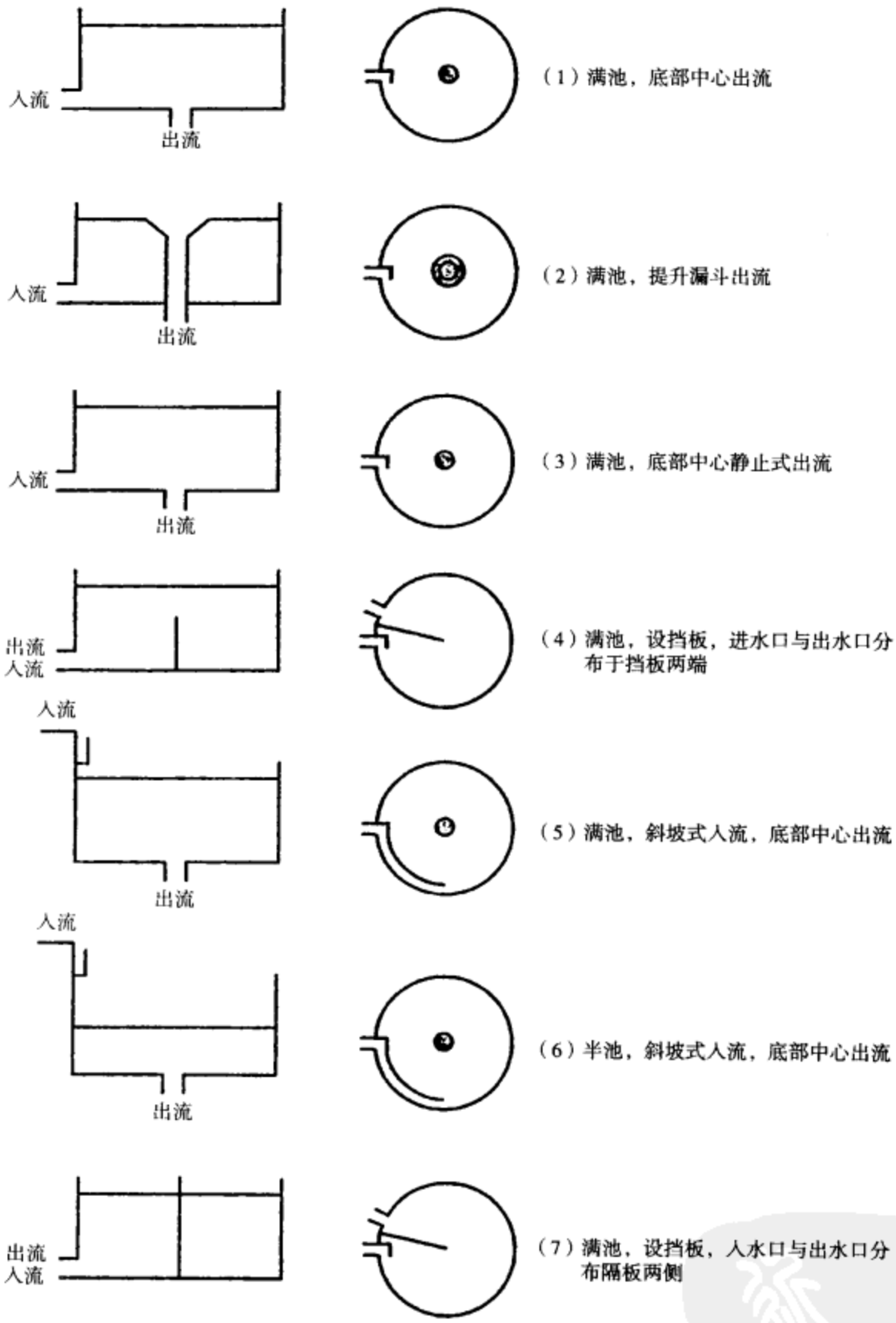


图 14.8　水库的挡板布置简图

（来源：Grayman et al.，1996）

如果加入的反应物的质量相等，则亚氯酸盐的转化率接近 100%，且最终 pH 低于 0.5（Masschelein，1979b）。

另外，氯气氧化亚氯酸盐也可产生二氧化氯，反应式如下：

$$2NaClO_2 + Cl_2 \longrightarrow NaCl + 2ClO_2 \tag{14.47}$$

和前面一样低 pH 值和过量氯气可加速这个反应。但是，如果氯气在计量学上过量，则产物 ClO_2 中可能混有未反应掉的氯气。

有人测过溶解 Cl_2 和亚氯酸盐直接反应的速率（Aieta and Roberts，1985），下式给出了该反应式的

正向二级反应速率常数：

$$k_f = 1.31 \times 10^{11} \exp(-4800/T) \qquad 1/(M \cdot s) \qquad (14.48)$$

在氯—亚氯酸盐工艺中使用的亚氯酸钠可以是粉状固体，也可是浓缩的液体。氯气的水溶液是通过一个氯气喷射系统制得，该系统与氯化工艺所使用的类似。将氯水溶液和亚氯酸钠溶液同时投入反应器，反应器中填塞了 Raschig 环以促进混合（Miller et al.，1978）。由式（14.46）可见，每反应 2mol 的亚氯酸钠，需消耗 1mol 氯——或者按质量算，每反应一份亚氯酸钠，需消耗 0.78mol 的氯。但是，要使这个反应完全进行，需使 pH 值低于喷射泵所制得的酸性氯水溶液所提供的 pH 值。当反应物投加的重量比为 1∶1 时，亚氯酸钠的转化率一般为 60%（Miller et al.，1978）。

要提高产量，有几种方法。第一，可加压注射气体使氯水溶液浓度超过 3500mg/L。但是，产物溶液中会含有未反应的氯，所得到的消毒剂将是氯和二氧化氯的混合物。第二，可向氯—亚氯酸盐反应溶液中加酸。例如，加入盐酸并使其浓度为 0.1M HCl/M 亚氯酸盐，则能得到纯度达 95% 的二氧化氯，且亚氯酸盐的转化率可达 90%（Jordan，1980）。第三，可使氯气喷射器的出流循环回流进入喷射器，得到高浓度（5000～6000mg/L）的氯溶液，其 pH 值一般低于 3.0，这样可提高亚氯酸盐的转化率，此法由 CIFEC（法国，巴黎）建立（Miller et al.，1978）。据报道，最后一种方法得到的二氧化氯溶液纯度高达 95%～99%。制备二氧化氯的反应错综复杂，且还伴随着各种副产物的产生，因此，必须对反应器的运行进行谨慎的监控（Lauer et al.，1986）。

例题 14.6　一个水厂的氯使用量为 1000t/d（454kg/d），现考虑用二氧化氯替代氯。打算用氯—亚氯酸盐法制备二氧化氯。如果采用现有的氯化设备，那么二氧化氯的产量最大是多少，这种条件下需消耗多少亚氯酸盐？假设反应完全依据计量方程进行，且不需消耗过量的亚氯酸盐或氯。

1. 根据式（14.47），2mol 亚氯酸钠（$NaClO_2$）与 1mol 氯完全反应，生成 2mol 二氧化氯。由于氯的分子量为 70，现有的氯化器容量为 454000/70 = 6486mol Cl_2/d。因此，需要亚氯酸盐的量为 12971mol $NaClO_2$/d，所产生的二氧化氯的摩尔数与此相同。两种物质的分子量分别为：

二氧化氯　35 + 2（16）= 67

亚氯酸钠　23 + 35 + 2（16）= 89

因此，亚氯酸钠的需要量为 12971（89）= 1.15×10^6g/d（2540lb/d）。二氧化氯的产量为12971（67）= 0.87×10^6g/d（1914lb/d）。

14.11.2.2　应用

二氧化氯的应用受到两个因素的限制。第一，要不产生臭、味问题，则二氧化氯残量的浓度不得超过 0.4～0.5mg ClO_2/L（Masschelein，1979b）。第二，过量的二氧化氯还原所产生的亚氯酸盐能引起贫血症，因此需要控制二氧化氯的剂量不超过 1mg/L，以减小这种不利的影响。

Augenstein（1974）提出，在输配水过程中，二氧化氯具有一定的稳定性。但是，他的研究中所用的分析方法是否能有效地从反应产物中区分出二氧化氯，还有待证实。

若制备的二氧化氯中不含有氯杂质（比如酸—亚氯酸盐法，或优化的氯—亚氯酸盐法），则消毒剂与有机物反应产生卤代消毒副产物的问题比使用氯消毒要小得多（Aieta and Berg，1986；Lykins and Griese，1986）。

14.11.3　臭氧化处理

14.11.3.1　制备

臭氧在美国的水处理中的应用限于预氧化（Glaze，1987）。关于臭氧作为氧化剂的应用，第 12 章有详细的讨论。

由于臭氧不稳定，它的制备是通过电解氧化气相氧气（干燥空气或纯氧）实现的。产生的富含臭氧的气体通过气泡接触器（空气分散器或气轮机）或逆流接触塔与待处理的水接触。由于臭氧价格昂

Jun　Bing

贵，需尽可能提高臭氧从气相到液相的转化效率。

水处理中使用的臭氧发生器有两种形式。大型水厂中最常见的是排式玻璃管发生器，如图 14.9 所示。小型的水厂则使用更小型号的这类发生器，或采用板式发生器（臭氧在陶瓷板间产生）。管或板的冷却使臭氧的制备能耗增大。发生器的原料气体可以是纯氧，富含氧的空气，或者普通的空气。如果使用普通的空气，最经济的操作方法能得到臭氧重量比为 2% 的产物流。增大原料中氧的浓度能提高臭氧的经济产量。例如，使用纯氧则产物中臭氧含量为 5% ~ 7%。任何情况下，气流必须露点极低（-50℃），且不含有有机蒸气。图 14.10 是一个水厂利用富含氧气的空气制备臭氧的示意图。

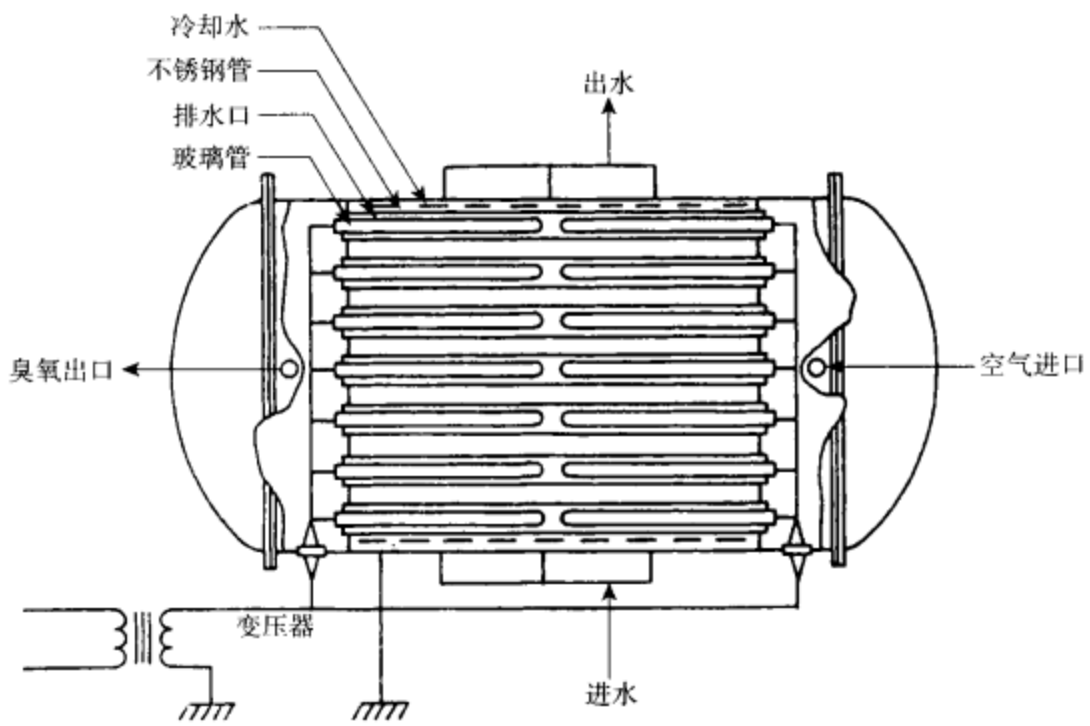


图 14.9　用冷的高度离子化的空气或氧气生成臭氧的大尺寸管型发生器

臭氧发生器的电极可采用不同的构形，如平板形。高能紫外线（波长小于 200nm）照射空气也可产生臭氧。光化法发生器不如等离子发生器应用广泛，但比较适合小规模应用，如游泳池消毒。

14.11.3.2　接触器

臭氧制好后，通过管道输入接触器，从而溶入水中。接触器最常见的是带有扩散器的逆流喷射池（图 14.11）。在这个反应器中，含有臭氧的气体在通过池底的多孔石时，产生微小气泡。气泡由池底上升过程中，臭氧由气相转到液相，转换速率可表示为：

$$\text{转化速率}\ (\text{mol}/(\text{m}^3)(\text{s})) = K_L a\ (C^* - C) \tag{14.49}$$

式中　C（mol/m^3）——液相中的臭氧浓度；

C^*——臭氧的饱和浓度；

$K_L a$——总转换系数（s^{-1}）。

C^* 值取决于气体中臭氧的百分比，可按下式计算：

$$C^* = \frac{P_{gas}}{H} \tag{14.50}$$

式中　P_{gas}——臭氧在气相中的分压；

H——臭氧的亨利定律常数（25℃时为 0.082（$\text{atm} \cdot \text{m}^3$）/mol）。

当臭氧的分压为 0.02atm（即空气中含有 3% 重量比的臭氧）时，由式（14.36）可算出臭氧在水中的饱和浓度为 0.24mol/m^3（12mg/L）。关于气液转换的理论及其应用的知识，第 5 章有详细叙述。

图 14.11 所示的接触器的尺寸可大可小。还可使用别的类型的接触器，如喷射搅拌池和文丘里喷射

器。如果在高水头下进行喷射，则臭氧的转换速率更高，因为此时臭氧的饱和浓度，即式（14.49）中的 C^* 值更大。

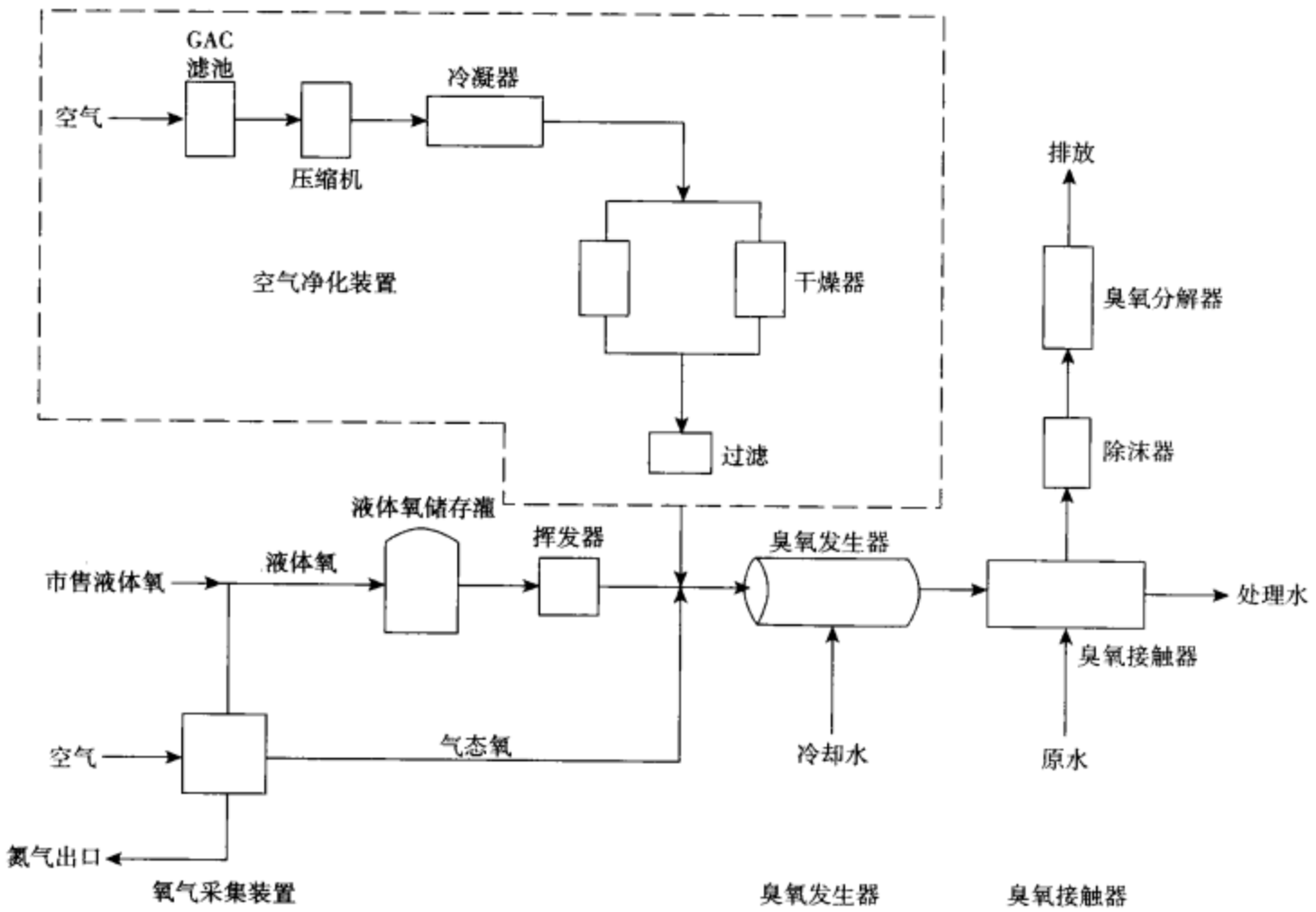


图 14.10　从富氧空气生成臭氧的空气和氧气净化器流程图，用纯氧时可以免除空气净化单元，或者氧气富集过程

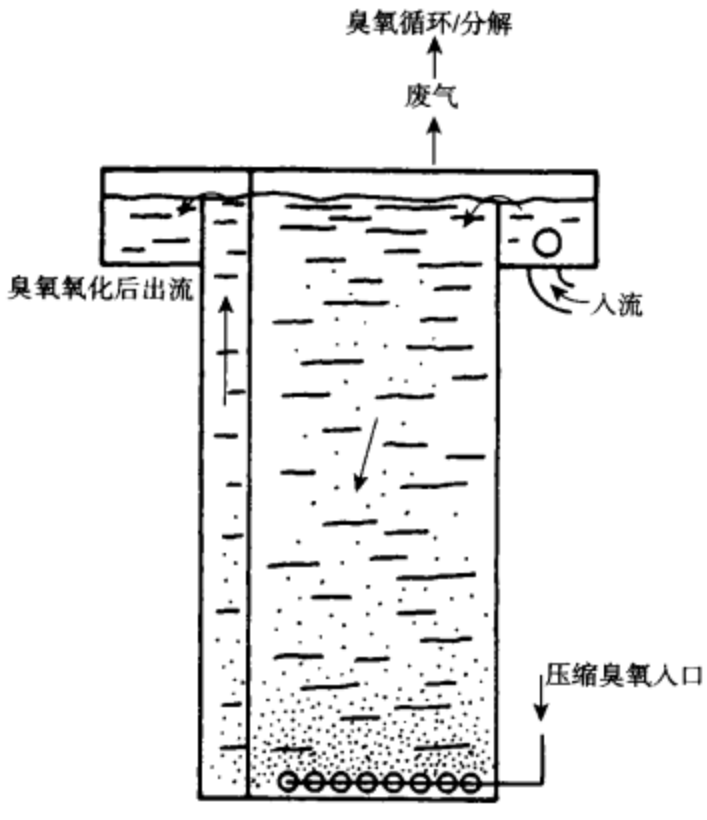


图 14.11　典型的逆流喷射柱简图，用于把臭氧从气态转化为液态

臭氧接触器必须设有收集臭氧尾气的装置。臭氧是有毒的，必须在水厂内或附近地区按 OSHA 的规定保存。美国的某些地区，臭氧的排放是受到限制的。因此，使用臭氧的水厂一般利用热催化方式消耗多余的臭氧。

水中的臭氧腐蚀性很强，制备和使用臭氧的水厂需要使用特定的建材。与臭氧有接触的地方需用 304 不锈钢。填料应采用惰性聚合物如碳氟化合物。混凝土常用于建造水池，但连接处需用惰性材料捻缝。

不幸的是，能促进气液质量转移的特点，特别是强化搅拌，会引起短流等水力状态，从而降低消毒效率。因此，如果不充分考虑现场的水力学特征，则实验室里关于臭氧灭活微生物的研究对于现场操作没有什么指导意义。

在中试研究中，用粒状活性炭（GAC）处理地表水，不用任何预处理（Morin et al.，1975），结果发现，臭氧剂量为 1.45mg/L（转移剂量为 1.13mg/L），接触时间为 57s 时，对滤过性病毒能达到完全地灭活（>7logs）。若以大肠菌为指标，臭氧剂量为 1.29mg/L（转移剂量为 1.04mg/L）时可取得令人满意地灭活结果

Jun　Bing

（<2 个/100mL）。经济分析表明，使用臭氧—活性炭工艺比采用传统的氯化工艺更廉价。

使用臭氧消毒时，在一般采用的剂量（几 mg/L）下，需要的接触时间很短，几秒到几分钟，不像使用氯或氯胺那样，需要很长的消毒时间，由于臭氧消毒不具有持久的消毒能力，一般需要额外的终端消毒工艺，如氯胺化。

14.11.3.3　臭氧接触器水力学

臭氧接触器的水力学特点对接触器有两个方面的影响。它会影响臭氧转移效率，还由于影响性能方面的偏差，从而影响残量和接触时间的有效搭配的效率。很多文章阐述了二者之间复杂的相互作用（Lev and Regli，1992；Martin et al.，1992；Roustan et al.，1991）。设计者们试图采用一种交替使用的接触器，它包含有多个级，每个级几乎达到完全混合。级数的增加能改善总系统的水力状况，从而提高臭氧的转移效率。但是，同时也会大大提高基建和运行费用。

14.11.4　紫外照射

用汞蒸气（或新近使用的铟蒸气）灯可有效地实现紫外照射。当前给水处理中紫外消毒的使用还缺乏经验，而废水排放中紫外消毒的应用已有相当丰富的数据资料了（Stover et al.，1986；Water Pollution Control Federation，1984）。

紫外设备的构型多种多样。其中的两种，是将紫外灯放入石英套管，然后将它们没入敞口或封闭容器中的水流里。水流方向与灯管轴线平行或垂直均可。第三种结构，是让水流从紫外灯包围的聚四氟乙烯管（对紫外光透明）通过。

紫外消毒有很多新兴的技术，包括（O'Brien et al.，1996）：

- 具有更高强度和更长使用寿命的中压紫外灯。
- 高频脉冲紫外消毒。

设计的时候，需要确保湍流的存在（使所有流体元素与灯管表面充分接近）和防止横向混合（短流）。对于后者，设计计算中要给予明确考虑（Stover et al.，1986）。

紫外消毒系统所需的接触时间相当短，一般在一分钟以内。因此，紫外消毒设备需要的体积相对较小。但是，由于没有残余消毒能力，用紫外消毒时一般需配合使用一种别的终端消毒工艺。紫外消毒产生有机副产物的可能性较小，因为消毒所需的照射强度不致于产生光化学效果。在紫外设备运行过程中，很重要的是要采用有效的清洗措施定期清除石英套管或聚四氟乙烯管壁上的生物污垢。（Stover et al.，1986；Water Pollution Control Federation，1984）在废水消毒系统中，灯的大小一般是（取安全系数为 2）1kW 每百万加仑峰值设计流量（3780m^3）（Scheible，1993）。

14.11.4.1　水力学的作用（影响）

紫外消毒中水力学有两个方面的影响。除了返混作用的不利影响外，在前面提到过的扩散过程中，微生物相对于灯管表面的运动会严重影响接触过程中实际紫外照射的剂量。湍流能缓和分层现象（定义为灯管一定距离处某微生物的运动），从而提高紫外消毒效率（Haas and Sakellaropoulous，1979）。

紫外消毒设备中微生物的停留时间分布和照射强度分布之间存在相互作用。计算流体力学模型可用于精确预计流速和水质参数（吸光度）对全规模（full-scale）紫外设备中灭活效果的影响（Chiu et al.，1999；Lyn et al.，1999）。

14.12　多重消毒的应用

回顾过去 20 年的消毒实践，不难发现多重消毒的例子。它们一般是活性相对较强的一次消毒（如臭氧、二氧化氯消毒）辅以用于维持输配水系统中消毒残量的二次消毒。

Jun　Bing

例如，Louisville 自来水公司由氯化消毒改为多重消毒。在混凝池出流和软化池入流之间投加二氧化氯，同时投加过量的氨将自由氯转化为化合氯（主要是一氯胺）。滤池后再加氯，用以保证输配水系统中的一氯胺残量（Hubbs et al.，1980）。检测发现，滤池中有微生物再生长现象，但输配水系统中的细菌学质量没有改变，同时，TTHM 由（自由氯消毒的）30ppb 减少到 5ppb。

多重消毒可能消毒效率更高，因为不同消毒剂之间可能发生协同作用——尽管要准确描述其影响的大小还需进一步的研究。例如，用自由氯和氯胺对 E. coli 的联合作用，其灭活效果远远大于二者单独作用效果之和（kouame and Haas，1991）。同样地，下面的消毒剂的结合对具有高抵抗力的隐孢子虫卵囊有一定的灭活作用（Finch et al.，1998）：

- 先用自由氯，再用一氯胺。
- 先用臭氧，再用自由氯或化合氯。
- 先用二氧化氯，再用自由氯或化合氯。

14.13　相关的比较

目前，美国的主流消毒技术是自由氯消毒，但是，氯胺消毒，过度氯化/脱氯法，以及二氧化氯消毒，也都是可行的一次消毒工艺。另外，臭氧和紫外消毒辅以化学药剂保持消毒剂残量，也有一定的应用。

表 14.10 总结了主要的消毒技术的特点。

各种消毒技术的特点　　**表 14.10**

评价指标	Cl_2	O_3	ClO_2	UV
设备可靠性	好	好	好	良好
技术的相对复杂程度	简单	复杂	一般	一般
安全风险	有	一般	有	一般
杀菌效果	好	好	好	好
杀灭病毒效果	一般	好	一般	好
灭活原生动物的效力	良好	一般	良好	较好
是否产生有害健康的消毒副产物	是	部分	部分	未知
持续消毒时间	长	无	一般	无
是否和氨反应	是	否	否	否
是否受 pH 值的影响	是	轻微	轻微	否
工艺的运行控制	发展成熟	发展中	发展中	发展中
运行和维护的劳动强度	低	高	一般	高

注：可靠性等评价指标排序：好 > 良好 > 较好 > 一般 > 较差。

14.14　诊断和故障检修

目前，对消毒工艺中存活的微生物还无法进行实时监测，因此，消毒工艺的运行只能依赖于对消毒效果的间接评估。氯消毒系统一般通过测量余氯进行控制。控制系统多种多样。氯的投加可通过自动控制系统得到一个相对稳定的残量。氯的过量消耗表明出现故障（Stover et al.，1986）。

对于臭氧消毒系统，可通过检测逸出的臭氧气体或残留的溶解臭氧进行控制。然而，臭氧消毒控制自动化的程度很难达到和氯消毒系统中一样。

对于紫外消毒，可对光的吸收进行实时监测，从而通过开关灯管（或改变功率）来给出需要的光强。这样做也可对灯管和套管的表面污垢进行补偿。

Jun　Bing

第 15 章

水的加氟

Thomas G. Reeves, P. E.
National Fluoridation Engineer
U. S. Public Health Service
Centers for Disease Control and Prevention
Atlanta, Georgia

公共给水的加氟从 1945 年就开始了。人们对水的加氟进行了很多临床和实验室研究，流行病学研究以及临床测试，很少有其他公共健康指标得到了如此多的公众关注。本章将概述加氟历史以及在公众健康和工程方面的一些考虑。

加氟就是按照科学和医学指导来有意识地调节公共给水中的含氟量。氟作为一种天然痕量元素几乎存在于各种土壤，供水，植物，和动物中（数量较少，但数量变化范围较大），并且是各种饮食中的正常成分（Hodges and Smith，1965）。哺乳动物的氟浓度最高的部位是骨头和牙齿。美国几乎所有的公共给水都含有至少是痕量浓度的天然氟。

15.1 历史

关于饮用水中氟与牙齿健康的关系的研究有一段有趣的历史。最终证实了加氟水有助于预防龋齿的一系列研究是有关慢性病的流行病学研究中最广泛的研究课题之一。这一切始于 1901 年，当时一位美国公共健康署（USPHS）派驻在意大利 Naples 的医生记载了从附近一个地区来的移民普遍有黑牙，并相信这些黑牙是因他们所饮用的被火山烟污染过的水引起的。后来的研究发现那儿的供水中氟含量极高，所有喝这种水的人都有这种变色的（有色斑的）牙齿。这种状况被称为牙齿氟中毒。

牙齿氟中毒最轻微的症状是在口腔深处的牙齿上有一些很小的不透明白斑。当中毒情况变得严重，这种变色的区域会扩大，与此同时，颜色范围扩展到从灰到黑。最严重时，产生全面钙化瑕疵，在牙釉质上产生坑洞，有些情况下，磨损相当严重甚至影响到牙龈，这时必须镶装假牙。

1916 年，牙医 Frederick S. Mckay 博士报道他在 Colorado Spring，Colorado 的许多病人也有这类牙齿问题（McClure，1970）。通过进一步研究，McKay 认定这类牙齿缺陷是由饮用水中的某种不明物质引起的。McKay 建议 Oakley，Idaho 改换水源，因为那里的儿童得此病的发病率很高。1925 年，Oakley 将水源改成了附近的泉水，此前饮用该泉水的儿童没有发生牙齿变色现象。

1920 年代后期，两个相互独立的科学家研究组几乎同时发现了牙齿氟中毒的原因，他们采用了不同的研究方法和工具。化学家 A. W. Petrey（位于 Pittsburgh 的美国铝业公司实验室检测分部的负责人）

Jun Bing

在采用分光镜分析 Bauxite，Arkansas 水样中的铝时发现了氟化钙条纹。1931 年，该实验室的首席化学家 H. V. Churchill 报道，对地方性牙齿氟中毒地区的水样的类似分析中，无一例外地发现了氟（McNeil，1957）。

1931 年，Churchill 在美国水厂协会杂志（J. AWWA）上发表了一篇描述氟与牙齿氟中毒的关系的文章（Churchill，1931）。他在文章中指出，色斑牙流行的地区的供水中含有 2mg/L 或更多的氟，而那些没有色斑牙的地区的供水中的氟含量低于 1mg/L。同年，H. T. Smith，M. C. Smith 和 E. M. Lantz 在 Arizona 大学用老鼠试验确定色斑牙的原因。他们给老鼠饮用浓缩了的天然含氟水，并将这些老鼠的牙齿试验结果与那些食用含氟量较高的食物而出现色斑牙的老鼠比较。Smith 等人还证实了 Churchill 的发现（Smith et al.，1931）—他们报道那些没有地方性色斑牙的地区的供水含氟量低于 0.72mg/L。

继 Churchill 和 Arizona 大学的研究者们的研究工作以后，美国公共健康署的 H. T. Dean 进行了流行病学研究。他证实了许多地区供水中含氟。高氟供水较多的地区包括从 North Dakota 到 Texas 的一些州，墨西哥边界沿线的一些州，以及 Illinois，Indiana，Ohio 和 Virginia。在英属西印度群岛、中国、荷兰、意大利、墨西哥、北非、南美、西班牙和印度也发现了类似供水。

通过对来自各种含氟量社区的成千上万儿童的观察，Dean 提出了他称之为色斑珐琅指数的数值方法，用于衡量氟中毒严重程度（Dean et al.，1936）。他使用该指数设定了不引起显著脱色的氟含量数值—水中氟含量低于此值时，使用该水不会引起显著的牙齿脱色。该值在 Chicago 的纬度上大约是 1.0mg/L。

在 20 世纪 20 年代，包括 McKay 在内的很多调查者注意到，那些出现色斑牙的儿童牙齿腐损情况较少。为证实这一观察，Dean 检查了供水含氟量不同的 21 个城市中的 7257 个儿童。研究结果显示（部分结果如图 15.1 所示），水中氟含量，氟中毒和龋齿发生率之间有显著的相关关系（McClure，1943）。从 Dean 的研究中可以得出三个结论：

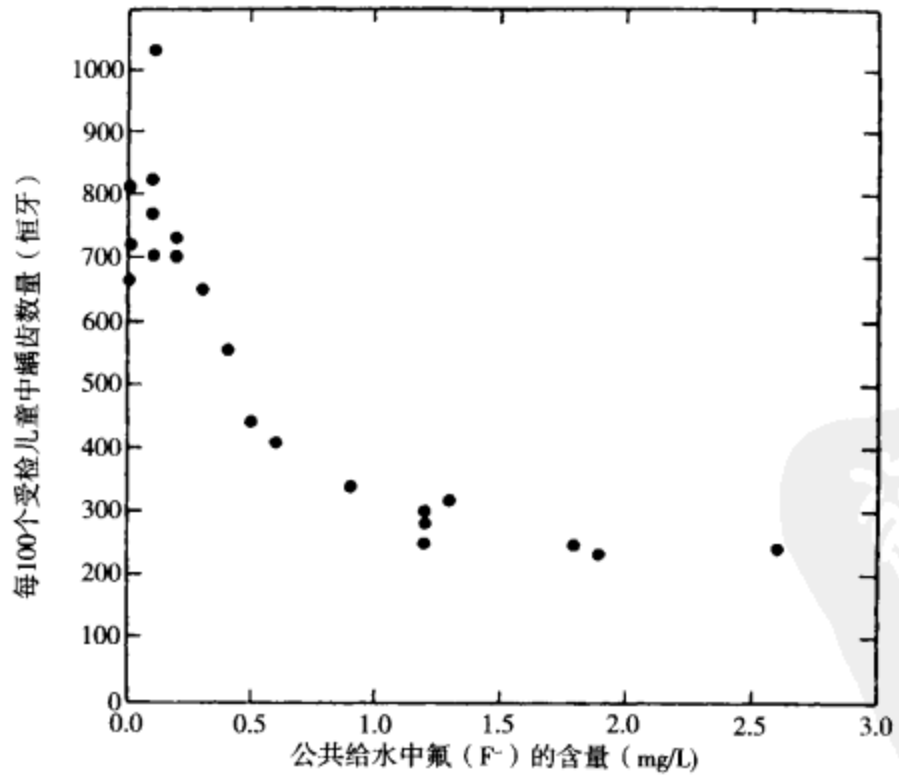


图 15.1　在 4 个州 21 个城市中选出的 7257 个 12～14 岁白人学生的龋齿（恒齿）数量与公共供水中氟含量之间的关系

（来源：McClure，1943）

1. 氟浓度高于 1.5mg/L 时，继续升高浓度不会显著降低牙齿腐损，掉牙和补牙（DMF）的发生率，但会使色斑牙的发生率和严重性增加。

2. 在 1.0mg/L 的氟浓度下效果最佳—此时得以最大限度地降低龋齿发生率，而又不会产生影响美观的色斑牙。在这个氟含量下，年龄在 12～14 岁之间的儿童 DMF 牙发生率减少了 60%。

3. 氟浓度低于 1.0mg/L 时，观察到一些好处。但是龋齿的减少量不大，并且该减少量随氟含量的降低而降低，直到氟含量接近零时，观察不到任何改善。

有关氟的研究被第二次世界大战中断，但在 1945 年和 1947 年，展开了 4 个著名研究。这些研究的目的是结论性地演示社区饮用水加氟的好处（Dean et al.，1950；Ast et al.，1956；Brown and Poplove，1963；Hill et al.，1961）。1945 年 1 月，Grand Rapids，Michigan 开始加氟；1945 年 5 月，Newburgh，New York 开始加氟；1945 年 6 月，Brantford，Ontario 开始加氟；1947 年 2 月，Evanston，Illinois 开始加氟。对比这些地区的龋齿发生率与那些未加氟的“控制城市”的龋齿发生率，发现加氟城市中龋齿发生率少50%～60%，并且没有任何副作用。这些研究确立了加氟是预防龋齿的一个实用且有效的公共健康手段。

加氟的安全性和有效性一旦被确定了，接下来在实施社区饮水加氟前需要考虑的就是工程问题了。在 20 世纪 50 年代和 60 年代，美国公共健康署的卫生工程师 Franz J. Maier 和化学家 Ervin Bellack 为水的加氟的工程问题作出了主要贡献。Maier 和 Bellack 帮助确定了最实用的化学药剂，加氟的最佳机械装置，以及最佳加氟工艺控制。Bellack 对氟的测定也作出了重要贡献。1963 年，Maier 出版了有关加氟的技术考虑的第一本综合书（Maier，1963）；而后 Bellack 与美国环保局在 1972 年出版了工程手册（Bellack，1972），该手册在 1986 年被名为《水的加氟—工程师和技术员培训手册》所取代（Reeves，1986）。

在过去的 40 年里，氟和加氟是美国公共健康署，州健康部和非政府研究机构所承担的许多研究课题的主题。从 1970 年起，已经进行了 3700 个以上这样的研究（Michigan Department of Public Health，1979；Newbrun，1989；Ripa，1993）。这些研究有力地支持了水加氟的益处。

作为一项公共政策，水的加氟已经得到了美国政府近 50 年的支持。美国环保局和美国公共健康署将继续推荐以水的加氟作为预防龋齿的有效手段。

高氟饮用水会对健康带来不良影响。因而，美国环保局制定法规，限制饮用水中氟的含量。有人对有关氟的健康影响的研究进行了详细认真的回顾（National Research Council，1993）。以此为依据，美国环保局设定水系统中氟的最大污染水平为 4mg/L，以防止骨骼氟中毒（Federal Register，National Primary and Secondary Drinking Water Regulations，1986）。这些限制由美国环保局每 3 年（或当新的健康数据出现时）修订一次。它们主要会影响到天然含氟量很高的水系统。

15.2　近期研究

近期有两项不同研究回顾了水的加氟的全面健康影响。

环境健康与相关项目协调委员会有一个关于氟的特设分委会，该分委会在 1931 年出版了一份报告，名为氟的回顾—好处与风险（The Review of Floride—Benefits and Risks）（Public Health Service，1991）。这份报告对饮用水和其他来源的氟对公众健康的好处和风险进行了综合回顾和评价。该报告是由一项因在雄性老鼠中出现了少量恶性骨肿瘤而发现了氟致癌的“不确定证据”的国家毒理学计划研究促成的。报告推荐继续使用氟来预防龋齿，并继续支持水的加氟。报告也建议召开科学会议以确定一个不仅考虑饮用水，而将所有来源的氟考虑在内的最佳氟接触水平。位于 Atlanta 的疾病控制中心参与了这些建议的制定。

第二项研究报告—摄食氟的健康影响（Health Effects of Ingested Fluoride），是国家研究委员会摄食氟的健康影响分委会的报告（National Research Council，1993）。国家研究委员会的成员是从国家科学院，国家工程院和药物研究所的委员会中抽调的。该报告是应美国环保局的要求撰写的，环保局要求回顾摄食氟对健康的影响并确定 EPA 的最大污染水平（MCL）4mg/L 是否正确。分委会认真考察了氟的

Jun　Bing

摄入、同化和分解；牙齿氟中毒；氟对骨骼强度与骨折风险的影响；对肾、肠胃和免疫系统的影响；对动物繁殖能力的影响；基因毒性；以及氟对动物和人类的致癌性。没有证据显示氟对高敏个体有影响，但还应对此进行更多的研究。报告肯定了 EPA 当前 4mg/L 的氟 MCL 水平是正确的。分委会觉得有关氟的资料数据还不完全，建议在各个方面进行更多的研究。

近来人们关注到在一些水中几乎不含氟或含有最佳浓度的氟的社区，轻微或非常轻微的氟中毒的流行趋势增加了，其原因是各种各样的总氟摄入量的增加（Leverett，1986）。正如 Corbin（1989）所写的，现在的确“几乎不可能找到‘无氟’社区，因为有很多机会接触到氟”，例如加氟牙膏、加氟漱口水和饮料等。Ripa（1993）宣称“就饮用水中氟浓度来说，美国社区仍属于最优加氟或缺氟。但是，因为氟在食物和牙齿保健产品中无处不在，实际上今天没有一个美国人接触不到氟”。像以往一样，水的加氟的目标仍是在保证牙齿氟中毒情况最少的条件下，使牙齿腐损率最低。

15.3　加氟现状

据疾病控制和防治中心（the Centers for Disease Control and Prevention，CDC）估计，在 1993 年 1 月 1 日，大约有 14500 万美国人（即约 62% 的公共给水服务人口）在消费加氟水（CDC，1993）。其中 1050 万人使用的是天然含氟供水。在过去的几十年里，美国公共健康署一直在设定每十年要达到的健康目标。2000 年的加氟目标是：“将含氟量最佳的社区供水服务人口数提高到至少 75%”。目前，有 21 个州以及哥伦比亚特区向 75% 或 75% 以上的人口供应加氟水。1996 年，有 9 个州要求至少在多于最低人口的城市加氟。美国加氟饮用水系统的服务人口的增长情况如图 15.2 所示。

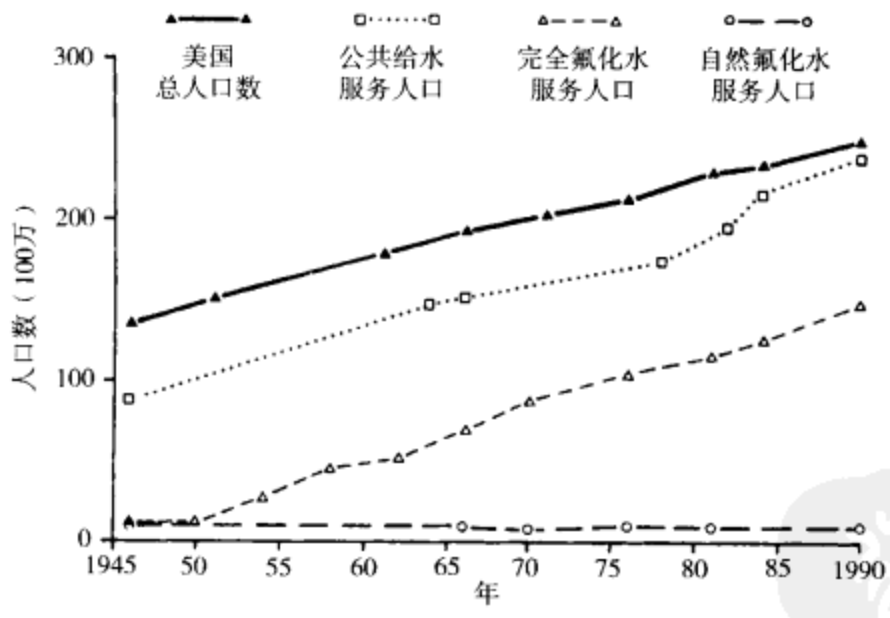


图 15.2　美国氟化水的增长情况

其他国家的水的加氟资料不易获得。但是知道其他国家也有大量人口在消费加氟水：澳大利亚（67%），加拿大（40%），爱尔兰（62%），以色列（42%），马来西亚（60%），新西兰（64%），英国（10%）（Hammer，1996）。香港和新加坡全部加氟。以色列计划到 2000 年将饮用加氟水的人口增加一倍。

中美洲和南美洲，尤其是巴西，已经在社区加氟方面取得了一些进步。巴西要求所有人口超过 5 万的社区加氟。阿根廷和智利也在加氟问题上作了积极努力。泛美健康组织（世界健康组织的一个分支）在促进拉丁美洲加氟的活动中非常活跃（World Health Organization，1984）。日本和韩国正努力计划加氟。

Jun　Bing

尽管已经显示社区供水加氟是预防龋齿的安全和最经济有效的方法，仍有一少部分人反对在其社区供水系统中加氟。当某社区考虑加氟时，这些反对加氟的人常常试图驳倒加氟的好处，安全性和效果。有关对加氟的指控及相应的真相已经在其他地方讨论过了（AWWA，1988）。从 Atlanta，Georgia 的疾病控制中心口腔健康处可以得到有关回复对加氟的错误指控的帮助。其他一些与水的加氟有关的信息机构有位于 Bethesda，Maryland 的国家牙科研究所（国家健康研究所的一个分部）和美国牙科联合会。

除了市政供水系统加氟以外，还有一些其他方法可以提供氟的好处。表 15.1 列出了最重要的六种方法。

可供选择的供氟方法　　**表 15.1**

局部方法	系统方法
含氟牙膏	含氟药片
含氟漱口水	含氟药液
含氟牙粉	加氟盐

但是，公共健康权威机构建议只在市政供水加氟不能实现时采用这些方法。市政供水加氟是降低社区龋齿发病率的最经济有效的方法。局部加氟可以与水的加氟一起使用（最理想的是社区用水加氟，或学校用水加氟，或天然含氟水）。系统加氟方法单独使用时已经足以防止牙齿腐损，因而不应该与其他方法同时使用。各种供氟方法的成本与效果见表 15.2（Gish，1978）。

各种供氟方法的效果比较　　**表 15.2**

方　法	每花 $100000 所能预防的蛀洞数量	成本/预防的蛀洞量
水的加氟		
市政	500000	$0.20
学校	111100	0.90
局部加氟		
在学校监督使用牙膏或漱口水	55500	1.82
专业局部加氟	25600	3.90
系统加氟		
在学校监督使用含氟药片	16542	6.06
个人处方含氟药片或药液	10000	10.00

来源：Gish（1978）。

15.4　理论

15.4.1　产生龋齿的原因

牙齿腐化是个复杂的过程，人们还没能完全了解所涉及的所有因素。它通常表现为牙结构（牙釉质、牙质和牙骨质）的损失，这是因为这些组织受到酸的侵蚀。有证据表明酸是因口腔细菌和酶对入口的糖和碳水化合物的化学作用产生的。这发生在齿菌斑的下面，齿菌斑是黏附在牙齿上的一层由黏性物质和微生物组成的膜。口腔细菌可以将一些简单的糖类转化成酸，而细菌和酶的共同作用可以将碳水化合物和更复杂的糖转化成酸。

Jun　Bing

直到20世纪中期或后期，在所有的发达国家仍有很高的蛀牙发病率（Burt et al.，1992）。在水的普遍加氟以前，几乎每100个美国人中有98个人到成年时都经历了不同程度的牙齿腐损。其中发病率最高的人群是学龄儿童。牙齿腐化开始于幼年，到成年达到最高，成年后开始减弱（National Institute of Dental Research，1981）。

15.4.2　饮用水中的氟对牙齿的益处

饮用含氟水时，一部分氟（约50%）被口腔液体保留下来并通过表面吸收结合到牙齿中（局部效果）。余下的（约50%）进入胃，通过扩散被迅速吸收，穿过胃壁和肠而进入血液。进入血液的氟迅速分布到身体的各个部分，包括牙齿（系统影响）。因为系统影响的存在，氟离子能自由穿过所有细胞壁而进入身体的所有器官和组织。同样的方式，氟离子可以进入身体的所有骨胳结构。氟在骨骼中可以积累，使得骨中含氟量一般随年龄和摄入量的增长而增加。

骨，牙齿和身体的其他骨骼部分倾向于吸引和保留氟。软组织不积累氟。氟是个“骨搜寻器”，身体里约有96%的氟沉淀在骨骼里。因为牙齿是骨骼系统的一部分，氟在牙齿中的结合基本上与其他骨骼类似。在儿童的牙齿形成和生长期间氟的结合最快。氟离子实际上是结合到牙釉质的磷灰石晶体中。在牙的形成阶段，氟离子F^-取代了晶格中的氢氧根离子OH^-。这样，大大加强了牙釉质，使牙釉质对细菌酸的抵抗力增加，并抑制了某些种类的产酸细菌的生长（Keyes，1969；Whitford，1996）。另外，氟似乎有助于牙齿的再矿化（Mellberg and Mallon，1984；Silverstone，1984）。长出的牙齿与其他骨骼结构不同的是，牙齿一旦形成，细胞活动就几乎停止了。因而，牙齿长成以后，其中的含氟量就几乎不变了。在恒牙的发育早期，最好是上学前，儿童必须饮用适量的加氟水以使氟的好处得到充分发挥。

蛀牙，牙齿氟中毒和含氟量的关系见图15.3（Dunning，1986）。图中放大显示了牙齿发育期摄食最佳加氟水的好处。饮水中含氟量在最佳浓度时，氟使从出生就饮用这种水的儿童的蛀牙减少了20%～40%（Newbrun，1989）。从20世纪40年代在美国和加拿大的社区试验开始，已经反复证实了水的加氟可以有效预防蛀牙。然而，近年来随着其他氟供给的增加（牙膏，食物等），水的加氟的相对影响似乎已经减弱了。氟对成年人也必然有益。牙齿越坚固，蛀牙就越少，因而对补牙，拔牙，和安装假牙的需求越少。对于那些因牙周疾病而导致牙龈萎缩的成年人来说，加氟水有助于预防在暴露的牙床上出现蛀洞。早期的证据表明，较高量的氟能强化年长者的骨骼，因而降低了骨折的发生率(Jowsey et al.，1972；Riggs et al.，1982)。然而现在已经证明情况并非如此(National Research Council，1993)。

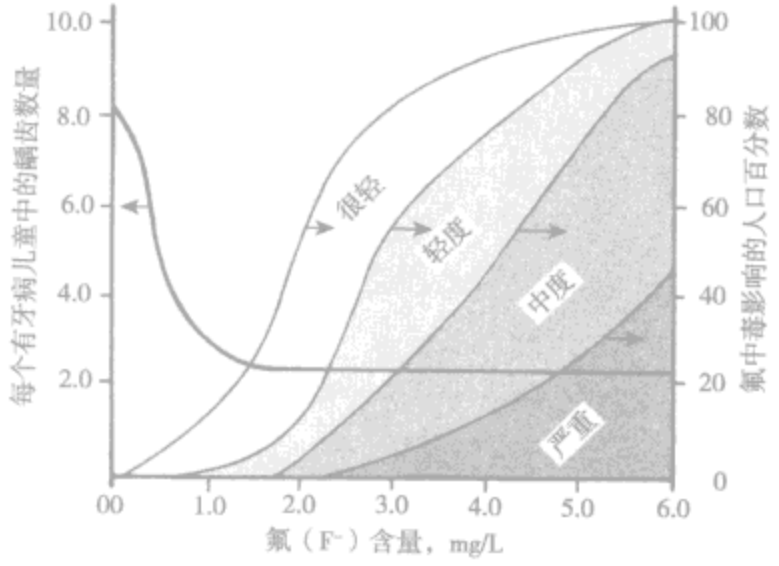


图15.3　龋齿和牙齿氟中毒与公共供水中氟化物的关系
（来源：J. M. Dunning，“Principles of Dental public Health ” Cambridge，MA：Harvard University Press.）

过去30年对加氟社区的各种研究表明完全没有龋齿的青少年数量大大增加了。那些没有一直接触氟的青少年开始受益，而一直接触氟的青少年受益增加。保守估计显示，在一个加氟社区中，20%的青少年将不长蛀牙（CDC，1978），这个数字是缺氟社区不长蛀牙青少年百分数的6倍。

加氟可以显著降低与恢复牙医学有关的费用。据疾病控制中心估计，在水的加氟上每花费1美元(1992)，可以节省$80牙科费用（CDC，1992）。1992年，疾病控制中心估计加氟的成本与每人每年消费一块糖差不多。

Jun　Bing

15.5　操作和设计考虑

15.5.1　最佳含氟量

水中最佳含氟量是指能最大程度地预防蛀牙而牙中毒风险最小的含氟量。最初，该值是通过检查不同地区不同含氟量的成千上万个儿童的牙齿得到的，并不是根据有关不同地区不同时间儿童饮水量多少而直接或精确估算的。在这类调查的早期人们发现最佳含氟量随地区的气温而变，因为气温对不同年龄段的儿童饮水量有直接影响。California 和 Arizona 的气温显著高于美国其他地区，在这两个地区的研究表明其最佳含氟量明显低于其他地区。通过观察公共给水中天然含氟量不同的各地区儿童的牙齿氟中毒情况，并估计不同年龄组和重量组的儿童实际摄水量，可以验证上述情况。

水系统中的最佳含氟量通常由有关的州立法部门确定。如果本州还没有设定含氟量范围，可以用美国公共健康署和疾病控制中心推荐的最佳氟浓度和控制范围作为指导值。如表 15.3（Reeves，1986）所示，这些值是与学校和社区的日最高气温的年平均值有关的。

美国公共健康署和疾病控制中心推荐的最佳含氟量　　**表 15.3**

日最高温度的年平均值*（°F）	推荐氟浓度		推荐控制范围			
	社区（mg/L）	学校†（mg/L）	社区系统（mg/L）		学校系统（mg/L）	
			低 0.1	高 0.5	低 20%	高 20%
50.0 ~ 53.7	1.2	5.4	1.1	1.7	4.3	6.5
53.8 ~ 58.3	1.1	5.0	1.0	1.6	4.0	6.0
58.4 ~ 63.8	1.0	4.5	0.9	1.5	3.6	5.4
63.9 ~ 70.6	0.9	4.1	0.8	1.4	3.3	4.9
70.7 ~ 79.2	0.8	3.6	0.7	1.3	2.9	4.3
79.3 ~ 90.5	0.7	3.2	0.6	1.2	2.6	3.8

* 基于至少 5 年的温度数据。

† 基于社区最佳含氟量的 4.5 倍。

摘自：Reeves（1986）。

许多供水中含有来自天然的氟。对于这些系统，必须考虑向水中补充足量的氟以使含氟量最佳。通常情况下，从社区受益效果来看，为达到最佳含氟量而加入少量氟是经济的。

15.5.2　氟化学药剂和氟化学

氟，一种气态卤素，是在地壳中发现的第 13 位最丰富的元素。它是一种淡黄色的非常活泼的有害气体。氟是所有元素中电负性最强的，不能被氧化到正电荷状态。自然界中氟不以自由态（气体）存在。它总是与其他化学基团或元素结合，以氟化合物形式存在。溶于水时，这些化合物离解成离子。水的氟化中通常使用的所有氟化学药剂的离解度都很大。

可以在固体含氟矿物（例如荧石，冰晶石和磷灰石）中找到氟。荧石中含有 30% ~98% 的氟化钙（CaF_2）。冰晶石（Na_3AlF_6）是一种铝，钠和氟的化合物。磷灰石是包括磷酸钙，氟化钙和碳酸钙在内的几种钙化合物的混合物，通常含少量的硫酸盐杂质。磷灰石中含有 3% ~7% 的氟，是目前水中加氟所用的氟化物的主要来源。磷灰石也是磷肥的原料。在美国，冰晶石不是主要氟源。

氟广泛分布于陆界和水界中。由于水的溶解力以及水在水界中的循环流动，在所有天然水中均可以发现氟。高浓度的氟在地表水中不常见，但可能出现在地下水，温泉和地热流体中。

Jun Bing

氟与除氦，氖和氩以外的所有元素形成氟化物。多价阳离子，如铝，铁，硅和镁与氟离子形成稳定的络合物。络合程度与几种因素有关，包括络合物稳定常数，pH，氟浓度和络合剂种类等（Eichenberger，1982）。

在美国，氟化钠，氟硅酸钠和氟硅酸是三种最常用的氟化学药剂。AWWA 出版了用于水工业的这些化学药剂的标准（AWWA，1994a-c）。用于氟化的所有化学药剂的质量都应该与这些标准的要求相当。

有时会出现氟化学药剂的短缺。一般情况下，并不是生产商那里短缺，而是地方销售商临时缺货。通常这种短缺很快就会消除。在过去，也出现过生产商那里氟化学药剂（尤其是氟硅酸和氟硅酸钠）的短缺。

氟硅酸和氟硅酸钠（以及大多数氟化钠）是生产磷酸（磷肥的主要成分）时的副产品。磷肥的销售量对氟化学药剂的产量有直接影响。过去，曾发生过肥料销售太慢而引起这两种药剂的临时性短缺。短缺相对来说不太严重，因为与现在相比，那时的加氟社区较少，氟硅酸钠和氟硅酸的需求量相对较低。短缺发生在 1955 到 1956 年，1969 年夏天，1974 年春天和夏天，1982 年夏天以及 1986 年年初，最后一次短缺最为严重（Reeves，1985）。

生产氟化学药剂的过程中可能会将痕量杂质引入药剂，尤其是砷，铅和/或锌。正常情况下，杂质含量远远低于需要设定最高杂质限量的水平。

15.5.2.1　氟化钠

氟化钠（NaF）是白色，无味物质，以粉末或各种大小的晶体形式存在。分子量为 42.00，比重为 2.79。其溶解度在水处理实践中通常遇到的温度范围内基本不变，为 4.0g/100mL（4%）。加入水中时，氟化钠离解成钠和氟离子：

$$NaF \rightleftharpoons Na^+ + F^- \tag{15.1}$$

氟化钠溶液的 pH 随杂质的种类和数量而变。用普通级的氟化钠制备的溶液 pH 接近中性（约 7.6）。氟化钠的纯度变化范围在 97% 到 98% 以上，杂质主要有水，自由酸或碱，氟硅酸钠，亚硫酸盐，铁，以及其他痕量物质。向 10^6gal（3.8×10^6L）水中加入 8.6kg（19lb）氟化钠将使水中含氟量增加 1.0mg/L。

氟化钠被用于生产玻璃化珐琅或制造玻璃的工艺中，用作钢的除气剂，用于电镀，焊接剂，热处理盐，啤酒厂和酿酒厂的消毒设备，浆糊和胶水的生产中；造纸工业中可将氟化钠作为木材防腐剂。过去，氟化钠还被用作灭鼠剂。现在它不再作为灭鼠剂使用了，环保局注册的灭鼠剂名单上也没有氟化钠。

15.5.2.2　氟硅酸钠

氟硅酸钠（Na_2SiF_6）是一种白色，无味晶体，分子量为 188.06，比重为 2.679。它在水中的溶解度在 0°C 时的 0.44g/100mL 到 100°C 时的 2.45g/100mL 之间变化。

氟硅酸钠溶于水时，几乎 100% 迅速离解：

$$Na_2SiF_6 \rightleftharpoons 2Na^+ + SiF_6^= \tag{15.2}$$

氟硅酸离子（$SiF_6^=$）的离解有两种方式。最常见的是水解成氟离子和硅石（SiO_2）：

$$SiF_6^= + 2H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + 6F^- + SiO_2 \downarrow \tag{15.3}$$

硅石是玻璃的主要成分，不溶于水。另外，$SiF_6^=$ 可以很慢地离解，释放出氟离子和气体四氟化硅（SiF_4）：

$$SiF_6^= \rightleftharpoons 2F^- + SiF_4 \uparrow \tag{15.4}$$

四氟化硅迅速反应生成硅酸或硅石：

$$SiF_4 \uparrow + 3H_2O \rightleftharpoons 4HF + H_2SiO_3 \tag{15.5a}$$

$$SiF_4 \uparrow + 2H_2O \rightleftharpoons 4HF + SiO_2 \downarrow \tag{15.5b}$$

Jun　Bing

$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^- \tag{15.5c}$$

氟硅酸钠溶液是酸性的，其饱和溶液的 pH 值通常在 3～4 之间（约 3.6）。氟硅酸钠的纯度在 98% 或 98% 以上。主要杂质是水，氯化物和硅石。向 1.0mil gal（3.8ML）水中加入约 6.3kg（14lb）氟硅酸钠将使水中含氟量增加 1mg/L。

氟硅酸钠还有一些其他工业应用，包括洗衣房清洗（中和工业苛性皂），生产变色玻璃以及防蛀羊毛制品。过去，它也被用作灭鼠剂，但象氟化钠一样，现在也不再这么用了。美国环保局没有把它当作注册灭鼠剂。与氟化钠的情形类似，与处理氟硅酸钠相关的主要危害是灰尘。

15.5.2.3　氟硅酸

氟硅酸，也称六氟硅酸，硅氟酸，或氢氟硅酸（H_2SiF_6），分子量为 144.08。商品氟硅酸以 20%～35% 的水溶液形式存在。氟硅酸是一种稻草色，透明，发烟的腐蚀性液体，有刺激性气味并刺激皮肤。20%～35% 的氟硅酸溶液的 pH 较低（1.2），而在含氟量为 1mg/L 的弱中和的饮用水中，pH 可能略有降低。如果饮用水的碱度小于 5mg/L（以 $CaCO_3$ 计），并且 pH 为 6.8～7.0，那么加入 1mg/L 氟可使饮用水的 pH 降至 6.2～6.4。

氟硅酸在水中几乎 100% 离解。其离解化学与 Na_2SiF_6 的非常相似：

$$H_2SiF_6 \rightleftharpoons 2HF + SiF_4 \uparrow \tag{15.6a}$$

$$SiF_4 \uparrow + 2H_2O \rightleftharpoons 4HF + SiO_2 \downarrow \tag{15.6b}$$

$$SiF_4 \uparrow + 3H_2O \rightleftharpoons 4HF + H_2SiO_3 \tag{15.6c}$$

$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^- \tag{15.6d}$$

因为氟硅酸 pH 较低并在皮肤组织上产生“延迟灼伤”，处理时必须多加小心。氟硅酸（23%）在约 4°F（-15.5°C）时凝固。要使水中含氟量增加 1mg/L，需要向 1.0mil gal（3.8ML）水中加入约 20.8kg（46lb）氟硅酸。

氢氟酸和四氟化硅是氟硅酸中常见的杂质，它们是从生产工艺中带来的。氢氟酸的腐蚀性极强。它混在氟硅酸中，无论是故意添加的（即“加强”酸）或从生产工艺中带来的，都要求小心处理。与氯烟不同，氟硅酸烟雾比空气轻，会升起来而不是落在地上。（四氟化硅［SiF_4］是一种比空气重的气体，但是无毒）。氟硅酸似乎对电开关，电接触器，电控制板，以及混凝土有特殊的亲和力。

15.5.2.4　其他氟化学药剂

水的氟化中也在使用或曾经使用硅氟化铵，硅氟化镁，氟化钾，氢氟酸和氟化钙（氟石）。每种物质都有其特性使其适于在某个具体情况下使用，但是每种物质也都有其缺点。在美国，这些化学药剂都没有得到广泛应用。但是南美洲有时使用氟化钙。

在某些情况下，人们更想用氯胺而不是氯作消毒剂，这时，硅氟化铵的独特优点是它可以提供生产氯胺所需要的全部或部分铵离子。它的缺点是接触时间较短时，会阻碍消毒；并且也比氟硅酸钠贵。

在诸如学校加氟这类的应用中需要不定期地向容器中添加氟，这时硅氟化镁和氟化钾的优点特别重要，其优点是溶解度极高。另外，氟化钾与次氯酸钾很相容，因而可以用两者的混合溶液（在同一容器内）同时加氟和加氯。硅氟化镁和氟化钾都比硅氟化钠昂贵（尤其是氟化钾）。硅氟化镁在欧洲被广泛用作混凝土养护剂，因而大批量生产，但仍比硅氟化钠昂贵。氟化钾是生产神经毒气的主要成分之一。在水的氟化中所使用的所有化合物中，氟化钙（氟石）是最便宜的，但它也是最难溶的。氟化钙已经成功地以下述方式投加到水中：首先将其溶解于明矾溶液中，然后用该溶液同时提供混凝所需要的明矾和氟离子。也曾尝试过直接投加氟石的超细粉末，希望这些粉末最终会溶解或至少保持在悬浮状态直到被用掉。但这些尝试并不很成功。

Jun　Bing

15.6　应用

15.6.1　氟的投加系统

社区给水系统中氟的投加有三种常见方式：

1. 干进料器投加干燥的氟化合物。
2. 化学溶液进料器，投加液体氟化合物或以干化合物制备的溶液。
3. 氟饱和溶液器。

头两种方法也常用于其他水处理化学药剂的投加。氟饱和溶液器是投加氟的一种独特方法。

具体情况下最佳加氟系统的选择必须考虑几种因素，包括服务人口或用水量，可供的化学药剂，成本，以及可利用的操作人员（AWWA，1988；Reeves，1986）。尽管可能有多种方案，水处理设施大小和类型决定了一些通常的限制条件。一般来说，大型系统将采用头两种方法，而小型系统则采用酸投加器或饱和溶液器。

现在已有手册描述有关选择最佳加氟系统的一些考虑和供选方法（AWWA，1988；Reeves，1986）。加氟系统的选择，安装和运行中需要考虑的重要因素有：所用设备类型，加氟点的位置，安全性和废物处置。

15.6.1.1　设备类型

氟化学药剂通常以液态投加到水中，但度量时可以是液态，也可以是固体。投加前必须将固体药剂溶于水中。通常的做法是用干进料器在给定的时间间隔输送定量的药剂。有两种类型的干进料器，它们各有各的控制输送速率的方法。体积干进料器在单位时间内输送一定体积的干药剂；而重量干进料器在单位时间内输送一定重量的药剂。

很多处理地表水的水处理厂用干进料器投加其他化学药剂，因而为与其他设备保持一致，也用干进料器投加氟。干进料器几乎被专门用于投加氟硅酸钠，因为氟化钠的费用太高。

15.6.1.2　加氟系统的选择

虽然没有指定在哪种具体情况下必须使用哪种加氟系统，根据设施的大小和种类的不同，在选择加氟系统时还是有一些一般性的限制原则的。例如，大城市水厂几乎不可能考虑安装需要手动制备氟化钠溶液的加氟系统；而只有一个无人值守井的小型水厂也不会考虑安装重量干进料器。

在实际设计加氟系统之前，必须确定选用化学药剂的种类。这基本上决定了将要设计的加氟系统的种类。

要确定所用氟化学药剂的种类及相应的加氟系统类别，必须考虑以下几个方面：

1. 药剂的可用性。
2. 水量。
3. 现有设施类型：
   a. 与所建议系统的相容性；
   b. 可供使用的空间；
   c. 需要的处理点数量（加氟点）。
4. 水的特性：
   a. 天然含氟量和最佳含氟量；
   b. 流量类型（波动或稳定）；
   c. 压力。
5. 估算的总成本：

Jun　Bing

a. 投资成本；

b. 运行和维护费用；

c. 药剂成本。

6. 操作人员技能。

7. 州法规，条例和优先选择。

权衡以上几个方面（部分或全部）以后可以确定选用的化学药剂。没有任何一个方案是完美的，不同的人所作的判断或多或少会有所不同。虽然很多情况下哪个药剂有利是比较明显的，但有时候情况并非如此。因此，不同的人会得出不同的结论。下面举例说明可以如何选择化学药剂以及选择设备。

例题 15.1　Iowa 州的 Pelion 城（人口数 525）决定对给水系统加氟。该供水系统也服务于某较大的乡村学校（人口数 2000）。Pelion 的供水系统由两个不是全时看管的水井组成。平均日产水量是 0.2 × 100 万 gal/d。该社区水系统的最佳含氟量是 0.8mg/L。附近的化学品供应商可以提供所有三种氟化学药剂。

1 号井最大抽水率（能力）是 290gal/min（417600gal/d），出口压力为 65psi；2 号井抽水能力为 250gal/min（360000gal/d），出口压力为 60psi。两口井的水中天然含氟量均为 0.1mg/L。

两口井之间的距离大约是 1mile。井房都较大，并备有加氯，加聚磷酸盐和苏打灰的设备。井房也备有电力和必要的管线。

$$\text{氟化钠投加率} = \frac{0.7\text{mg/L} \times 0.2 \times 100\text{ 万 gal/d} \times 8.34\text{lb/gal}}{0.45 \times 0.98} = 2.65\text{lbs/d}$$

$$\text{每年需要的 NaF 量} = 2.65\text{lbs/d} \times 365\text{d/a} = 967.3\text{lb/年}$$

氟硅酸溶液（H_2SiF_6，23% 溶液）需要量：

$$\text{氟硅酸溶液投加率（lb/d）} = \frac{\text{剂量（mg/L）} \times \text{水量 100 万 gal/d} \times 8.34\text{lb/gal}}{\text{AFI} \times \text{溶液浓度}}$$

$$\text{AFI} = H_2SiF_6 \text{ 中氟的原子量除以 } H_2SiF_6 \text{ 的分子量} = \text{氟的克数}/H_2SiF_6 \text{ 克数}$$
$$= (6 \times 19)/144.1 = 0.79$$

$$\text{溶液浓度} = \text{每 100g 溶液中 } 23g H_2SiF_6 = 0.23g H_2SiF_6/1g \text{ 溶液}$$

$$\text{得：氟硅酸溶液投加率} = \frac{0.7\text{mg/L} \times 0.2 \times 100\text{ 万 gal/d} \times 8.34\text{lb/gal}}{0.79 \times 0.23} = 6.4\text{lb/d}$$

每年需要的氟硅酸溶液（23%）量 = 6.4lb/d × 365d/a = 2336lb/a

比较两种化学药剂的成本：

药剂成本比较

药剂	成本（cent/a）	药剂用量（lb/a）	药剂成本（$/a）	成本差别（$）
NaF	90	967	870	-167
氟硅酸	30	2336	703	0

1. 因为小城的井相对较小，且无人看管，应该立刻排除采用干进料器投加氟硅酸钠的方案。这样，剩下的选择有两种：使用氟化钠和饱和溶液器以及使用大瓶装氟硅酸和计量泵。

饱和溶液器需要的空间略大，但在这里不是问题。酸系统和饱和溶液器系统都与现有水处理系统相容。考虑到井的位置，将设两个加氟点，每个井一个。每个井的流量稳定，压力足够。

虽然两种化学药剂都容易获得，但药剂及相应设备的成本将有差别。可以对这些成本作出估算，比

Jun　Bing

较和评价：

数据：

日平均产水量 = 0.2 × 100 万 gal/d

氟剂量（mg/L）= 最佳含氟量（mg/L）- 天然含氟量（mg/L）

= 0.8mg/L - 0.1mg/L = 0.7mg/L

氟化钠（氟化钠与饱和溶液器）的需要量：

$$\text{氟化钠投加率（lbs/d）} = \frac{\text{氟剂量（mg/L）} \times \text{水量（100 万 gal/d）} \times 8.34\text{lb/gal}}{\text{AFI} \times \text{氟化钠的化学纯度}}$$

AFI = 氟化钠的氟含量 = 氟的原子量（19）除以氟化钠的分子量（42）

= 19/42 = 0.45

2. 使用氟硅酸和氟化钠的年药剂成本相差约 $167。另外，两者的投资成本相差约 $2200。因为氟硅酸的设备安装成本和年药剂费用少一些，所以可以作出优先考虑氟硅酸系统的判断（Pelion 水系统也为一个较大学校供水这一点不影响化学药剂的选择。通常最好根据成本来决定选用哪种药剂）。这样，在这个例子中，决定选用氢氟硅酸。

随着项目的进行和具体设备的选择，可以进行粗略设计，收集更多的信息。这时估算过的成本可能变得不太精确。如果是这样，应该重新比较成本，确保使用酸系统仍然是经济的。

对于特定的加氟系统来说，进料器种类的选择由成本（主要因素），可得性，生产商或销售商的服务声誉，以及人员的优先选择决定。一旦确定了使用哪种氟化学药剂，氟进料器的选择就受到限制了。如果要使用氟硅酸，就需要计量泵。如果要使用饱和溶液器（有氟化钠的），则计量泵是必要的。如果要使用氟化钠（作为干药剂）或氟硅酸钠，则需要一个干进料器。选好了药剂以后，就只需要确定进料器的具体型号了。

15.6.1.3　加氟点

理想情况下，加氟点应设在一个所有被处理水都经过的地方。在处理厂中，这可以是投加其他水处理药剂的渠道，可以是滤池的出水干管，或者可以是清水井。如果存在组合型处理设施，例如，处理厂外加备用井，必须选择一个来自所有设施的所有水都会流经的位置作为加氟点。如果不存在这样的位置，则每个设施需要安装独立的加氟设备。

选择加氟点时需要考虑的另外一个问题是通过与其他处理药剂的反应和吸附而损失氟的可能性。只要是可能的，就应该在过滤后加氟以避免大量氟的损失，特别是当明矾剂量很大或有镁存在并使用了石灰 - 苏打灰软化工艺时，如果明矾的剂量是 100mg/L，氟的损失可能达到 30%（Bellack，1984）。如果混凝剂是铝盐或铁盐，而在金属氢氧化物去除前就投加了氟化合物，则可以形成溶解性的铝络合物和铁络合物，尤其当混凝 pH 低于 6.5 时。然而在有些情况下，例如当清水井无法接近时，滤前加氟可能是必要的。

投加其他化学药剂时，必须考虑药剂之间的相容性。加氟点应该尽量远离含钙药剂的投加点，使就地沉淀引起的氟损失最小。例如，如果为控制 pH 在滤池的进水干管加入石灰，则可以在同一干管的不同位置投加氟，或者在清水井投加氟。如果不可能将投加点分开，则必须使用在线混合器以防止氟化钙就地沉淀并确保投加的氟溶解。

在单井系统，井泵出水管线可以用作加氟点。如果使用了一个以上的井泵，可以将引向配水系统的管线作为加氟点。在地表水处理厂或软化厂，理想加氟点位于从滤池到清水井的管线上。这里能提供最大混合。有时清水井就建在滤池下面，很难直接向清水井中投加药剂。这种情况下，加氟点必须设在另外的位置，比如在配水系统的主干管上，或者在滤池前。所有加氟点都应该包括一个抗虹吸装置。

15.6.1.4　安全考虑

现在已有手册描述有关加氟系统的操作危险和安全实践（AWWA，1983，1988；Reeves，1986）。

处理厂操作人员必须使用正确的搬运处理技术，避免过度接触氟化学药剂。使用氟化钠和氟硅酸钠时，灰尘是个主要问题。处理任何氟化学药剂或维护加氟设备时，都应该要求使用个人防护设备（personal protection equipment，PPE）。

15.6.1.5　推荐过量投加氟时的应急措施

当社区对其饮用水加氟时，存在过量投加了氟的可能性。大多数过量投加不会导致直接健康危险；但是，有些含氟量可能高到足以引起直接的健康问题。因为有些过量投加可能导致严重的长期健康影响，所有过量投加都应该立刻纠正。

当设备功能不佳或社区公共给水系统发生了不良事件而使氟化学药剂投加过量时，应该采取具体行动。疾病控制中心出版了有关处理社区水系统过量加氟事件的建议措施（CDC，1995）。

第 16 章

水处理厂残余物管理

David A. Cornwell, Ph. D., P. E.
President
Environmental Engineering & Technology, Inc.

水处理厂通常会产生一些废物，其性质和特征与主要的处理流程有关，而且会影响出水水质，尤其是当废物在处理流程内部贮存或循环时。

尽管废物流程与处理工艺紧密相关，长期以来，即使水处理工艺在技术上是合适的，但水处理厂的废物管理往往独立于水处理流程之外而被忽视。随着废物管理成本的增加，把废物作为主要的水处理流程的一部分来考虑已成为当务之急。水处理流程产生不同类型的废物，每一种废物的处理费用都不同。在确保满足一系列水质目标的前提下最经济的水处理方式必须将废水处理作为整个流程的一部分来考虑。从水质角度出发，把固体废物贮存在沉淀池内不是理想的方式，因为包括固体废物贮存在内的整个处理工艺的设计将影响到沉淀池的选型，而且一些组合过滤介质会比其他介质产生更多的反冲洗废水。所以废物处理不应被视为独立项目考虑，而应包括在处理主流程之内。

本书 1990 年版的“什么必须被去除?”“它应被处置何处?”“什么是处理前必须的预处理?”都提及了水处理的目标。最近一系列废物处置以外的报导引起了广泛的注意。废物处置不应是废物最终处理的首选，应力求对废物进行处理并再利用。有利于废物回用与减小废物量的系统设计也变得更重要。将废物贮存在流程内或回用到水处理厂所引起的水质问题在规划废水管理系统时也逐渐变得突出。

水处理厂的残余物最初被称为污泥。实际上污泥仅仅是某些类型的废水中的固体或固液混合物成分。目前，残余物这个词包括了水处理流程中产生的所有废物，无论液态的、固态的或是气态的。

为得到适宜过滤要求的相对清洁的水，可投加水解金属盐类或合成有机絮凝剂，使悬浮颗粒和溶解物质絮凝。大部分絮体和杂质会沉积到沉淀池底部成为废水的一部分。根据原水所用的絮凝剂的不同可将残余物划分为铝盐、铁盐或高分子絮凝污泥（尽管污泥的大部分都是水）。絮凝污泥大约占到水厂产生的所有固体废物的 70%。石灰污泥是在水处理软化过程中产生的，石灰或石灰/苏打粉末占到所有固体废物的 25%。因此，水厂的废物大部分是在水处理的絮凝和软化工艺中产生的。以上提到的包括水中的悬浮物都是固/液废物（如上所述被称为污泥）。其他的水工业中的固/液废物包括除铁、除盐废水，失效的活性炭、失效的预包膜过滤介质、慢速砂滤池废物以及滤池反冲洗废水（SFBW）。

水工业中也产生液态的残余物，如可溶性的固体物溶到水中产生的废水。这部分废水常被称为盐水或浓缩液，它还包括离子交换发生器产生的盐水、膜过滤的截留物（尽管微滤和超滤产生包含悬浮固体的浓缩液，但也被归为这一类）、电渗析厂的废水、活化矾土类吸附介质的再生废液。气态的剩余物包括吹脱装置排出的气体、臭氧接触器逸出的气体。表 16.1 列出了处理厂残余物的主要种类。本章主要阐述污泥的特性、处理和再利用。也对液态废物的处置作了相应介绍。有关其他残余物的处置可参阅：

Jun Bing

AWWA（1996）、Cornwell | Bishop、Gould 和 Vandermeyden（1987）、Vandermeyden（1987）。Cornwell 和 Koppers（1990）对软化颗粒作了详尽的论述。

16.1　固/液残余物生成量

大部分采用絮凝工艺的水厂主要产生两种残余物——来自沉淀池的残余物（通常称为污泥）和来自滤池反冲洗的残余物（通常称为滤池反冲洗废水）。

水厂主要残余物　　表 16.1

固/液残余物
铝盐污泥
铁盐污泥
絮凝污泥
软化污泥
滤池反冲洗废水
失效的活性炭
慢滤池废物
除铁除锰废物
废弃的预包膜过滤介质
软化颗粒
液态残余物
离子交换发生器产生的盐水
再生活化矾土所产生的废液
膜浓缩液
颗粒活性碳输送水
气态残余物
气压装置排气
臭氧接触器逸出的气体

水处理厂的固/液污泥的总量取决于原水水质、化学药剂投加量、处理工艺、污泥去除方式、沉淀效率以及反冲洗频率。

残余物处理的工程设计和应用中很困难的一项工作是对污泥总量（体积和固体物含量）进行估算。固体总量会随季节和年份而变化，但通常根据给定年限的设计流量的年平均值确定。虽然季节性或按月的变化数据很重要，但往往被忽视了。

铝（或铁）盐污泥产量可根据铝（或铁）盐在絮凝过程中的反应方程式准确地计算。再加上浊度对污泥的影响可提高计算的精度。其他一些影响污泥产量的因素可根据要求列入影响因素之内。

当铝盐作为铝盐絮凝剂加入到水中时，计算污泥产量的反应方程式如式（16.1）所示，产物包含 3 个结合水（Cornwell et al.，1987；Cornwell and Koppers，1990；AWWA，1996）。

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O + 6HCO_3^- \longrightarrow 2Al(OH)_3 \cdot 3H_20 + 6CO_2 + 11H_20 + 3SO_4^{2-} \qquad (16.1)$$

如果碱度不足，可投加石灰和碳酸氢钠来保持适当的 pH 值。3 个结合水为铝提供了 6 个共价键。如果不考虑 3 个结合水会使计算的污泥总量偏低。这些结合水使污泥质量增加、体积增大。由于结合水

Jun　Bing

用一般的化学方法难以去除，所以它的存在使污泥的脱水更加困难。工业用铝盐的摩尔质量是594，因此铝占铝盐总量的9.1%（54/594）。生成的水合氢氧化铝（$Al(OH)_3 \cdot 3H_20$）分子量为132，因此1mg/L的铝会产生4.89mg/L的固体物（132/27），即含1mg/L铝的铝盐絮凝剂投加到水中会产生0.44mg/L的无机铝固体物（0.091×4.89）。水中的悬浮物质由于没有参与反应，其总量不变。其他的添加物如高分子聚合物和粉末活性炭产生的污泥也可根据物质量不变的原则来计算污泥产量。因此用铝盐作絮凝剂产生的污泥总量可用下式计算：

$$S = 8.34Q\ (0.44\mathrm{Al} + SS + A) \tag{16.2}$$

式中　S——产生的污泥量（lb/d）

Q——水厂流量（100万gal/d）

Al——铝盐净投量（mg/L）（含Al_2O_3 17.1%）

SS——原水悬浮固体浓度（mg/L）

A——其他化学添加剂，如聚合物、黏土或粉末活性炭（mg/L）

注：由lb/d转化为kg/d需乘以0.45。

如果以铁盐作为絮凝剂，那么式（16.1）相应的产物应为$Fe(OH)_3 \cdot 3H_20$，摩尔质量为161。固体物产量计算公式变为：

$$S = 8.34Q\ (2.9\mathrm{Fe} + SS + A) \tag{16.3}$$

其中铁的投加量用Fe^{3+}或Fe^{2+}的氧化物形式（mg/L）来表示（注：Fe^{2+}如果被氧化，原水中的Fe^{2+}将产生2.9倍的污泥）。对于铁盐絮凝剂固体物的产量最好通过Fe的含量来计算，因为能购买到的铁盐絮凝剂的形式是不同的，不能根据式（16.2）和式（16.3），认为铁盐污泥产量是铝盐污泥的若干倍。两个公式的絮体单元是截然不同的。事实上，根据产物的分子量比值，1mol的铁盐絮凝剂产生的污泥干重比1mol铝盐产生的多20%～25%。如果铁盐的形式是氯化铁（$FeCl_3$），那么絮凝剂的剂量通常指的是不含结合水的化学物质的干重（虽然这点需由生产商确认）。由于$FeCl_3$的分子量是162.3，每投加1mg$FeCl_3$将产生1mg的固体物质。不同厂商生产的$FeSO_4$具有不同的结合水，因此需要对不同的产品进行鉴别。

例题16.1　美国大西洋中部地区的某水厂1991～1994年间的原水平均浊度为4.5NTU。$FeCl_3$的平均投加量为11.5mg/L（以$FeCl_3$计）。对SS与浊度进行统计分析后得到它们的相关系数b，从而可将浊度（TU）转化为悬浮物浓度（SS）。在平均流量为198×100万gal/d时b为1.4，那么该水厂年污泥产量是多少？

解：根据公式（16.3），絮凝剂的投加量以Fe表示，因此将$FeCl_3$的投加量转为Fe的投加量：

$$\frac{MW\mathrm{Fe}}{MW\mathrm{FeCl_3}} = \frac{56}{161}\ (11.5\mathrm{mg/L}) = 4\mathrm{mg/L}\ \text{的 Fe}$$

固体物产量：

$$\begin{aligned} S &= 8.34Q(2.9\mathrm{Fe} + b\mathrm{TU}) \\ &= 8.34(198)[2.9(4) + 1.4(4.5)] \\ &= 29.558\quad \mathrm{lb/d}\ \text{即}\ 149\mathrm{lb}/100\ \text{万 gal} \end{aligned}$$

聚合氯化铝（PACl）是使用率居第三位的絮凝剂。当将PACl剂量转化为固体物产量时，尤其要注意，由于不同的生产商生产的PACl的浓度可能不同，因此不同的使用者使用的剂量也可能不同。有的使用者是按PACl的净含量，有的是按Al_2O_3的含量，也有的是按PACl的产物计量的。一种“特制”的人造PACl液体含有30%～35%的PACl和约10%的Al_2O_3。某生产商的产品含有33.3%的PACl和10.3%的Al_2O_3，且PACl本身包含30.9%的Al_2O_3，相当于16%的铝含量，因此1mgPACl（以PACl计）将产生0.8mg固体物（0.164×4.89）。

可以用上述公式追踪污泥产量的年或日变化趋势。然而应用此公式的一大难点是大部分水厂并没有定期检测原水悬浮物浓度，虽然可以假定单位浊度对应于单位悬浮物浓度，但事实上，它们之间的系数

Jun　Bing

并不是 1。

$$SS(\text{mg/L}) = b \cdot \text{TU} \tag{16.4}$$

对于色度和浊度去除负荷小的水厂，b 值在 0.7 ~ 2.2 之间变化（Cornwell et al.，1987）。即使对于同一原水，该值也可能随季节而变化，因此市政部门可以对悬浮物浓度进行持续监测或建立浊度与悬浮物浓度的关系。图 16.1 表示了一种低色度原水的这种关系（Cornwell，1981）。理论上应该每周都进行检测，直到得出悬浮物浓度/浊度的季节变化，然后每个月校正一次就可以了。

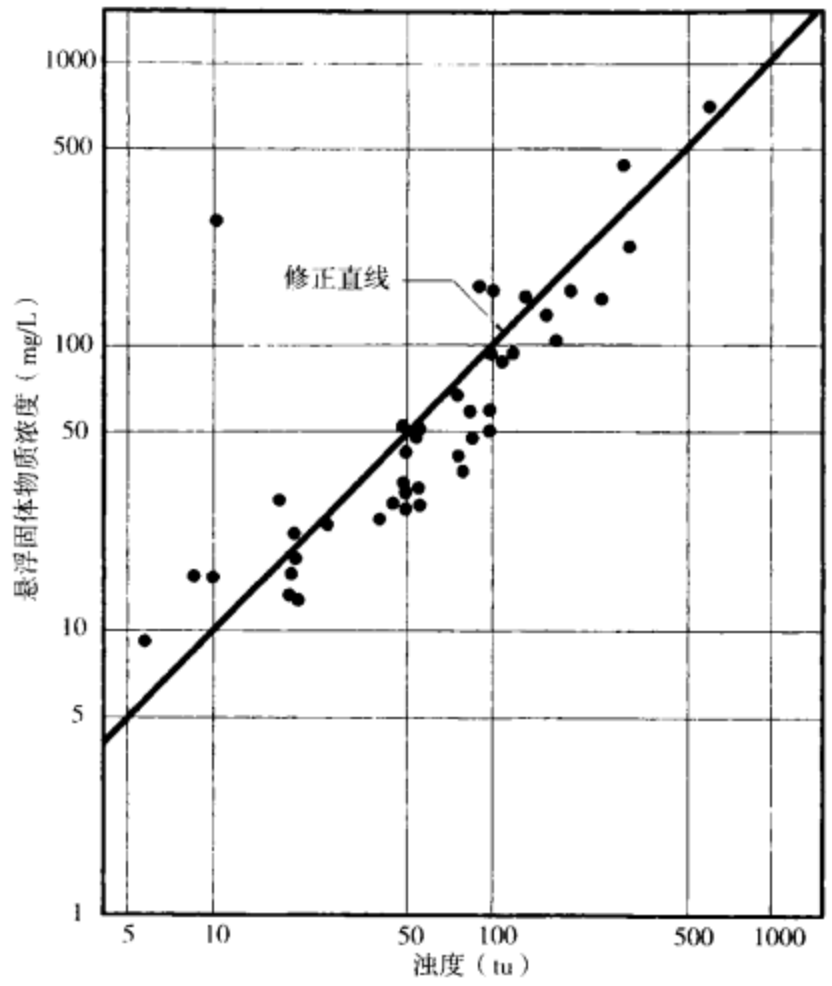


图 16.1　悬浮固体物质与浊度关系

（来源：Cornwell，1981）

原水的另一个复杂性是它含有一定量的总有机碳（TOC）。总有机碳也是污泥生成的一大因素。对于低浊、高 TOC 的原水，b 值可高达 20。但除非浊度和 TOC 同时变化，否则悬浮物和浊度之间的关系将不复存在。

图 16.2 显示了费拉德尔菲亚市污泥计算值和实测值的比较（EE&T，1996）。该市在这期间使用了铁盐作为絮凝剂。关系式显示悬浮物与浊度的比值是 1.4。利用式（16.3）计算的污泥量在测量值的 5% 的误差范围之内。通过仔细的校准刻度和测量，得到了如图 16.3 所示的费拉德尔菲亚市的污泥量的平衡图。

通过类似的理论分析可推导出一个通式（Cornwell et al.，1987；AWWA，1981），对于包括去除碳酸盐硬度的石灰软化水厂，不论是否使用铝盐、铁盐或聚合物均适用。通式如下：

$$S = 8.34Q\,(2.0\text{Ca} + 2.6\text{Mg} + 0.44\text{Al} + 2.9\text{Fe} + SS + A) \tag{16.5}$$

式中　S——污泥产量（lb/d）；

Ca——钙硬度（以 $CaCO_3$ 计）（mg/L）；

Mg——镁硬度（以 $Mg(OH)_2$ 计）（mg/L）；

Jun　Bing

Fe——铁盐投加量（以 Fe 计）（mg/L）；

Al——铝盐净投加量（以 17.1% Al_2O_3 计）（mg/L）；

Q——水厂流量（100 万 gal/d）；

SS——原水悬浮物浓度（mg/L）；

A——其他添加剂（mg/L）。

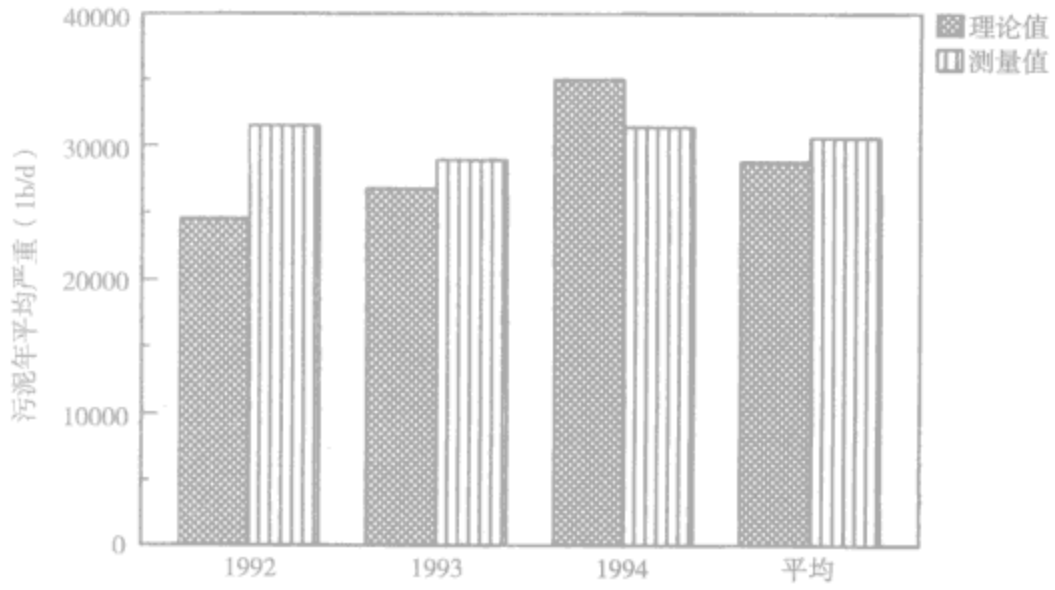


图 16.2　Baxter 水厂理论污泥量与实测值比较

（来源：EE&T，1996）

以上计算步骤和公式可用于计算污泥的干重，但不能估算产生污泥的体积。对于去除非碳酸盐硬度或当使用氢氧化钠软化水时可参阅 AWWA（1981）。

从沉淀池或澄清池中去除的污泥体积和悬浮固体浓度与原水水质、原水的处理方法以及污泥的去除方式有关。当沉淀池采用人工排泥时，积聚的污泥会在池底压实和浓缩。通常由较重颗粒组成的污泥层会沉积到池底，而一些较轻的颗粒会悬浮在上层。实际污泥的体积在较大程度上依赖于排泥过程中冲洗积泥的水量。随着出水水质要求的提高，要求尽可能快地去除固体物质，因此通常会使用持续工作的清除设备。这样，由于压缩区高度的减小和停留时间的缩短，固体物浓度会较低。对于使用铝盐或铁盐絮凝剂而产生的污泥和浊度去除负荷较小的原水，当使用连续工作的清除设备时，沉淀池底固体物浓度在 0.1% ~1.0% 之间。一些上向流澄清池产生的污泥固体浓度在 0.1% 以下。但是某些悬浮液澄清池的污泥固体浓度在 2% 以上。絮凝剂与原水固体物质的比率越高、固体物浓度越低，则污泥体积越大。高浊度原水产生的絮凝污泥固体物浓度在 2% ~4% 之间，有时会更高。沉淀池底污泥的体积是原水的 0.1% ~3%，据一项调查（Cornwell and Susan，1979）发现平均值为 0.6%。由于 $CaCO_3$: $Mg(OH)_2$ 的比例和澄清池池型的不同，软化污泥的浓缩程度会更高。传统的沉淀池产生的固体物浓度可能在 2% ~4%。但是污泥悬浮澄清池产生的固体浓度可达 30%，污泥体积也相应有较大的变化，为原水体积的 0.5% ~5%。

滤池反冲洗污水的特点是：瞬时流量大，固体物浓度低。滤池的反冲洗强度根据过滤介质粒径和水温的不同在 15 ~30gpm/ft^2 之间变化。反冲洗周期为 15 ~20min，反冲洗水量占水厂水量的 3% ~10%。水厂一般会对反冲洗水量有一个准确的记录。水厂用于反冲洗的水量占水厂产水量的比值可通过计算得到。例如，某滤池负荷为 4gal/（min. ft^2），周期 24h，那么周期单位产水量为 5760gal/ft^2。如果反冲洗强度为 20gpm/ft^2、历时 20min，那么一周期反冲洗水的单位体积是 400gal/ft^2。因此反冲洗水量占产水量的 7%。由于滤前水的浊度不同，则反冲洗水与总产水量的比值也不同。反冲洗水的固体物质占总固体量的比例在 10% ~20% 之间变化，悬浮固体浓度为 30 ~300mg/L。

Jun　Bing

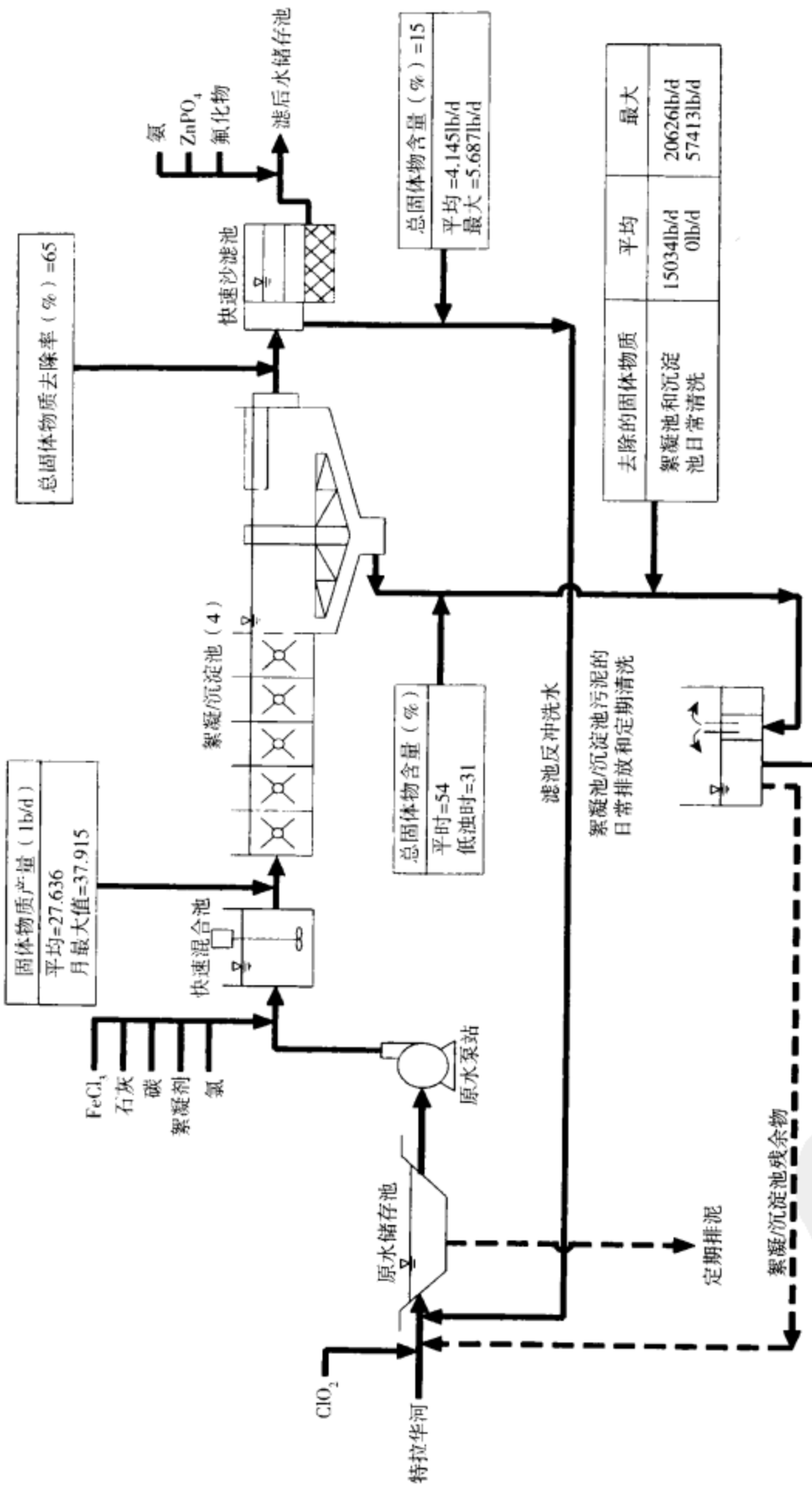


图16.3　Baxter水厂污泥处理基本流程图

（来源：EE&T，1996）

Jun　　Bing

16.2　固/液残余物的物理和化学特性

水厂废物的物理特性的研究主要是针对不同的悬浮物百分比浓度的固/液废水。固/液废物包括从水占绝大多数的自由流动的液体到固体占大多数的混合物。因此，只要提到污泥的物理特性就有必要弄清固/液混合物中悬浮固体的浓度，以便对它的物理状态进行评价。

Cornwell 和 Wang（Cornwell et al.，1992）根据 Atterbeg 极限试验（Atterbeg limit test）来划分污泥的物理状态。Atterbeg 试验起初是用来定量描述不同的含水量对细颗粒表层土壤的黏度的影响。该试验包括 5 种物质状态极限的测量。其中液限和塑限对污泥最适用。图 16.4 显示了液限以及塑限的相对关系。塑限用来表征污泥从半固态向塑性状态转化的这样一个固体浓度（塑性状态包括从柔软的黄油到坚硬的灰泥）。液限是指当污泥的固体物浓度低于该值时将表现出黏性（这个浓度范围包括从柔软的黄油到豌豆汤状的泥浆）。固体物浓度为 15% ~20% 的污泥在试验中具有液限。当固体物浓度低于或接近该范围时仍含有不能流动的自由水。通常絮凝污泥的含固率高达 8% 甚至 10% 时仍能自由流动。固体物浓度在 40% ~60% 的絮凝污泥均有塑限。

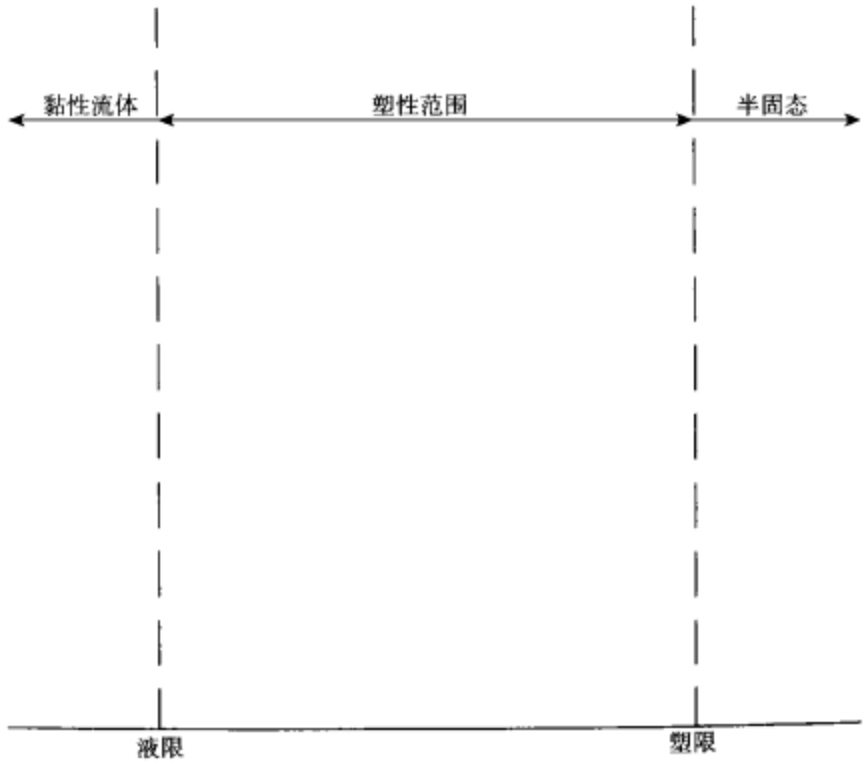


图 16.4　液限与塑限相对区域

Knocke 和 Wakeland（1983）把污泥的物理特性划分为宏观特性和微观特性。宏观特性包括比阻、沉降率、固体含量等。前面提到的内容都可归为宏观特性。微观特性包括颗粒的粒径分布和浓度。Vandermey 等（1997）80 个水厂污泥的微观和宏观特性如图 16.5 所示。絮凝污泥粒径的范围为 0.001 ~ 0.03mm，平均粒径为 0.005mm。石灰污泥具有相似的粒径范围，但是平均粒径为 0.012mm。如图 16.6 所示，Vandermey 等同时还测量了污泥混合物的固体物质的比重。絮凝污泥的平均比重为 2.32。石灰污泥的平均比重为 2.50。Koppers（Cornwell and koppers，1990）指出絮凝污泥的干密度约为 2.5。Knocke 等（1993）发现絮凝污泥的密度范围为 2.45 ~2.86，石灰污泥的密度为 2.47，聚合物污泥的密度为 1.60。Vandermeyden 等（1997）用毛细吸水时间（*CST*）、比阻（*ST*）、过滤时间（*TTF*）对 80 种污泥的脱水特性进行了评价。*CST* 是测定污泥试样自由水去除速率的一种快捷的方法。该试验对于比较污泥的脱水特性和优化污泥的絮凝条件尤其有效。试验方法如下：把 5 ~7mL 的试样倒入放置有 NO. 17 层析滤纸的一种特制圆筒内，记录自由水通过 1cm 距离的时间。当自由水从污泥中释放并经过一个电极时计时器激活；当自由水通过第二个电极时，计时器停止计时。此时计录的时间（以秒计）即为 *CST* 时间。

Jun　Bing

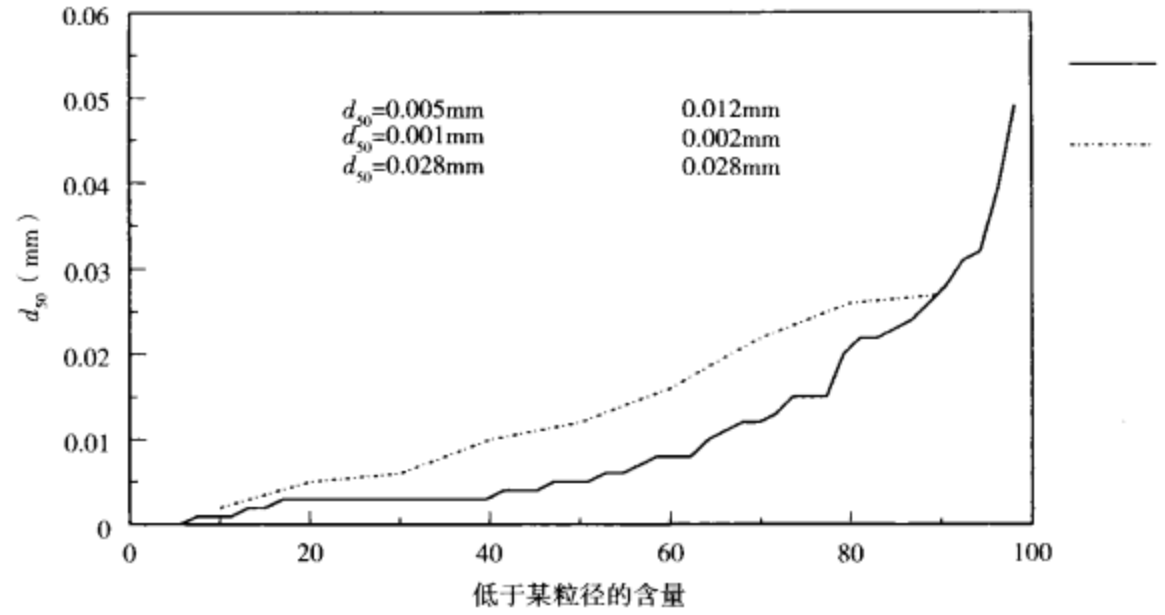


图 16.5　絮凝和石灰污泥平均粒径

（来源：Vandermeyden et al.）

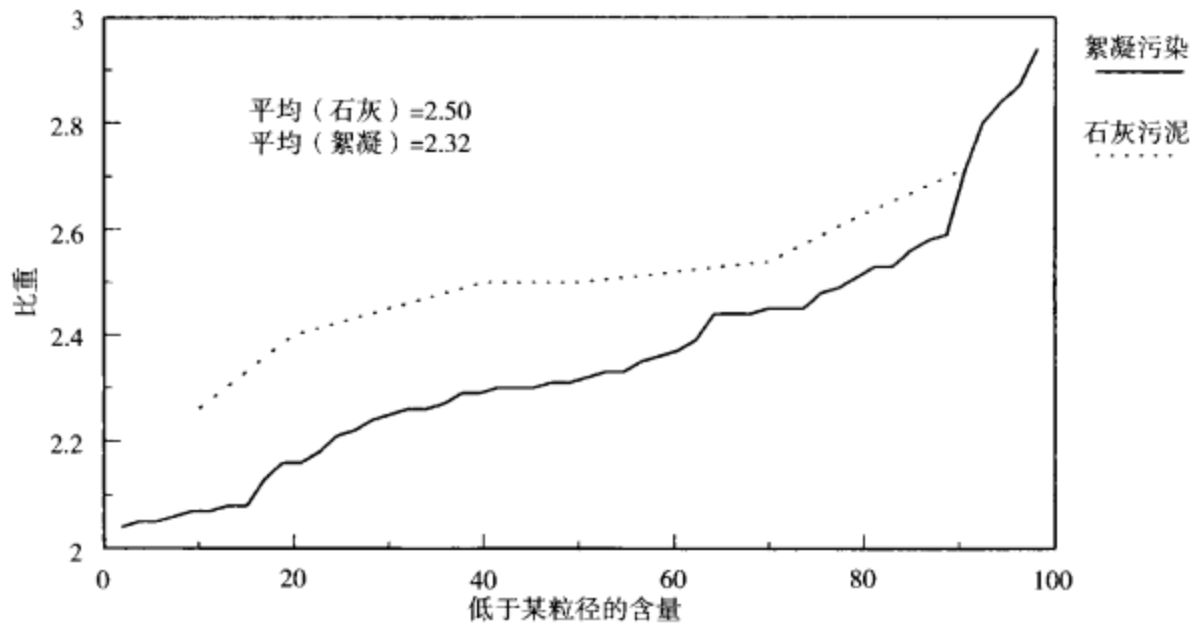


图 16.6　絮凝污泥和石灰污泥的比重分布

（来源：Vandermeyden et al.，1997）

比阻（*SR*）的定义是：单位干重的污泥在单位过滤面积上产生的阻力。测量比阻时需将试样倒入真空状态下的布氏漏斗中进行试验。即取 100mL 试样倒入垫有滤纸的布氏漏斗中并抽真空。记录不同时间对应的滤液体积，直至泥饼龟裂，真空被破坏。

TTF 是 *SR* 的一种简化试验。和 *SR* 试验一样，该试验也在相同的布氏漏斗中进行，但操作要容易得多。只需记录当滤液体积达到试样总体积一半时的过滤时间（以秒计）。Vandermeyden 等（1997）对 *TTF* 试验的具体步骤进行了详细介绍。

Vesilind（1988）提出了 *CST* 试验的模型。他认为水分从污泥中渗出并进入滤纸的速度与两个不同的过程有关。第一个是试验装置对水分的吸收过程，第二个是水分从污泥中释放出来的过程。由于从污泥中释放的自由水量与不锈钢容器的底面积、层析滤纸的渗透性以及黏度有关，所以可根据试验仪器和滤纸对试验装置的吸水性进行量化。只需对试验仪器和滤纸进行简单的测试即可得到这些参数的值和影响程度。由于黏度与温度有关，所以必须在每次试验中对它进行实测。由于试验的全部可能性试验都在同一装置中测量，因此也可以计算出装置常数。

Jun　Bing

装置常数可以说明两个电极间直径的变化，同时也定量表示了层析滤纸的渗透性和容器对脱水的影响。

Vesilind 进一步指出，水分从污泥中释放与固体含量和黏度有关。固体含量对 *CST* 有影响是早就得到公认的。固体含量与过滤能力常数直接相关。过滤能力常数的定义如下：

$$\chi = 10^{-6}\phi\left[\frac{\mu SS}{CST}\right] \tag{16.6}$$

式中 χ——过滤能力常数（$kg^2/(s^2m^4)$）；

ϕ——无量纲装置常数；

μ——黏度（厘泊（cp））；

SS——固体物浓度（mg/L）。

公式（16.6）中的过滤能力常数是衡量污泥脱水能力的基本参数。*SR* 是衡量脱水能力的参数，与污泥固体含量无关，由于 *SR* 的测量复杂，通常会被更容易测得的 *CST* 值所取代。

如果过滤能力指数和比阻都是衡量脱水能力的参数，那么它们应线性相关。图 16.7（Vandermeyden et al.，1997）是以过滤能力常数的倒数和 *SR* 分别为纵、横坐标所作的曲线。正如 Vesilind 所预测的那样，过滤能力常数和比阻之间存在较明显的线性关系。

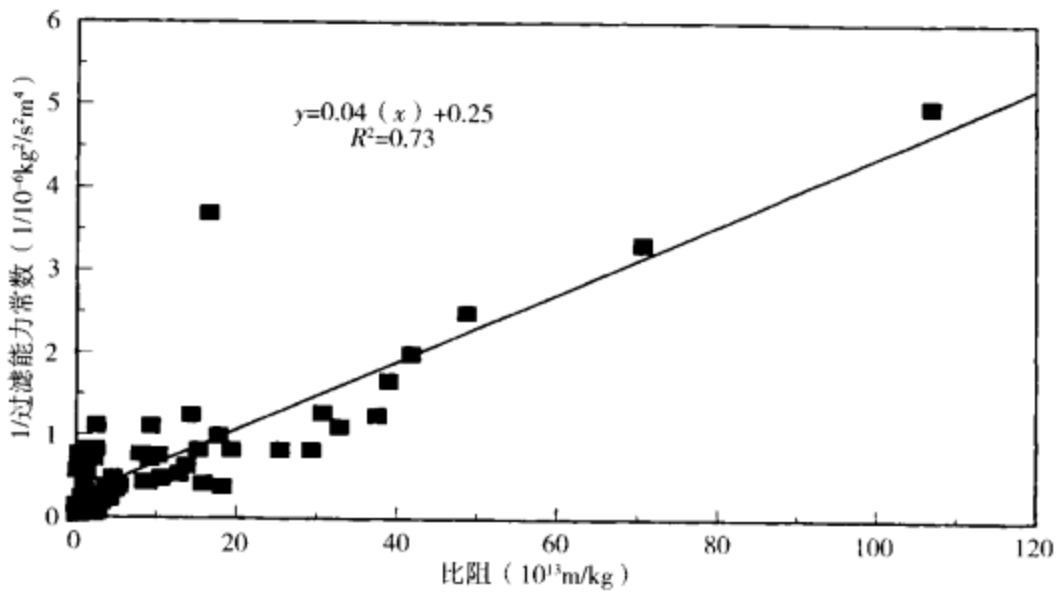


图 16.7　过滤能力常数的倒数与比阻的关系

（来源：Vandermeyden et al.，1997）

同样 *CST* 和 *TTF* 也都是用来测量污泥的脱水能力，因此也应存在某种关系。图 16.8 显示了它们的线性关系，表明两种试验都可用来评价污泥的脱水特性。

表 16.2 是各种试验结果的统计汇总表（Vandermeyden et al.，1997）。不同方法的结果都具有相似的基本趋势。例如石灰污泥的 *CST*、*TTF* 和 *SR* 值最小。所有结果表明，脱水难度由易到难的污泥依次为：石灰污泥、铁盐污泥、铝盐污泥和聚合氯化铝污泥。

当干污泥用于土地填埋、单一填埋（monofill）、回用或用作土壤替代品时，压实密度和剪切强度是两个重要的物理参数。压实试验是用来测量污泥的干密度。干密度值对于填埋和运输时估算一定重量的污泥的体积很重要。据 Koppers（Cornwell and Koppers，1990）报道，欧洲在 20 世纪 80 年代中期已率先使用干密度值来研究污泥特性。Koppers 用湿密度曲线表示了某种污泥的最佳的压实条件。在较低的含固率时污泥密度（62lb/ft³，1000kg/m³）和水相等，但是高度脱水的絮凝污泥的密度为 100lb/ft³（1700kg/m³）。Cornwell（Cornwell et al.，1992）的研究表明，絮凝污泥的含固率为 80%（高度脱水

Jun　Bing

后），密度为 110 ~ 125lb/ft^3（1850 ~ 2100kg/m^3）。含固率小于或等于 20%（此时密度为 66lb/ft^3，1000kg/m^3）的污泥密度都可认为与水的密度相等。

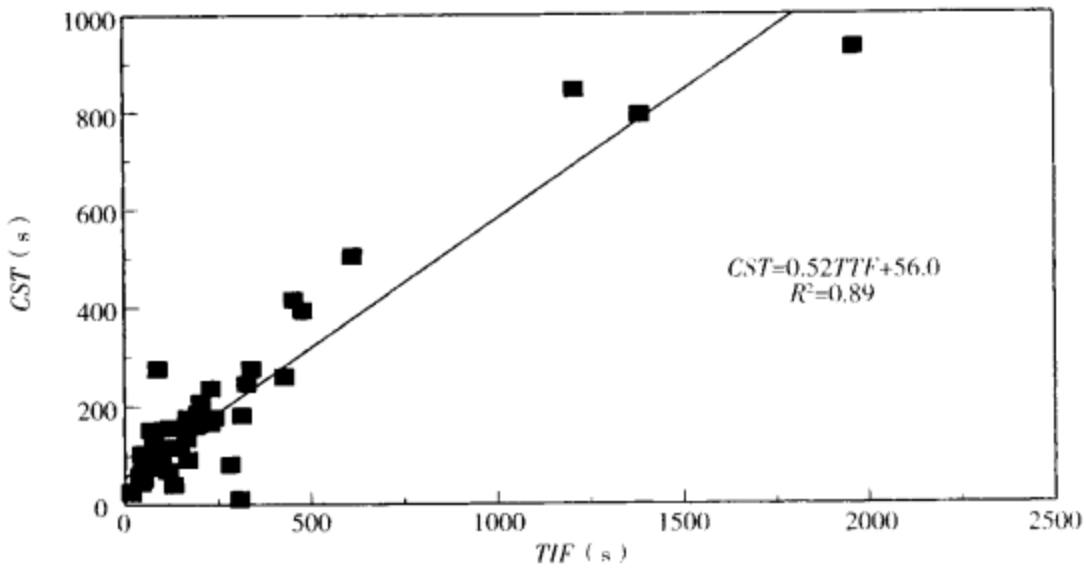


图 16.8　絮凝污泥 *CST* 与 *TTF* 的关系

（来源：Vandermeyden et al.，1997）

脱水参数统计汇总表　　**表 16.2**

污泥类型	*CST*（s）			*TTF*（s）			*SR*（10^{13}m/kg）		
	n	中值	标准差	*n*	中值	标准差	*n*	中值	标准差
铝盐污泥	38	194.1	195.4	38	319.5	412.6	38	15.8	21.3
铁盐污泥	9	103.0	64.5	9	104.7	79.5	9	6.4	8.1
聚合氯化铝污泥	5	289.8	258.8	5	410.9	562.5	5	13.8	11
石灰污泥	9	70.0	34.5	9	34.3	20.4	9	0.5	0.82

来源：Vandermeyden et al.，1997。

剪切强度是指污泥支撑自身以及外部荷载的总能力（如在运输和装卸过程中的荷载）。水厂污泥的剪切强度会随着污泥龄和扰动而变化，因此对它的测量是比较困难的。Novak 和 Calkins（1973）首先使用污泥的剪切强度来评价污泥的可处理性。他们认为，当污泥的剪切强度达到 0.7psi（4.7kN/m^2）时，污泥是可处理的。此时铝盐污泥、铁盐污泥和石灰污泥的含固率分别为 30%、40%、55%。Koppers 指出：含固率为 20% ~ 30% 的絮凝污泥的剪切强度为 0.3 ~ 0.6psi（2 ~ 4kN/m^2）；而剪切强度≥1.4psi（10kN/m^2）的污泥适合土地填埋，一般只有含固率大于 35% 时才能达到该强度。图 16.9 表明了 3 种水厂污泥含固率与剪切强度的关系曲线（Cornwell et al.，1992）。Cornwell 和 Wang（Cornmell et al.，1992）通过研究 3 种水厂的污泥含固率与剪切强度的关系（如图 16.9）得到了与 Koppers 类似的结论，不同的是他们认为当污泥用于单纯填埋时剪切强度必须大于 4psi（28kN/m^2）才能支撑运土机械。因此，当污泥用于单独填埋时，要求絮凝污泥的含固率在 30% ~ 35% 之间，且 3 种试验污泥的含固率要求有较大的差异。

水厂固/液残余物的化学特性主要指总的金属含量、可过滤的金属种类以及养分水平。许多研究（Schmit and Hall，1975；Cornwell et al.，1987；AWWA，1996；Cornwell et al.，1992；Cornwell and Koppers，1990）调查了絮凝污泥的金属含量，表 16.3 列出其中一例。金属可能来自原水也可能来自絮凝剂本身。絮凝污泥中常见的金属包括铝、砷，偶尔也含有镉、铬、铜、铁、铅、锰、镍以及锌。

Jun　Bing

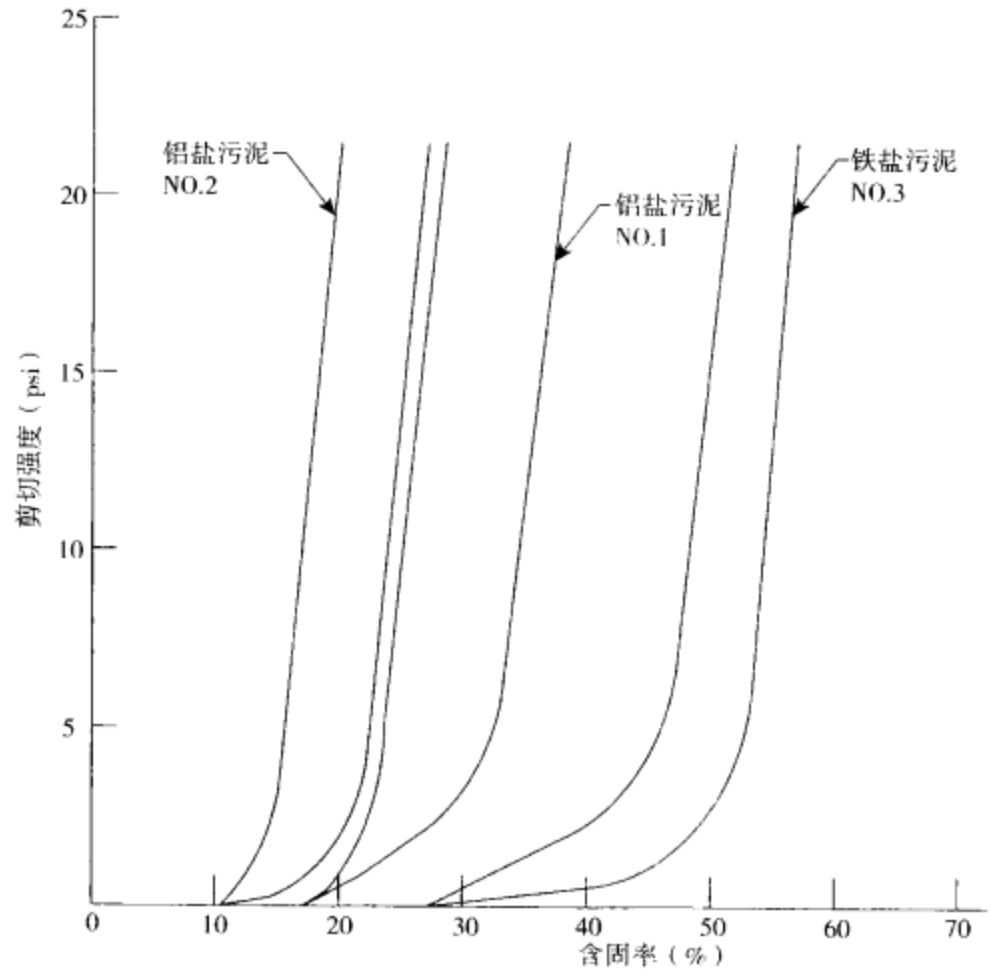


图 16.9　剪切强度与污泥含固率的关系

（来源：Corrwell et al.，1992）

絮凝污泥总金属含量示例　　表 16.3

金　属	铝盐污泥 1（mg/kg 干重）	铝盐污泥 2（mg/kg 干重）	铁盐污泥 3（mg/kg 干重）
铝	107000	123000	28600
砷	25.0	32.0	9.2
钡	30	<30	230
镉	1	1	2
铬	120	130	50
铜	138	16	52
铁	48500	15200	79500
铅	11	9	40
锰	1180	233	4800
汞	0.1		0.2
镍	24	23	131
硒	<2	<2	<2
银	<2	<2	<2
锌	91.7	393	781

来源：Cornwell et al.，1992.

USEPA 设计了一种提取试验，根据美国资源保护回收法案（RCRA）C 章中的条款来鉴定某种废物是否有害。毒理特性渗滤试验（TCLP）通过测定渗滤液的毒性来判断该废物是否属于危险废物。在 TCLP 试验中，当渗滤液中任何有害物质超过规范标准时，就说明该废物为危险废物。目前还没有关于

Jun　Bing

絮凝污泥或石灰污泥在 TCLP 试验中检验有危险物的报道。实际上有关絮凝污泥或石灰污泥中规定的有害物的可监测水平的报道都很少见。石灰污泥由于 pH 值过高而不能进行 TCLP 试验，故忽略了它的有害性而认为其无害。

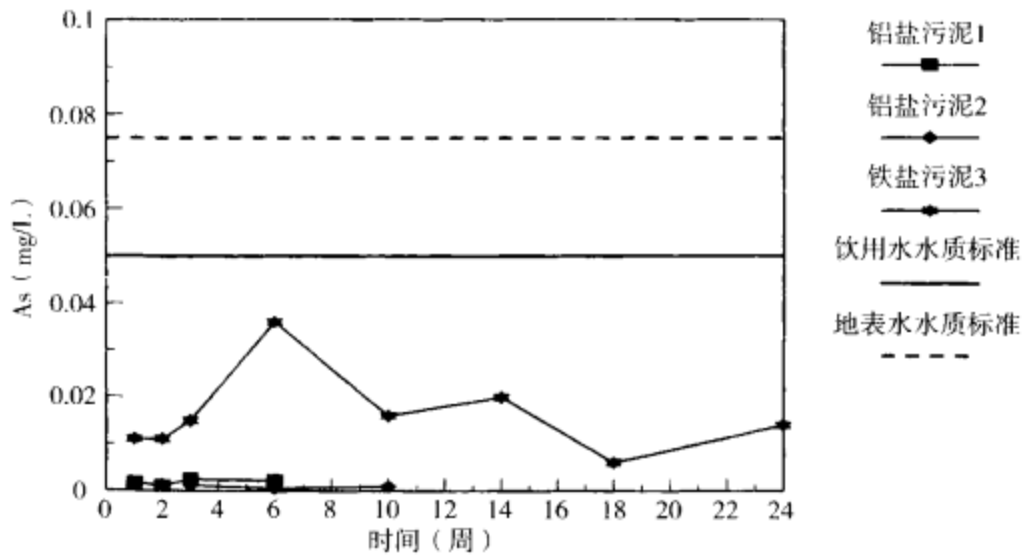


图 16.10　污泥中滤出的砷与地表水及饮用水水质标准比较

过滤试验提供了另一种对从污泥中释放出来的金属定性评价的方法。Cornwell 等（1992）的过滤试验是在蒸发器（测渗仪）（lysimeter）中完成的。试验中的固体所经历的降雨相当于 12 年的正常降雨量，然后沥出液用于分析金属浓度。图 16.10 是将从 3 种污泥中滤出的砷与地表水水质标准和饮用水金属含量指标进行对比的例子。在 3 种污泥滤液中都可以找到的元素只有砷、铜、铁、锰和锌。但是在铁盐污泥滤液中含有少量的镍和镉。仅仅在最初的一周内，可以在两种污泥滤液中找到硒。任何一种污泥滤液中都不含铝。且没有一种试样滤液中的金属含量超过饮用水的最大污染量（MCLS）。

一般认为絮凝污泥的养分含量比生物污泥低，尤其是氮和磷的含量。但一些污泥的总氮总磷含量达 3%，具有一定的肥性。有时氮含量限制了将污泥回用到某种土地的最大量（EE&T，1992）。

虽然没有关于石灰污泥的无机物含量的报道，但是通过它们从原水中去除的浓度来推求它在污泥中的含量是切实可行的。石灰软化过程中可以去除大部分的无机污染物和铅、镉、砷等化合物（在高 pH 值下）。

许多需去除硬度的地表水也含有自然生成的镭。镭是 U^{238} 经自然衰变形成的产物。U^{238} 经过百万年的衰变和一系列的元素变迁最终形成镭。镭以前的元素都是不溶于水的。所以镭是第一个能在饮用水中找到的放射性元素。镭的衍生物对人体健康危害最大，包括氡及其短寿命的次级产物。它们可以进入呼吸系统，在肺中积累，从而使肺和其他的器官受辐照。另外，污泥中的镭衰变时放出的伽马射线对人体会造成直接的辐射。因此含镭石灰污泥的安全处置包括防止氡在空气中暴露。

辐射成分的测量单位是居里（Ci）或微微或皮居里（pCi = 10 ~ 12Ci）。居里是法定辐射单位，表示每秒钟分解 3.70×10^{10} 次。Snoeyink（1984）报道了各种石灰转化污泥的镭含量数据。沉淀池污泥的 Ra^{226} 和 Ra^{228} 含量分别为 1000 ~ 1100pCi/L、200 ~ 1200pCi/L。因为镭存在于污泥固体物质中，所以它在液流中的含量与固体浓度有关。每克污泥的 R^{226} 和 R^{228} 含量分别为 10 ~ 20pCi/g 和 1 ~ 11pCi/g，反冲洗水中的 Ra^{226} 含量为 6 ~ 50pCi/g。

16.3　固/液残余物的浓缩

污泥从澄清池或沉淀池中排出后贮存在浓缩池中，通过浓缩使体积大大减少，产生更多可用于脱水

处理的浓缩污泥，甚至可用于土地回用。对于一些脱水系统而言，高浓度污泥有利于提高工作效率。浓缩池可使污泥均匀化并有利于后序的脱水操作。虽然浓缩池的形式多种多样，但几乎所有的水厂都采用重力浓缩池。

污泥浓缩的主要目的是减小体积。体积和浓度的关系表达式如下：

$$V = \frac{M}{rsP} \tag{16.7}$$

式中　V——污泥体积（m^3）；

M——固体物质量（kg）；

r——水的密度 $= 10^3 kg/m^3$（5℃）；

s——污泥混合物比重；

P——用小数形式表示的固体物含量（重量/重量）。

假定固体去除率为100%且污泥的比重在浓缩过程中不变，则污泥减少的体积表达如下：

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \tag{16.8}$$

利用该公式计算体积是简捷有效的方法。虽然污泥的比重未知，但在大多数浓缩池内，该值通常是不变的。因此固体含量为1%的污泥浓缩到10%时其体积减少约90%。

例题 16.2　某铝盐污泥含固率为0.3%，水厂每天产生100kg的污泥，那么每天产生的污泥体积是多少？如果将含固率提高2%，则体积又是多少？

要使用公式（16.7）计算体积首先必须知道污泥比重。前面已经介绍了，当污泥的固体浓度较低时比重可用1.0代替。对于铝盐污泥，当固体浓度不超过20%（大大超出浓缩池产生的污泥的含固率）时，均可满足要求。因此可将比重以1.0代入公式（16.7）和（16.8）中。

$$V = \frac{M}{rsP} = \frac{100}{10^3\ (1)\ (0.003)} = 33.3 m^3$$

浓缩后体积：

$$V_2 = \frac{P_1}{P_2}\ (V_1)\ = \frac{0.3}{20} 33.3 = 5 m^3$$

重力浓缩池通常是辐流式（底部带刮泥机械）（见图16.11），有些设有漏斗（见图16.12）。它们可以是连续式的也可以是间歇式的。连续式的浓缩池通常中心进泥、呈辐射状分散出水。出水由四周的出水堰或水槽溢流，浓缩的污泥从底部排出。装有刮削装置的浓缩池刮板设在底部并缓慢旋转。这样可将污泥刮入靠近底部的排泥管且可防止污泥板结。池底由四周向中心倾斜有利于浓缩污泥的收集。

间歇式浓缩池底部通常配有漏斗（图16.12）。连续式或间歇式运行的沉淀池的污泥流入浓缩池后，污泥在池内静止地沉淀而上清液则由可伸缩的导流管流走，导流管的位置可随污泥固体的沉淀不断地下降，直至污泥浓缩至理想的浓度或不能再继续浓缩时为止。然后，浓缩污泥由泵从漏斗中吸出以备后续处理和处置。

浓缩池的设计需要参考相似的工程实例或实验室的小型沉淀试验。浓缩池不但可提高污泥始端的含固率而且可使固液分离。将分离的上清液另行收集处理或回流到水处理厂的始端。排放需达到的标准通常要满足一系列的浊度和悬浮固体物的指标。若需循环回用则要进一步考虑寄生虫包囊的去除（见回流一节）。如果浓缩池主要用于浓缩污泥，那么浓缩池表面积通常受固体物制约。决定浓缩池表面积大小的液体通量单位为 kg/（m^2 · h）或 lb/（d · ft^3）。然而要满足上清液回流要求，浓缩池则主要受水力条件限制，如固体物的沉降速度（m/h 或 gal/（min · ft^2）。虽然有一些关于确定絮凝污泥和碳酸钙污泥通量的文献（当上清液水质为控制标准时），但仍需作一些现场的调查以确定浓缩的要求和合适的沉淀速

Jun　Bing

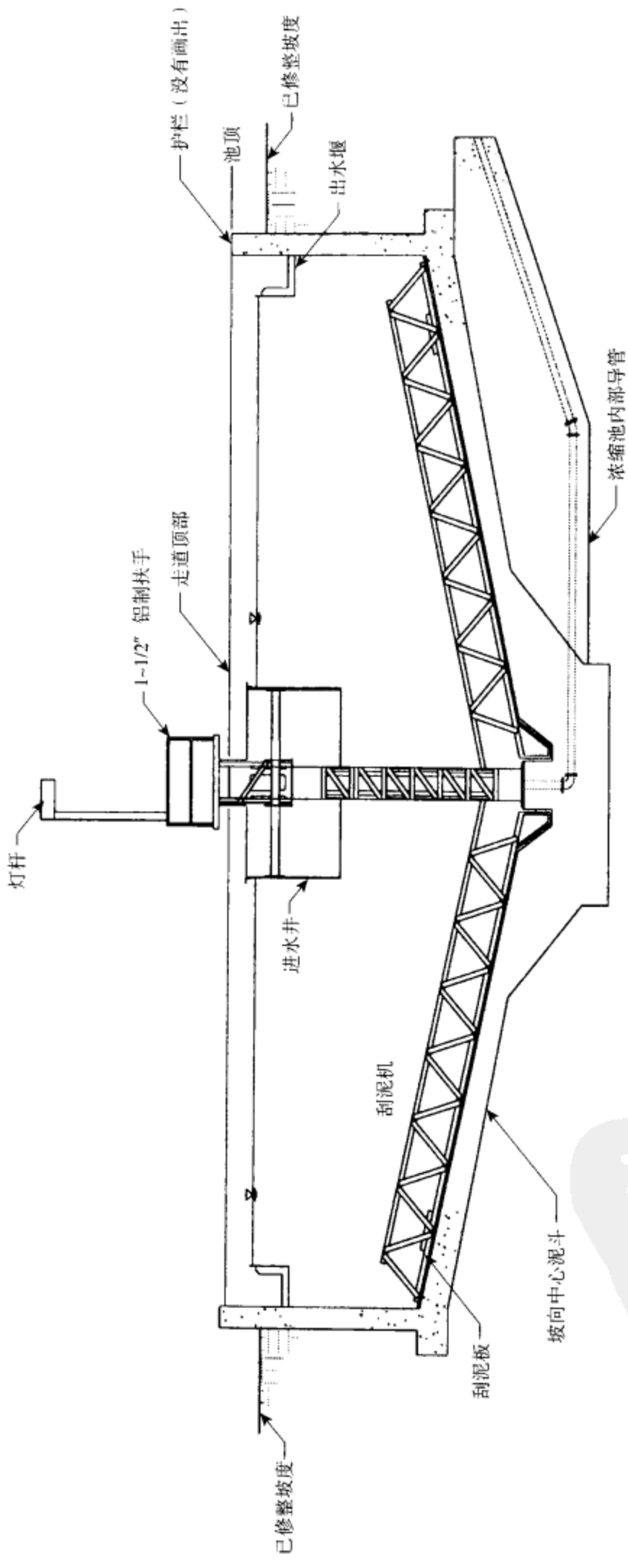


图 16.11　连续流重力浓缩池

Jun　　Bing

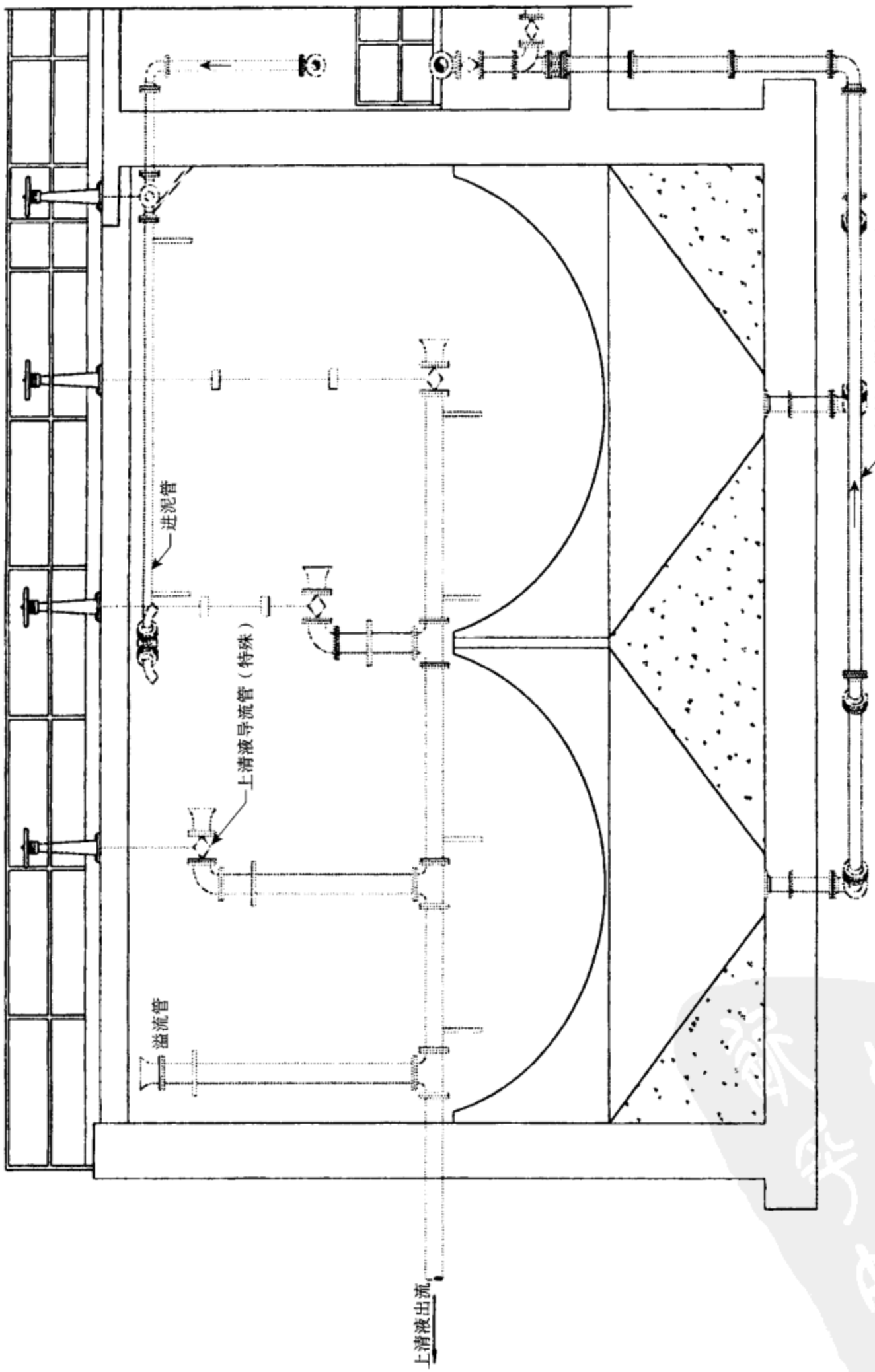


图16.12 间歇式浓缩罐简图

度。设计浓缩池的速度应与研究中的沉淀速度基本相等（见第 7 章）。AWWA（1996）报道，铝盐污泥的浓缩负荷为 4lb/（ft^2 · d）［20kg/（m^2 · d）］。本章末指出，如果不投加絮凝剂去除寄生虫包囊，水力负荷应为 0.05gal/（min. ft^2）（0.12m/h）。在这样的水力条件和流量下，浓缩受水力条件的制约胜过受固体物的制约。

实验室常见的沉淀试验是将混合均匀的污泥倒入透明圆筒内，混合结束后，从零时刻起污泥开始沉降。自来水厂澄清池和沉淀池的污泥沉降时通常会形成明显的泥水界面。记录分界面高度随时间的变化，可作出如图 16.13 所示的曲线。根据直线段的斜率可计算出自由沉淀速率。

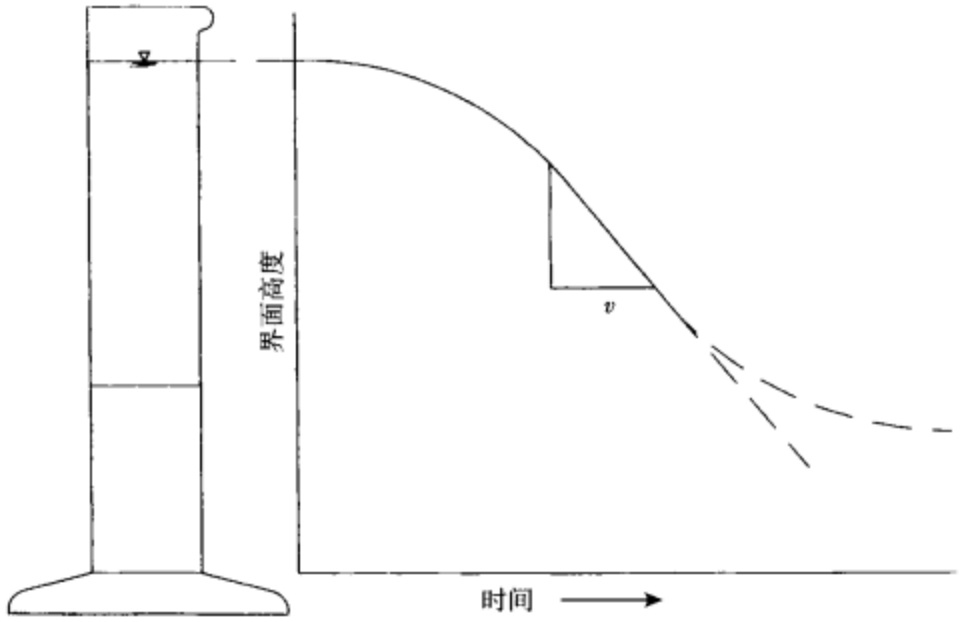


图 16.13　在量筒中进行的测量界面高度—时间曲线的浓缩试验

在试验装置的尺寸中，圆筒的直径大小可能是试验的一个关键。Vesilind（1979）对不同直径的影响进行了评估。在低悬浮物浓度（ <0.4%）时，利用较小的圆筒计算出的沉速偏低，从而使设计趋于保守。但是当悬浮物浓度超过 0.5% 时，用较小的圆筒计算出的沉速偏高。这些结论或许是特定现场考察的结果，但他们的研究确实说明了选择合适大小的圆筒进行中试的重要性。以下是 Vesilind 关于沉淀试验的几点建议：

1. 圆筒直径应尽可能大；采用 8in 的直径是切实可行的；
2. 起始界面高度应与浓缩池实际液面高度一致，如实际条件无法满足时，至少要满足 3 英尺高度；
3. 污泥由底部向上注满圆筒；
4. 整个试验中不断搅拌试样，对于 8in 直径圆筒，采用 0.5r/min 的转速较合适。这种慢速搅拌使小直径的圆筒试验更接近于实际尺寸时的情况。

按图 16.13 所示完成沉淀试验后可做出图 16.14 的曲线。固体通量可按下式计算：

$$F = vC_i \tag{16.9}$$

式中　F——固体通量（kg/（m^2. h））；

v——沉淀速度（m/h）；

C_i——悬浮物初始浓度（kg/m^3）。

固体曲线如图 16.14 的 b 所示。当悬浮物浓度为零时，固体通量也为零。随着固体浓度的上升，沉淀速度接近于零。因此，当固体通量为零时表示已达到最大的固体浓度。

对于间歇运行的浓缩池，可直接根据图 16.14 的 a 曲线估算沉淀时间、浓缩后的固体浓度。同样地，根据图 16.14 的曲线 b 可由固体通量估计固体浓度。

对于连续运行的浓缩池，污泥固体物质会沉淀到池底。在这里，污泥的浓缩一方面是沉淀的结果，另一方面是由于排泥造成的下降流所致。这部分污泥的通量计算如下：

$$F_u = v_u C_i \tag{16.10}$$

式中　F_u——由于排泥造成的固通量；

v_u——排泥引起的下降流速；

C_i——浓缩池中某一层的固体含量。

沉淀引起的固通量在前面已经定义过，对于连续流浓缩池仍适用。

$$F_B = v_i C_i \tag{16.11}$$

式中　F_B——由于沉降引起的固通量；

v_i——固体含量为 C_i 时的沉降速度；

C_i——浓缩池中某一层的固体含量。

因此总的固通量 F。

$$F = v_i C_i + v_u C_i \tag{16.12}$$

图 16.15 为总固体通量曲线。曲线达到极小值点以后，污泥固体含量的增大不再引起污泥固通量的增大。求最大固通量的方法很多，大部分在 Vesilind（1997）著作中有介绍。Coe 和 Clevenger 介绍了一种使用最广的方法。

Coe 和 lenenger 利用质量和液体平衡公式来计算浓缩池面积：

$$A = \frac{Q_0 C_0}{v_i}\left(\frac{1}{C_i} - \frac{1}{C_u}\right) \tag{16.13}$$

式中　A——浓缩池面积（m^2）；

Q_0——污泥流量（m^3/s）；

C_0——进泥含固率（kg/m^3）；

v_i——固体物浓度为 C_i 时的沉降速度（m/s）；

C_i——沉淀池内某层的设计含固率（kg/m^3）；

C_u——出泥目标含固率（kg/m^3）。

必须首先确定 v_i 和 C_i 值才能计算面积。计算的最大面积应该是设计的最小面积。Yoshioko 等（1957）提出用图解法求浓缩池面积（如图 16.15）。过曲线的极小值点作切线，切线与固通量轴的交点即 FL，由 FL 可确定浓缩池面积。

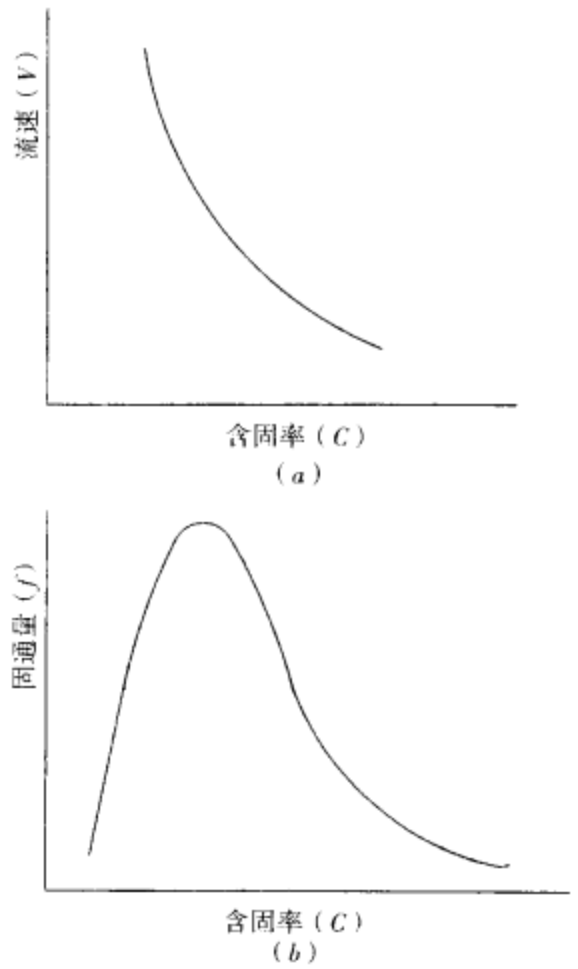


图 16.14　量筒中的浓缩试验测得的间歇浓缩数据

（a）界面沉速与初始含固率的关系

（b）固通量与初始含固率的关系

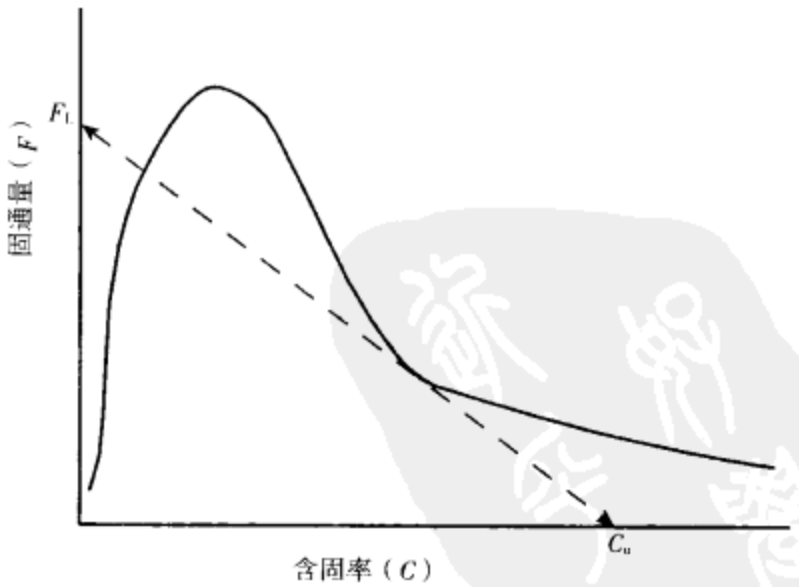


图 16.15　Yoshioko 法计算的连续流浓缩池的固通量曲线

例题 16.3　某浓缩池需满足：1. 上清液悬浮物浓度为 10mg/L，2. 固体含量由初始的 0.1% 浓缩至 2%。初始污泥流量为 500gal/min。

为了合理地确定浓缩池尺寸，需要进行两种中试。第一种试验是确定有效固体沉降速度以满足上清液悬浮物浓度 10mg/L。AWWA（1992）介绍了该试验如何确定沉降速度（例如：0.4cm/min），然后根据该值计算能满足处理要求的浓缩池面积。

$$(0.4\text{cm/min})\left(0.03\frac{\text{ft}}{\text{cm}}\right)\left(\frac{\text{ft}^2}{\text{ft}^2}\right)(7.5\text{gal/ft}^3) = 0.10\text{gal/}(\text{ft}^2\cdot\text{min})$$

Jun　Bing

得计算面积为：

$$\frac{500\text{gal/min}}{0.10\text{gal/min/ft}^2}=5000\text{ft}^2$$

该面积还必须满足浓缩的要求，需要通过另外一系列的试验得到如图 16.15 所示的曲线来确定固体通量。假设该固体通量为 4lb/（ft^2d），那么一天内浓缩池的污泥负荷为：

$$\left(\frac{0.1}{100}\right)\left(\frac{500\text{gal}}{\text{min}}\right)\left(\frac{8.34\text{lb}}{\text{gal}}\right)\left(\frac{1440\text{min}}{\text{d}}\right)=6004\text{lb/d}$$

需要的面积为：

$$\frac{6004\text{lb/d}}{4\text{lb/}\ (\text{ft}^2\text{d})}=1500\text{ft}^2$$

在这个例子中，如需控制上清液水质，浓缩池面积应为 5000ft^2。

为了避免在不同的固体含量下重复上述试验步骤，研究人员（Kynch，1952；Talmage 和 Fitch，1995）提出了一种更简便的试验方法来确定固通量。他们仅通过一个沉降试验即可完成速度—浓度曲线。但是实践表明，这种方法不适用于可高度压缩的物质。因此该法不适用于水厂污泥浓缩池的设计（Vesilind，1979）。

16.4　固/液残余物的非机械脱水

非机械脱水，顾名思义即不使用离心机、压滤机等机械设备使水厂残余物脱水。非机械脱水适用于土地资源相对宽裕，将其用于污泥脱水较为经济有效的地区。

非机械脱水的方法有很多。最基本的一种方法是通过沉降使固液分离以及利用空气自然风干作用实现污泥脱水。第二种方法是使自由水渗透到沙层并通过蒸发使含固率进一步增加。在北方地区可用第三种方法—冰冻－解冻法大幅度降低污泥体积从而提高含固率。

16.4.1　砂质干化床

砂质干化床起初是用于污水厂的生物污泥处理，但目前已用于水厂的污泥脱水。排泄（渗透）、溢流和蒸发是 3 种主要的脱水方式。污泥进入干化床后，自由水将从固体物中渗入底部砂层，然后由干化床周边的集水系统输送。直至砂层被小颗粒填塞或自由水排干为止。整个过程耗时若干天。一旦形成上清液层，便可通过溢流去除，并可同时排除雨水，否则将妨碍整个干化过程。要达到最终的目标含固率必须经过一段时间的蒸发，以去除由渗透和溢流所不能去除的水量。

目前实际应用中的干化床形式多种多样。Rolan（1980）列出了以下几种类型：

1. 砂干化床　这是传统的矩形干化床。由边墙、一层砂层或碎石层和地下排水管组成。干化后的污泥的输送分人工的和机械的两种。可根据具体情况考虑是否要加一个温室型的顶篷。

2. 设垫层的矩形床　这种床又称太阳能干化床。中心有一层脱水砂层，垫层中可埋设风管。为抵御雨水的冲袭可设保护层。

3. 楔入金属网间隔层的干化床　在注入液体污泥前先将干化床用一薄层水淹没使污泥处于水层之上，以便于控制泥饼的形成和机械清泥。

干化床的建设应因地制宜，必须对土地性质和操作控制加以考虑。地势、地形对干化床的选址起决定性作用，而操作条件（如污泥输送距离）在选址时也必须考虑。在一个水平面上建干化床时，宜选用现浇砼或预制砼模块。有高差时，可采用带衬里的土制边墙。

Jun　Bing

干化床的排水暗渠系统用于收集和输送沿砂石渗透的自由水。一些州规定在排水管下辅设不透水的黏土层或衬层。如果干化床设有溢流，那么溢流水和渗透水就在排水暗渠中汇合。排水暗渠由特制的瓷化黏土或塑料管建成。排水暗渠的形式多样，但都是沿周边收集和输送渗透水至主干管。图16.16为一典型的砂干化床示意图。

从操作的角度来看，在同一地段同时设有几个污泥干化床是很有利的。几个干化床可交替轮流工作。当一个干化床运作时，其他的可为新一轮的干化作准备。如果建有混凝土机械支撑就可启用机械清理装备。大型装卸设备和运输卡车也可用于污泥砂干化床。

溢流和渗透后剩余的水分需依靠蒸发去除。蒸发所需的时间是决定干化床尺寸的控制因素。只要求出蒸发前溢流和渗透中需去除的最大水量即可得到干化床最大产量。溢流和渗透后的污泥称为沥干污泥，它的浓度取决于污泥的初始浓度、混凝剂或其他物质的调质情况、干化床厚度以及排水系统的效率。可通过一些中试来确定污泥干化床厚度、初始污泥浓度以及混凝剂调质可获得的最大含固率。当沥干污泥浓度已知时，可应用 Vandermeyden 等（1997）提出的以下公式：

$$Y = (0.624)\frac{SS_f SS_d E}{SS_f - SS_d} \qquad (16.14)$$

式中　0.624——单位转换系数。假定比重为1（当产量单位为 kg/（m^2year）、蒸发量单位为 cm/month时，转换系数为1.2）

Y——砂床产量（lb/（ft^2 · a））；

SS_f——污泥最终目标浓度（%）；

SS_d——沥干污泥浓度（%）；

E——蒸发速度（in/月）。

干化床面积需要根据污泥产量和蒸发次数来确定，而不是根据年平均产量和气候变量确定（Vandermeyden et al.，1997）。砂床产量具有地域性，但对于絮凝污泥一般在10～30lb/（ft^2year）［50～150kg/（m^2year）］之间。当单床负荷为1～4lb/ft^2（5～20kg/m^2）、絮凝剂用量为2lb/ton（1g/kg）时，可大幅度提高沥干污泥的含固率，从而产生絮凝污泥。石灰污泥的干化床负荷为4～20lb/ft^2（20～100kg/m^2）。絮凝剂对提高石灰污泥的产量的作用很小。

Vandermeyden 同时发现使用蒸发速度计算的蒸发量偏低。在三次不同的实测中，按蒸发速度计算的2/3的时间内25%的污泥达到了干泥饼的含固率。因此在试验条件下按蒸发速度可对干化床的面积进行保守的估计。在较高的含固率（>30%）时，蒸发速度将低于实际蒸发量。

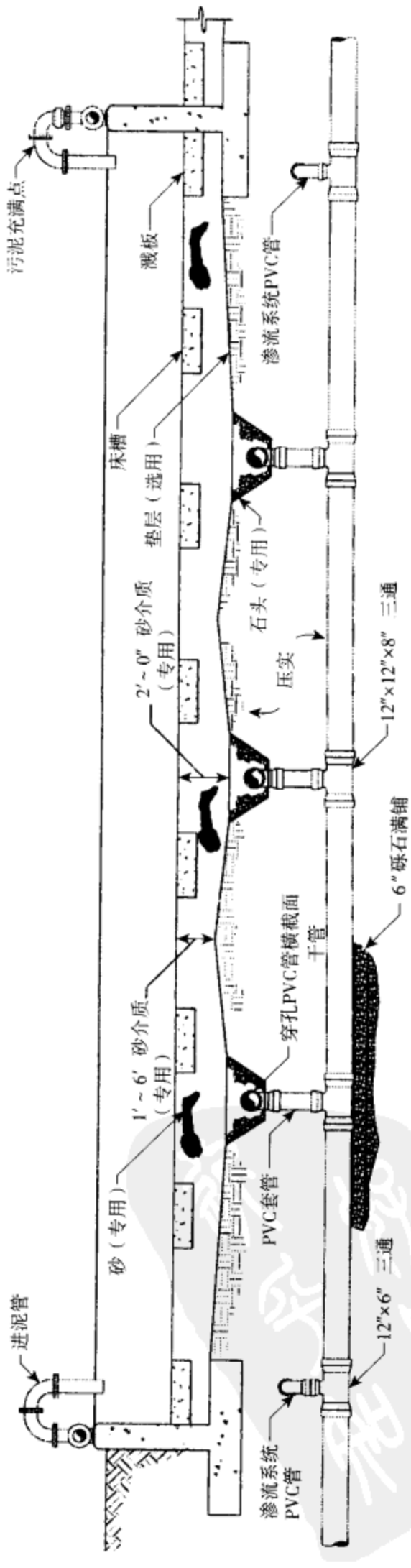


图16.16　典型砂干化床截面

16.4.2　太阳能干化床

太阳能干化床有时又称垫层干化床，在形状和操作上都与砂干化床相似。但是它具有一个封闭（不透水）的底层，因此这种床只有少量的或根本没有渗透排水。污泥的浓缩和干化主要通过溢流和蒸发。这种床最大的特点是修护和清理费用低，且没有换砂的费用支出。由于底部是密封的也就不需要排水暗渠的建设和维护费用。太阳能床的整个底部有垫层或用砼浇筑，因此整个床从上至下的清理非常快捷和方便。太阳能床主要依靠蒸发来浓缩污泥，所以比砂干化床的负荷低。大部分太阳能床都建在蒸发比较旺盛的南部或东南部。

16.4.3　脱水贮池

脱水贮池和砂干化床很相似，但是初始负荷更高，因此清理间隔期间的干化时间很长。脱水贮池和砂干化床一样也有溢流结构和排水暗渠。完全充满脱水贮池需要的时间很长（3～12 个月）。一个脱水贮池在另一个贮池被充满前都可进行干化。由于脱水贮池的工作期长达几个月，因此它比砂干化床更优越的是可以削减峰值。由于脱水贮池的负荷高得多，因此排水体积在总的污泥处理量中所占的比例要比砂干化床小。确定贮池尺寸的主要困难是满载时如何预测沥干污泥的固体含量。贮池的底部被砂层填满，负荷不易预测，因此需要精心计划脱水体积时的中试。即使对小规模的贮池也需要进行精确的计算和设计。贮池底部的污泥含固率比顶部的高，在蒸发过程中，底层通常不会干涸，因此需要估计一个平均的固体含量。生产中发现，污泥循环蒸发有利于总体残余物的干化。

要确定贮池的尺寸必须选择一个合适的填充周期并估计沥干污泥的含固率。当沥干污泥固体百分比浓度变化时，贮池面积的计算如下：

$$\text{脱水贮池面积}\ (\text{ft}^2) = \frac{\text{lb 污泥}}{(\text{深度})(\text{排水后污泥固体含量})(0.624)} \tag{16.15}$$

16.4.4　冰冻—解冻式干化床

冰冻脱水的机理是在冰晶形成的过程中使固液分离。由于冰具有高度规则的结构，在没有外力（强局部应变）作用时很难容纳其他的原子和分子（Martel，1987）。一块冰晶的生成是水分子不断加入其结构的结果。如果一块生长中的冰晶与其他原子或杂质接触（例如污泥颗粒），它将表现出亲水性而排挤杂质和其他原子（Chalmers，1959）。水分子冻结在一起而使固体杂质聚集。这个水和固体物质分离的过程就是冰冻—解冻方法的作用机理。固体颗粒相互碰撞、压缩双电层就会产生凝聚。固体颗粒究竟是由于挤压还是水合作用絮凝目前尚不清楚（Cornwell and Koppers，1990）。对于铁盐和铝盐污泥，水分子从污泥中进入冰晶中，留下氢氧化铝（或氢氧化铁）晶体。Cornwell（1981）认为这个过程包括两个阶段。第一个阶段是有选择性地冰冻水分子，而使污泥体积减小。第二阶段是固体物质冰冻后出现脱水。但是 Halde（1997）否定了这种说法，认为固体物质的絮凝是由于某种原因的冰的膨胀产生的挤压所致。不管怎样，最终的结果都是固液分离和固体颗粒的絮凝，即使解冻后仍保持絮凝状态。

污泥冰冻、解冻后，体积下降而含固率上升。如果再伴随有蒸发作用，则污泥的体积下降将超过 70%，含固率可高达 80%。经冰冻解冻和蒸发后污泥从小的悬浮颗粒变为形状和大小如咖啡般的粒状颗粒。即使经强烈搅拌也不会破碎。如果将冰冻的混合物置于多孔介质上，解冻后的水分很容易滤过（Martel and Diener，1991）。显然冰冻—解冻式干化床在北方地区（一般地，北纬 40°以北地区）能有效地发挥其功效。

一些寒带地区的水厂已经开始利用这一工艺来调整贮池和干化床的操作。其中一项技术就是将贮池中的表层水溢流，而将剩余污泥在整个冬季都置于空气中冰冻。Martel 和 Diener（1991）报道，由于污泥不一定能彻底地结冰，因此这一技术不一定能成功。另一项技术是将贮存在贮池中的污泥的一小部分用泵抽至干化床或池塘，使污泥在冬季结冰，这样，污泥的厚度减小了。用这种方法污泥通常能完全冰冻，但是必须对用地和贮存容量予以考虑。

Jun　Bing

将干化床和贮池的冰冻操作相结合，就产生了一种新的单元操作—冰冻床（Martel，1989）。但设计时必须考虑蒸发、冰冻及解冻条件对干化床和冰冻—解冻的影响。

为了最大限度地依靠自然冰冻—解冻使污泥脱水，冰冻床具有以下特性。

1. 尽量使污泥分几个薄层冰冻而不是单独的一厚层。因为只有当前一层污泥完全冰冻后下一层才开始冰冻。这样可使能冻结的污泥总厚度最大。

2. 冰冻床需设顶盖以防止雨雪侵入。当冰冻床需要整个冬季使用时这一点尤为重要。敞开的冰冻床的负荷会减小，因为表面的积雪会阻碍污泥的冻结速度。如果污泥进入冰冻床表面就遇上大的降雪，这时去除表面的冰雪在实际操作中是不可能的，只有延迟除雪，待到污泥冰冻层达到一定厚度可以支撑除冰设备时才可进行。顶盖同时可防止降雨再次湿润解冻的污泥。

3. 冰冻床的两边应敞开，以实现自由通风，但需设一个半墙或通风墙防止降雪进入冰冻床。顶盖应做成透明的，以便在春季时太阳辐射促进污泥解冻和干化。实际上由于太阳方位角很低且顶盖上可能有积雪，冬季太阳能的辐射几乎是可忽略的。

冰冻床的示意图如图 16.17 所示。它主要包括一个防止地表水渗透的地下存贮结构。冰冻床的一边设有坡道以便于运输机械外运污泥并有利于卸泥时污泥的均衡，防止过大的扰动。冰冻床的另一端装有溢流闸门和排水阀，用以排出解冻后的上清液。床的底部楔入金属网间隔层或砂层以利于渗透液的排出。渗透液和溢流液都贮存在集水坑内，再由泵打回到水厂（Martel，1989）。

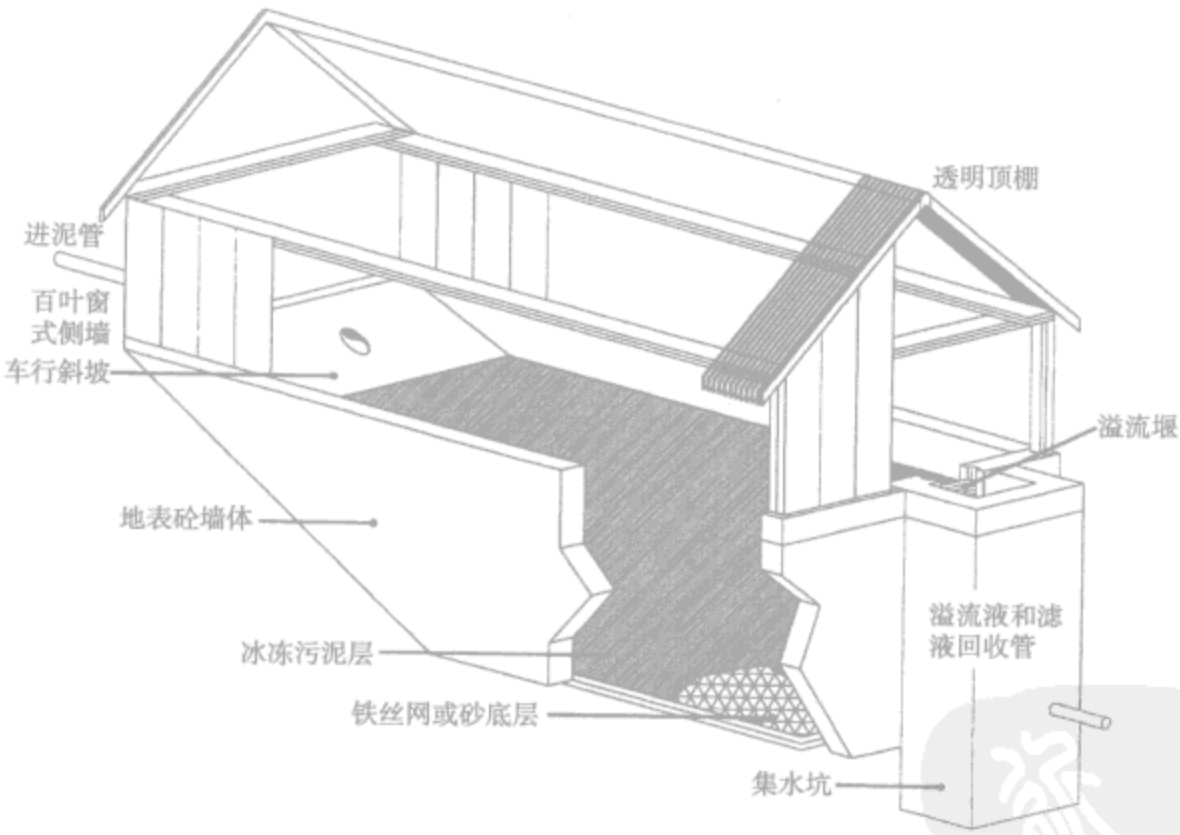


图 16.17　污泥冰冻床简图

（来源：Martel. C. James. Development and design of sludge freezing beds. *J. Environ. Eng.* 115（4）：799－808）

冰冻床还必须备有一个独立的贮池或贮存罐来贮存待处理的污泥。对于冰冻期很长的地区，冰冻床的控制厚度可由污泥冰冻厚度来确定（Martel，1989）。

$$D(Z) = \frac{t(f)(T_f - T)}{P_f F\left(\frac{1}{h} - \frac{d(z)}{2k}\right)} \tag{16.16}$$

式中　$D(Z)$——可冰冻的污泥总厚度（m）；

T_f——冰点温度 =0℃；

Jun　Bing

T——外界平均温度（℃）；

$t\ (f)$——冰冻时间（h）；

P_f——冰冻污泥密度 =917kg/m^3；

F——潜在的熔解热 =93（W·h）/kg；

h——对流系数 =7.5W/（m^2·h）；

$d\ (z)$——污泥层厚度（m）；

k——传导系数 =2.21W/（m·℃）。

由于这些参数中大多数是已知的或是常数，Vanderneyden 等（1997）推导出如下公式：

$$D\ (z) = \frac{-t\ (f)\ T}{11.371 + 19.294\ (d\ (z))} \tag{16.17}$$

当污泥是分层冰冻时，每层厚度为 $d\ (z)$，公式 16.17 仍适用，在这种情况下，当一层污泥冰冻后，另一层就立即开始冰冻。上式中的 $t\ (f)$ 与 T（对于美国本土）可以从（美国）国家海洋和大气局（NOAA）的位于北卡罗来纳州的 Asheville 国家气象数据中心（www. ncdc. noaa. gov）获取。如果冰冻床是一次成形的，则 $D\ (z)$ 与 $d\ (z)$ 相等。通过求解方程可得如下公式（Vandermeyden et al.，1997）：

$$D\ (z) = \frac{-11.371 + \sqrt{1.3 \times 10^8 - 7.7 \times 10^4 T_f\ (t)}}{3.9 \times 10^4} \tag{16.18}$$

机械冰冻—解冻在英国也有小范围的应用（Cornwell and Koppers，1990）。机械冰冻系统通常由两个室和一个冰冻单元组成。两个室包括交替使用的换热器，当污泥在一个室冰冻时，则另一个室的冰冻污泥正在利用冰冻操作释放的热量解冻。制约机械系统应用的主要原因是高能耗和难以获得均一的冰冻物质。

16.5　固/液残余物的机械脱水

水厂污泥的机械脱水设备种类很多。常见的有 5 种——离心机、板框压滤机、隔膜压滤机、皮带压滤机和真空过滤机。真空过滤机仅用于石灰污泥而其他 4 种还可用于絮凝污泥脱水。离心机、皮带压滤机和真空过滤机都是低压系统，但是皮带压滤机和真空压滤系统都可在更高的压力下工作，并产生含固率更高的泥饼。絮凝污泥在离心机和皮带压滤机中过滤后产生的泥饼含固率在 15% ~25% 范围之间。膜压滤机和板框压滤机产生的泥饼含固率为 30% ~45%（但膜过滤的实际经验还不足）。地表水软化后产生的石灰污泥经机械脱水后，含固率在 55% ~65% 范围内。絮凝污泥脱水机械的选型，尤其是高压、低压系统的选择要以泥饼最终的含固率要求来确定。由于低压系统比高压系统更经济，所以有时尽管泥饼的最终含固率要求较高，仍选用低压系统配合以空气干化来实现目标含固率。但最终仍需进行中试来选择最佳设备，从中试模型推广到原型是设计中的一项重要内容。

16.5.1　真空过滤机

真空过滤机种类繁多，但都有相同的不足之处，即理论最高压力等于大气压 14.7psi（103kPa），但在实际中仅能获得 10psi（70kPa）的压力。

真空过滤机由呈水平方向的圆柱形转鼓组成，其中一部分浸没在一个污泥罐内。为了有利于脱水，污泥通常经絮凝剂或主体加料如飞灰等调质（如图 16.18）。转鼓表面覆盖了一层介质。介质由网眼组成且孔隙较小，可以阻挡形成的泥饼薄层。转鼓表面沿周长方向分为几个部分。相邻部分之间是密封的。在某一适当位置施加真空并扩展到其他部分。转鼓表面的 10% ~40% 位于污泥以下，该浸没面积为泥饼形成区。在该区真空作用下，污泥过滤液通过介质，而泥饼则被截留进入下一区——泥饼干化区（占转鼓表面积的 40% ~60%）。污泥中的水分在真空压力下去除，干化区终止于真空压撤除点。最后

Jun　Bing

泥饼进入泥饼去除区，这个区段没有真空压，污泥与介质的脱离是通过一个小直径的转轴使滤布离开转鼓表面实现的。

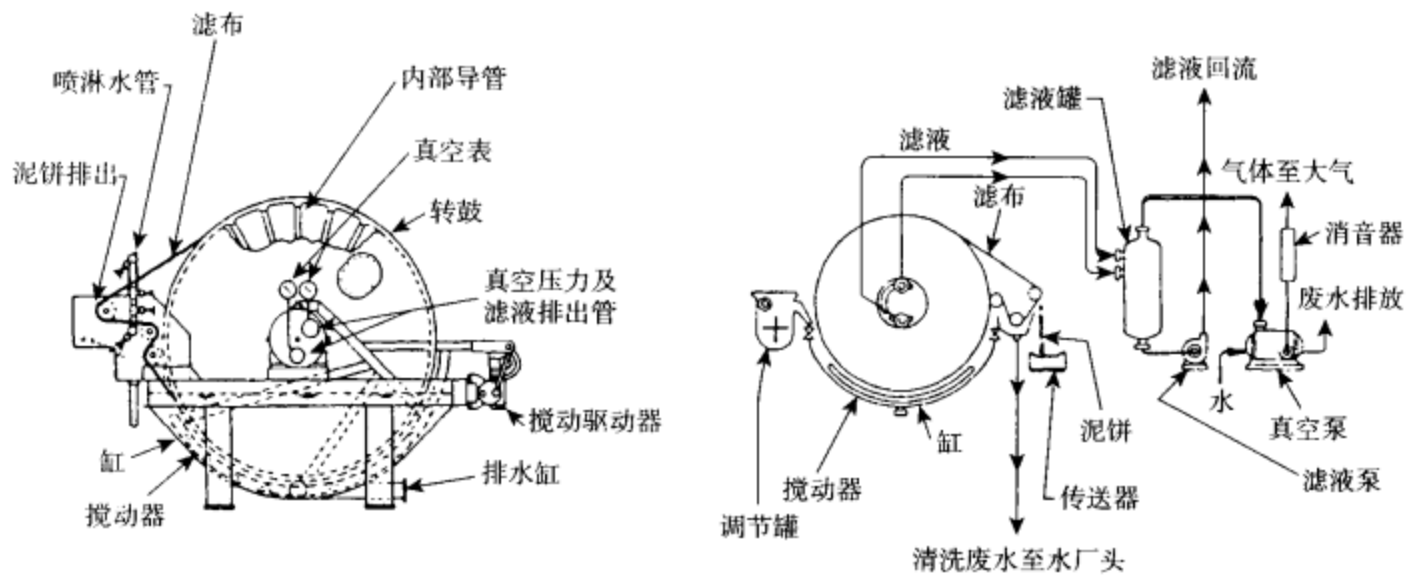


图 16.18　典型真空过滤机示意图形

（来源：Innocenti. 1988）

描述真空过滤机的最佳参数是过滤产率。过滤产率的定义是单位时间每平方过滤面积上产生的泥饼固体物质的干重。过滤产率可以用单位时间单位面积内产生的滤液体积与 ω（单位体积滤液在滤布上截留的污泥干重）的乘积来表示。可以用下面这个公式求过滤产率（推导过程详见 Vesilind, 1979），即：

$$r = \left(\frac{2PWD}{uSRt_c}\right)^{0.5} \tag{16.19}$$

式中　r——过滤泥饼产率（kg/（m^2. s））；

P——压力（N/m^2）；

W——污泥含固率（kg/m^2）；

D——转鼓浸没率（转鼓浸没在污泥液面以下部分）无量纲；

u——黏滞系数（Ns/m^2）；

SR——比阻（m/kg）；

t_c——批次时间（转鼓旋转周所耗时间）（s）。

表达式中所有的变量除 SR 外都可通过污泥和设备的特征确定。虽然这个公式在理论上是正确的，但是根据实验室的比阻试验将公式运用到实际设计中还有待证实。将由中试中确定的比阻值按比例相应扩大，可使公式得以应用。

率先将真空过滤应用于水处理的是美国北达科他州的明诺特（Minot），在这里，带式真空过滤机被成功地用于石灰污泥脱水。20 世纪 60 年代，佛罗里达州的 Boca Raton 将带式压滤机应用于碳酸钙污泥的脱水。含固率为 1% ~4% 的经软化反应后产生的污泥经浓缩后，含固率达 28% ~32%。工作负荷为 60lb/（ft^2 · h）的真空过滤机可使泥饼含固率达 65%。在对泥饼处置前还可进行空气干化。

大量的实例都得到了相似的结论：污泥含固率和碳酸钙污泥中的氢氧化镁含量是影响泥饼含固率的两个重要的因素。氢氧化镁含量高的石灰污泥的产率一般在 10 ~20lb/（ft^2 · h）［50 ~100kg/（m^2 · a）］之间，原始碳酸钙污泥的产率一般在 40 ~90lb（ft^2 · h）之间。

Jun　　Bing

16.5.2　带式压滤机

带式压滤机是将重力浓缩和机械压缩结合起来实现污泥脱水的。它主要由化学调质、重力浓缩和挤

压脱水几个阶段组成（见图 16.19）。

在污泥脱水前通常需使用絮凝剂进行调质。泥浆首先进入重力浓缩阶段，并均衡地分布到移动的带孔隙的皮带上。浓缩好的污泥随着皮带进入脱水阶段。浓缩阶段滤液的分离一般需要 1～2min。

完成重力浓缩后的部分脱水污泥进入挤压脱水阶段。污泥被夹在两块带孔的滤布之间（滤布附着在皮带上），皮带由两个小轮带动沿 S 形路线移动。皮带将受到的压力传给污泥。作用在污泥上的挤压力和剪切力在整个脱水阶段是逐渐增长的。最后，泥饼被刮刀从皮带上刮下。

适当的污泥调质是获得良好脱水效果的关键。污泥调质单元主要由化学药剂贮存器、计量泵、混合设备（化学药剂的以及化学药剂与污泥的）、控制器和管道组成。

通常用于化学调质的絮凝剂的用量为 2～5lb/ton（1～2.5g/kg）。为获得好的调质效果，一般首先要将絮凝剂浓度稀释到 0.25%～0.5%。然后再将絮凝剂和污泥充分混合。所需的混合时间取决于污泥的特性和所使用的絮凝剂种类。

带式压滤机的选择和设计通常由它的产量来决定（如在工作压力下的产泥率）。总产量受到污泥中的水分（水力的）或污泥物质的限制。带式压滤机的一个特点是，对于特定的污泥和特定的皮带宽度它有一个最大负荷。通常污泥负荷是最关键的因素，而且产量也用污泥负荷来表达。负荷单位与产量相似，只是用皮带宽度因子：质量/（宽度．时间）表示。对于絮凝污泥，带式压滤机的负荷约为 100lb/（ft^2 · h）（150kg/（m · h））。

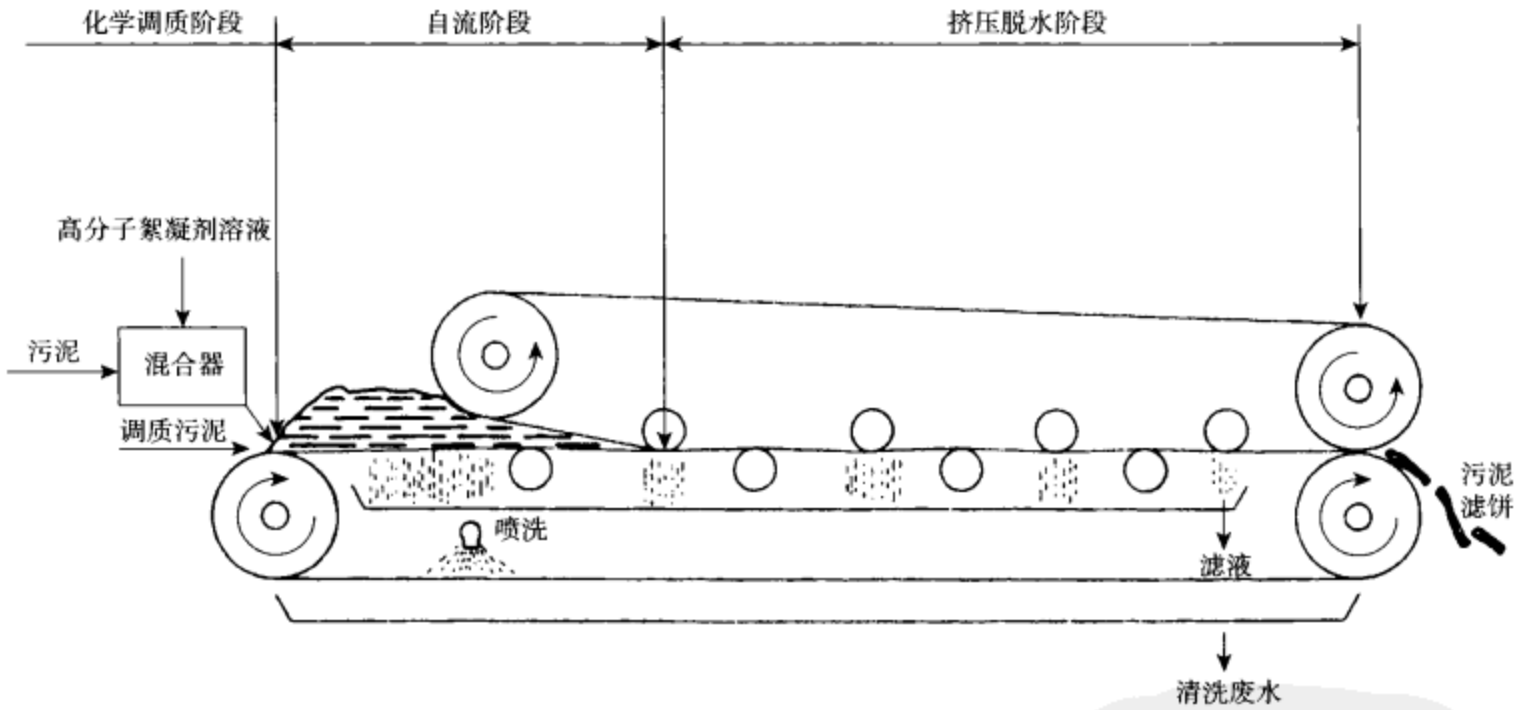


图 16.19　带式压滤机的三个阶段

16.5.3　离心机

污泥离心脱水主要是利用离心机强化浅池沉淀的过程。离心力的物理原理是运动的物质都有保持其原有运动方向的性质，如果物体被迫改变其原有运动方向，它将产生一种阻碍这种变化的抵抗力。离心力就是这样一种力，其方向是转动轴的径向。

离心力加速了污泥的沉淀。传统的沉淀池中污泥的沉淀是由于重力加速度（g）引起的。而离心机中的加速度是 $r\omega^2$，其中 r 是颗粒到转轴的距离，ω 为旋转角速度。现代的离心机中，$r\omega^2$ 可达到 g 值的 1500～4000 倍。

用 $r\omega^2$ 代替 g，可推导出离心公式。但是这种替代只涉及颗粒分离，而没有考虑沉淀的阻碍和转轴的影响（把污泥移出滚筒）。由于离心机理论的这一不足限制了其不能像沉淀理论一样作为离心机设计的基础。离心机的评估和设计需要建立在中试的基础上。

Jun　Bing

用于水厂污泥脱水的离心机主要是螺旋离心机。螺旋离心机有一个水平的螺旋输送器，它位于离心滚筒内部（见图 16.20）。污泥连续进料并沿滚筒壁沉淀。螺旋与滚筒的转速差推动脱水的污泥向离心机的较小端移动，并由较小端排出。而水则沿中心轴朝离心机的较大端移动，由溢流堰排出。溢流堰同时也控制了贮泥池的泥位。

评价离心机的最佳方法就是在原型设备上进行中试。中试离心机除了在规模上小些外，其他应与实际设备完全一样。试验参数包括：污泥流量、污泥悬浮物浓度、絮凝剂、滚筒转速、贮泥池深度和螺旋速度。只考虑液体负荷的放大方式称为Σ设计理念，Σ设计理念是建立在 Stoke 的在重力影响下分离颗粒的沉淀理论上的。用离心加速度代替重力加速度并沿水池深度积分则可得出通过离心机的流量。

$$Q = \left(\frac{VW^2}{g\ln\frac{r_2}{r_1}}\right)\left(\frac{g\ (P_P - P)\ d^2}{18u}\right) \tag{16.20}$$

式中　V——贮存池中泥和水的体积；

W——离心机转速（r/s）；

r_2——半径，（离心机中心线到转筒的距离）；

r_1——半径，（离心机中心线到池面的距离）；

P_P——颗粒密度；

P——流体密度；

d——颗粒直径；

u——黏度。

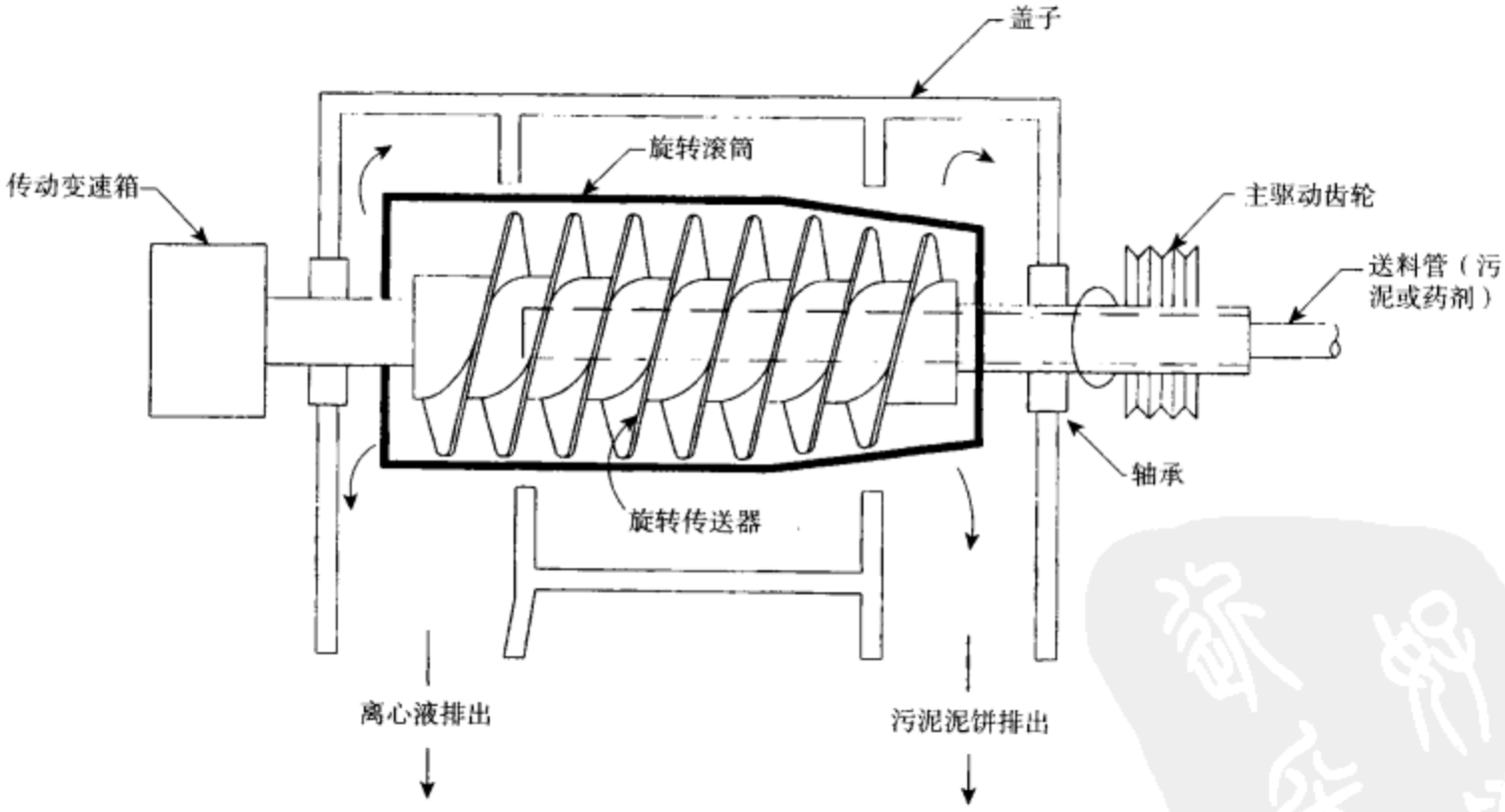


图 16.20　卧螺离心机

（来源：EE&T. Inc.，1996）

注：左边的因子由机器变量组成，而右边的因子是污泥变量。因此，如果试验与实际使用的污泥一致，则原型的流量为：

$$Q_2 = \frac{Q_1 \Sigma_2}{\Sigma_1} \tag{16.21}$$

Jun　Bing

式中 Q_1 是中试所得的最佳流量，Q_2 是基于 Q_1 得到的原型流量，且

$$\Sigma = \left(\frac{VW^2}{g \ln \frac{r_2}{r_1}} \right) \tag{16.22}$$

Σ 是中试和原型离心机的特征变量。固体负载的分析统归于 β，它的表达式为

$$Q_{S2} = Q_{S1}\beta_2/\beta_1 \tag{16.23}$$

式中　Q_S——通过的固体量，单位为 kg/hr；

$$\beta = \Delta\omega NSDZ\pi \tag{16.24}$$

式中　$\Delta\omega$——滚筒与螺旋输送机的速度差；

S——螺旋的螺距；

N——螺旋的头数；

D——整个滚筒的直径；

Z——池深。

所有的数据因子都是由机器变量组成，并由相关的机器制造商设定。

在放大设计时，需同时使用 Σ 和 β 设计。

例题 16.4　离心机中试用于评价机器工作性能，同时决定最终安装的尺寸。图 16.21 显示了离心中试试验结果。污泥回收率的理想值是 95% 以上。本例中，如果要求泥饼的含固率为 24%，则离心机中试在 40gal/min 下使用 4 ~ 5lb/t 的絮凝剂投加量，可获得良好的结果。下面的数据提供了中试的相关信息以及实型的尺寸。根据 Σ 设计，实型的能力是多少？

	中　试	实　型
离心机长度（in）	31	91.6
滚筒半径（in）	8.4	14.5
池半径（in）	5.1	9.5
转速（r/min）	3250	3150

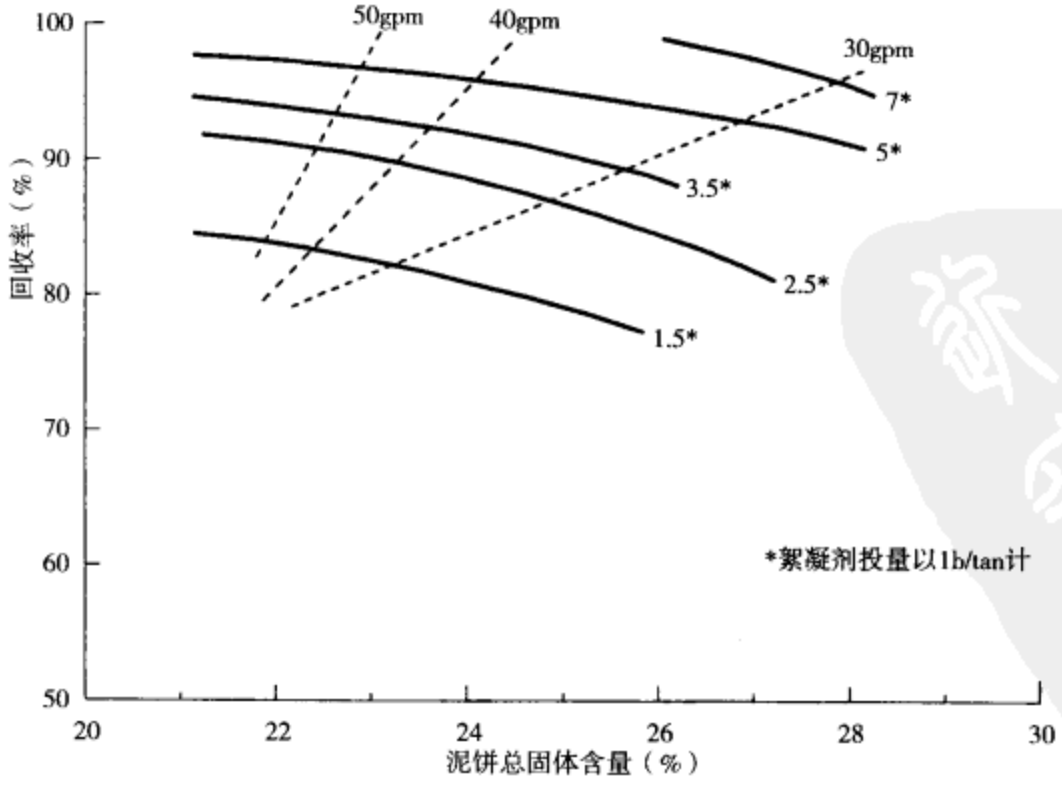


图 16.21　离心中试实验数据

Jun　Bing

为计算Σ值需利用公式（16.22）。存贮池中污泥体积或池水体积V可根据以下公式计算。

$$V = \pi L\ (r_2^{\ 2} - r_1^{\ 2})$$

式中　L——离心机长度，因此在中试中

$V = \pi\ (31)\ (8.4^2 - 5.1^2)\ = 4339 \text{in}^3$

$\omega\ = (\text{r/min})\ (\text{min/60s})\ (2\pi \text{rad})$

$= 3250\ (1/60)\ (2\pi)\ = 340 \text{rad/s}$

利用公式（16.22）计算得

$$\Sigma_1\ = [(4339)(340)^2]/[(32.2)(12)\ln(8.4/5.1)]$$

$$= 2601462 \text{in}^3 = 1505 \text{ft}^3$$

同样地，可得到$\Sigma_2 = 13320 \text{ft}^3$。因此Σ比值，即放大系数为13320/1505 = 8.85。代入公式（16.21）得实型离心机设计流量为40 × (8.85) = 354gal/min。

16.5.4　压滤机

压滤是污泥脱水的另一种方式，它产生的泥饼含固率是所有机械脱水泥饼中最高的。早期压滤机主要用于英国的陶瓷泥和废水污泥的处理，而对水厂残余物的处理大约开始于1965年。早在1956年，英格兰就开始了压滤机的试验，但直到絮凝剂投入使用后才应用于实际。已知最早使用压滤机的是美国的亚特兰大水厂和PASSAIC流域委员会下的小瀑布水处理厂。

在压滤操作中，污泥在压力的作用下与滤布接触，固体物质被截留，而滤液则通过滤布。很快，滤布上附着一层污泥固体物质，以后的滤液须同时通过这层泥饼，且随着过滤的继续，泥饼厚度不断增加。过滤开始几分钟后，滤布的类型不会影响过滤的速度，理论上，滤布的影响可忽略不计。

压滤机（图16.22）非常笨重，且基础和厂房的投资很大。膜滤出现以前的几十年，除了一些小的改良外，压滤机几乎没有什么变化。最初的板框压滤机（图16.23）包括一系列的框架，污泥被夹在金属板的滤布中间，在高达225psi（1570kPa）的压力作用下脱水，因此泥饼的厚度是固定的，由过滤机金属板的间距决定。不同尺寸的金属板产生不同厚度的泥饼，分别有3/4，1或1/2in（19，25或28mm）厚。这种过滤机在较长的一段时期内深受水处理厂的欢迎。

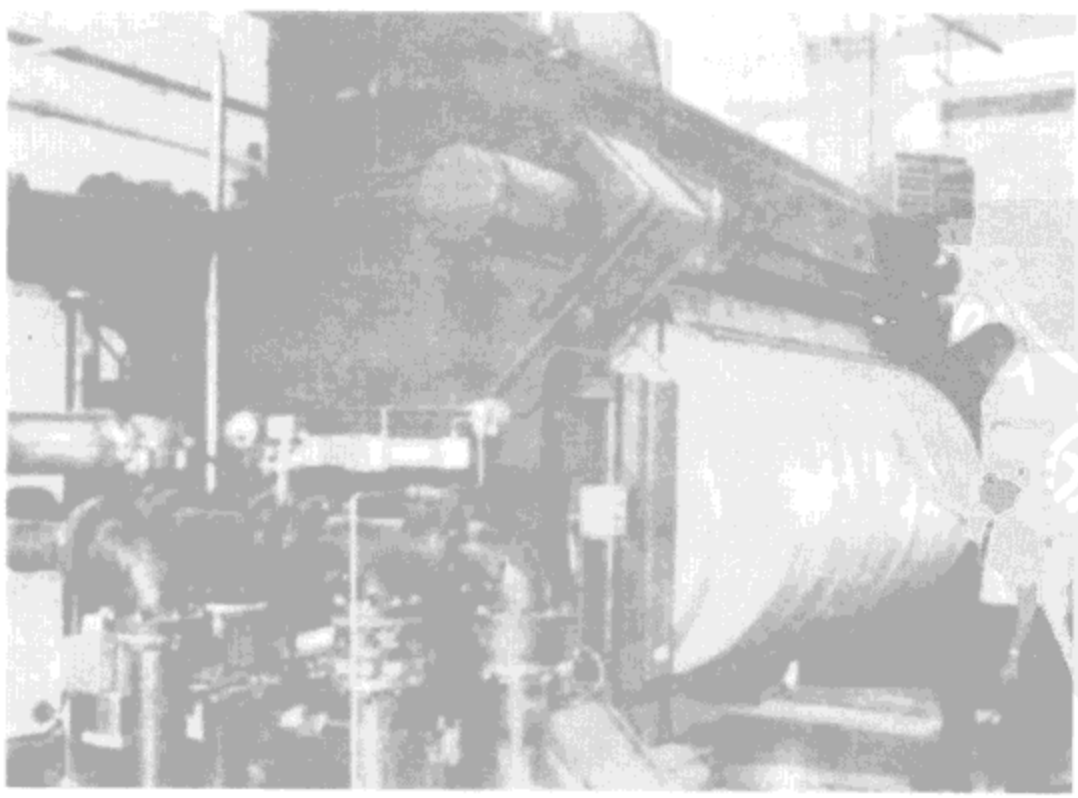
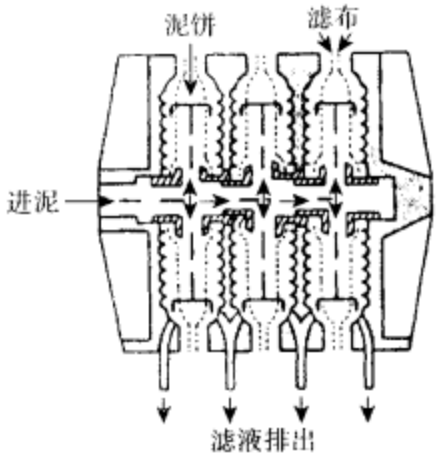
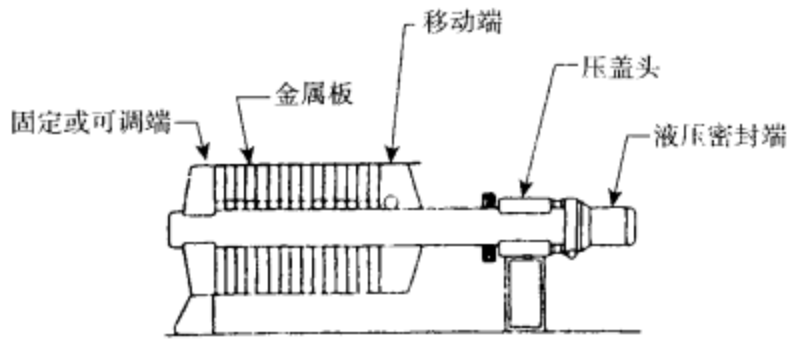


图16.22　传统压滤机

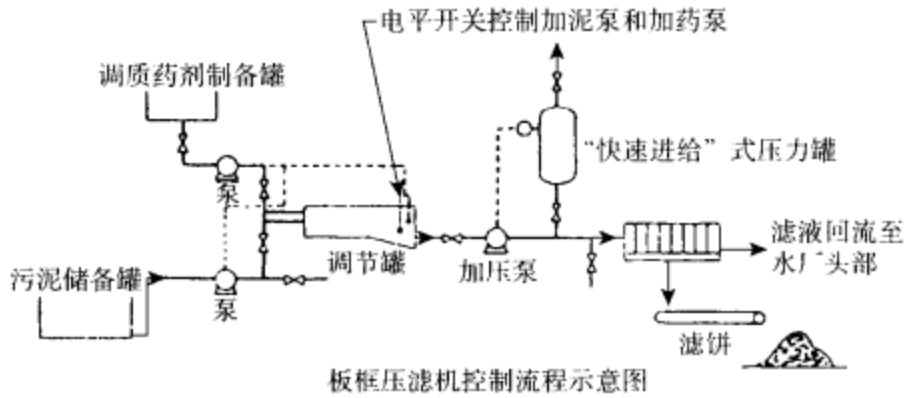
Jun　Bing



板框压滤机局部横截面图



凹板式板框压滤机示意图



板框压滤机控制流程示意图

图 16.23　板框压滤机示意图

（来源：Innocentl，1988）

膜压滤机的出现使压滤机发生质的变化（图 16.24）。新系统最大的优点是泥饼的厚度可在机械的尺寸范围内任意地改变。污泥在滤布上过滤的时间是固定的，如 20min。过滤开始时，停止进泥。水或高压气体被充入膜内，使膜膨胀挤压污泥，将其中的水分挤出从而实现脱水。通过摇晃或旋转滤布可使泥饼脱离滤布，也就消除了传统板框压滤机的挂泥现象（泥饼不能从滤布上脱离的不良现象）。虽然某些时候需对污泥进行调质，但对膜滤而言，调质并不必要，这也是膜滤的另一优点。尽管相对其他机械，膜压滤机的产量有所减少，但是节省了大量的设备和操作费用。目前，弗吉尼亚州的莫斯桥水厂（Moores bridges）安装了膜压滤机，设计最高产量为 138000lb（62600kg）污泥/每周。

16.6　循环回用

将各种水流回流到处理工艺的始端在水厂是很常见的。回流的目的通常是为了节水，或改善水厂运行，或解决废弃液体不能排放到渠道或下水道等问题。水厂沉淀池的排泥水和滤池反冲洗废水占到了总产水量的 3% ~10%。在缺水地区水源非常宝贵，因此回用是非常经济、环保的一种处理方法。在石灰软化水厂，人们发现，回流污泥能为硫酸钙污泥的沉淀提供有助于沉降的沉淀核心，因而不再一味地依靠增大化学药剂投加量来促进沉淀，从而有效地提高石灰的使用效率。美国国家污染物排放削减（NPDES）许可证制度规范了废水向水源的排放，某些地区不允许将废水排放到水源甚至下水道。因此，废水回用成了惟一的选择。

废水可回流到处理流程的头部、尾部或中部。可回流的废水包括：

1. 过滤废水；
2. 滤池反冲洗废水；
   a 包括过滤中的固体废物 *b* 不包括过滤中的固体废物；
3. 澄清池或沉淀池排泥；

Jun　Bing

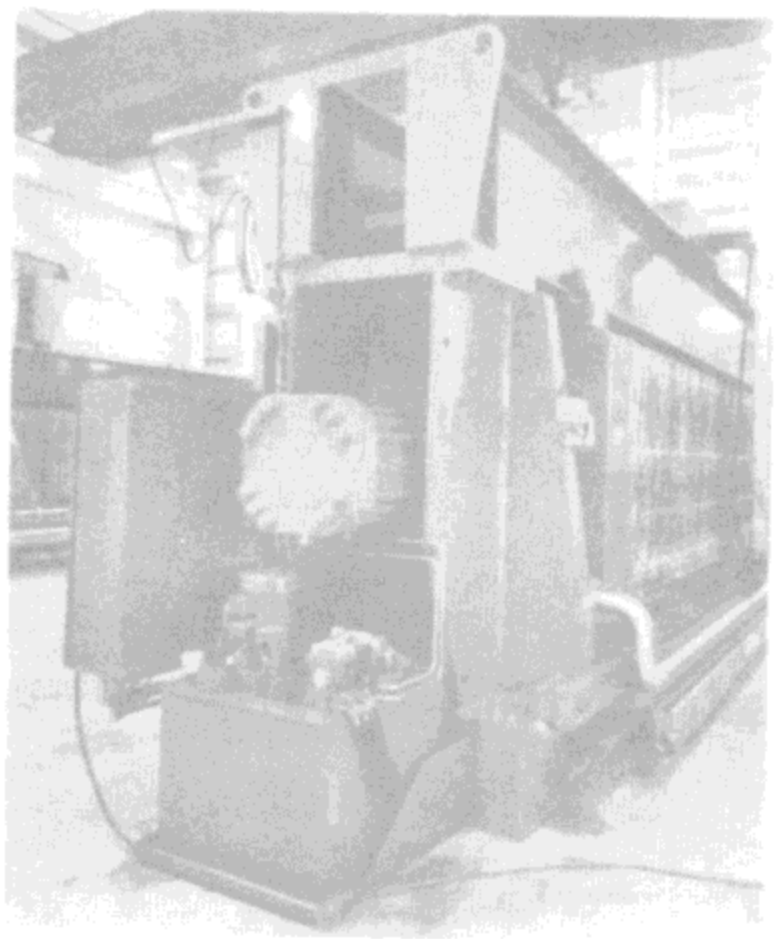


图 16.24　膜压滤机

4. 污泥浓缩池溢流液（上清液）；
5. 污泥贮池溢流液；
6. 脱水工艺液体废物：
   a 压滤机压出滤液；
   b 离心机的浓缩液；
   c 砂干化床分离液。

这些废水的回用可能会引起处理流程的不稳定和影响出水水质。造成这些影响的可能是回流液中的固体或其他成分。回流液中与水质相关的基本指标包括：

- 微生物污染物，包括贾第鞭毛虫和隐孢子虫等寄生虫。
- 总有机碳。
- 消毒副产物。
- 浊度或悬浮固体物质。
- 金属，如锰、铝和铁。
- 致臭味物质。

贾第鞭毛虫、隐孢子虫和卵囊在滤池反冲洗废水和沉淀池排泥水中的含量很高（Cornwell and Lee, 1993）。例如某水厂反冲洗废水中的含量超过 150 孢囊/L，相比之下，原水中含量仅为 0.2 ~ 3 孢囊/L。

实验室和生产实践证明，将滤池反冲水回流到沉淀池可有效地减少颗粒数目和胞囊水平。但是，要去除 70% ~ 80% 的在包裹粒径范围内的颗粒，必须保持很低的滤速［小于 0.05gal/（min · ft^2）（0.12m/h）］。滤速在 0.2 ~ 0.3gal（min · ft^2）（0.5 ~ 0.75m/h）时，一种非离子型高分子絮凝剂能有效地将颗粒去除率提高到 90% 以上。

几乎所有的絮凝污泥中的锰含量都很高。溶解在污泥自由水中的锰含量达 1 ~ 7mg/L；污泥经存贮后，自由水中的锰含量可达 20 ~ 30mg/L。在人工排泥的沉淀池中，污泥会淤积，则锰在上清液中的含

Jun　Bing

量也会逐渐升高。因此，一些锰会进入污泥浓缩池的溢流液中再流到水厂始端或从人工排泥的沉淀池污泥中进入上清液。一般情况下，锰含量是很低的，除非回流比较大时。但是，如果淤积的污泥在浓缩池或人工排泥的沉淀池中占了很大的比例时或出现了大的水力扰动时，大量的锰将出现在回流水或人工排泥的沉淀池上清液中。

Cornwell 和 Lee（1993）在研究中发现，如果在回流前除去废水中的固体物，则循环系统中的总三卤甲烷生成势（TTHMFP）将不会比原水中的高。对于总有机碳（TOC）也有相同的结论。但是，如果在回流前没有去除固体物，则 TTHMFP 和 TOC 含量会相当高，且循环系统中可能会含有三卤甲烷（THMs）。因此，循环过程中积累的三卤甲烷浓度有时比没有循环系统的高，这将引起输配水系统中的三卤甲烷偏高。

废水可以在回流前进行预处理。处理方式取决于需去除的污染物类型和去除要求。通常情况下，沉淀工艺可以去除 80% 的固体物质，从而获得相对干净的上清液用于回流。絮凝剂和助凝剂可提高颗粒的去除效率。上清液也可在回流前用臭氧、二氧化氯或高锰酸钾消毒。如果沉淀不能满足颗粒去除要求，可增加过滤和膜技术。如果回流是为了节水或由处理需要决定时，必须选择合适的回流技术以不影响出水水质。对于具体的情况还需要更多的研究和现场调查来决定合适的处理方案。

16.7　膜和离子交换残余物

水工业产生的液体废物主要来自离子交换或膜处理工艺。总溶解固体含量很高的废水通常被称为盐水。海水或受污染地表水中的盐分可通过离子交换、电解（ED）或膜处理来去除。膜处理产生的 TDS 含量较低的废水通常被称为浓缩液。离子交换用于软化已有多年历史。大部分使用离子交换的大型水厂都靠近海岸，这样便于将产生的盐水直接排海。许多这种大型水厂因为腐蚀和昂贵的维护费用已经停产。但是离子交换仍在小型处理系统中发挥作用。离子交换柱是需要反冲洗或再生的。再生水强度为 5～6gal/（ft^2 · min），再生时间约 10min，再生的频率取决于硬度水平和树脂的类型。

膜处理产生的浓缩液或盐水量随具体操作和膜的类型不同而改变。表 16.4 列出了几种膜产生的浓缩液百分比的范围。

膜处理中产生的浓缩液　　**表 16.4**

膜工艺	产水率（%）	浓缩液百分比（%）
UF	80～90	10～20
NF	80～95	5～20
受污染地表水 RO	50～85	15～30
海水 RO	20～40	60～80
ED	80～90	10～20

（来源：AWWA，1996）

通常的浓缩液处置方法包括：排放到地表水、与稀释液混合后灌溉、深井填埋、土地排放、钻井灌注和下水道排放。浓缩液处置方法需根据其对地理、环境的影响以及有关法规来评价。表 16.5 对常规浓缩液处置方法的相关内容和要求进行了概括（AWWA，1996）。

16.8　污泥的最终处置和利用

随着地方、州立和国家法规中关于污泥传统处理标准的强化，水厂废弃物的处理已经迅速地成为了水

Jun　Bing

处理工艺的一部分。根据《清洁水法》，美国国家污染物排放削减（NPDES）许可证制度（National Pollutant Discharge Elimination system）规定，严格禁止将未处理的污泥排放到大部分的地表水中。废水预处理标准、水处理厂的处理能力、消化池处理无机污泥的能力以及废水处理厂出水标准等都使得废水向下水道的排放受到更严格的控制。由于固/液残余物土地填埋处置的费用很高，而且占地大，使得许多机构开始着手研究残余物的经济回用。这不仅是经济有效的替代方法，同时也是公众可接受的管理实践。

所有自来水公司关于残余物管理的理想目标是“通过一项或多项合作实行具有经济和环境效益的方案，实现污泥的再利用”。利用絮凝污泥的最可能成功的市场方案如下。

常规处理方法的相关内容和要求　　**表 16.5**

处理方法	相关规定	其他要求
向地表水排放	受纳水体的限制	混合地区
	放射性核素	可能的预处理
	臭味（硫化氢）	多点扩散
	低溶解氧水平	受纳水体建模
	硫化物毒性	
	低 pH	
深井填注	限制层	井衬里
	上升至 USDWs	监测井
	填注井完整性	同期性的完整性测试
	侵蚀性	浓缩液水质必须与填注地带水质相容
喷淋灌溉	地表水保护	监测井
		可能的预处理
		后备的处理方法
		灌溉水的需求
		混合水的可行性
土地或浅钻井	地表水保护	监测井
		合适的土质条件或岩石的渗透性
下水道收集系统	对当地废水处理厂运行的影响（毒性、生物量或澄清池沉淀的障碍）	无

（来源：AWWA. 1996）

16.8.1　制成可售产品

利用污泥制造产品已获成功，例如用作草地土壤以及混合表层土。污泥作为自然土壤的替代品产生了一定的商业价值。在 Santa Claral 流域（Migneault，1998）和北卡州达拉漠市（Rolan，1976），絮凝污泥制造砖具有潜在的市场，这表明污泥再利用已具可行性。

16.8.2　与生物污泥的混合利用

将絮凝污泥并入生物污泥进行共同管理。其中土壤利用和堆肥是行之有效的方法。二者混合后生产的产品金属含量低，从而有更大的市场价值。此外，对于同时管理自来水和废水的市政机构来说，将两种处理一起管理，可使监测、记录和管理工作大大减少。

16.8.3　土地利用

将污泥作为耕地和森林土壤的替代物并没有得到广泛应用，原因是对给水厂污泥的需求也是近期的事，而且在某些地区，水厂污泥可能面临生物污泥的竞争。

Jun　Bing

把絮凝污泥用于牧场有利于农场增效并为土地提供新的土壤基质。牧草需要的养分相对较少，但对土壤湿度要求较高，尤其是在生长初期。在播种期间将脱水污泥施加到牧场可充分发挥其锁水能力。污泥的施加最好采用施肥机，施加比例要根据草的种类、肥料和污泥的性质决定。施加一英寸厚、含固率为 20% 的污泥相当于每亩施加了 1.7 吨重的干污泥，即质量投加率为 1.7%。布法罗大学（Van Benschoten 1991）进行的温室和过滤试验表明，污泥对草地的生长确实具有促进作用。在温室试验中，当污泥与自然土壤分别以 25%、50%、75% 和 100% 的比例混合时可明显提高草的生长速度。如图 16.25 所示，牧草在混合土壤的生长速度是在自然土壤的生长速度的 3 到 4 倍。产量的增长可使牧民更早收获牧产品，从而更早将产品投放市场。无定型磷（根据 Bray-1 测磷法）与牧草质量之间的关系说明了土壤中磷含量的增加对植物生长有促进作用。

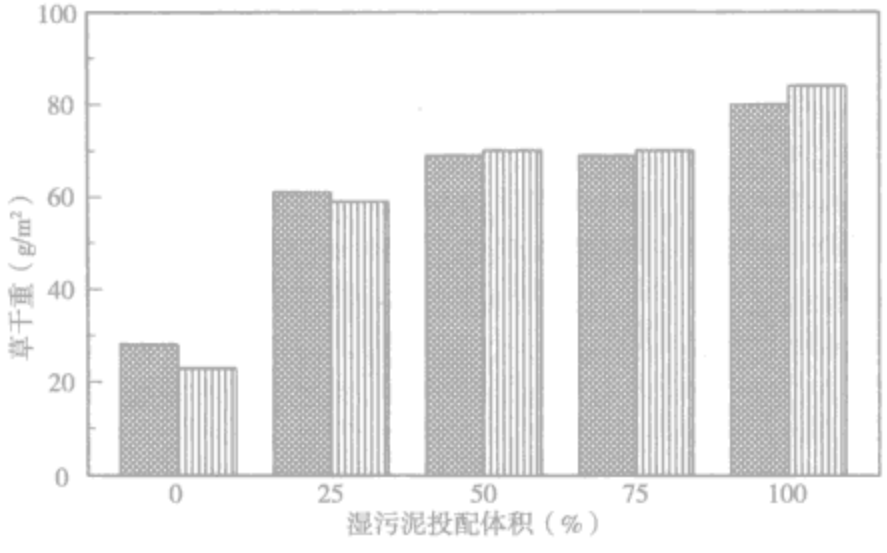


图 16.25　布罗法大学温室试验；草质量与污泥投配比关系

注：图中数据点代有的--个试验中草量三次收获的总和。

（来源：Van Benschoten J. E.，J. N. Jensen And A. R. Griffin 1991. Land Application of Water Treatment Plant Sludge. Prepared for the Erie County，NY，Water Authority.）

表层土生产商利用各种原始土制成产品销售给园丁、户主或专业庭园设计师等。原始表层土在作为商品出售前需覆盖或掺合一定量的有机质。因此可以将污泥掺到表层土中以提高其肥性和锁水能力。对于表层土生产商而言，污泥是一种只需少量成本或无需成本就可获得的天然原料，因此可提高成品的利润。添加到表层土中的污泥量大约为 10% 或更少些，具体要由货源的稳定性、质量和获得的难易程度来决定。可接受的污泥质量也由表层土生产商独立决定。表 16.6 就是某表层土生产商提供的污泥金属含量限值（Vander meyden and Cornwell，1993）。

污泥和表层土混合利用对于水厂和生产商来说是互利的。保证长期合作成功的关键是污泥的质量稳定合格、脱水污泥运输可靠，且各部门之间有强有力的合同、契约保证。

污泥可以与生物污泥混合，从而成为生物污泥处理的最终产品。对于兼营水厂和污水厂的市政机构，这种污泥管理的优点是很明显的：（1）避免了分别监测和管理；（2）提供了一种既经济又有效的污泥最终处置的途径；（3）由于水厂污泥的稀释，降低了生物污泥产品的金属含量。即使对于水厂和污水厂分别经营的市政机构，水厂污泥也在提高生物污泥产品质量的同时还为公司创造了财源。水厂污泥与生物污泥混合处置的方法很多，包括：

（1）将液体残余物向下水道排放；

（2）将液体残余物排入废水厂的进水管；

（3）将液体残余物排入废水厂的污泥处置阶段；

（4）将脱水后的水厂污泥与脱水生物污泥混合。

Jun　Bing

废水中的无机化合物和悬浮固体含量会严重影响沉淀池的出水水质以及消化池的空间和工作效率。水厂污泥不应降低生物污泥最终产品的质量，如降低肥性或导致更高的金属含量，尤其是将污泥用于土地回用或堆肥生产时。

污泥回用于耕地是一项环保且经济有效的污泥管理方法。由于源水水质不同，污泥回用率必须根据污泥的成分来决定。重金属含量和对磷的吸附是污泥耕地回用需考虑的首要问题。当把铝盐污泥投加到土壤时，污泥会吸收土壤中的无机磷而阻碍植物对其生长所需磷的吸收。但是，如果采用合理的污泥投配率并施加适量的磷肥，就可以解决磷肥不足的问题。铝盐污泥中铝的含量占到污泥固体干重的5%～15%，比大部分自然土壤中的铝含量高50%～100%（Elliott and Dempsey，1991）。Elliott 和 Dempsey（1991）证实，污泥投配率（铝含量30%）为10t/英亩①的土壤中铝的含量仅增加了0.3%。铝的植物毒性取决于铝的溶解度。当土壤的 pH 值保持在6～6.5之间时，铝盐将不再对植物造成威胁（Elliott and Dempzey，1991）。Comnell 等（1992）发现，铝盐不能从污泥中滤出，而会以化合态保留在固体物基质中。

将铝盐污泥添加到土壤中会改变土壤的物理结构或堆积密度。堆积密度高的土壤更密实，由于阻碍了根系的发展，不利于植物生长。堆积密度低（密实度低）的土壤为氧气和水分提供了更多空间，有利于植物生长（Tisdale and Nelson，1975）。Rengasmy 等（1980）发现，将铝盐污泥混合在土壤中有助于促进土壤的聚合并提高锁水能力，从而提高了玉米的干重产量。Bugbee 和 Frink（1985）证实，添加铝盐污泥后，土壤的空隙和锁水能力均有所提高，从而抵消了莴苣种植中由磷缺乏带来的不利影响。

弗吉尼亚理工学院暨州立大学已经就耕地回用对各种农作物产生的影响作了研究。Novak（1993）研究了将铝盐和 PACl 污泥按1.3%～2.5%的干重比（13～25t/英亩）添加到土壤时对谷物生长的影响。结果发现，经处理过的土壤的谷物产量与没有处理过的产量无明显差别。Mutter 等（1994）研究了当 PACL 污泥分别采用2%、4%、8%的干重比投配时对小麦的影响。结果发现，污泥并没有对小麦谷粒或生物量有负面影响。虽然在该投配比下，土壤中的铝含量显著升高，但经过谷物两次轮作之后，土壤中的铝含量与周边土壤基本相当。小麦叶脉中铝含量比控制指标略微偏高，但并没有发现铝的含量有显著升高。

石灰污泥用于耕地回用已有40年的历史了。在许多农作区，氮肥的施加导致了土壤 pH 值的下降。农民通常要施加充足的石灰来获取理想的 pH 值。石灰污泥的碳酸钙含量很高，可以提供与石灰石相同的甚至更高的碱度（AWWA，1981）。据俄亥俄州卫生部（AWWA，1981）报道，市场提供给农民的石灰物质的总碱度（TNP）为60～90。而经调查的几个水厂的石灰污泥的碱度在92～100之间，也就是说比市售的石灰物质更好。在伊利诺依州，几种石灰软化污泥的碳酸钙当量也比当地的农用石灰石高。

污泥施加到农田可用油罐车散布液体污泥（固体含量<15%）或者用一个带漏斗拖车的卡车分散和倾倒脱水的石灰污泥，然后用螺旋装置将污泥扩散开。

运输费用和农民对污泥的接受程度是阻碍石灰污泥大规模用于农田的两大因素。而且水厂石灰污泥的产出是持续的，而农民对污泥的需求却是有季节性的，这也是问题之一。

污泥中的镭含量是施用石灰污泥时需特别考虑的一点。例如，伊利诺依州规定，混合到土壤中的石灰污泥不能使土壤中的镭含量增长超过0.1pCi/g。则石灰污泥最大允许施加量可由下式计算得到（Comwell，1987）：

$$AR = 1390SdRa/R$$

式中　AR——石灰污泥最大允许施加量 ton/acre（注：tons/acre × 0.23 = kg/m²）；

S——土壤比重（如=2）；

d——污泥与土壤混合物的厚度（ft）；

Ra——镭允许增长量（pCi/g）；

R——污泥中的镭含量（pCi/g 干重）。

① 1英亩=4046.86m²（译注）。

Jun　Bing

水厂污泥土地填埋是当有效利用不可行时采取的一种方法。主要包括以下三种方式：

- 单一的污泥填埋；
- 与市政污泥或工业污泥混合填埋；
- 有害废物的土地填埋。

由于水厂污泥通常没有毒性，最后一种方式一般不用。与市政污泥或工业污泥混合填埋需要寻找可用于填埋的土地，还要考虑填埋的要求和倾倒费用。通常要求用于土地填埋的污泥是无害的、有足够高的含固率且不含自由水。考虑到混合处理的费用，一些水厂采用单一污泥填埋，仅用于处理水厂剩余物。单一填埋包括两种形式：开挖填埋和表面填埋。

开挖填埋时污泥被埋置于地表以下。开挖的深度主要根据地下水和岩石基础的深度而定，以保证污泥与土层之间有足够的土壤缓冲层。开挖深度还与边壁的稳定性和设备的限制条件有关。开挖沟渠处理区包括窄沟型和宽沟型，其宽度从几英尺到 50ft（15.2m）。

窄沟渠通常用于低含固率污泥的填埋，它不能支持任何重型设备（见污泥物理特性一节）。宽沟型适用于污泥含固率足够高且剪切强度可支持重型设备的污泥。宽沟渠用于污泥填埋操作很方便，因为卡车可以在沟渠上方坚固的土地上卸载污泥，同时液压挖掘设备可安装在沟渠外。或用推土机在沟渠内工作将污泥压实，而且沟渠建造相对简便快捷，因此可减少基建费用。

设计污泥沟渠时需确定以下参数，以计算用于长期处置的计划所需面积。

- 覆土厚度
- 开挖深度
- 长度
- 方位
- 污泥填埋厚度
- 间距
- 宽度

最终覆土厚度取决于沟渠宽度和最后用于覆土操作的设备类型（土地基础的和污泥基础的）。需要强调的是对于水厂污泥没有专门的臭味要求。影响开挖深度的因素包括地下水和岩石层位置、土壤渗透性、土壤阴离子交换能力、设备的工作条件和边壁的稳定性。沟渠的长度受污泥固体物含量和地面坡度的限制。沟渠必须是不连续的或者设排水渠道容纳有坡度地段的低含固率污泥。沟渠应平行开挖，这样可提高土地的利用率。边壁的稳定性将最终决定开挖的深度和间距。通常，每开挖一英尺需保证沟渠有 1～1.5ft 的间距（USEPA，1978），以不阻碍车辆的通行和沟渠开挖泥方的堆积为宜。污泥的固体成分和设备的工作条件都是合理确定沟渠宽度需考虑的因素。

地表填埋和开挖填埋不同，污泥通常是被置于地表以上。主要包括以下三种方式：

1. 地表堆积　污泥与土壤混合以获得足够的堆积稳定性；
2. 地表覆层　将污泥均匀散布于大面积土地上；
3. 筑堤隔离污染物　将污染物置于在地表建造的土堤之中。

由于没有边墙保证污泥的稳定性和强度，所以污泥必须满足承载设备的要求。污泥可通过高度脱水、脱水后再加空气干化或冰冻—解冻后脱水以及与填料混合来获得这些特性（Cornwell et al.，1992），也可将这些方式组合使用。对于地下水位较高或岩石层与地表较接近的地区只能将地表填埋作为水厂污泥单一填埋的方式。

地表堆积是污水厂处置污泥的一种方式（USEPA，1978）。通常将土壤填料与污水厂污泥混合以提高其稳定性和强度，直到满足建造污泥堆层的要求，并能支持设备的重量。大约堆积到 6ft 高后，需在污泥和土壤混合物的表面覆盖至少 3ft 厚的土质（如果第一层土堆的表面将要继续堆积时，覆土层还要更厚）。这种处理方式能使土地具有良好的利用价值和相当高的利用率。但土堆有土层滑坡的危险，尤

Jun　Bing

其在暴雨时。这种情况一旦发生，治理将需要更大的人力和物力。单一填埋已用于水厂污泥的处置。与污泥混合使用的填料需根据污泥剪切强度和填埋的规模等因素来选择（Cornwell et al.，1992）。

在表面覆层方式中，6～12ft（15.2～30.5cm）厚的污泥层可为污泥进一步风干、获得更高的含固率和剪切强度提供条件，这对于难于脱水的絮凝污泥是非常有利的。采用地表覆层方式就不需要另设空气干化场了。地表覆层完工后，覆层是相对稳定的，人工和设备维护费都比地表堆积少。

筑堤隔离污染物方式中，围护结构是在地表建造的土堤，容纳待处置的污泥。围护结构通常建造在斜坡的顶部，这样可将斜坡作为结构的一部分。堤的顶部修有供污泥运输车通行的道道，可将污泥直接卸于结构内。

尽管污泥覆层有一定的优势，但污泥处置也可选择地面堆积和筑堤隔离等方式。无论哪种方式，供开挖设备和运输车辆通行的通道是必须要建造的。

前面已经列出了不同含固率污泥的物质特征数据。这些数据可用于确定满足剪切强度要求的最小含固率。足够的剪切强度可保证：（1）边壁稳定，防止滑坡，（2）支撑填埋操作中的重型运输设备。一旦最小含固率确定了，填埋场的尺寸则可根据污泥产率、密度和处置深度来确定。同时，还必须对斜坡稳定性和承载力进行分析，以确定填埋场设计的控制因素。

图 16.26 是一水厂污泥填埋处置方案的决策示意图。如图所示，框图显示了计划过程中各个抉择的确定过程和影响因素。污泥处置项目的经济性要求不单由污泥产量决定，而且受污泥物理和化学特性的影响。

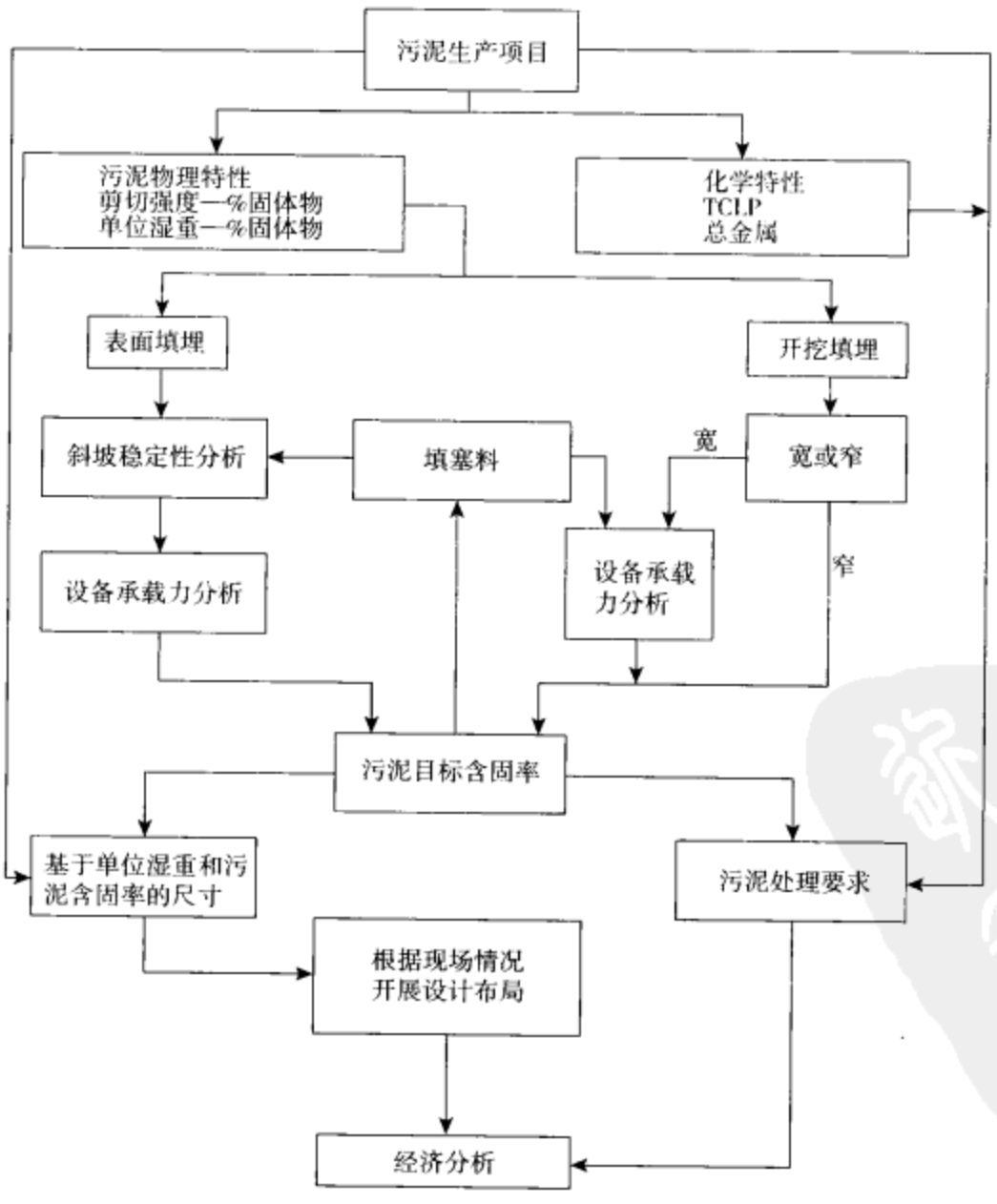


图 16.26　水厂污泥填埋处置方案决策示意图

Jun　Bing

第 17 章

管道内部腐蚀和沉淀的控制

Michael R. Schock, Chemist
U. S. Environmental Protection Agency.
Water Supply and Water Resources Division
Cincinnati, Ohio

腐蚀作为饮用水工业中最重要的问题之一，影响到了公众健康、公众对供水的接受度以及安全饮用水供给的费用。由于腐蚀而带来的材料老化使得在维修、更换及系统维护上每年要花费大量的资金。但是直到需要昂贵的费用对管道进行更换或者维修时，这个问题才会引起足够的关注。

腐蚀易于导致自来水中某些金属离子浓度的增加。铅和钙，两种有毒金属的浸出很可能是由腐蚀造成的；另外三种由腐蚀产生的金属—铜、铁、锌—则会导致设备生锈和金属味；而无铅焊料的腐蚀会产生少量的锑和锡（Herrera, Ferguson, and Benjamin, 1982, Subramanian, Connor, and Meranger, 1991; Subramanian, Sastri, and Connor, 1994）。管道配件电镀时产生的镍也被认为是一种潜在的污染物。1991 年美国环保局颁布的铅与铜的管制条例强调了在输配水系统和民用、公用以及试验用管道用水系统中对腐蚀的控制（Federal Register, 1991a, b, 1994a）。

附着在管道表面以及沉积在输配水系统中的腐蚀产物能够保护微生物不被消毒剂杀死（见第 18 章）。这些微生物能够繁殖并且带来诸如异味、臭味、黏附以及腐蚀问题。近来一些研究者把输配水系统腐蚀控制作为一种有效手段，用以维持水质稳定和保证充分消毒（Rompre et al., 1996; Schreppel, Frederickson, and Geiss, 1997; Kiene, Lu, and Levy, 1996; Norton et al., 1995; Olson, 1996）。

腐蚀这个术语通常也应用于水泥材料的分解以及自由石灰成分的浸出。这种问题最常见的现象是 pH 值增加，pH 值增加对消毒剂和水的感官指标都是有害的，同时还会减弱磷酸盐缓蚀剂对金属腐蚀控制的效率。石棉化纤物质的的释放是一个关注的重点，在严重的情况下，水体中化学物质对管道的侵蚀会导致管道结构的整体性遭到破坏，最终导致管道完全损坏。

即使某种水系统通过了所有的规章要求，长距离输配水系统和民用管道所释放的腐蚀副产物以及含锌等金属的缓蚀剂的使用，都会成为污水处理厂重大的金属负荷污染源，而这种污染源将会影响到污水处理厂污水排放和污泥处理的达标能力。磷酸盐类缓蚀剂提供给污水厂有害的营养物，使得污水和其他废物排放超标或不能被生态系统接受。

腐蚀带来的问题增加了水处理的成本，主要包括以下几个方面：

1. 由结核和水力摩擦系数提高引起泵输费用的增加。
2. 由于渗漏引起水量损失和水压下降。
3. 水体对设施造成损害，要求管道和设备更新。
4. 热水加热器的更新。

Jun Bing

5. 由于用户抱怨“有色水”“水锈”“异味”，需要花费大量经费来改善水质和公众关系。

6. 增加污水、污泥的处理和排放费用。

7. 为了维持配水系统中的余氯含量而增加的氯用量。

腐蚀就是物质在与其外界环境反应过程中发生变质或者其属性的变化。在水工业中发生变质的“物质”可能是指金属管或设施，管线衬垫中的水泥砂浆，或者是石棉水泥管。对于内部腐蚀，所谓的环境指的是水。

所有类型的水都具有一定的腐蚀性。水的腐蚀性决定于它的物理和化学性质。当然，与水接触的材料的性质也是非常重要的。例如，在同一系统中，水对白铁管有腐蚀而对铜管没有。加在水中的缓蚀剂可以保护某一种材料，但是对于其他的材料可能没有保护作用甚至会有害。

水和管道之间相互的物理化学作用也会引起腐蚀。物理反应的一个例子就是管道弯头处所受到的高流速水体的冲蚀和磨损。化学反应的一个例子就是铁管的氧化或生锈。输配水系统中微生物的生长能提供一个可能发生物理化学反应的环境，从而引起腐蚀。输配水系统中腐蚀的机理通常是复杂的，是这些物理、化学、生物过程相互作用的结合体。它们很大程度上决定于材料本身以及水的化学特性。本章的目的是介绍饮用水系统中关于腐蚀和沉淀现象的概念。

对每种能够腐蚀的材料都有大量研究文献。而具体到每种金属或管材的腐蚀形式和具体的缓蚀剂的工程应用都可以在综合文献（AWWARF-TZW，1996；Trussell，1985；Snoeyink and Kuch，1985）和水处理杂志中找到。表 17.1 对资料来源进行了稍许的修改（Singley，Beaudet，and Markey，1984；AWWA，1986），简明地将不同的材料与防腐性以及可能给水体带来的污染物质联系在一起。一般来说，塑料管材防腐性较好，但是它们本身有其潜在的其他问题。

（注：本章中阐述的观点均系作者的观点而不一定反映了美国环境保护局的观点）

17.1　腐蚀、钝化和免疫性

17.1.1　电化学反应

金属成分可以通过水垢物质的溶解或者电化学腐蚀导致的溶解而释放到水中。在某些情况下，副产物所形成的水垢物质可能从管道表面被冲刷下来。在海水中，几乎所有矿物盐都会一定程度地溶解于水，程度从微量到高浓度不等。这一节简单介绍金属腐蚀电化学，这些知识也可以用于饮用水处理领域中。不过，对于这个主题有更广泛兴趣的读者，应当查阅专业的电化学和电化学腐蚀的资料（Piron，1991；Ailor，1970；Bockris and Reddy，1973；Bulter and Ison，1996；NACE，1984；Pourbaix，1966，1973；Thompson，1970）。

任何一种类型的腐蚀的发生，都必须具有所有电化学反应元素。包括阳极、阴极、阳极和阴极之间的电子传输通道以及用于引导阴阳两极之间离子的电解液。阴阳两极是具有不同电位的金属。电位不同是因为金属的性质不相同。如果缺少任何一个组成部分，那么腐蚀电池就不存在，腐蚀就不会发生。

金属的氧化和溶解发生在阳极。阳极反应产生的电子将转移到阴极，然后释放到合适的电子受体上，如氧。阳极产生的正离子将趋向于迁移到阴极，阴极产生的负离子将趋向于迁移到阳极。这种离子的转移是浓度差所引起的反应，从而维持了溶液的电中性。

电解液中金属的相界上，电解液和金属接触界面存在电位差。这个电位差体现了金属与电解液达到化学平衡的趋势。这个氧化反应，代表了金属失去电子，可以写成：

$$Me \rightleftharpoons Me^{2+} + 2e^{-} \qquad (17.1)$$

式（17.1）表明金属腐蚀或溶解，反应向右进行。该反应持续进行到金属与电解液中的金属离子达

到平衡为止。

金属氧化产生的电流叫阳极电流。在逆反应中，金属离子通过与电子结合而减少，离子减少产生的电流叫阴极电流。反应达到平衡后，正向和反向的反应速度相等，阳极电流等于阴极电流。因此，在平衡时不会发生腐蚀。电化学反应的速度与一般的化学反应不同，它受到其电位的巨大影响。

腐蚀由金属表面阴阳电极之间的电流产生。这些反应区域可能是微观的，一般导致均匀腐蚀。或者这些区域面积较大且相隔较远，导致有结核或者没有结核的点蚀。电极区域可能由不同的环境条件形成，一些是因为金属的特性，一些是因为界面水体的特征，特别是接触界面上不同点的金属和水体成分的变化。金属纯度低、沉淀物质的积聚、黏液细菌的黏附以及腐蚀产物的积聚都直接或间接地与腐蚀回路的电极区域的形成有关。

表 17.1 举了一个发生于新管道表面与近似的阳极阴极区域的腐蚀反应（Snoeyink and Jenkins, 1980）。几乎所有类型的管道腐蚀中，金属都会在阳极区域溶解。随着金属的溶解，电子发生移动、金属形成一定电位。从阳极区域释放的电子沿金属流动到阴极，在阴极参与另一种化学反应，阴极金属形成新的电位。水处理方法中控制腐蚀的重点是努力阻止一极或两极的电极反应。

配水系统中常用材料的腐蚀特性　　**表 17.1**

管道材料	抗腐蚀性	管道内主要污染物
铜	具有好的抗腐蚀性；易遭受高水流流速、软水、氯、溶解氧、低的 pH 以及高无机碳含量的腐蚀性侵袭。可能易于受到“点蚀”损坏	铜，有可能有铁、锌、锡、锑、砷、钙。连接管和焊料中的铅
铅	易受 pH 小于 8 的软水以及高无机碳含量（碱度）且 pH 小于 7.5 或大于 8.5 的硬水中的侵蚀	铅
低碳钢	遭受均匀腐蚀；主要受含大量溶解氧和氯并且中和程度差的水的影响	铁、导致浊度提高及“红水”
铸铁（无内衬）	易遭受侵蚀性强的水的表面腐蚀，在中和程度差的水中易结核	锌和铁；钙和铅（镀锌过程中混入的杂质）
电镀铁或钢	易受侵蚀性水中锌产生的电流腐蚀，特别是低硬度的水；含有铜时腐蚀速度加快；热水或高温系统中腐蚀速度加快；腐蚀还受管道制作工艺以及镀锌层的影响。	
石棉—水泥，钢筋混凝土水泥内层	较好的抗腐蚀性，不受电解的影响；软水可以将钙从水泥中滤出；聚磷酸盐螯合剂可以使钙耗尽然后管道软化	石棉纤维；增加 pH 值；铝和钙
塑料	抗腐蚀	部分管道塑料中含金属，特别是铅
铜	抗腐蚀性强；不同类型的铜对水化学作用有不同的反应。受 pH 大于 8.3 且氯与碳酸盐硬度比较高的水的脱锌作用。引起的机械损坏的条件可能与那些促进污染物的滤出没有直接关系	铅、铜和锌

17.1.2　能斯特方程

能斯特方程是一个通过腐蚀电池各组分间自由能的差别计算反应动力的关系式。在这样的情况下，自由能的不同取决于电化学电位，电化学电位是金属类型以及固相和液相反应产物的函数。电子会流过金属的某些表面到达其他区域。金属会以离子的形态溶解到溶液中或者在水中与其他元素或分子反应形

Jun　Bing

成一种复合物、离子对、或非溶解性复合物。

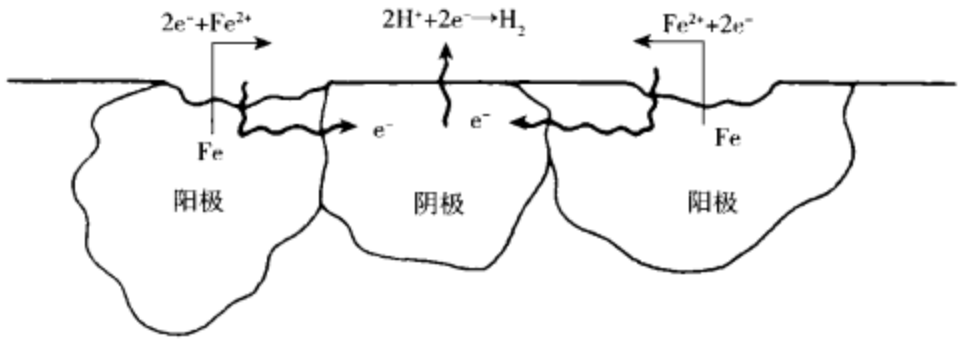


图 17.1　酸溶液中铁腐蚀过程中邻接的阳极和阴极

一般反应中单一电极的平衡电位可以通过能斯特方程的来计算：（Eq17.1）

$$E_{Me/Me^{2+}} = E^0_{Me/Me^{2+}} - \frac{RT}{zF}\ln \{Me^{2+}\} \tag{17.2}$$

式中　$E_{Me/Me^{2+}}$——电位；

$E^0_{Me/Me^{2+}}$——标准电位，是可以从标准还原电位的表格中获得的常量，{} 代表离子 Me^{2+} 活度；

R——理想气体常量（大约 0.001987kcal/（deg. mol^{-1}））；

T——绝对温度（°K）；

F——法拉第常数（23.060kcal/V）；

z——反应中迁移电子的数量。

下标 Me/Me^{2+} 代表反应为还原反应。能斯特方程如式（17.3）的形式，是对于单一电极的，并假定该电极与普通的氢电极为一对，氢电极上发生如下反应，反应物和产物根据热力学常规可认为等于 1。对整个反应来说，由能斯特方程计算得出的反应动力通过下面的关系式与吉布斯自由能直接相关，

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\ (g) \qquad E^0 = 0.00 \tag{17.3}$$

$\Delta G^0_r = -zFE$，其中 ΔG^0_r 是完整反应的自由能变量，标准半电池电位通过还原反应计算获得。

通常用能斯特方程的一般形式来表示两个半电池的平衡反应更为有用，每个反应表示为：

$$ox + 2e^- \rightleftharpoons red \tag{17.4}$$

其中“ox”与“red”分别代表氧化剂和还原剂：

$$E_{red/ox} = E^0_{red/ox} - \frac{RT}{zF}\ln \frac{\{red\}}{\{ox\}} \tag{17.5}$$

下标“red/ox”表示整个平衡反应的总原电池电位。

在 25℃情况下，为了计算方便将上式用以 10 为底的对数形式来表示，方程 17.5 可以写成：

$$E_{red/ox} = E^0_{red/ox} - \frac{0.0591}{Z}\log Q \tag{17.6}$$

其中 Q 代表反应商（{red} / {ox}）。反应达到平衡时，不再产生电化学电流，氧化剂和还原剂处于它们的平衡状态。因此，反应商 Q 变得与总反应的平衡常量 K 相等（Snoeyink and Jenkins，1980）。

在饮用水系统中，金属的氧化半电池反应，如铁、锌、铜或铅与一些氧化剂的还原构成一对，如溶解氧或氯。比如下面列举的半电池反应：

$$Q_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH \tag{17.7}$$

$$HOCl + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons (1/2)\ Cl^-\ (aq) + H_2O \tag{17.8}$$

$$1/2Cl_2\ (aq) + e^- \rightleftharpoons Cl^- \tag{17.9}$$

式（17.8）和式（17.9）联合可以写成下式：

$$HOCl + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O \tag{17.10}$$

Jun　Bing

该反应式代表了饮用水中典型的金属半电池氧化反应。

如果方程 17.7 写成能斯特的形式（方程 17.5），并且水的离子浓度低到可以假定为（$\{H_2O\}=1$），则：

$$E_{O_2/OH}=E^0_{O_2/OH}-\frac{0.0591}{2}\lg\frac{\{OH^-\}}{\{O_2\}} \tag{17.11}$$

由于氢氧根离子的浓度为分子中的四次方的数量级，该氧化反应的氧化电位取决于 pH 值。同样的，由于［H^+］是作为分母，因此次氯酸反应的氧化电位与 pH 值也有直接的关系：

$$E_{HOCl/Cl}=E^0_{HOCl/Cl^-}-\frac{0.0591}{2}\lg\frac{\{Cl^-\}}{\{HOCl\}\ \{H^+\}} \tag{17.12}$$

通过热力学定义，仅当总的原电池电位超过平衡原电池电位时（以及铅制管道材料中金属的溶解）腐蚀才发生（Pourbaix，1973；Snoeyink and Jenkins，1980；Stumm and Morgan，1981）。

类似式（17.7）和式（17.10）的反应可以通过与金属氧化半电池反应结合（17.1）来描述饮用水中可能发生的腐蚀反应。比如：

$$2Pb\ (metal)\ +O_2+2H_2O\rightleftharpoons 4OH^- \tag{17.13}$$

$$2Fe\ (metal)\ +O_2+2H_2O\rightleftharpoons 2Fe^{2+}+4OH^- \tag{17.14}$$

$$Pb\ (metal)\ +HOCl+H^+\rightleftharpoons Pb^2+Cl^-+H_2O \tag{17.15}$$

$$Fe\ (metal)\ +OCl^-+2H^+\rightleftharpoons Fe^{2+}+Cl^-+H_2O \tag{17.16}$$

作为一个示例，在 25℃情况下，式（17.16）的能斯特表达式可以用下式来反映：

$$E_{Fe^{2+}/OCl}=E^0_{Fe^{2+}/OCl^-}-\frac{0.0591}{2}\lg\frac{\{Fe^{2+}\}\ \{Cl^-\}}{\{OCl^-\}\ \{H^+\}^2} \tag{17.17}$$

方程 17.17 中，活度代表的是自由水合态而不是总浓度。反应总电位将取决于一些因素：比如离子浓度，温度；金属氢氧化物的复合程度；金属络合剂的使用；配位体与其他物质的反应；由溶解度引起的自由金属离子浓度的限度，例如腐蚀固体产物的形成。在可能发生氧化的原始材料表面，氧化物扩散产生的屏障可以限制腐蚀速度和发生的可能性。阳极和阴极区域可以由不同的条件引发腐蚀，有的是由于金属的特性，有的则由于临界表面水的特性。金属的纯度不高，沉淀的积累，细菌的黏附，腐蚀产物的积累物等现象都通过一定方式与电极区域的形成有关，它们使形成腐蚀回路成为可能。

17.1.3　管道表面的腐蚀产物

金属表面可以通过它们的“免疫”或者通过为它们提供钝化膜而进行保护。如果金属通过免疫性来保护，则该金属在热力学上是稳定的，因此不能被腐蚀（Pourbaix，1973）。对于一些金属如铜，在缺氧的地下水中就是不发生腐蚀的（Lytle et al.，1998）。有时，只有当水本身具有不稳定的化学性，才会发生电化学反应，因此只有当提供外部能量时（阴极保护），饮用水系统中才会发生这种情况。

当金属不稳定时会发生钝化，但会被稳定的薄膜保护。保护通常不完美，取决于膜是否有效地阻隔金属与溶液的接触（Pourbaix，1973）。真正的钝化膜必须满足一定的要求才能有效地保护金属不被腐蚀。尤其他们必须具有导电性、机械稳定性（既不压缩也不开裂）和连续均匀性。

表面发生的不同的化学反应使得腐蚀问题的分析非常复杂。例如，拿铁和钢表面的化学反应来说，在水中氧气是惟一的氧化剂，水铁络合是可以忽略的。阳极发生的基本反应是：

$$Fe\ (s)\longrightarrow Fe^2+2e^- \tag{17.18}$$

铁离子可能扩散到水中，或者可能进行一系列的二次反应。

$$Fe^{2+}+CO\ \frac{2}{3}\rightleftharpoons FeCO_3\ (s)\ (菱铁矿) \tag{17.19}$$

$$Fe^{2+}+2OH^-\rightleftharpoons Fe\ (OH)_2\ (s) \tag{17.20}$$

$$2Fe^{2+}+1/2O_2+4OH^-\rightleftharpoons 2FeOOH\ (s)\ +H_2O_2 \tag{17.21}$$

Jun　Bing

化学反应中形成的水合氧化铁同式（17.20）相似，都为红色，在某些情况下，可能迁移到用户水龙头。表面也可能发生第三级反应如下：

$$2FeCO_3(s) + 1/2O_2 + H_2O \rightleftharpoons 2FeOOH(s)2CO_2 \tag{17.22}$$

$$3FeCO_3(s) + 1/2O_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4(s)(\text{magnetite}) + CO_2 \tag{17.23}$$

式（17.21）到式（17.23）中的反应能减慢氧气扩散到阳极的速度，因而形成氧浓度差电池。其他影响腐蚀反应发生的条件取决于水的组成和金属的类型。

在阳极反应发生的同时，不同的阴极反应也可能发生。在饮用水输配水系统中发生的最普遍的阴极反应可能就是氧气对电子的吸收。

$$e^- + 1/4O_2 + 1/2H_2O \rightleftharpoons OH \tag{17.24}$$

这个反应引起阴极附近 pH 值的增加和引发下面的一些反应：

$$OH^- + HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O \tag{17.25}$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3(s) \tag{17.26}$$

这些反应能引起水中碳酸钙沉淀，此时的溶液是非饱和态的，而阴极附近的 pH 值增加形成足够的碳酸根离子引起碳酸钙的过饱和。

尽管很多研究报告指出金属表面出现非常高的 pH 值，但未充分考虑水中碳酸盐系统的中和作用以及一些固体如碳酸钙和氢氧化镁所起的作用（Snoeyink and Wagner，1996）；但是几项研究表明管道表面的 pH 值可能与溶液中显著不同。管道表面形成的沉淀可能是（1）腐蚀产物的混合物，该混合物取决于可腐蚀金属的类型和水溶液的组成（例如 $FeCO_3(s)$，$Fe_3O_4(s)$，$FeOOH(s)$，$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2(s)$，$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6(s)$）；（2）由于腐蚀产生的 pH 值改变而形成的沉淀（例如 $CaCO_3(s)$）；（3）由于进入系统的水过饱和而形成沉淀（如 $CaCO_3(s)$，$SiO_2(s)$，$Al(OH)_3(s)$，$MnO_2(s)$）；（4）缓蚀剂各组分反应而形成沉淀或覆盖层，如硅酸盐或磷酸盐的反应（例如铅或铁）。

金属上形成的水垢或沉淀的性质是非常重要的，因为这些水垢影响腐蚀的速度。水垢的构成一般较厚而且比保护膜有更高的多孔性，例如腐蚀的铁或钢表面的 $CaCO_3$（s）和碳酸铁。沉淀物和水垢不会像实际的氧化膜一样有效降低腐蚀速率，并且不会产生与钝化膜相同的腐蚀电流—电位关系。可以用钢的腐蚀这个例子来说明其复杂的相互作用。钢表面形成的水垢例如碳酸钙能通过减慢氧气传送到金属表面的速度而降低腐蚀速率，因此也降低了阴极反应的速度。钢表面的钝化氧化铁膜将会引起一种控制阳极腐蚀的反应。

由于水垢的复杂的特性可能使得钢或铁的腐蚀速率达到稳定需要很长的时间（很多个月或者很多年），而对于别的金属来说也许时间要短很多。如果某种水垢降低了腐蚀速率，就称为保护性水垢；反之称为非保护性水垢。

水垢的重要性也已经被冲蚀腐蚀现象证明，在有高流速水流或水的流向发生突然改变的输配水系统或家庭管道系统中会发生这类腐蚀。在这些地方发现的更强烈的腐蚀可以归结为液体的磨损作用冲刷或者破坏了水垢（例如紊流，悬浮固体等），以及高流速水体在腐蚀产物沉积之前携带走了它们，并且使腐蚀反应物更易于传输（Snoeyink and Wagner，1996）。

水处理过程或原水的化学性质的变化超过一段时间，能产生新的固相连续层，可能会去除或改变以前存在的沉淀物质的特性。图 17.2 给出了铸铁配水管上水垢的复杂特性的例子。相似化学组成的水垢对腐蚀和金属保护有显著不同的影响，因为氧化剂的均匀性、黏附性和渗透性这些特性能根据不同的因素如微量的不纯物、存在的一定的有机物、沉淀物的温度、形成时间的长短等而不同。

管道上形成的水垢除了能防止快速腐蚀或限制溶液中有毒金属（如铅）含量，也可能产生负面影响。对于水质控制而言，水垢是保护性的，但是要越薄越好，因为如果形成大量的水垢，将会削弱干线的输水能力。形成的不均匀的沉淀物如结核，增加了管道表面的粗糙性、削弱了干线的输水能力、为微生物的生长提供了场所。

Jun　Bing

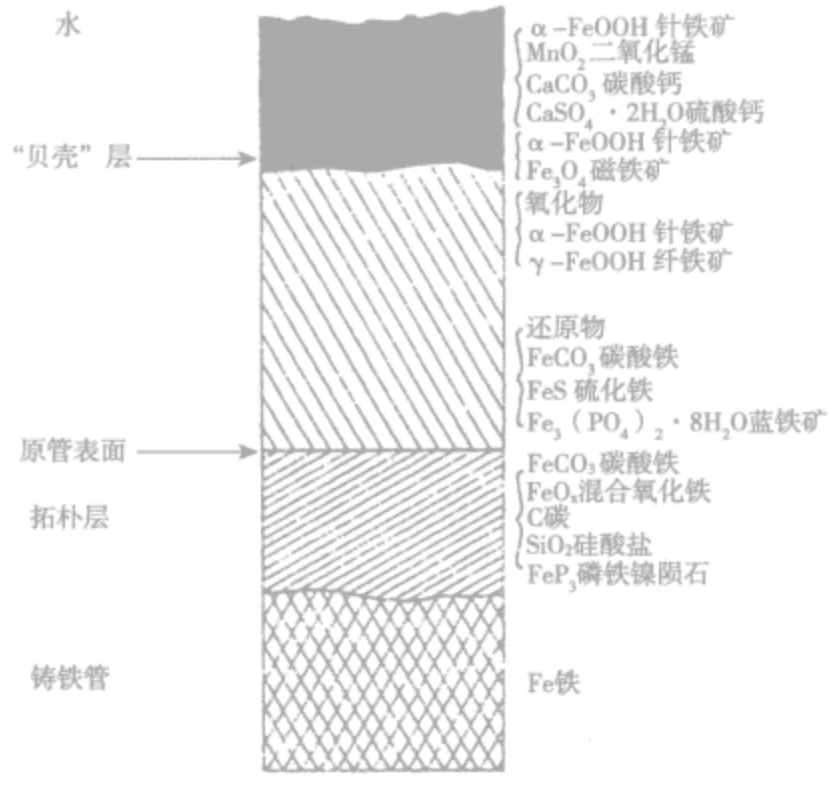


图 17.2　铸铁配水管上水垢简图，表明了复杂的层结构

为了合理解释腐蚀控制研究中的一些现场和试验数据，需要明确，水的组分和“新”管道发生的反应相对于“旧”管道而言是有很大不同的，理解这点是非常重要的。理论上，这一点可以用图 17.3 中铅管的反应说明。在新的表面上，可以发生完整的腐蚀反应，铅氧化后形成钝化膜。一旦钝化膜能够有效地形成，水中的氧化剂不再能够直接接触管道材料本身的金属。因此氧化不再发生，金属释放将变成物理黏附或表面沉淀溶解的结果，除非水中环境变为缺氧性，表面沉淀物中金属的电化学性减少。因此，对于减缓阴极表面的反应速率而言，缓蚀剂应用于新的金属表面的效果比应用于覆盖着较厚水垢或腐蚀沉淀物质的输配水系统要好。如果表面沉淀物质形成良好，那么对于水处理目标的发展而言，研究水垢的溶解和表面吸附化学比单纯的对金属的腐蚀化学进行预测更加重要。

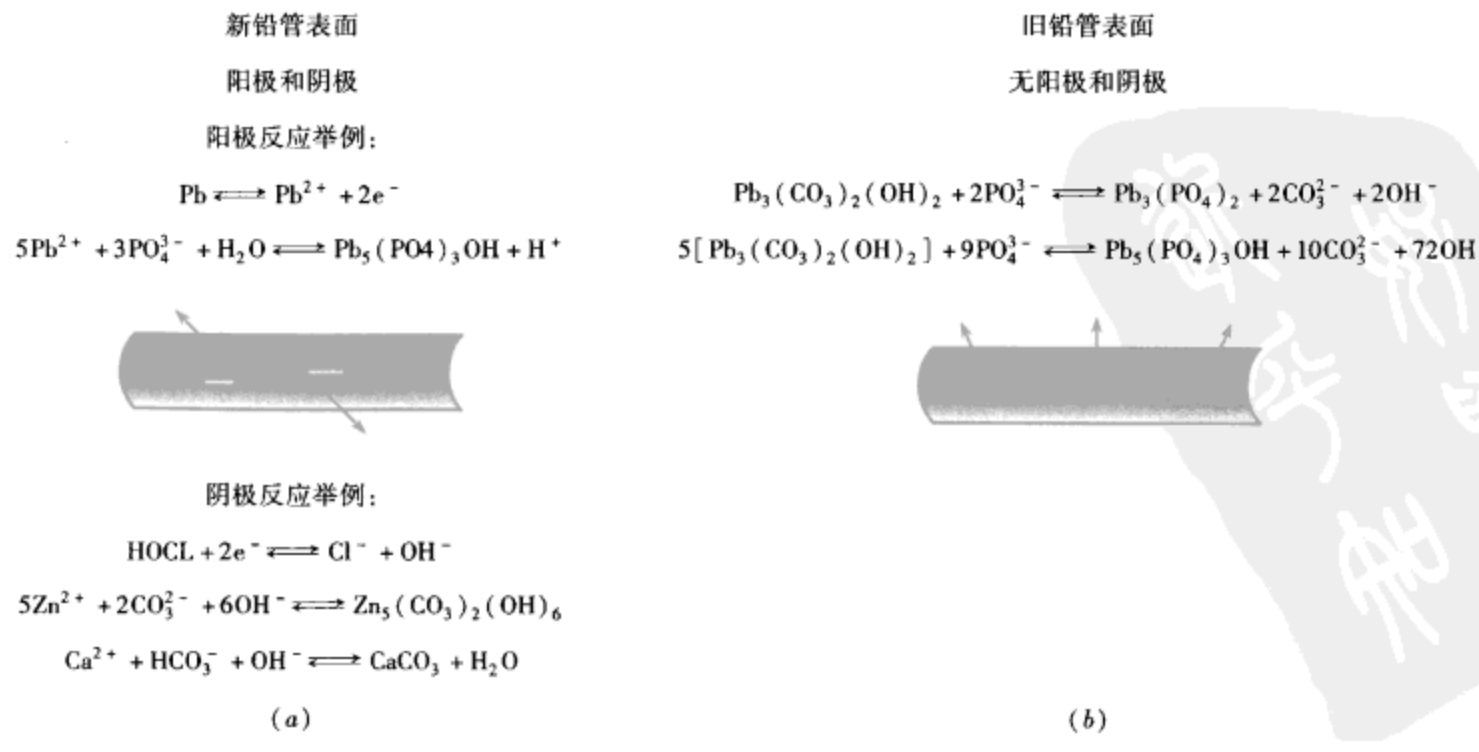


图 17.3　不同的表面反应以及它们与新、旧管表面钝化膜之间的关系

Jun　Bing

17.1.4　腐蚀动力学

控制管道中腐蚀速度的3个过程为：（1）溶解的反应物传输到金属表面，（2）表面电子迁移，（3）反应点溶解产物的传输（Trussell，1985）。当两种传输的速度有一种或者同时达到最慢或受到限制时，腐蚀反应被称为受到了传输控制。当金属表面的电子迁移速率受到限制，则该反应被称为受到了活性控制。在传输控制中，抑止传输的固体保护性水垢的形成，是一个非常重要的因素。这一节仅对饮用水系统有关腐蚀反应速率的概念提出一个概述。现有的大量的参考文献和文章详细介绍了此理论的具体发展，这些理论是许多直接电化学速度测量技术的基础。

腐蚀通常是用可腐蚀金属表面的众多微小的原电池来描述的。局部的阳极和阴极未必固定处于金属表面上，而是在空间和时间上统计学分布于曝露的金属上。表面电化学势取决于以下因素的综合：阳极反应势，阴极反应势，以及它们的时间平均值与在表面的空间平均值。单独的阳极和阴极半反应都是可逆的，并且两个方向的反应同时发生。当电极达到它的平衡时，阳极和阴极的半电池反应速度是相等的。

已知腐蚀的热力学基础并了解了影响金属腐蚀速率的动力学因素的相关知识后，就能确定几项影响腐蚀速率的管道和装置中的水体特征。一些水体相关的特征包括：（1）溶解氧的浓度，（2）pH值，（3）温度，（4）流速，（5）余氯的浓度和类型，（6）氯离子和硫酸根离子的浓度，（7）溶解性无机碳和钙的浓度。

这些特性相互关联，它们的影响取决于管材和总体水质。对于腐蚀速率的控制，应当参考具体的管网类型（管道，焊接接头，电流连接，龙头，流量控制装置）以及查询最合适的管材信息。在下一节中将会进行一些综述。

17.1.5　溶度曲线图

管道表面钝化膜的溶解度对于确定所给的水质是否能够满足安全饮用水标准是一个最重要的因素。由于含有石棉纤维的水泥的分解，石棉纤维通常释放到水中，在处理厂中，溶解度通过改变水的化学稳定性控制金属含量，而溶解度所起的作用相对较小。溶解度反映了一个理想的平衡状态，而不应该认为是直接与自来水标准联系的（Shock，1990a；Britton and Richards，1981）。其他的因素也是非常重要的，例如相应于样本抽取点的管材位置，管道沉淀物质释放的颗粒，化学反应的速度，还有其他的可变因素等。然而，普遍认为自来水中金属含量随水中主要化学物质的改变而变化的趋势通常符合溶解度模型的预测，最近美国2500多个各种规模水厂的研究报道对此在基本原理上给予了证实（Edawards，Jacobs，and Dodrill，1999）。

为了把溶解度关系表示成为一个简单的二维模式，将一种组分的总溶解度定义为一个主要变量的函数（Snoeyink and Jenkins，1980；Stumm and Morgan，1981，1996；Brd，1966）。其他的溶液参数也可以影响溶解度，例如离子浓度、能与金属形成同位化合物或络合物的溶解性物质的浓度。溶解度曲线不一定能给出最小化腐蚀速率所需要的信息，因为腐蚀速度是由动力学参数影响的，这些参数取决于氧化、溶解、扩散、沉淀反应的相对速度。溶解度曲线也不能预测涂层对管道的黏附能力，或者水溶液中氧化剂或除锈剂对涂层的渗透性。然而，它对于估计水质如何影响饮用水最大污染程度或反应程度，水质如何影响管道表面沉淀钝化膜的电位，或水质如何影响水处理中的其他重要固体沉淀物质如碳酸钙、磷酸盐、氢氧化铝或氢氧化铁提供了重要的信息。

为了构造这种类型的图表，总溶解度作为未知参数，必须写出水相质量平衡方程。质量平衡方程应该包括非络合物（自由金属离子）的浓度以及模型中包括的所有的络合物。对于铅而言，仅考虑氢氧化物和碳酸盐的络合物，那么其最简单的离子关系式为（最简单的系统）：

$$S_{T,Pb(II),CO_3} = [Pb^{2+}] + [Pb(OH)_2^0] + [Pb(OH)_3^-] + [Pb(OH)_4^{2-}] + 2[Pb_2(OH)^{3+}] + 3[Pb_3(OH)_4^{2+}] + 4[Pb_4(OH)_4^{4+}] + 6[Pb_0(OH)_8^{4+}] + [PbHCO_3^+]$$

Jun　Bing

$$+[PbCO_3^0]+[Pb(CO_3)_2^{2-}] \tag{17.27}$$

在所处 pH 值范围内，如果络合物的浓度相对总溶解度而言可以忽略，那么它就可以在模型中略去用以简化模型。通常，一个系统中有 4 种或 5 种物质作用显著。下面列举了仅包含了水解物质和碳酸盐物质的铅（Shock，1980，1981b）和铜（Shock，Lytle，and Clement，1995a，b）两种系统的质量平衡表达式，它们是饮用水中最简单的系统：

$$\begin{aligned}S_{T,Pb(II),CO_3}=&[Pb^{2+}]+\frac{\beta'_{1,1}[Pb^{2+}]}{[H^+]}+\frac{\beta'_{1,2}[Pb^{2+}]}{[H^+]^2}+\frac{\beta'_{1,3}[Pb^{2+}]}{[H^+]^3}+\frac{\beta'_{1,4}[Pb^{2+}]}{[H^+]^4}+2\frac{\beta'_{2,1}[Pb^{2+}]^2}{[H^+]}\\&+3\frac{\beta'_{3,4}[Pb^{2+}]^3}{[H^+]^4}+\frac{4\beta'_{4,4}[Pb^{2+}]^4}{[H^+]^4}+6\frac{\beta'_{6,8}[Pb^{2+}]^6}{[H^+]^8}+\beta'_{1,1,1}[Pb^{2+}][H^+][CO_3^{2-}]\\&+\beta'_{1,0,1}[Pb^{2+}][CO_3^{2-}]+\beta'_{1,0,2}[Pb^{2+}][CO_3^{2-}]^2\end{aligned} \tag{17.28}$$

$$\begin{aligned}S_{T,Cu(II),CO_3}=&[Cu^{2+}]+\frac{\beta'_{1,1}[Cu^{2+}]}{[H^+]}+\frac{\beta'_{1,2}[Cu^{2+}]}{[H^+]^2}+\frac{\beta'_{1,3}[Cu^{2+}]}{[H^+]^3}+\frac{\beta'_{1,4}[Cu^{2+}]}{[H^+]^4}\\&+2\frac{\beta'_{2,2}[Cu^{2+}]^2}{[H^+]^2}+3\frac{\beta'_{3,4}[Cu^{2+}]^3}{[H^+]^4}+\beta'_{1,1,1}[Cu^{2+}][H^+][CO_3^{2-}]\\&+\beta'_{1,0,1}[Cu^{2+}][CO_3^{2-}]+\beta'_{1,0,2}[Cu^{2+}][CO_3^{2-}]^2+\frac{\beta'_{1,-1,1}[Cu^{2+}][CO_3^{2-}]}{[H^+]}\\&+\frac{\beta'_{1,-2,1}[Cu^{2+}][CO_3^{2-}]}{[H^+]^2}\end{aligned} \tag{17.29}$$

在这些方程中，$\beta'_{m,h,c}$代表了通过离子浓度和温度校正的络合物形成常数，包含了化学计量法的 m 金属离子，h 氢离子和 c 碳酸根离子（Stumm 和 Morgan，1981，1996）。为了得到预测溶解度，每种固体的溶解度表达式被重新整理并求解，分离出自由物质浓度，并带入质量平衡方程的每项中。有时候，迭代法用来同时求解几个相关的质量平衡方程，这取决于所要求图表的类型、系统中沉淀和溶解反应参与物质成分的假定。

每种固体可以建立一个图表，曲线叠加。将最小溶解度值的点相连则得到最终的曲线。这个过程在 Schock for lead（Ⅱ）；Schock，Lytle 以及 Clement for copper；and Scnoeyink and Jenkins for iron（Ⅱ）中有更详细的讨论。

若存在其他的水溶性物质，如正磷酸盐或硫酸盐，它们可以直接加入到基本质量平衡表达式，如上式所示。例如，水溶性正磷酸盐物质对铅（Ⅱ）溶解度的作用可以表述如下：

$$S_{T,Pb(II),PO_4}=[PbHPO_4^0]+[PbH_2PO_4^+] \tag{17.30}$$

所以，总的铅溶度 $S_{T,Pb(II)}=S_{T,Pb(II),CO_3}+S_{T,Pb(II),PO_4}$，

$$\begin{aligned}S_{T,Pb(II)}=&[Pb^{2+}]+[Pb(OH)_2^0]+[Pb(OH)_3^-]+[Pb(OH)_4^{2-}]+2[Pb_2(OH)^{3+}]\\&+3[Pb_3(OH)_4^{2+}]+4[Pb_4(OH)_4^{4+}]+6[Pb_6(OH)_8^{4+}]+[PbHCO_3^+]\\&+[PbCO_3^0]+[Pb(CO_3)_3^{2-}]+[PbH_2PO_4^+]+[PbHPO_4^0]\end{aligned} \tag{17.31}$$

同样的，其他的配位体（像氯和硫）可以加入到该表达式中。

因为这些表固定为二维表示（y 轴表示溶解度，x 轴表示 pH 值），而经常有另外的变量对溶解度有重要的影响，如温度、离子浓度、碳酸盐浓度、碱度、正磷酸盐浓度，这些图表必须表达出其他变量的混合浓度或数值的溶解度和物质浓度曲线。例如，表 17.4 列出了铅的溶解度表，系统中仅包括了碳酸盐和水，表现了两种固态铅在系统中的重要水溶性物质和稳定物质。该表中，溶解的无机碳浓度定为 0.00025mol/L，温度 25℃，假定离子强度为 0.005M。表 17.5 显示了同样的基本系统，但是总的溶解性无机碳的浓度为 0.0025mol/L（30mgC/L）。

Jun　Bing

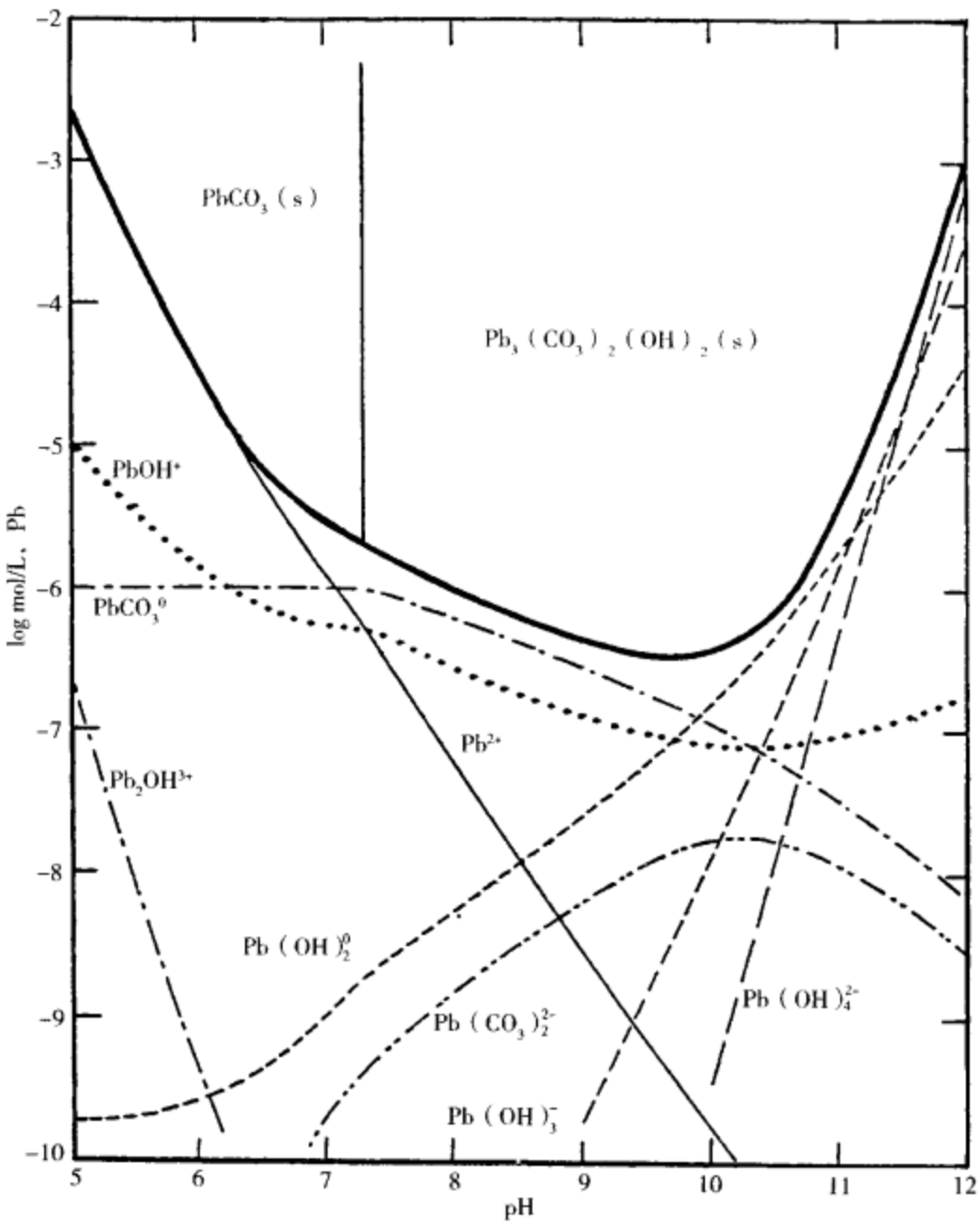


图 17.4　溶解度曲线表明了溶解铅（II）类物质与铅（II）固体在 25℃，I = 0.005mol/L，含有 3mgC/LDIC（2.5×10^{-4}mol/L）的单一系统中达到平衡

这两个表中，做了隐含假定即溶液的氧化还原电位不至于高到能够引起铅（IV）溶液和固体物质的形成，否则对于较高氧化状态的铅物质应采用另外不同的图表。另外，当金属溶解度变高，必须注意体系计算的约束条件如设定的离子浓度和总配位体的浓度（质量平衡）不能在溶解金属物质高浓度状态下发生改变。

注意到如果使用了相同的络合物形成常量，而碳酸铅采用较小的溶解常数，那么简单碳酸盐固体将在较大的 pH 值范围内保持稳定。同样的，碱式碳酸铅较小的溶解常数将增大它相对于铅粉的稳定区域。通过仔细的构建以及研究其他金属的溶解度曲线可以得到相似信息，如铜和锌。

当构造金属的溶解度图表时，固体以及溶液成分选择必须正确代表体系模型，否则会得出错误的结论。比如，在有镀锌管的体系中形成的沉淀经常为碳酸钙形式的霰石，而不是方解石形式。干管中形成的铁离子沉淀通常是相对可溶的氢氧化物或氢氧化合物的形式［$Fe(OH)_3$ 或者 FeOOH］，而不是通常形式的赤铁矿（三氧化二铁）。为了与这个概念相适应，必须给出准确平衡常数来估计实际浓度，并且必须掌握平衡常数随温度变化的相关知识，特别是当在热的或非常冷的水管系统中判定沉淀趋势时。手册或出版物上面数据的严格评测必须避免使用错误的数据，并且可以参考部分治学严谨的研究者的不定期综述文章或主要的著作以查询可靠的数据。

Jun　Bing

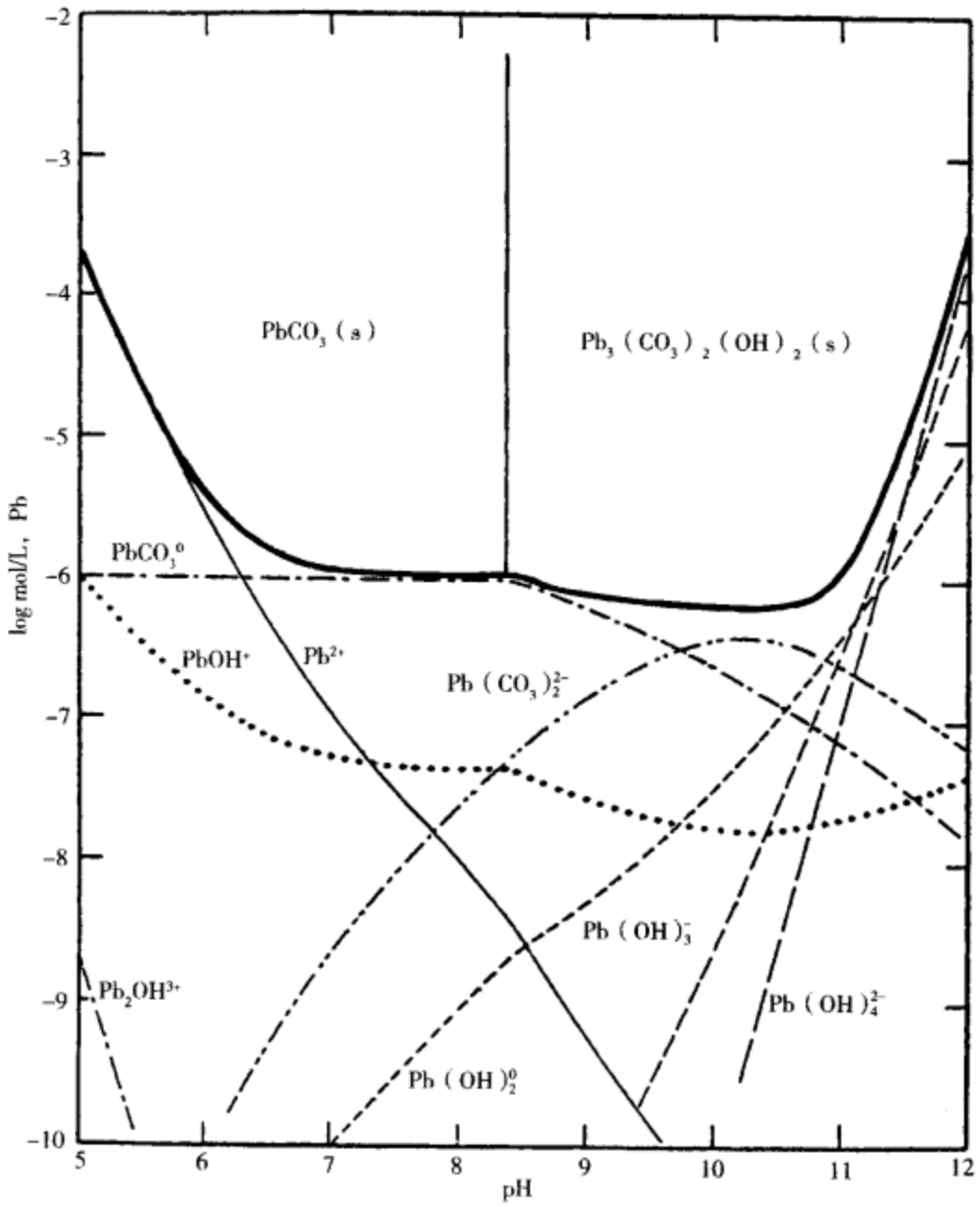


图 17.5　溶解度曲线表明了溶解铅（II）类物质与铅（II）固体在 25℃，I = 0.005mol/L，含有 30mgC/LDIC（2.5×10^{-4}mol/L）的单一系统中达到平衡

为了使计算真正合理，图表中一个重要的假设是系统必须达到热动力学平衡，除非动力因素和模型是合为一体的。有时候，在计算中使用亚稳类物质能使预测得到改进，尽管这样做在热力学上是不严格的。已发现亚稳固体能控制饮用水中的铜和铅含量（Shock，Lytle，and Oliphant，1996）。

Stumm 和 Morgan 讨论了沉淀的形成以及概念上它们是怎样与图表相关的，见表 17.6 的说明（Stumm and Morgan，1981，1996）。他们定义了复合物的一种“活性”形式，是一种具有不规则晶格形态的晶体沉淀。它通常是过饱和溶液中早期形成的一种沉淀类型。这样的活性沉淀可能持续与溶液达到亚稳平衡，并可能慢慢变成更加稳定的“非活性”的形式。测量出的活性形式的溶解度积要比非活性的高。以前提到的管道沉淀中的氢氧化铁或氢氧化物沉淀的形成为这

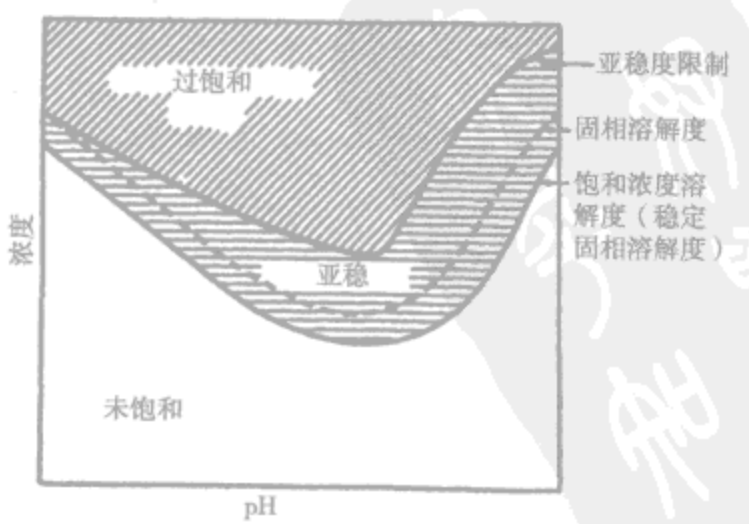


图 17.6　溶解度和饱和度。溶解度曲线简图表明了对于过饱和、亚稳的、饱和的以及未饱和的溶液浓度相对 pH 值的范围

Jun　Bing

种现象提供了例子。

非晶体和一些晶体中往往发生氢氧化或硫化。非晶体固体可以是活性的也可以是非活性的。最初形成的非晶体沉淀和不稳定的晶体变化在老化过程中经历两种改变。或者是不稳定变体的活性形式变得“非活性”，或者是形成更稳定的变体。非晶体的惰性化可能伴随着浓缩和脱水。当几个过程同时发生，会随着老化形成非均质固体。碳酸盐沉淀会发生类似的现象，例如随着长时间 pH 值和 DIC 的改变由一种形态转变为另一种形态。

对于一个次要变量而言，通常不是对其每一种含量构建一个不同的详细图表，而是使用多条线代表它的不同含量，并且加入单个图表中。对于易于受到络合作用影响的金属（例如锌，铜，铅），将图表扩展成为三维形式通常是有用的。

为了定性的和概念性地进行理解，构建一个三维表面可以一目了然地呈现复杂系统的多个趋势。图 17.7 显示的两个“波谷”代表碳酸铅和碱式碳酸铅在每种固体 DIC 浓度下不同的溶解度变化趋势以及系统中不同的最小溶解度（Shock，1980，1981b；Shock，Wagner，and Oliphant，1996；Shock and Gardels，1983）。

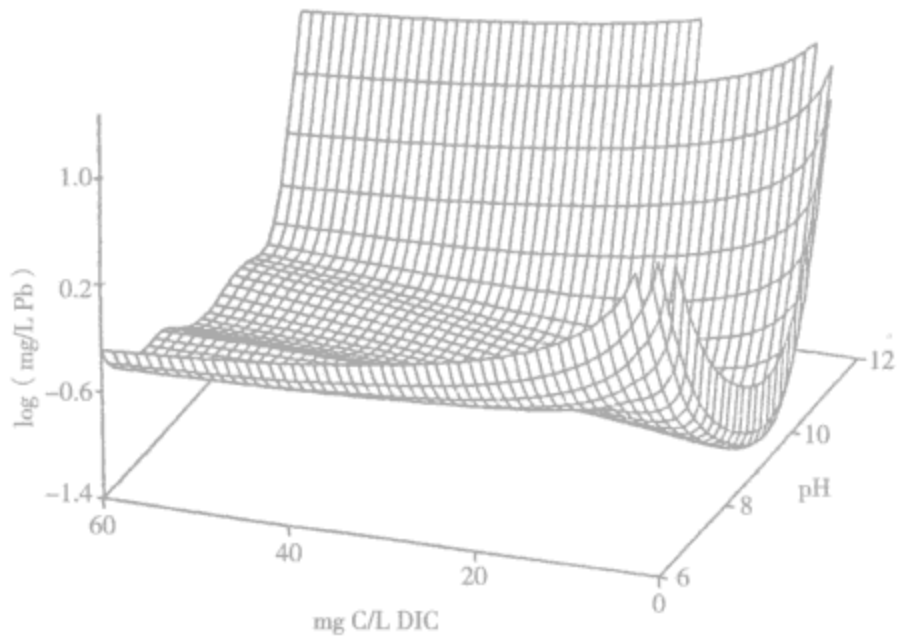


图 17.7　DIC 浓度和 pH 值对铅溶解度影响的三维图；假定离子浓度为 0.005，温度为 25℃

为了得到一种更好的由两个主要变量之间的相互关系引起的溶解度变化趋向的定量估计，可以构建像 17.8 的图表。同地形学上地图的原则一样，这样的等高线图表明了像图 17.7 一样的“地图视角”。图 17.7 是通过在其他两个变量的不同组合下，将不同水平的常量浓度插值到计算所得的溶解度三维阵列中得到的。在通常使用的计算机软件中一些数学算法应用很广泛，在选择算法的数据点及其间距时必须仔细检查以防止错误等高线的产生。密集的等高曲线可以表示溶解度主要变量（pH 值或 DIC）的快速变化。具有三个变量的一系列这样类型的图（像正磷酸盐浓度，温度等等）可以用来帮助显示与图表最小值之间的多重相互作用。他们也能用于直接读取预测溶解度，而不用像图 17.7 那样通过不直观的透视法进行猜测。这种类型的图表与三维表面图一样存在一个问题，就是大多数金属可能经历三个数量级的溶解度变化甚至更多，而超出了饮用水系统中合理的条件范围。因此，对于金属浓度，对数比例通常是有必要的，但不便于读取。

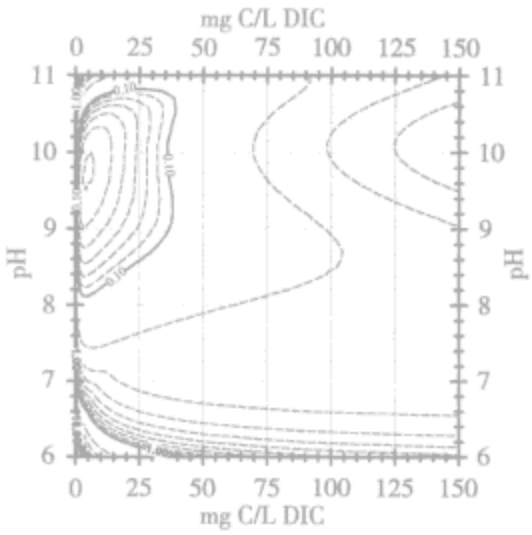


图 17.8　铅（II）溶解度轮廓图，假设温度 25°C，I = 0.02

Jun　Bing

17.1.6　Pourbaix（波尔贝克斯）或电位/pH 值图

利用能斯特方程来描述适合的电化学半反应，对于构造电位 - pH 值图表是可行的。这种图也叫做 Eh - pH 电位图或 Pourbaix 曲线图。这种图被 Pourbaix 和他在腐蚀研究领域的合作伙伴 Garrels 和 Christ（Pourbaix，1966，1973；Obrecht and Pourbaix，1967），还有他在地球化学方面的研究伙伴 Stumm 和 Morgan（Garrelsh and Christ，1965；Stumm and Morgan，1981）一起推广并普及应用。另一种相似类型的图表采用了电子活度的概念 pE，pE 是模仿 pH 的概念产生的（Snoeyink and Jenkins，1980；Stumm and Morgan，1981）。

Pourbaix 图表能够反映金属溶解过程中产生的各种不可溶的腐蚀产物，它们降低了自由金属离子的浓度。图表主要给出了这些热力学稳定的产物在不同的电化学电位条件下的信息。每一个区域的边界位置也是那些参与到半电池反应中的离子浓度的函数。

电位 - pH 值图表对于研究体系中物种的形成特别有用，该体系中通常包含有饮用水系统中正常氧化还原电位范围之内的几种可能价态的物质，例如：锰，铁，砷和铜。准确估计饮用水中氧化还原电位值是使用电位 - pH 值图表的一个重要限制。这种图表对于评估电化学腐蚀测定技术的可靠性也十分有用。对管道表面的测定方法依赖于施加的管道表面电位，这种方法可以在自由腐蚀时，在管道的表面上形成一种稳定的特殊固体物质。管道表面施加的电位可能改变管道表面的性质，从而导致在表面化合物的分析中错误识别主导的腐蚀反应或钝化反应。

电位 - pH 值图表与前面讨论过的溶解度 - pH 值图有一定关系。这种关系如图 17.9 所示。如果一个普通的二维溶解度图表被视为一个垂直的平面，那么电位 - pH 值图可被视为是与这个平面在惟一的浓度线相垂直的切片。实际中，电位 pH 值图表通常是以活度计算的，而不是浓度。但是，这两者的区别在实际中并不重要。当溶液的电位和 pH 值成为基本变量时，液体和固体的活度必须确定。如果所提供的原水组分（如钙）在有意义的物理条件下不能氧化或还原，那么，通过构造 pH 值电位图也不能获得额外的有用信息（除了可直接获得的溶解图）。

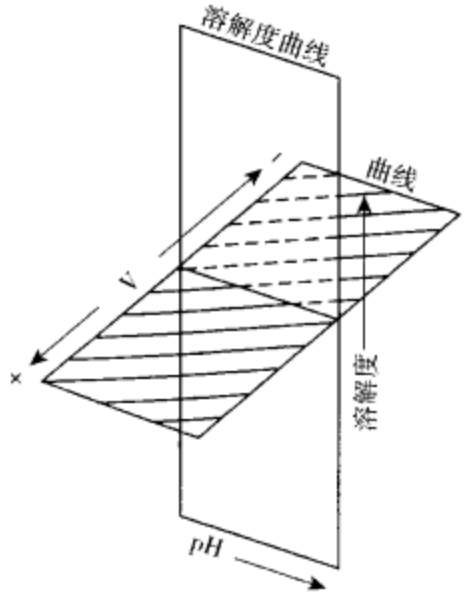


图 17.9　电位 pH 与传统溶解度 pH 之间关系的示意图

图 17.10 是以水中铁离子为例的电位 pH 值图（AWWARFDVGW，1985），这个图表特指 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 以固体形式存在，能够控制 Fe 的溶解度。由图 17.10 可以看出在热动力学上铁和水不可能同时很稳定地存在。因为当金属铁浓度降到一定程度时，则水中 H_2 将被还原出来。在这么低的电极电势下，铁原子将不会发生腐蚀反应（即铁是免疫的）。如通过阴极保护，可以降低铁的电势，使其不再发生反应。为此，铁必须与其他更易腐蚀的材料耦合，如：镁元素。在低 pH 值（<5）和具有高电势的中介物质（大约 -0.5 ~ 1.3V）下，该图显示，Fe 元素以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 形式稳定存在，在这种条件下，腐蚀将会以较高的速度发生（即活性金属）。在高电势和高 pH 值范围内，将会产生固体产物 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 并沉积于金属铁的表面。图 17.10 也显示 $H_2 - H_2O - O_2$ 稳定的电位 pH 值范围。在很低的电势时，水被还原成 H_2；在高电势时，水被氧化成 O_2。因此水的稳定性限制了那些与水接触的金属电势改变范围。

运用 Pourbaix 图与运用溶解图有相同的约束条件。实际中固液体均可被使用，包括那些可以在时间规定范围内，对金属溶解进行控制的物质。同样，所选的溶解物质的活性（浓度）必须与在研究中的实际情形相接近。因为总的活性在整个 pH 值范围内是固定的，所以由 pH 值电位图所预测的相界关系可能与先前描述的溶解图表有些差别。

Jun　Bing

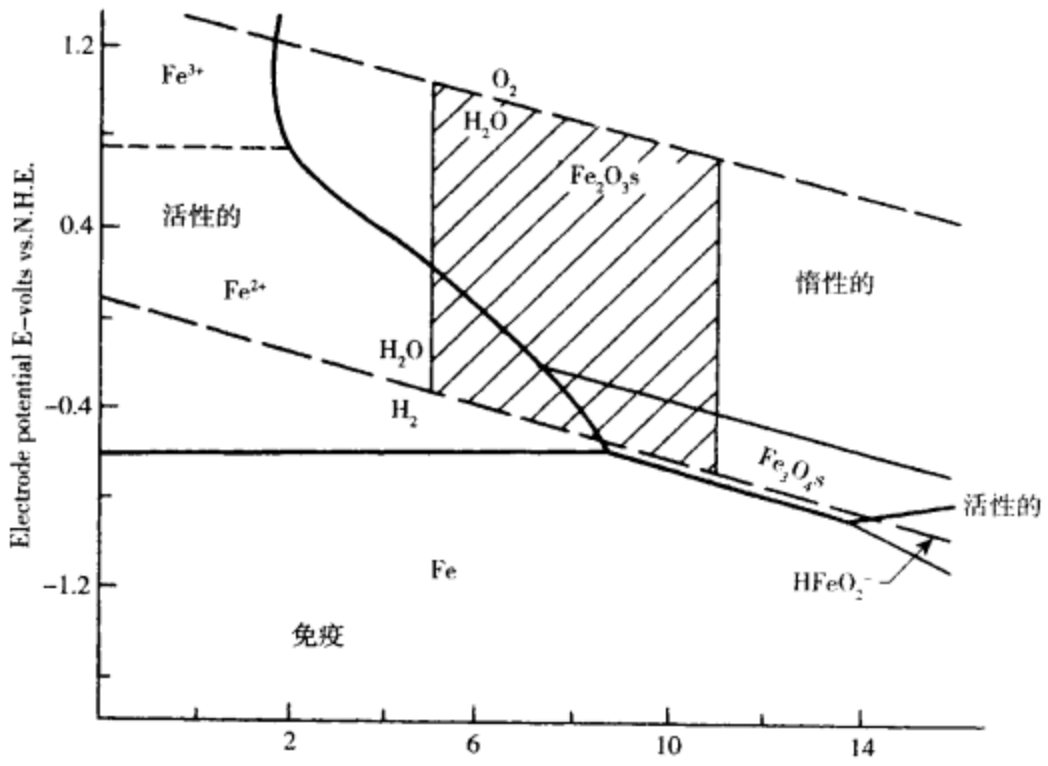


图 17.10　25°C 铁－水系统电位 pH 图（考虑 Fe，Fe_3O_4，以及 Fe_2O_3 作为固体物质且 $[Fe^{2+}]$ 和 $Fe^{3+}=10^{-6}M$）交叉阴影区域为最利于饮用水的区域

图 17.11 显示了进入水体进行消毒的氯化物的氧化能力（以及不稳定性）（Snoeyink and Jenkins, 1980）。以 Cl_2，HOCl 或 OCl^- 形式存在的氯元素将促使水的氧化态升到稳定极限（线 A）。这种反应将会影响很多金属或金属与水接触表面的腐蚀或物质生成，使其成为比氧更强的氧化剂。

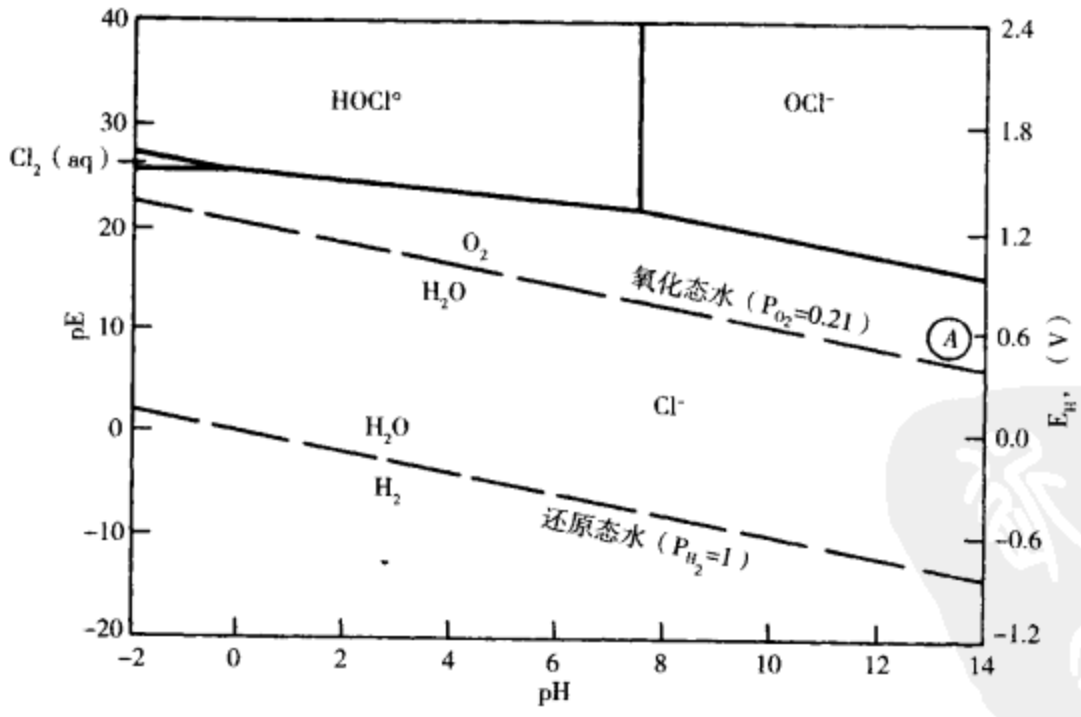


图 17.11　Cl^- 电位 pH 图，25°C，$C_{T,CL}=1\times10^{-4}M$

图 17.12 显示，通过观察得到，非结晶的氢氧化铁沉淀于铸铁管外侧，而胶质铁存在于氯化的饮用水和曝气的地下水中。图中 $Fe(OH)_3$ 的稳定性范围对科学观察的结果提供了充分地解释。图 17.12 是通过铁的固体与水化形式相混合构造而成的。这种水化的铁在饮用水领域比图 17.10（Schock，1981）更加典型。当水中有较高的碱度时（高碳酸盐浓度），在腐蚀反应过程中菱铁矿

Jun　Bing

($FeCO_3$ 固体）往往沉淀于铁管上（Singley et al.，1985；Benjamin，Sontheimer and Leroy，1996；Sontheimer，Kolle and Snoeyink，1981）。

图 17.13 和图 17.14 是以图 17.4，17.5，17.7 及 17.8 的同一物质为基础，经过修正而最终构成的电位 - pH 值图。免疫区和钝化区在图中是非阴影区，随着碳酸盐浓度从 2.4mg/L（表 17.13）增加到 24mg/L（表 17.14），钝化膜消失，而水化铅的活性（浓度）定为 0.05mg/LMCL（1989）。

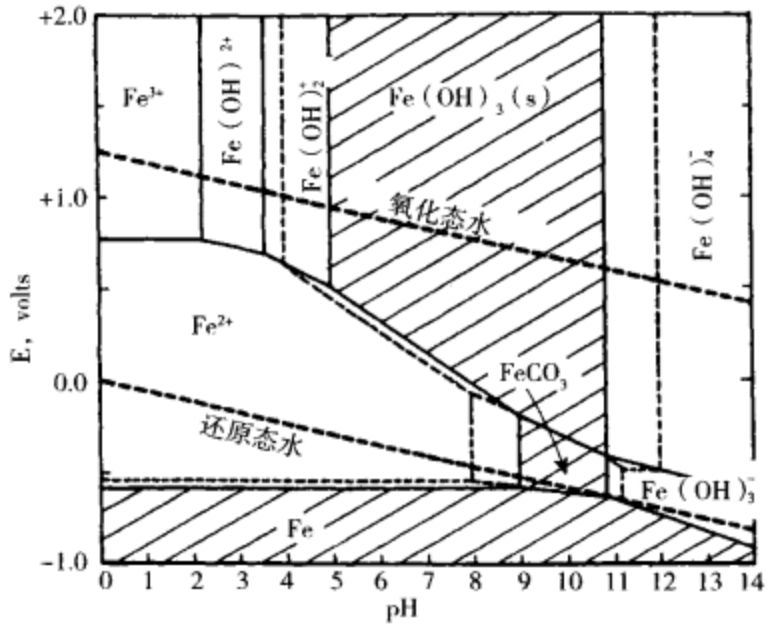


图 17.12　碳酸盐系统中铁的电位 pH 图，25°C，I = 0。稳定区域表示溶解铁物质活性分别为 0.1mg/L 和 1.0mg/L。溶解碳酸盐物质浓度为 4.8mgC/L

典型保护性水垢可以包括多种固体形态。而将这些合并在一起的电位 - pH 值图，即使可以获得其中必要的热力学数据，仍然非常复杂。当管道表面附近的电位和 pH 值条件与水体有较大的差别时，这个图表只对管道表面附近的电位和 pH 值条件最合适（Bockris and Reddy，1973）。因此，如果只知道主要水体中的沉淀物种类，还不能预测管道表面水垢的种类。进一步说，单独从热力学因素上考虑腐蚀自身的速度问题将是徒劳的。尽管如此，电位 - pH 值图仍能够对很多不同水质和水系统的腐蚀的钝化膜形成过程进行预测和描述，特别适用可能含有混合价态的金属铜，镁和铁的饮用水。

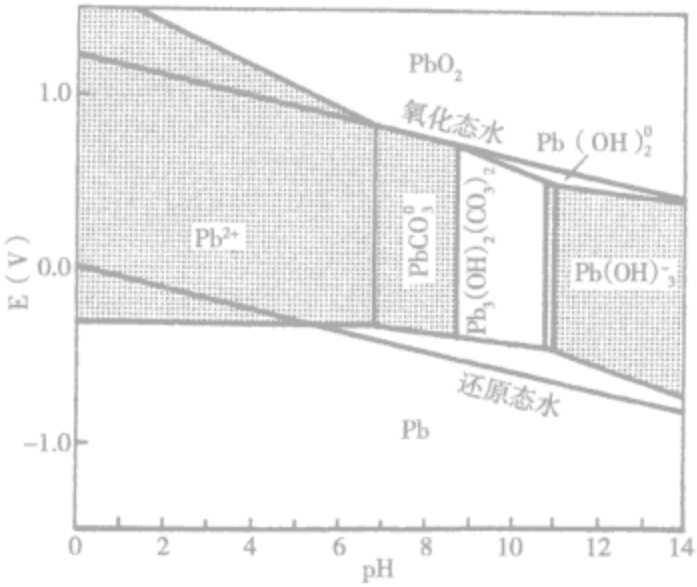


图 17.13　$Pb - H_2O - CO_2$ 系统电位 pH 图，25°C，钝化与抵抗性为图中非阴影区域

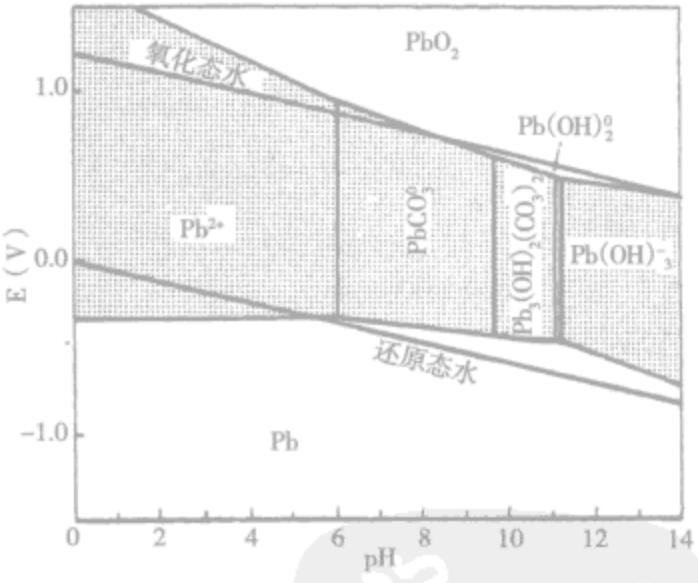


图 17.14　电位 pH 图 $Pb - H_2O - CO_2$ 系统，25°C。钝化与抵抗性为图中非阴影区域，溶解铅物质活性 = 0.05mg/L，溶解碳酸盐物质活性 = 24mgC/L（2×10^{-3}mol/L）

总而言之，Bockris 和 Reddy（1973）对使用电位 pH 值图提出了以下一些好的意见和建议：

1. 电位 pH 值图可以判断一个腐蚀过程是否热力学可行。

2. 电位 pH 值图对于电子转移，质子转移和电子—质子转移的反应可以提供一个简单的图形信息。当金属浸入某一特定溶液时，这些反应在热力学上都是可行的。

3. 当某一金属不受腐蚀影响时，pH 值电位图可以表明此种金属接触面附近的 pH 值。

4. 即使电位 pH 值图显示出某一特定腐蚀反应能自发的发生，那也不意味着可以观察到明显的腐蚀过程。腐蚀的速率并不能通过热力学估计出来。

Jun Bing

17.2　腐蚀类型

生活中存在多种不同类型的腐蚀，在这里仅提到饮用水系统中一些比较重要的腐蚀类型。更综合的论述，应该查阅关于腐蚀的专业文献。

腐蚀的类型取决于材料、系统结构、沉淀和形成的氧化膜以及水力条件。腐蚀形式从均匀到密集，局部腐蚀。腐蚀的不同形式主要受阳极阴极区在可腐蚀材料上的分配的影响。如果这些区域是细小的，并且互相非常靠近，整个表面的腐蚀可能会相对均匀，如果这些区域是分散的，再加上电位差很大，就可能形成小坑，有时会伴随不规则的或大量的叫做结核的沉淀，严重影响水流。

17.2.1　均匀腐蚀

根据一种模型，当单个金属发生均匀腐蚀时，金属表面上的某点可能在这一瞬间是阳极的而在下一刻变为阴极。阳极在金属的表面上慢慢移动，所以金属表面上金属减少的速度变得相对均匀。

均匀腐蚀的另一种模型是金属表面的氧化是伴随着黏着膜中的电子转移、膜表面发生氧的还原作用以及氧化膜表面的离子流入或流出。电子可能不会在金属的外面部分传送。腐蚀总速度是由膜的现状和特性或反应产物的传输特别是远离膜溶液界面的氢氧根离子控制的。这种模型已经被用于不同种类型的金属腐蚀，它在含有氯或氯与氧气为氧化剂的饮用水系统中的应用性还是有待确定的。

金属上的腐蚀原电池的形成原因是多种多样的。单个的金属本身可能是异构的，由于晶体结构不同或金属的缺陷，不同区域之间可能存在电位的区别。此外，溶液中氧化剂和还原剂的浓度也是不同的，可引起短期的电位区别。

通常，当可溶的铅和铜分别从管中释放时，术语铅溶解和铜溶解可以应用到均匀腐蚀现象中。

17.2.2　电蚀

当两种不同类型的金属或合金互相接触，并且存在腐蚀原电池的元素就会发生电蚀。其中一种金属充当阳极，并且逐渐消逝，而另一种金属充当阴极。可利用的金属或合金可以按它们变为正电位的趋势顺序来排列，这个顺序称为电位序。在饮用水环境中，这个顺序取决于温度与溶液化学条件（影响原电池组成的热力学活性），还取决于氧化、还原半电池或离子/金属氧化还原反应耦合的标准电极电位的相对顺序。

根据与金属接触的水的化学特性范围，可以计算出不同的“电位序”。Larson 提出一种相关的而且比较有用的特殊方法，见表 17.2。

饮用水中金属或合金的经验电位序 *　　**表 17.2**

腐蚀端†
锌
铝 2 硫
钙
铝 17ST
钢或铁
铸铁
铅－锡焊料
铅

Jun　Bing

续表

锡
黄铜
铜
青铜
蒙乃尔铜 - 镍合金
银焊料
银
保护端[‡]

* 每组金属都有相似的腐蚀电位。

† 阳极，惰性最小

‡ 阴极，惰性最大

如果这个表中不同组的任何两种金属放在一种水溶液环境中，前一个金属趋向于做阳极，后一个做阴极。一般来说，表 17.2 中互相离得越远的金属，发生腐蚀的可能性越大，因为它们之间电位的区别会很大。

两种金属电位的巨大区别会加快电流腐蚀的速度。它由于大的阴极区域（相对于阳极区域）而增加，通常是随两种金属的接近程度和溶液中矿化作用和传导性的提高而增加。阴极相对于阳极的尺寸在铅/钬焊接的铜管中或两种不同类型管的连接处（如用铜管代替一段长度的铅管）可能有很大的作用（Britton and Richards，1981；Swhockagner，and OlipHant，1996）。

电流腐蚀通常会产生很大的问题，如在黄铜、青铜、或铜直接与铝、镀锌铁或铁直接接触处。材料的合理选择和它们在家庭冷热水系统中的使用顺序对于腐蚀控制是关键的。例如，为了避免电流腐蚀，铜管系统只能与铜制的热水器使用。与钢和镀锌管道系统接触的具有高溶解固体的黄铜阀门会带来钢管和镀锌管的腐蚀。溶解铜能攻击镀锌管上的斑点，因此引起铜 - 锌原电池（Kenworthy，1943；Fox et al.，1986）。

17.2.3　斑点腐蚀

斑点腐蚀在管表面形成坑或洞，是一种有危害性的、局部的非均匀腐蚀。在能提供部分而非完全防护的环境下，一般会发生斑点腐蚀。实际上，斑点腐蚀是通过金属损失而在管壁上形成洞，因此导致管道很快损坏。在铜含量符合要求的供水系统中也会发生斑点腐蚀，并且不幸的是，在许多情况下，铜释放到水中并不能指示潜在的点蚀损坏问题。点蚀可以集中在一点发生，如表面不平处、刮擦处、或表面沉淀处。点蚀的一个机理可能是管道表面电镀锌中一种金属离子浓度过高。例如，钢和镀锌钢可以由于少量的可溶性金属（约 0.01mg/L）而遭受腐蚀，如铜能引起电镀类型的腐蚀。

近来，关于点蚀起因的研究有了一定的进展，包括硫酸盐的初始影响以及微生物的加剧作用。尽管根据水化学数据还不能进行准确的预测，但 Taxen（1996）已经试图定量预测与水化学平衡有关的斑点腐蚀的传播演变以及质量转移的模型。

17.2.4　集中原电池腐蚀

集中原电池腐蚀通常是推论出来的，若环境中存在不同的矿化作用，就会发生这种腐蚀。腐蚀电池往往是反映方程式中涉及的水溶液物质浓度以及金属特性的函数。酸度、金属离子浓度、阴离子浓度或溶解氧的不同引起同种金属溶液电位的不同。不同的温度也可以导致同种金属溶液电位的不同。

Jun　Bing

当集中原电池由溶解氧而引起时，Snoeyink and Wagner（1996）将它列为特殊氧化腐蚀。特殊氧化腐蚀一般发生于两个金属表面之间。比如：铆钉下面，碎片下面，垫圈下或裂缝中。

氧集中原电池在暴露于空气中的金属－水界面处形成，像在充满水的水塔中，距离表面很近的地方会加速腐蚀。溶解氧浓度通过空气扩散而变化，在表面及其附近保持较高的浓度，而在比较低的浓度处补充得较慢。因此，腐蚀发生在稍低于表面的地方而不是在表面发生。

17.2.5　结核（tuberculation）

当临近斑点的阳极上形成点蚀产物时就发生结核（Snoeyink and Wagner，1996）。在铁或钢管中，结核由各种不同的铁的氧化物和羟基物组成。这些结核通常为红褐色的，外部较软，靠近内部变得硬且颜色变深。有时候，在厌氧的环境下它们同铁分层出现，比如硫化物（在缺氧环境中它们大量附着在铁材料上，如硫化物材料）（Singley et al.，1985；Benjamin，Sontheimer，and Leroy，1996）。当铜管出现点蚀时，所形成的结核是较小的，颜色为绿色到蓝绿，表现为碱式碳酸铜，硫酸铜或氯化盐或它们的混合物。

结核通常发生于中和得较差的水质当中，此时 pH 值在局部表面上可以达到很高。因此，许多专家和学者建议一种最少量的硬度和碱度“平衡”从而提供一种可以抵抗铁腐蚀和结核的水（Weber and Stummn，1963；Stummn，1956，1960；Merrill，Sanks，and Spring，1978；Legrand and LeRoy，1995；Larson and Skold，1957）。

17.2.6　裂缝腐蚀

裂缝腐蚀是局部腐蚀的一种形式，它通常由于酸度改变，氧的损耗，溶解离子以及抑制剂的缺乏而引起。就象它的名称中定义的，这种腐蚀发生于衬垫，搭接的接头以及表面沉淀物中。

17.2.7　侵蚀腐蚀

侵蚀腐蚀能机械式地去除保护膜，像金属氧化物，羟基碳酸盐以及碳酸盐，他们都是抵抗腐蚀攻击的保护性屏障。它也可以去除管道金属本身。侵蚀腐蚀的特点是在管壁上形成沟、波、圆洞以及凹槽。

17.2.8　脱合金成分腐蚀以及选择性滤出

脱合金成分腐蚀以及选择性滤出是在腐蚀性环境下一种或多种金属从合金中脱去，如从铜中脱去锌和散布的铅（Shock and Neff，1988；Oliphant and Schock，1996；Lytle and Schock，1996，1997）。这种腐蚀类型使金属的强度减弱，在严重的情况下会导致管道损坏。天然水中黄铜和青铜的稳定性以一种复杂的形式取决于溶解盐，硬度，溶解气体和保护膜的形成。脱锌在含有 20% 或更多锌的黄铜较为普遍，而在含少于 15% 的锌的黄铜中则较为罕见。塞子类、脱锌以及螺纹接口脱锌的发生表明了裂缝可以发生氧集中原电池从而导致脱锌。

在铅/锡焊接处铅以散布的状态存在，原理上它是用来稀释与铜粘结的锡。控制铅从焊接接口中脱去的因素类似于影响铅从黄铜中滤出的因素（Parent，Chung，and Bernstein，1988）。铅经常会从使用很长时间的暴露焊接接口中逐渐耗尽。

美国对铅，钙，锌以及其他金属从黄铜以及焊接口中的滤出进行了间接的规定。安全饮用水法修正案（1996）在 1417 节中限定与饮用水接触的焊料和助熔剂中铅的含量为 0.2%，因为对于管道，井泵，铅制设备及其他附件的无铅定义是初始状态的含量为 8% 以下，以此来控制污染将是无效的。因为事实上会产生大量金属滤出的装置及其附件的铅含量远小于 8%（Oliphant and Schock，1996；Lytle and Schock，1996，1997）。因此，SDWA 修正案（1996）在 1417 节编入了一个参数标准，要求为用户输配

Jun　Bing

水的装置及其附件必须通过由 ACT 确定的一种自愿性标准的鉴定。另外，美国各州有权自行颁布饮用水的强制法令（写本书时，50 个州中已有 49 个州具有这样的权力）。

选择性滤出也应用于石棉—水泥管的分解，或铁的输水干线的水泥砂浆衬垫的退化。溶解度较高的组分，像生石灰，碳酸钙以及各种碳酸盐和铝矽酸盐，可能被有侵蚀性的水所溶解（Shock，1981；Legrand and Leroy，1995；Leroy et al.，1996；Holtschulte and Shcock，1985；Douglas and Merrill，1991）。在某些情况下，侵蚀非常强烈以至于引起管壁变弱，以及纤维垫层的移动。

17.2.9　石墨化

石墨化是在矿化程度较高的水中或低 pH 值的水中铸铁腐蚀的一种形式，它可以导致铁硅金属合金的去除，而该合金组成了铸铁管的微观结构。侵蚀后形成黑色，多孔状结构，但是保留了硬质的石墨。

17.2.10　微生物腐蚀

微生物腐蚀（MIC）是指由管材和像细菌以及它们的代谢副产物之间的反应而引起的一般程度的腐蚀（Little and Wagner，1997）。海藻和真菌也可能通过改变 pH 值、溶解氧水平、金属表面或腐蚀沉淀微观环境的化学性质变化来影响腐蚀。微生物腐蚀可能是水系统中味和臭的问题的一个重要因素，除此之外还有管材的降解。微生物活动也强烈的影响铁腐蚀沉淀矿物学特征（Camper，1996；Lewandowski，Dicknson，and Lee，1997；Brown，Sherriff，and Sawicki，1997；Lazaroff，Sigal，and Wasserman。1982；Postma and Jakobsen，1996；Tuhela，Carlson，andTuovinen，1992；Allen，Taylor，and Geldreich，1980；Lechavallier et al.，1993）。

管中的生物膜通常显示出分层的特性，不同的区域与环境下存在不同种群的微生物，它们有不同的功能（Little and Wagner，1997）。控制这样的产物是非常复杂的，因为他们能在许多受保护区域避难，像在裂缝中或腐蚀产物的积累物中。细菌能在结核下生存，无论氯还是氧都不能破坏它们。在一些系统中，在用残留消毒剂完成水质控制之前，可能必须进行机械式清掃。预防方法包括良好的防腐控制以避免产生结核、积累腐蚀副产物并避免死角，用冲刷或放水来防止产生积滞水。

Ainsworth（1980）提到有机碳是控制输配水系统中微生物数量的一个重要因素（见第 18 章）。他们注意到微生物数量随着总有机碳损失和输配水系统中的氧损失的增加而增加。而微生物活动集中在表面沉淀和管道沉淀中。还不清楚的是，通过腐蚀控制和抑制剂的应用以减少生物膜和微生物的生长的机理是否是防止在管道表面产生吸附点或使其饱和，从而使较少的自然有机物（NOM）能够吸附上去。（Camper，1996；Lechavallier et al.，1993）。因此，如果管道表面已经布满电位有机材料磷酸盐和其他腐蚀抑止剂，那么提供给微生物的营养就会减少。

细菌能以很多方式增加腐蚀速度，硝化微生物黏菌的生长可能产生酸并消耗氧。见公式 17.32 和 17.33。

$$NH_4^+ + 3/2O_2 \rightleftharpoons NO_2^- + 2H^+ + H_2O \qquad (17.32)$$

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^- + H_2O \qquad (17.33)$$

这些反应可能产生低 pH 值、局部腐蚀和点蚀的氧集中原电池。例如，Lee，O'Connor，and Banerji（1980）指出当铸铁管暴露于具有众多微生物的水中，与无菌条件下相比，局部腐蚀增加。最近的研究发现了硝化作用与铜腐蚀问题之间的联系（Murphy，Oconnor，and Oconnor，1997a-c）。细菌也可能增强腐蚀或溶解度，因为细胞外物质与微生物的代谢物可能含有聚合物，它们是很好的合成剂（Geesey et al.，1986，1988；Geesey and Bremer，1991），或者它们可能影响表面水垢的氧化还原化学作用（Lewandowski）。

铁细菌从亚铁离子氧化到三价铁离子中得到能量。水中糟糕的环境经常会使得三价铁以凝胶状的外

Jun　Bing

壳包在微生物沉淀表面，而这些外壳一旦被洗去则成为水中色度提高的原因。Sontheimer，Kolle，Snoeyink（1980）注意到它们也与钝化水垢的形成相冲突，水垢存在的情况下要比不存在的情况下的腐蚀速度快。还原性硫酸盐细菌可能是水系统中影响腐蚀的最重要微生物（Little and Wagner，1996），硫酸盐可以代替氧充当阴极。

$$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \Longleftrightarrow S^{2-} + 4H_2O \tag{17.34}$$

还原性的硫酸盐微生物显然在本反应中有催化作用。局部高的 pH 值能促进腐蚀，并减少消毒剂对调和反应的影响。在退蚀的结核中已经发现硫酸盐还原剂，这就解释了这些地方腐蚀发生的原因。无论供水系统是否已经曝气都有硫酸盐，其活性可以用 TOC 水平来控制。TOC 减少能降低它们的活性。高浓度的硫酸盐将会引起更多的腐蚀的论述也可能与微生物活性相关。近来的研究发现硫酸盐也是引起铜的点蚀的原因之一，这种腐蚀尤其具有危害性并很难控制，而且一旦发生，这种微生物环境将很难甚至无法停止。因为尽管细菌被消毒剂杀死，但是点状斑蚀的高氯和极限 pH 值环境将导致继续的繁殖（Little and Wagner，1997）。

17.2.11　杂散电流腐蚀

杂散电流腐蚀是局部腐蚀的一种类型，通常是由家用电器接地或水管中电流回路引起的。它通常发生在管的表面，但在家里水龙头或其他阀门上都可显示。这个问题一直有些争议，尽管很多学者已经拿出强有力的证据说明 AC 和 DC 电流都能影响水中的腐蚀速度和金属水平（Williams，1986；Horton，1991；Horton and Behnke，1989；Bell et al.，1995；Bell，Schiff，and Duranceau，1995）。在市政的输配水系统中，钢筋混凝土压力管腐蚀的增加偶尔被提到，并且被认为与杂散电流有关。

17.3　影响腐蚀和金属释放的物理因素

影响腐蚀的发生及其速度的饮用水特征可分类为：（1）物理因素（2）化学因素（3）生物因素。大多数情况下，腐蚀是由不同因素的综合作用而产生或增加。这部分讨论了各组中常见的特征使读者熟悉它们潜在的影响。控制腐蚀可能要求改变不止其中的一种，因为它们之间是密切相关的。

本质上，关于腐蚀或材料使用的说明没有任何的例外。饮用水系统中，金属和合金腐蚀取决于环境因素和管道设备与设备材料的构成。要考虑到腐蚀结果因材料而异。有时，微量金属的溶解和饮用水的污染物是有毒的，但是对于铁、钢以及砂浆内衬材料，应该进行美学以及材料可降解性的考虑，因此，这部分将提出一些导致饮用水腐蚀的主要因素，但是读者需参考综合描述材料利害关系的文献。

17.3.1　物理特征

水的流速和温度是影响腐蚀的两大主要物理特征。

17.3.1.1　速度

高流速有时能通过将保护材料高速转移到表面而帮助形成表面保护壳。但是高的流速通常侵蚀或冲击铜管，造成管道中保护性的管膜或管材本身被去除，高速水与其他引起腐蚀的水的成分一起能使管材迅速解体并伴随稀释而有少量的金属释放到水中。例如，低 pH 值和高 DIC 浓度的高流速水对铜管有相当的侵蚀性。高流速也可以增加氧化剂与管表面接触的速度，加强腐蚀。所谓的“高”流速很难用数字定义，但是一般的规则定义对于内径为 0.5in 的铜管来说，一般的流速为 4ft/s。对于所选材料的初始指导应该参考设备手册。

在中速到高速时令人满意的水在低速时仍然可能使铁或钢发生初始的或缓慢的腐蚀并伴随色度提高的问题，因为慢速运动并不能提高防护性成分在金属表面的有效扩散。

Jun　Bing

17.3.1.2　温度

温度的影响通常也会让人产生误解。只要考虑到水化学中基本的平衡，并且想到温度影响很复杂，它既取决于水化学条件又取决于系统管道设备材料的类型，这样就可以避免混乱。经常出现多种情况同时发生的现象，如固体溶解度的变化；复合离子构成的变化；溶解气体和溶液种类扩散速度的改变；金属、合金或固体组成的变化或物理特性的变化；水特性的变化。因此，虽然经常有归纳或概括，但它们却不够准确。

电极电位（任何腐蚀原电池的驱动力）与绝对温度是成比例的，因此，理论上腐蚀速度将随温度升高而加快。这个关系在一些可以控制客观条件的试验中可以看到，但实际上没有这么明显，除非温度的变化非常大（如热水对冷水系统）。在输配水系统中，短时间范围内温度波动是有些限制的；因此不管它们有什么样的作用，都会与其他因素相混淆。温度“季节性”的变化，通常伴随有一个或多个主要化学参数的显著变化。此外，考虑室内管道系统，通常使用的金属管材的相对高的导热性使得水停留在管道中或通过长距离管道与管周围的空气温度快速达到平衡。

有些时候，热水被认为比冷水更具腐蚀性。在输配水系统中，几乎不具备腐蚀特性的水在温度提高的情况下能对铜或镀锌铁热水加热器带来严重损害。然而在一些热水系统中，通过提高 pH 值，减少碳酸钙的溶解度，驱散溶解氧或二氧化碳，加快任何氯的还原，高温可以使腐蚀性的或无水垢的水转变为有水垢的水但腐蚀性却减少。

温度主要影响了碳酸钙的溶解，碳酸钙在高温下溶解度很低表明碳酸钙在较高温度下会从水中解析出来，更快形成一种保护性的水垢，但是过量的碳酸钙沉淀会阻碍热水管线。一些其他的无机物也有类似特点，像霰石形式的碳酸钙、硫酸钙和许多硅酸盐。

Larson 已经指出人们很少能认识到温度对 pH 值的影响。对于纯净水，随着温度的增加，水离解得更多，引起水中氢离子和氢氧根离子的浓度增加。饮用水中都含有一定的碳酸盐，这会严重影响水的 pH 值。因此，温度对 pH 值的影响程度也是水中碱度（无机碳含量）的一个特性，碳酸盐离解常数也随温度而改变。碳酸氢盐浓度增加能缓和或减少温度对 pH 的这种影响。对于低碱度水（少于约 50mg$CaCO_3$/L），高温对 pH 值的降低速度要比对碳酸钙溶解度的减少速度快。碱度为 10mg$CaCO_3$/L 时，高温对碳酸钙饱和状态的影响尤为重要。40℃的温度下，碱度为 25mg$CaCO_3$/L 时影响更甚。如果温度变为 55℃时，影响更强烈。

15℃的水有如下特性：pH 值 = 8.71；Ca = 17.3mg/L；Na = 17mg/L；Cl = 35mg/L；总碱度 = 30.6mg$CaCO_3$/L。水与碳酸钙达到饱和平衡。因此，有一个饱和指数 0.000（Trussell，1985；Snoeyink and Kuch，1985；Snoeyink and Wagner，1996；Merrill，Sanks and Spring，1978；Rossum and Merrill，1986；Joint Task Group，1990）。这个温度下，碳酸钙的简单溶解的溶解常量等于 $10^{-8.43}$。

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3\ (s) \tag{17.35}$$

如果将水加热至 55℃，饱和指数下降到 -0.02，尽管溶解常量减少至 $10^{-8.71}$。这种现象发生是因为 pH 值减少至 8.16。

图 17.15 和图 17.16 说明了在不同碱度条件下，当水分别从 15℃或 16℃加热至 55℃时所对应 pH 值的大小，这些图表是建立在下述假定的计算基础上的。

- 离子浓度为 0.001mol/L；
- 无机碳含量不变；
- 无重要影响系统质子平衡的氧化还原作用或水解反应。

图 17.15 和图 17.16 中列出的温度效应部分解释了一些供水问题。水的碱度太低而不能缓冲温度的影响。在一些低流速热水池中，常常会因为限制了一些化学抑制剂的效力，而使腐蚀加剧（AWWA，1971）。关于一般计算方法的更多细节详情与由水内部变化和碳酸分解而引起的 pH 值变化的其他图表的计算已经出版。

Jun　Bing

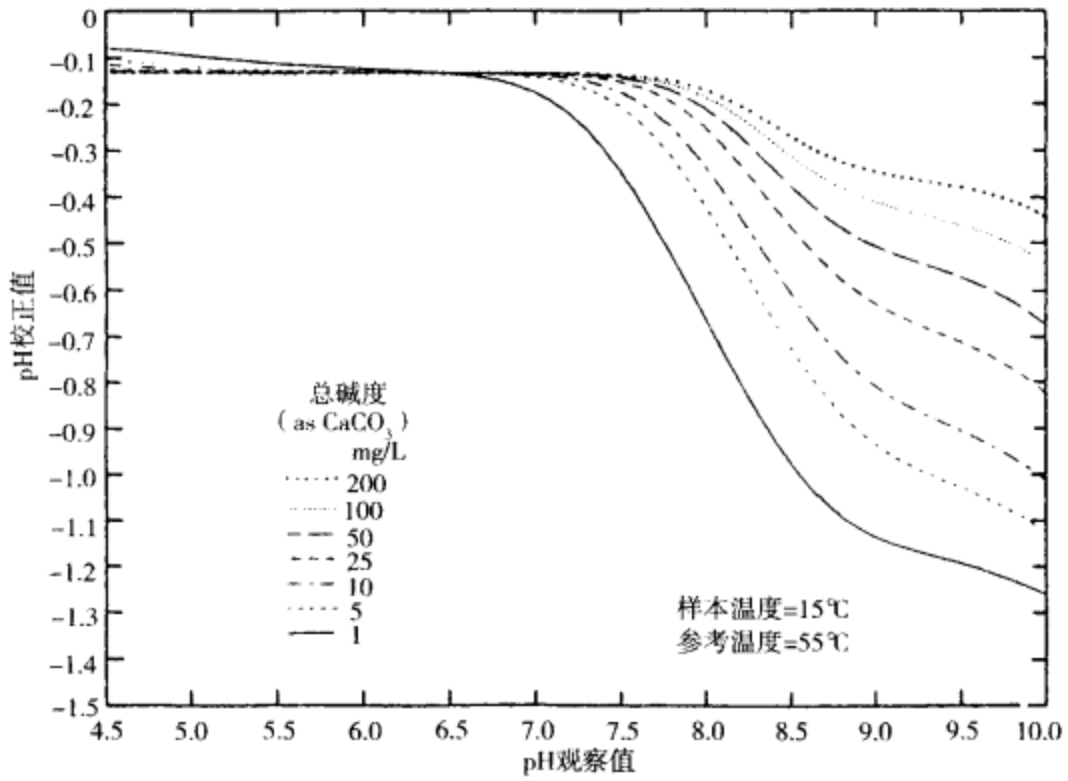


图 17.15　通过从 15℃加热到 55℃，不同碱度水中 pH 值的变化，假定离子浓度为 0.001。55℃时的 pH 值可以通过 15℃时的 pH 值进行校正。（例如：$pH_{55} = pH_{15} + pHcorr$）

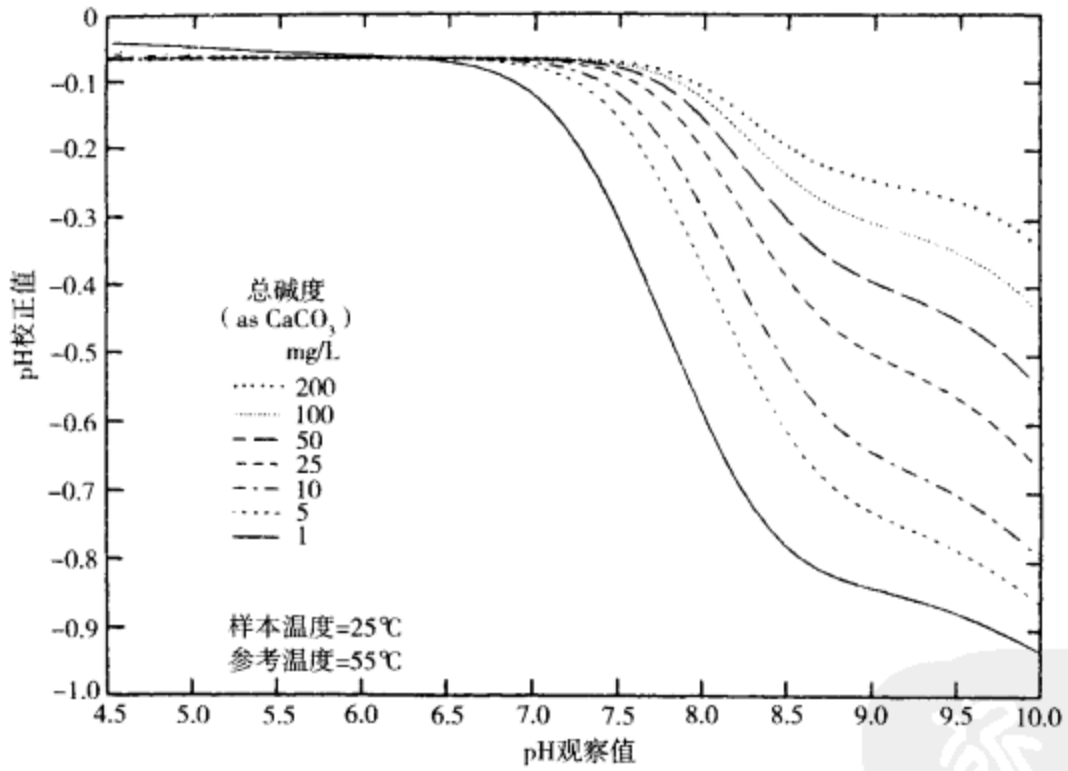


图 17.16　通过从 25℃加热到 55℃，不同碱度水中 pH 值的变化，假定离子浓度为 0.001。55℃时的 pH 值可以通过 25℃时的 pH 值进行校正。（例如：$pH_{55} = pH_{25} + pHcorr$）

温度的另外一个影响是可以改变整个腐蚀的本质。例如低温下有斑点腐蚀的水在高温下可能会引起均匀腐蚀（Singley，Beaudet，and Markey，1984；AWWA，1986）。它虽然会导致金属的溶解总量增加，侵蚀却没有那么严重，这样，管道的使用寿命会长一些。

由温度改变而引起的腐蚀本质变化的另一个例子涉及铁—锌电偶。一般说来，为保护铁免遭腐蚀，阳极锌会首先被腐蚀。而当水温高于 46℃（140℉）时，锌—铁电偶的这一性质却恰好相反。若锌变为铁的阴极，镀锌铁的腐蚀速度会比预想的要快得多（许多热水加热器或管道系统中常发生的一个问题）。

Jun　Bing

通过改变溶解度（和 pH 值），温度改变会影响不同固相的沉淀作用或改变腐蚀产物的特性。这些改变可能会导致对管子表面或多或少的保护，这取决于管材和水质。

17.3.2　制作过程引发的一些特性

对于一些普通管材而言，它们的制造工艺常常决定了腐蚀类型，以及管道及其设备的使用寿命。镀锌管的点蚀与它的制造工艺相关，如较薄、不规则、不平整的镀锌底层、粗劣的接口焊接、粗糙的内部抛光等（Trussell，1985；Joint Task Group，1990；Fox，Tate，and Bowers，1983）。电镀浸液里的杂质，像铅和钙，由于它们随时可能滤出，因此要引起注意（Trussell，1985）。

在英格兰，人们发现铜管快速点蚀的消退与它们内部表面的一层碳膜有关（Ferguson，von Franque and Schock，1996；Cruse and Pomeroy，1974）。该薄膜是得自退火过程中已经碳化的残余物。软退火管比半硬管容易发生点蚀，半硬管又比硬回火管更易发生点蚀（Ferguson，von Franque and Schock，1996；Cruse and Pomeroy，1974）。尽管在许多地方，还尚未得到系统性研究的证明，但许多铜管腐蚀研究者认为，管道的早期历史和住宅以及建筑物内管道的最初安装对其后来的局部腐蚀的敏感性有着深远的影响（Lane，1993）。如果管道设备没有充分的清洗或房屋在建好后没有马上居住，缺氧条件有利于微生物的生长，接着会导致特异的氧化腐蚀，一旦正常的用水启动，腐蚀原电池就很难抑制。

17.4　影响腐蚀的化学因素

水中的溶解物质对腐蚀和腐蚀控制均有重要的影响，本节简要地给出一些重要的影响因素。

17.4.1　概述

表 17.3 列出一些化学因素，它们对腐蚀及腐蚀控制的影响都很重要。其中的一些因素是紧密相关的，一个随着另一个的变化而变化。重要的一个例子就是 pH 值、二氧化碳、DIC 浓度及碱度之间的关系。虽然二氧化碳通常被认为是腐蚀的一个因素，但是，没有明确的证据表明二氧化碳作为反应物直接参与到腐蚀反应中（Singley et al.，1984；AWWA，1986）。一些情况下，二氧化碳水合作用的速度可能会影响碳酸氢盐的浓度以及水的缓冲能力，但是重要的腐蚀反应通常缘由于 pH 值及碳酸氢盐或碳酸盐离子络合物。溶解的二氧化碳浓度与 pH 值及 DIC 的浓度是相互关联的。知道关于这些复杂方程式的计算是没有必要的，但知道每个因素在腐蚀中的作用是有用的。

表 17.3 列出了与腐蚀相关的一些影响因素。关于它们是如何相互关联的正确理解对于理解腐蚀及选择腐蚀控制方法是有帮助的。

影响腐蚀和腐蚀控制的化学因素　　**表 17.3**

因　素	影　响
pH 值	低 pH 值可能增加腐蚀速度以及氧化剂浓度；高 pH 值可能通过有利的钝化膜保护管道并且降低腐蚀速度；可能引起或增加铜的脱锌
碱度	帮助形成保护性的碳酸盐或羟基碳酸盐膜；通过加强缓冲帮助控制 pH 值变化。低碱度可减少大多数材料的腐蚀，高碱度增加铜的腐蚀（所有 pH 值范围）以及高 pH 值范围内铅的腐蚀
DO	若金属不受缺氧条件的影响，增加许多腐蚀反应的速度
余氯	在一些材料上像铁，帮助形成更好的钝化氧化膜。增加金属腐蚀，尤其对于铜、铁和钢
TDS	TDS 代表离子浓度，如果没有钝化膜形成而弥补则会增加传导性以及腐蚀速度
碱度	钙以碳酸钙形式沉淀然后提供保护从而减少腐蚀速度。与碱度和 pH 值联合也能增加缓冲效应

Jun　Bing

续表

因　素	影　响
氯、硫	量多时会增加铁、铜、镀锌铁以及铅的腐蚀
硫化氢	增加腐蚀速度；可能引起铜的剧烈点蚀
氨	增加一些金属的溶解度；像铜和铅
聚磷酸盐	减少铁和钢的结核，并且提供光滑的管道内表面。少剂量时可能增加铁和钢的均匀腐蚀。侵袭和软化水泥管、A-C管。增加铅和铜的溶解度。防止碳酸钙形成并沉淀。螯合亚铁离子并且减少锰。尤其是pH值小于7时
硅酸盐	在许多材料上形成保护性膜，特别是铁、水泥管和A-C管，以及热水系统镀锌管。螯合亚铁离子高pH值时形成最有效的膜。硅酸盐材料在低碱度的水中有利于提高pH值
正磷酸盐	在铁、镀锌管及铅管上形成保护性膜。在pH值中性时可减慢铜的氧化。在pH值大于8时易于形成胶体铅及其他金属类物质。阻碍碳酸钙成核现象及其生长
天然色有机物质	可能通过形成长期的管表面膜而减少腐蚀。一些有机物可以络合金属并且加速腐蚀或金属的吸取；特别是在新的表面
铁、锌或锰	可能与A-C管内部的复合物反应形成保护性膜
铜	可能引起镀锌管中的点蚀
锰	可能抑制了管表面碳酸钙中钙的沉淀，并且有助于更易溶的霰石形式的碳酸钙沉淀
铝	可能在铁、铅以及其他管材如氢氧化铝或铝矽酸盐沉淀上形成扩散屏障。如果存在的铝浓度较高，则减少正磷酸盐的影响

17.4.2　pH值

pH值是目前用以描述水中氢离子活度的量。大多数饮用水中，氢离子的活度等于它的浓度。因为氢离子是发生腐蚀时接受金属释放的电子的主要物质，pH值是测量的一种重要因素。pH值低于5时，铁和钢快速且均匀地发生腐蚀。当pH值大于9时，铁和钢都受到保护。然而在特定的情况下，腐蚀在高pH值下会加剧。当pH值介于5和9之间，如果没有保护膜就会发生点蚀。pH值也极大地影响了金属或水泥材料的保护膜的形成或溶解性。

17.4.3　碱度/溶解无机碳（DIC）

碱度是水中和酸和碱的能力的量度。在大多数饮用水中，总碱度主要有下列关系来表示。

$$TALK = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [H^+] \tag{17.36}$$

其中浓度［］用mol/L来表示，总碱度用当量/升（eq/L）来表示。实际操作中，它是由碱度滴定碳酸当量来定义的。碳酸氢根和碳酸根离子的浓度是与水中pH值和碳酸离解过程中的DIC浓度直接相关的。给出的许多配水图中表明了各种形式的DIC，它们很容易计算出来（Trussel，1985；Snoeyink and Jenkins，1980；Stumm and Morgan，1981；AWWARF，1990；Pankow，1991；Bulter，1982；Faust and Aly，1981；Morel，1983；Loewenthal and Marais，1976）。

溶解的无机碳定义为所有含碳物质的总称。当离子对和络合体的浓度可以忽略时，像$CaHCO_3^+$，$MgCO_3^0$等，则*DIC*可以写成：

$$DIC = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \tag{17.37}$$

式中$[H_2CO_3^*]$代表二氧化碳气体分子和碳酸分子的总量（Stumm and Morgan，1981；Pankow，1991；Loewenthal and Marais，1976）。*DIC*浓度可以直接分析得出（Schoch and George，1991），亦可通过使用合适的离子强度，以及一些含氢物质（如HPO_4^0，$H_3SiO_4^-$，NH_3等等），由总碱度滴定或pH值计算得出。如果碱度由方程17.33来定义，则*DIC*可以通过下面的关系式中，由总碱度（eq/L）和pH计算值

Jun　Bing

得出。

$$DIC = \left[1 + \frac{K_2'}{H^+} + \frac{H^+}{K_1'}\right]\left[\frac{\text{总碱度} - \frac{K_w'}{H^+} + [H^+]}{1 + \frac{2K_2'}{[H^+]}}\right]12011 \tag{17.38}$$

总碱度的常规单位是 $mgCaCO_3/L$，除以 50044.5 后可转换为 eq/L（50044.5 是从碳酸钙当量并将克转换为毫克而得来的一个参数）。将式（17.38）代入式（17.36）中可发现，总碱度与 *DIC* 的相互关系可由图 17.17 表示出来。它与 Deffeyes 所得出的图类似。以上计算，均假定温度为 25°C 以及离子强度为 0.005M。总碱度和 *DIC* 之间的关系受温度和离子强度的影响，因此如使用其他的假设，图 17.17 中的直线斜率便会改变。

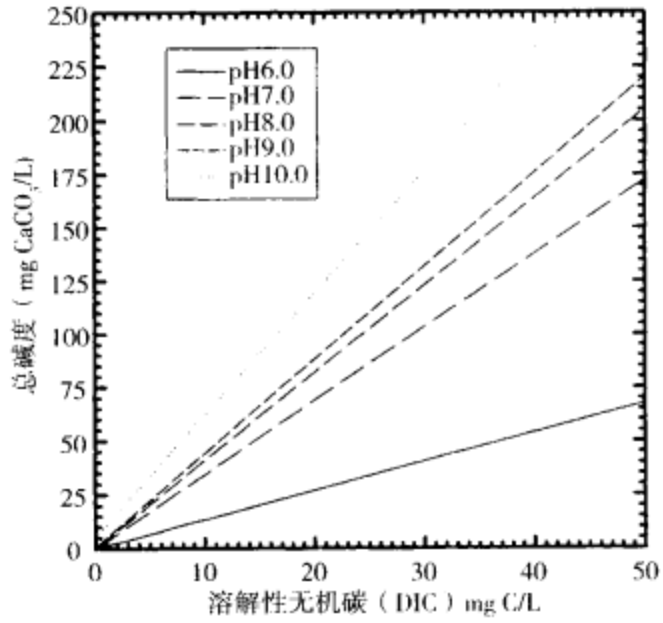


图 17.17　总碱度和总溶解有机碳浓度之间的关系
（温度 25℃，离子强度为 0.005M）

当存在着大量碳酸盐（碳酸氢根离子和碳酸根离子）之外的碱式盐，并且 OH^- 占绝大多数时，则这些碱式盐在碱度滴定碳酸当量时会消耗氢离子。因此，碱度定义必须扩大使之与它们相适应。例如，含有正磷酸盐、次氯酸盐、氨、二氧化硅、和一些带单个电荷的有机酸类的水的碱度将会是：

$$\begin{aligned}\text{总碱度} = {} & [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HPO_4^{2-}] + [OA] \\ & + [NH_3] + [H_3SiO_4^-] + [OH^-] - [H^-]\end{aligned} \tag{17.39}$$

这个方程假定 PO_4^{3-} 和 $H_2SiO_4^{2-}$ 的浓度可以忽略，因为它们之间的离解常量很小。要使之在饮用水系统中浓度较高，则所需的 pH 将会很高。同时注意到在碳酸当量点，HPO_4^{2-} 没有完全转变成 $H_2PO_4^-$，因此化学计量的乘数可近似取为 1，而不是通常使用的系数 2。

一些耗氢的金属化合物，像［$CaHCO_3^+$，$Fe(OH)_2^0$，$AL(OH)_3^0$，$MgCO_3^0$，$Pb(CO_3)_2^{2-}$］对碱度也有贡献，但它们的浓度通常很小以至于作用可以忽略。如果一种复合物在碱滴定中与酸慢慢反应，那么它就不会产生溶解性无机碳及滴定碱度。碳酸及碳酸盐常对化学腐蚀反应起着重要的影响，其中包括与水形成的保护性的金属碳酸盐水垢或保护膜，像碳酸钙，碳酸亚铁，碱式碳酸铜，碱式碳酸锌，或碱式碳酸铅。它们也影响钙离子的浓度，转而影响钙从水泥管或水泥石棉管中的离解。

如果有合适的 pH/DIC，pH/碱度环境，金属的易溶络合物的形成能加剧腐蚀或引起大量的金属释放，如金属铅、铜、锌。

17.4.4　缓冲强度（β），缓冲能力，缓冲指标

水的缓冲能力是指它能缓冲由腐蚀反应或水处理化学引起的 pH 值增加或减少的能力，它与水的碱度、DIC 浓度和 pH 值密切相关（Trussell，1985；Pourbaix，1973；Snoeyink and Jenkins，1980；Stummn and Morgan，1982；Weber and Stummn，1963；Pankow，1991；Bulter，1982；Faust and Aly，19981；Loewenthal and Marais，1976）。水的缓冲强度定义为 $\beta c = (\partial A/\partial pH)\ DIC$，本质为碱度滴定曲线斜率的倒数。根据碱度得出的缓冲强度的基本方程式如下，该式适用于仅含碳酸的弱酸系统。

$$\beta_{tot,Alk} = 2.303\left\{\left[\frac{[H^+]TALK}{[H^+] + K_2'}\right] \cdot \left[\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1'} + \frac{K_2'}{[H^+] + K_2'}\right] + [H^+] - \frac{K_w'}{[H^+]}\right\} \tag{17.40}$$

式中　TALK——单位 eq/L；

$[H^+]$ ——氢离子的浓度，单位 mol/L；

K_w'——水的电离常数；

K_1' 和 K_2'——分别是碳酸的一级和二级电离常数，它们都随温度和离子浓度而变化。

Jun　Bing

同样，缓冲强度也可以根据 DIC（mol/L）来写出，则上式变为：

$$\beta_{tot,dic}=2.303\cdot DIC\cdot K_1'[H^+]\left[\frac{K_1'K_2'+[H^+]^2}{(K_1'K_2'+K_1'[H^+]+[H^+]^2)^2}\right]+2.303\left[\frac{K_w'}{[H^+]}+[H^+]\right] \tag{17.41}$$

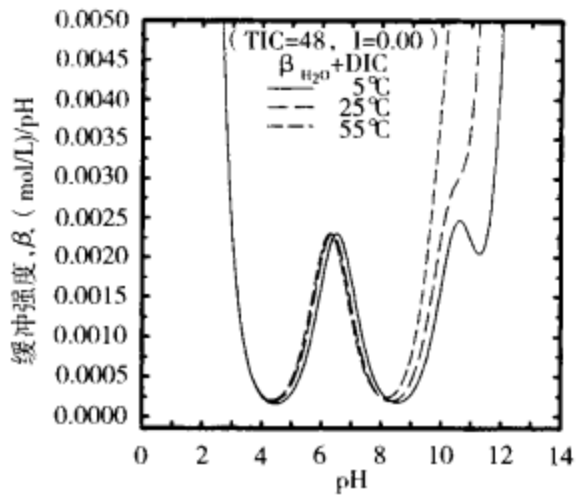


图 17.18　温度对缓冲强度的影响，缓冲系统的 DIC = 48Cmg/L，I = 0，离子浓度对曲线的正值几乎没有影响

β 的单位通常是 mol/L 每单位 pH 值；若存在其他的弱酸或碱像正磷酸盐或硅酸盐；或者如果氨的浓度很高，则方程 17.40 或 17.41 中必须还有附加项。以上所述的系统通常叫做均匀缓冲系统，在该系统中所有缓冲组分均为液体类。

图 17.18 表明了温度对 48mg/L 浓度的 DIC 的影响。图 17.19 表明了不同浓度 DIC 的缓冲强度。值得注意的是，缓冲强度在 pH 值为 8 附近达到最小值，对应于 pH 值为碳酸的 1/2（$-\log K_1' + -\log K_2'$）的点。pH 值极值处的缓冲来源于低 pH 值下的氢离子或高 pH 值下的氢氧离子。图 17.20 表明了存在 20mgSiO_2/L 的硅酸盐，5mg/L 正磷酸盐以及 DIC 浓度为 4.8mge/L 的水对缓冲强度的影响。明显的，碳酸盐系统具有几乎所有的缓冲作用，除了当 pH 值大于 9 以及硅酸盐阴离子的浓度过高，则二氧化硅总浓度较高。当水体暴露于空气中时，二氧化碳气体的转换会影响 DIC 浓度、缓冲强度以及缓冲能力。

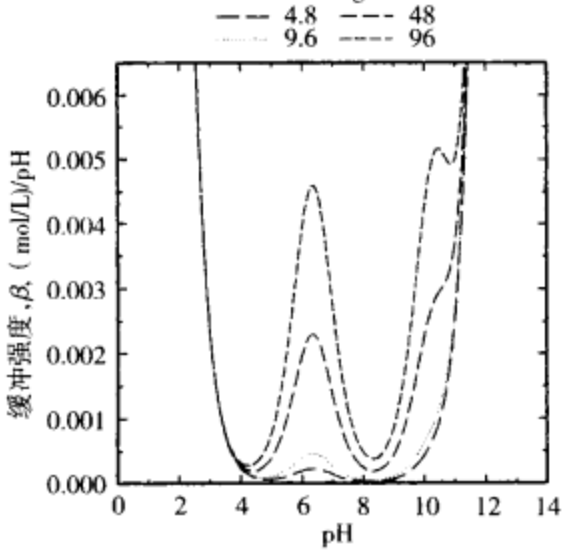


图 17.19　DIC 对缓冲强度的影响，温度 25℃，I = 0

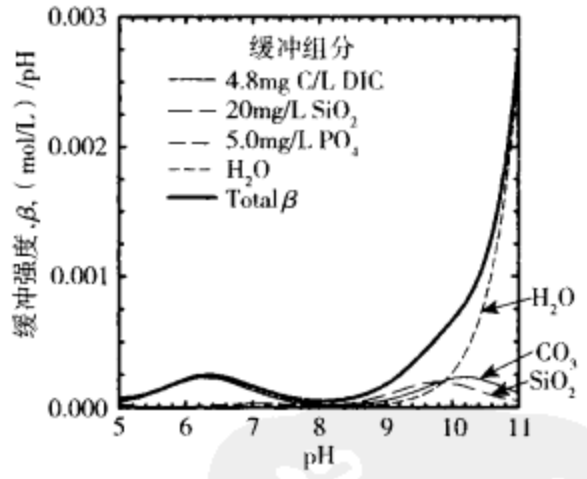


图 17.20　高浓度且 DIC 值低时的缓冲液组成，DIC，硅酸盐以及正磷酸盐。温度 25℃，I = 0.005

总碱度相同的水在不同 pH 下的缓冲强度的比较　　**表 17.4**

碱度（mg$CaCO_3$/L）（mmol/L）/pH	pH	DIC	β（mgC/L）
20	6.0	14.83	6.26
20	7.0	5.80	1.60
20	8.0	4.86	0.27
20	9.0	4.43	0.72

Jun　Bing

碱度和缓冲强度的区别通常被混淆，表格 17.4 清晰地表明了它们是不同的。给出的四种水样有着相同的碱度，但 pH 值不同。这些水样也有不同的 DIC，且 DIC 浓度显示了跟缓冲强度一样的趋势。表 17.4 表明缓冲强度趋势与图 17.19 和图 17.20 相一致，图 17.19 和 17.20 中的最低值在 pH 值 = 8 附近。因此，水厂在 pH 值 = 8 ~ 8.5 输配水时比含有同样 DIC 浓度且在 pH 值 = 7 或 9 时配水的 pH 值稳定性要差。是否存在足够的缓冲以影响 pH 值对输配水系统中其他化学反应，水中的 DIC 的数量对此有严重的影响。通过增加缓冲而防止局部（如在原电池的阴极区）出现高的 pH 值，可以改进腐蚀水垢以及局部点蚀形成的均匀性，特别是对于铁材（Lewandowski，Dickinson，and Lee，1997）。

能够直接或间接产生 $[H^+]$ 或 $[OH^-]$ 的固体材料亦具有缓冲作用。由此定义了一个多相非均质缓冲系统。天然水系统中能够提供缓冲作用的矿物质或水管内表面的水垢（象高岭石，一种黏土材料），氢氧化镁和碳酸钙。尽管硅酸铝盐对 pH 值改变有相对较强的抵抗作用，反应速度相对于碳酸盐，氢氧化物和氧化物会很慢，但是，目前为止，仍无法用它来做过水管道的骨架。在管道水垢表面的部分区域，许多碳酸盐和碳酸氢盐矿物质一定程度上具有缓冲能力，像 $FeCO_3$（陨铁），$PbCO_3$（白铅矿），$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$（水锌矿），$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$，$CaCO_3$ 等等。

Butler（1982）曾经得出 DIC 为常数时的缓冲强度的方程式，此时，碳酸钙溶液已达到电离平衡。方程如下：

$$\beta_{CaCO_3}^{DIC} = \beta_{tot,DIC} + 4.61\,[Ca^{2+}]\,\frac{[HCO_3^-] + 2\,[CO_2]}{DIC} \tag{17.42}$$

上式是在假设离子对可以忽略的情况下提出的。使用该方程的前提是假定了所有钙均以自由钙离子形式存在。$[HCO_3^-]$ 及 $[CO_3^{2-}]$ 应由分析测定得出，亦可由适当温度和离子强度条件下的 pH 值，总碱度或 DIC 计算得出。

如果硫酸盐水系统中含有一种或更多其他的弱酸，如磷酸，则系统的总缓冲强度为各缓冲成分的缓冲强度的总和。

17.4.5　溶解氧

溶解氧是腐蚀中最具有影响的动因，也是许多错误认识的起因，它接受腐蚀金属所释放的电子，才能使反应继续。例如，氧与二价铁离子会把它氧化为三价铁离子。在水中，二价铁离子比三价铁离子易溶得多，当溶解的二价铁离子遇到氧或氯，它会反应形成氢氧化铁橙红色的絮状胶体。在将要腐蚀时三价铁离子沉积物形成结核或停在管子的某处而妨碍水流。同样，氧与金属铜反应可形成一价铜或二价铜，这取决于存在的氧的数量的多少（Pourbaix，1966；Schock，Lytleand Clement，1995a，b；Ferguson，von Franque，and Schock，1996；Werner，Crob，and Sontheimer，1994）。氢氧化亚铜和氧化亚铜比氢氧化铜和氧化铜难溶得多。

若水中存在氧，结核或点蚀可能会发生。如果可溶的亚铁离子暴露于很高浓度的氧中，管道会受点蚀、结核以及沉淀的影响。“红水”也可能会发生，许多情况下，如果氧不存在，铁的任何腐蚀首先呈现给用户的是“红水”。水中携带有可溶的亚铁离子，一旦从水龙头中释放即被空气中的氧气氧化成三价铁离子。

在一些环境下高溶解氧水平也可能有益于腐蚀的防护。与有限的溶解氧相比，即使水中的氧化还原电位一致，大量溶解氧的存在可以形成不同的、更具保护性的氧化物或氢氧化物固体腐蚀物。因此，腐蚀的防护得以加强。氧的存在主要影响输配水系统中微生物物种的形成，进而影响腐蚀沉淀的类型和形成。氧与管子表面之间许多微妙的关系及其对物理特性和水垢矿物学的影响仍有待深入研究。

17.4.6　余氯

气态氯通过与水反应形成次氯酸，氢氧根离子和氯离子而降低水的 pH 值。反应趋于使水变得更具腐蚀性。相反地，次氯酸钠这种强碱性的化学物质会提高 pH 值。在低碱度的水中，氯影响 pH 值

Jun　Bing

的趋势更大，因为这种水对 pH 值改变的缓冲是有限的。试验表明自由氯浓度超过 0.4mg/L 时铁的腐蚀速度会增加（Singley，Beaudet，and Markey，1984；AWWA，1986）。氯是强氧化剂，这是它为什么是好的消毒剂的原因（见第 13 章和第 14 章）。氯胺及剩余自由氯对大多数金属材料的腐蚀影响还尚未弄清楚。

17.4.7　总溶解固体

高浓度的总溶解固体与可增加水的传导率的高浓度离子通常是结合在一起的。增加的传导率同时也增加了水完成电化学回路并形成腐蚀电流的能力。溶解固体也可能会影响保护膜的形成，这取决于它的特性。如果硫酸盐和氯化物为导致 TDS 的主因，铁材料的腐蚀性可能增加。如果高浓度的 TDS 主要由碳酸氢盐和硬度离子组成，水可能对铁和水泥材料不显腐蚀性但对铜却有很大的腐蚀性。

17.4.8　硬度

硬度可以扮演许多不同的角色，有时可以减少对许多管道设备材料的腐蚀性。硬度主要是由钙和镁离子的存在引起的，并且可用等当量的碳酸钙来描述。硬水通常没有软水那么具有腐蚀性，如果在给定的 pH 值下存在足够的钙离子和碱度，硬水能形成具有保护性的碳酸钙内衬或在管壁上形成铁/钙碳酸盐膜（Trussell，1985；Singley et al.，1985；Sontheimer，Kolle，and Snoeyink，1981；Stumm，1956；Stumm，1960；Legrand and Leroy，1995）。大量的钙也可以帮助稳定水泥砂浆管和 A-C 管中的硅酸钙，并且促进碳酸钙的形成，阻止生石灰氢氧化钙的释放（Legrand and Leroy，1995；Leroy et al.，1996）。一般情况下认为，大量的碳酸钙膜不会在铅、镀锌管、铜冷水管中形成，因此在这种情况下它们不是抑制腐蚀的主要因素。有时可以发现在熟石灰或石灰 - 苏打软化过程中，以及过饱和水（与 $CaCO_3$ 在输送过程中）中的钙也可对管道表面的不均匀腐蚀起到缓减作用（Trussell，1985；Dexter and Lin，1992；Watkins and Davies，1987；Legrand and Leroy，1995）。

17.4.9　氯化物和硫酸盐

氯离子和硫酸根离子通过与溶液中金属反应并使它们保持可溶性，或阻碍普通氧化物，氢氧化物或碳酸氢盐膜的形成而可能引起金属管腐蚀的增加。它们可以增加水的电导率，对于铁材料，氯化物的活性是硫酸盐的三倍，但最近的对于铜腐蚀的研究表明氯离子的作用相当复杂，并不是有害的（Edwards，Rehring，and Meyer，1994；Edwards，Ferguson，and Reiber，1994；Rehring，1994；Myer，1994）。根据对无衬里铁管的研究，一些专家已经使用氯化物和硫酸盐总和与碳酸氢盐的比例来估测水的腐蚀性。铜的点蚀通常与氯离子和硫酸根离子相对于碳酸氢根离子的浓度紧密相关，其中大量的盐可以导致斑点的酸化和增加水的电导率。

17.4.10　硫化氢

硫化氢通过与金属离子反应形成不溶的无保护性的硫化物而加速腐蚀（AWWA，1986；Singley et al.，1985）。尽管不存在氧，它都能侵袭铁、钢、铜和镀锌管而形成“黑水”，硫化氢的侵袭是复杂的，其结果可能马上见效或数月内无任何迹象而突然变得严重。曾发现硫化氢促进铜管中一种具有破坏性的点蚀的形成（Jacobs and Edwards，1997）。在一些水中含有硫化氢对石棉 - 水泥管也有侵袭，很可能是通过微生物反应而引起（Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985）。

17.4.11　氨

氨与很多金属形成极易溶解的配合物，尤其是铜和铅，因此，氨可能阻碍钝化膜的形成或增加腐蚀速度，这部分的研究较少且相对而言成果不多。

Jun　Bing

17.4.12　硅酸盐

硅酸盐通过提供水和管壁之间的屏障形成保护膜从而减少或抑制腐蚀。这些化学物质通常是自来水公司投加，即使天然的二氧化硅量已足够多，可以与管道表面的腐蚀副产物反应，形成一种更具保护性的膜。一些研究表明硅酸盐有助于减少铁、铜和铅腐蚀（Schenk and Weber，1968；Larosathompson et al.，1997；Clement，Schock，and Lytle，Schock，and Sorg，1994，1996）。在一些情况下，硅酸盐在发生以上反应时，由于它具有强碱性，可使得 pH 值升高，所以，还需同时投加硅酸盐处理剂。在地下水中，为使铁与外界隔绝，当加入硅酸盐后，发现这十分有利于铁的氯化反应的进行，通过它对 pH 值的调整，也有利于控制铜、铅的浓度（Clement，Schock，and Lytle，1994；Leroy et al.，1996）。也有一些证据表明硅酸盐对减少石棉－水泥管和水泥管的降解是有益的。

17.4.13　正磷酸盐

正磷酸盐通常在管子上形成不溶解的钝化膜，在严格的 pH 值下和剂量范围内与金属管子本身反应（尤其是铅、铁和镀锌钢管）。含有锌的正磷酸盐能降低铜脱锌的速度，在合适的化学条件下，水泥管或石棉水泥管的表面也可以沉淀一层保护性锌壳。一些权威报告尚未达成一致，但是锌的形成物是有用的，在一些情况下，尤其是当水与新的管表面接触的时候，它们为铁、镀锌或钢管提供阴极抑制剂。关于铅、铜以及锌从铜中释放的研究表明在铅的腐蚀控制公式中锌是多余的（Schock，1981；Lytle and Schock，1996，1997；Leroy et al.，1996；Leroy，Schock，and Sorg，1994，1996）。正磷酸盐可以减慢铜氧化的速度，尤其是在 pH 值为中性的附近，也可以阻碍高的 pH 值下保护性氧化物膜的形成。一些大水厂的数据检测表明 pH 值增加到 8 以上正磷酸盐就不再有影响或产生负面效应（Dodrill and Edwards，1995，Reiber et al.，1997）。这些结果与实验室试验和正磷酸盐存在时铅溶解的理论模型是一致的（Schock，Wagner，and Oliphant，1996）。

正磷酸盐对无衬里铁的保护机理仍尚未得知。饮用水和地理化学区域的研究认为是钝化膜的形成（尤其与亚铁离子）和氢氧化亚铁和氢氧化铁腐蚀副产物表面吸附作用的组合。正磷酸盐对氢氧化铁的聚合有很大的影响。要找出形成有效钝化膜的最优化条件还有待大量的研究。

17.4.14　天然色度以及有机质

天然存在的有机材料（有时表现为色度）可能以多种方式影响腐蚀。一部分天然的有机物可能与金属表面发生反应形成保护膜而减少腐蚀，尤其是很长一段时间后（Campbell，1971）。另一部分与腐蚀产物反应（如铅）而增加腐蚀。有机物也可能络合钙离子而阻止它们形成碳酸钙沉淀。在一些情况下，有机物可能成为输配水系统中或管表面微生物的食物。当有机物（像在生物特性部分讨论的那样）侵袭表面则会增加腐蚀速度。对于任何类型的水，这些例子中哪个会发生将是不可能判定的，因此并不推荐使用天然色度和有机物质作为腐蚀控制的方法（Singley，Beaudet，and Markay，1984；AWWA）。

17.4.15　聚磷酸盐

聚磷酸盐经常用于成功地控制结核腐蚀和恢复输水干管的水力效率。它有时候可以引起腐蚀类型从点蚀或集中原电池腐蚀转变为一种均匀类型的腐蚀，这种腐蚀的渗漏较少，顾客的抱怨投诉也相对减少。管壁通常足够厚以致溶解速度的增加实际上不大。聚磷酸盐用来控制管中溶解的亚铁离子的氧化，以及“红水”的形成。另一方面，它可以阻止含钙保护膜的沉淀及增加金属（如铅和铜）的溶解性，阻止钝化膜的形成（Holm and Smothers，1990；Holm and Schock，1991a，b）。通过加速钙的耗尽以及阻止铁或锰纤维束型沉淀的形成，正磷酸盐侵袭实质上是软化石棉－水泥管的过程。可以看出它们对于水泥管或钢筋混凝土管也有同样的影响。聚磷酸盐存在时，碳酸钙沉淀电位公式以及饱和指标并不稳定，除非考虑了沉淀的抑制以及聚磷酸盐的螯合特性而加以修正。尽管还尚未有综合性的研究，但如果

Jun　Bing

聚磷酸盐与正磷酸盐混合，通过复合钙与锰，则有利于正磷酸盐膜的形成，否则会带来意想不到的正磷酸盐复合物或沉淀。

17.4.16　铁、锌和锰

溶解的铁、锌及锰，一定程度上能减少 A-C 管的腐蚀速度（Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985）。尽管反应还尚未弄明白，但这些金属化合物与管子的水泥基质相结合在管的表面形成一种保护性的外壳。含有自然数量铁的水可以减少 A-C 管的腐蚀速度并将石棉纤维固定在表面上。当锌以氯化锌或磷酸锌的形式加到水中时，形成的碱性碳酸锌或硅酸锌等硬质外壳说明有腐蚀保护的作用。

17.4.17　铜

溶解铜的存在能引起镀锌钢管的快速腐蚀。自由铜可能会在循环水系统中出现，像工厂、宾馆及住宅中普遍使用的热水系统在回路中有相邻连接的铜管和镀锌钢管。这些自由铜或聚集或与镀锌钢管反应，建立小的电流原电池，从而造成镀锌钢管的快速点蚀。由于非常微量的铜的增加或贮水箱中的灭藻剂硫酸铜或连到热水器的铜连接软管或管线中铜与镀锌管的混合，用户室内未保护的镀锌钢管也会发生同样的腐蚀（Trussell，1985；Fox et al.，1986；Trussell and Wagner，1985，1986）。

17.4.18　镁

镁及其他微量金属（如锌），可抑制方解石形式碳酸钙的形成。比起方解石，霰石形式或一些含镁的方解石的沉淀易溶一些。在这些条件下，大多数碳酸钙沉淀反应或饱和指数将不再适用。碳酸钙的不同形式是否还具有防腐的作用还不得而知。

17.4.19　铝

铝已经广泛地作为输配水系统管道上的薄膜组分，它可以作为扩散屏障而减少腐蚀或金属释放。尽管缺乏系统的研究，一些研究仍然发现铝膜在很大程度上减少了铅的滤出（Lauer and Lohman，1994），并且反过来影响输配水干管的水力效率（Kriewall et al.，1996）。尽管在低的流入浓度下，在铜管中依然可以发现铝（Schock，Lytle，and Clement，1995b），这也表明它的分布极广。在天然水系统中及地下水中，铝很容易结合形成微溶的铝矽酸盐矿物，这也表明了它们在输配水系统中的广泛存在。铝膜的失稳可以加剧水中铅的增加（Fuge and Perkins，1991；Fuge，Pearce，and Perkins，1992）。

17.5　特定材料的腐蚀

17.5.1　铸铁和钢

溶解氧既可以增加也可以抑制钢的腐蚀速度，这取决于水的矿物组分及溶解氧的浓度（Singley et al.，1985；Benjamin，Sontheimer，and Leroy，1996）。氧对于引起集中原电池腐蚀也是非常重要的，氯既可以通过直接提高电解液的氧化还原电位而促进铁转变为亚铁离子；也可以通过一系列的化学反应，生成氢离子，次氯酸，次氯酸根离子和氯化物以加剧铁的侵袭速率。氯的影响与氧一样，当腐蚀表面被腐蚀副产物钝化，影响将变小。氯的第二效应是它对微生物腐蚀现象的缓冲。对于其他的消毒剂也是同样正确的。好氧条件到缺氧条件的转变助长了亚铁离子的产生，它比三价铁离子易溶得多。氧化条件的再生或水与空气直接接触，将会导致“红水”。总之，红水的形成是一种非常复杂的现象，仍然在研究之中（Trussell，1985；Singley et al.，1985；Benjamin，Sontheimer，and Leroy，1996；Stummn，1960；Legrand and Rossum，1987）。

Jun　Bing

pH 值的影响通常是通过它的第二反应作用，如亚铁离子的氧化，以及水垢和腐蚀产品的形成。这种效应影响腐蚀速度和铁的释放，无论在高的还是低的 pH 值下铁的溶解性均会增加。

因为与颜色有关的有机材料的本质有很大的差异，因此天然色度的影响也是各不相同的。这些材料经常减少亚铁离子的氧化，但也减少了碳酸钙的沉淀。

氯化物和硫酸盐剧烈影响亚铁物质的活性。腐蚀速度和铁的释放由溶液中氯化纳和硫酸钠浓度的增加而急剧增加（Singley et al.，1985；Benjamin，Sontheimer，and Leroy，1996）。“Larson 比”的研究表明氯化物加硫酸盐与碳酸氢盐的质量比低于约 0.2 ~ 0.3 时，它们才能阻止无内衬铁管腐蚀的增加。

如果水中含有少量的钙，在一定的 pH 值和碳酸氢盐浓度之下，它通过碳酸钙沉淀的瞬间形成，从而缓冲了腐蚀反应中 pH 值的升高。因此，对于一些反应，碱度（提供足够的碳酸氢根离子和碳酸根离子）和钙硬度对于减少铁和钢管的腐蚀是有影响的。

天然矽土可以降低钢的腐蚀速度，尤其是已经形成一层水垢的情况下。Schenck 和 Weber 的早期研究表明矽酸盐对于减慢亚铁离子的氧化和减少三价铁离子的水解有很大的影响。因此，矽酸盐化学剂作为一种铁腐蚀抑制剂具有良好的应用前景。

磷酸盐对铁腐蚀速度有不同的影响，这取决于磷酸盐的类型和其他水质条件（如 pH 值）。铁腐蚀产物的表面特性（表面组成及电荷）对腐蚀抑制剂的成功应用有很重要的影响。有时候铁腐蚀的特性如形成结核，可以通过聚磷酸盐的增加而改变。投加大剂量的磷酸盐对输配水主干管具有“净化”的作用。通常，腐蚀速度不会减少，但是腐蚀的形成以及表现的有害性可以减少。Koudelkaetal 发现偏磷酸盐溶液中铁管上形成的薄膜实际上为正磷酸铁。正磷酸盐类型的腐蚀抑制剂，通常包括锌，有时与硅酸盐溶液混合，对于抑制铁的释放和腐蚀速度是很有用的（Singley et al.，1985；Benjamin，Sontheimer，and Leroy，1996）。保持中等流速在减少腐蚀和增加膜的形成方面也是有用的。AWWARF 已经总结并提出了对铁腐蚀的更广泛的研究（Singley et al.，1985；Benjamin，Sontheimer，and Leroy，1996；AWWARF，1998）。

17.5.2　铜

饮用水中铜的性能取决于是否能够连续形成相对薄的副产物膜，如氧化二铜（Cu_2O）、氧化铜（CuO）或碱式碳酸铜（$Cu_2(OH)_2CO_3$）（Butler and Ison，1966）。

铜不易受集中原电池或不同的曝气腐蚀的影响，而易于受镀锌铁、钢以及铁管的影响。铜离子浓度对溶液中铜电位的影响很明显。当溶液在铜表面的流速发生变化时，其中一部分的铜便以高速运动状态被水流冲走，从而形成了阳极，铁则为阴极（Butler and Ison，1966）。高流速的水对铜的侵袭是铜管最普遍的问题之一。高 DIC 浓度加剧侵袭，但如果在建筑和室内管道的传统设计规范下，我们将很难发现这一点。

近来的研究表明在消毒或氧化饮用水中铜的数量多年来都是通过亚稳固体的形式来控制的。显而易见，这种固体即为具有高表面积和高溶解度的氢氧化铜和氧化铜（Schock，Lytle，and Clement，1994，1995a，b）。碱式碳酸铜可以使各种水体中的铜保持一个低浓度水平，但即使在适当的 DIC 浓度之下，它的形成速率仍显得较为缓慢。因此，对于许多目标监测点以及新的监测点，溶解铜的释放可以由氢氧化铜或氧化铜固体来判定（Schock，Lytle，and Clement，1994，1995a，b；Edwards，Meyer，and Schock，1996）。在中性到碱性的 pH 值下，高浓度的碳酸盐和碳酸氢盐通过水合物可以大大增加铜的释放（如 $CuHCO_3^+$，$CuCO_3$，$Cu(CO_3)^{2+}$）（Schock，Lytle，and Clement，1994，1995a，b；Edwards，Meyer，and Schock，1996；Ferguson，von Franque，and Schock，1996）。

Edwards，Rehring 以及 Meyer（1994）的电化学研究以及铜释放试验也表明此碳酸盐对铜具有很高的侵袭性，尤其是 pH 值低于 8.5 时。图 17.20 表明在相对新的管道系统中碳酸盐化合物和 pH 值对铜溶解度的强烈影响。因此，高硬度高碱度的地下水对铁管和水泥管具有保护性而对铜管却极具侵袭性。这

Jun　Bing

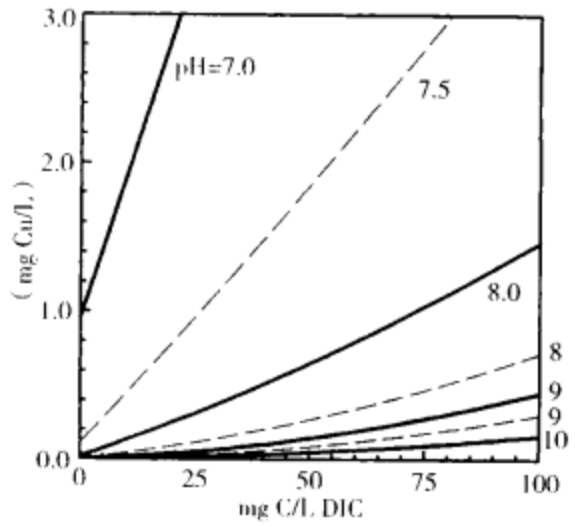


图 17.21　与氢氧化铜平衡时的铜溶解度，代表了新的管道设备。温度 25℃，I = 0.02

个事实通常没有被认识到，并且处理这种类型的水化学作用以及减少铜释放通常很困难。常规的 pH 值调整是不现实的或不充分的，因为在缓冲作用达到最大时，却无法形成碳酸钙沉淀，从而硬度最终限制了 pH 值的调节。中性 pH 值的水通过直接曝气以减少 DIC 的机理是不现实的（Lytle et al.，1998a-c）。因此，传统的石灰/苏打软化法，以及它们联合使用的离子交换法，以及 pH 值的调节法都对 DIC 浓度的降低有特效。

软水，特别是那些呈酸性以及低碱度的软水，可以迅速溶解大量的铜。这些系统通常可以用一些相对简单的方法直接处理，像 pH 值调节，pH 值/DIC 调节（如果增加了缓冲剂可以使 pH 值稳定），或使用机械而简单的系统，像曝气以及石灰石接触反应器（Lytle et al.，1998a-c；Letterman et al.，1987；Letterman，Haddad，and Driscoll，1991；Letterman，1995；Letterman and Kathari，1996；Lytle et al.，1998b，OBrien，1995；Spencer，1996；Whipple，1913）。

腐蚀速度以及铜释放到水中的速度对系统中氧化剂水平非常敏感，尤其是自由氯。即使氯的浓度很低（如 0.2mg/L），它也能影响氧化和腐蚀速率。Reiber（1989）表明在普通的饮用水情况下氯的影响比溶解氧的影响大得多。在天然水体及在海水中的氧对 Cu^{+} 转变为 Cu^{2+} 的氧化速率是有影响的，对此曾经做过一些研究，这些研究在饮用水系统中也具有一定的应用价值（Schock，Lytle，and Clement，1994，1995a，b；Ferguson，von Franque，and Schock，1996；Lytle and Schock，1996；Werner，Grob，and Sontheimer，1994；Atlas and Zajicek，1982；Pisigan and Singley，1987）。若存在氧化剂，铅管系统中静止 48～72h 的水中的铜的水平会提高，因此，“隔夜”的静止水样不能代表建筑系统最坏的情况（Schock，Lytle，and Clement，1994，1995a，b；Lytle and Schock，1987）。相反，当水中的氧化剂耗尽之后，铜的含量也会下降（Schock，Lytle，and Clement，1994，1995a，b；Ferguson，von Franque，and Schock，1996；Lytle and Schock，1997；Werner，Grob，and Sontheimer，1994）。

通常情况下，在饮用水系统中铜的均匀腐蚀速度并不能快到引起管子损坏，然而，却产生了用户们所抱怨的“蓝水”“绿水”和污水。当有足够的铜溶解就能引起消费者投诉。一般情况下，铜腐蚀产物的散落能使水变色。在一般的铜腐蚀溶解的情况下，通过检查，在这种环境中，铜管的内表面疏松和粘贴着一些粉末状颗粒，并且在它下面的一部分地方却没有颗粒（Ferguson，von Franque，and Schock，1996；Reiber et al.，1997；Cruse and von Franque，1985）。与绿色/蓝色水相关的是绿色/蓝色污染。在水中有很少量的铜就能够同肥皂泡沫起化学作用并且引起管道设备的绿色污染。蓝色是由于微生物产生的胶质发生移动而引起的（Reiber et al.，1997）。

在常规的铜的均匀腐蚀中，最重要的参数是 pH 值，DIC 以及氧化还原电位。在定义氧化还原电位（pE，Eh）时，后一个参数无疑是最重要的。如果氧化电位够高的话，就足以使铜形成二价铜离子。而当电位低时，铜或者免受腐蚀，或者成为高度不溶解的一价铜氧化物，或者氢氧化物固体使水中铜量极其少（Schock，Lytle，and Clement，1994，1995a，b；Ferguson，von Franque，and Schock，1996）。许多未被处理的具有中性 pH 值以及高 DIC 的地下水归属于这类。而如果氧化电位较高，比如在铁或锰的去除或消毒过程中将会有明显铜被腐蚀等现象发生。

通常，阳离子（钙、镁、钠、钾）对腐蚀速度几乎没有什么影响（Cruse and von Franque，1985）。Ives 和 Rawson（1962）已经表明钙能够在低于碳酸钙饱和度的情况下起好的作用。然而，阴离子（氯离子、硫酸根离子、碳酸氢根离子/正磷酸根离子）对于腐蚀速度，铜在水中的分解程度以及管道表面的腐蚀特性和稳定性有很大的影响（Schock，Lytle，and Clement，1994，1995a，b；Ferguson，von Franque，and Schock，1996；Rehring，1994；Meyer，1994；Reiber，1989；Meyer and Edwards，1994）。传

Jun　Bing

统上认为，氯离子对铜而言是一种非常活泼的离子（Cruse and von Franque，1985）。最近一些相关的研究表明氯化物改变了表面膜形成的特性（Adeloju and Hughes，1986），并且它可能不像以前认为的在均匀腐蚀中那样活泼（Edwards，Rehring and Meyer，1994；Rehring，1994；Meyer，1994）。通过 Edwards，Rehring，Meyer 的研究表明当 pH 值大于等于 7 时，氯化物对铜的腐蚀和释放有长期的正面影响。

硫酸盐在铜腐蚀中扮演了一个复杂的角色，有时候，在微碱性到有些酸性的 pH 值下，由于少量铜的释放，此时一些碱式硫酸铜可以形成钝化膜。一些研究表明，在高 pH 值时，硫酸亚铜可以限制氢氧化铜的沉淀以及随后转变为黑铜矿（Schock，Lytle，and Clement，1994，1995a，b）。包括不同种类的电化学分析在内的调查所产生的数据表明，对于铜来说硫酸盐是非常活泼的，尤其是对于 pH 值高于 7 的老化铜管的表面（Edwards，Rehring and Meyer，1994；Rehring，1994；Meyer，1994）。Marani（1992）已经总结出了大量的研究，探讨了在适合的饮用水化学条件下，易于形成碱式硫酸铜固体的条件。

对正磷酸盐在铜的腐蚀抑制中的作用有一些争议。在某些情况下，正磷酸盐可以促进铜量的提高（Werner，Grob，and Sontheimer，1994）。Reiber（1989）电化学研究表明通过改变阳极反应的基本形式，正磷酸盐可以有腐蚀还原作用。在正磷酸盐存在的情况下，铜的溶解模型不同于铅，正磷酸铜薄膜生成的最佳 pH 值约为 6.7 ~ 7.2 之间（Schock，Lytle，and Clement，1994，1995a，b），这要视正磷酸盐和 DIC 浓度而定。在超出上述 pH 值和 DIC 范围时，同一批学者在做过系统性的研究后，又发现在铜管表面形成的微小薄膜抑制了氧化作用以及正常的氢氧化物、氧化物或碱式碳酸盐钝化膜的形成。这些结果支持了 Reiber（1989）关于一般的阳极反应可能受到干扰和改变以及在这些 pH 值下磷酸盐低溶解度模型的研究。在较高的 pH 值条件下（8 ~ 9），在有正磷酸盐存在时，会产生较多的铜，这与它能抑制保护性微溶氧化铜生长这一结论相一致。这些调查帮助解释了为什么在不同水质的生产规模的应用中对正磷酸盐作用有互相矛盾的结论。试验证据同样表明，在一些水化学条件下，如果一些氧化的碳酸盐或氧化颗粒已经在管子表面存在，那么正磷酸盐在抑制铜腐蚀中的作用就很小了。图 17.22 指出了不同的 pH 值和 DIC 浓度下，不同的正磷酸盐剂量中铜溶解度的变化趋势。

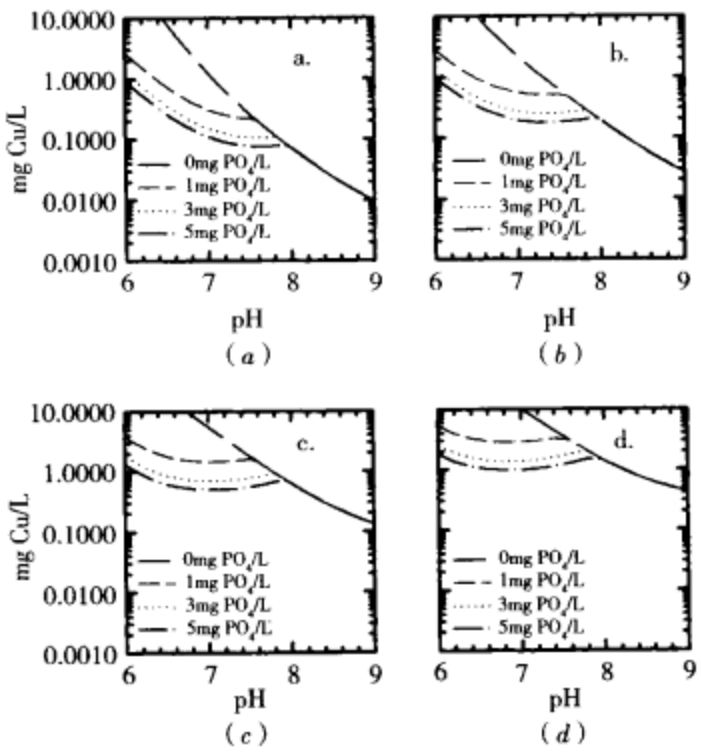


图 17.22　正磷酸盐对新铜管溶解度的影响，假设在不同的 DIC 以及正磷酸盐浓度下与 $Cu(OH)_2$ 与 $Cu_3(PO_4)_2 2H_2O$ 平衡，25℃，（a）DIC = 4.8mgC/L，I = 0.005（b）DIC = 14.4mgC/L，I = 0.005；（c）DIC = 48mgC/L，I = 0.01；（d）DIC = 96mgC/L，I = 0.02

在有氧化剂（如氯或溶解氧），络合物配合基（例如氨）的参与下，它们可以加速铜的腐蚀和分解。有一项研究表明，在氯胺中过量的氨被认为与增加的铜含量有关（Bulter and Ison.，1966），但是并不能据此就得出上述结论，仍需要更多的研究。许多情况下，天然的有机物可以增加铜的腐蚀和释放（Rehring，1994；Kristiansen，1982；Rehring and Edwards，1994，1995）。

在研究腐蚀对铜的影响方面，并没有涉及溶解矽土和矽酸盐阳离子。一些研究表明在高的 pH 值下，大剂量的矽有助于减小铜的释放。尽管该机理还尚未弄清（LaRosa-Thompson et al.，1997；Lytle，Schock，and Sorg，1994，1996；Schock et al.，1998）。

Jun　Bing

溶解的硫化物或者由还原硫酸盐的细菌所产生的硫化物，对铜来说尤其有害（Jacobs and Edwards，1997）。试验证明，硫化铜水垢在 pH 值为 6.5 和 9.2 时可以分别增加铜腐蚀速度 1～2 个数量级以及铜的释放速度百分之 500～5000 倍。之后，即使是通过去除硫化物，脱气，氯化和超氯化等处理也无法使含硫化物水垢的管道恢复至正常的腐蚀速率。试验表明，要想使腐蚀速率降低到低于有硫化物时的情况还需至少一年的时间。

铜管的点蚀与较硬的井水通常是有联系的（Trussell，1985）。点蚀最常发生在冷水管中。一般来说，当溶解的二氧化碳超过 5mg/L 并且溶解氧至少为 10～12mg/L，就可以观察到点蚀。对于有点蚀问题的水系统，典型的水质参数不是通常与铜腐蚀有联系的软度和 pH 值。尽管有很多复杂的情况，Edwards，Ferguson 和 Reiber（1994）总结出了铜点蚀问题的三种基本类型。

在新的设备中点蚀侵袭是最常见的。在两到三年的设备中，80%～90% 都没有报道有点蚀。在极个别的例子中，点蚀在仅仅几个月中就发生了。点蚀发生于所有三种标准类型的铜管中（Cruse and von Franque，1985）。假如在还尚未形成保护膜就出现不适宜的水质情况，那么一系列的点蚀就会发生。这些条件常常是由于在经过压力和渗漏测试后的管道系统中，几个月没有人住的空房子中留有的水而导致的。流动的残余物和颗粒碎片的不完全冲洗产生了有利于特异氧化腐蚀的条件。消毒剂的残余物通常最多在一到两天内就没有了，经过长时间的水淤塞，微生物就会生长。寄居在阴暗区域的微生物可以加速和促进早期点蚀中的反应，它们很难被净化。一旦开始，如果没有强硬的物理清洁过程就很难阻止这种类型的点蚀反应。

由于制作过程中使用的润滑剂的碳化而产生的碳膜，导致铜管发生点蚀（Cruse and von Franque，1985）。在软沼水缓慢沉淀过程中形成的氧化锰膜亦可引起管道的局部侵蚀。关于点蚀腐蚀的大量文献的评估以及对报道的一些经验的评价指出，一些天然有机物的参与能通过促进更多保护垢膜的形成和减少点蚀侵袭的方式使得在一些水中的铜腐蚀减少（Edwards，Ferguson，and Reiber，1994）。这些评估建议我们要对基于限制消毒副产物，而去除 NOM，进而增加铜的释放这一问题进行关注。另外，一些研究也发现了 NOM 的相似的作用。起初，人们发现，仅限于某类水质及 NOM 一定的浓度范围内，NOM 促使点蚀的发生。但是从长期来看，NOM 减少了在高 NOM 状态下点蚀发生的趋势（Korshin，Perry，and Ferguson，1996）。调查得出这样的结论，NOM 通过吸附与铜相互作用，它能够增加铜滤出的速度以及无机物腐蚀副产物沉淀材料的弥散。

Edwards，Ferguson，和 Reiber（1994）发现尽管一些点蚀材料中存在氯化物，它通常是铜管中点蚀增长的缓和剂。另外，他们发现硫酸盐是一种更活泼的阴离子，只有当铜管表面形成了碱式硫酸铜固体（而不是孔雀石），黑铜矿或含氯化物铜盐时，它才在诱发和促进点蚀方面，起关键性的作用。虽然在细节上有些不同，大部分的评论和解释已由 Taxen（1996）证实，他还观察到当一价铜比二价铜的含量多时，所发生的点蚀有些独特。他也发现硫酸盐和碳酸盐对铜是最具有侵蚀性的，尤其在大量的溶液中。碳酸盐趋于减少酸蚀点的形成，并且对于斑点增殖速度，较高的氧化还原电位是最重要的因素。通常，首先应参考近来的研究结果以及评论用来判断可能的起因以及铜腐蚀情况的治理。

尽管无机物导致点蚀的原因的判定和机理还不清楚，微生物调节铜腐蚀的许多例子已经见诸报道（Camper，1996；Murphy，OConnor，and OConnor，1997a-c；Geesey et al. 1986，1988；Geesey and Bremer，1991；Reiber et al.，1997；Arens et al.，1996；Bremer and Greesey，1991a，b；Fischer et al.，1992；Iwaoka et al.，1988，1989）。

17.5.3　黄铜和青铜

尽管对有关黄铜、青铜腐蚀和溶解的因素作了许多研究，但是对水化学在这些过程中的作用仍没有清楚的认识（Schock and Neff，1988）。许多研究集中在脱锌问题上，从经济和材料寿命的观点来看是可以理解的。腐蚀引起由黄铜或青铜制成的机械设备像阀门、水龙头等的损害，它也促成水中的铅、铜和

Jun　Bing

锌的增加。由于金属会从水龙头和其他铜制饮水管道设备中滤出，这点使得旨在弄清自来水金属浓度与腐蚀速率及腐蚀处理方法之间关系的研究所得出的结论被干扰了。在饮用水腐蚀领域，水龙头监测程序中黄铜设备对第一滴出水中的铅水平的影响已经被认可（Schock，Wagner，and Oliphant，1996；Oliphant and Schock，1996；Dodrill and Edwards，1995；Reiber et al.，1997；Becker，and Collins，1989）。

Oliphant（1978）对水系统中黄铜的脱锌方面有所研究。各种水质特征对黄铜中所滤出铅的影响已有所报道，尤其是在铅含量、pH 值、DIC 浓度和正磷酸盐之间的相互关系方面（Schock and Neff，1982；Oliphant and Schock，1996；Lyter and Schock，1996，1997）。饮用水中黄铜和青铜的工况条件明显不同，包括 pH 值、流速、温度、铅浓度、铅和铜的表面积、碱度、氯化物浓度、正磷酸盐浓度和天然抑制剂的存在与否等方面。铅、锌和铜的滤出随使用合金的类型及制造程序或过程而变化（Oliphant and Schock，1996；Lyter and Schock，1996，1997）。

17.5.4　铅以及含铅焊料

许多国家饮用水中容许铅量很低，因此铅腐蚀速度没有引起实际的考虑和关注。尽管侵蚀性很弱的水与铅管或含铅材料接触较短的一段时间都会引起铅量的增加从而带来公众健康危险。无论是溶解类铅物质的滤出，还是铅与诸如管道上脱落的沉积物的结合，还是它吸附于其他特殊物质之上，水体中铅的释放都是一个很重要的问题。溶解铅相对于特定材料的影响随水化学、取样点位置以及含铅管材的历史的变化而有很大的区别。在铅颗粒释放的诸多研究之间进行比较是困难的，因为为区分从颗粒状铅溶解出来的物质而研发的分析方法（如过滤）非常容易有正面的和负面的偏差，如本章其他地方所讨论的那样。不管铅是否已普遍滤出，只要当颗粒铅已经释放时，想要使铅浓度达到规范要求就十分困难了。水厂应该选择尽可能多的腐蚀控制处理方法而使所有类型的铅释放最小化。

铅的钝化通常由表面膜的形成而引起，表面膜由碳酸铅、羟基碳酸铅 $Pb_{10}(CO_3)(OH)_6O$ 或这些形式的化合物组成。氧化铅或二氧化铅很少有报道。氧化铅极易溶，它基本上都沉积在水与腐蚀产物之间的界面以下，并不和水接触。这些化合物的形成主要取决于 pH 值和 DIC 浓度。它们之间的关系比较复杂，偶尔也会引起误解（Trussell，1985；Schock，1980，1981b，1989，1990a；Schock，Wanger，and Oliphant，1996；Schock and Gardels，1983；Dodrill and Edwards，1995；Sheiham and Jackson，1981；LeRoy，1993；LeRoy and Cordonnier，1994）。含碳酸盐的膜通常为灰色，浅灰色或浅棕色，当烘干时通常为浅白色。因此，它们通常被误认为是碳酸钙膜。

溶解度曲线图 17.4 和 17.5 列举了饮用铅化学水中尤为显著的四个特征。第一，由于 DIC 浓度增加，碳酸铅稳定区间延伸到更高的 pH 值范围（大约 pH 值为 8.5 而不是 pH 值为 7），并且铅的溶解度在碳酸铅稳定区间内单调递减。第二，水合性碳酸盐络合物以 $Pb(OH)_2$ 和 PbOH 消耗的方式来争得与铅的结合。第三，曲线明显指出了，铅通过形成碳酸盐络合物，而使其溶解度升高，并且在该区间内碱式碳酸铅为其溶解度的控制物，当 pH 值为 8.5 附近时，尤为明显。第四，在 pH 值 7.2～8.2 范围内铅的溶解度几乎不受 DIC 浓度影响，特别是当 DIC 范围约为 20～100mgC/L 时。这点清楚地解释了为什么大中型水厂许多腐蚀控制领域的研究以及许多腐蚀控制优化研究没有找到铅释放和碱度之间的重要关系的原因。

目前，已有少量的研究全面分析了在饮用水中各种阳离子对铅腐蚀的影响，其中如钙离子、镁离子、钠离子以及锌离子（Schock，Wanger，and Oliphant，1996；LeRoy，1993；Schock and Clement，1998）。现有的数据以及一系列的热动力学表明若碳酸钙或其他固体的均匀扩散屏障不存在，阳离子影响将会很小。研究表明在钙浓度高的情况下铅释放会增加（LeRoy，1993）。已有假设认为在新管道表面上的金属具有相当重要的作用，即它能作为阴极反应的抑制剂而存在（Schock and Clement，1998），这就是为什么在安装供水管道时很少使用铅管的原因。通常，研究也表明饮用水中硫酸盐、氯化物和硝酸盐对铅腐蚀的影响是可以忽略的，尽管近来的一些研究也牵涉到硫酸盐具有一定的影响。“有机酸”明

Jun　Bing

显增加了铅的溶解度，而且可以肯定的是溶解性铅能与有机基团发生络合反应。然而，一些有机材料被发现覆在管壁而减少腐蚀。有机材料对铅释放或钝化膜稳定性的影响可能取决于特定的供水系统中NOM的物理化学特性，对于各种各样天然有机物的影响做一个总的概括是不太可能的。

现场以及实验室测试表明正磷酸盐通过正磷酸铅膜的形成大大减少了铅的溶解度，但影响取决于pH值的合理控制和DIC浓度以及正磷酸盐剂量的多少（Schock，Wanger，and Oliphant，1996；LeRoy，1993；Schock and Clement，1998；Schock and Wanger，1985；Colling et al.，1992；Gregory and Jackson，1984）。正磷酸铅钝化膜的形成速度看起来比碳酸盐或碱式碳酸盐膜形成的速度要慢。反应发生要足够的时间。研究表明铅释放速度降低到常规水平需要数月到数年的时间（Lyons，Pontes，Karalekas，1995；Cook，1997），减少的数量和速度与正磷酸盐的剂量成比例（Schock，Wanger，and Oliphant，1996；Schock and Clement，1998；Colling et al.，1992；Wanger，1989）。对于相对使用较新的管道，对膜形成的速度还没有系统性的研究以及定量的数据。

硅酸钠也可以降低铅的溶解度，尤其当它的浓度超过10～20mgSiO_2/L时（Schock，Wanger，and Oliphant，1996；Lytle，Schock and Sorg，1994，1996；Schock et al.，1998；Schock and Wanger，1985）。我们仅仅知道硅酸盐的反应速率很慢，它与正磷酸盐相似，用作新鲜表面时（如应用在管道回路、采样管及电化学腐蚀回路速率的研究）会错误地预测其性能不佳，对于它所形成膜的特性我们仍知之甚少。

大多数的聚磷酸盐为很强的铅钙螯合剂，可以直接增加铅溶解度或阻止石灰膜的形成。当在试验中撇去其他重要影响因素时，无论从理论上还是实际运用中，聚磷酸盐化学物质对铅控制是不利的（Schock，Wanger，and Oliphant，1996；Schock，1989；Holm and Smothers，1990；Holm and Shock，1991a，b；Schock and Wanger，1985）。在一些明显成功的应用中，通过pH值的调节或使聚磷酸盐形成正磷酸盐，可以起到控制铅腐蚀的效果。

近来的一个研究表明高溶解氧和高浓度的自由氯增加铅溶解速度（Luo and Hong，1997）。其他的研究表明铅氧化的速度很快，铅的停滞曲线说明管内浓度随着时间而增加。这一过程通常用一种扩散模型来精确模拟，或者利用该模型至少说明了一点，即在8～12h内，铅的浓度才达到平衡（Kuch and Wagner，1983）。在俄勒冈州波特兰的一个研究中观察到，与使用自由氯相比，使用氯胺作为消毒剂对减少铅腐蚀速度有影响，尽管两种处理方法出水最终的pH值几乎相等（Schock，1990a；Schock，Wanger，and Oliphant，1996；Schock and Gardels，1983；Lytle and Schock，1997；Schock and Wanger，1985）。一种解释可归结为化合性氯的氧化还原电位较低所致。氯化后的水加氨可生成氯胺，但是，容易增加溶液中铅副产物的浓度（Trussell，1985）。在可能的金属离子络合中氨的作用以及对腐蚀速度的影响还没有弄清，但是在高pH值处所形成的Pb-NH_3络合物具有积极的影响。

有一些研究表明，来自于混凝土和过滤的铝化合物通过形成铝固体膜（如氢氧化膜一样）来对铅加以保护以免受侵袭（Trussell and Wagner，1985；AWWARF，1998）。这种有益膜的形成能使水厂的出水达到规范标准的一个什么程度，还不得而知。但是，假设在经济且易于操作的条件下，高pH值下的混凝过程具备了形成该种膜所需的浓度及铝的化学特征的条件，那么，对管道沉积物做一个系统的调查，将会发现这样的例子不在少数。

铅从焊接口滤出并不像铅管的溶解，它有强的电蚀组分。铅实质上为焊料中的稀释剂，并且似乎不会影响焊料如何与铜管熔为合金（Parent，Chung and Bernstein，1988）。铅从焊料中的释放随时间以及具有相同总年龄和结构的输配水系统地点的不同而有一些变化。问题在于暴露的表面面积及其与取水样点的相对位置是不同的。焊料颗粒也可以被腐蚀或以其他方式释放，会造成水样中的铅浓度随机地忽然增大（Lytle et al.，1993）。Lyon和Lenihan（1977）发现焊工的水平和管道内部过量的熔接剂可增加铅的释放。尽管除油可以减少铅的释放，但是会看到更多数量的铜的溶解。尽管研究发现，在一条60ft的铜管回路中，一些新焊口相对限制了铅的滤出，但AWWARF认为优良的焊口仍具不小的滤出能力。

Oliphant（1983）做过一些焊料腐蚀的电化学研究，总结出尽管焊料的暴露面较小，大量的污染也

Jun　Bing

可能持续数年。尽管 Schocks 在一些热水铜管系统中找到一种仅含 SnO_2 的焊料残余物，但 Oliphant 没有发现焊料铅组分的选择性的滤出。

Oliphant 经过另外一些试验发现，焊料铅的滤出不受水中的电导率，碳酸盐硬度以及焦磷酸盐和正磷酸盐浓度的影响（Oliphant and Schock，1996；Oliphant，1983）。可通过降低 pH 值，增大氯化物，硝酸盐浓度来增加铅的滤出。通过增加硫酸盐、硅酸盐浓度来降低滤出速率。硫酸盐对降低铅的滤出速率的影响与它和氯化物之比相关，且在比值为 2∶1 时，可形成良好的晶状腐蚀层。自从美国颁布了铅铜法之后，大批的市政防腐处理研究就已经断定，合理地对 pH 值、DIC 浓度、正磷酸盐和混合磷酸盐浓度加以控制，就能减少建筑室内管道系统上焊口铅的释放（Lytle，Schock，and Sorg，1994，1996）。

17.5.5　镀锌钢管

镀锌钢管是我国几个世纪以来输送饮用水的主导材料，在最近的几十年内逐渐被铜管和塑料管取代。镀锌管材依旧为许多发展中国家所选用（Trussell and Wagner，1996）。镀锌钢管由一层基本的钢层以及下面一系列的铁/锌合金层，最里面为管道内表面的纯锌层所组成（Trussell and Wagner，1996）。杂质像铅和钙，在纯锌层内表面是最容易发现的。Trussell 和 Wagner 曾从各方面对镀锌腐蚀进行了广泛的研究，其中包括管道与水的化学反应和管道制作工艺的重要性方面（Trussell and Wagner，1996）。

这种材料的一个复杂性体现在一旦锌层腐蚀掉，管子就变得像是黑铁管。因此，是否需要改变水的腐蚀电位和最佳的腐蚀抑制措施，取决于剩余的锌层。

均匀腐蚀、点蚀、金属释放和结核在镀锌管道腐蚀中是很常见的（Trussell and Wagner，1985，1996；Wagner，1989）。由于均匀腐蚀而引起的（机械损耗）很少见，但当出现结核腐蚀且伴随有镀锌层的快速消耗时，这种情况也会发生。如果管道较新，均匀腐蚀主要受 pH 值的影响。管上形成的膜的性质随许多化学因素而改变，镀锌管腐蚀对产生水垢的类型显得很敏感。尽管金属的释放速率并不是很大，但所形成的水垢却显得“体积大、呈白色、相对没有保护性”。这种膜保护可以加剧点蚀或结核。经验表明，腐蚀水垢对镀锌管腐蚀的影响与锌的溶解与释放不是严格成比例的。冷水中适量水平的 DIC 及高的缓冲强度可以产生好的钝化膜。

研究表明，尽管存在正磷酸盐，锌的腐蚀速度会随碳酸盐硬度增加而增加（Trussell and Wagner，1985，1996）。这种现象可能是由于碳酸盐水合物（$ZnHCO^{3+}$、$ZnCO_3^0$、$ZnCO_3^{2-}$）的形成增加了锌溶解度而引起。

碳酸钙在镀锌管保护中的作用还不清楚。沉淀中可见的碳酸钙通常是霰石（Trussell and Wagner，1985，1996；Schock and Neff，1982）。碳酸钙，碱式碳酸锌，氢氧化锌以及氧化锌是水垢层中最重要的组成部分。

根据一些研究，正磷酸盐能有效控制锌溶解度以及镀锌铁的腐蚀（Trussell and Wagner，1996）。正磷酸盐的影响，如对铅一样，取决于 pH 值、碱度以及溶液中正磷酸盐的浓度（Trussell and Wagner，1985，1996；Schock and Neff，1982）。

硅酸盐可以减少镀锌管腐蚀，但是大多数研究都集中于热水系统。硅酸盐复合物溶解度通常较小，但是，在弱碱的 pH 值范围内可以起到保护作用（Schock，1981；Trussell and Wagner，1985，1996）。

镀锌管的点蚀破坏在热水系统中要比冷水系统中普遍。由于管道涂层质地差、存在溶解的铜以及高温下锌和铁的电化学电位的逆转，从而引起管道发生故障。

有大量的关于镀锌层中铅和钙引起饮用水污染的报道，但是几乎没有系统性的研究和调查。当镀锌管定义为污染源，则经常以水龙头处的自来水作为水样进行检查是必不可少的，并且，金属（如铅、锌）可能存在的影响现在还没有弄清，这的确是一个令人烦恼的问题。

17.5.6　石棉水泥管（A-C），水泥砂浆管以及钢筋混凝土管

石棉水泥管和水泥砂浆管在饮用水中的特性表现得非常相似，主要的区别是在 A-C 管退化过程中石

棉纤维可能会释放到水中。老化的水泥砂浆管可引起水质的明显恶化。水泥中生石灰的滤出导致水 pH 值大幅度的增加，特别是在较长的管线或低流速区域，在缓冲能力较差的水体中．由于氢氧化钙的平衡 pH 值约为 12.4（注意到氢氧化钙为一种常见的高 pH 值缓冲液），因此对于 pH 值的增加有着相当大的驱动作用。pH 值上升就会削弱消毒剂和磷酸腐蚀抑制剂的作用，并会形成各种不同的金属沉淀（导致浑水），且放出难闻的气味。假如管道遭到高活性水的侵袭，则会导致管道强度的下降以及管壁变得粗糙，进而增大水头损失。

A-C 管的水泥基质是一种非常复杂的化合物联合体（Shock，1981；Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985；Leroy，1996），一些组分很难得到确认或是不确定的。在波特兰水泥及其类似的水泥中，已有超过 100 种的具有重要化学性质的化合物成分得以确定。由于水泥中的固体有可能会溶解，它会含有更多的化合物。有关水泥的主要单一化合物在水中溶解度的资料非常有限。在生产水泥管线时可使用一些不同类型的水泥（Leroy et al.，1996；Toomuluri，and Eckert；1998）。

最频繁使用的波特兰水泥的主要组分为硅酸三钙，硅酸二钙，铝酸三钙与少量的铁锰化合物。也有熟石灰（$Ca(OH)_2$），但在生产标准中，在商用Ⅱ型高压 A-C 管中，它的质量百分比不得超过 1%（Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985）。

地下水有较高的矿物成分，但 pH 值较低，能加大管道中成分的滤出速率（Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985）。在低矿物质的软水中，侵袭机理被认为如下进行。首先，氢氧化钙被去除。其次，如果水仍然含有足够的酸，碳酸钙或者溶解或者无法在水—水泥界面上形成。由于氢氧化钙一开始就被去除，使得水泥管内再无法维持一个碱性的环境，于是，对水合硅酸钙的侵袭便开始了。而硅酸钙又可以转化为氢氧化钙，从而使得这一反应可以循环进行，直到形成了足够的碳酸钙并且水中的 pH 值为中性，或者直到水泥中的黏合物再无法紧密结合在一起，整个反应就停止了（Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985）。

没有一种简单的化学指标用来直接判定 A-C 管的性能以及服务寿命。碳酸钙沉淀可用来填充石灰基质的空处以及阻止生石灰的滤出，这对于所有水泥材料是最具有保护性的机理之一（Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985）。对于 A-C 管，碳酸钙饱和过程最大的障碍是管道内没有形成一层表面膜，或没有形成一层管道原有成分（如铁、锰）反应所生成的保护膜。暴露于管道表面的纤维易于受到侵蚀。

在把许多 A-C 管样品没入各种活性的水中后，会发现它们所形成的膜中均含有铁。铁膜有时候为粒状多孔的结构，不一定能阻止钙从水泥基质中的滤出。铁通常有助于石棉纤维暴露于管的表面。因此，铁膜可以变为微生物或生物膜生长的栖息地。

氧化锰（6 价）能为管道提供类似于铁的保护。硅也是一种不错的药剂，用以维持管道的硬度（Schock，1981；Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985）。在一些情况下，硅酸盐可以通过在管表面形成及吸收铁胶体而增强对管道的保护。

在实验室试验中用正磷酸盐、硫酸盐以及锌的氯化物来阻止 A-C 管样本的软化而减慢钙的滤出（Schock，1981；Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985）。这些结果也应用于供水系统中未镀膜的水泥材料的保护。所需要的锌的剂量至少取决于系统的 pH 值和溶解无机碳浓度。就目前的测试试验，还不能确定锌的使用是延长了新装水泥管线或 A-C 管的寿命，还是增加了主干管的寿命。在这些试验中，是锌而不是化合物的阴离子作为活性剂。反应机理还没有得到精确的描述。试验提出的假设是，锌和水反应形成一种羟基碳酸锌的沉淀（Schock，1981；Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985）。锌固体然后与管表面反应将一部分或所有的膜转化成一种较硬的硅酸锌固体。因此，除了不应含有磷酸锌外，锌盐的选择应视经济性原理以及污水排放标准的要求而定。

若水系统中有无内衬的铁管和石棉水泥管或水泥管线，则正磷酸盐能更好地降低金属腐蚀。需要更多的研究以判定正磷酸盐是否具有抑制水泥基质中碳酸钙保护机理的作用，或正磷酸钙固体具有稳定水泥材料的作用。

Jun Bing

低 pH 值（少于约 7.5 到 8，除非含有较高的钙、碱度以及硅酸盐水平），以及硫酸盐浓度高的水，对于石棉水泥管甚至于所有的钢筋混凝土管或水泥沙浆管尤其具有破坏性。一些螯合或配合剂，像聚磷酸盐化学物质，可通过增加水泥基质中滤出的钙、铝、铁以及锰而侵袭管道（Schock，1981；Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985）。它们易于阻止由金属锌、锰、铁、以及钙而形成的保护性膜。

最近人们关心的一个新领域为水泥管及其内衬中金属钡、镉、铬的滤出（Guo，Toomuluri，and Eckert，1998）。特别值得注意的是，在炉内烧制的水泥切忌与危险的废料共同燃烧。在美国是否真正存在这样的问题还不清楚，不过，由于制造标准即将制订，这种问题将得以解决。另一项研究中，荷兰安地列斯市的供水管线正用水泥内衬的铁管来输送活性水，该种水经过了水厂的膜滤脱盐处理，且含有聚磷酸盐。

由于医院不知道管道中滤出如此高浓度的铝水，已引起病人患上了严重的疾病，并导致肾透析病人的死亡（Berends，1999）。

17.6　评定腐蚀的直接方法

17.6.1　物理检查

水处理厂管理者以及工程职员应该知道配水管内部的表象和水质如何影响系统中的材料。在实用性方面，物理检查是一种很有用的检查工具，它可以在低的费用情况下作例行检查。对管内沉淀的肉眼观察或显微镜观察都是诊断腐蚀类型和腐蚀程度的很有用的工具。显微镜用来测定结核、蚀损斑、裂缝数量。输配水系统不同部分管道的历史监测记录和不同的水处理方法有利于对慢腐蚀和钝化反应的研究。

公司职员应该试着尽可能从输配水或用户管道系统中获得管道部件，如在旧管线或装置要更新的时候。如果管中没有找到沉淀，管壁的检查能提供有关腐蚀及其腐蚀产物形成的类型和腐蚀程度的信息，尽管不能表明最可能的起因。小直径的管道部件可以通过纵向锯开而方便地进行检测。

显微镜下的检测能带来更多的信息，像毛细裂缝和肉眼看不见的局部腐蚀。这样的检查通过把腐蚀的类型与管道冶金结构联系起来，可能提供引起腐蚀的潜在原因。

样本照片应该与将来的可视检查进行比较。如果可能的话，高放大倍率的照片也应该拍。

17.6.1.1　腐蚀速度的检测

腐蚀速度检测是另一种检测和控制腐蚀的常用方法。腐蚀速率检测与金属的释放没有必然联系。金属的侵袭机理也和它与管壁水垢间的相互反应无必然联系。材料的腐蚀速度用千分之一英寸（mie）（0.001in）每年，即 mpy 表示。测量腐蚀速度的一般方法包括：（1）质量损耗法（取样检验和回路研究）（2）电化学方法。失重方法是经过一段时间后的腐蚀速率测量。电化学法根据使用情况的不同，既可用于连续地检测腐蚀速率，亦可用于检测一段时间后的腐蚀速率。

17.6.1.2　取样管失重法

腐蚀检验的 4 个重要的标准：

1. 金属取样必须代表了金属管。
2. 所取样品的水质应该与管道系统中的一样。
3. 流动速度和停滞时间应该代表了实际系统状况。
4. 检测的持续时间必须考虑管道沉淀的形成，它对腐蚀速度和流过管道的水质有重要的影响。

许多近来的研究论文检测了改进取样管测定腐蚀速度的方法并提高了试验结果的统计有效性（Ferguson，Reiber，and Benjamin，1988；USEPA，1993）。如果测验的时间为 12 个月或更长，使用计划间隔时间做检测是可行且合理的。测试持续时间可以根据获得的结果而修正。

Jun　Bing

取样准备、处理、以及检查是相对耗时间的而且通常需要训练有素的试验分析者或专家通过精确的操作以使结果具有重现性（Reiber，Ryder and Wagner，1996；Ferguson，Reiber，and Benjamin，1988；Kuch et al.，1985）。一些研究认为，取样管检测过程中也可产生污染，这需要通过仔细的检查、清洁处理、数据赋值来克服上述问题。

17.6.1.3　回路系统失重法

输配水系统中决定水质对材料的影响的另外一种方法是使用管断面。管断面可以用来测量腐蚀的程度以及腐蚀控制方法的效果。管道回路部分也可以用来决定不同水质对一种特定管材的影响。优点是以实际的管道作为腐蚀试验物。环路既可以是由管道直接构成，也可以由或长或短的管道搭建而成。像余氯损耗与 pH 值这些背景水参数的变化以及水中溶解成分的直接监测，则要求更长的管道部分（AWWARF，1990；Reiber，Ferguson，and Benjamin，1988；AWWARF，1994）。

挖掘或者移动管道可以引起管中沉淀的扰动。因而，为了保证进行测试之前管中的沉淀平衡以及金属释放的连续性，保持管道长时间的稳定性（数月）是有必要的。对不同处理方法的比较研究中，需要对研究中将要使用的回路的稳定性和比较性进行判定。

在使用管道回路数据时，如何进行数学的统计比较是一个困难的问题。实际研究中已提出了各种不同的解决方法，合理的且具有建设性的方法已经在最近的刊物上给出。

17.6.1.4　电化学速度测量

这些方法是建立在水中金属腐蚀的电化学本质的基础上的，饮用水腐蚀文献中这些方法已经被广泛地讨论过。通过检测样品的电阻、线性极化、腐蚀电流以及原电池电流这些主要的技术手段来确定腐蚀速度。尽管这些技术已被广泛且成功地应用，但是也有它们固有的局限性。使用者必须注意使分析的基本数学或化学假设与数据分析过程不相违背，否则结果会有偏移。除了能测定腐蚀速率，一些技术还能获得腐蚀机理方面的有用信息，如一个给定的变量是否能充当阳极或阴极抑制剂，以及什么样的浓度能引起保护或有害的功效。仅仅是有些时候电化学速度与金属在溶液中的释放和金属溶解度是相关的，认识到这点也是重要的。

17.6.2　实验室的浸没试验

浸没试验有时候对于抑制剂作用的初始评价是有用的（Reiber，Ryder，and Wagner，1996；Kuch.，1985）。浸没试验中使用一系列装满水的广口瓶并放入样管，以估算出 pH 值，抑制剂及其剂量所产生的影响效果。ASTM 标准 631－72 程序对于浸没测试是有用的。

在浸没试验中，为了操作的简便有效，忽略了现场的水流速度和一些水化学条件，从而使得该方法不具有精确的代表性，导致所有的浸没试验都有一定的局限性。一些重要的参数像 pH 值、DIC 浓度、溶解氧、以及余氯经常很难或不可控制，从而导致错误的结果。因此，当应用到处理厂以及整个输配水系统中，浸没试验的结果不一定是正确的。该试验一般仅仅作为一种筛选工具，如果在相似的管材及水质条件下，试验的结果与化学理论及水厂经验的预计相矛盾的话，则应该对可能存在的试验问题或错误进行严格检查。

17.6.3　化学分析

关于腐蚀的可能起因或抑制作用的有用信息能通过管道上腐蚀副产物材料的化学分析而找到。刮下部分腐蚀副产物，将其溶解于酸中，定性地分析溶液中存在的可疑金属或复合物可以表明腐蚀起因的类型。这种分析相对迅速和实惠。如果水厂没有自己的实验室，管段样本可以送到外面的实验室去分析。这些分析的数字结果在数量上并不能说明腐蚀的性质，因为仅仅只分析了一部分管段。然而，像这样的分析给出了水厂所发生的腐蚀类型的一个较好的总览。该项分析技术可以确定阴离子的组成（碳酸盐，硫酸盐，磷酸盐，氯化物，硅酸盐）及主要的金属和其他成分（像氧，硅以及其他物质）。建立在物理

Jun　Bing

现象及仅仅是金属组成上的假设通常容易引起误解。对于复杂的沉淀物，尤其是当硅酸盐及有机材料为沉淀的一个重要组成时，应该通过试验来寻求沉淀成分的最好的分析技术以及分析方法。

被分析的样本中的复合物取决于系统中管材的类型和腐蚀产物。例如，棕色或红棕色沉淀应该分析为含有少量的铁或铜。如果出现在铅管中，铅也应该包括在里面。绿色的矿物沉淀应该分析为铜。黑色的沉淀应该分析为铁或铜。根据腐蚀材料的类型，浅色沉淀应该分析为钙、碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐。ASTM 程序给出了一些比较有用的信息。

输配水系统中，不同位置沉淀取样数据的比较可以分离出可能发生腐蚀的管段。金属浓度的增加，像铁或锌，表明铁管段和电镀铁管中分别发生潜在的腐蚀。钙作为锌合金电镀管中的微量污染物，它的存在也表明镀锌铁管中可能有腐蚀。水泥管或 AC 管的腐蚀通常伴随有 pH 值的增加和钙的增加，有时候伴随有石棉纤维量的增加。铝的增加通常可能是水泥退化的特征，其他痕量金属也一样。

17.6.4　微观技术

对管道水垢和抑制膜的分析可使用各种不同的复杂仪器分析技术，以及传统的“湿化学法”，像 ASTM（1996a）。通常，没有一种单一的技术能对水垢进行鉴定，以及对腐蚀和腐蚀控制参数做出完全的解释。然而，明智地联合使用多种方法，就能对许多问题及其解决措施有一个深刻的了解。

光学显微镜技术已经被广泛用来检测 AC 管道腐蚀，并且在很多著作中已经做了总结和描述（Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985；Schock，Burlow，and Clark，1981）。它们也被应用在饮用水中粒子的检测（Walker 1983）和铁管道上膜的检测（Singley et al.，1985；Bebjamin，Sontheimer，and Leroy，1996）；在检测镀锌管上合金和锌层结构中，显微照片也是特别有用的（Trussell and Wagner，1985，1996）。

扫描电子显微镜（SEM）已经广泛应用到 A-C 管退化的测定（Schock，1981；Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，Burlow，and Clark，1981）。一些研究也曾试图将碳酸铅，碱式碳酸铅或磷酸铅这些腐蚀产物的晶体形态学与抗蚀保护性直接联系起来（Breach，Crymble，andPorter，1991；Colling，Whincup，and Hayes，1987；Colling et al.，1992）.

扫描电子显微镜方法显示的是高度放大的金属表面。图 17.23、17.24 和 17.25 示范了测定 AC 管腐蚀中这种技术的使用。图 17.23 和 17.24 显示了 AC 管在暴露于具有侵害性的水之后其表面的变化（Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985）。图 17.24 为暴露的温石棉纤维。图 17.25 是 USEPA 的实验室试验结果，由于形成含锌的固体，管子表面得到保护（Schock，1981）。

17.6.5　X 射线元素分析

对于表面沉积物，X 射线荧光分光法（XRF）对于元素分析是有帮助的（Schock and Smothers，1989；Rose，1983；ASTM，1996b）。将样本或其熔块产物较好地碾成粉末压成平的圆盘状的小片。用一束高能量的 X－射线来照射此标本。

由于样本准备以及整个过程都相对简单，与湿化学分析方法（包括有火焰或无火焰的原子吸收分光光度法）相比 X－射线荧光可以较快完成；若有合适的样本准备预防措施以及合适的原始强度数值的数学分析过程就可以进行定量分析。对于大多数主要组分以及大多数金属，其重量精度在 1% 的级别上，与溶解和分析技术具有可比性。

微观上，对于元素的确认以及定性分析，能量散射 x 射线法是有用的。在此，一个扫描电子显微镜用来激发样品中特定的 X 射线。波长—分散 X 射线分析（EDXA）技术在电子显微镜下也是可以使用的，通常它对于定量分析以及水垢中较轻的元素分析是一种较好的方法。由于可能产生 X 射线衍射，X 射线分析法以及波长—分散 X 射线分析（EDXA）不能确定复合物的存在．对于所有的电子显微镜分析方法，对管道的代表性部分进行观察是很重要的，因为同一管道颜色以及质地是不同的。通常，必须对同一管道多个部分进行分析。

Jun　Bing

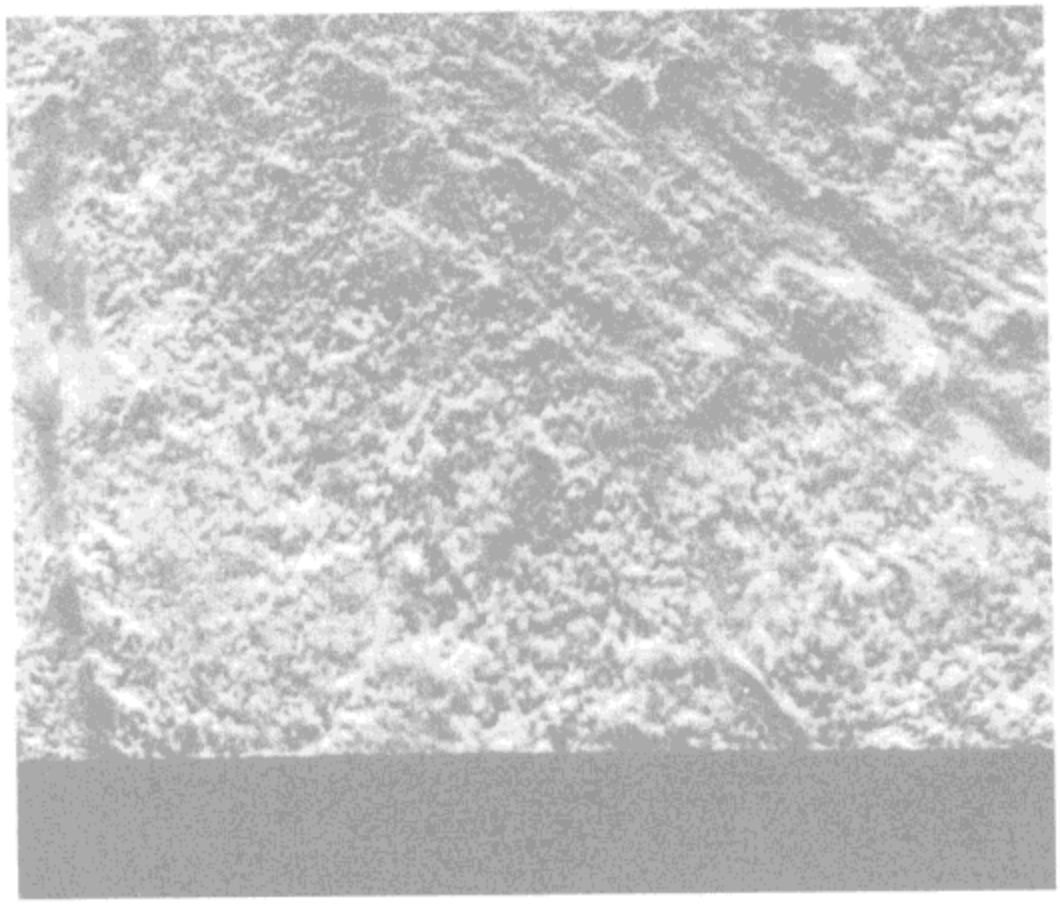


图 17.23　来自于 Seattl（西雅图）未使用的 A-C 管的扫描电子显微照片（放大 100 倍）。可以观察到极少有纤维暴露于表面
（来源：输配水系统内部腐蚀，美国水厂联合研究基金会。Denver，CO. 1985）

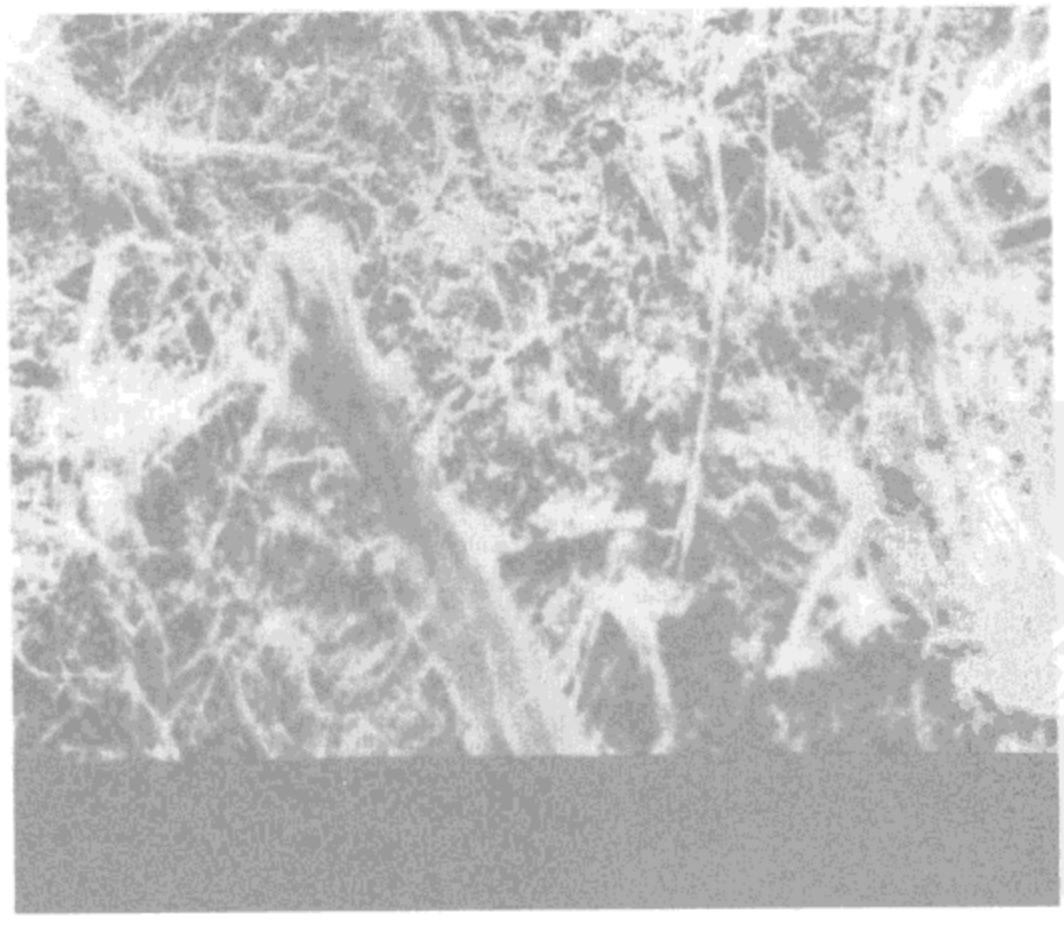


图 17.24　来自于 Seattl（西雅图）经过使用若干年的 A-C 管的扫描电子显微照片（放大 100 倍）。可以观察到有成堆纤维暴露于表面易于受损释放
（来源：输配水系统内部腐蚀，美国水厂联合研究基金会。Denver，CO. 1985）

Jun　Bing

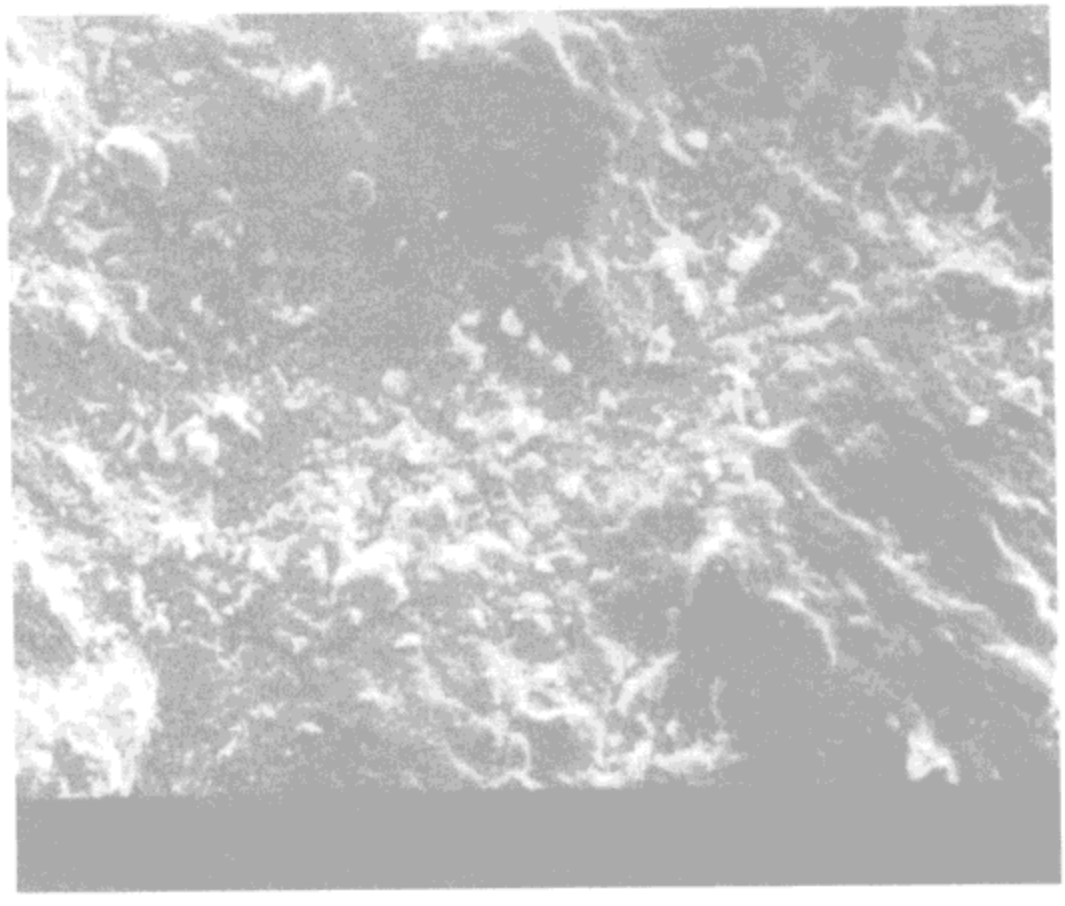


图 17.25　来自于 USEPA 实验室研究的 A-C 管样本的扫描电子显微照片（放大 300 倍）。可以观察到表面被一层含锌固体物质覆盖（放大 300 倍）
（来源：输配水系统内部腐蚀，美国水厂联合研究基金会 . Denver，CO. 1985）

17.6.6　X 射线衍射

X 射线衍射（XRD）可以用来确定水垢或颗粒聚集物中实际的晶体复合物。此方法基本的原理是当一束特定波长的平行 X 光照射到一种碾磨好的，随意放置的样本材料上时，X－射线将发生衍射，其模式具有化合物晶体结构的特性征（Schock and Smothers，1989；ASTM，1996c；Gould，1980）。化合物的混合物给出的模式是那些现有化合物的总和。所分析的模式将与参考文献中各种不同固体（矿物，金属以及合金）的已知模式进行比较。特别是当与其他的分析技术联用时，可以减少所要寻找的样本的数量。（通过确定所存在元素的化合物或化合物的种类——碳酸盐，硅酸盐，氧化物等等），XRD 对于管道腐蚀以及腐蚀抑制剂的影响提供了极好的分析方法。

由 XRD 分析的一些具体例子不能用其他方法来判定。图 17.26 给出了镀锌管腐蚀产物的两种 XRD 模式（Singley et al.；1985）。有趣的是，当沉淀与镀锌材料结合，发现的是霰石形式的碳酸钙而不是方解石。这可能是由于锌离子对形成的碳酸钙晶体产生一些影响而引起的，类似于铁离子的影响。霰石比方解石易溶，因此这点在沉淀建模以及腐蚀反应中是很重要的。原始的湿化学方法，以及 EDXA，XRF 或 WDXA，都不能区分霰石与方解石，甚至存在固体混合物时也不能区分碱式碳酸锌化合物与碳酸锌。Campbell 曾指出一些较硬的地下水中形成的相对不具保护性质的菱铁矿，与软水或 pH 值较高的水中形成的碱式碳酸锌相比（Cambal，1971），这种区别只能用 XRD 分析。

图 12.27 表明，在对芝加哥供水系统铅管线样本中存在一种沉淀物，这种沉淀物主要以碱式碳酸铅（$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$，Hydrocerussite）和少量的碳酸铅（$PbCO_3$，Cerussite）组成。铅金属峰值得自于去除沉淀时从管道上冲刷出的碎片。值得注意的是，没有方解石和霰石的峰值，表明没有碳酸钙的沉积所起到的保护作用，这就是一个较好的使用基本分析方法或者只用 SEM 方法不能直接得到信息的例子。

Jun　Bing

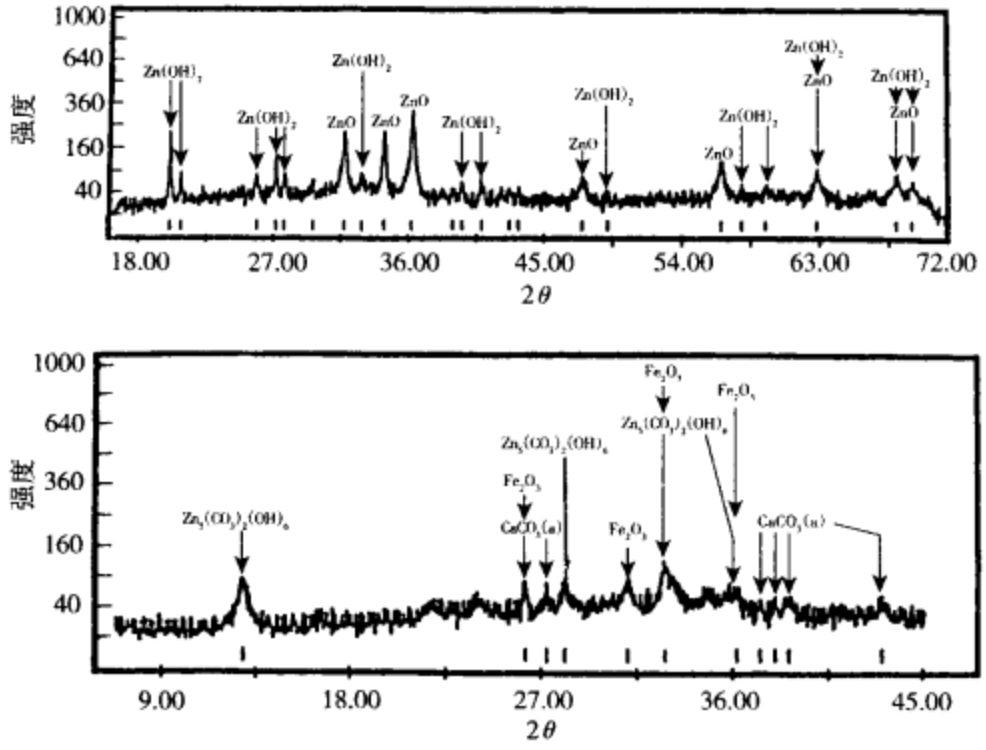


图 17.26　镀锌管腐蚀产物的 X－射线衍射模型。上面的图是管道在去离子水中的衍射图；下面的图是 pH 值 = 7.7，碱度为 150mg/L，碳酸钙硬度为 100mg$CaCO_3$/L 的水中的衍射图。在大多数情况下，方解石是碳酸钙最稳定的一种物质，但是在这个样本中却发现霰石是最稳定的

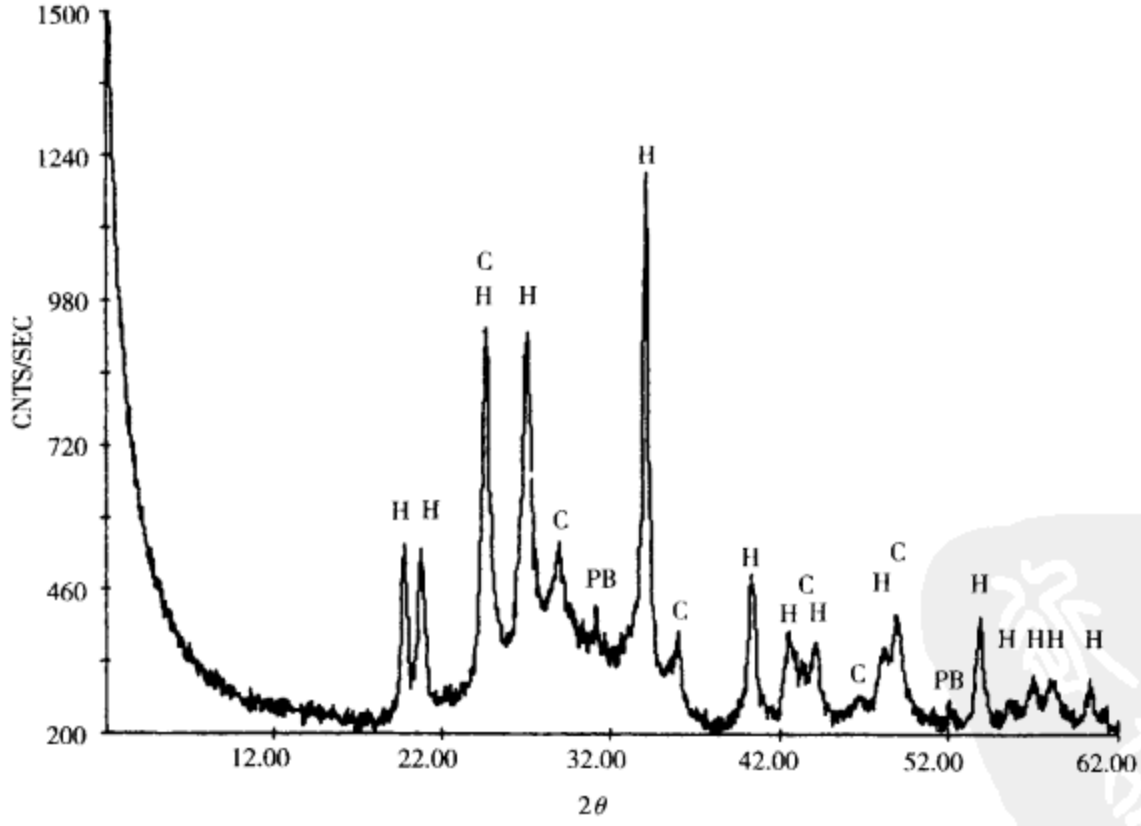


图 17.27　芝加哥 Illinois 系统供水铅管线中一块铅的 X－射线衍射模型。沉淀为碱式碳酸铅和碳酸铅的混合物。由于取样过程中管道中的铅遭受未留意的磨损而引起两个峰值的出现

图表 17.28 是普罗维登斯，美国罗得岛州铅管线样本的一个抽样分析（Schock，Wagner and Oliphant，1996；Schock，1989）。这是一种 pH 值大约为 10 的软水，并且历史上也没有过铅引发的问题。沉积在管道上的沉淀物由碱式碳酸铅（$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$）组成，还有另一种碱式碳酸铅

Jun　Bing

($Pb_{10}(CO_3)_6(OH)_6O$)也占了重要的部分。一些研究报道了通过 X 光的衍射对铅管进行的一些分析(Schock, Wagner and Oliphant, 1996; Schock and Smothers, 1989; Van der Hoven and Van Eekeren, 1990; Van der Hoven, 1987; Elzenge and Grareland, 1981)。通过使用 XRD 的数值范围分析，铜的溶解性模式得到证实，这同样已经得到报道（Schock, Lytle and Clement, 1995b)。

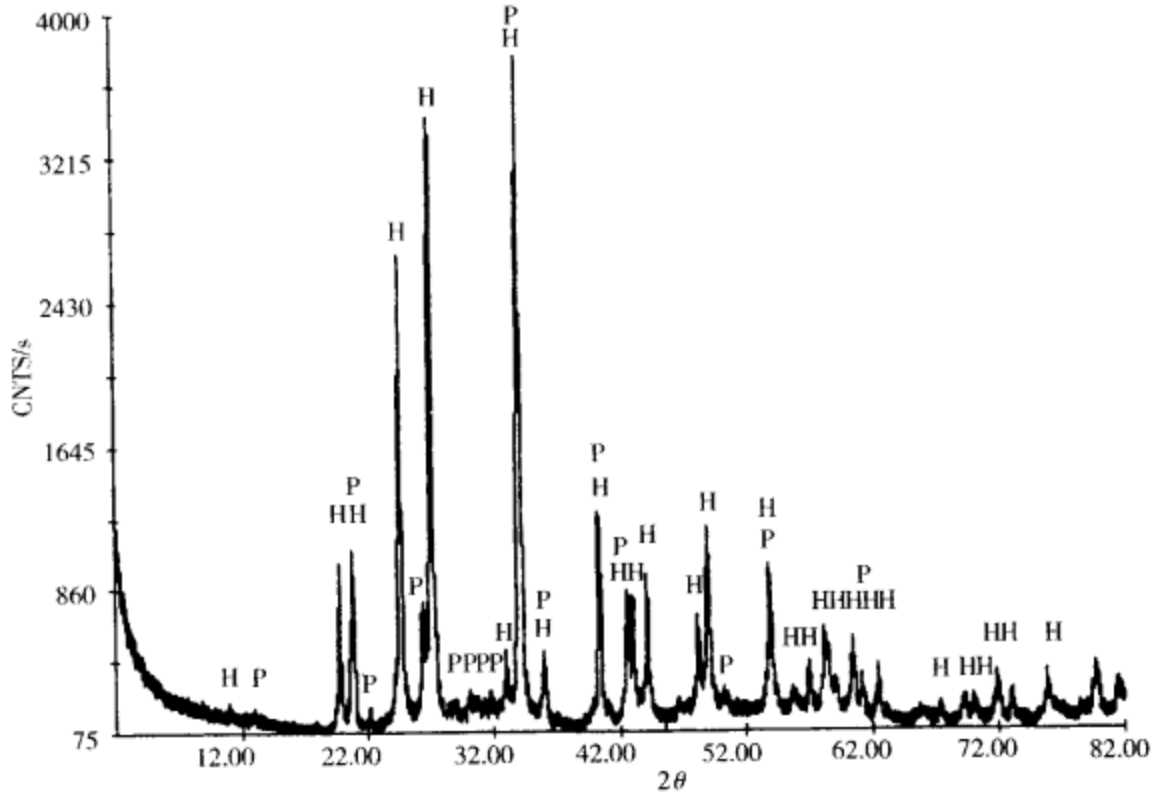


图 17.28　来自于普罗维登斯，美国罗得岛州铅管线样本的 X - 射线衍射模型，[H] 代表水白铅矿，[P] 代表重铬酸铅

17.6.7　红外线分光镜检查

这种方法在美国水研究中心得到广泛的使用，并且也被大量的研究者应用（Sheiham and Jackson, 1981; Boireau, Randon and Cavard, 1997; Kirmeger, Wangner and Leroy, 1996)。通常样本取自于所形成的垢层，与为 XRD 分析作准备时的方式相似，并且将样本磨成很细的粉末。通常，制备一张涂有胶粘剂的软布，胶粘剂一般为石蜡。软布被夹在两块板之间（通常是溴化钾）然后装在仪器中。样品也可以与溴化钾或者其他附加材料混合，并且在很大的压力下被压成小片。用红外线波长范围的光线穿过这些试样，并且记录其吸收光谱。典型的样品呈现出分子跃迁，比如旋转，颤动或两者兼具。这种现象在电磁光谱红外区间的某处产生。这种方法操作简易，并且需要的仪器也没有 XRD 的昂贵。碳酸盐矿石用这种技术很容易区分。

17.7　检测腐蚀的间接方法

17.7.1　客户投诉日记与报告

通常在供水系统中客户抱怨往往是出现腐蚀的第一证据，表 17.5 列出了客户投诉的问题以及可能引起的原因，客户投诉的问题不是都归咎于腐蚀问题。例如，水变成红色可能是因为水处理时铁含量不满足要求所致。因此，在某种情况下，在断定问题出在腐蚀之前作进一步的调查是有必要的。

如果投诉记录能有效地组织，它将是检测腐蚀有效的途径。投诉记录必须包含顾客的姓名和地址、

Jun　Bing

投诉日期以及投诉内容，以下4点同样也是必不可少的

1. 客户管道系统的材质（铜、电镀铁、塑料等）。
2. 客户使用前是否自己进行过处理。如软化、碳过滤等。
3. 客户的投诉是否与热水系统有关。如果是，那么热水容器和它的相关附件是由何种材料制成。
4. 客户或市政随后采取的任何行动。

这些记录能用于检测由于系统或处理过程的改变而引起水质的变化。

为了查明问题出现的区域，投诉地图的形成是有用的。当投诉地图与标明了地点、类型、年龄和特殊类型建筑材料用途的材料图结合起来，就显得更加适用了。如果客户投诉记录在同一张图上，市政部门就可以考虑投诉与现在使用的材料是否存在关系。为了丰富客户投诉记录，必要时还可以以问卷的形式随机抽取一些客户进行调查。

由腐蚀所导致的典型情况（客户投诉内容）　　表17.5

客户投诉	可能原因
1. 红水、红或黑色颗粒、器具或所洗衣服出现红褐色的污点	铁管腐蚀、老的镀锌管或原水中所含铁
2. 洗涤槽、浴盆有蓝色污点	铜管线的腐蚀
3. 黑色水线	铜或铁的硫化物腐蚀
4. 臭味或带气味，细小悬浮的蓝色颗粒橙色、浅绿或黑色凝胶沉淀物	微生物活动产生的副产物
5. 水压不足	过度结垢、瘤状物、系统内各种类型的腐蚀、裂痕泄露
6. 水温不足	热水管或加热系统有矿物质沉淀（设定温度调节器低于140华氏或软化可以减少此沉淀物）
7. 室内管道系统的使用寿命减少	由于裂痕或其他类型腐蚀引起的快速老化
8. 在通风装置上和过滤器上的白色或绿色的细小颗粒	热水器浸水管道的老化
9. 冰块状的白色颗粒	硬水

来源：AWWA. 腐蚀控制，美国水厂联合会. Denver，CO. 1986.

对管道和设备存在的问题进行长期的报告程序是检测腐蚀的一个重要途径（Schock and Neff，1982；Kirmeyer，Wagner，and l. eRoy. 1996）。这样的项目能提供腐蚀问题的历史状况，特别是如果有某些评估故障的手段的话。然而，关于管道问题的信息却很难通过家庭住户或居民楼了解到。居民楼内的管道腐蚀很难立即引起市政部门的注意，除非出现大范围的裂痕和针孔泄露。几乎没有管材样本可用于检测。水管工人可能认为问题原因不在于腐蚀而是由于管道质量差引起的。水厂部门应该积累这方面的信息、在它们的服务范围内至少与一个管道工程公司寻求合作。

还有一些信息可以搜集起来，记录在案。如管线运输能力的减少、水源的变化、水处理工艺的改变等等。有时候这些信息比那些利用重力损失检测或供水的化学分析来检测腐蚀更加重要。

居民投诉记录、材料服务信息和问卷调查是检测和控制腐蚀的有效途径。将居民的投诉做一个很好的记录，花费低，是很值得用户花时间去做的。所得到的信息会表明客户水龙头处水质的真实情况并显示腐蚀控制计划中任何工艺改变的效果。最近Kirmeyer讨论了设计监控系统的各方面问题。

17.7.2　腐蚀指标

由于水化学变化和暴露于水中的材料之间复杂的相互作用，因此一直在探索一种可以预测材料行为

的一种简单且有目标性的数值分析方法。腐蚀指标可以达到这个目标。溶解氧，pH 值，碱度，钙，悬浮固体，有机物质，缓冲强度，阴极反应中可减少的金属离子，总盐浓度，特定的阴离子（像氯化物，碳酸氢盐，硫化物，磷酸盐，硝酸盐），硅酸盐，生物因素以及温度，它们都有一定的影响。这些指标对于不同金属的腐蚀有不同的影响，或甚至对于不同金属在同一 pH 值下有不同的影响。因此，所提出的并且得到广泛应用的这些指标应用于各自的目的。然而，很多指标被误用，特别是在没有认清它们使用条件的情况下使用。

许多指标都是用来解释引起问题的原因而不带预测性的。通常建立在碳酸钙饱和基础上的指标对腐蚀和从黄铜、青铜焊接口以及它们各自的管道材料中滤出的铝、锌以及铜没有显示出任何有预报性的价值。而它们对无衬里管及水泥材料的腐蚀显示出重要的价值（Leroy et al.，1996；Leroy. 1996）。

在此，将指标分为两大类：一部分建立在 $CaCO_3$ 沉淀准则上的指标可作为腐蚀控制的手段；另一部分则以腐蚀与很多其他水化学参数的关系为基础。由于许多指标本质上是一样的，只是表达的方式不同而已，因此，仅考虑文献中出现的一小部分指标。

17.7.3　建立在碳酸盐饱和状态上的指标

17.7.3.1　Langelier Saturation Index（LSI），or Langelier Index（LI）

在水处理及配水领域中 LSI 是最广泛使用的并且很容易错用的一个指标。该指标是以 pH 值对 $CaCO_3$ 的平衡溶解度的影响为基础的。水中 $CaCO_3$ 达饱和状态时的 pH 值被称为饱和 pH，即 pHs. 在 pHs 处，保护性的 $CaCO_3$ 沉淀既不沉淀也不会溶解。LSI 由下面的公式来定义

$$LSI = pH - pH_s \tag{17.43}$$

方程式的值可有下面 3 种：

LSI > 0　水过饱和并且易于形成一层 $CaCO_3$ 沉淀层；

LSI = 0　水与 $CaCO_3$ 平衡；$CaCO_3$ 沉淀层既不沉淀也不溶解；

LSI < 0　水未饱和，易于溶解 $CaCO_3$。

为计算 LSI 至少需要知道下面一些信息：

1. 总碱度浓度；

2. 钙浓度；

3. 离子浓度，可以通过全面的水分析计算或总溶解固体或单位电导测量以及转化因素（很多表格中用到）来估测；

4. pH 值；

5. 温度；

6. pH_s 值（由上面的信息计算得出的）。

认识到 LSI 通常被误用并且不恰当的处理方法曾被采用过，美国环保局于 1994 年撤消了 1980 年国家过渡基本饮用水规则修正案的一部分，要求所有供水系统团体来确定 LSI 或者一种更为详尽的指标 AI（Aggressiveness Index 侵蚀性指标），并将这些值上报到州法制机构（Federal Register，1980，1994a）。一些研究者曾对 AI 进行过认真的评估（Schock，1981，1990b；Leroyetal，1996；Holtschulteandschock，1985；Rossum and Merill，1983），作为有沉淀趋势的指标以及 A-C 管保护性的指标，它存在一些严重的漏洞。因此，由于 AI 仅是 LSI 的一个不很精确的近似值。因此这里仅讨论 LSI。

LSI 的最初来源是通过分析水的总碱度计算 pHs 值（Rossum and Merrill，1983；Langelier，1936），很容易如下推得出来。早期方法未包括离子对（如 $CaHCO_3^+$，$CaCO_3$），有时候使用与这些假定条件一致的平衡常量。纯系统中碱度的基本的定义如式（17.44）：

$$TALK = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [H^+] \tag{17.44}$$

从方程式（17.26），上述关系可推导出：

Jun　Bing

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K'_s}{[Ca^{2+}]} \tag{17.45}$$

式中 K'_s 是对温度和离子强度校正后的碳酸钙溶解度常数

结合碳酸的二次离解常量和方程式（17.45）：

$$[HCO_3^-] = \frac{[H^+]K'_s}{[Ca^{2+}]K'_2} \tag{17.46}$$

其中 K'_2 代表对温度和离子强度校正后的碳酸的二次电离常数。将公式（17.45）和式（17.46）代入公式（17.36），再加上简单关系 $[OH^-] = K_w/[H^+]$，整理后可推出下面的二次方程式：

$$0 = [H^+]^2\left[1 - \frac{[Ca^{2+}]K'_2}{K'_s}\right] + [H^+]K'_2\left[2 - \frac{TALK[Ca^{2+}]}{K'_s}\right] + \frac{[Ca^{2+}]K'_wK'_2}{K'_s} \tag{17.47}$$

在饱和平衡时 H^+ 浓度 $[H^+]$ 可用二次方程式计算（Rossum and Merrill，1983）。

计算平衡常量以及活性系数的方程式在许多资料中是可以利用的（Snoeyink and Jenkins，1980；Stumm and Morgan，1981，1996；AWWARF，1990；Rossum and Merrill，1983；Pankow，1991；Morel，1983；APHA-AWWA-WEF，1992，1995；Schock，1984；Langmuir，1984）。使用最新测定的常量是很重要的，并且这些常量应该与开始的假设相一致，比如说常量是否假定了次要物种如 $CaCO_3^0$ 的重要性而计算出的。在预想的溶解度和不同离子强度的影响方面存在很大的区别（Trussell，1985；Schock，1984）。

由于计算式是由它的原始形式推出来的，而该形式限制了它的使用，因此 Rossum 和 Merriu（1983）指出计算 LSI 的一些重要的数学特性。因为它是由二次方程式导出，因而可以求出 2 个 $[H^+]$ 浓度，存在两个 pH_s 值，两个 pH_s 值通常是不希望出现的。在遵循所确定的一些规则条件下（比如 LSI 正值代表过饱和水），为了在整个 pH 值范围中得到 LSI 常量及其连续值，必须总是使用较低的 pH_s 值。也曾经指出在碳酸氢盐—碳酸盐平衡点以上的 pH 值（pH 值 10.3～10.5），会出现二次方程的负根（Miyamoto and Silbert，1986），LSI 也应该重新定义成 $LSI = pH_s - pH$（Loewenthal and Marais，1976；Miyamoto and Silbert，1986）。结果显示，在 pH 高的情况下，碱度来源于氢氧化物（见方程 17.33）。重要的一点是，仅仅当所使用的测量 pH 值是在使用温度补偿 pH 测量仪的情况下分析或利用化学方程式校正到该温度时，计算才是合理的。所引用的参考文献应该仔细参考以便更详细理解计算的约束条件。

如果系统中增加碱度的物质可以忽略而不仅仅是碳酸盐可以忽略，如果碳酸盐复合物可以忽略，并且如果 DIC 在稳定改变过程中可以保存（通常是管道系统中当碳酸钙未溶解或沉淀的情况），就可以计算随温度变化而变化的 pH 值（AWWARF，1990）。这样就可以计算热水或冷却水的 LSI 或其他饱和或沉淀指标，或者可以估算在实验室测量样本的 pH 值。有兴趣的读者可以找到有关的理论来源以及书籍《铅腐蚀策略》中给出的计算例子（AWWARF，1990）。

LSI 也可以根据一些稍微不同的方法而推出（Snoeyink and Jenkins，1980；Rossum and Merrill，1983；Schock，1984）。用这种方法，通过写出碳酸钙溶解方程式可以得出 $[H^+]_S$ 如下：

$$CaCO_s(s) + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^- \tag{17.48}$$

与公式（17.46）的平衡常量表达式相一致

解出 $[H^+]_S$

$$[H^+]_S = \frac{[HCO_3]\ [Ca^{2+}]\ K'_2}{K'_s} \tag{17.49}$$

或对数形式：

$$pH_s = -\lg\left[\frac{K'_2}{K'_s}\right] - \lg\ [Ca^{2+}] - \lg\ [HCO_3] \tag{17.50}$$

在此，钙离子和碳酸氢根离子的分析值以及一定离子浓度和温度下的平衡常量均可以带入方程中。

Jun　Bing

在这个方法中，可以假定 $[HCO_3^-]$ = TALK，这对于 pH 值范围约为 6 ~ 8.5 的大多数水来说都是合理的（Snoeyink and Jenkins，1980；Stumm and Morgan，1981，1996；Pankow 1991；Bulter，1982；Faust and Aly，1981；Loewenthal and Marais，1976；Deffeyes，1965；Morel，1983；Langmuir，1997），或者 $[HCO_3^-]$ 必须由合适的碱度或 DIC 表达式如方程 17.44 或 17.34 或有关化学参考书籍中使用的合适的浓度和常量的有关表达式进行计算（Snoeyink and Jenkins，1980；Stumm and Morgan，1981，1996；Pankow1991；Bulter，1982；Faust and Aly，1981；Morel，1983；Langmuir，1997）。

若增加了转化因素，并且方程 17.49 的温度和离子浓度进行了校正，则方程 17.51 可以写为：

$$pH_s = A + B - \lg [Ca^{2+}] - \lg [HCO_3^-] \tag{17.51}$$

Federal Register（1980；Schock，1984）也给出这个最常用的形式。方程 17.51 中校正了常量项，提出了平衡常量值（常量 A）以及活性系数的计算（常量 B）（Schock，1984）以取代以前的值（Singley，Beandet，and Markey，1984；AWWA，1986；Stumm and Morgan，1981，Loewenthal and Marais，1976；Langelier，1936）。在此方程中 $[Ca^{2+}]$ 和 $[HCO_3^-]$ 用 $mgCaCO_3/L$ 来表示。

LSI 作为一种腐蚀指标也存在一些问题（Snoeyink and Kuch，1985；Snoeyink and Wagner，1996；Schock，1984，1986）：

1. 尽管可以得到所需要分析数值，并且数学公式在计算图表中也建立起来了，但是，对于复合物以及钙离子和氢氧根离子并没有进行校正，这个问题在硬水以及含有高浓度硫及 DIC 浓度的水中尤其严重。

2. 若存在聚磷酸盐，定义 pH 值的基本方程是无效的，这里给出的 LSI 及其相关方程也将过量评估碳酸钙饱和，除非增加了校正因素来解释复合物以及晶体生长的毒性。几乎不存在像这种对于不同水化学效应的量化表示的有用信息。

3. 晶体生长毒性以及聚合碳酸钙和固体浓度（高浓度的含镁方解石）溶解度的增加通常由高浓度的硫，正磷酸盐，锰，天然有机物以及一些微量的金属（锌与这种现象结合最广泛）而引起。这种现象本质上使得 LSI 以及相关指标获得的数据无效。

4. 晶体形式的碳酸钙通常假定是方解石。然而在一些系统中观察到另一种形式碳酸钙的存在—霰石，它有较高的溶解度。其他形式碳酸钙的形成可能解释观察到的方解石过饱和问题。

5. 碳酸钙沉淀不一定有助于抑制保护膜不均匀的腐蚀以及作为氧化剂扩散的屏障功能。

6. 由于管壁上阴极反应而引起局部高的 pH 值，负值 LSI 情况下，碳酸钙也可以从水中沉淀。这点是弱缓冲，低 DIC 水类的一个特征。不连续的沉淀将导致表面的点蚀，加剧局部腐蚀侵蚀。

7. 许多水厂先入为主地维持正的 LSI 导致过量的碳酸钙沉淀，尤其是在化学校正点附近，并且对于输配水系统的输水能力有明显的降低。这个道理是合乎逻辑的，因为在化学品投加点必须维持高程度的过饱和来保证整个输配水系统直到用户水龙头的沉淀趋势。

许多保护性水垢的分析表明存在除碳酸钙外的许多其他类型的具有抗腐蚀性的沉淀。这些沉淀有铝的矿物质或混合铁/钙碳酸盐，或其他组成。若使用了磷酸根或硅酸根腐蚀抑制剂或考虑了铝和铜这些金属的溶解，则其他的水化学因素必须考虑进去。

虽然 LSI 可以推测碳酸钙是会沉淀还是会溶解，它并不能测出多少量的碳酸钙将沉淀或它的结构是否会提供抗腐蚀性。Larson（1975）指出如果碱度为 $50mgCaCO_3/L$ 时，$10mgCaCO_3/L$ 的沉淀需 0.9LSI，但若碱度为 $200mgCaCO_3/L$，对同样量的沉淀仅需 0.2LSI。

Stumm（1956，1960）和 Larson 及其他学者的早期研究表明含钙碳酸盐水垢的沉淀与光滑内壁的管道能很好地结合，（freedom from tuberculation in unlined iron pipe）并且在无内衬铁管上不会结核（Larson，1975；Larson and Skold，1957；AWWA，1971）。因此，LSI 应放在一个合适的条件下并且正确地使用。许多研究表明在保护水泥管及其内衬上有重要作用（Leroy et al.，1996；Legrand and LeRoy，1990；LeRoy，1996），因此水厂使用这些材料或修复技术应慎重考虑到 LSI 的计算以及如前所述的水中矿物量的平衡。

Jun　Bing

17.7.3.2　碳酸钙沉淀电位

尽管 LSI 与沉淀的热动力学驱动力以及在一定程度上与沉淀的速度有关（Trussell，Russell，and Thomas），有时候对管表面上沉淀的碳酸钙的理论近似值的估测也比较有用，这个值被称为碳酸钙沉淀电位或 CCPP。关于这些计算在一些资料中曾给出计算过程（Trussell，1985；Merrill，Sanks，andSpring，1978；Rossum and Merrill，1983；Loewenthal and Marais；1976），通过一系列计算程序可以方便地进行计算。CCPP 方程式如下（Rossum and Merrill，1983）：

$$CCPP = 50045\ [TALK_1 - TALK_{eq}] \tag{17.52}$$

单位为 $mgCaCO_3/L$。这是因为在碳酸钙沉淀中，沉淀的钙必须与沉淀的碱度相当（Loewenthal and Marais；1976）该系统的酸度为 $ACY_1 = ACY_{eq}$，因为酸度在过程中是守恒的（Trussell，1985；Snoeyink and Jenkins，1980；Merrill，Sank，and Spring Rossum and Merrill，1983；Loewenthal and Marais；1976）。Rossum（1983）系统地推出计算 CCPP 的一系列方程式，具体的推导应参考以前的文献。

$$ACY_i = \left(\frac{TALK_i + s_i}{t_i}\right)P_i + s_i \tag{17.53}$$

其中

$$p = \frac{2\ [H^+]_i + K_i'}{K_1'} \tag{17.54}$$

达到平衡时沉淀后的碱度可以与初始酸度相比

$$t = \frac{2K_2' + [H^+]_i}{[H^+]_i} \tag{17.55}$$

$$TALK_{eq} = \frac{t_{eq}}{P_{eq}}\ (ACY_i - s_{eq})\ - s_{eq} \tag{17.56}$$

其中 T_{eq}，P_{eq}以及 s_{eq}对应于方程 17.53，$[H^+]_i$ 由最终平衡时的氢离子浓度 $[H^+]_{eq}$代替。平衡中的碱度也可以与初始钙浓度以及碱度通过下面的方程来建立联系：

$$2\ [Ca^{2+}]_i - TALK_i = \frac{2K_s' r_{eq}}{TALK_{eq} + s_{eq}} - TALK_{eq} \tag{17.57}$$

其中

$$r_{eq} = \frac{[H^+]_{eq} + 2K_2'}{K_2'} \tag{17.58}$$

计算 CCPP 的最终关系式如下，其中下标“i”代表初始值，“eq”代表平衡时的值。

$$2\ [Ca^{2+}]_i - TALK_i = \frac{2K_s' r_{eq} P_{eq}}{t_{eq} ACY_i - s_{eq}} - \frac{t_{eq}\ (ACY_i - s_{eq})}{P_{eq}} + s_{eq} \tag{17.59}$$

$[Ca^{2+}]_i$ 以及 $TALK_i$ 值可以通过化学分析得出。ACY_i 由 17.53 计算得出。P_{eq}，R_{eq}，s_{eq}，以及 T_{eq}均为 $[H^+]_{eq}$的函数，必须通过 17.59 方程反复试凑法才能得出（Rossum and Merrill，1983）。接下来的 $[H^+]_{eq}$以及 $TALK_{eq}$可以通过方程 17.56 推出，并与 $TALK_i$ 一起带入方程 17.52。

正值 CCPP 代表过饱和，碳酸钙（$mgCaCO_3/L$）将沉淀，负值 CCPP 代表未饱和以及应溶解的碳酸钙量。与 LSI 一样的限制条件也可应用于 CCPP 中，即是否有晶体生长物及复合物，它们将阻碍沉淀以及固体的形成。

存在求解方程 17.59 中 $[H^+]_{eq}$的一些计算方法，可以利用可编程序计算器或计算机（Bard，1966；Rossum and Merrill，1983）。方程也可以通过使用简单的人工试凑法或用 PC 电子表格软件而进行相对快的求解，也有一些其他的复杂方法（Holm and Schock，1998；Schott，1998；Trussell，1998）。解该方程时应注意的一点：为了得到完全合理的解，方程 17.56 中（ACY_i-S_{eq}）必须始终大于零，并且在求解 $[H^+]_{eq}$时要不断验证。

使用 LSI 的氢离子与使用 CCPP 的 $[H^+]_{eq}$之间存在很大的区别。如果具有特定组分的水与碳酸钙

平衡，则 $[H^+]_s$ 值代表氢离子浓度。这个与 $[H^+]_{eq}$ 是不同的，$[H^+]_{eq}$ 代表的是最终平衡的氢离子浓度，产生于已经沉淀或溶解碳酸钙即将达到饱和的初始水。

对某一给定水，即将溶解或沉淀的碳酸钙（或具有其他固相）的数量也可以通过地理化学领域中的复杂 PC 程序而计算，如 pHREEQE（Parkhurst，Thorstenson，andPlummer，1980），MINTEQ（Allison，Brown，andNovo-Gradac，1991），MINEQL +（SchecherandMcAvoy，1994a，b，1998）或其他方法（APHA-AWWA-WEF）。这些计算机模式可以有效地考虑水合离子的配对以及复合物的反应，以及敞开或封闭系统（相对大气）中离子浓度的改变。

Rossum（1987）曾讨论过 CCPP 的可利用性以及它在一些比较难以解决的“红水”问题中的应用。他发现阴极反应中由氢氧化物增量而增加的碳酸钙量可能是阻止红水的一个重要因素。CCPP 实际就是碳酸钙过饱和程度（正值）或未饱和程度（负值），用 mg/L 来表示。如果氢氧化物也和碳酸钙一样用 mg/L 来表示，则 CCPP-OH 值大于 1 表明对于产生 1 分子的氢氧化物就有 1 分子碳酸钙形成。Rossum（1987）利用图 17.29 列举了不同的碱度和 pH 值时 CCPP-OH 的关系，假定了钙浓度来代表方解石的平衡。在高的 pH 值时存在很多的氢氧根，氢氧化物增量的影响会很小，在低的 pH 值时，存在许多碳酸，则氢氧化物增量会形成碳酸氢盐而不是碳酸盐。在给定的 pH 值下，碳酸的浓度随碱度增加而增加。

Rossum 和 Merrill's（1983）用试验验证对红水的敏感性。增加 1mg/LOH^-，就会使水的碱度增加 1，酸度减少 1。通过这些校正值，可以计算新的 pH 值以及 CCPP。若结果小于 1，红水问题就可能发生。对于许多 LSI 接近于 0 的水，CCPP-OH 值可以从图 17.29 中足以精确的估测。

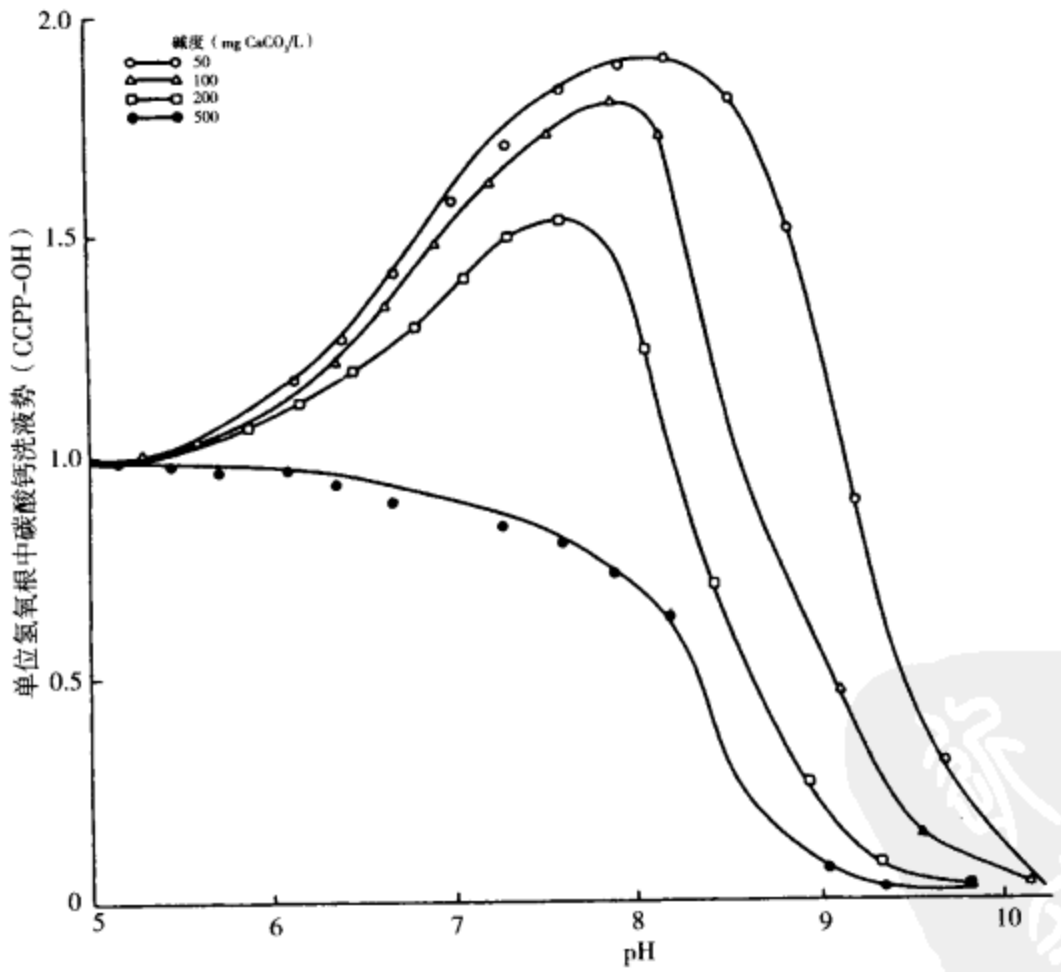


图 17.29　单位氢氧化物的 CCPP 随 pH 的变化（温度 25℃；离子浓度 =0.01；Langelier 指标 =0）

（来源：Rossum，1987）

图 17.29 表明了碳酸盐系统中与最小的缓冲强度区域相符合的是最不利的 CCPP-OH。通常，几乎不存在一种薄的、连续的碳酸钙保护性水垢—甚至是对那些 LSI 维持为正值的系统。CCPP-OH 大于 1 的好处在于碳酸钙可以使铁腐蚀产物强化和硬化。这样它们就停留在管壁上而不会引起“红水”。由于菱铁

Jun　Bing

矿的保护效应以及较小程度上的方解石的保护效应取决于已经发生的一些腐蚀，基于管道试样重量的减少和基于红水所确定的腐蚀速度之间没有确定的关联。

因为在铁和钢保护性水垢中经常会发现 $CaCO_{3(S)}$，利用 LSI 控制水化学通常是一种合理的并且经济的腐蚀控制方法。尽管此膜不是碳酸钙，这些条件也可以帮助保护性水垢的形成，如 $CaCO_3$，$FeCO_3$，$Fe(OH)CO_3$ 的混合物以及氢氧化铁及其氧化物。

17.7.3.3　Ryznar 指标

Ryznar 指标（RSI），可定义为（AWWA，1986；Merrill，Sanks，andSpring，1987；AWWARF，1990；Loewenthal and Marais，1976；Ryznar，1944）：

$$RSI = 2pH_s - pH \tag{17.60}$$

是通过对钢制干管中以及通热水的玻璃线圈中的腐蚀速度及膜的形成的经验观察而得出的。当 RSI 在 6.5 到 7.0 之间时认为碳酸钙达到饱和平衡状态，当 RSI > 7.0 时说明没有达到饱和状态，因此，所有碳酸钙固体有溶解的趋势，RSI < 6.5 的水，有形成水垢的趋势。

不像 LSI 和许多其他指标一样，这个指标没有任何基本推断原理。通过将 pH 值增加 2，这个指标有使水具有更高的硬度和碱度的趋势，如果它们的 pH 值超过 pHs，则碳酸钙更有可能沉淀。因此，这个与 Stumm（1956，1960），Merrill，Sanks，Spring（1978），Loewenthal 和 Marais（1976）所描述的碳酸钙沉积物电势相一致。RSI 的一个明显的内部矛盾是饱和平衡状态的 RSI 随着水的 pH_s 值的变化而变化，（例如：如果 $pH_s = 7.0$ 饱和平衡状态的 RSI 是 7，但是如果 $pH_s = 9$，饱和平衡状态的 RSI 就是 9）。因此关于指标的解释应与 pH_s 值相适应，但是，几乎没有一个人曾经这样做过。尽管 RSI 经常被使用，但是 RSI 在计算碳酸钙饱和平衡状态和沉积物电势的多种计算方式上并没有提供任何实质性的使用优势。

17.7.4　缓冲强度（β），缓冲能力，缓冲指标

这个参数（Trussell，1985；Weber and Stumm，1963；Stumm，1960；Pankow，1991；Bulter，1982；Loewenthal and Marais 1976；Pisigan and singley，1987）像前面所描述的，是腐蚀控制程序设计中应包括的一项重要的水质参数。缓冲强度的影响也与 $CaCO_3$ 沉淀紧密联系。因此，pH 值的作用及 HCO_3^- 离子浓度决定水的缓冲。倘若各种不同的指标与这个参数有关联的话，较高的钙浓度通常与具有高的碳酸氢盐浓度的水质是有关联的。

对于一种特定供水系统，缓冲强度没有一个较好的具体的目标值。所必需的最小量是所给出的 pH 应足以使得整个输配水系统中由于水中的化学反应，水与管材之间的反应以及贮水系统内反应而引起的变化趋于稳定。图 17.18 ~ 图 17.20 表明缓冲强度有时随着 pH 值的改变或 DIC 的补充而改变，甚至剧烈变化。在一些 pH 值范围内，尤其是在 $pH = 1/2\ (-\lg k_1' + -\lg k_2')$ 处，缓冲强度可能通过调整零点几个单位的 pH 值而增加，比试图将碳酸盐加入水中来改变 pH 值要经济得多。这一点对于 pH 值在 8 以上时铜的溶解或铅的溶解度的最小化非常重要。汉普郡·康珂的一项综合性研究，证明了缓冲强度可以大致在多大程度上改进腐蚀控制过程以及具有适度碱度的水厂的水质（Clement and Schock，1998；Clement et al.，1998）。图 17.30 表明输配水系统中缓冲强度的增加带来 pH 值稳定性的增加。

17.7.4.1　饱和指标

一般的饱和指标（有时称作不平衡指标），SI，可以用来定义任何固体溶解度的反应。如：

$$SI_X = \log_{10}\left(\frac{LAR_X}{K_X}\right) \tag{17.61}$$

对于金属 X，其中 IAP_x 和 K_x 分别代表离子活性产物和溶解度生成物常量（Stummand Morgan，1981，1996；Schock，Lytle，and Clement，1995b；Schock，1981；FaustandAly，1981；Langmuir，1997；Parkhurst，Thorstenson，and Plummer，1980；van Gaans，1989）。

Jun　Bing

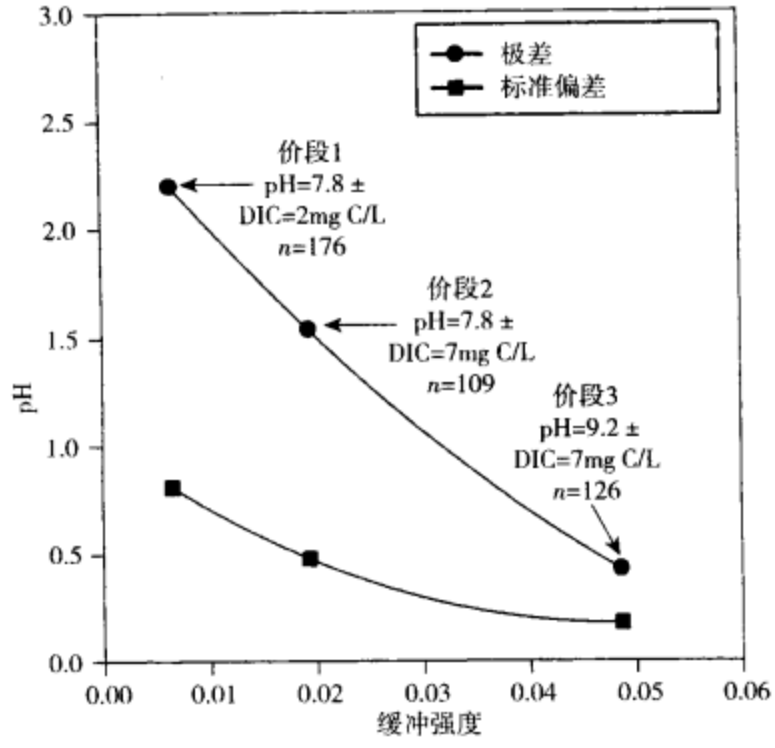


图 17.30　Concord，Hampshier 配水系统 pH 稳定性的研究进展

例如，对于 $CaCO_3$ 的溶解：

$$CaCO_3\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \tag{17.62}$$

SI_{CaCO_3} 可以表述为：

$$SI_{calcite} = \log_{10}\left[\frac{\{Ca^{2+}\}\ \{CO_3^{2-}\}}{K_s}\right] \tag{17.63}$$

其中中括号代表活度而不是浓度。对于像镀锌管腐蚀产物，红锌矿这样的固体以下面的方式溶解：

$$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6(s) \rightleftharpoons 5Zn^{2+} + 2CO_3^{2-} + 6OH^- \tag{17.64}$$

然后 SI 可以写成：

$$SI_{HZ} = \log_{10}\left[\frac{\{Zn^{2+}\}^5\ \{CO_3^{2-}\}^2\ \{OH^-\}^6}{K_s}\right] \tag{17.65}$$

如同 LSI 一样，SI = 0 为平衡饱和状态。正值是代表过饱和，负值代表不饱和。反应可以写成另一种形式，因为 K_s 改变将取决于溶解反应是如何定义的。它们直接与反应的自由能推动力有关。这种类型的指标在判定钝化膜是否在管上形成还是在管内形成（Schock，Lytle and Clement，1995a，b；Schock and Gardels，1983；Schock，1981），或者判定一种添加组分的假定最终浓度是否将导致膜形成是有用的。对于碳酸盐离子对，硫酸盐，离子浓度以及温度的影响应通过使用计算机操作的平衡模型来对它们作出较好的校正（APHA-AWWA-WEF，1992，1995；Parkhurst，Thorstenson，andPlummer，1980；Allison，Brown，and Novo-Gradac，1991；Van Gaans，1989）。

17.7.4.2　Larson 比率

根据大多数的美国中西部的水厂的铁腐蚀速度测量，Larson 和 Skold 提出下面的比率有时叫做Larson 比率（*LR*）（Larson，1975；（Larson and Skold，1957）：

$$LR = \frac{[Cl^- + 2\ [SO_4^{2-}]]}{[HCO_3^-]} \tag{17.66}$$

若浓度用 mol/L 来表示，该值应少于 0.2 ~ 0.3。最初，该比率为简单的氯化物与碳酸氢盐之比，但公式创始者认为硫酸根离子同样有影响。其他的研究者提出该比率的较高目标值，达到一个作为推荐的

Jun　Bing

最大值（van den Hoven and van Eekern，1988）。一些工程师和研究者表明该值应该为碳酸氢根离子与氯离子加硫酸根离子之比的倒数。在那种情况下，比值应大于 3～5。该比值也可以用 $CaCO_3$/L 当量表示的碳酸氢根，氯离子和硫酸根离子浓度的倒数形式来描述（Merrill，Sanks，and Spring，1978）。

就其他研究的结论而言，Larson 比率也是合逻辑的，这些研究中氯离子被认为可以分解二价铁及合金上的钝化膜，是不锈钢点蚀的主要原因之一（Singley et al.，1985）。法国近来的一些研究，主要是 LeRoy 的研究（Legrand and LeRoy，1995；LeRoy，1996），认为一些基本的化学机理支持 Larson 比率概念。

Larson 的早期研究也有一些局限性，必须牢记这一点。在分析时仅使用了可方便利用的水，因此观察点的数量相对较少，并且数据存在较大的分散性。对于 pH 值，碱度和硬度的不同是否能直接带来单一趋势，则不能做出结论。LeRoy 通过进行控制的实验室观察，表明了恒定的 pH 值和重碳酸盐浓度是必要的，因为二价铁离子与碳酸氢根离子形成离子对，二价铁的氧化按下列顺序增加，$Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$（Legrand and LeRoy，1995；LeRoy，1996）。这个顺序与自由二价铁离子络合的不同的配水化合物的强度是一致的。该机理提出硫酸氢盐在减缓腐蚀反应中扮演了重要角色，因为 $CaHCO_3^+$ 可使在铁氧化反应中形成的自由氧基固定。碳酸钙在 pH 值较高的阴极可能会沉淀，而不同的二价或三价铁沉淀可能会在阴极形成。这种模式与所观测到的在较硬水与缓冲较好的水中铁腐蚀不很明显这个结论是相一致的。

17.7.4.3　其他腐蚀指标

曾试图将一些“腐蚀性”测量与所有可能影响腐蚀的水质参数关联起来，制订腐蚀指标。Riddik 也曾作过努力，研究出了下面的指标（Snoeyink and Kuch，1985；Singley，1981）：

$$RI = \frac{75}{ALK}\left[CO_2 + 0.5(\text{硬度} - ALK) + Cl^- + 2NO_3^- \left(\frac{10}{SiO_2}\right)\frac{(DO+2)}{DO_{sat}}\right] \tag{17.67}$$

其中硬度和碱度单位为 $mgCaCO_3$/L，NO_3^- 为 mgN/L。其余参数为 mg/L。该值小于 25 时为不具有腐蚀性的，26～50 时为中性腐蚀，51～75 时显腐蚀性，大于 75 时具有很强的腐蚀性。该指标通过使用美国东北部的软水的数据而得出，并且成功地在该区域得到应用，但对于较高硬度的水并不合适。

Pisigan 和 Singley（1985）对于软钢进行了一系列的计算和腐蚀试验的测试，得出了腐蚀速度的方程，并且定义了 LSI，包括对重要的离子对和复合物质的校正，而所有的这些都可以在一个方程里直接计算。他们提出了近似计算 pH_s 的方程式：

$$\begin{aligned} pH_s = {} & 11.017 + 0.1971\log(TDS) - 0.995\log(Ca^{2+})_T - 0.016\log(Mg^{2+})_T \\ & - 1.0411\log(TALK)_T + 0.021\log(SO_4^{2-})_T \end{aligned} \tag{17.68}$$

其中下标“T”表示总分析浓度，以 mg/L 为单位（TALK 为 $mgCaCO_3$/L）。他们也得出了软钢样本腐蚀速度的计算方程式。

Neff，Schock 和 Marden（1987）曾提出一种未成功的方案，通过建立腐蚀速度或腐蚀产物水平和水质之间的关系，试图得出一种相似的关系。尽管进行了较综合的水质监控，但是他们发现存在许多未控制的变量以致无法从现场数据中提取和分化一些化学关系。

17.7.4.4　“碳酸钙稳定性试验”以及碳酸钙饱和仪法

关于碳酸钙的相对饱和状态一直以来都用物理方法来判定。碳酸钙饱和程度与预测水垢形成或水的腐蚀倾向有关，物理分析方法相对于数值指标存在一定的优点。像以前讲到的一样，如果水中有复合物，像聚磷酸盐，或存在其他的水的组分，则容易在动力上抑制晶体生长，或者改变溶解度以及可能形成的碳酸钙的晶体结构，这样数值方法就不再适用。在一些文献中也有提到一些通常被称为“碳酸钙稳定性试验”的方法（Balzer，1980；Dye，1964；Hoover，1938；Notheis et al.，1995）。若碳酸钙粉末在被测水中数小时内达到饱和，则这种测试看起来仅仅是 pH，碱度的改变。“碳酸钙稳定性试验”对于水的饱和状态的判断是具有精确性的，这些水用腐蚀抑制剂处理过，或者水中存在一些浓度较大的离子，

Jun　Bing

如锰，锌，硫，它们严重影响了碳酸钙的结核沉淀以及溶解。Notheis et al（1995）曾描述了一个例子，证明了“碳酸钙稳定性试验”使数值指标中不明显的腐蚀问题得到诊断和解决。

化学湖泊生物学家和海洋学家多年来使用了碳酸钙饱和仪，它与“碳酸钙稳定性试验”的原则是类似的（Ben-Yaakov and Kaplan，1971；Ingle et al.，1973；Köningsberger and Gamsjäger，1990；Plath，Johnson，and Pytokowicz，1980；Weyl，1961）。这种仪器是 pH 计的一种变体，建立了玻璃原电池反应系统，当引入碳酸钙产生了与水平衡时标准原电池不同的电位时，pH 就会改变。这个电位数值上与水的饱和状态直接相关。碳酸钙饱和仪法如果应用到饮用水处理当会有很好的价值。或许，碳酸钙饱和仪不仅仅可以为碳酸钙来设计，也可以为其他矿物质进行设计，可以直接估计水质与在金属管上形成钝化膜的关系。

17.8　选择控制腐蚀的方法

即便有可能，想要完全消除腐蚀也是困难的。虽然做出判断的可能性很大程度上依赖于经济或风险/美学的权衡，现有技术通常只能减少或是抑制腐蚀。在系统中，要同时具备特定的水质和管材两个条件才会发生腐蚀。某种特定的方法可能在这个装置中行得通，却不适合别的装置。甚至在同一个市政工程或供水输配系统的不同部位也会有不同的效果。

控制腐蚀有许多方法（Singley，Beaudet，and Markey，1984；AWWA，1986）：

1. 改善水质以减少管材腐蚀。
2. 在管内壁涂上一层隔离物质或是衬料。
3. 使用管材和设计装置时就考虑防腐。

最常见的用于控制腐蚀的方法：

1. 选择合适的装置材料和比较好的装置方案。
2. 改善水质。
3. 使用抑制剂（也可能需要调节 pH 值和 DIC 值）。
4. 提供阴极保护（主要用于外表腐蚀）。
5. 使用抗腐衬料、涂层和涂料。

17.8.1　材料选择

在许多情况下，适当选择装置材料和拥有良好的工程设计可以减少腐蚀（Singley，Beaudet，and Markey，1984；AWWA，1986）。在特殊环境中，一些管材较之其他材料有更好的抗腐蚀性。通常，材料在该环境中越不容易发生反应，其防腐效果越好。在改建旧管道、修建新管道以及修复现有管道（比如混凝土管道）时，市政单位应该选择那些与水接触时不会腐蚀的材料。将刚刚清洁过的铸铁管或换了衬料的混凝土管重新服务于非常软而且缺乏缓冲的水中，会产生严重的水质问题。它也将逐渐损耗刚投入的修复投资。为了保护相当大的这部分修复投资，市政单位应在输配水系统的腐蚀控制与清洁、换衬、换管的一体化调整的基础上评估所需的费用。

市政单位不能仅仅根据防腐来选材，许多材料的选择经常必须像防腐一样对造价、可利用性、用途、安装方便和保养进行比较与评估。然而在对水质影响和水源可获得性的实际评估中往往忽视了将来用于保护新装材料的适当的维修与处理，但它其实是长期节约的明智之举。

整个系统应使用相容的材料，两种金属管道各有不同的活性，像铜管和镀锌铁管，两者直接接触会形成原电池而引起腐蚀。英国已经报道了由于在管道工程中用铜替代铅而引发的铅水平的提高这个特殊问题（Britton and Richards，1981；Schock，Wagner，and Oliphant，1996；Schock and Wagner，1985）。

Jun　Bing

家庭用水系统设计中应尽量全部使用相同金属，或者使用电极相似的金属。电腐蚀可以通过在不相似金属中放置绝缘的连接器来避免。这个问题曾在佛罗里达州发生过，用塑料的服务管道将铜制内管与地隔绝（Bell et al.，1995；Bell，Schiff，and Duranceau，1995）。

替换管材可能带来的长期的健康和经济影响必须予以考虑。比如，许多无铅黄铜和可用的结合物含有相当多的铋、砷或锑。在常规的使用条件下是否可被滤去还没有全面地研究过。

饮用水企业可能无法控制住户管道工程材料的选择与安装，但不应忽视与水处理技术最一致的设备规范。一些有关管材的选择对水质影响的指导方法可参照表 17.1。美国腐蚀工程协会出版的《小区饮用水系统中水问题的预防与控制》书中对合理选择管材有很好的阐述（1980）。

17.8.2　工程考虑

管道和结构的设计与建筑材料的选择也很重要。一个有漏洞的设计方案会带来严重的腐蚀，即使管材可能是高度抗腐蚀的。首要的是必须先检测水的化学性质以确定哪种或哪些材料是合适的。比如，许多含大量硫酸盐的强碱水和略带酸性的中性水是不能用铜管的。许多软水基本上不能使用镀锌管，虽然镀锌管能很好地运用于硬水中，而铜管用于硬水中会出现很多问题。一些重要的各种规模的管道系统设计要考虑以下几点（Singley，Beaudet，and Markey，1984；AWWA，1996）：

1. 避免死角和静止区域。
2. 在需要的地方提供足够的排水系统。
3. 选择适当的流速。
4. 选择适当的壁厚。
5. 消除有隔离罩的区域。
6. 减少机械压力。
7. 避免不均匀的热分布（局部受热）。
8. 避免急剧转弯和弯管。
9. 提供足够的绝缘。
10. 为系统选择合适的形状和布局。
11. 便于定期检查和维护构造以及替换破损部位。
12. 避免系统电路的接地。

许多管网规范已经过时，使得许多不合意的情况存在。这些规范甚至可能造成许多问题（Bell et al.，1995；Bell，Schiff，and Duranceau，1995）。在这些问题存在的地方，与相关政府机构合作修改过时的规范将是有效的。

在比较大的范围内，设计不好的输配水系统会造成区域性的水质下降，不好的消毒效果，紊流以及臭气问题。在解决水质问题中，许多情况下，整修和变更管道可能比其他措施更有效。将多个管网的进水点合并可使水质更均匀也更容易控制。许多参考书在校核，讨论建筑和设计方案时都涉及腐蚀控制（Singley，Beaudet，and Markey，1984；AWWA，1986；Medlar and Kim，1993a，b；James M. Montgomery Consultingng Engineers，1985）。

17.8.3　化学处理

由于各个水源的水质互不相同，对于不同的水源，实施水质改善技术的效果也会大相径庭。大量腐蚀控制的研究证实在输配水系统中有一个“混合区”，在这些地方，水质连续不断的交替，时好、时坏，特别成问题。这些区域由于不断的沉淀，再溶解，使水质常常改变。因此，很难形成稳定的钝化膜。Colling 等（1992）举例说明了当抑制腐蚀被中止时遇到的一些新问题。通过对水进行化学调节，无论是缓蚀剂的添加、pH 值调节还是 DIC 调节，这些都需要有一个约束来保证稳定的连续的操作运行。

Jun　Bing

17.8.3.1　pH 值调节

配水系统中，对 pH 值的调节是最常用的降低腐蚀的方法。由于一些原因，水的 pH 值在控制腐蚀中起着非常重要的作用。氢离子充当电子受体，并且很容易进入电化学腐蚀反应。因为酸性水通常含有较高的［H^+］，所以它一般都具有腐蚀性。水的 pH 值是决定管材的腐蚀度和腐蚀副产物中膜形成的主要因素。在输配水系统中所用的很多材料（铜、锌、铁、铅和水泥）在低 pH 值时会更快地被溶解。当碳酸盐碱度存在时，增加 pH 值也会增加溶液中的碳酸盐离子总量。然而，当增加的碳酸盐过多时，水会大量结垢，很难调节 pH 值。

pH 值与其他水质参数的关系，如 DIC、碱度、CO_2 和离子力，都影响着 $CaCO_3$ 的溶解性。一般 $CaCO_3$形成一层保护层覆着于管道的内表面。为了促进这种保护层的形成，水中的 pH 值一般略高于 $CaCO_3$饱和状态下的 pH 值。增加的 pH 值是限制水泥黏合剂溶解的主要因素从而可以控制这类管道的腐蚀。

对于输配水系统，不同的水质和管材都需要有特定的 pH 值相适应。这只有依照规范标准来定。如果水中含有一般的碳酸盐碱度和硬度（大约 40mg/L 的 $CaCO_3$ 或更多的碳酸盐或重碳酸盐碱度和钙硬度），水厂首先要通过计算 LSI 或 CCPP 来决定在何种 pH 值下，水中的 pH 值将会满足 $CaCO_3$ 稳定的要求。开始阶段，水的 pH 值应该适当调节，以便使 LSI 能处于正值，且高于 pH_s 不到 0.5 个单位，或者将 CCPP 调到正值。如果得不到其他证据，如 pH 值对 $CaCO_3$ 保护层影响的历史记录或实验室或实地检测结果，那么 LSI 和（或）CCPP 可以提供一个好的起点。保持 pH 在 pH_s 之上（即正的 LSI 值），将会在铁离子腐蚀时形成一个混合型保护层来保护铸铁管道。如果保护层没有形成，需要将 pH 值再提高 0.1～0.2 个单位，或提高 CCPP 值，直到保护层开始形成。

在控制输配水系统中 pH 值的稳定性的同时，应检查余氯的耗尽及浊度水平以防缓冲问题（比如如果 pH 值升高到 8～8.5）和红水情况的出现。小心控制系统中水头损失是很重要的，因为水厂附近产生的过多的水垢会严重阻碍输水管线。

如果铅腐蚀或铜腐蚀成问题，则需要调整 pH 值到 8.5 或 8.5 以上。实际中微量铅的溶解在 pH 值约为 9.8，碱度 20～30mg/L 时发生。为了保证恰当的缓冲，需要调整 pH 值以及补充碳酸盐从而减少铅腐蚀问题。铜腐蚀通常由于过量的 DIC 而加剧，而铅腐蚀问题通常在这样的水中发生，尤其是 pH 值小于 7。通过剥离法去除 CO_2 对减少铜和铅的水平是非常有效的，这与一般的腐蚀和溶解理论是一致的（Lytle etal，1998）

正磷酸盐和其他腐蚀抑制剂通常要求较小的 pH 值范围以达到最好的效果。最优的 pH 值范围随材料而异。如果采用此抑制剂，必须考虑将 pH 调整到所选择材料的有效平衡范围内。一些研究曾探索了有关铅管（Schock，Wagner，and Oliphant，1996；Schock，1985，1989；Schock and Clement，1998；Schock and Wagner，1985）、镀锌管（Trussell and Wagner，1985，1996；Schock，1985）、铜管（Schock，Lytle，and Clement，1995a，b；Reiber，1989；Schock and Clement，1998）及 A-C 管（Schock，1981；Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985；Schock，Buelow，and Clark，1981）的腐蚀与 pH 值/DIC/PO_4 的关系，必须考虑二次反应，比如碳酸钙或磷酸钙溶解度极值会限制可能的 pH 值范围（AWWARF，1990）。

pH 值应该在过滤之后调整，因为最佳的混凝所需要的 pH 值要比最佳的腐蚀控制所需要的 pH 值低一些。

17.8.3.2　碱度/DIC 浓度调整

只调整 pH 值对于低碳酸盐或低碳酸氢盐碱度水的腐蚀控制是不够的。例如，保护性的 $CaCO_3$ 沉淀或混合的 Ca/Fe 碳酸氢盐，在二价材料或水泥材料的晶粒之间不会形成，除非水中有足够的碳酸盐和 Ca^{2+} 存在。这些 pH 值/DIC 浓度关系也控制着水的缓冲能力，并且 pH 值高于 8.3 左右的缓冲最低点时能引起输配水系统中 pH 值稳定性的剧烈增加（见图 17.30）

Jun　Bing

一些研究表明如果有下面的关系存在，就会有成核现象或碳酸钙的形成；

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2+}] > 40K'CaCO_3 \tag{17.69}$$

其中 K_{sCaCO_3} 为碳酸钙的溶解常数，与离子浓度和温度有关。含更高 NOM 水平的水需要更高度的过饱和以沉淀一层保护膜。在美国，Merrill，Sanks 和 Spring（1978）曾提出 pH 值为 6.8 到 7.3 时的腐蚀控制目标值 CCPP 为 4 ~ 10mg$CaCO_3$/L。可惜该 pH 值范围与铅和铜控制目标相冲突。

对于输配水系统的腐蚀保护以及水质维持，钙硬度及碱度总平衡的推荐值是不同的。国际上，对于钙硬度和总碱度的参考值落在 40 ~ 80mg$CaCO_3$/L 范围内（Merrill，Sanks，and Spring，1978；Legrand and LeRoy，1990，1995；Werner，Grob，and Sontheimer，1994；Boireau，Randon，and Cavard，1997；van den Hoven and Eekern，1998；Vik et al.，1996）。KIWA 研究者特别指出达到合理缓冲效应的最小 DIC 值为 2mmol/L，相当于 24mgc/L，并且碱度为 100mg$CaCO_3$/L，pH 为 8。

许多用聚磷酸盐螯合物或晶体毒物的系统必须处理较高的 CCPP（或 pH_s 值），因为这种水的侵蚀性较强并且指标里不包括对毒性或螯合作用的化学校正。这种方法对于铅，铜或锌的腐蚀通常不是最理想的控制方法，而且易于加快引起水泥管道及其内衬的损坏。

存在一种很强的趋势，即过高估计 LSI 计算值的准确性。无论 pH 增加到多高（Merrill，Sanks，and Spring，1978；Rossum and Merrill，1983；Loewenthal and Marais. 1976），软水，低碱度水的 $CaCO_3$ 不能达到饱和，将 pH 值提高到 10.3 以上是没用的，因为不能形成碳酸盐离子。过高的氢氧化物碱度也是没用的，因为它不利于形成 $CaCO_3$ 沉淀。通过使用 Caldwell-Lawrence 图表，这些关系可以计算出来，或者用图表示。

对于一些水系统，碳酸盐的补充，pH 控制以及过量二氧化碳的中和都可以实现。通过一种直接的方法，即使用石灰接触系统或通过石灰或含镁材料与滤床混合（AWWA，1986；AWWARF，1990；Legrand and LeRoy，1990；Letterman and Kathari，1996；Spencer，1996；Randon，and Cavard，1997；Benjamin，Green，and Smth，1992）。

一些金属，尤其铅，锌以及铜，可以形成一层非溶碳酸盐（如 $PbCO_3$）；碱式碳酸盐（如 $Pb_3(CO_3)_3(OH)_2$，$Pb_3(CO_3)_3(OH)_6O_4$，$Cu_2(CO_3)(OH)_2$），氧化物或氢氧化物（CuO，Cu_2O，$Cu(OH)_2$，$Zn(OH)_2$），从而使腐蚀速度以及这些金属溶解的速度最小化。在碱度非常低的水中，必须加入碳酸根离子来形成这些非溶碳酸盐。对于这样的水，通常使用 $NaCO_3$（苏打灰）或 $NaHCO_3$（小苏打）来调节 pH 值，因为它们也可以提供碳酸根离子或碳酸氢根离子。所需的碳酸根离子数是 pH，温度以及其他水质参数的一个函数。

在给定 pH 下，当 DIC 浓度超过某个定值（该定值的确定取决于铅，铜以及锌）时，可形成强大的含水碳酸盐复合物而增加金属溶解度（Schock，1980，1981a，b；Schock，Lytle，and Clement，1995a，b；Edwards，Meyer，and Schock，1996；Schock，Wagner，and Oliphant，1996；Schock，Buelow，and Clark，1981）。许多因素，像离子浓度，温度，阳离子，复合物形式的配合物，还有 pH，该值需使用恰当的化学平衡方程式来计算。从而判定所给定水质金属的溶解度。通常该 pH 的有利影响要大于络合作用的影响，并且发生金属释放。

DIC 调整并不仅仅意味着 DIC 的增加。铜问题是由于较高的 DIC 水平而加剧的，因此在许多地下水系统中的腐蚀控制及其相应的一些规范可能会要求随后进行去除 DIC 的处理（Edwards，Iacobs，and Dodrill，1999；Schock，Lytle，and Clement，1995a，b；Edwards，Meyer，and Schock，1996；LeRoy and Cordonnier，1994）。一个显著的方法是石灰软化，这与大多数别的输配水系统所用材料（包括铅）的腐蚀控制也是相一致的。如果 pH 足够低，曝气既可以通过减少 CO_2 去除 DIC，也可以控制 pH 到一个理想的水平（Lytle et al.，1998a-c；Edwards，Meyer，and Schock，1996；Spencer，1996）。对于许多从石灰岩层中抽水的系统，为满足 1.3mg/L 的铜水平，通过曝气去除 CO_2 的动力是不够的。可以进行水系统中试的其他方法可以是膜处理或阳离子交换与预处理（曝气或化学剂的添加）的结合，从而完成必

Jun Bing

要的 pH 调整。

17.8.3.3　氧的控制

腐蚀控制中氧常令人误解，它被认为是一种重要的腐蚀剂。因为：

1. 氧可以充当电子受体，使腐蚀得以继续。

2. 氧和氢反应使阳极极化，因此加速了腐蚀反应的速度。

3. 氧与铁、铜和其他金属反应，形成离子释放到水中，使原材料退化。

如果氧能经济地从水中完全去除，腐蚀的机会和腐蚀速度就会减少。然而，如果水用氯、氯胺或其他氧化剂消毒，而其残余仍留在输配水系统中，则金属管必然会腐蚀。然而，去除氧是一种既不现实也不经济的腐蚀控制方法，并且基本上与残留的消毒剂毫无关联。工程师们考虑用来去除任一种污染物或一组污染物的氧化处理过程的设计以及实施，必须考虑把涉及的腐蚀包括合适的腐蚀控制方法作为整个工程的必要部分。适当的出水腐蚀控制方法在实施中的困难可能是它在实际上限制了最佳的源水处理方法的选择。

对于缺氧源水进行曝气会创造腐蚀条件。但是，最终的腐蚀性通常能通过恰当的处理方法而减小。比如，曝气通常是处理含有较多铁，H_2S 或 CO_2（见第 5 章）的地下水的一种有效方法。尽管曝气帮助去除源水中的这些物质，但是它可以很大程度地改变水的氧化还原电位，引起铜溶解度大幅度增加（详见这章的前部分以及 Schock，Lytle，and Clement，1995a，b；Ferguson，von Franque，and Schock，1996）。铜腐蚀控制仍然可以成功，但控制 Cu^{2+} 的溶解度与 Cu^{+} 相比，需要不同的 DIC 和 pH 值（Lytle et al.，1998a-c；Schock，Lytle，and Clement，1995a，b；Ferguson，von Franque，and Schock，1996；Duranceau et al.，1997）。

去除铁、锰时，滤前的臭氧处理可能导致流程中大量的副产物—溶解氧。任何情况下超出饱和状态的氧可能会由于气泡的积累（有时候是酸性并含 CO_2）而加剧部分引水管线的腐蚀，也可能是点蚀一个因素。

法国学者研究表明溶解氧有益于无衬里铁管钝化膜的产生（Legrand and LeRoy，1990，1995）。管道上附着的三价氢氧化物晶状体通常比缺氧时的氯化物要坚固。溶解氧有利于钝化膜层的形成，该膜由碳酸钙，二价碳酸盐以及三价氧化钝化层混合而形成，有时被称作钙铁沉淀。溶解氧（以及氧化条件）的减少促进二价铁离子的形成（Singley et al.，1985；Benjamin，Sontheimer，and Leroy，1996；Stumm，1956，1960；Legrand and LeRoy，1990，1995）。若释放到水中，二价铁离子很容易被空气或消毒剂接触而再次氧化，导致红水或浊水。

17.8.3.4　化学抑制剂

腐蚀可以通过将化学试剂加入水中，在管的表面形成一种保护性膜，以提供管和水之间的屏障来进行控制。这些化学试剂，称作抑制剂，可以减少腐蚀或抑制溶解但并不能完全阻止。饮用水系统中通常使用的四种类型的化学抑制剂为：正磷酸盐，多磷酸盐，“混合”磷酸盐（正磷酸盐和多磷酸盐的混合物），硅酸盐。其中一部分为简单的一类物质或者聚合物，如化学物质五价磷酸，而其他的为专有的“专业化学物质”配方。这个名称对于应用于饮用水的化学物质如多磷酸盐和混合磷酸盐来说尤为正确。这些化学物质对腐蚀控制的影响在前面已经讨论过。

对许多抑制剂配方的反应机理存在许多错误的信息。例如，分离二价铁从而阻止红水的形成，通常可解释为“腐蚀抑制”，但实际上，它仅仅是减缓了腐蚀的症状。许多多磷酸盐化学物质会将一种形式的腐蚀转变为另一种——例如：缓和结核而用均匀腐蚀来代替，但是这并不是抑制腐蚀。

任一种抑制剂能否成功控制腐蚀取决于一些基本要求。首先，初始处理时用常规的 2 ~ 3 倍的抑制剂浓度以尽快建立保护膜。前面提到过，在许多现场研究中有证据表明在合适的 pH 值和 DIC 浓度的条件存在的情况下，铅和铁腐蚀的减少与剂量是成比例的。这个可以使得在金属表面覆盖一层保护膜之前点蚀发生的机会最少。保护膜形成通常要几个星期。一些研究表明几年之内金属的减少（如铅）非常

Jun　Bing

缓慢（AWWARF，1994，1998；Lyons，Pontes，and Karalekas，1995；Cook，1997）。

然而，一些证据表明在某些环境下，磷酸盐腐蚀抑制剂的突然引入可能使附着水垢颗粒变得松散，导致浊水和红水。在能精确定义在开始投放抑制剂时发生不利反应的化学和物理结垢条件之前，水厂最好要把有代表性的管段移出输配水系统对各种处理方案进行中试验。

抑制剂通常必须连续投加并且要保持足够的浓度。间断投加会通过溶解引起保护膜的减少。并且浓度过低会阻止表面保护膜的形成。沉淀的可逆性在几天内会发生（Colling et al.，1992；Wagner，1989）。除了保证合适的 pH 值和均质的地下水，较好的腐蚀抑制剂处理的关键是控制投加（Singley，Beaudet，and Markey，1984；AWWA，1986）。

流速必须足以连续地将抑制剂运送到金属表面的各个部分，否则，形不成有效的保护膜而且难以维持，这样腐蚀很快就发生。例如，腐蚀抑制剂不能减少贮水箱中的腐蚀，因为水处于不流动的状态，并且抑制剂也不是连续投加。为了避免水箱的腐蚀，必须使用一种保护性涂层，阴极保护或两者都使用。同理，腐蚀抑制剂在“死角”没有它们在有连续流的干管部分的保护有效。

有利于腐蚀控制的主要水化学变化通常即刻伴随着不利的影响，像增加金属释放水平，浊水或水中颗粒物，或其他的表象。改变另一种方法之前保持数月的连续处理是很有必要的，因为这样才能对系统的处理方法进行合理的评估。

硅酸钠（水玻璃）已经广泛应用了 60 多年用以减少腐蚀。硅酸钠形成保护膜的方式仍尚未完全明白，但有证据表明它吸附在氧化物，氢氧化物或管中碳酸盐沉淀上或与之反应（LaRosa-Thopson et al.，1997）。在高 pH 值下硅酸盐表现得最有效，剂量为 15～20mg/L 的 SiO_2。最近的 USEPA 研究中，硅酸盐在同时隔离源水铁（和氯结合）和减少铁，铅和铜腐蚀中是最具效用的（Clement，Schock，and Lytle，1994；Schock et al.，1998）。硅酸钠作为一种腐蚀抑制剂的效用取决于水质参数如 pH 和碳酸盐浓度。在较大的水流速度条件下，它显得更加有效。若使用了 Na_2O 与 SiO_2 比很高的配方，硅酸可以提高弱缓冲水的 pH 值。尽管比石灰和 NaOH 昂贵，但是在小的水系统的 pH 值调整中，硅酸钠溶液是一种稳定而有效的化学物质，对于设备和操作人员都比 NaOH 存在较少的安全问题。

17.8.4　腐蚀控制处理的第二效应

水厂除了与腐蚀和腐蚀副产物相结合，它必须满足很多范围内的规则要求和水质目标。因此不同的腐蚀控制方法的潜在影响必须在最佳处理过程中进行考虑，腐蚀控制对于其他的规则既有有利的（Schock，1998）也有不利的影响。

pH 值的调整影响去除浊度或有机物的混凝能力，调整碱度或增加磷酸盐同样也可以影响（AWWARF，1990）。自由氯消毒的效率取决于 pH 值，因此水厂必须考虑选择其他方案，如使用单氯胺或改变在处理链中调整 pH 值的地点（见第 6 章和第 14 章）。

pH 值也将影响消毒副产物的形成（见第 12 章和第 14 章）。必须考虑到水质变化对工业过程，建筑物取暖和冷却系统，污水的金属负荷（如锌），和营养物（磷酸盐），以及对敞开贮水箱中藻类和植物生长的影响。

没有后处理的一些处理过程引起水中无机物不均衡，从而使腐蚀控制恶化。例如：微过滤，反渗透，离子交换，臭氧法，隔离，增强混凝，加强软化的尽可能去除 NOM（硬度不足且 DIC 不足以缓冲），及去除铁锰的氧化过程。

另一方面，对整个输配水系统的腐蚀控制方法也有特别的益处。输配水系统中好的腐蚀控制对输配水系统水质和参数许多方面的优化是有必要的，例子如下（Schock，1998）：

1. 改善的美学特性。
2. 改善的基础结构寿命。
3. 通过减少需氯量和 NOM 吸附改善消毒和生物膜控制。

Jun　Bing

4. 通过减少需氯量改善 DBP 的形成。

5. 污水和污泥中有毒组分的减少，像铜，铁，锌和铅。

这些多样的目标，通过用广阔的视野对整个输配水系统的最优化处理，都是可以实现的。尽管不一定简单且节省投资，好的铅和铜腐蚀控制可与保护其他配水系统的管材化学相容。同时也可以符合其他的规则及输配水系统中的美学水质要求。

17.8.5　衬里、外壳和涂料

避免管材受水腐蚀的另一个技术是用一种保护性的涂层作为管壁的衬里。这些衬里通常手工操作，或在管制作时或在管安装之前。一些衬里甚至也可以在管道交付使用后再加上去，但这种方法昂贵得多。最普通的管道衬里有煤焦油，瓷釉，环氧基树脂涂漆，水灰泥以及聚乙烯。对这些衬里的使用必须进行检测，它们很可能是一些水质问题的源头，像微生物的生长，味和臭，以及溶剂的滤出。尽管煤焦油衬里产品已经在过去得到广泛的应用，但由于煤焦油中存在聚合芳香烃化合物以及其他有毒化合物，并且有迁移到水中的可能。因此，煤焦油的使用也必须引起注意。

延长管道的寿命以及恢复较好抗腐蚀性和水力特性的一种常规方法是控制碳酸钙膜的沉淀（Hasson and Karmon，1984；McCauley，1960；Bonds，1989）或水灰泥内衬处理。后者近来得到了广泛的研究（Leroy et al.，1996；Holtschulte and Schock，1985）。这两种方法对于覆盖的石棉纤维和软化的 A－C 管内表面都是有用的。像碳酸钙膜一样，水泥衬里远不是惰性的。为了保护在时间、财力和物力上的投资，并且避免水质恶化，除了其他的腐蚀控制方法，水厂使用水泥来重做管内衬时需要考虑校正出水的化学特性以保护衬里并达到其他腐蚀控制目标。

17.9　腐蚀控制中的水样分析

如果没有监测，腐蚀的影响是不明显的。代价将是昂贵的，并且腐蚀副产物像铅、铜和钙，它们对人类的健康是有害的。

腐蚀有很多起因，也有很多现有的技术来测量并治理。系统中的腐蚀取决于某种水以及水和某种管材之间的反应；每种效应都面对一系列独特的问题。一般的监测腐蚀的方法，能为水厂的合理的控制腐蚀计划提供基础数据。

一个水厂首先要考虑的是满足所有取样要求的规则，涉及取样点的数量、地点、取样的频率和使用经批准的和一般接受的分析方法。除了这些要求，检测程序可能提出其他的问题。近来的一些评论杂志讨论了观察和检测腐蚀控制以及系统研究的一些方面（AWWARF-TZW，1996；AWWARF-DUGW Forschungstelle，1985；Lytle and Schock，1997；Schock and George，1991；AWWARF，1994，1998；Wysock et al.，1995；Schock，Levin，and Cox，1988）。

17.9.1　定义问题

铅浓度的变化会影响对含铅量、处理性能、法规遵循度的精确评估，因此对诸多使铅浓度变化的因素进行了观察（Schock，1990a；Schock，Levin，and Cox，1988）。这些因素实际上在大多数情况下不止是针对铅的。采样程序必须尽可能多地控制分析的、化学的和物理的因素，以便能正确评估含铅量并就存在的水质问题或处理性能作出决定。

这种变化性反应了实际的含铅量范围。用于精确反应饮用水中含铅量的监控系统在提供含铅量的可靠信息时必须同时捕获这种变化性。尽管基于平均值可信度水平的采样准则有所不同，一个用于腐蚀控制有效性的监控系统必须提出相似的考虑。这样一个多级的采样设计就能被更经济地用于获取信息。法

Jun　Bing

国最近的一项研究通过许多室内地点的成比例采样程序获得了好的含铅量估计和与铅水平符合的可溶性模型预测（Anjou Recherche，1994）。

测定腐蚀副产物的释放在多大程度上构成了被观察金属的含量是在分析和解决腐蚀或金属释放问题中另一个重要的信息。被选取样本的过滤是决定颗粒量的直接途径。尽管如此，过滤是一个不可靠而复杂的分析程序，关于这点将会在下面的部分更详细地讨论。

几乎没有哪项研究提出的采样策略允许在采样地点相同时评估其随时间的变化，尤其是涉及腐蚀控制程序执行前后的条件。甚至在相对连续统一以及均匀水特征的供水系统中，在相同条件下的连续采样也不一定产生出相同的腐蚀副产物。用于决定处理效应的监控计划在设计时必须考虑这些变化的重要性，这样才能选择合适的采样点的数目和采样频率。为了减小随意性和无方向的偏差，监控系统必须由采样收集和分析的标准化程序来执行，该程序必须有着高的分析精确度和准确性以及经过良好培训的人员。

人体暴露评估要求不同的采样考虑，这些往往在健康效应的研究中被忽略。美国饮用水标准的采样和监控结构从未试图代表人体暴露的估测（Federal Register，1991a）。为了防止最坏情况的发生，必须建立采样位置和采样收集协议，这些协议要考虑被服务人口有可能面临的饮用水中较高的副产物水平。一些近来的研究已经调查了这些因素（Schock，1990a；Lytle and Schock，1997；AWWARF，1994，1998；Reiber，Ryder，and Wagner，1996；Wysock et al.，1995；Schock，Levin，and Cox，1988）。毫无疑问，在大约最近5年里，我们能找到一个具有详细的有关腐蚀控制检测例子的研究。

在目标组中选取地点时必须进行详细的考虑。比如说，如果铅是所关心的，则要考虑铅内衬设备或服务管线或在铅焊接禁止使用之前最近修建的建筑，抑或是使用了含铅的铜质水龙头。对铜而言，水垢的年龄在铜溶解度中起了主要作用。因此，最危险的是在最新的“铅和铜法规”不作为目标监控点的建筑物中。

暴露的性质将随着涉及的水系统而变化（如家庭居住楼，小区楼，办公楼，学校等等）。采用不同的采样策略是有必要的，这些策略必须符合用户系统布局。为了决定污染是否来源于管道系统的特定部分，有可能要求对一些可疑的地方进行独立采样，或是进行大量的连续采样（Schock and Neff，1988；AWWARF，1990；Lytle Schock）。美国环境保护局提出了孤立出建筑物（USEPA，1988）或学校饮用水系统中（USEPA，1988）的污染点的方案，这个方案也同样适用于许多其他的腐蚀问题。

为了准确估计管道系统中金属的实际暴露，有两个关键的监控设计目标必须被满足，首先，必须获得一系列具有代表性的测试地点。另一个目标是制定能获得实际暴露的采样计划。据加拿大，荷兰，法国的研究报道，在这个阶段，能准确处理这个目标的最好采样程序设计是比例程序（van den Hoven，1985；1987；Anjou Recherche，1994；Meranger and Khan，1983）。

实用性也必须和监控活性抑制剂成分的有效性联系起来，比如说二氧化硅，正磷酸盐，聚磷酸盐，DIC或pH值，这样才能保证应用于处理水的剂量能够为输配水系统中的腐蚀控制提供必要的数量。有些是“铅和铜法规”的要求，但仅仅只是为有限的一小部分水厂（Federal Register，1991a，b，1994a）。所有水厂操作腐蚀控制程序将被建议用来仔细监控在工厂和整个输配水系统中所有过程的各个方面。

17.9.2　统计学方面的考虑

用于暴露评价或腐蚀控制的监测点的数目必须考虑在提议的监测范围内污染物组分的水平或腐蚀副产物的变异，也要考虑该变异与人口平均数（所有点的平均）的关系（AWWARF，1990，1994；Wysock et al.，1992，1995；Schock，Levin，and Cox，1988；Wysock，Schock and Eastman，1991）。数据的基准必须通过一个好的“前”抽样程序来获得。基准用于确定后续程序中抽样点的所需数目和频率，同时也能对系统变化（如处理方式变化、设计变化、水源水变化等）前后的水质特性进行有效

Jun　Bing

对比。

存在的一个问题是，正确的统计试验的置信水平（用于确定两个或更多处理方式或化学条件是否对腐蚀速率或金属释放显示出相同效果）的实际问题。由于金属释放（可能还有其他试验）数据的性质，自动使用常用的统计标准如 90% 或 95% 置信水平，可能会导致令人误解的结论。出现高变异度的情况或周期性地出现极为不同的金属释放速率时，可能会使参数试验或甚至非参数试验的统计计算出现偏差，指示各种试验条件均“无差异”（AWWAFR，1994；Wysock et al.，1992，1995；Wysock，Schock，and Eastman，1991）对数据的简单检查会显示非常一致的不同行为，而周期性偏移明显地是最有特点的行为。因此，单纯的统计试验必须配合以细致的说明。

17.9.3　化学和物理分析

腐蚀受水化学组分的影响，因此水样和水的化学分析可以提供与腐蚀有关的有用信息。大多数水厂通常分析他们的水：（1）保证为用户提供安全的水。（2）满足规定要求。为了对水系统中存在的多样的材料腐蚀进行整体控制，水样应该取自入口点和整个输配水系统中。任何“混合”或水力隔离区应在时间和空间上被所取水样覆盖，以判断引起腐蚀的水质变化（如释放的铁，钙或铝，浊度，pH 值变化，剩余消毒剂，腐蚀抑制剂或耗尽的溶解氧），微生物活动（硝化作用或硫酸盐减少过程中 pH 值变化）或其他原因。对于判定腐蚀构成物中金属释放主要是溶解形式还是颗粒化学物质也是有用的。

为了描述用户水龙头的情况，应从室内水龙头处取“静止”样本，这里水已经保持几小时（如夜间）。和取样水接触的管道设备的寿命是非常重要的资料，尤其对铜。代表金属含量相对时间的曲线很复杂，对不同的金属有些区别，比如在氯或溶解氧连续存在的情况下，观察到铜在 72h 后会增加（Schock，Lytle，and Clement，1995a，b；Lytle，and Schock，1996，1997；Werner，Grop，and Sontheimer，1994）。然而，若氧化剂没有耗尽，铜先达到峰值然后下降。取样应该在一打开水龙头的时候进行。

如果考虑水龙头引起金属含量的增加，则除了收集剩余的管道系统中的样本外还必须收集一个小的水样（60 ~ 125mL）。如果取样体积较大时，应该包括管道的影响。样本体积应该代表引水距离，因此污染源可以通过详尽计划好的一系列水样的特定体积来定义（Schock，Lytle，and Sorg，1994；Wysock，Schock，and Eastman，1991）。

许多重要的判定很可能是建立在水厂的取样及其化学分析的基础上的。因此，在取样和分析过程中必须足够小心，这样才能获得最好的数据。处理水样的 pH 值，碱度数及 CO_2 分析通常需特别小心（Schock and Schock，1982）。收集样品时不应有空气进入，也尽可能少搅拌，因为空气可以去除 CO_2，也影响样品中的浓度。为了收集到没有空气的样本并且尽可能减少与挥发性气体的交换（如水中的 CO_2 与空气通常是不平衡的），在取样容器中加水样注满到顶部，这样打开的时候会形成凸出的圆顶，就不会有气泡。如果可能，取样瓶里的水面应在瓶子活塞的下方，这样水不会被活塞材料污染，尽快地盖上取样瓶。对于一般的试验目的，高密度衬里聚乙烯瓶对金属和大多数其他水质成分来说是很合适的。因为 pH 值测量为非现场的，瓶子应该是玻璃的或应保证材料的不透性，尤其对于 CO_2，其次对于氧。大多数塑料瓶制造商能提供他们产品中使用的塑料的渗透性，这样有利于选择合适的瓶子。

如果有条件，直接分析 DIC 浓度（或 TIC 浓度，如果未经过滤）比由 pH 值和碱度测量后计算得出的 DIC 要精确，除非分析时特别小心并且使用了精密的平衡点和 pH 值稳定点技术（Schock and George，1991；Schock and Lytle，1994）。容器需使用不可渗透 CO_2 的玻璃或其他材料，并且容器的盖子不允许空气的进入。

通常用过滤来判定金属释放是粒子形式还是溶解离子形式。这是一个很困难的过程，因为许多错误的数据和偏差可以在很大程度上影响结论。吸附作用的减少对玻璃材料和醋酸脂纤维膜尤为剧烈，所以聚碳酸脂，特氟龙或不锈钢装置才是可取的。聚碳酸脂过滤膜比其他材料制成的膜引起的偏差要小，在

Jun　Bing

一些文章中曾描述过一些清洁和过滤装置的小心准备（Schock，Lytle，and Clement，1995b；Schock and Gardels，1983）。在使用过滤取样数据之前，应该对所有材料和程序中的所有步骤进行精确的实验室和现场测试来判定是否存在溶解成分的流失或材料的污染。

一个精确的腐蚀监测程序中应该分析的组分很大程度上取决于输配水系统和家庭引用管线中存在的材料。表 17.6 总结了在精确腐蚀监测中分析的参数。温度和 pH 值应该进行现场检测，同时一定要预防大气中 CO_2 的交换。

分析频率取决于系统中腐蚀问题的程度，源水变化程度和出水水质，处理类型和水厂的腐蚀控制以及对造价的考虑。若水中投加了磷酸盐和硅酸盐，取样应该在系统比较远的范围内收集，进而分析聚磷酸酯，正磷酸盐和硅酸盐。如果没有发现剩余的磷酸盐或硅酸盐，投加速率应该增加。若发现 $CaCO_3$ 沉淀，对于计算 LSI 或系统远范围内的 CCPP 参数的监测都是有必要的。连续监测 pH 值和温度是很重要的，因为它们通常是相互关联的，腐蚀研究中一种重要的质量保证方法就是，对出水和输配水系统中多个站点经常进行全面的化学分析，并且仔细检查离子平衡数据的错误以及各成分之间的联系，化学平衡模型计算程序为这种评估提供了一个很好的方法（APHA-AWWA-WEF，1992，1995；Parkhurst，Thorstenson，andPlummer，1980；Allison，Brown，and Novo-Grad ac，1991；Schecher and McAvoy，1994a，b，1998）。

若腐蚀控制研究者通过他们的腐蚀控制研究可以获得好的基准数据并且有全面的、设计很好的监测程序，那么这些数据对于其他企业和腐蚀研究者来说将是极其宝贵的。然后他们可以对饮用水化学及其处理这个大的知识体系进行研究，更有影响，更有效率地实现将来的腐蚀控制和公众健康的保护措施。

腐蚀监测程序的一些推荐分析　　**表 17.6**

现场测量中通常观察的参数	pH，温度，CO_2（低 pH 的地下水）
溶解气体，氧化剂	氧气，硫化氢*，自由余氯，总余氯（存在氨的话）
碳酸钙指标的参数	钙，总硬度（或锰），碱度（或 DIC），总溶解固体（或导电率）†
A-C 管参数	加入通常的参数中
	纤维，铁，锌，硅，聚磷酸盐，铝，锰
金属管的背景参数	加入通常的参数中
铁或钢管	铁，氯，硫
铅管或铅接口	铅，铜，氯，硫
铜管	铅，铜，氯，硫
镀锌铁管	锌，铁，镉，铅，氯
铜（水龙头或阀门）	锌，铜，铅，硫
所有的金属管	加入通常的参数中
腐蚀抑制剂成分（所有金属管）	正磷酸盐，聚磷酸盐‡，硅

* 有怀疑时才需要分析。

† 如果做了完整的水分析，就可以忽略这些，因为可以直接计算离子强度。

‡ 对于大多数饮用水，从分析总磷酸盐并减去正磷酸盐而推导出来。

Jun　Bing

第 18 章

输配水系统中的生物质量控制

Edwin E. Geldreich, M. S.
Consulting Microbiologist
Cincinnati, Ohio

Mark LeChevallier, Ph. D.
Research Director
American Water Works Service Co.
Voorhees, New Jersey

供水输配系统的作用是为每个消费者输送数量适当、并且色、臭、味可以被接受的安全饮用水。历史上，初始管网是为适应当时社会需求而建成的，随着人口密度的增加，最终产生了供应不充分、压力低等遗留问题（Frontinus，1973；Baker，1981）。为解决这些由管路沿线水需求量日益增长所引起的问题，人们发明了贮藏水库。使用压力泵将水送到供应线的远处，同时接入调压立管以缓解涌流的压力。在某些地区，人口增长超过了水资源承受能力，于是，引入了其他水资源，并且在输配网中插建了另外的水处理厂。另一个相应措施是合并邻近的水系统，并使交联的输配管网相互联系起来。

18.1 防止污染的一般观点

如今（1999 年），包括公用事业设备维护工程在内的社会扩充计划已经发展得更加完善，于是人们开始认真考虑未来规划中的水供应需求问题。先进的计划提供了将管网设计成带有一系列回路的栅格以避免出现死端的机会，目的是建立一套可以给所有区域输送高质量饮用水的循环系统，在不打断对其他区域服务的同时，能对任何部分进行单独的维护、修理或者净化。

为确保将供应的高质量市政饮用水输送到每个用户，公共水供应系统的管理者必须对污染物的侵扰或者输配管网中出现的微生物降解现象时刻保持警惕。这种工作被输配系统的本质复杂化了，因为它是由主干线、消防栓、阀门、辅助泵、氯消毒站、贮水库、管体式水塔和动力管道等组成的复杂网络。随着细菌污染物的侵入，这些组成部分都可以作为幸存菌落中某些微生物繁殖的适宜生活环境。管网中持续和可能发生的生物体生长可以受多种环境因素影响，包括水的物理化学特性、系统龄期、管材种类和适于繁殖的地点（常常存在于水流缓慢的部分和管子侵蚀严重的地方）。

Jun Bing

18.2　污染防治的工程观点

很多公共水政部门为跟上郊区的持续增长而做了实质的努力去扩张他们的输配管网。城市更新和公路施工计划有时会需要重新布置或者扩张输配管网的一部分。腐蚀作用、疏松土壤、断层作用、陆地下沉、极低的温度和其他物理压力常常引起断路，因此需要修理或者替换管段。为避免在这些施工计划过程中可能出现的供应水的细菌污染，必须制定一个严格的协议。

18.2.1　输配系统建设实践

美国水厂协会改进了标准程序，这一程序被大多数供水企业以不同形式应用于输水干线的消毒（AWWA，1986）。其实，这些建议承认了6个值得关注的领域：（1）建筑工地的新管段保护；（2）限制使用接合填密原料；（3）管段的初步清洗；（4）管消毒；（5）最后清洗；（6）管消毒的细菌学测试。

应该将那些堆放在空旷区域或者建筑工地的管段、零件和阀门保护起来，避免接触土壤、上下水道渗出的水、暴雨径流以及宠物和野生动物的住所（Becker，1969；Russelman，1969）。其中任何一种污染源都可能在等待安装的管段内部沉淀成显著的渣滓原料。化粪池的排水区域、位于排水功能较差或者高地下水位区域的地下水以及季节性的或者瞬间的洪水泛滥都有可能将严重的污染引入未经保护的管段中。从污染源引入的排泄物在管网零件或管网阀门中可能成为细菌聚会处。因此，这些场地成为受保护的栖息地，大肠菌类细菌和其他相关致病菌可能从这些地方释放进入到供应水的总体流动中。通常的保护措施包括为这些管材加端盖，在管道安装前排出沟中的死水，冲洗新的建设场地或要修理的管线以去除所有能看到的碎石或土壤痕迹（Suckling，1943；Davis，1951）。

18.2.2　管子接缝材料

管子接缝间的垫片密封圈可能成为在新管中细菌污染物的一种来源（Hutchinson，1971）。接缝处的环状空隙为输配管网中多种细菌的持续生存和可能发生的繁殖提供了一个受到保护的生存环境。在这种情况下，尽管细菌总数（HPC）和大肠菌可能在经过主要消毒后会暂时减少，但是隐藏在某些接合填密材料中的残留菌落很快就会复原。在这一再生过程中，多种多样的生物体和优势菌种都发生了变化，常常重组为以绿脓假单孢菌、色素杆菌、产气肠杆菌或者克雷白氏杆菌为主要群落的细菌区系。因此，在生物体存在模式是以一种菌种为主的地方，细菌必将在接缝材料或者压实的材料中寻找可以保护自己的生存环境（Calvert，1939；Adam and Kingsbury，1937；Taylor，1950，1967-1968；Schubert，1967）。模压塑料或者管状塑料、橡胶以及经过加工的纸制品等无孔材料是更加可取的材料。为了避免细菌在受保护的接缝空间生长，用于密封的润滑油必须是没有营养的。为了研制抑制细菌生长的润滑油人们做出了很多努力，目前已经在润滑油中混入多种季铵化合物，将管子衔接处的污染物降至最少（Hutchinson，1974）。国家卫生基金会（国际NSF，Ann Arbor，密歇根州）已经建议用一种测试方法去评估那些接触饮用水的材料的生物生长潜力（Bellen et al.，1993）。虽然这一方法还没有得到最终的正式批准，某些制造业已经提交它们的产品进行测试了，并且在很多情况下测试结果可以从NSF索取。

18.2.3　水库

作为一般公众和当地工业活动的反映，一个社区的用水量发生着持续的变化。虽然人们可以更好地预知饮用水的工业用量，但是期望水处理作业和生产能适合所有用户对水需求的频繁的或者突然的变化是不切实际的。由于这个原因，水库成为输配管网中的一个重要元素。在系统的波动需求期间，这些水

Jun　Bing

库调整输配系统的水流，在非高峰期准备贮备水；补偿运行中的水压；并且可以在泵用均衡的速度抽水的情况下增加供水量。当出现化学制剂溅落在水源水中、水井区域洪水泛滥、输电断路和电源故障等意外情况时，水库又提供了受到保护的饮用水贮备以防水处理中断。为火灾准备充足的贮备水资源是修建水库的第二个重要原因。

建成的水库有可能位于输配系统的起点附近，但是它们更常位于输配系统的末端附近。当地地形学在决定使用低水位还是高水位水库时扮演了十分重要的角色。地下水库常常是开凿出来的，而地面上的水库则是泥土堤坝构建而成的。这些水库的四周和底部衬着混凝土、喷射的水泥砂浆、沥青或者加一个塑胶层以防止或减少水库的水损失（Harem，Bielman，Worth，1976）。在地震带，必须使用钢筋混凝土或一连串的钢板隔间。因为在水流冲击中具有最小的磨损速率，钢筋混凝土常被选用。提高的水池和调压竖管是由钢铁构建而成的，为延缓腐蚀，其内部都经过喷涂（Wade，1974）。

为了防止高质饮用水的潜在污染物进入水库和调压竖管，我们必须多加小心。我们关心的一个方面，在于为了维持水库的完整性，在其内壁应用的涂层化合物。即使经过几个星期的通风，用于溶解含沥青的涂层原料的有机聚合溶剂也不能完全挥发。因此，水库供应的饮用水可能被充斥在空气中的溶剂污染和在与墙壁的接触中被污染。这些化合物中有些是可生物降解有机物，在暖水期可支持异养菌的生长（Schoenen，1986；Thofern，Schoenen，Tuschewitzki，1987；Mackle，1988；Bernhardt，Liesen，1988）。同样用于防止水损失的衬垫材料，可以是沥青、氯化橡胶、环氧树脂或者焦油—环氧树脂化合物，这些物质最终将被生长起来的细菌和堆积的泥土占据（Schoenen，1986）。聚氯乙烯（PVC）薄膜和聚氯乙烯（PVC）涂层材料是使微生物活跃的另一个源泉。从长远来看，用于填充接缝的难硬化的密封剂（包括聚酰胺和硅树脂）不被看作是可以提供微生物生存环境的可能资源。

与真正输配到服务线的水相比，大型水库中水的混合和交换都很缓慢。在一些情况下，水库可能会发生分层或者经历彻底的混合，这些现象仅在环境气温突然改变后或者由于主线路停电或强烈的系统泛滥导致系统中水的严重损失时出现（Geldreich et al.，1992；Clark et al.，1996）。相反，调压竖管在低压时提供一个波动的贮水量，从而为系统提供水压调节。有些时候当水压调节时出现水流的突然变化可能会扰乱沉淀堆积物，将生存能力较强的细菌从生物膜位点冲刷转移至水流主体中。

贮存已处理水的水库应尽可能地覆盖起来，以避免供水受到鸟类粪便的污染（Alter，1954；Fennel，James，Morris，1974）、空气污染和地表水损失。因为野生动植物可能被沙门氏菌感染，而且原生动物对人类致病，因此健康状态与鸟类粪便相关。在每一个区域的野生动植物种群中（任何人类社区也一样），始终有一个被感染的个体群通过粪便传播致病生物体。海鸥是食腐动物，人们常常发现海鸥出现在垃圾填埋场和废物卸载地，寻找那些被多种病原体污染的食物。在夜里，鸟类经常返回水域内地栖息，例如那些被坝所围住的水以及开放的已完成的水库，因此会通过它们的粪便引入病原菌（Fennel，James，Morris，1974）。栖息在高位水库的鸽子被认为是伤寒（typhimurium）沙门氏菌的来源，这一病菌污染了密苏里州一个小社区的供水（Geldreich et al.，1992；Clark et al.，1996）。

空气污染和地表水径流可以造成泥土、腐烂的树叶、草地肥料和意外溢流进入未经覆盖的供应水中。这些原料通过对食物链中生物体和藻类的氮—磷酸盐需求提供支持，增加了水中藻类的生产力。这些因素降低了处理后水的质量。

当水在建筑物中移动时，空气在通风孔中移进、移出，因此被覆盖的输配系统的储水结构偶然也会遭受污染。空气转移过程中，被覆盖的水库暴露在空气中，流动空气中的灰尘和空气污染物散落进去。公用水库面向外界空气的通风口或者通风管应该装备合适的空气过滤器，这样才能维护水质量，使其远离空气传播的污染物。为了防止空气传播的严重损失或者避免制造一个不受欢迎的真空，这样的空气过滤器必须定时更换。鸟类和啮齿动物也可能通过缺少遮蔽物的通风孔进入。鸟类或啮齿动物在通风孔周围的排泄物可能进入供水，并且在稀释作用和残留消毒剂驱散和降低相关生物体活性之前传播到输配系统中。

Jun　Bing

18.3　导致微生物质量恶化的因素

导致微生物质量恶化的因素可能与水源水质、处理方法、输配管网运作和维护等有关。接下来的部分中我们对每个方面加以回顾和评论。

18.3.1　水源水质

输水中的细菌可能来自水源水。高质量的地下水具有如下特征：每 100mL 水中存在的大肠菌数小于 1，并且水中异养菌数量稀少（每毫升水中有少于 10 个生物体存在），即使水温达到最适宜生长温度 15℃及以上也一样（Alson，1982）。因为地下水的蓄水层与地表污染物分离，这些生物量几乎没有变化。然而，有些地下水未能与地表污染物隔离（Allen，Geldreich，1975）。农业化肥的流失可能提供硝酸盐，不正确隔离的垃圾会引入一系列可生物降解的有机物。在这些情况下，地下水中细菌种群变多，每毫升水中可能有 1000～10000 个异养菌。富含铁或硫化合物的地下水为各种有害细菌提供营养物，这些细菌可能会变多并且限制水从水井中流出。当地下水遭到暴雨径流和废水污染时，如果没有屏障，大肠菌和病原体（细菌、病毒、原生动物）会进入输配水中（Craun，1985）。

水源区的暴雨径流以及上游的家用、工业废水排放，使地表水源遭受一系列细菌污染。当被坝围住的水和湖泊可以提供水量和缓冲能力以稀释细菌种群时，我们还必须考虑一些不利因素。湖水的层化/去层化作用、腐烂的藻类、细菌的营养使水质恶化，会影响处理的有效性。

18.3.2　处理工艺

如果地表水处理只使用单一消毒，将不能防止一系列生物体（藻类、原生动物、多细胞动物和昆虫的幼虫）进入供水输配系统（Allen，Taylor，Geldreich，1980）。一定的消毒浓度和接触时间（C·T 值）可以控制大肠菌和病毒数，虽然在当前消毒浓度和接触时间内很多生物体没有被立刻杀死（Hoff，1986），它们最终会死于缺乏日光（藻类）或恶劣的生存环境（多细胞动物和昆虫的幼虫）。对于产芽孢生物体（梭菌）、抗酸菌、革兰氏染色阳性生物体、有色细菌、真菌、酵母、原生动物包囊等环境生物体，消毒也很少有效。在水管管道中可以发现所有这些抵抗力比较强的生物（Hass，Meyer，Fuller，1983；Bonde，1977；Rosenzweig，Minnigh，Pipes，1983；Niemi，Knuth，Lundstrum，1982；Reasoner，Blannon，Geldreich，1989）。

过滤是可以阻止原生动物（内阿米巴、贾第虫、似隐孢菌）进入饮用水的很重要的处理方法，比通常在未净化水处理过程中控制消毒浓度和接触时间更有效果（Logsdon，1987）。作为对滤池不正确的反冲洗或滤池旁路和滤池中管道化的结果，不正确操作的过滤系统是造成释放大量被捕获包囊（贾第鞭虫和隐孢子虫）的原因（Amirtharajah，Wetgstein，1980）。来自河流或者湖泊底部的线虫会在滤砂中孳生，它们可能进入前进的水流中并进入输配系统。尽管线虫是不致病的，但它们可以掩护来自水源水或过滤器滤床中的能养活的细菌。如果这种生物链中的生物体没有被很快消灭掉，它们将为逃脱的幸存者提供到达输配系统的一种途径（Tracy，Carnasena，Wing，1996；Levy et al.，1984）。

正确操作的水处理过程提供了大肠菌和致病微生物进入输配系统的有效屏障。然而，并不能说在这一处理过程中所有非致病生物体都被排除了。关于异养菌群的调查表明，在通常的水处理过程（原水贮存、絮凝、沉淀、快速砂滤、氯消毒）中，大部分异养菌群可出现 4log（99.99%）或者更好的衰减率（Reasoner，Blannon，Geldreich，1989）。但是在异养菌群中，着色生物体很少出现显著的衰减率，因此可能成为处理后的主要细菌，进而成为输配系统中的优势菌种。

粉末炭的应用、颗粒活性炭（GAC）滤池或者生物活性炭（BAC）处理为细菌进入处理水中的微

生物群落提供了更多的机会。高度吸附的颗粒状或粉末炭常常用于去除造成不良臭、味的有机物质。当炭床接近预期中的饱和去除率时，人们将定期更换其中的炭。相反的是，生物活性炭处理过程依赖于永久生物膜的建立以及已经存在于水中的可生物降解有机物，永久生物膜用于降解被处理水中某些难处理的有机物被臭氧化的转化产品。

人们发现在温水期一些大肠菌种（克雷伯氏菌、肠杆菌属、柠檬菌 Citrobacter）转移至颗粒活性炭滤池繁殖，这些大肠菌种随出水流出滤池（McFeters，Kippen，LeChevallier，1986；Camper et al.，1986；Camper et al.，1987；Stewart，Wolf，Means，1990）。在若干家使用粉末活性炭或颗粒活性炭的水处理厂已经处理完的水中，人们检测到有活性炭微粒存在。接受检验的 9 家水处理设施的已处理完成的水样中，17% 以上存在大肠菌繁殖的活性炭微粒（Ridgway，Olson，1981）。这些观察结果确定活性炭微粒为微生物穿透处理屏障进入输配系统提供了一种传送机制。细菌被保护转移至输配系统的其他机制包括颗粒活性炭或生物活性炭中有机物块或聚合体的释放，以及随未沉淀的絮凝剂通过滤池。

此外，使用生物活性炭生产规模处理的输配水中（Symons et al.，1981），异养菌密度显著高于（表 18.1）未使用生物活性炭的类似生产规模处理的水（Hass，Meyer，Paller，1983）。在进入管网过程中，这些生物体的持续和生长将同样被影响消毒剂效力的因素所影响：生活环境、水温、pH 以及可同化有机炭浓度（Hass，Meyer，Paller，1983；Rittmann，Snoeyink，1984）。

18.3.3　输配管网的操作和维护

因为直至最近，涉及饮用水中微生物量的公共健康都一直仅仅局限于所出现的总大肠菌（EPA，1976），新干管的验收或者主干管的维修也只依赖于实验室报告，这种报告表明，在新管段的水中没有检测到大肠菌。作为对总大肠菌数的补充，人们对已安装水管的清洁度进行了一种更加严格的检查，包括对管段水中高异养菌密度的检测（Geldreich et al.，1972；AWWA，1987）。这种情况下的细菌平板计数反映出在铺设或者维修过程中被引入管段的种种土壤生物体。土壤在新管段中沉积，其作用可能不仅是把各种异养菌引入输配管网中，还可能为相关细菌逃避消毒提供一定程度的保护。一些由于使用氯而造成的比较差的消毒结果可以上溯到那些非常脏的管线片断或者接头。

在加拿大的哈利法克斯、新斯科舍，人们发现一条新的供水管线，在铺设过程中将木质材料插入某些管段中（Martin et al.，1982）。

延长恒温培养期后，不同处理方法处理水中细菌种群标准平板计数或 R－2A 计数结果（微生物个数/mL）*　　**表 18.1**

取样数据	石灰软化水			砂滤出水			颗粒活性炭吸附出水		
	SPC 2d	SPC 6d	R－2A 6d	SPC 2d	SPC 6d	R－2A 6d	SPC 2d	SPC 6d	R－2A 6d
最初的	120	350	510	890	1200	1500	<1	140	220
7	31	202	510	820	22000	35000	1	24000	95000
14	7	7	130	<1	1200	9400	<1	600	4400
21	7	18	150	2200	2500	33000	<1	5200	16000
28	3	39	530	700	7800	67000	1	11000	55000
35	<1	490	330	100	6000	25000	<1	12000	74000
42	70	120	1700	1200	71000	22700	N. D.	56000	52000
49	9	1200	23	5000	41000	3000	80	4200	100
56	<1	10	<1	<1	700	12000	N. D.	1900	50000
63	29	190	170	170	2000	3000	N. D.	5000	48000

* 所有细菌培养条件为 35℃，SPC 琼脂，标准平板计数（SPC 琼脂）；N. D.，未做试验。

来源：数据由 Symons 等人校正，1981。

Jun　Bing

与木质结构相关的克雷伯氏菌属逐渐适应了输配管网中的环境，并在裸露的木头表面繁殖生长。水的流动将这种大肠菌传送到总体流动中，相应地引起不令人满意的检测结果。因为木质碎片很难从管线中除去，人们在处理水中加入5mg/L的石灰以解决这个问题，所加入的石灰将输配系统中的水的pH值提高到9.1。在这个pH下，克雷伯氏菌属或者失去活性，或者沉积在管网沉积物中，因而问题被排解掉。

在新管段铺设完成或者对爆裂管进行紧急维修后，最少要使用10ft/s（76.2cm/s）的速率使水流过新管段，以去除管中的土壤微粒，（Buelow et al.，1976）。在直径16in（4.1cm）以上的管线中，可能达不到这一速率，或者这一速率没有效果，因此需要考虑用聚氨酯泡沫擦拭。在冲洗后，消毒剂进入新管段，管中的水停留24～48h以达到最优的消毒效果，优化管线卫生状况。接着进行对大肠菌的细菌学测试（McFeters，Kippin，LeChevallier，1986）和细菌平板计数。如果这些测试结果是令人满意的（每100mL水中大肠菌数小于1，每毫升水中细菌总数小于500），那么这条管线可以用于供水服务。如果测试结果不令人满意，管线应该再进行冲洗，并用含有50mg/L可用游离氯的输配水再次充满。在管线冲洗和重复细菌学测试之前，含氯量在24h的停留时间里不能低于25mg/L。在没有外来碎片的管网中，可用游离氯（1～2mg/L）、高锰酸钾（2.5～4.0mg/L）或者硫酸铜（5.0mg/L）可以用来满足大肠菌的需求（Martin et al.，1982；Harold，1934；Hamilton，1974）。然而，人们发现只有可用游离氯能去除大量异养菌（Buelow et al.，1976）。

18.4　输配水的微生物质量

由于在分离和鉴别一系列生存条件差别较大的广谱生物体方面存在困难，在文献中很少有深入的信息用于鉴定供应水中的所有异养生物体。然而，最近对于这些生物体进行脂肪酸鉴定的研究已经开始给出输配水中很多欠了解的细菌的一些比较好的描述。在细胞脂肪酸分析过程中，细胞被溶解、酸成分被甲基化，最后用气相色谱鉴定（Briganti，Wacker，1995）。通过比较饮用水中生物体的有机酸谱图和已知谱图库中的生物体谱图，最终可以鉴定细菌。先前的研究通常局限于被用户投诉的有色、臭、味的生物体（Hutchinson，Ridgway，1977）。其他研究探测了在食物、饮料、化妆品和制药工业中的危害，这些工业在生产过程中都使用了大量饮用水（Alson，1967；Tenenbaum，1967；Dunnigan，1969；Borgstrom，1978）。接下来的部分是在输配系统中发现的生物体的简要谱图。

18.4.1　细菌谱图

供应水中的多数异养生物体常常来自于水源水，它们幸免于严密的处理过程，并且适应配水管网中的环境（Geldreich，Nash，Spino，1977）。已经存在于整体水中或者在水库和管道沉淀物中富集的痕量有机营养物可能支持不同幸存生物体（异养）群落（表18.2）的生长。在适于繁殖的生长环境中，生物体常常采用混合生长的方式，彼此依赖或者依附在管网腐蚀瘤或沉淀的微粒、沉积物以及多孔渗水结构上。生物体的谱图中可能包括很多革兰氏染色阴性细菌（例如大肠菌和假单胞细菌）、革兰氏染色阳性生物体、孢子形成菌、抗酸细菌、着色生物体、放线菌、真菌和酵母。另外，多种以这些微生物为食的原生动物和线虫也在低流动性管段或者死端等受保护区域被发现。

三种饮用水中用标准平板计数法分离到的微生物种群　　表18.2

水厂滤后水和清水井		输配水系统	
重要的种类	分离到的微生物	重要的种类	分离到的微生物
总大肠菌		总大肠菌	
	肺炎克雷伯氏菌		肺炎克雷伯氏菌

Jun　Bing

续表

水厂滤后水和清水井		输配水系统	
重要的种类	分离到的微生物	重要的种类	分离到的微生物
	泄殖腔肠杆菌		泄殖腔肠杆菌
	Erwinia herbicola		*Erwinia herbicola*
			产气肠杆菌
			埃希氏大肠杆菌
			水媒植物气单胞菌
			Citrobacter freundii
拮抗大肠菌		拮抗大肠菌	
	荧光假单胞菌		荧光假单胞菌
	Maltophila 假单胞菌		*Maltophila* 假单胞菌
	黄杆菌属 sp.		黄杆菌属 sp.
			Cepacia 假单胞菌
			Putida 假单胞菌
			铜绿菌素假单胞菌
			杆菌属 sp.
			放线菌属 sp.
条件致病菌		条件致病菌	
	Maltophila 假单胞菌		*Maltophila* 假单胞菌
	肺炎克雷伯氏菌		肺炎克雷伯氏菌
	摩拉克氏菌属 sp.		摩拉克氏菌属 sp.
	葡萄球菌属 sp. （凝固酶 +）		葡萄球菌属 sp. （凝固酶 +）
			铜绿菌素假单胞菌
			鼻硬结病（*rhinoscheromatis*）
			克雷伯氏菌
			液化沙雷氏菌
			灵杆菌（*Serratia marcescens*）
未确定的种类		未确定的种类	
	乙酸钙不动细菌		乙酸钙不动细菌
	链球菌属 sp.		链球菌属 sp.
			杆菌属 sp.
			棒状杆菌属 sp.
			细球菌属 sp.
			硝化球菌属 sp.

来源：数据来自于 Geldreich 等，1977。

18.4.1.1　大肠菌

总大肠菌数是衡量水处理效率和公共健康风险的主要指标。革兰氏染色阴性菌在供应水中很少出现。表 18.3 中的数据表明了我们遇到的一系列大肠菌种（Geldreich，Nash，Spino，1977；LeChevallier，Seidler，Evans，1980；Olson，Hamani，1980；Herson，Victoreen，1980；Reilly，Kippin，1981；Clark，Burger，Sabatinos，1983；Staley，1983）。大肠菌对氯非常敏感，但是它们可以由于氯的失活而得到保护，其原因有源自源水浊度的微粒、从颗粒活性炭滤池中释放出来的活性炭粒子（Camper et al.，

Jun　Bing

1985）、接触池中的无机沉淀物以及消毒时采用的不恰当条件（包括消毒时间、水的 pH 值和温度）。受伤的大肠菌也可能进入输配系统，它们穿越水处理屏障，或者被引入水管爆裂处、交叉接头处、已完工未来得及覆盖的水库或者低水压处（<20psi）。由于这些原因，我们应该更注意寻找受伤的大肠菌，努力提供一种更敏感的水质测量标准（LeChevallier，McFeters，1985；McFeters，1990；Bucklin，McFeters，Amirtharaja，1991）。

111 个公共供水输配水系统中鉴定出的大肠菌*　　**表 18.3**

Citrobacter	埃希氏菌属（*Escherichia*）
C. freindii	埃希氏大肠杆菌（*E. coli*）
C. diversus	
肠杆菌属（*Enterobacter*）	克雷伯氏菌属（*Klebsiella*）
产气肠杆菌（*Enter. Aerogenes*）	肺炎克雷伯氏菌（*K. pneumoniae*）
黏结肠杆菌（*Enter. Agglomerans*）	*K. rhinoscleromatis*
泄殖腔肠杆菌（*Enter. Cloacae*）	*K. oxytoca K. ozaenae*

* 公布的数据（Geldreich et al.，1977；LeChevallier et al.，1980；Olson，Hanami，1980；Herson，Victoreen，1980；Reilly，Kippin，1981；Clark et al.，1983；Staley，1983）来自（美国）6 个州和（加拿大）安大略省不同的配水系统。

管网中大肠菌的繁殖可能出现在多孔沉淀物积聚的区域（Allen，Taylor，Geldreich，1980；Tuovinen et al.，1980）。这些沉淀物要么是由腐蚀的管段发展来的，要么是由于不恰当的处理过程使一些微粒通过了处理工艺，这些微粒在水流缓慢的地方或者死端区域缓慢沉降，积聚而成。这些位点对细菌繁殖很有吸引力，因为这些沉淀物可以从流经的水里吸收微量养分，并为细菌从流动的水中附着提供了许多表面区域。在大肠菌中，克雷伯氏杆菌、产气肠杆菌、泄殖腔肠杆菌、弗洛因德柠檬菌是繁殖性较强的细菌。这些大肠菌的胶囊化作用提供了免除氯或者其他消毒剂消毒的保护作用。一旦总大肠菌在适当的环境中确定下来，就会发生细菌生长，并导致细胞偶然脱落进入流动的水中。这种情形会一直持续下去，直到水力学剪切影响限制了细菌的繁殖生长，或者提高消毒剂残留量以破坏保护环境使微生物种群失去生长活性。

18.4.1.2　抗菌素抗性细菌

如果供水中有对一种或多种抗菌素有抗性的异样菌，如果这些菌株是条件致病菌或者可以作为其他致病菌的抗性原料，就可能造成对健康的威胁。耐抗菌素（R 因素）细菌可能来源于用作公共水供应的地表水源（Armstrong，Calomiris，Seidler，1982；Bedard et al.，1982）。污水获得带有 R 因素的细菌，这些 R 因素来自污水排水道中人类和家养动物排泄的垃圾以及由农牧场和饲养场流出的暴雨水。特别是农场动物可以从动物饲料中持续获得抗菌素，从而变成一系列耐抗菌素细菌的持续发生器。尽管处理过程可以使水源水中的耐抗菌素细菌（气单胞菌属、哈夫尼菌属、肠杆菌属）失去活性或者被去除，但是这些菌种可能会发生与其他异养菌（假单孢菌属/产碱杆菌属组合、不动细菌属、摩拉克氏菌属、葡萄球菌属和微球菌属）的遗传因素交换（Armstrong et al.，1981）。

在 R 因素随幸存生物体迁移的过程中，供水处理过程显然扮演了混合室的角色，这样，幸存微生物获得了对于不同抗菌素的多种耐受性。很多转化过程发生于建立在活性炭或者砂滤滤池的生物膜上（Armstrong et al.，1981）。消毒过程对于选出耐药物细菌也起到了主要作用。幸免于氯消毒的细菌通常出现对链霉素的抗性，目前尚未发现引起这种情况的原因。经过水处理过程、耐多重抗生素的细菌常常对金属盐（例如，$CuCl_2$，$Pb(NO_3)_2$ 和 $ZnCl_2$）有抗药性（Armstrong et al.，1981）。对输配系统中两个位点的细菌进行的多重抗菌素抗性测试表明其抗菌素抗性具有动态变化（其中一个位点的 R 因素生物体含量为 16.7%，另一个位点的 R 因素生物体含量为 52.4%）。输配系统中，每毫升水中含有 100 个异样菌的典型密度中，40～70 个生物体可能具有一些耐抗生素因素（EI-Zanfaly，Kassein，Badr-Eldin，1987）。我们并不能清楚解释这代表了怎样的健康风险，特别是当每毫升饮用水中异样菌浓度超过 500 个时。

Jun　Bing

18.4.1.3　分枝杆菌

供水中的分枝杆菌的来源包括水源水、已经完工的露天水库、进入地下水的土壤污染物以及线路维修和新线路建筑现场。地下水中的环境微生物密度可达到每 100mL 水中 10～500 个，然而被污染的地表水中这些抗酸菌密度可达到每 100mL 水中 10^4 个。在地表水的水供应过程中，分枝杆菌从每 100mL60 个减少到每 100mL 只有几个。那些与健康相关的水生分枝杆菌（*avium* 分枝杆菌、*gordonae* 分枝杆菌、*flavescens* 分枝杆菌、*fortuitum* 分枝杆菌、*chelonae* 分枝杆菌和草分枝杆菌）可以通过不同途径，包括水供应在易感染人群（免疫力受损的患者、外科手术病人、进行肾透析的人）中繁殖（Haas，Meyer，Fuller，1983；duMoulin，Stottmeier，1986；duMoulin et al.，1985）。

在水处理过程中，这些生物体最显著的减少发生在砂滤阶段。例如，对两个水系统进行为期 18 个月的研究时，通过快速砂滤后抗酸菌浓度的减少范围是 59%～74%。最后的消毒，包括存在残留的游离氯，对离开水处理厂的幸存分枝杆菌密度都没有明显的统计学影响（Haas，Meyer，Fuller，1983；Pelletier，duMoulin，Stottmeier，1988）。即使残留的游离氯存在于较小的 pH 值（5.9～7.1）中，对于减少输配系统中这些生物体的数量也毫无用处。

分枝杆菌在水输配系统中幸存的能力会受到细胞壁的保护性蜡质的影响，这种特性将帮助这些生物体在 1.5mg 的游离氯中接触时间超过 30min 不死。此外，在输配系统的末端，管环境中微生物数量的增加也值得注意，因为在管网末端余氯消失、增加的总有机碳浓度（为细菌提供养料），并且水管中沉淀物和结核（细菌附着的位点）逐渐形成并积聚起来。我们可以预料抗酸菌在某些建筑物的管路系统和它们的相关附属装置中的进一步扩张（Bullin，Tanner，Collins，1970；Haas，Meyer，Paller，1983）。

18.4.1.4　有色细菌

存在于输配水中的一些细菌的特性可以形成明亮的色素。从摄入方面看，很少有人了解它们的健康意义；然而，一些菌株可以引起肠胃炎，另一些菌株与发热反应和败血症有关（Quarles et al.，1974）。处理后的供应水中，有色细菌的季节性出现，表明这些细菌来自以前某个时候的水源供水，或者来自输水管线中的爆裂管和维修现场（Reasoner，Blannon，Geldreich，1989）。

在距离水处理厂 25mile（40km）的管网取样点发现的有色细菌比在河水源头、预沉池、絮凝后、经氯化流向快速砂滤池或者滤池水中发现的有色细菌更多。这一观察结果表明在处理过程中幸存的有色细菌逐渐适应了输配管网中的环境，并在合适的环境中生长起来。

水源水中黄色细菌的比例在秋季最低、在夏季最高。经计算得到，在异养菌群中，有色细菌的平均比例为 26%。任何季节的平板计数中，桔黄色细菌的比例不超过 10%（平均水平为 5.8%），粉红色或红色细菌不超过 3%。紫色、黑色、棕色等有色细菌比例范围是 0.2%～1.5%。

相反的是，在管网取样点中，随季节不同，组成有色细菌的异养菌群比例从 65%～近 90% 不等。最低和最高百分比分别出现在冬季（5%）和秋季（70%）。另一方面，桔黄色细菌在所有有色细菌中的比例，冬季为 82%，秋季仅为 10%。粉红色细菌的比例从小于 1%（冬季、春季和秋季）到 9%（夏季）不等。在输配水中很少遇到其他有色细菌（紫色、黑河和棕色）。有色细菌常以混合菌群的形式存在于输配水中，当环境适合生长时，它们就快速生长，在这些群落中占据统治地位。Wolfe、Ward 和 Olson（1985）发现红色细菌在浓度为 0.75mg/L 的游离氯中可以存活 30～60min，而在浓度为 1.0mg/L 的氯胺中可以存活 60min。脂肪酸分析表明很多红色细菌属于 *Rodococcus* 种，可以产生油脂使它们对消毒具有抵抗性。因为这些生物体是在饮用水中发现的，因此有报道说这些有色细菌来自用于医疗器械的水以及其他使用饮用水的装置（Favero et al.，1974；Favero et al.，1975；Herman，1976）。

18.4.1.5　耐消毒剂细菌

这一细菌种群由一系列具有有限健康意义的生物体组成，这些生物体的存在是消毒处理效率的反映或者是含有很多可以生成孢子的生物体的未经处理的公共水供应中异养细菌区系的描述。Olson 和

Jun　Bing

Hanami（1980）对来自南加利福尼亚的两种不同的公共水供应的细菌种类比较表明异养菌多样性的变化与水源水也有关系（例如，地表水相对于地下水）。在未经处理的地下水中，主要菌种是不动细菌属和假单孢菌属。克雷伯氏菌属在这一供应中也间歇性地以很少数目出现。地表水源氯化消毒后的输配水中的主要菌种包括不动细菌属、假单孢菌属/产碱杆菌属以及黄杆菌。

水的氯化消毒对细菌种群产生了强大的淘汰压力。Ridgway 和 Olson（1982）发现分离于氯化消毒后地表水输配系统的细菌与分离于未经氯化消毒的地下水系统的同种细菌相比，前者对化合氯和游离氯都更具有抵抗力。这些结果也可能受到了经过氯化消毒的地表水系统中微粒上的附着物影响，尽管这两个公共水供应系统中所有水的化学性质相似。分离于任一个水系统的多数抗性微生物（革兰氏染色阳性、孢子产生菌，放线菌以及一些微球菌）暴露在浓度为 10mg/L 的游离氯中持续 2min 仍然可以存活（LeChevallier，Evans，Seidler，1981）。在这两个水输配系统中分离出的大多对氯敏感的细菌（棒状杆球菌属/节细菌属、克雷伯氏菌属、假单孢菌属/产碱杆菌属、黄杆菌/摩拉克氏菌属、不动细菌属以及多数革兰氏染色阳性微球菌）在 1.0mg/L 甚至更小的氯浓度下可快速被杀灭。按氯敏感和耐氯菌种的出现存在明显的矛盾，这种矛盾反映了菌株在种类、细胞的物理聚合和与特殊物质的保护性缔合方面的变化。

18.4.1.6　放线菌和其他相关生物体

这些微生物制造出一些让人讨厌的臭和味散发到供应水中。在温和的气候下，在采取其他处理措施之前，经过贮存池储藏后，水源水中的放线菌会减少 10 倍左右。某些饮用水处理装置，包括慢速砂滤器或者颗粒活性炭过滤吸收器，可以增加进入输配管网的放线菌的密度和种类。经过通风过滤或者通风、砂滤、臭氧化、活性炭吸附等一系列水处理过程后，诺卡氏菌属菌株成为水中的主要菌种。经过絮凝、沉淀、慢速砂滤或者通风和颗粒床过滤等水处理过程后，小单孢子菌属在水中占很大百分比。在用 PVC（聚氯乙烯）覆盖墙面的水库中（Dott，WaschkoDransmann，1981）和沉淀物里富含有机物的输配管网中（Burman，1965；Bays，Burman，Lavis，1970），也会发生放线菌的生长。除了在冷的龙头水中可以发现放线菌外，在芬兰的 3 个自治市的若干热水样品中也发现了嗜热的放线菌和嗜温的真菌（Niemi，Knuth，Lundatrom，1982）。寻常高温放线菌是被检测的 15 个水输配系统中 11 个的主要放线菌。在英国对经处理后供水的两个研究中，单独的氯消毒对去除链霉菌属作用不大。链霉菌以每 100mL 输配水中 2 个的平均密度存在。对放线菌的臭和味的抱怨常常是因为每 100mL 水中超过了 10 个链霉菌或者诺卡氏菌。

18.4.1.7　真菌

尽管在水环境中已发现很多真菌（Nagy，Olson，1982），人们对饮用水中真菌类的关注仍然只局限于它们对垫圈和接头材料的降解性以及消费者对于它们引起的臭和味的抱怨（Burman，1965；Bays，Burman，Lavis，1970；Niemi，Knuth，Lundstrom，1982）。这种关注使人们相当吃惊，因为真菌也是在危险人群中引起医学传染病的原因，并且通过在水蒸气中吸入或者在淋浴、沐浴过程中的身体接触，会引起过敏或者产生毒性反应。

真菌在周围的水中以相对较低的浓度出现（Cooke，1986）。源水在温和气候下的贮存和在过滤和消毒前的化学絮凝可以在一定程度上提高真菌的去除效率，但是并没有办法可以完全去除这种生物体。存在于水源水中的真菌可以穿透砂滤和消毒等过程（Burman，1965；Bays，Burman，Lavian，1970；Hinzelin，Block，1985）。在一个研究（Niemi，Knuth，Lundstrom，1982）中，在 32 个处理后的 29 个水样中检测到了这种生物体。

真菌进入输配管网的途径包括突破各道处理屏障、管网维修时的土壤污染物、进入水库和调压立管的由空气传播的微粒（表 18.4）。夏季水温条件下真菌出现的几率更加频繁。烟曲霉是芬兰 15 种供应水输配系统中的主要真菌种类（Niemi，Knuth，Lundstrom，1982）。在英国公共饮用水中一系列真菌（假头状孢子头菌种、黄萎病菌种、*Trichodorma* 菌种、*Nectriaveridescens*、茎点菌类、瓶霉属菌种）已被鉴定出来（Ridgway，Olson，1982；Dott，Waschko-Dransmann，1981）。在这些饮用水中真菌密度通常小

Jun　Bing

于 100mL 水中 10 个。

饮用水中真菌的浓度*　　**表 18.4**

配水系统+	取样点	样品数量	每 100mL 平均个数
SR	水源	6	2.7
MW		3	54.0
BG		8	2.0
WH		2	8.0
BL		6	22.0
BL	暴露于空气的出厂水	3	3.0
SR	处理完的水	4	3.3
WH		2	<1.0
BL		5	5.0
BL	水库（清水池）	5	40.0
SR	住宅水龙头	34	3.2
MW		65	3.8
BG		11	2.6
WH		22	2.6
BL		20	3.7
WH	消火栓	4	16.6
BL		7	9.0

* 数据来源于 5 个小型水系统，经 Rosenzweig 等人校正，1983。

+ BG，Bradford Glen 水系统；BL，Brooklawn 配水系统；MW，Marshallton Woods 水系统；SR，Spring Run 水系统；WH，Woodbury Heights 水系统。

消费者常常抱怨每 100mL 供应水中有 10 个真菌的臭和味令人难以忍受（Burman，1965）。在两种输配系统（南加利福尼亚的氯化消毒和非氯化消毒的供应水）中出现最频繁的 4 类丝状真菌分别是青霉菌、*Sporocybe*（孢母菌）、*Acremonium* 和拟青霉菌属（Nagy，Olson，1982）。在未经氯化消毒的系统中，青霉素和 *Acremonium* 代表从 14 个属中鉴定出来的 538 个群体中的 50% 左右，而 *Sporocybe* 和拟青霉菌属占出现在氯化消毒输配系统的 19 个属中 923 个真菌菌种的 56%。多数丝状真菌表现为非致病的腐物寄生菌。来自未经氯化消毒和经过氯化消毒系统的真菌平均密度分别是每 100mL 水中 18 个和每 100mL 水中 34 个。从宾夕法尼亚州的 3 个小型供水厂水输配系统中分离的烟曲霉、黑曲霉和产草酸青霉素的分生孢子与酵母相比，对氯灭活表现出极大的抗性（Rosenzweig，Mironigh，Pipes，1983）。

酵母是在水环境中发现的另一种真菌。化学絮凝和沉淀可以从水源水中去除 90% 至 99% 的酵母，粒状滤床可以去除剩余酵母的 90%，这样，氯消毒对进一步减少酵母几乎没有影响。酵母对游离氯的抗性主要是因为它具有厚而坚硬的细胞壁，这种细胞壁为氯的渗透设置了很大的障碍。从输配水中分离出的特殊菌种包括盾状假丝酵母菌（*Candida parapsilosis*）、*famata* 假丝酵母菌（*C. famata*）、*laurentis* 隐球菌（*Cryptococcus laurentis*）、微白色隐球菌（*C. albidus*）、*glutinis* 蔷薇色酵母菌（*Rhodotorula glutinis*）、*minuta* 蔷薇色酵母菌（*R. minuta*）和 rubra 蔷薇色酵母菌（*R. minuta*）（*Hinzelin*，Block，1985；*Engelbrecht*，Haas，1977）。据调查，在处理完毕的饮用水中，酵母的密度为 1.5 个/L。尽管初始浓度低，但是酵母可以在水管中缓慢繁殖，随着时间的推移甚至可以成为多数。

Jun　　Bing

18.4.2　输配水过程中消毒剂的稳定性

在饮用水供应系统中消毒剂的稳定性非常重要，特别是对于减少或防止幸存微生物的繁殖以及使随

管网污染物侵入而带入的细菌失活。细菌繁殖会给输配管网带来腐蚀影响，也会对色臭味等感官指标发生不利影响。同样，与健康相关的机会菌的再生以及他们对大肠菌检测的影响也不应该作为一个微不足道的问题。对969个公共水系统进行的国家社区供水研究所取得的数据（表18.5）分析（Geldreich et al.，1972）显示，含有大约0.1～0.3mg/L标准残留氯的输配系统中，超过60%的标准平板计数只有10个或者更少的生物体。沉积物的保护性生存环境和抗氯生物体的选择性生存是将剩余氯浓度提高到0.3mg/L以上时并不能进一步降低平板计数数值的原因。在对取自巴尔的摩、弗雷德里克、马里兰输配系统中取得的986个样品的广泛研究中发现，自由残留氯的维持是维持标准平板计数低数值的最具影响的措施（Snead et al.，1980）。

饮用水配水系统*中不同浓度的余氯量对异养菌平板计数的影响　　**表18.5**

标准平板计数+	余氯量（mg/L）							
	0.0	0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
<1	8.1	14.6	19.7	12.8	16.4	17.9	4.5	17.9
1～10	20.4	29.2	38.2	48.9	45.5	51.3	59.1	42.9
11～100	37.3	33.7	28.9	26.6	23.6	23.1	31.8	28.6
101～500	18.6	11.2	7.9	9.6	12.7	5.1	4.5	10.7
500～1000	5.6	6.7	1.3	2.1	1.8	0	0	0
>1000	10.0	4.5	3.9	0	0	2.6	0	0
样品数	520	89	76	94	55	39	22	28

* 所有的数值都是样品指示标准平板计数的百分数。

\+ 标准平板计数（48h培养期，35℃）。

来源：Geldreich等的数据，1972。

输配水系统中氯的残留量对与污染物相关的致病菌的失活有非常大的影响，这些污染物会缓慢渗透进入大体积的优质饮用水。这种保护性屏障很显然存在局限性。输配水中的游离氯残留量常常在0.1～0.3mg/L之间，氯胺浓度常常在0.2～2.0mg/L之间。对于大量带味儿、颜色以及乳状混浊的沉淀物的侵入，这样的残留量将不能提供足够的保护。对军事基地一个废弃的小型输配系统所进行的研究表明，初始游离氯残留量为0.7mg/L、龙头水pH值为8，加入大量废水将水平提高到1%，在60min内3log（99.9%）或者更多细菌失活。这些条件下滤过性病毒的失活率小于2log（99%）。在实验室蓄水池试验中，当注入新鲜的未经污染的氯化消毒后的龙头水以补充残留氯的时候，在高浓度废水测试中观察到更大的失活作用。进一步讲，对于来自被污染的供应水中的微生物的快速失活，游离氯残留物比化合氯残留物有更大作用（Snead et al.，1980）。

与化合氯残留物或者不可察觉的残留物相关的输配系统问题已在不同场合下得到证实（Langelier，1936；McCauley，1960；Stumm，1960）。在这些情况下，化合氯在一个初始的令人满意的状态下使用，在这种状态下，氯胺浓度在整个系统中较易维持，细菌数量也很低。然而，几年的时间，由于过度使用游离氨（>0.1mg/L）而造成的氮饱和问题将会显现出来，这将促进与氮化合的细菌的生长（Wolfe et al.，1988；Ike，Wolfe，Means，1988）。氮饱和也会在抑制氯胺残留物、促进异养菌生长方面带来不利影响（Kirmeyer et al.，1995）。

将一个系统转换为游离氯残留物系统一般会引起消费者投诉数量的增加，因为其有机物的氧化富集产生了臭和味，这些可能使在输配系统末端维持足够的游离氯浓度变得困难。在这些实例中应用系统性的主管冲洗程序后，整个系统中都建立起游离氯残留物，细菌数量有所减少，关于臭味的投诉也下降了（Brodeur，Singley，Thurrott，1976）。

臭氧常用作初级消毒剂，由于它的高反应性，它不用于输配系统中，人们也不希望它存在于输配系

Jun　Bing

统中。臭氧（以及其他消毒剂，例如氯）可以和非降解性的自然有机材料进行反应，让他们变得可生物降解。这种可生物降解有机物（BOM）可以刺激细菌生长，造成可检测到的大肠菌问题、臭味问题、细菌引起的腐蚀以及潜在的公共健康风险。

18.5　影响细菌繁殖的因素

供水干管、水库、调压竖管、交叉接头、消火栓、阀门以及供水管线和仪表装置都有成为微生物栖息场所的潜在可能。一旦合适的接触位点建立起来，没有任何管材可以免除潜在的细菌繁殖。提供足够的时间，腐蚀性水或微生物活动开始侵蚀金属管表面；水的特性可能改变石棉/水泥干管的表面结构；微生物活动在塑料管材的光滑内表面上形成坑洼（见第 17 章，腐蚀和沉淀的控制）。即使使用多年的管段也不是都显示出变坏的迹象；在某些情况下，水的化学特性和高速率持续运动有助于防止腐蚀和溶蚀性的化学和微生物物种的堆集。

18.5.1　栖息环境特性

管网中的复杂结构和水运动主流以外的地方是沉淀富集、结核形成和扩展以及微生物繁殖的最适宜场所。由于腐蚀，有时候由于不恰当地应用防腐蚀添加剂而造成的沉淀物在这些位点进行富集。低速流动区域也是过滤或未经过滤的水中引起混浊的颗粒、不稳定的絮凝剂、活性炭微粒和微生物残骸等沉积的地方。

管壁表面的腐蚀不只为细菌繁殖提供了相应的生活环境，也是一种营养源，同时为细菌逃脱残留的氯消毒剂提供了一定的保护。在饮用水系统中，铁管上腐蚀结核中出现的大肠菌已经被很多调查者研究过（LeChevallier，Babcock，Lee，1987；Opheim，Grochowski，Smith，1988；Facey，Smith，Ernde，1990；Emde，Smith，Facey，1992）。实验室研究表明，低碳钢表面与非腐蚀性的聚炭酸酯表面相比，前者的异养菌平板计数和大肠菌群数要高 10 倍（Camper et al.，1996）。由于管壁上的结核引起的表面积增长、结核内细菌的浓度以及嗜铁细菌的有机分泌物被认为是铁腐蚀可以刺激细菌生长的原因。

LeChevallier，Lowry 和 Lee（1990）发现，对镀锌管、铜管或聚氯乙烯（PVC）管表面的生物膜进行消毒，1mg/L 游离氯或者一氯胺是有效的，但是对钢管上的生物体进行消毒，要持续几周的残留游离氯达到 5mg/L 才有效。接下来的研究表明，腐蚀速度、氯化物和硫酸盐对碳酸氢盐的摩尔浓度比率（见 Larson 指数）、残留的氯胺以及防腐剂水平等结合在一起构成微生物在铁管中生长的生物膜消毒率变动的 75%（LeChevallier et al.，1993）。通过运用水化学进行的腐蚀控制（即 pH 和碱度；Langelier 指数）或者磷酸盐和硅酸盐防腐剂的应用不仅应该作为保护管材的措施，也应该被作为微生物控制计划的必要组成部分。

18.5.2　浊度和微粒的影响

在处理完的水中引起浊度的微粒也有利于管网末梢和在多孔水垢和结核内的沉淀积聚。因为浊度只是测量水中微粒物的间接方法，它并没有提供被检测出的微粒的类型、数量、尺寸等具体信息。然而，输配系统中的浊度监测是一种很好的质量控制措施。超过 1NTU 的浊度值可能表明输配管网需要清洗，并且表明需要查找管网腐蚀的区域，这些区域必须加以控制。

通常，黏土、水絮凝剂等无机颗粒会吸引多种生物体。但是，这些颗粒对氯消毒几乎不显示出保护作用，因为它们不具有需求的有机物质（Hiisverta，1986）。因此，沿输配管网，很少有活细胞从这些类型的颗粒中传送到潜在的栖息处。

相反的是，有机颗粒和季节性开花的海藻细胞团能成为微生物穿过某些处理工艺（包括消毒）的

Jun　Bing

传输工具。涉及的有机颗粒包括排泄物细胞残骸（Hoff，1978）、含有细菌和病毒聚集体的废水残渣（Hejkal et al.，1979）、海藻细胞的保护垫以及为相关异养菌提供附着位点的活性炭颗粒（Allen，Taylor，Geldreich，1980；Ridgway，Olson，1981；Foster et al.，1980；Camper et al.，1987）。

18.5.3　肉眼能见的无脊椎动物中的微生物通道

输配水中很多更大型、更复杂的生物有机体的出现并没有被公认为是输配水水质中存在的问题，这些生物有机体包括甲壳类（端足目、桡脚类、等足目、介形亚纲动物）、线虫、扁虫、水虱以及摇蚊等昆虫幼虫（Small，Greaves，1968；MacKenthun，Keup，1970；Geraldi，Grimm，1982；Chang，Woodward，Kabler，1960；Levy et al.，1984；Levy，Hart，Cheetham，1986；Zrupko，1988）。尽管这些生物体可能存在于水源水中，大部分已被各种处理工艺去除，但是仍有一些继续在滤床中积累起来，并且释放出成功逃脱消毒的后代并迁移至输配水系统中（Cobb，1918；George，1966；Tombes et al.，1979；Mott，Harrison，1983）。在这种情况下，这些无脊椎动物可以隐匿并保护大肠菌和军团菌，使它们免于接触代表性的存在于输配水系统中的高浓度消毒剂（Tracy，Camarena，Wing，1966；Chang et al.，1960；Smerda，Jensen，Anderson，1971；Sarai，1976）。被摄取的细菌不仅可以幸存下来，还可以在无脊椎动物宿主体内富集，并在稍晚时间随着宿主细胞爆裂或断裂而释放出来（Fields et al.，1984；Tyndall，Domingue，1982）。这种现象可能是某些大肠菌和细菌能穿越水处理屏障而持续释放的原因。尽管部分细菌携带者（原生动物、线虫等）可以很快在输配水系统中残留氯的作用下失活，其他细菌缓慢死亡或者渐渐适应管网沉积物或者结核上的可利用食物源（细菌生物膜）。它们可能附属在这些位点，并随着水流前进获得新的生物体。

18.5.4　微生物存留和生长的主要因素

输配水系统中的营养源、被保护的生活环境、适于快速生长的水温都是微生物生长繁殖起来的关键因素（Geldreich，Nash，Spino，1977；Water Research Centre，1977）。不是所有进入输配水系统中的细菌都可以持久存留或者可以适应环境和生长（Reasoner，Blannon，Geldreich，1989；Ridgway，Anisworth，Gwilliam，1978；Victoreen，1978；Vander Kooij，Zoeteman，1978）。在所有大肠菌指示群落中，克雷伯氏菌属、柠檬菌属和肠杆菌属的菌株常常出现在输配水系统中（Martin et al.，1982；Geldeich，Nash，Spino，1977；Ptak，Ginsburg，Willey，1973），并且这些菌株可以在贫营养的环境中生长。可能生长的其他菌种还包括假单孢菌属、黄杆菌、不动细菌属和节细菌属。因为这些细菌是对大肠菌检测的潜在干扰，并且是众所周知的机会病菌，所以这些问题显得特别麻烦（Geldreich，Nash，Spino，1977；Hutchinson，Weaver，Scherago，1943；Fischer，1950；Herman，Himmelsbach，1965；von Graevenitz，1977；Herson，1980）。

18.5.4.1　细菌的营养物

包括磷、氮、痕量金属和碳在内的天然和人造的基本营养物质来自于水源水，并以不同的浓度存在。地表水从市政排污渠、工业废水、农业活动中得到多种有机体。尽管溶解性有机碳中的某些营养组分可以通过常规工艺去除（20% ~50%），但是，还需要为进一步减少痕量有机残留物而投入更多的精力去改进工艺。把臭氧与颗粒活性炭或其他生物处理装置（例如，增强消毒副产物前体物控制的装置）联合起来可以减少生物可同化有机碳，因而可以防止形成微生物膜的机会，也可以防止大肠菌生长。对于具有相当干净的地表水源的仅依赖消毒处理的水厂来说，在湖水混层期常常存在来自自然性木质素、藻华以及循环性底泥的有机物组分的季节性威胁。这些有机原料进入输配水管网，在那里，它们增强了一系列水生细菌的生长（Postgate，Hunter，1962）。

为了在减少输配水系统中微生物存留和生长潜力方面取得成功，必须减少营养基质中的有机部分，因为在水生环境中必不可少的无机物是普遍存在的（Allen，Geldreich，1977；Tuovinen，Hsu，1982）。

多种研究表明，生物处理可以以 90% 的高效去除生物可降解有机碳（Bourbigot，Dodin，Lherritier，1982；Van der Kooij，Visser，Hijnen，1982；Van der Kooij，1987；Janssens，Meheus，Dirickx，1984；Pascal et al.，1986；Bablon，Ventresque，Roy，1987；LeChevallier et al.，1992）。为抑制细菌生长而减少有机碳的处理措施对于降低味、臭、色度、氯需求量和消毒副产物生成都有好处。

18.5.4.2　磷

环境中的磷元素常以磷酸盐（PO_4^{3-}）的特定形式出现，其中磷具有 +5 价化合价。在缺氧条件下，杆菌、假单胞菌、梭菌的某些种类可以把磷酸盐还原为次磷酸盐（PO_2^{3-}）和亚磷酸盐（PO_3^{3-}），但是，我们可以认为这些转化是有限的并且在数量上可以忽略不计。因为磷元素并不（象有机炭那样）被细菌活动所消耗，在水环境中磷元素的反应速率可克服水体中磷酸盐的低水平。尽管一些研究人员认为在某些水环境中要限制磷元素的含量（Herson，Marshall，Victoreen，1984；Haas，Bitter，Scheff，1988），但 Rosenzweig（1987）发现，基于磷的防腐剂并不能显著影响某些大肠菌菌株的生长。高含量的 Virchem932，一种磷酸锌盐，表现出对某些大肠菌种的抑制作用。

18.5.4.3　氮

细菌代谢作用所需的基本氮元素可通过多种途径获得。取水点上游排放的污水、缺乏土壤保护的地下水蓄水层附近的垃圾填埋操作、流域中农场和花园季节性的施肥等水域条件常常是引入氮化合物的主要因素。

对水处理操作也应尽可能小心，以将引入氮元素的可能性降到最低。例如，为了合成氯胺所用的氨水可以增加水中额外的氨。氨是自养细菌的电子原料，并且可以促进输配水系统中细菌的生长。Rittmann 和 Snoeyink（1984）发现，地下水中氨的浓度常常很高，足够引起生物不稳定。氨氧化细菌（硝化细菌）的增殖会加速余氯消耗、增加亚硝酸盐含量，并且刺激平板计数异养菌的生长。Crowe 和 Bouwer（1987）的评论认为，生物处理技术对于去除水中的氨和硝酸盐是有效的。特别是由于克雷伯氏菌属的某些菌株可以固定分子氮，目前氮在大肠菌生长过程中所扮演的确切角色还未能弄清。

18.5.4.4　金属离子和盐

存在于盐中的可用痕量金属离子（Fe^{2+}，Fe^{3+}，Mg^{2+} 等）也是微生物所需的营养基质。Victoreen（1977，1980，1984）指出，氧化铁刺激大肠菌的生长。生物膜共同体中的其他异养菌进行正常的新陈代谢时（Laskin，LeChevallier，1977）也需要痕量铜盐、Mg 和 Mn 离子。

18.5.4.5　碳

异养菌利用有机碳作为合成新细胞的原料（同化作用）和能量来源（异化作用）（LeChevallier，Welch，Smith，1996）。饮用水中的多数有机碳都是原水中自然存在的，并且来自活的和腐败的植物。这些化合物可能包括腐殖酸和富里酸、聚合碳水化合物、蛋白质和羧酸。在美国环保署国家有机物考察报告（National Organic Reconnaissance Survey）（Symons et al.，1975）中，在处理完的饮用水中，80 个取样点不可净化的总有机碳含量范围在 0.05 ~ 12.2mg/L，中值浓度为 1.5mg/L。因为异养菌对碳、氮、磷的需求量比率大约为 100∶10∶1（C∶N∶P），有机碳常常作为限制生长的营养物质。

18.5.5　水中可生物降解有机碳的测量

生物可同化有机碳（AOC）和可生物降解有机碳（BDOC）含量是最常用来衡量水的生物稳定性的两个指标。AOC 的测量基于两个试验菌种（荧光假单孢菌 P17 和螺旋菌 NOX）的生物测定。水样中细菌的生长情况如菌落数、ATP 和最大生长量等都可以通过查已知浓度标准有机物（如乙酸、草酸）的标准曲线，计算出相应的 AOC（EPA，1976；Van der Kooij，Hijnen，1985）。可同化生物有机碳可以表达为微克乙酸碳，可生物降解的溶解性有机碳可以用来评价微生物在培养过程中 DOC 所减少的量，初始浓度和最终的 DOC 浓度之差就是可生物降解有机碳部分（Pascal et al.，1986；Servais，Billen，Hascoet，1987；Joret，1988；Serais，Laurent，Randon，1993）。

Jun　Bing

18.5.5.1　微生物在管网中的滞留孳生

管网中的孔穴和突出部分可以吸附和浓缩营养物质。在管网维修时发现在4个供水系统主干管中都发现了微生物的繁殖现象，其浓度可以达到390～76万个/mL（Allen，Geldrich，1977），其浓度的差异取决于管网突起部分的不同特性和结构（Tuovinen，Hsu，1982）。用扫描电镜对突起部位进行观察时发现，微生物主要存在于这些突起的表面。因为这些地方是水的交界处，营养物质和氧供应也较为充足（Allen，Taylor，Geldreich，1980；Tuovinen et al.，1980）。

在水流中细菌要紧密地吸附在管壁表面才能繁殖，其方法是通过从细胞膜中伸出的须根吸附到其他细菌的表面或周围的物体表面上（Costeron，Geesey，Cheng，1978；Bitton，Marshall，1980）。这些须根牢牢地吸在沉淀物的表面，孔穴和管道的接头处和粗燥的管壁表面，避免了单个细菌在水的剪切力下被冲刷掉。正是由于这些多糖类物质保护细菌免受消毒剂的伤害。

不是所有管段都适合于细菌的繁殖。在较高水流速度和管道内部相对比较平滑的地方细菌不容易繁殖。高的水流速度也增加了营养物的流通量，减少了对微生物免受消毒的保护作用（Victoreen，1978）。而在沉积物表面和节点、流速低和管道的死水区和交界处（图18.1a至d）细菌非常容易生长（Olson，1982；Allen，Taylor，Geldreich，1980；Victoreen，1978；Allen，Geldreich，1977；Victoreen，1974；Victoreen，1977；Ainsworth，Ridgway，Guilliam，1978；Lee，O'Connor，Banerji，1980）。因此，人们希望找到沿着管道表面生长的生物膜斑点。

18.5.5.2　供水的贮备

清水池、贮水箱和竖管是生物膜容易孳生的地方。长时间贮水和较低的水流流速以及清扫不及时等原因都会造成这些地方细菌的生长。由于水不是从贮水池的底部抽出，因此其底部会有一部分沉淀积累。贮水池中的沉淀物对没有过滤的地表水和只经过简单工序和消毒的工艺有较大的影响。对地表水进行过滤可以去除水中的生物降解物质（如藻类和植物碎片）和其他的悬浮固体。这些物质如果不能被去除会在流速较慢处和贮水池中沉积，这些可生物同化有机物会造成管网中功能细菌的生长。

在水泥管道上的水泥砂浆及塑料添加剂如密封用的环氧树脂、沥青和PVC管及水泥腐蚀的地方可以形成生物膜（Schoenen，1986）。金属结构由于腐蚀也会存在微生物活性的提高。如在管道的缝隙处和结合点位置。一些多孔物质如砖和木头等用于贮水时更加适合微生物的生长，而通过冲洗和消毒不易去除。

美国等西方国家小型供水系统如州和联邦的娱乐区域、移动公园和汽车旅馆等通常用红木作为贮水池的原料，这些红木会导致细菌的繁殖，使水中的大肠杆菌不能达到标准。一些研究表明，克雷伯氏菌会随着树种进入水中，从树的树皮及木质得到水和营养后萌发，从而使其在红木上面生长（Knittel，Seidler，Cake，1977），大肠杆菌也可以从树木中的糖分中获得营养（Seidler，Morrow，Bagley，1977；Talbot，Seidler，1979）。随后的研究发现新的红木贮水池是克雷伯氏菌和大肠杆菌的产生地，并导致其内部生物膜的形成（Seidler，Morrow，Bagley，1977）。对于没有内衬的红木贮水池这种情况更为严重，对其进行消毒并不能消除细菌的存在，因为它们可以进入木头的空隙中。维持余氯浓度为0.2～0.4mg/L时，使可以利用的糖都释放出来后，2年后会解决这个问题（Talbot，Morrow，Seidler，1979）。最有效的方法是用塑料或玻璃纤维做内衬阻止糖的泄漏和微生物的繁殖。

为了阻止在各种贮水设施中水质的下降，对黏土结构与水接触的沉淀物等对细菌具有保护作用的部位进行系统和经常的检查是必要的。这些沉淀和生长部位被及时清除，臭味问题和微生物生长的现象就会减少。

18.5.5.3　水温的影响

细菌的生长和水中的营养物质有关，和温度也有很大的关系。水温在10°C以上时加速了缓慢生长的微生物的生长速度，低水温导致新生细胞和老细胞的生长平衡。从输配水系统中得到的数据表明，细菌的数目会随着季节水温的变化有很大的变化，通常异养菌的数目比大肠杆菌的数目更高（Geldreich，

Jun　Bing

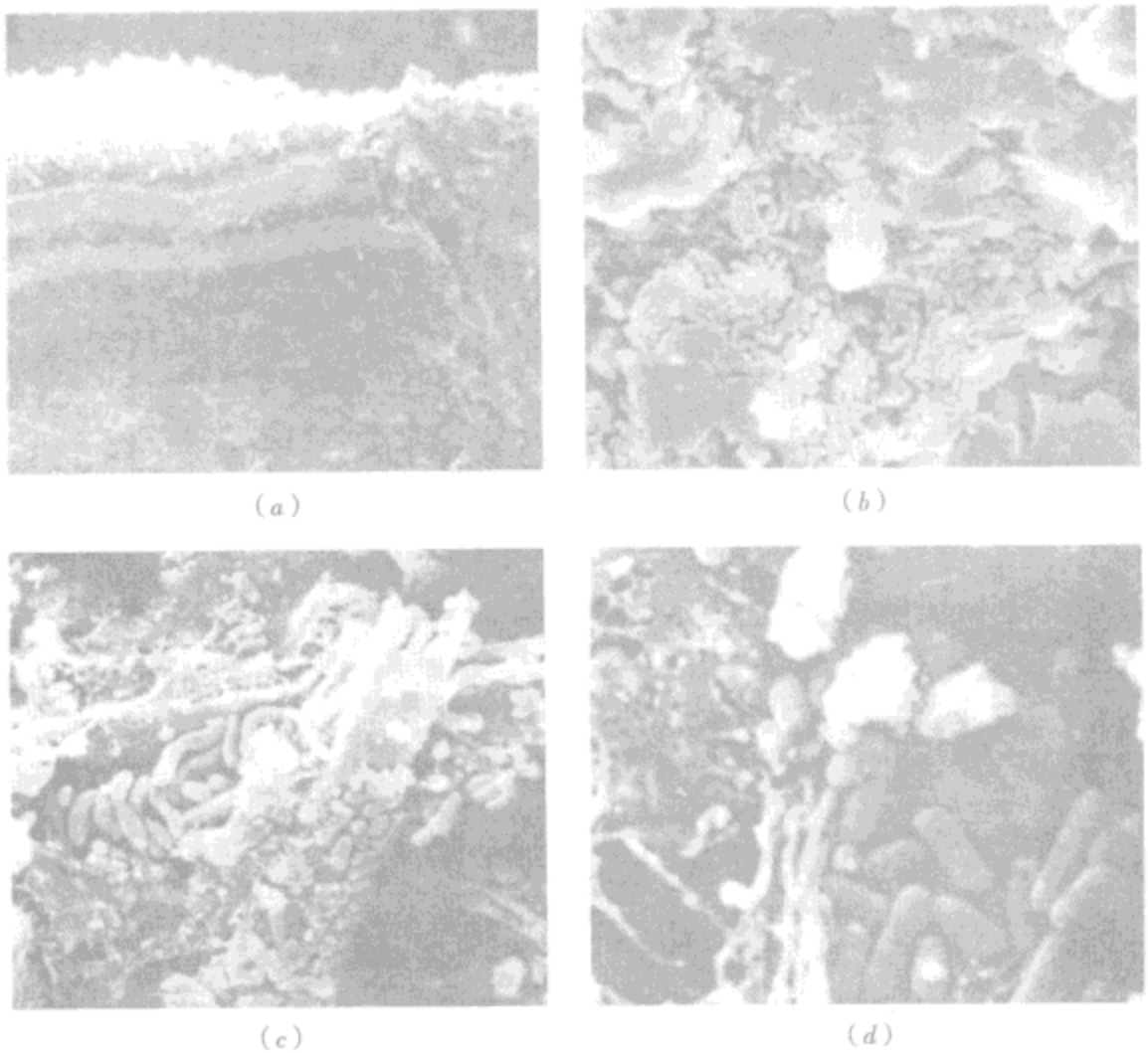


图 18.1

（a）管中结核的交错部分显示出水界面处松散的表面材料和管壁附近压实的沉淀物。样品放大倍率，100 ×。（b）多孔渗水的沉淀物外壳上细菌繁殖的位点。电子显微照片放大倍率，3000 ×。材料来源于剑桥、马萨诸塞州、输配水系统管网。（c）在沉淀物表面材料上细菌生长的附着位点。电子显微照片放大倍率，4000 ×。材料来源于剑桥，马萨诸塞州，输配水系统管网。（d）多孔渗水水垢中受保护的生存环境和微生物群落。电子显微照片放大倍率，11000 ×。材料来源于剑桥，马萨诸塞州，输配水系统管网。

Nash，Spino，1977；Howard，1940）。由于在南加利福尼亚地区的地下水系统中水的温度通常稳定在 50 ℉（10℃），可生物同化有机碳的含量较低，细菌的生长与温度的关系并不明显（Olson，1982）。在管道上的营养物质的聚集可能是造成夏季细菌在输配水系统表面生长的原因。

18.6　系统的监测

一个可靠的供水系统不会有爆发疾病的记录。但是用这种方法来表明公共供水的水质合格并不能在检测到水生疾病之前就干预潜在的污染事件。另外，大多数肠道疾病是不予报道的，从而进一步降低公共卫生官员检测疾病爆发的能力，只有大爆发才能检测到。因此，仅仅依赖于没有水生疾病的爆发违背了保护公共健康的原则。明智的方法是对一个水处理的有效性进行监测，建立一个持久的数据库。这个数据库能够提早提供输配水系统中微生物的恶化情况，如细菌数量的增长等。由于大肠杆菌的爆发是人们比较关注的问题，需要采取一定的技术措施（LeChevallier，McFeten，1985；APHA/AWWA/WEF，1995）来最大程度地检出通过水处理系统的大肠杆菌（Bucklin，McFeters，Amirtharaja，1991）。

为达到这个目的，推荐对输配水系统采用两个层次的监测措施以便更好地对处理系统的特性和处理效果进行有效的监测，（1）符合性监测和（2）专门的监测。常规的符合性监测包括在系统的规划输配

Jun　Bing

水系统的主要服务面积内进行取样以保证在整个供水服务面积上的饮用水安全供给。在美国这种符合性监测必须得到政府部门的批准。而专门的监测是用于对本地一些有问题、需要改正的系统的特性及处理效果进行监测。

18.6.1　取样频率的指导原则

取样频率和取样点的选择对提高供水系统微生物的监测是非常重要的。优化取样频率时要考虑多种因素的影响（Hoskins，1941；技术小组委员会，1943；世界卫生组织，1971；安全饮用水委员会，1977；Berger，Argaman，1983；NATO/CCMS，1984；世界卫生组织，1984）。受保护的地下水水质是比较好的，可以不像地表水那样进行监测，当以消毒作为惟一处理方法时，系统的屏障作用就必须要重视起来。如果采用常规处理工艺时，需要对系统进行经常的监测。

在一些系统中，如果发生旧的无内衬管道的腐蚀，主管道的破裂，交叉连接处的潜在问题增多，频繁出现逆向流动等情况，那么管道网络的整体性往往是一个重要问题，每个水系统在其强、弱环节上都是独特的，因此要求有个性化的监测频率。这种方法是复杂的，而且难于把国家规范的众多要求转换成最小频率，但是水务部门应该努力把它作为其监测计划的延伸。

包括美国在内，许多国家对大肠杆菌的采样频率都是基于服务区的人口数来采用的（世界卫生组织，1971；健康和社会安全部门，1969；欧共体理事会，1975；国家健康和福利部门，1977；世界卫生组织，1970）。这种方法的基础是随着人口数的增长，系统的大小及复杂程度都是增长的，同时系统由于交叉和倒虹吸而产生的污染也增长。因此需要强调证实输配水系统中饮用水的安全（Craun，1978）。而对水处理工艺过程的有效性的监测还在其次。在将来，随着隐孢子虫病的爆发重点将转到减少消毒副产物，对地表水质及处理屏障的有效性进行更为严格的监测已不能忽视了。

在一定人数的服务范围内，需建立一定数目的取样数量，这是建立有效监测的一个重要步骤。对服务人口小于1万的供水系统，日常监测频率并不令人满意，对大多数的供水系统适当的取样频率对日常监测具有重要作用（Pipes，1983；Jacobs et al.，1986；Morita，1987）。小的供水系统由于没有日常监测，水生疾病爆发的频率较高，这些小的供水系统需要每个月进行5次取样（USEPA，1989），而对大肠杆菌需要每周进行一次检测，由于小供水系统的管道系统的连接数较少，监测不复杂，对剩余消毒剂进行检测，可以防止污染问题的出现。

对小的系统进行检测的实验室费用较高，因此国家推荐采用阶段性的卫生调查保证供水对人体健康的影响并减少国家财政支出。对于人口数少于3300人的以地下水和过滤处理的地表水为水源的小供水系统，可以采取三年的卫生调查来替代监测，调查包括在线监测流域、水源处理过程及输配水系统和建立管理人员的数据库。目的是为了保证对整个区域连续供应安全的饮用水。

用异养菌平板计数的方法，如果95%的区域内都满足500个/mL就可以减少对其进行监测（USEPA，1989），如果大于这个数字，就需要对这些地区的水管进行冲洗和增加剩余消毒剂的量。但这只是权宜之计，需要通过高级的处理工艺来减少可生物降解有机物以达到标准。

对细菌监测要求和在一段时间内大肠杆菌爆发的频率是一致的（USEPA，1989）。这样的数据可以从常规细菌滤膜法和多管发酵培养检测得到，可以检测出大肠杆菌的存在。但这只是说明大肠杆菌的存在，没有说明大肠杆菌的数目。对小的输配水系统，规定在任何一个月出现的频率都不能超过5%，对于人数小于3300人的小供水系统，在最近监测的60个样品中得到的数据被用来检测大肠杆菌出现的频率。因为每月集中进行检测的数据不具有代表性。在一个长时间段内大肠杆菌的出现频率能够提供重要的指示，说明水处理系统在连续提供安全饮用水方面的效率和操作技巧。

超过5%的出现频率时，需要更加重视对管网的监测强度。并且要对粪大肠杆菌和大肠埃希氏杆菌进行检查，一些区域可能存在粪便的污染。可以根据一些地区在夏季和秋季生物膜的发生历史情况，寻找与大肠杆菌条例的不符之处，避免经常发出煮水通告，如果检测明显增加，对粪便的污染源调查也是

Jun　Bing

必须的，并且要采取一些应急措施。一些系统有变化的也要进行每年一次的卫生调查和进行有效的交叉控制措施。

18.6.2　取样点的选择

取样点的选择应使这个点对整个输配水系统各个时段都能进行有效的监测。不论输配水系统的大小，都需要在管网固定地点取样进行监测，如泵站、贮水池和大肠杆菌爆发的地方。这些地点具有较好的代表性（即在输配水系统中具有代表性的永久取样点）。其他的地点可以在输配水系统中随机选取，主要选取与主干管连接的自来水龙头，不要选贮水池。取样点应该包括可能存在污染和交叉的地方及可能存在虹吸现象的地方，如医院、学校、公共建筑物、高层建筑、宾馆、工厂及居民区。

取样口应该避免靠近池子的底部及邻近土壤以防止污染，从较低部位的龙头取水的时候，污染的水或土会进入取样瓶，不要把水能从阀柄周围漏出的龙头作为取样点。为了防止样品被污染，充气器、过滤器等在水龙头上的连接物要拿下来，因为这些器具可能由于时间长不清理而滋生大量的细菌。如果这些器具拿下来后不能得到均一的和可控制流量的水样，需要寻找更适合的龙头。流量不均一时可能会使管壁上的一部分微生物脱落下来。冷水管应该放水 2 ~ 3min 或更长的时间以冲刷掉管线。取样时应该使水流动较缓慢，压力较平缓。

如果对水龙头的选取比较合适（清洗、去除配件，便于维修等），而且取样前水能够以均衡的速率充分流动，就不必要对水龙头进行处理。用点燃的火柴灼烧或者用酒精棉涂布器擦拭水龙头若干次将给取样器一个错误的可信度，但它对于附着在卫生器具上的细菌没有明显作用。用喷灯的强热灼烧会破坏阀门座套或者发生火灾。如果来自同一水龙头的连续水样持续含有大肠菌，这个水龙头应该用次氯酸盐溶液进行消毒，以去除成为这些生物体来源的外部污染物（美国环保署，1989a；美国环保署，1989b；Geldreich，1975；配水系统水质委员会，1978；Buelow，Walton，1971；Thomas 等，1975；McCabe，1969）。

取样水龙头的结构和地点可能影响微生物分析结果。在（大不列颠）联合王国进行的研究发现，从塑料水龙头取得的样品中分离得到的大肠菌数量比从金属水龙头中的样品中分离得到的大肠菌数量高 4 倍（O. Parry，未发表的成果）。Colbourne 等人（1984）的报告表明，淋浴喷头和水龙头等可能有橡皮垫圈的地方容易孳生军团菌。Burlingame 和 O'Donnell（1993）在一家厨房水龙头的底部检测到了大肠菌。在从具有旋转喷雾装置、通风装置、局部处理装置的水龙头取得的水样中，我们发现了较高的异养菌平板计数值和大肠菌人工计数值（Geldreich et al.，1985；Goatcher，Simpson，Emde，1992）。拉斯维加斯水域以专用取样站替代家庭外部的塑料嘴软管取样点，发现输配水系统中大肠菌符合性样品的平均重复采样率由 1.44% 降低到 0.60%。根据对拉斯维加斯输配水系统中 199 个专用取样站的安装设施的观察和计算，细菌学结果表明大肠菌可检测浓度降低到了 70%（Cox，Giron，1993）。

当出现污染事故或者怀疑生物膜中存在大肠菌时，应该在压力区里选择特殊取样点以校验初始数据并将管网中有问题的区域进行隔离。隔离的困难在于系统中水的逆流，以及污染事故的过渡性质。尽管存在这些困难，在出现大肠菌的上游或者下游，可以把自由余氯消失或者浊度增加以及异养菌群密度上升的地方选为取样点。

18.6.3　检验菌的选择

可以通过 3 种方法对输配水水质的指示菌种进行选择：（1）确定是否符合大肠菌标准的常规检验；（2）管网中细菌生长的季节性调查；（3）检验排泄污染物或者生物膜进展的专门研究记录。

在经管网将安全饮用水输送给用户的过程中，对其效力进行监测是需要优先考虑的事情。因为经过正确设计和操作的水处理系统生产的出厂水，每 100mL 样品中检测不到大肠菌的存在，持续一个月都应如此，因此认为整个输配水管网中的饮用水都能够符合这一可达到的标准是一件合乎情理的事情。不幸的是，有些水厂在夏季会具有延续很长时间的问题，这时候输配水系统中会出现大肠菌（Smith，

Jun　Bing

Hess，Hubbs，1990）。因此，常规监测的主要目标就是要证明处理后没有出现污染物。

总大肠菌测试已经成为传统的细菌测试。这种传统观念的前提是，输配水系统水样中没有大肠菌就证明在处理后没有排泄污染物，因而不存在病原体的风险。因此，没有大肠菌是一个间接的指标，或者说是潜在公共健康风险的指示器。最近在无大肠菌的水中发现了病毒和致病原生动物，这表明目前的解释并不完美，需要寻找敏感度更高的替代物或者为代表性病原体开发快速的专用测试探头。尽管关于大肠菌指示剂失败的报道很令人担忧（Payment，Trudel，Plante，1985；Craun，1984），过去80多年积累的大量数据清楚表明了这种测试作为供水细菌学安全性一种相对可靠的指示剂的可接受性。从这方面看来，虽然总大肠菌测试一直被使用，但是目前更多是作为衡量饮用水处理效率和输配水系统安全的一种手段，很少作为衡量公共健康风险的手段。

使用总大肠菌和粪便大肠菌等作为替代指示物是因为一些由饮用水传播的病原体很难被检测到，或者是一些可用的测试方法很复杂、耗时长以及不是很敏感或者很有选择性。选择一种合适的替代指示物需要考虑5个很重要的方面：（1）当浓度远高于来自被感染的个体的病原体的时候，候选生物体仅存在于粪便中；（2）在指示微生物和粪便污染物事件之间以及在候选指示物和被粪便排泄物污染的水之间存在着无疑正确的相互关系；（3）指示物的持续和生长特性平行于水中持续生存的多数病原体的持续和生长特性；（4）水中的消毒剂可以对指示物和多数病原体产生相同的杀灭速率；（5）从方法学上看，使用替代指示物检测的方法应该是简单易行的，在水质监测方面适用于遇到的多种水样，并且不遭受假阳性反应和水生菌落中拮抗微生物的干扰等危害。尽管没有哪种替代指示物可以完全适合饮用水所有的理想状态下的要求，总大肠菌指示器仍然可以达到多数规范的要求，但是偶然出现的受伤的大肠菌在常规媒介中可能无法检测，这增加了与可能出现病原体的弱相关性的风险。聚焦于总大肠菌群显示出粪便大肠菌和大肠杆菌是粪便污染的更确切证据，但是以衡量处理效率为首要目标时并不太理想（Kabler，Clark，1960）。

饮用水中的大肠菌检测可以通过3种不同的实验室过程中的任意一种完成：（1）复式管发酵过程；（2）膜过滤方法；（3）显色培养基测试（美国公共健康协会，1995；Edberg，Allen，Smith，1988）。所有过程都可以配置成提供每100mL的菌数，或者存在—不存在的检测结果。复式管测试使用50mL或者100mL样品，需要最少48h的培养期以确定没有大肠菌存在。可能最多需要96h以确定有效的总大肠菌浓度。使用膜过滤方法，如果愿意的话可以测量较大的水样（1L或者更多）。24h以内可以得到结果。在复式管和膜过滤方法中，粪便大肠菌都可以作为总大肠菌检测的附属部分或者单独检测。显色大肠菌分析可以在多个10mL或者单个10mL水样中完成，24h内得到结果，同时得到总大肠菌和埃希氏大肠杆菌检测结果。

当处理后的高质量饮用水流经输配水管网时，普通微生物组分的变化表现出与总大肠菌和粪便污染物的无关性（Ridgway，Ainsworth，Gwilliam，1978；Victoreen，1974；Becker，1975）。微生物组分的变化包括在结核和沉淀物的多孔渗水基层结构上逃脱消毒作用的微生物膜的形成。随着多种微生物形成的生物膜的发展，异养菌浓度和不同细菌构成的轮廓都有所扩展，包括了多种革兰氏染色阳性菌和革兰氏染色阴性菌，例如有色菌株、耐抗生素微生物、大肠菌拮抗菌和机会病原菌。在这些情况下，分析饮用水中大肠菌有无出现并不能提供某些区域中普通细菌种群生长的信息，这些区域的状况包括腐蚀、静止的水、流速低或者管网的死端。用异养菌测试方法才可以辨别这些区域是否易于由微生物引起水质变化，这种方法通过使用R－2A琼脂（Reasoner，Geldreich，1985）、平板涂布培养（Taylor，Allen，Geldreich，1983）或者M－羧基丙基纤维素（M－HPC）琼脂膜过滤（Taylor，Geldreich，1979）来实现。28℃培养3～7d，在这些介质上可得到最佳收获率。对于使用SPC琼脂的实验室来说，推荐使用的培养期为3～5d，这样可以增进对更多异养菌群的发现。

当输配水系统中检测到总大肠菌时，一般采取的第一反应是立刻重复测量样品的大肠菌出现情况。如果后来又发现了大肠菌，则应扩展试验：在EC肉汤中（24h，44.5℃）确认有无粪便大肠菌以及用

M－Kleb 琼脂平板涂布培养（24h，35℃），以确认引起污染事件的是生物膜中存在粪便大肠菌还是克雷伯氏菌（Geldreich，Rice，1987）。补充使用大肠菌物种的商业生化工具包可以进一步确定污染事件中出现的菌株的特殊身份。

18.6.4　数据分析

细菌学测试结果应该立即用来考察水质变化情况。发现大肠菌时，实验室调查结果应该根据标准方法（APHA/AWWA/WEF，1995）中描述的步骤加以检验。同时，要对取自同一地点和上游以及下游的各一个样品（USEPA，1989）重复进行大肠菌分析，以确认污染事件依然存在。如果后续试验中大肠菌检验结果为阳性，则应在处理工艺和输配水管理实践中寻找污染的原因。随着原因的确定，必须尽快采取适当的补救措施。作为预防措施，应主动冲洗受影响的压力管线，以去除沉淀积聚物，这些积聚物会影响减少了的消毒剂残留物（McFeters，Kippen，LeChevallier，1986；Rae，1981）。

我们最关心的是粪便大肠菌或者埃希氏大肠肝菌（*E. coli*）的出现，因为他们表示来自十字接头或者倒虹吸的间隙性粪便污染的可能性。埃希氏大肠杆菌一般不在管网繁殖；因此，这种出现是直接危险的讯号。在总大肠菌呈阳性的一个循环水样中发现了粪便大肠菌或埃希氏大肠杆菌，水厂应通报适当的政府部门；立即采取措施去检验和纠正问题；迅速在原来位置再进行取样（USEPA，1989）。如果重复样品中含有粪便大肠菌或者埃希氏大肠杆菌，系统将停止运行，并需要公告。同时，应该在定期（如果有必要的话每周或者每天）举行水界权威（水厂、政府以及联邦政府官员）的碰头会，以回顾进程改正缺点，并且浏览医院新病人进入记录，以查找形成水生疾病爆发的证据。

其他大肠菌（克雷白氏杆菌、*K. oxytoca*、产气肠杆菌、泄殖腔肠杆菌 *Enterobacter clocae* 和 *Citrobacter freundii*）比埃希氏大肠杆菌需要的营养支持更少，并且更易于在沉淀表面和管壁上繁殖。这些大肠菌周期性地出现在主干水流中（特别是在温水期），并且最终在整个输配水管网收集的样品中都能检测到。随着出现的大肠菌广泛散布到输配水系统中，每 100mL 水中发现的大肠菌浓度范围有可能在 1～150 个（Earnhardt，1980；Hudson，Hawkins，Battaglia，1983；Wierenga，1985）。对历史记录进行调查常常表明，这个问题只是重复性的季节大肠菌事件，因为在所有夏季中，所有细菌学分析中结果为阳性的大肠菌样品可以占 4%～62%（Opheim，Smith，1989）。

因为大肠菌在输配水系统中的繁殖可以更多的作为某些区域生物膜发展的迹象，这些区域往往是沉淀积聚过多和需要提高加氯量的，所以需要一种不同类型的监测策略（USEPA，1990）。如果没有发生粪便污染的证据，可使用大肠菌出现频率水平作为建立行动计划的适当指标，用这个方法来避免突发性大肠菌事件、关于臭和味投诉的增加以及管网部分残留消毒剂的减少。例如，多数输配水系统中每年大肠菌出现的频率范围为 0.1%～1.0%，其中个别阳性的样品每 100mL 水中包括 1～5 个大肠菌。当每月大肠菌出现的百分比水平逐渐上升到 5% 时，大肠菌密度的范围可以上升到 1～130 个/100mL。这时，水厂应立刻执行对水源、处理工艺和输配水系统完整性的卫生调查；系统性地冲洗整个系统；并且评价使用阶梯式增加自由氯还是转换成氯胺（1～2mg/L）的方法来达到在管网所有取样点的 95% 中可以检测到残留消毒剂的目的。应该通知所有的透析诊所关于消毒剂种类和浓度变化的计划，这样在他们的设备中可以进行适当的、前处理（脱氯）措施，以保护患者避免受到毒性反应的危害。

最近已经证明与输配水系统中细菌相关的风险具有潜在意义。来自加拿大蒙特利尔地区的一个随机干涉研究表明，35% 的自报表中，饮用水龙头的用户所得的轻微肠胃疾病都是由饮用水传染的。在 15 个多月的一段时期，与水龙头上连接着反渗透水处理装置以去除微生物和化学沉积物的 299 个家庭相比，在使用市政水龙头的 307 个家庭的成员中发现的疾病事件更多。公共水厂使用常规工艺（预消毒、明矾、聚沉、絮凝、快速砂滤、臭氧和氯）来处理受到污染的河水水源。现在所有微生物学和物理学上的要求都已达到，并且在研究阶段没有关于爆发疾病的报道。对同一系统进行的第二次干涉研究断定 14%～17% 的肠胃疾病可归因于水龙头中的水，而它是符合目前大肠菌的标准的。受感染人群中 2～5

Jun　Bing

岁的儿童最多。另外，有一种特别设计的水龙头可以持续不断地排空其中流出的水，使用这种水龙头出水的人中，已发现有40%的人得肠道疾病。这些研究表明输配水系统中隐含着细菌的繁殖和生长（Payment et al.，1991a，b）。

异养菌平板计数（HPC）提供了测量输配水系统细菌学水质的方法，并且可能成为输配水系统管壁和沉淀物中微生物过多生长的最初标记（AWWA，1987）。随着适当的消毒，饮用水中异养菌基本水平可保持在10～100个微生物/mL的浓度范围，依照所使用的介质（SPC琼脂或R2A琼脂）、培养时间和温度不同而不同。当输配水系统中通常的作为对比的异养菌平板计数值多于10^3个微生物/mL，并且这种情况经第2个样品确认时，应立刻采取措施解决微生物生长问题，包括冲洗和在受影响区域应用提高消毒剂浓度的增压装置。

对输配水系统中样品采取的异养菌平板计数措施在调节和修正消毒处理过程时可用来监测水质。在研究如何减少某个水处理系统出水中的三卤甲烷产出浓度的过程中，对没有加工过的河水的预氯化被中断了，仅有后氯化还在应用（Symons et al.，1981）。没有对出厂水中消毒剂的含量进行再调节，这对输配水系统远端的生物量有非常明显的影响。在这些调节措施进行前、进行中和进行后，我们对来自输配水系统末端管段的样品进行了异养菌平板计数和总大肠菌分析。在应用消毒措施的点发生变化之前，输配水系统末端具有0.2mg/L的自由余氯可以有效控制大肠菌出现。数据库表明随着应用消毒措施后立刻发生的变化，当自由余氯正常降低到0.1mg/L或更少的时候，死水端监测位点的异养菌平板计数浓度在两周的时间中可以保持相当恒定。在7月比较温暖的水中，当自由氯降低到不可察觉的水平时，异养菌浓度突然增加。再过一段时间，一些大肠菌（每100mL水中12～30个微生物）开始生长。因为这个原因，为了使输配水系统末端贮存有可测余氯，在水厂清水池投加自由氯的量有所增加。在采取这一行动后，大肠菌立刻降低到不可测水平，紧接着另一个异养菌浓度减少到最初遇到的水平。这个历史事件和其他相似领域的经历表明，系统正常的异养菌浓度突然发生变化可作为不受欢迎的水质变化的早期信号，这种水质变化可能引起在系统水中出现不令人满意的大肠菌。

18.6.5　解决出现大肠菌的问题

水厂管理者不应该认为所有出现的大肠菌都归咎于生物膜，因为大肠菌的存在可能标明处理工艺或者输配水系统存在严重不足。如果饮用水样品的总大肠菌测试是阳性的，则应认真考虑处理工艺的突破或者十字接头问题。系统应采取预防措施，以确保公共健康在认真监测和接下来的测试等所有时间中都得到保护。符合规范并不足够，水厂还必须证明系统以最高质量运转。表18.6是水厂可能用来评价出现大肠菌的检查清单实例。

水厂和输配水系统的检查清单　　**表18.6**

过去的和现在的信息基础
☐ 回顾历史记录，证明以前有大肠菌出现或者以前有任何饮用水传播的疾病爆发
☐ 翻阅现在的操作数据
☐ 水厂近期是否进行过卫生调查？是否处理了以前的所有调查结果
☐ 水厂是否与政府和当地健康部门保持正常联系以评定出现疾病的可能性归因于饮用水中微生物的出现
水处理厂
☐ 水厂输配水系统是否符合所有的最可用处理技术（BATs）的要求
☐ 是否持续使用>0.2mg/L的消毒剂量
☐ 水厂浊度是否<0.5NTU
☐ 总大肠菌、粪便大肠菌或者埃希氏大肠杆菌是否不存在于出厂水样中
☐ 输配水系统是否应用更进一步的监测以确保水处理过程的完整性

Jun　Bing

续表

输配水系统
☐ 输配水系统中的压力是否持续保持
☐ 输配水系统中所有地方都保持有残留消毒剂吗
☐ 输配水系统每年都进行清洗吗
☐ 水厂是否保留着系统维护的所有记录
☐ 输配水系统是否拥有起积极作用的十字连接控制程序
☐ 水厂是否已经建立了管网维修和置换的程序
饮用水存储设备（清水池）
☐ 是否每年检查
☐ 水库（清水池）是否有规律地进行清洗
☐ 水库（清水池）是否使用不促进细菌生长的材料作内衬
☐ 输配水系统是否经过工程分析以确定水库（清水池）的合适尺寸和存储容量

没有任何大肠菌出现记录的输配水系统应该对阳性结果做一个谨慎的解释，因为公共健康可能受到威胁。这并不意味着拥有长时间大肠菌出现记录的输配水系统就可以很快忽视这些数据，因为这些结果可能表明了处理工艺目前还存在没有解决的问题或者输配水系统中存在不足。在这两种情况下，水厂应通知相关政府和当地行政上起调节作用的公共健康部门，并且开始回顾工厂和输配水系统的操作数据，寻找具有潜在不足的指标。

18.6.5.1　水处理厂

水厂需要证明引起大肠菌出现的原因并不是水处理厂或者输配水系统操作上的问题，而且应该向调节机构证明输配水系统达到了所有的“最佳可用处理技术（BAT）”的要求。另外，由被批准的政府机构进行的卫生调查将对水处理厂操作提供独立的评价。水处理厂要用文件证明进行了持续的消毒并且保持了很低的浊度水平。地表水厂应该确保他们符合《地表水处理规范》（USEPA，1989）中描述的浊度和消毒要求。应该对出厂水进行完全监测以证明其中没有粪便大肠菌和埃希氏大肠杆菌。处理过的出厂水中任何时候出现的总大肠菌都必须足够少，少到无法跟输配水系统中观察到的问题产生联系。为了增加出厂水细菌检测数据，水厂可以取很多大容量的样品（500mL 或者更多），用 m－T7 琼脂检验这些样品中存在的受伤的大肠菌（LeChevallier，McFeters，1985；McFeters，1990），同时用 R2A 琼脂对 >1mL 数量的样品进行异养菌平板计数测量细菌总数。

18.6.5.2　输配水系统

对输配水系统进行正确维护的证据说明达到了最佳处理要求（USEPA，1991）。系统内水的经常性流动有助于消毒剂残量在输配水系统中各个部分分散，杀灭某些位置存活的（悬浮）大肠菌。流动和清洗是对输配水系统的有效的维护措施，但如果管网中已经出现细菌孳生，仅靠它们是不够的。可用更剧烈的清洗方式，如钢索拉动或水驱动装置（管道除垢器）定期清洗管道，去除腐蚀和沉积物这些为细菌提供栖息地的物质（AWWA，1977）。

为避免倒虹吸使得污染物进入输配水系统，有必要在管网中的各个部位维持一定的正压。可以对输配水系统的所有维护工作进行记录，以证明大肠菌的生长与主要的管道维修或破裂无关。还应该在输配水系统中多设置一些四通连接，便于对回流阀进行常规检测以确保它们正常工作。

水厂应努力使系统中各部位维持一个有效的消毒剂残量。美国水协（The American Water Works Association）建议，系统中各部位包括盲端区都应维持自由氯不低于 0.5mg/L 或氯胺不低于 1.0mg/L（AWWA，1990）。欧洲最近的经验是，将微生物学质量问题最小化的最佳途径，是提高水的生物学稳定性，这通常意味着需要进行某种形式的生物过滤。很多使用生物过滤工艺的欧洲水厂发现，要实现合格的微生物学质量，余氯的需要量不超过 0.1mg/L。长远看来，这项创新之举将打破微生物学质量控制对越来越高浓度的余氯的依赖。

Jun　Bing

18.6.5.3　输配水系统蓄水池的维护

用于贮存处理水的蓄水池，可以建在地下、地上或地表。三种情况都会有细菌孳生的问题（Bernhardt and Ljesen，1988；Schoenen，1986）。地上蓄水池多用钢板建造，内有防腐衬里（如油漆），衬里上可能有细菌孳生。应该限制处理水的存放时间和维持合理的消毒剂残量。位于高处的水箱可能遭受温度的较大变化，这种变化会影响消毒剂的稳定性和细菌的生长特性。地上蓄水池易遭受鸟类污染（如在Gideon、Missouri所发生的，Geldreich et al.，1992；Clark et al.，1996），地下蓄水池和地表蓄水池更易受其他动物和人类污染，或者其衬里材料容易使细菌附着生长。水厂应限制输配水系统中的蓄水池数目，以尽量减少水的停滞。保持水在整个系统中的流动是很重要的。这一点实现起来很困难，尤其是在高压区，但是水厂正被鼓励进行工程分析（水力学模拟），以确定在不影响压力、贮存和消防能力的前提下，能否减少蓄水池数。

按规定，处理水蓄水池应该有盖，防止消毒剂残量的逸散和抵御野生动物、大气污染、意外的道路泄漏、地表径流引起的污染（Clark et al.，1996；Geldreich，1996；Bailey and Libby，1978）。虽然敞口蓄水池对输配水系统中生物膜的生长的影响是复杂的，但是，取消敞口蓄水池能使维持管网水质的措施简单化（Commettee Report，1930，1983；LeChevallier，Norton，and Atherholt［in press］）。

18.6.6　抑制大肠菌生长的其他措施

前面讨论了“好的”处理厂和输配水系统，它们的操作方式决定它们是否会出现微生物学问题。如果不按认可的方式进行操作，处理水中大肠菌的出现将是不合理的水处理或不恰当的管网维护措施的标志。但是，某些水厂依据指导进行操作，使用最可用处理技术，依然出现了微生物孳生问题。表18.7是为这些水厂控制微生物孳生问题提供指导的清单。给出的建议按实施的难易程度排列，最易实施的排在最前面。

18.6.6.1　消毒剂残量

当出现大肠菌时，应对措施通常是增加消毒剂残量。对于已经达到最低残留消毒剂浓度（系统中各点自由氯不低于0.5mg/L，或氯胺不低于1.0mg/L）的系统，更高浓度的消毒剂残量能渗透生物膜或沉积物，达到更好的微生物灭活效果。使用自由氯的系统应使末梢自由氯浓度维持在0.5～1.0mg/L，使用氯胺的系统则应使末梢氯胺浓度维持在1.0～2.0mg/L（LeChevallier，Welch，and Smith，1996）。这种方法的优点是，它对大多数系统来说是能够快速实现的。某些情况下，水厂在增加残留消毒剂浓度前应征得政府管理机构的同意。当然，在任何情况下，与管理当局保持密切联系都是明智的选择。这种增加残留消毒剂法的缺点包括：（1）增大消毒副产物的形成潜力；（2）更多的关于水中氯引起臭味的抱怨；（3）增大的药剂成本；（4）最重要的，这些代价不一定能带来对大肠菌生长的改观。勿庸置疑，要消除大肠菌的生长，仅仅依靠增加消毒剂残量是不够的。

控制大肠菌生物膜的方法清单　　**表18.7**

□ 增加消毒剂残量
□ 末梢的残留消毒剂浓度应该维持在自由氯0.5～1.0mg/L或氯胺1.0～2.0mg/L
□ 增强腐蚀控制
□ 每天监测腐蚀率
□ 用台架试验评价不同的腐蚀控制方法
□ 建立一个长期计划，定期对管道进行清洗、重装衬里或更换无衬里的铸铁管
□ 改变消毒剂类型
（对使用自由氯的系统）
□ 由自由氯转换到氯胺。要确保公众知情，管理许可，设备和贮存改善，以及操作培训
（对使用氯胺的系统）
□ 很多水厂发现，定期地将氯胺改回到自由氯一小段时间，能收到一定的效果。最好的时机通常是冲洗系统之时。要确保公众知情和管理许可

Jun　Bing

续表

□ 调节水温
□ 将地表水和地下水进行混合或调节吸水深度以改变水温。要注意考虑混合后水的化学性质的改变
□ 降低处理水中可生物降解有机物的浓度
□ 建立 AOC/BDOC 数据库
□ 确定合理的目标浓度
□ 考虑采用以下工艺以达到目标
强化混凝
投加粉状活性炭
滤料改为 GAC（粒状活性炭）
臭氧结合滤后 GAC 接触池处理工艺
纳滤膜工艺
□ 评估流域控制方案
□ 采用能影响微生物生长的操作
□ 臭氧化后的生物活性滤膜工艺
□ 减少蓄水池的数量和运行，尽可能改进输配水系统的储存功能
□ 改进输配水系统的操作方法，尽量减少逆流和水锤效应
□ 消除死水端
□ 实施针对操作、维修和涉及微生物生长问题的人员的培训计划
□ 对没有过滤的供水要引入过滤工艺

18.6.6.2　腐蚀的控制

增强腐蚀控制，不仅有助于控制微生物学问题，还能带来很多其他的好处。实验室和现场数据表明，增强腐蚀控制能提高消毒稳定性和灭菌效率（LeChevallier et al.，1993；Smith，Hess，and Opheim，1989）。经过处理的饮用水，其腐蚀性的季节变化和年度变化可能有 10 倍之多。因为大多数水厂并不是每天测试腐蚀率，所以可能不会注意到腐蚀性的这些变化。Norton and LeChevalllier（1995）的一份报告介绍了一个水厂努力优化防腐剂投加量的工作。他们先进行一系列台架试验，然后将成果应用到生产规模。通过合理地选择防腐剂，该水厂得以在增强腐蚀控制的同时降低药剂成本。

每个水厂都应该检测处理水的腐蚀性并尽可能降低腐蚀率。具体的目标依据水的化学性质和输配水系统的组成而定，但水厂应尽力将处理后出水的腐蚀率控制在 1～3mils/yr。建议在输配水系统中取几个点检测腐蚀率，这有助于决定“腐蚀抑制剂需要量”。

针对腐蚀和微生物学问题严重的地方，可实施管道维修和更新计划。清洗和重装衬里也能提高系统输水能力和去除细菌孳生点。在清洗之后要小心谨慎地进行有效的腐蚀控制，否则，管道中会重新出现结节。显然，这不是也不应该是对大肠菌问题的“快速解决办法”。但是，对管道进行维修和更新的系统计划是对未来的健康和输配水系统容量的投资。

18.6.6.3　消毒剂类型

有研究表明，某些情况下，氯胺能比氯更好地渗透生物膜并控制大肠菌（LeChevallier，Welch，and Smith，1996；LeChevallier，Cawthon，and Lee，1988；Griebe et al.，1994）。而且，输送和维持残留消毒剂浓度到系统末梢的能力是氯胺的另一重要优势，尤其是当系统不含有过多的蓄水池时（此时可能会出现水的停滞和硝化反应的发生）。由氯到氯胺的转换相对容易，但无论如何还是应该进行细心周到的准备。氯胺消毒应用不当，（如，不适当的氯/氮比，混合不均，残留浓度低。）可能会引起硝化的发生并进而导致出现微生物问题（Kirmeyer et al.，1993；Kirmeyer et al.，1995）。

18.6.6.4　温度

事实上，水厂能采用的降低夏季处理水温度以抑制微生物再生长问题的方法相当少。将地表水与地

Jun　Bing

下水混合是一种控制方法。对于含有不同深度取水池的水厂，可以选择以温跃层以下的水为水源。但是，采用这些方法，可能会出现新的水质问题，包括水的化学性质的意外改变，分层水的臭味问题等。

18.6.6.5　营养水平

目前，有关方面越来越热衷于使用生物处理工艺降低饮用水中的可生物降解有机物浓度（关于生物过滤的更多内容见第13章）。这种工艺可采取多种形式，其中一种欧洲处理设施的传统方法包括从臭氧到生物活性GAC过滤器的工艺链（Crowe and Bouwer，1987；Rittman and Huck，1989）。臭氧处理后用空床接触时间（empty bed contact time）为10～20m的GAC过滤器，对AOC的去除率可达80%～90%（LeChevallier et al.，1922；Sontheimer and Hubbler，1987；Prevost et al.，1990）。使用专门用于去除BOM的工艺，对某些水厂来说是一个长远的选择，但它不一定能在短期内解决已经出现的微生物孳生问题。

18.6.6.6　操作方法

采用臭氧处理而不加后续的生物活性滤池会使水厂出水的AOC浓度高，容易刺激微生物的生长。蓄水池的数量和运行会影响系统中的残留氯浓度和水质（Grayman and Clark，1993）。Opheim，Grochowski，and Smith（1988）指出，在试验型系统中，水流的开始和停止会引起细菌浓度10倍的增长。这些水流的突变会产生“水锤”效应，将管壁上富含微生物的结节冲刷下来。其他的与控制大肠菌生长相关的操作包括：进行管道维修时要小心避免引入泥沙或其他外源物；通过消除死水区来改进系统的循环。对地表水处理不充分，也会引起输配水系统水质的微生物学问题。不包含过滤的处理工艺出现大肠菌的频率比传统处理工艺更高，这是毫不奇怪的（Geldreich，1996；LeChevallier，Welch，and Smith，1996）。纽约的一个水厂在引入过滤工艺后，发现大肠菌浓度降低了1/3。这些经验表明，有必要对负责处理工艺和输配水系统的人员进行持续的教育和技术培训，使他们了解饮用水中细菌孳生的有关知识。

18.7　总结

在结束输配水系统中可能发生的微生物学问题的讨论时，必须认识到，如果不能对供水污染进行常规监测，必将导致水域疾病的爆发。在输送到用户的过程中，饮用水的生物学质量可能恶化。如果不采取有效的控制措施，致病菌和指示性微生物可通过多种途径进入供水。输配水环境应保持清洁（腐蚀率低，输入的可生物降解有机物浓度低）。应通过提供适当的压力和尽量减少漏损来维持管网的完整性。进入管网的微生物可能会在管网中定居并最终形成包含某些总大肠菌（Enterobacter，Klebsiella，and Citrobacter）的生物膜，这种异养菌群在季节性温水期间周期性地生长，部分细菌聚集体释放到水流中。逆流或pH改变引起的管道沉积物结构的变化会引起生物膜破碎并释放到水中。依据爆发频度和对粪大肠菌或埃希氏大肠杆菌的监测结果的不同，对大肠菌的爆发可采用不同的对策。这些对策包括：腐蚀控制，有效的冲洗计划，消除死水区，在整个输配水系统维持有效的消毒剂残量。

大肠菌的出现不可忽视，它表明致病菌可能会进入供水系统，或者管道环境有利于细菌繁殖。每个输配水系统都是独一无二的，因此需要谨慎地建立监测系统，实现对输配水水质的准确把握和对水质的不良微生物学变化发出预警。

Jun　Bing

[General Information]
书名=水质与水处理　公共供水技术手册　第5版=WATER QUALITY AND TREATMENT AHandbook of Community Water Supplies(Fifth Edition)
作者=刘文君，施周编著
页数=770
出版社=北京市：中国建筑工业出版社
出版日期=2008
SS号=12226280
DX号=000006573162
URL=http://book.szdnet.org.cn/bookDetail.jsp?dxNumber=000006573162&d=3A8C7796CB15869DA35C6B085F45EF0F

Jun

Bing