特殊水质处理技术

张莉平 习 晋 编



图书在版编目(CIP)数据

特殊水质处理技术/张莉平,习晋编.一北京:化学工业出版 社, 2005.8

ISBN 7-5025-7537-5

I. 特··· Ⅱ. ①张···②习··· Ⅲ. 水处理-技术 Ⅳ. TU991.2 中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 094386 号

特殊水质处理技术

张莉平 习 晋 编

责任编辑:陈丽徐娟

文字编辑: 刘莉珺

责任校对:吴静

封面设计:潘 虹

化 学 工 业 出 版 社 环境 • 能源出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

http://www.cip.com.cn

新华书店北京发行所经销 大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷 三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 16½ 字数 298 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7537-5

定 价: 38.00元

版权所有 违者必究 该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前言

近年来,由于我国经济的持续发展,尤其是有机化工、石油化工、医药、农药、杀虫剂及除草剂等生产工业的迅速增长,有机化合物的产量和种类不断增加,各种生产废水和生活污水未达到排放标准就直接进入水体,对水源造成了极大的危害,水源水质也因此急剧下降。由于受污染水体成分复杂,特别是含有有机物、藻类等污染物,采用常规处理工艺是不能去除的。为了使饮用水水质能满足《生活饮用水水质卫生规范》的需求,对常规净水工艺往往还应增加预处理或深度处理工艺。本书就生物预处理技术、活性炭处理技术、臭氧生物活性炭处理技术、膜处理技术等进行了较详细的介绍。藻类产生的臭味用常规净水工艺很难去除,常使城市供水中出现不愉快气味,这已成为世界各国给水处理中普遍存在的一个问题。对水体中藻类的去除主要介绍了化学药剂法除藻、微滤机除藻、气浮法除藻、直接过滤除藻、强化混凝沉淀除藻、生物处理除藻、预氧化强化除藻以及藻毒素的去除方法。

我国是地方性饮水氟中毒流行最广泛、危害最严重的国家之一。改用低氟水源是防治饮用水氟中毒的根本措施;但是,相当一部分高氟水地区往往无低氟水源可以就近饮用,不得不采用饮水除氟技术。在书中主要介绍活性氧化铝吸附过滤、骨炭吸附过滤、铝盐混凝沉淀、羟基磷灰石(HAP)等除氟方法。而当地下水中所含铁、锰超标时,需进行除铁、锰处理,本书主要介绍曝气接触氧化法去除铁、锰。为了充分利用有限的淡水资源,对水的冷却原理、冷却构筑物及循环冷却水的水质处理也进行了阐述。

本书理论与应用相结合,着重从理论分析、设计计算、工艺流程及适用范围等方面进行了阐述,既介绍了实践中的成功经验,又介绍了一些新工艺、新技术、每个章节均列举了相应的工程实例。

在整个编写过程中,方晞教授给予了热情的支持,张俭老师做了大量细致 的工作,在此一并表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,书中疏漏之处在所难免,谨请专家和读者予以批评和斧正。

编者 2005 年 10 月

目 录

第 1	章	微》	亏染水源水	质处理技术	•••••	•••••	•••••	•••••	··· 1
1.	1			兄					
1.	2	水源	水中污染	勿			••••••	•••••	2
1.	3	水质	标准						··· 3
	1. 3	3.1	国际水质	示准的现状,					··· 3
	1. 3	3.2	三种主要	示准的特点 ·					6
	1. 3	3.3	水质标准	5水系传染病	j				8
	1. 3	3.4	我国关于	生活饮用水水	质的]	D生标准·			• 12
1.	4	微污	染水源水	质处理技术…					• 14
	1.	4.1	活性炭处	里技术		•••••			• 14
	1.	4.2	臭氧-生物	活性炭处理拮	支术 ·	•••••			• 24
	1.	4.3	生物预处	里技术		•••••		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	• 26
	1.	4.4	膜处理技	₭		•••••		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	· 28
1.	5	微污		质处理技术实					
	1. 5	5.1	周家渡水	一深度处理设	计	•••••		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	• 42
	1. 5	5.2	颗粒填料	(陶粒滤料)	生物技	妾触氧化剂	也的设计计算	Ĭ	· 51
	1. 5	5.3	人工合成:	真料(YDT:	真料)	生物接触	氧化池的设计	计计算	· 53
	1. 5	5.4	塔式生物	虑池用于微污	染水》	原水处理的	勺设计计算…		• 54
	1. 5	5.5	颗粒活性	炭吸附法用于	饮用	水深度处理	里的设计计算	Į	· 56
	1. 5	5.6	臭氧-生物	活性炭联用タ	 上理微	污染水源:	水的设计计算	算	• 58
	1. 5	5.7	采用反渗	透装置以城市	自来?	水制取纯冶	净水机组的设	计	
			计算			• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •			• 61
参	考:	文献	•••••			• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •			• 67
第 2	章	地门	面水除藻技	术		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •			• 69
2.	1	水体		菓毒类					
	2.	1.1		表					
	2.	1.2		的危险评价与					
2.	2			影响					
2.	. 3								
	2. 3	3.1	化学药剂	去(加药灭藻	[法) ·	•••••			• 77

2.3.2	微滤机除藻	79
2.3.3	气浮法除藻	· 79
2.3.4	直接过滤除藻	86
2.3.5	混凝除藻	88
2.3.6	沉淀或过滤除藻	89
2.3.7	生物处理除藻	90
2.3.8	藻毒素的去除方法	91
2.4 除藻	§技术实例······	95
2.4.1	气浮法除藻	95
2.4.2	生物接触氧化法除藻	96
2.4.3	预氧化除藻	98
2.4.4	强化混凝沉淀除藻	99
2.4.5	水厂常规处理工艺去除藻毒素	100
2.4.6	高锰酸钾复合药剂除藻臭	102
2.4.7	投泥除藻	103
参考文献·		105
第3章 水	的除氟	106
3.1 概述	<u>*</u>	106
3. 1. 1	氟化物在环境中的存在及人群暴露水平	106
3 . 1 . 2	对人体健康的影响	107
3. 1. 3	在饮水中限值的确定	108
3. 1. 4	除氟方法	108
3 . 1 . 5	除氟作用机理	108
3.2 活性	t氧化铝吸附过滤 ····································	109
3 . 2 . 1	活性氧化铝除氟的原理	110
3 . 2 . 2	影响除氟效果的因素	110
3. 2. 3	再生工艺	112
3. 2. 4	活性氧化铝吸附过滤法除氟设计概述	112
3.3 骨炭	·吸附过滤 ······	113
3 . 3 . 1	骨炭吸附过滤机理	113
3 . 3 . 2	影响除氟效果的因素	113
3. 3. 3		114
3.4 铝盐	\$混凝沉淀 ····································	114
3.4.1	*	114
3.4.2	影响除氟效果的因素	115

	3.4.3	铝盐混凝沉淀除氟设计概述	115
3.	5 羟基	基磷灰石除氟	116
	3.5.1	概述	116
	3.5.2	羟基磷灰石合成方法与合成条件	116
	3.5.3	羟基磷灰石除氟机理	117
	3.5.4	影响除氟效果的因素	119
3.	6 其他	1除氟方法	120
	3.6.1	离子交换法	120
	3.6.2	电凝聚法	120
	3.6.3	电渗析法	120
3.	7 除第	[实例	121
	3.7.1	活性氧化铝吸附过滤法除氟	121
	3.7.2	活性氧化铝吸附过滤法除氟的计算	122
	3.7.3	电凝聚除氟	124
	3.7.4	混凝沉淀法除氟的计算	126
	3.7.5	骨炭法除氟	127
参			127
第 4	章 地	下水除铁除锰······	129
4.	1 概述	<u>*</u>	129
	4.1.1	铁在地下水中的迁移转化	129
	4.1.2	铁及其在饮用水中的限值	130
	4.1.3	锰的循环	130
	4.1.4	锰及其在饮用水中的限值	131
4.	2 地下	水中铁和锰的氧化速率	131
	4.2.1	地下水中铁和锰的存在形式	131
	4.2.2	铁的化学平衡和氧化速率	132
	4.2.3	锰的氧化速率	135
4.	3 地下	· 水除铁方法 ····································	136
	4.3.1	— 1, 1, 1, 1,	136
		接触催化氧化除铁	137
		生物氧化除铁	137
4.	4 地下	· 水除锰方法 ····································	138
	4.4.1	接触氧化除锰 ······	138
	4.4.2	生物氧化除锰	138
4.	5 原水	〈中铁锰共存的除铁除锰方法	139

4.5.1	主要影响因素	139
4.5.2	原水中铁锰共存的除铁除锰方法	140
4.5.3	充氧回灌地层除铁除锰	140
4.6 地下	「水的曝气	141
4.6.1	气水比的选择	141
4.6.2	曝气装置的形式及适用条件	142
4.6.3	曝气装置	142
4.7 地下	7水除铁除锰实例	145
4.7.1	自然氧化法除铁的计算	145
4.7.2	接触氧化除铁除锰实例	149
4.7.3	空压机曝气压力式过滤除铁工艺设计实例	152
4.7.4	莲蓬头曝气重力式过滤除铁工艺设计	155
4.7.5	射流泵曝气无阀滤池过滤除铁工艺设计	159
4.7.6	表面曝气两级过滤除铁除锰工艺设计	161
4.7.7	生物接触法除铁除锰水厂的设计与运行实例	164
参考文献·		169
第5章 水	的冷却	170
5.1 水的]冷却原理	170
5.1.1	水的蒸发散热	170
5. 1. 2	水的接触散热	171
5.2 冷却]塔热力计算基本方程	172
5. 2. 1	焓差理论	172
5. 2. 2	逆流式冷却塔热力计算基本方程式	172
5. 2. 3	冷却塔的性能	174
5.3 冷却]塔的设计与计算	177
5. 3. 1		177
5. 3. 2	逆流式冷却塔的热力计算及应用	181
5. 3. 3	逆流机械通风冷却塔设计实例	186
	冷却塔运行中存在的几个问题及其对策	191
5.4 冷劫]构筑物类型	192
5.4.1	冷却池	192
5.4.2	湿式冷却塔	194
5.5 冷劫]塔的工艺构造	197
5. 5. 1	冷却塔的组成	197
5.5.2	通风筒	197

	5.5	. 3	配水	系统		• • • • • • •	• • • • • • • • •	••••	• • • • • •			••••		197
	5.5	. 4	淋水均	填料		• • • • • • •		• • • • • •	•••••			••••		201
	5.5	. 5	通风	及空气	う配	装置 ·		••••				••••		202
	5.5	. 6	除水器	器 …				••••				••••		203
	5.5	. 7	集水流	也 …								••••		203
参	考文	て献・										••••		204
第 6	章	循된	不冷却	水水	质稳定	处理·								205
6.	. 1	循环	冷却	水的水	(质特:	点和处	理要系	扵 …						205
	6.1	. 1	敞开	式循环	冷却。	水系统	的问题	返 …						205
	6.1	. 2	循环》	令却才	的水质	质特点								209
	6.1	. 3	循环》	令却才	的基本	本水质	要求							212
	6.1	. 4	循环》	令却才	〈结垢	空制指	标 …							213
6.	. 2	循环	冷却	水处理	<u> </u>									216
	6.2	. 1	腐蚀	空制										217
	6.2	. 2	沉积	物控制	J							••••		218
	6.2	. 3	微生物	物控制	J									226
6.	. 3	循环	冷却	水的预	 处理									229
	6.3	. 1	化学》	青洗										230
	6.3	. 2	钝化											232
	6.3	. 3	预膜											233
参	考戈	て献・							• • • • • •					233
附录	t 1	美国	现行	饮用。	k水质	标准	(2001	年)						235
附录	₹ 2	《生	舌饮月	月水水	质卫生	=规范	» (Sa	nitary	Stan	dard	for D	rinki	ng	
		Wat	er Qu	uality)										243
附录	1 3	农村	す实施	《生》	舌饮用	水卫生	E标准:	》准见	训					249

第1章 微污染水源水质处理技术

1.1 水环境污染状况

我国是水资源较丰富的国家之一,水资源总量为 28124×10⁸ m³, 位居世界第六,然而由于人口众多,我国人均占有水资源量仅 2340m³, 约为世界人均占有水量的 1/4。又由于我国水资源主要来源于降水,降水遭受大气环流,海陆位置以及地形、地势等因素的影响,在地区分布上很不均匀,总格局是南方多,北方少,东南多,西北少。在时间分布方面更显不平衡,大多数降水集中于夏季 7、8、9 三个月份。我国西北、华北以及沿海缺水地区受水资源匮乏的影响,使这些地区的国民经济发展受到严重的制约。

2004 年中国环境状况公报公布了水环境状况。2004 年,我国七大水系的 412 个水质监测断面中, $I\sim III$ 类、 $IV\sim V$ 类和劣 V 类水质的断面比例分别为 41.8%、30.3%和 27.9%,七大水系总体水质与去年基本持平,珠江、长江 水质较好,辽河、淮河、黄河、松花江水质较差,海河水质差。主要污染指标 为氨氮、五日生化需氧量、高锰酸盐指数和石油类污染物。

海河水系属重度污染,劣V类水质的断面比例为 56.7%,与 2003 年相比水质无明显变化。

辽河水系属中度污染, $I \sim III$ 类、 $IV \sim V$ 类和劣 V 类水质的断面比例分别为:32.4%、29.7%和 37.9%,与上年相比总体水质好转。

淮河水系属中度污染, $I\sim III$ 类、 $IV\sim V$ 类和劣V类水质的断面比例分别为 19.8%、47.6%和 32.6%,部分支流污染仍严重,与上年相比水质无明显变化。

黄河水系属中度污染, $I \sim \coprod$ 类、 $IV \sim V$ 类和劣 V 类水质的断面比例分别为 36.4%、34.1%和 29.5%,支流污染较重,与上年相比水质无明显变化。

松花江水系属中度污染, $I \sim \coprod$ 类、 $IV \sim V$ 类和劣 V 类水质的断面比例分别为 21.9%、53.7%和 24.4%,与上年相比总体水质变差。

长江水系属轻度污染, $I \sim |||$ 类、 $||| \sim V$ 类和劣V 类水质的断面比例分别为72.1%、18.3%和9.6%,与上年相比水质无明显变化,长江省界断面水质保持良好。

珠江水系总体水质良好, $\mathbb{I} \sim \mathbb{II}$ 类、 $\mathbb{I} \sim \mathbb{V}$ 类和劣 \mathbb{V} 类水质的断面比例分别为 78.8%、15.1%和 6.1%,与上年相比水质基本持平。

2004年度七大水系污染程度由重到轻依次为:海河、辽河、淮河、黄河、 松花江、长江、珠江。

在 47 个重点城市中,饮用水源地水质达标率为 100%、 $99.9\%\sim80\%$ 、 $79.9\%\sim60\%$ 、 $59.9\%\sim0.1\%$ 和 0 的城市分别为 25 个、8 个、3 个、10 个和 1 个,与上年相比,城市饮用水水源地水质达标率略有提高。2004 年,全国 187 个城市中,与上年相比,地下水污染减轻的有 39 个,污染加重的 52 个,水质稳定的 96 个。主要城市和地区的地下水水质受人为活动影响较大,硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮、氯化物等组分的浓度普遍升高。2004 年全国 192 个主要城市中,与上年相比,地下水水位呈上升趋势(变化幅度大于 0.5m)的有 53 个城市,水位呈下降趋势的有 61 个城市,水位保持基本平衡的有 78 个城市。地下水位升降幅度一般小于 3m,局部地区大于 5m,华东部分地区达到 $10\sim40$ m。

2004 年监测的 27 个重点湖库中, II 类水质的湖库 2 个, III 类水质的湖库 5 个, IV 类水质的湖库 4 个, V 类水质湖库 6 个,劣 V 类水质的湖库 10 个。 其中 "三湖"(太湖、巢湖、滇池)水质因总氮和总磷浓度高而均为劣 V 类。 太湖水质与上年比有所改善,但仍处于中度富营养状况。滇池草海属重度富营养化,外海属中度富营养化,与上年相比,水质有改善。巢湖水质属中度富营养化,与上年相比,水质无明显变化。

这一年全国废水排放量为 482.4 亿吨,其中工业废水排放量为 221.1 亿吨,生活污水排放量为 261.3 亿吨。化学需氧量排放量为 1339.2 万吨,与去年基本持平,其中工业排放量为 509.7 万吨,生活排放量为 829.5 万吨;氨氮排放量为 133.0 万吨,比去年略有增加,其中工业排放量为 42.2 万吨,生活排放量为 90.8 万吨。

2004 年全海域共发现赤潮 96 次,较上年减少 23 次。赤潮累计发生面积 26630km²,较上年增加 83.0%,其中大面积赤潮集中在东海。

2004 年,全国 527 个市(县)降水的年均 pH 值范围为 $3.05 \sim 8.20$ 。出现酸雨的城市 298 个,占统计城市的 56.5%。降水年均 pH 值小于 5.6(酸雨)的城市 218 个,占统计城市的 41.4%。与上年相比,出现酸雨的城市比例增加了 2.1%,酸雨城市比例上升了 4%,其中 pH 值小于 4.5 的城市比例增加了 2%;酸雨频率超过 80%的城市比例上升了 1.6%,本年度酸雨污染较上年加重。

由于水污染的日趋严重,许多饮用水处理厂的水源也受到不同程度的污染,从而使饮用水水质变差,影响到居民饮水健康。

1.2 水源水中污染物

微污染水源水中的污染物通常以有机污染物为主,其中大部分是较容易被 微生物降解和利用的有机物,也有少量难以生物降解的天然或人工合成的有机 化合物(如腐殖质、苯酚和有机氯农药等)。在混凝处理时有机成分对胶体产生严重的保护作用,影响混凝效果,导致耗药量显著增加,水中铝的剩余浓度升高。受污染水源水中的有机物种类繁多,成分复杂,日常条件下不便、也无必要一一具体检测。日常用便于检测的高锰酸盐指数(COD_{Mn})作为衡量水中有机物相对含量的综合性指标来表示饮用水受有机物污染的相对程度。除有机物污染外,在饮用水中还不断出现新的病原微生物,如贾第虫、隐孢子虫、军团菌等。

目前我国绝大多数城市自来水厂采用的是传统的常规给水处理工艺,其主要功能是除浊、除色和杀菌,对水中溶解性有机污染物的去除作用是有限的。

1.3 水质标准

饮用水的安全性对人体健康至关重要。进入 20 世纪 90 年代以来,随着微量分析和生物检测技术的进步,以及流行病学数据的统计积累,人们对水中微生物的致病风险和致癌有机物、无机物对健康的危害的认识不断深化,世界卫生组织和世界各国相关机构纷纷修改原有的或制定新的水质标准。

目前,全世界有许多不同的饮用水水质标准,其中具有国际权威性、代表性的有三部:世界卫生组织(WHO)的《饮用水水质准则》、欧盟(EC)的《饮用水水质指令》以及美国环保局(USEPA)的《国家饮用水水质标准》(见附录 1),其他国家或地区的饮用水标准大都以这三种标准为基础或重要参考,来制定本国或地区的标准。东南亚的越南、泰国、马来西亚、印度尼西亚、菲律宾、中国香港,以及南美的巴西、阿根廷,还有匈牙利和捷克等国家和地区都是采用WHO的饮用水标准;欧洲的法国、德国、英国(英格兰和威尔士、苏格兰)等欧盟成员国和我国的澳门则均以EC指令为指导;而其他一些国家如澳大利亚、加拿大、俄罗斯、日本同时参考WHO、EC、USEPA标准。我国和我国的台湾省则有自行的饮用水标准。例如,我国台湾省规定有自己的饮用水水质标准,它并没有直接采用WHO、EC或EPA的水质标准。根据所了解到的资料,其最近修订时间为1998年,共有指标54项,其中大肠杆菌标准值很高,为6CFU/mL或6MPN/100mL。台北市也有自己的《饮用水水质标准》(Drinking Water Regulations),共有42项,比台湾省标准少了农药指标9项和钡、锑、镍。

下面具体介绍世界各国水质标准的现状,并着重说明这三部重要标准的主要特点。

1.3.1 国际水质标准的现状

WHO 制定的《饮用水水质准则》作为世界性的权威水质标准,是各国制定水质标准的重要参考,是随着全球经济的迅猛增长和人类对健康的日益重视而发展起来的,同时也考虑到全球多个国家地方社会习俗、经济、文化、环境

的差异,因而水质指标较完整,但指标值并非是严格的限定标准,各国可根据本国实际情况进行适当调整。在 $1993\sim1997$ 年期间,分三卷出版了《饮用水水质准则》(第 2 版),其中包括:第一卷,建议书(1993);第二卷,健康标准及其他相关信息(1996);第三卷,公共供水的监控(1997)。最近 WHO 在该准则中增加了微囊藻毒素指标,表明蓝藻产生的藻毒素对健康影响给予高度重视。

原欧共体理事会在 1980 年对各成员国提出《饮用水水质指令》(Council Directive 80/778/EC on the Quality of Water Intended for Human consumption)。80/778/EC 指令列出了 66 项水质参数,分成微生物、有毒物质、过量的有害物质、理化参数及感官参数和饮用软化水的最低浓度指标。其中,对多数参数给出了两种不同的标准值,即指导值(guidelines)和最大允许浓度(maximum acceptable concentration),指标比较完整,要求也比较高。该指令成为欧洲各国制定本国水质标准的主要框架。1991 年底,原欧共体成员国供水协会对该指令实施以来的情况做了总结,认为尽管该指令对 10 年来欧洲饮用水水质的改善起到重要的推动作用。但在执行过程中也暴露出一些缺点:未能提供合适的法律架构以应对原水水质的变化,以及生产、输送饮用水所遇到的技术困难;此外,该指令在 1975 年开始起草,其中的指导思想和水质参数在当时的情况下是适宜的,但没有将近年来水行业的科技进步纳入其中。基于上述修改意见,1995 年欧盟对 80/778/EC 指令进行了修正,1998 年 11 月通过了新指令 98/83/EC,指标参数由 66 项减少至 48 项(瓶装水为 50 项)。新指令更加强调指标值的科学性,与 WHO 指导标准的一致性。

美国最早的水质标准颁布于 1914 年,规定每 100mL 水中不准超过 2 个大肠菌,并引入最大允许值(maximum permissible)、安全限度(safe limit)等概念,确定了联邦、各州和供水企业的水质基准。以后每隔 10 年左右标准修订一次,内容逐步完善,形成包括细菌、理化、感官、有机物、放射性等指标,对采样频率和分析方法均有明确规定的完整体系。在这一进程中,具有划时代意义的是美国国会 1974 年通过的《安全饮用水法》及其 1986 年、1996年的修正案。法案要求美国环保局对全国的公共供水系统制定可强制执行的污染物控制标准,即《国家一级饮用水规则和二级饮用水规则》(National Primary and Secondary Drinking Water Regulations),统称为美国《国家饮用水水质标准》。该标准分一级规则和二级规则两部分。一级规则是强制性标准、通过规定最大污染物浓度或处理技术来执行。美国《国家饮用水水质标准》(2001 年 3 月颁布)共列了 101 项(包括计划实施的),分为两部分:一级法规(强制性标准)共 86 项指标,其中无机物 16 项,有机物 35 项,农药 19 项,消毒剂及消毒副产物 7 项,微生物学指标 7 项,放射性指标 4 项;二级法

规(非强制性标准)用于控制水中对容貌(皮肤、牙齿变色),或对感官(如臭、味、色)有影响的污染物浓度,共15项(其中铜、氟化物在一级法规中也有),各州可有选择地采纳作为当地强制性标准。

英国是第一个对饮用水中的隐孢子虫提出量化标准的国家。英国政府在 1999 年颁布了新的水质规则,要求水源存在隐孢子虫风险的供水企业,应对 出厂水进行隐孢子虫的连续监测,同时对饮用水中的隐孢子虫提出了强制性的 限制标准,即出厂水中隐孢子虫卵囊要少于 1 个/10L。对于违反该限制的供水企业,即使没有造成水介疾病暴发的证据,也将予以起诉,并课以罚金。

法国现行的饮用水水质标准 (95-368) 主要参照 80/778/EC 指令而制定,它是在法国《生活饮用水水质标准》 (89-6) 的基础上,经过 1990 年、1991 年和 1995 年修订而成。大部分指标值采用的是 EC 标准的最大允许浓度值,有的指标要求高于 EC 的标准 (如色度、浊度等),并增加了农药和氯化副产物等项目。特别是标准中微生物学指标较全面,分别为耐热大肠菌、粪型链球菌、亚硫酸盐还原梭菌、沙门菌、致病葡萄球菌、粪型噬菌体、肠道病毒,这七项指标并不包含在 EC 最新饮水指令中。标准 (95-368) 与 (89-6) 相比,增加了多环芳烃,细化了氟化物的规定,并分温度段来定其标准值。

德国现行饮用水水质标准共 43 项。该标准包含在饮用水及食品企业用水条例,并对在饮用水处理中可以使用的药剂也做了明确的规定,包括允许投加浓度、处理后的极限值等。此外,对各种指标的检验范围与频率也有明确的规定。

第六版加拿大《饮用水水质准则》(Guidelines for Canadian Drinking Water Quality) 为加拿大现行饮用水水质标准。该准则中包括微生物学指标、理化指标和放射性指标,共 139 项。其中最有特点的是该准则中规定的放射性指标有 29 项之多。上述指标值是基于危险管理概念制定的,并包括以下几个严格的步骤:确认、评价、定值、核准和标准的颁布和公布。在此过程中,很重要的一步是由加拿大卫生部对由饮用水中吸收的某种物质对人体所造成的健康危险进行科学评估,并推荐出适合的指标值。

在日本的新水质标准(1993)中,供水及环境处规定了 13 项快适性指标,这主要是作为水质管理的目标,以求饮用水舒适爽口,其中的要求比《水道法》规定的水质标准高得多。如浊度,水质标准规定小于 2NTU,快适性指标要求出厂水小于 0.1NTU,管网水小于 1NTU。又如耗氧量,水质标准规定小于 10mg/L,而快适性指标要求小于 3mg/L。而且快适水质项目中对臭做了严格的量化要求——嗅阈值定为 3TON。

澳大利亚现行饮用水水质标准是 1996 年制定的,综合了 WHO、EC 和 USEPA 三大权威标准,考虑较全面,指标制定完整。其中包括微生物指标、不

规则检测微生物项目指标、物理学指标、无机化学物质指标、有机消毒副产物指标、其他有机化合物指标、农药、饮用水中的放射性指标,总共 248 项。尽管并非所有项目都列出了指标值,但考虑的项目最为全面,特别是微生物学项目分为细菌、原生动物、病毒和毒藻几类,共有 22 项,农药也列出了多达 121 项。在确定指标值时,不仅考虑了所列项目可能对健康、设备管道的影响,还考虑到人们感官上的要求,分列了健康指标值和感官指标,感官值高于健康值。

东南亚国家和南美一些国家的饮用水标准从所定项目和指标值来看,是以WHO水质准则为基础制定的,指标分类选择较完整,指标值定得较为严格,代表一般发展中国家水平。如马来西亚于 1990 年 10 月修订的国家水质标准,分别列出了原水和饮用水水质标准及检测频率。其中原水的检测频率因水源而异分为三类,以便选择合适的处理工艺,使出厂水达到饮用水水质标准。该标准参考了WHO的《饮用水水质准则》(1963 年、1971 年及 1984 年),某些指标值还参考了英国、加拿大和澳大利亚的标准,指标项目较为完整。巴西和阿根廷基本上是以WHO《饮用水水质准则》(1984 年第1 版)为参考,但其根据本国的国情,考虑气候、用水总量和水源等条件,做了一些调整。如在氟化物指标的规定上,并未采用 WHO 的标准,巴西是要求依据每日最高气温而推荐的氟化物值应该符合现行法规;阿根廷则专门列表,分六个温度段,分别列出了上下限值。

俄罗斯的水质标准独具特色,其现行标准(1996 年版)比以前(1982 年版)增加了数十项指标,指标值比 WHO 要求的更高(如汞,WHO 的指标值为 $0.001 \mathrm{mg/L}$,俄罗斯要求为 $0.0005 \mathrm{mg/L}$),而且在感官性参数中列出了 47 项,其中的碲、钐、铷、铋、过氧化氢、剩余臭氧等指标项目在其他国家的水质标准中未曾出现。

1.3.2 三种主要标准的特点

根据对世界各国水质标准现状的分析可见,WHO《饮用水水质准则》、EC《饮用水水质指令》以及 USEPA《国家饮用水水质标准》是各国制定标准的基础或参照,而这三部标准又各具特点。

1.3.2.1 WHO《饮用水水质准则》

WHO 在 $1984 \sim 1985$ 年间,分三卷出版了《饮用水水质准则》(Guidelines for Drinking Water Quality)(第 1 版),成为各国制定本国饮用水水质标准的依据,并为当时世界各国的饮用水水质的提高发挥了重要作用。在此基础上,从 1988 年起,历经 4 年,在 40 多个国家 200 多位专家的努力下,WHO 又提出了《饮用水水质准则》(第 2 版)。第 2 版新增了许多污染物项目,同时也对项目的指标值进行了修改。该准则指标比较完整全面,包括了与健康有关的水质指标 135 项,其中微生物学指标 2 项、化学物质指标 131 项(无机物 36 项、

有机物 31 项、农药 6 项、消毒剂及其副产物 28 项)、放射性 2 项,有些指标暂未提出指导值,有指导值的指标共 98 项,135 项指标中由于感官可能引发消费者不满的指标 31 项。1996 年、1998 年对第 2 版又进行了修订,增加了微囊藻毒素等关键指标。

WHO《饮用水水质准则》的指导思想如下。①控制微生物的污染是极端重要的。消毒副产物对健康有潜在的危险性,但较之消毒不完善对健康的风险要小得多。②短时间水质指标检测值超过指导值并不意味着此种饮用水不适宜饮用。③在制定化学物质指导值时,既要考虑直接饮用部分,也要考虑沐浴或淋浴时皮肤接触或易挥发性物质通过呼吸摄入的部分。

WHO《饮用水水质准则》的主要目标就是为各国建立本国的水质标准奠定基础,通过将水中有害成分消除或降低到最小,确保饮用水的安全。需要注意的是,该准则中的各项指导值并不是限制性标准,各国应该结合本国环境、社会、生态和文化条件,采用风险-效益分析方法(risk-benefit approach)确定本国水质标准的各项参数值。

1.3.2.2 欧盟《饮用水水质指令》

新指令 98/83/EC 在 80/778/EC 的基础上做了较大修订,新增了 19 项,删去了 36 项,项目指标值发生变化的有 17 项。二者的具体差异关键在以下几个方面。

- ① 微生物方面,新指令用埃希大肠杆菌、肠道球菌 2 项取代 80/778/EC 中的总大肠杆菌群、粪型大肠杆菌等 5 项指标,并强调在用户水嘴处应达到 0 个/100mL 的指标值。
- ② 感官参数如铝、铁、锰、色度、浊度、臭和味在 80/778/EC 中属于强制性指标,而 98/83/EC 取消了这些强制性限制,并把这些项目定义为指示参数,制定了铝、铁、锰的标准值,但对色度、浊度、臭和味只做了"用户可接受且无异常"的规定。
- ③ 总硬度和碱度这两项指标在 80/778/EC 中做了规定,但在新指令中被省略了。英国卫生部认为从心血管病营养学角度考虑,应在国家标准中保留这项指标,苏格兰也认为应保留总硬度的最低浓度限制,但碱度则没必要。
- ④ 80/778/EC 对钠做了强制规定——150 mg/L,而新指令对其未做强制性规定,只定了指示指标值——200 mg/L。英国从婴儿健康和建议人们减少钠盐的摄入考虑,要求将 200 mg/L 作为强制性指标列入国家标准。
- ⑤ 指令中最重要的修改就是铅的指标值从 $50\mu g/L$ 降至 $10\mu g/L$,并要求在 2013 年 12 月以前更换含铅配水管,这是根据 WHO 最新标准建议而确定的,目的是保护婴儿、儿童、孕妇不受神经毒害,以免造成智力发育不良。
 - ⑥ 农药。单项农药和总农药值维持不变 $(0.1 \mu g/L)$ 和 $(0.5 \mu g/L)$,但个别

种类农药的指标值更加严格 $(0.03\mu g/L)$ 。

- ⑦ 铜。指标值从 3mg/L 降至 2mg/L。
- ⑧ 新标准增加的参数,如丙烯酰胺、苯、苯并[a]芘、溴酸盐、1,2-二氯乙烷、环氧氯丙烷、氟化物、三卤甲烷、三氯乙烯和四氯乙烯、氯乙烯等。

1.3.2.3 美国《国家饮用水水质标准》

美国《国家饮用水水质标准》主要有以下特点。

- ① 各项指标均有最大浓度值(MCLs)及最大浓度目标值(MCLGs)。 MCLGs 为非强制性目标值,侧重于考虑对人体健康的影响,并不涉及污染物 的检出限和水处理技术。因此供水系统常常达不到 MCLGs 的要求,具体执行 时,采用的是 MCLs,这是供水系统供给用户的水中污染物的最大允许浓度。
- ② 对微生物的人体健康风险给予高度重视,微生物学标准共有 7 项之多,其中隐孢子虫、贾第虫、军团菌、病毒等指标在其他国家水质标准中并不常见,体现出美国对致病微生物的研究深入、细致。美国把浊度列入微生物学指标,对浊度数值的规定也从现在的 0.5NTU (95%合格率)提高到 0.3NTU (2002年执行),主要是从控制微生物风险来考虑,而不仅仅是感官性状。
- ③ 在一个完整的法律体系下制定、完善和执行。《安全饮用水法》及其修正案奠定了保证饮用水安全的法律框架,国家一级和二级规则确定了需要控制的水中污染物的详尽项目和指标。同时,还根据流行病学统计和水质分析技术的进步,针对某几项参数提出相关条例,及时强化或修正水质标准中的有关内容,如 1996 年的《消毒与消毒副产物条例》(Disinfectants/Disinfection Byproducts Rule)和《强化地表水处理条例》(Enhanced Surface Water Treatment Rule)等。
- ④ 对消毒副产物十分重视。美国早在 20 世纪 70 年代初,就率先开展了消毒副产物方面的研究,确认了加氯消毒产生有机卤代物的健康风险,并专门制定了《消毒与消毒副产物条例》。在 2001 年 3 月颁布水质标准中,要求自 2002 年 1 月起,饮用水中的总三卤甲烷浓度由 $0.1 \, \mathrm{mg/L}$ 降为 $0.08 \, \mathrm{mg/L}$,并增加了卤乙酸的浓度不超过 $0.06 \, \mathrm{mg/L}$ 的规定。

1.3.3 水质标准与水系传染病

1.3.3.1 水质标准中微生物指标的确定

水质标准中微生物指标非常关键,这是衡量水质是否安全的首要指标。WHO认为控制微生物污染是极其重要的,因为致病微生物危害最大,它能够在同一时间使大量的饮用者染病。水系传染疾病的病原体大致分为三种:①致病细菌,如伤寒沙门菌、志贺菌、霍乱弧菌、军团菌等病菌;②致病病毒,如甲型肝炎病毒、脊髓灰质炎病毒、轮状病毒等;③致病原生动物,如痢疾内变形虫、隐孢子虫(*Cryptosporidium*)、贾第虫(*Giardia*)等致病原生动物;

此外,还有藻类。

与化学污染不同,致病微生物具有以下明显特征:①在水中呈离散而非溶解状态;②常常附着在悬浮颗粒上,其水中平均浓度并不代表感染计量;③致病微生物造成的发病频度,与其感染能力、毒性和人的个体免疫力密切相关;④感染一旦发生,致病微生物就可以借助宿主迅速繁殖。

由于上述特征,对于致病微生物不存在"容忍下限"(tolerable lower limit),也就是说饮用水中不允许有任何致病微生物,这要求在水源选择、净水工艺、最后消毒和管网供水等环节上,必须保证消除水的微生物污染,建立防止水系疾病的多道屏障。世界三大饮用水水质标准中微生物指标的确定见表 1-1。

	项目	指标值 (1998年修订)		指 标	指标值/(个/mL) (98/83/EC)		污染物		MCL TT /(mg/L)
	所有用于	饮用的水	埃希		0		隐孢	0(2002-	TT®
	大肠杆菌或			大肠杆群			子虫		(2002-01-
	耐热大肠菌	水样中检测不出		肠道球菌	0			实施)	01 实施)
	进入配水管网	网前的处理水			标用于		贾第虫	0	$TT^{\tiny\textcircled{1}}$
	大肠杆菌或	在任意 100mL			装饮用水 	美	异养菌		-
世	耐热大肠菌	水样中检测不出	欧	埃希	0 个 /250mL	国	总数	未定 (n/a)	TT®
界	总大肠菌群	在任意 100mL		大肠杆菌		环			
ภ 卫	心人肠困奸	水样中检测不出		肠道球菌	0 个/250mL	保	军团菌	0	TT®
生	配水管网中的处理水			铜绿假单胞菌	0 个 /250mL	局			
组	大肠杆菌或	在任意 100mL	细菌总数	100 ↑ /mL	级	总大肠 杆菌(包			
织	耐热大肠菌	水样中检测不出	盟	(22℃)	100 / IIIL	法	括粪型		
		在任意 100mL	İ			则	大肠杆	0	5.0 %@
		水样中检测不					菌和埃		
		出。对于供水量					希大肠		
	总大肠菌群	大的情况,应检		细菌总数	20 个/mL		杆菌)		
	心八肠固针	测足够多次的水		(37℃)	20 1 / IIIL			未定	
		样,在任意12个					浊度	(n/a)	TT^{\oplus}
		月中 95% 水样						(11/ a)	
		应合格					病毒	0	TT®

表 1-1 世界三大饮用水水质标准中微生物指标的确定

① 美国地表水处理规则要求采用地表水或受地表水直接影响的地下水的给水系统。a. 进行水消毒。b. 进行水过滤,以满足污染物能控制到下列浓度。隐性孢子虫(2002 年 1 月 1 日实施)—99% 去除或灭活。贾第虫—99.9%去除或灭活。病毒—99.99%去除或灭活。军团菌—未限定,但 EPA 认为,若贾第虫和病毒被去除或灭活,军团菌也能被控制。浊度—任何时候浊度不超过 5 NTU,采用过滤的供水系统确保浊度不大于 1 NTU(采用常规过滤或直接过滤则不大于 0.5 NTU),任何一个月中,每天的水样合格率至少大于 95%。从 2002 年 1 月 1 日起,则要求任何时候浊度不超过 1 NTU,任何一个月中,95%的每日所取水样的浊度不超过 0.3 NTU。HPU—每毫升不大于 500 个细菌群。

② 每月总大肠杆菌阳性水样不超过 5%,每月例行检测总大肠杆菌的样品少于 40 只的给水系统,总大肠杆菌阳性水样不得超过一个。含有总大肠杆菌的水样,要分析粪型大肠杆菌,粪型大肠杆菌和 埃希大肠杆菌不允许存在。

1.3.3.2 水系传染病

近年来,欧美发达国家暴发了多起由贾第虫、隐孢子虫等致病原生动物引起的较大规模的水系传染病,这两种致病原生动特别是隐孢子虫已经构成对饮用水微生物安全的主要威胁。隐孢子虫是一种原生寄生虫,主要寄生于人或动物的肠道内。隐孢子虫的种类不少,但能导致传染病的只有 *Cryptosporidium parvum* 这一种。在自然环境中,其细胞隐藏在一层胞壳(*Oocyst*)内,一旦进入消化器官便引起肠道感染。

对健康危害较大的水传染性致病细菌主要为引起消化道传染病的肠道类致病菌,常规氯消毒可有效杀灭此类细菌,因此加强饮用水的消毒,可有效防止消化道传染病。消化道致病性病毒也是对人类健康危害较大的水传染性致病微生物,由于对病毒研究手段和检测技术的局限性,很多肠道病毒在水中的存活力及对氯消毒的耐受力尚不清楚。水中致病性原虫对氯消毒的耐受力强,常规氯消毒方法很难将其杀灭,加之引起发病所需感染剂量很低,因此水源受污染时,容易造成疾病流行。部分致病微生物对人体健康造成的影响见表 1-2。

致病微生物		从水中摄入后对 健康的潜在影响	对氯的耐 受性 ^①	相对感染 剂量 ^②	饮用水中 污染物的来源
	沙门菌	主要是肠胃炎,有时为伤寒	低	高	人类和动物粪便
细	志贺菌	肠胃疾病(如痢疾等)	低	中	人类和动物粪便
菌	霍乱弧菌	主要引起肠胃疾病	低	高	人类粪便
	军团菌	军团菌病,通常为肺炎	中	高	水中常见,在温度高时繁殖快
·=	甲型肝炎病毒	引起肝炎	中	低	人类粪便
病毒	小圆形病毒	主要引起儿童,尤其是婴儿的死亡	未定	低	人类粪便
原生	隐孢子虫	肠胃疾病(如痢疾、呕吐、 腹部绞痛等)	高	低	人类和动物粪便
动 物	贾第虫	肠胃疾病(如痢疾、呕吐、 腹部绞痛等)	高	低	人类和动物粪便

表 1-2 部分致病微生物对人体健康造成的影响

藻毒素问题近年来引起世界各国的广泛关注。湖泊水藻类滋生,导致水有 土霉味、鱼腥味。藻类还产生藻毒素。1983 年澳大利亚 Malpas 水库水的饮用 者身上出现谷氨酰胺转移酶、丙氨酸转移酶及碱性磷酸酶明显升高。近年来又

① 对氯的耐受性高是指对常规氯消毒有较强抵抗力;中是指常用的剂量和接触时间不能完全杀灭病原体,低是指常用的剂量和接触时间可完全杀灭病原体。

② 相对感染剂量指引起 50%健康成年志愿者发病所需剂量。

有大量关于人类饮用或接触藻类污染的水引起结膜炎、鼻炎、呕吐、腹泻、胃肠炎等。几乎在所有报道中,蓝藻被认为是致病的原因。蓝藻是一种遍布世界的主要微生物群体。淡水中蓝藻聚集在水体表面形成的"水华",也能集中在地表水中形成蓝绿浮渣。蓝藻的有些种类会产生毒素,根据起作用的方式可分为肝毒素(如微囊藻毒素)、神经毒素(如类毒素)和刺激皮肤的毒素。人类主要是通过饮用水感染蓝藻毒素,在一些国家的城市供水中,人们因感染蓝藻毒素而生病。

1.3.3.3 控制原生动物的几种措施

控制水中致病原生动物除了保护水源外,还应将过滤等常规的物理去除与 消毒剂的化学杀灭相结合,并在条件具备时采用膜技术等新工艺。

- (1) 水源保护 是防止隐孢子虫感染的最重要的措施,必须严防人畜粪便污水流入水体,流域内有牧场、屠宰场等的河流、湖泊更应引起重视。
- (2) 物理去除 对于受到致病原生动物污染的水源,必须首先采用过滤等方法进行物理去除。慢滤池在英国十分普遍,而新的慢滤床可以去除 98%的贾第虫,滤层成熟后的去除率接近 100%。慢滤池对隐孢子虫的去除可达 99.99%,若短时间内温度由 15 个降至 5 个对去除效果亦未产生影响。

美国的水厂大多采用快速过滤。有关研究发现,当混凝剂未达到最佳投量时,贾第虫孢囊可以穿透双层滤料,穿透点出现在混凝剂投加中断、滤速突然提高、过滤周期结束或滤后浊度增加时。如果处于最佳运行条件(滤后水浊度为 $0.1\sim0.2$ NTU 时),贾第虫孢囊的去除率可达 99.95%,隐孢子虫卵囊的去除难度则要大得多,同样情况下其去除率为 99.8%。

粒状活性炭过滤去除贾第虫孢囊、隐孢子虫卵囊与砂滤池或双层滤料滤池的效果大致相同。具体来说,对贾第虫孢囊的去除效果较好,对隐孢子虫卵囊的去除效果较差。Karanis 等的研究表明,粒状活性炭滤池出水中隐孢子虫卵囊的检出次数和数量均比贾第虫孢囊多,并且更易于穿透活性炭滤池。

- (3) 膜过滤 采用膜过滤技术是去除致病原生动物的有效方法。States 等的研究结果表明,膜过滤可以达到或优于美国目前的法规要求。在正常运行时,膜过滤对贾第虫孢囊的去除率大于 99.92%,对隐孢子虫卵囊的去除率大于 99.93%。只要膜设备运行正常,即使进水水质发生变化,一般出水中致病原生动物的数量也都在检出限以下。
 - (4) 消毒灭活 在饮用水消毒过程中, CT 值是一个重要的控制参数,对

微生物的灭活率取决于 CT 值即消毒剂浓度与水和消毒剂接触时间的乘积。研究表明,臭氧和二氧化氯对隐孢子虫卵囊的灭活能力明显高于自由氯和氯胺。在臭氧浓度为 $1\,\mathrm{mg/L}$ 、接触 $5\,\mathrm{min}$ 时对隐孢子虫卵囊的灭活率为 $90\,\%$,二氧化氯浓度为 $1.3\,\mathrm{mg/L}$ 、接触 $1\mathrm{h}$ 时对隐孢子虫卵囊的灭活率为 $90\,\%$,而若要达到同样的去除率,则需要 $80\,\mathrm{mg/L}$ 的自由氯或氯胺接触近 $90\,\mathrm{min}$ 。这表明除臭氧外,水厂通常使用的消毒剂不能用来灭活隐孢子虫卵囊,但用臭氧消毒时要在较低的 TOC 浓度下才能达到较好的灭活效果;同时还要注意控制投加方式、投加量和接触时间,使消毒副产物的量不致超出规定值(WHO 的推荐标准是 $25\,\mathrm{ug/L}$)。

1.3.4 我国关于生活饮用水水质的卫生标准

由于客观的需要,我国卫生部于 2000 年初组织有关专家开始制定《生活饮用水水质卫生规范》,并于 2001 年 6 月 7 日正式发布《生活饮用水水质卫生规范》(卫法监发 [2001] 161 号,全文见附录 2),自 2001 年 9 月 1 日起实施。

- 1.3.4.1 《生活饮用水水质卫生规范》对《生活饮用水卫生标准》修改的主要内容
- (1) 适用范围的修改 原《生活饮用水卫生标准》适用于城乡供生活饮用的集中式给水(包括各单位自备的生活饮用水)和分散式给水。

新的《生活饮用水水质卫生规范》适用于城市生活饮用集中式供水 (包括自建集中式供水)及二次供水。因此,该规范不再适用于城市范围以外的供水,而且只适用于集中式供水,不适用于分散式供水。

- (2) 增加了"定义"部分 对"生活饮用水"、"城市"、"集中式供水"、 "自建集中式供水"和"二次供水"给予了明确的定义。
- (3)增加了"生活饮用水水质卫生要求"部分 从水的感官性状、微生物学安全性以及防止急慢性中毒和其他健康危害三个方面提出了对生活饮用水水质的基本要求。
 - (4) 生活饮用水水质规定的修改
- ① 增加了生活饮用水水质指标。为确保饮用水供水安全,根据我国饮用水供水现状及目前饮用水水质检验水平,生活饮用水水质指标由 35 项增加到 96 项。所增加的项目绝大部分等同采用 WHO《饮用水水质准则》(1993 年和 1998 年补充卷)中规定的项目及限值。
- ② 分为常规检验项目和非常规检验项目。为保证规范的可操作性,根据各项指标的卫生学意义,将 96 项饮用水水质指标分为常规检验项目和非常规检验项目,其中常规检验项目 34 项,非常规检验项目 62 项。生活饮用水水质指标见表 1-3。

顶 日 常规检验项目 非常规检验项目 感官和一般化学指标 17(新增2) 7(新增2) 毒理学指标 无机物指标 9 8(新增7) 有机物指标 1 22(新增21) 农药指标 18(新增16) 消毒剂及其副产物指标 12(新增 12) 1 4(新增1) 微生物学指标 放射性指标 总计 34(新增3) 62(新增 58)

表 1-3 生活饮用水水质指标

- ③ 对部分指标提出更严格的要求。随着科学研究的发展,人们对环境中有害物质的认识不断深入,为《生活饮用水卫生规范》的制定提供了更科学的依据。此次部分指标限值修改如下:a. 铅的限值由 $0.05 \, \mathrm{mg/L}$ 降为 $0.001 \, \mathrm{mg/L}$ L; b. 镉的限值由 $0.01 \, \mathrm{mg/L}$ 降为 $0.005 \, \mathrm{mg/L}$; c. 四氯化碳的限值由 $3 \, \mu \, \mathrm{g/L}$ 降为 $0.002 \, \mathrm{mg/L}$; d. 浊度由 $3 \, \mathrm{NTU}$ 改为 $1 \, \mathrm{NTU}$ 。
 - ④ 将 DDT、六六六、苯并「a] 芘和银列入非常规检验项目。
- ⑤ 在常规检验项目中增加三项指标。a. 耗氧量的限值为 3 mg/L; b. 铝的限值为 0.2 mg/L; c. 粪大肠菌群为每 100 mL 水样中不得检出。
- ⑦ 放射性指标的修改。考虑到可行性,将总 α 放射性由 0.1Bq/L 改为 0.5Bq/L。将"放射学指标"改为"放射性指标"。
- 1.3.4.2 水质卫生要求条文部分、水源选择和水源卫生防护有关内容 此部分内容纳入《生活饮用水集中式供水单位卫生规范》。

1.3.4.3 其他

- ① 增加了"饮用水源水中有害物质限值"(见本书附录 2)。为了适应选择水源时的需要,附录 2 中共对 64 种化学物质提出了限值。
- ② 水源水质要求。原标准中水源选择的第二部分 (3.2),即饮用水源的水质要求仍保持在该规范中,并把常规检验项目和附录 A 的要求纳入了水源水质要求一节。
- ③ 水质监测。将常规检验项目和附录 A 中的要求纳入了该规范的"水质监测"一节。
- 1.3.4.4 我国农村生活饮用水的管理规定

根据目前我国经济的发展水平、广大农村和城市之间还存在着很大差距、

因此城市和农村实施同一饮用水卫生标准是不现实的。为此,全国爱国卫生运动委员会和卫生部于 1991 年 5 月 3 日联合批准和发布了"农村实施《生活饮用水卫生标准》准则"(见附录 3),于 1991 年 7 月 1 日实施。这是我国第一次单独发布有关农村生活饮用水卫生的技术法规。

1.4 微污染水源水质处理技术

1.4.1 活性炭处理技术

活性炭吸附是一种有效去除水的臭味、天然和合成溶解有机物、微污染物质等的措施。大部分比较大的有机物分子、芳香族化合物、卤代烃等能牢固地吸附在活性炭表面上或孔隙中,且活性炭对腐殖质、合成有机物和低分子量有机物有明显的去除效果。实践证明,活性炭可降低总有机碳(TOC)、总有机卤化物(TOX)和总三卤甲烷(TTHM)等指标。

1.4.1.1 活性炭的吸附特性

活性炭是用烟煤、褐煤、果壳或木屑等多种原料经炭化和活化过程制成的 黑色多孔颗粒,其主要特征是具有比表面积大和带孔隙的构造。活性炭孔隙丰富,孔隙率可达 $0.6\sim0.9\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$ 。在活性炭内部的孔隙中,存在着大量的微小孔隙,构成了巨大的比表面积,活性炭的比表面积在 $700\sim1200\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$,其中绝大部分是颗粒内部的微小孔隙表面(孔径小于 $4\,\mathrm{nm}$ 微孔占活性炭总的表面积的 $95\,\%$ 以上),也是活性炭的主要吸附区。因为吸附作用是水中溶解杂质在炭粒表面上的浓缩过程,所以活性炭的比表面积是影响吸附性能的重要因素。由于活性炭的巨大比表面积,因而显示良好的吸附性能。

1.4.1.2 静态吸附性能试验

选用活性炭是活性炭系统设计时首先必须解决的问题,一般从去除污染物的能力、炭层水头损失、炭的输送和再生等方面来考虑颗粒大小、密度和硬度。商品活性炭的品种颇多,并且影响活性炭吸附性能的因素也很复杂,因此必须通过吸附等温线试验来确定。

(1) 吸附容量确定 吸附容量是指单位质量活性炭所能吸附的溶质质量。 平衡吸附容量指吸附达到平衡时单位质量的活性炭所吸附污染物的质量,可以 用它表示活性炭对该污染物的吸附能力。

活性炭对特定吸附质的吸附容量一般用静态烧杯试验确定。吸附等温线的试验方法是:在恒定温度下,于几个烧杯中放入容积为 V(L) 溶质浓度为 c_0 (mg/L) 的水样,在各烧杯中同时投加不同量 m(mg) 的活性炭,分别进行搅拌。试验过程中,不断测定各杯水样中的溶质浓度 c_i ,直到溶质浓度不变时的平衡浓度 c_e (mg/L) 为止。由试验结果可以算出单位质量活性炭可吸附的溶质质量,即为吸附容量,用 x/m 表示,单位为 mg 污染物/g 活性炭(mg/g)。

平衡吸附容量的计算公式为:

$$x/m = \frac{V(c_0 - c_e)}{m} \tag{1-1}$$

式中 x/m——活性炭的吸附容量, mg/g;

V——液体体积,L;

 c_0 ——初始浓度,mg/L;

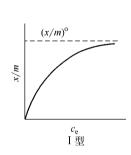
 $c_{\rm e}$ ——平衡浓度,mg/L;

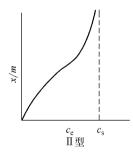
m──活性炭用量, g。

平衡吸附容量随溶液的 pH 值、浓度、温度、活性炭的性质及污染物性质等不同而异。吸附容量越大,吸附周期越长,活性炭再生的规模可以较小,运转管理费用少。

(2) 吸附等温线表达公式 由于制造活性炭的原料和活化过程不同,各种活性炭的吸附容量可以相差很大。用同样方法也可对不同种类活性炭处理某一种溶质的效果进行比较。吸附等温试验是判断活性炭吸附能力的强弱、进行选炭的重要试验。由吸附容量 x/m 和平衡浓度 c_e 的关系所绘出的曲线即为吸附等温线,表示吸附等温线的公式称为吸附等温式。

各种吸附等温线的形式如图 1-1 所示。根据吸附等温线的不同形式,可以分别用下面三种吸附等温线的数学公式表达。





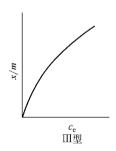


图 1-1 吸附等温线

① 朗缪尔吸附等温式。朗缪尔(Langmiur)吸附等温线的形式如图 1-1 中丁型所示。其数学表达式为:

$$x/m = \frac{abc_{\rm e}}{1 + ac_{\rm e}} \tag{1-2}$$

式中 a和b为常数。

朗缪尔吸附等温线式形式吸附的特性是:该公式是单层吸附理论公式,存在最大吸附容量(单层吸附位全部被吸附质占据)。

② BET 等温式。BET (Branauer, Emmett and Teller) 吸附等温线的形

式如图 1-1 中 Ⅱ 型所示。其数学表达式为:

$$x/m = \frac{Bc_{\rm e}(x/m)^{\circ}}{(c_{\rm s} - c_{\rm e})[1 + (B - 1)c_{\rm e}/c_{\rm s}]}$$
(1-3)

式中 $(x/m)^{\circ}$ ——饱和吸附量, mg/g;

 c_s ——饱和浓度,mg/L;

B----系数。

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

③ 弗兰德里希等温式。弗兰德里希(Freundlich)吸附等温线的形式如图 1-1 中Ⅲ型所示。其数学表达式为:

$$x/m = Kc_{\rm e}^{1/n} \tag{1-4}$$

式中,K、n 为系数。

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

对于饮用水活性炭吸附处理,因活性炭对水中各组分的吸附容量不同,并且存在吸附质之间的竞争吸附、排代现象、生物分解等作用,在实际使用中一般不用吸附容量表示活性炭的吸附量,而用活性炭的吸附周期来表示。

静态吸附试验只能提供初步的可行性数据,它不能模拟动态活性炭柱系统。因为在生产性活性炭池中,原水中含有多种溶解杂质,在吸附过程中它们之间相互干扰、相互竞争,表现在许多方面。例如:溶质的溶解度增加则吸附性能下降;取代基可影响吸附性质,如羟基、氨基、磺酸可减小吸附性,而硝基、芳环等可明显增加吸附性;弱电离溶质比强电离溶质的吸附性好;相同化学性质的大分子比小分子易于吸附,极性小的分子比极性高的也易吸附等,而这种竞争吸附并不能在静态吸附性能试验中反映出来。此外,不同的活性炭具有不同的吸附速率,但在静态试验中可能会得到相同的平衡吸附容量,为此必须进行活性炭柱动态试验。

1.4.1.3 活性炭柱试验

活性炭柱试验可以研究诸如流量、炭粒尺寸、吸附区高度、竞争吸附、水 温等因素对吸附的影响并做出评价。

活性炭池设计时,水和活性炭的接触时间以及泄漏时间是两个重要的参数。接触时间是炭床容积除以流量,或是炭床厚度除以流速所得出的时间。 泄漏时间是指流量一定时,从活性炭池开始进水到出水开始不符合水质要求 时所经历的时间。当设计流量确定后,由接触时间可以计算活性炭床厚度或 用量和确定活性炭池的容积,而由泄漏时间可以知道炭床的利用率和再生系 统的规模。

接触时间和泄漏时间有线性的关系,因为当流速(或流量)一定时增减炭床厚度或炭床厚度一定时改变流速,都可以改变接触时间,而接触时间的变化可影响活性炭池的泄漏时间和吸附容量。接触时间短虽然可以减少所需的活性炭床容积,但是泄漏时间较早以致再生周期较短,相反,则所需炭床容积增大,但可延缓泄漏时间使再生周期延长,再生次数减少。这样就牵涉到炭床容积和再生频率的选择问题。

活性炭柱试验的装置和过滤试验基本相似,炭柱的内径应在 5cm 以上,以减少管壁对水流的影响。活性炭装入炭柱之前,应在室温下浸泡 24h 以除去气体。试验目的是求出吸附泄漏曲线,以得出设计所需的数据。从试验开始,除了定时测定过滤的水量外,还需按一定时间间隔取水样分析,每次取水样量不多于 10%的炭床容积。试验进行到炭床完全饱和(即出水中的溶质浓度等于进水浓度)时为止。

根据试验数据,按活性炭柱出水溶质浓度或出水与进水溶质浓度之比 c_i/c_0 对过滤时间 t 或过滤水量的关系作图,可得如图 1-2 所示的泄漏曲线。这是最理想的泄漏曲线形状。出水浓度达到最大允许值的点 c_i 称为泄漏。出水浓度

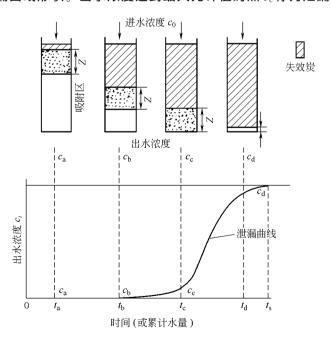


图 1-2 活性炭柱吸附泄漏曲线

等于 95%进水浓度时的点 c_a 称为耗竭。从泄漏到耗竭时的一段 S 形曲线称为泄漏曲线。在该曲线图的上方,表示了不同过滤时间活性炭柱的饱和区、吸附区和未吸附区的变动情况。试验开始时,大部分污染物在柱上部的吸附区内去除,出水中污染物浓度很低。过滤一定水量后,上层活性炭趋于饱和,吸附区向下移动。吸附区移近柱的底部时,出水污染物浓度渐渐增大,一旦活性炭柱趋于饱和时,出水中的污染物浓度很快上升,最终将等于进水浓度。

泄漏曲线的形状与进水水质、水量以及活性炭的容积有关。流量和炭床容积已定(即接触时间一定)时,如污染物和活性炭的种类不同,曲线的斜率和泄漏时间随之发生变化,表现在 S 形曲线有时很陡,有时则延伸很长。如对活性炭的出水水质要求不同,则达到泄漏的时间也会有所变化。炭床厚度一定时,出水水质要求越高,则泄漏越早,炭柱运行时间越短,相应的再生频率增大。在选定接触时间时,应在炭床容积和再生频率之间加以权衡。

吸附区是指原水溶质浓度降低到出水允许浓度时所需的活性炭层厚度,此层高度越大则炭床的利用率越低。吸附区厚度 Z 可按下式计算:

$$Z = L(1 - t_{c}/t_{d}) \tag{1-5}$$

式中 *L*——炭床厚度, m;

tc——从进水开始到炭柱泄漏的时间, h;

ta——从进水开始到炭柱耗竭的时间, h。

吸附区高度受下列因素的影响:流量越大吸附区高度增大,炭床的利用率下降;活性炭的粒径减小,吸附区高度也减小,炭床的利用率提高。一般活性炭的平均粒径以 $0.8\sim1.7\mathrm{mm}$ 较好,既有良好的水力性能,又能减少吸附区高度。

图 1-2 是单一溶质试验时的曲线,但水中的有机污染物多种多样,由于竞争吸附和进水浓度的不断变化,使泄漏曲线形状难以预测。因此应以生产上采用的活性炭和原水水样在现场进行试验,从而确定合适的设计参数。

单一活性炭滤柱适用于间歇运行,由试验得出的泄漏曲线坡度较大、柱内活性炭可以使用很长时间无需经常换炭和再生的情况。多柱系统适用于处理流量较大,采用单柱的尺寸或高度过大以致受到场地限制或需连续运行时。并联系统一般用 $3\sim4$ 个活性炭柱,进水分别进入各柱,处理水汇集到公共总管中,这时所用水泵扬程较低,所需动力较省。串联系统是由几个活性炭柱串联而成,前一柱的出水即为后一柱的进水,适用于泄漏曲线坡度较小、处理单位水量的用炭量较大以及要求较好的出水水质时。串联系统中,第 1 柱的活性炭耗竭后,即停止运行准备再生,第 2 柱换成第 1 柱,同时最后一只新鲜的备用炭

柱投入使用,如此顺序依次运行,以确保水质。

1.4.1.4 活性炭池设计

活性炭池的最简单设计方法是应用空床接触时间(简称为接触时间),如流量已定,则炭床容积等于接触时间乘以流量,炭床容积除以炭的堆积密度即为所需活性炭的质量。活性炭池的大小决定于流量、水力负荷和接触时间,由此可得出活性炭池的容积、断面、高度和炭池数。

如缺乏试验资料时,活性炭池的设计参数可参照。滤速 $8\sim20\text{m/h}$,炭床厚度 $1.5\sim2.0\text{m}$,接触时间 $10\sim20\text{min}$,水反冲洗强度 $8\sim9\text{L/(s • m}^2)$,冲洗时间 $4\sim10\text{min}$ 。

反冲洗有单水反冲和气水反冲以及加表面冲洗几种形式。冲洗操作参数见表 1-4。

	冲 洗 类 型	活性炭粒径			
	冲 洗 类 型	2.38~0.59mm	1.68~0.42mm		
	水冲强度/(m/h)	40	24		
ケットに	水冲时间/min	8~10	$15 \sim 20$		
气水反冲	气冲强度/(m/h)	50	50		
	气冲时间/min	5	5		
	水冲强度/(m/h)	40	24		
水冲加表	水冲时间/min	8~10	$15 \sim 20$		
面冲洗	表冲强度/[m/(m² • min)]	0.1	0.1		
	表冲时间/min	5	5		

表 1-4 冲洗操作参数

德国活性炭滤池设计基准见表 1-5。

处理方式	滤速/(m/h)	炭层厚/m	接触时间/min	再生时通水倍数
脱氯处理	25~30	2	2~4	>1000000
去除臭味	20~30	2~3	$6 \sim 15$	100000
去除有机物	10~15	2~3	8~15	25000
生物活性炭滤池	8~12	2~3	15~25	100000

表 1-5 德国活性炭滤池设计基准 (1979年)

在不断的实践中,颗粒活性炭的优点越来越明显地显现出来。颗粒活性炭过滤吸附床去除臭味的使用寿命通常为3年,而且具有良好的过滤性能,可使出水浊度达到0.5NTU以下。

颗粒活性炭装置有两种类型,即固定床和移动床。固定床中,炭粒固定不动,水流一般从上而下,但也可从下而上,是目前应用最广的装置。固定床活性炭吸附的设备形式有炭滤池和炭滤罐。炭滤池多用于给水厂,形式与常规处

理的滤池基本相同,只是把砂滤料换成了粒状炭,并且炭层厚度比原砂层略有增加,如厚 1m,所用池型可以是普通快滤池、虹吸滤池等。炭滤罐主要用于小型给水和工业给水。饮用水处理粒状炭过滤通常采用滤速 $10 \sim 15 m/h$ 。活性炭固定床的优点是设备简单,缺点是炭床饱和后换炭再生不便。移动床中,水流从下而上,炭粒和水的流动方向相反,废炭从底部排出,新鲜炭或再生炭从顶部补充,称为逆流系统。

表 1-6 为我国国家标准《木质净水用活性炭》。煤质活性炭也有用于净化饮用水的,其质量情况见《净化水用煤质颗粒活性炭》(GB 7701—87)。

项 目		等 级				
碘值/(mg/g)	≥	1000	900	800		
亚甲基蓝值/(mg/g)	≥	120	105	90		
强度/%	≥	90	85	85		
		10.0	10.0	10.0		
pH 值	≥	7.0~11.0	7.0~11.0	7.0~11.0		
充填密度/(g/cm ³)	≥	0.32	0.32	0.32		
粒度 2.00~0.63mm(10~28 目)/%	\geqslant	90	85	80		
灼烧残渣/%		5.0	5.0	5.0		

表 **1-6** 《木质净水用活性炭》(GB/T 13804—92)

1.4.1.5 活性炭再生

饱和的粒状活性炭通过再生可以恢复活性炭的吸附能力。活性炭再生后可以重新使用,一般再生费为新炭的 $1/3\sim1/4$,碘值可达到新炭的 80%左右。

(1) 加热再生法 采用外部加热方法改变吸附平衡关系,达到吸附和分解的目的,是目前活性炭再生普遍采用的一种方法。根据吸附在活性炭上的有机物分解脱附温度的不同,加热再生所需的温度也不同,可分为低温再生法(采用水蒸气再生,再生温度 $100\sim200$ °C,吸附的有机物为低沸点的易脱附型)和高温再生法(采用水蒸气、 CO_2 、 O_2 等气体,再生温度 $750\sim950$ °C)。要使牢固吸附在饱和炭上的不可逆吸附有机物脱附恢复活性炭活性,高温加热是最恰当的方法。在高温加热再生过程中,吸附在活性炭上的有机物的变化,如图 1-3 所示。根据加热到不同温度时有机物的变化,一般分为干燥、炭化及活化三个阶段。

干燥阶段. 加热温度一般在 $100\sim130$ \mathbb{C} ,使含水达 $40\%\sim50\%$ 的饱和炭得到干燥。

炭化阶段,将饱和炭加热升温,使有机物挥发分解、炭化。

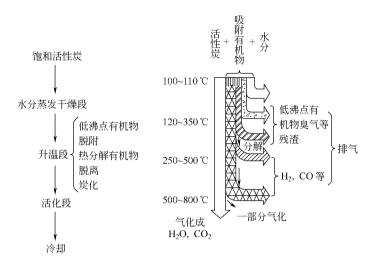


图 1-3 有机物在加热再生时变化

活化阶段:通入水蒸气、 CO_2 、 O_2 等氧化性气体作为活化性气体,使炭化阶段残留在活性炭微孔中的炭在 850° C 的温度下分解成 CO_2 、CO 及 H_2 ,活性炭微孔得到清理,重新恢复吸附功能。

- (2) 生物再生法 生物再生法是利用经驯化的细菌解吸活性炭上吸附的有机物,并进一步氧化分解成 CO_2 和 H_2 O 的过程。根据细菌的工作条件分为好氧法和厌氧法。生物的再生机理是利用生物的作用,使水中物质含量降低,使细胞发生自溶现象,即细胞的细胞酶流至胞外,在胞外发生作用。活性炭对酶有吸附作用,酶在活性炭表面形成酶促中心,使有机物解吸,然后再由细菌作用进行氧化分解,达到再生的目的。生物再生法简单易行,可以达到较高的再生效率,投资和运行费用较低,但所需时间较长,受水质和温度的影响很大。微生物处理污染物的针对性很强,需就特定物质进行专门驯化,在降解过程中一般不能将所有的有机物彻底分解成 CO_2 和 H_2O ,其中间产物仍留在活性炭的微孔中,影响再生效率,其应用也受到限制。
- (3) 药剂再生法 药剂再生法是利用活性炭、溶剂与被吸附质三者之间的相平衡关系,通过改变温度、溶剂的 pH 值等条件,打破吸附平衡,使吸附质从活性炭上脱附下来。这种再生工艺一般通过以下三种途径来实现:改变对污染物的化学性质,使用对污染物亲和力更强的溶剂来萃取,使用对活性炭亲和力比污染物更强的物质来置换。药剂再生法分为无机药剂再生法和有机药剂再生法。无机药剂再生法主要用无机酸(H_2SO_4 、HCl等)或碱(NaOH)等作再生剂。如吸附高浓度酚的饱和炭用 NaOH 再生,脱附下来的酚作为酚钠盐

而被回收,其再生工艺如图 1-4 所示。

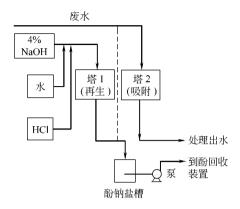


图 1-4 无机药剂再生丁艺流程

有机药剂再生法主要用苯、丙酮 及甲醛等有机溶剂萃取吸附在活性炭 上的污染物质。

药剂再生法适合于吸附的有机物 为高浓度、低沸点的饱和炭的再生。 药剂再生法的针对性强,往往一种溶 剂只能吸附某些污染物,因而对特定 溶剂的应用范围有一定的限制。

(4) 电化学再生法 电化学再生 法是正在研究的新型活性炭再生技术。 将饱和的粒状炭置在一电解质溶液中, 并与一电极相连,阴阳极均为金属铂

电极(被吸附物质带正电时或非离子性时接阳极,负电时接阴极),而另一极插入电解质溶液中,接直流电进行电化学再生。采用电化学再生法再生活性炭的效率好坏,主要取决活性炭所处电极、辅助电解质的种类和浓度、再生电流的大小、再生时间等因素。试验表明,活性炭在阴极上的再生效率比阳极上的再生效率要好,同时,随着再生电流的增大,再生效率也提高。选择 NaCl 作为辅助电解质进行电化学再生活性炭效果较好。随着再生时间的增加,再生效率也提高,但到 5h 以后,再生效率随再生时间变化很小或不变化。电化学再生法再生活性炭与传统方法相比效率较高,可接近 90%,再生均匀、耗能少、炭损失少,若工艺处理完善,可避免二次污染。

(5) 超临界萃取再生法 利用超临界流体 (SCF) 萃取 (SFE) 再生活性 炭包括:活性炭预处理、活性炭静态吸附及活性炭再生。将经过预处理及静态 吸附的活性炭放入再生釜,在特定的温度、压力、流速的条件下,超临界流体流经再生釜,使活性炭再生。由于超临界流体密度大、表面张力小、扩散系数 大,具有溶解度大、传质速率高、扩散性能好等优点,因而可利用 SCF 作为溶剂,将吸附在活性炭上的有机物扩散于溶解与 SCF 之中,根据流体性质依赖于温度和压力的关系,可以将有机物与 SCF 有效地分离,从而使活性炭再生,根据具体情况,在工艺安排上可以实现间歇操作或连续操作。超临界流体可以一次性利用,也可以循环使用,与传统的活性炭再生法比较,具有温度低、节约能源以及再生过程中活性炭无任何损耗、无二次污染等优点。

影响再生效率及再生速度的因素主要有温度、压力、超临界流体的性质和 流速、活性炭粒度及含水率等。不同条件下,起主导作用的因素不同。当压力 不太高时,超临界流体的密度是主要影响因素,因此,在一定范围内,温度降 低和压力升高都能提高再生效率。当压力达到一定值时,超临界流体的黏度对扩散速度的影响逐渐提高。所以,当压力较高时,由于密度和黏度的共同作用,温度对再生效率影响不显著。在低流速情况下,提高流速对再生速率影响非常显著,因为在低流速时,超临界流体在活性炭微孔中停留时间较长,与活性炭表面接触比较充分,能量交换比较完全。活性炭粒度的减小增加了扩散有效总表面积,提高了扩散速率,减少了再生过程中达到再生极限的平衡时间。

超临界流体对废活性炭再生在较温和的条件下就可达到较理想的再生效果,并且多次循环使用再生后,活性炭仍能保持较高的吸附性能。由此可见,超临界流体萃取法再生活性炭具有广阔应用前景。

(6) 微波辐射再生法 微波辐射再生法是在热再生法基础上发展起来的再生方法。其原理是经过微波辐射活性炭,经过高温使有机物炭化、活化,从而恢复其吸附能力的一种方法。它采用间接或直接加热活性炭并用水蒸气活化,且必须在密闭条件下控制氧量,试验过程中一般要控制升温速率,以防止炭质灰化。再生时间一般为 $1\sim6h$ 。

微波辐射过程中,活性炭吸收微波能使温度达到 1000 °C 以上。在活性炭孔隙中吸附的有机物和 CO、CO₂、水蒸气等在微波作用下,克服范德华力的吸引开始脱附。随微波能量的聚集,有机物一部分燃烧分解放出气体,一部分炭化,这部分炭和原有的残留炭在高温下发生水煤气反应后被去除,因而活性炭内部孔隙逐渐扩大得到再生。

影响再生效率的三个主要因素是微波功率、微波辐照时间和活性炭吸附量。试验表明,微波功率低,辐照时间短,活性炭活化不明显;微波功率大,辐照时间长,活性炭烧损严重。所以应选择合适的微波功率和时间。

用微波辐射法再生活性炭,时间短、耗能低、设备简单,但若工艺条件控制不当,则活性炭烧损比较严重。

综上所述,粒状活性炭的再生既可以节省资源,降低水处理费用,同时可减少对环境的污染。实际应用中,应根据活性吸附物的成分及含量,选择合适的再生方法,才能获得理想的再生效果。

1.4.1.6 活性炭处理工艺

(1) 饮用水物化预处理

原水—→粉状活性炭—→絮凝沉淀—→砂滤—→消毒—→出水

在饮用水物化预处理中,主要使用粉状活性炭吸附水中的有机物和异臭、异味的物质,活性炭与混凝剂同时投加。对于季节性和突发性原水污染情况,可以设立投加粉状活性炭的水源水质恶化应急处理系统。若经常投加则不经济。

- (2) 饮用水深度处理
- ① 原水→→絮凝沉淀—→砂滤—→活性炭—→消毒—→出水

该工艺可提高全年运行水质,并对臭味有一定的改善作用。但当臭味非常高时,该工艺不能完全去除嗅阈值。若在絮凝沉淀前加氯,可以去除铁、锰,但会产生 THMs 和 TOX 等氯消毒副产物,缩短活性炭的运行周期。

② 原水─→预臭氧─→絮凝沉淀─→砂滤─→臭氧─→活性炭─→消毒─→出水

该工艺对有机物去除率极高,水质改善明显,增加臭氧后可以将嗅阈值降到极低,并能氧化有机物,使活性炭滤池中生长微生物,可去除氨氮,延长活性炭使用周期。但该工艺所用设备复杂,工程投资和运行成本较高。

③ 原水─→生物预处理─→絮凝沉淀─→砂滤─→活性炭─→消毒─→出水

该工艺依靠生物预处理去除氨氮和生物易降解有机物,依靠常规处理和活性炭去除生物难降解有机物,改善臭味。缺点是冬季水温低时,去除效果会受到影响。另外,河流中污水厂排放水一般均为生物难降解有机物,生物处理效果较差,所以一般用于湖泊水。

④ 原水→→絮凝沉淀→→臭氧—→活性炭—→砂滤—→出水

为了防止活性炭滤池中的微生物泄漏,有时也将砂滤池放到活性炭池后面,其缺点是活性炭滤池要经常冲洗,并影响活性炭的使用寿命。

(3) 优质直饮水、纯净水制备 需要使用粒状活性炭吸附水中有机物,并对水进行脱氯处理(因含氯水会使膜分离技术所用有机膜老化)。优质直饮水或纯净水生产工艺如下.

自来水—→活性炭—→安全过滤—→反渗透—→臭氧消毒—→直饮水供水系统(或装桶)

1.4.2 臭氧-生物活性炭处理技术

1.4.2.1 工艺特点

臭氧氧化法与活性炭吸附法联合使用, 称为臭氧-生物活性炭法。

臭氧是一种强氧化剂,臭氧与有机物反应的结果通常使有机物分子量变小,芳香性消失,极性增强,可生化性提高。由于臭氧对水中有机污染物的氧化分解,水的感官性状(色、臭等)得以改善,并且在水中不产生有害物质和二次污染。在炭前或炭层中投加臭氧后,一方面可使水中大分子转化为小分子,改变其分子结构形态,提供了有机物进入较小孔隙的可能性,使大孔内与活性炭表面的有机物得到氧化分解,减轻了活性炭的负担,使活性炭可以充分吸附未被氧化的有机物,从而达到水质深度净化之目的。主要表现为 Ames 试验由阳性转为阴性,有机物的去除率较常规处理提高 15~20 个百分点,提高了对铁、锰、色度、嗅阈值的去除率,降低了三卤甲烷的生成量,有效去除AOC,提高了处理水的生物稳定性。

臭氧氧化作为单独的深度处理手段时,通常设在过滤之后。但是因为氧与 水中污染物反应有微絮凝的作用,有时也设在过滤之前,可以提高过滤的处理 效果,也有些时候结合水质情况,在前后都设置投加点。

臭氧-生物活性炭工艺始于 20 世纪 70 年代,最早用于德国的杜塞尔多夫水厂。当原水水质污染严重时,深度处理工艺多采用臭氧-生物活性炭工艺。目前欧洲的地表水水厂多使用臭氧-活性炭工艺。瑞士 20 世纪 50 年代开始使用臭氧,至 1988 年全国 40%的水厂使用臭氧处理地表水,其中 80%和活性炭滤池联用。德国有 70 多家水厂应用臭氧-活性炭工艺。美国于 1976 年开始研究臭氧-生物活性炭技术,至 1990 年有 40 多家水厂应用臭氧-活性炭工艺,其中包括纽约、洛杉矶等大水厂。

我国从 20 世纪 80 年代初也开始了生物活性炭法的研究,清华大学、哈尔滨建工学院(现哈尔滨工业大学)、同济大学等都对生物活性炭法饮用水处理和废水处理进行了长期深入的研究。我国北京、南京、昆明、大庆等地已有给水厂采用了预臭氧-生物活性炭工艺,并且取得了较好的处理效果。

1.4.2.2 臭氧-生物活性炭工艺流程

就生物活性炭净水工艺而言,通常是在现有水厂传统净水工艺不能满足出水水质的情况下所增设的深度处理部分,因此一般应与传统的净水工艺配合使用。

目前国外采用的工艺流程大致有以下几种。

- ① 德国 Dohne 水厂工艺流程

 Ruhr 河水→→预臭氧—→加药—→沉淀—→臭氧—→过滤—→
 生物活性炭—→地下渗滤—→安全投氯—→用户
- ② 德国缪尔霍姆水厂工艺流程 原水→→混凝→→澄清—→臭氧投加—→活性炭过滤—→砂滤—→ 安全投氯—→用户
- ③ 法国乔斯莱诺水厂工艺流程 原水—→臭氧预氧化—→混凝—→沉淀—→砂滤—→活性炭过滤—→ 二次臭氧—→安全投氯—→用户
- ④ 法国麦瑞休奥斯水厂工艺流程 原水—→预臭氧化—→储水池—→混凝—→沉淀—→砂滤—→二次臭氧—→ 活性炭过滤—→安全投氯—→用户
- ⑤ 法国 Choisy-Le-Rei 水厂工艺流程 塞纳河水—→预臭氧—→加药—→沉淀—→生物砂滤—→臭氧—→生物活性炭—→ 安全投氯—→用户
- ⑥ 日本千叶县柏井净水厂工艺流程

原水—→粉末活性炭—→配水井(前加氯)—→平流沉淀池—→侧向流斜板沉淀池—→ 跌水曝气—→快滤池—→臭氧氧化池—→活性炭池—→后加氯混合池—→清水池—→管网 国内目前采用的工艺流程大致有以下几种。 ① 北京田村山水厂工艺流程

原水─→预加氯─→混凝─→澄清─→砂滤─→臭氧接触─→ 活性炭过滤─→安全投氯─→用户

② 兰州铁路水厂采用的工艺流程

原水—→混凝—→澄清—→气浮—→砂滤—→臭氧接触—→ 活性炭过滤—→安全投氢—→用户

③ 哈尔滨某水厂中试采用的工艺流程

原水─→混凝─→沉淀─→砂滤─→臭氧接触─→活性炭过滤─→安全投氯─→用户

在选择采用臭氧-生物活性炭净水工艺之前,最好对原水进行一年以上的抽样试验和分析。对原水各个季节的BOD、COD、TOC可生物降解性以及pH值、浊度、臭味、色度等项目进行测定,并对原水中的重金属、聚合氯化联苯、三卤甲烷前驱物及三卤甲烷进行试验和分析。据其结果,确定原水是否可生物降解、可吸附,从而确定生物活性炭工艺是否适用于原水水质。

1.4.3 生物预处理技术

饮用水的生物处理在欧洲应用较普遍,我国目前正处于推广阶段,饮用水 的净化采用的生物反应器大多数是生物膜型的。

在常规净水工艺之前增设生物处理工艺,是借助微生物群体的新陈代谢活动,去除水中的污染物。就现代净水技术而言,生物预处理已成物理化学处理工艺的必要补充。与物化处理工艺相比,生物预处理技术可以有效改善混凝沉淀性能,减少混凝剂用量,能去除传统工艺不能去除的污染物,同时能使后续工艺简单易行,减少了水处理中氯的消耗量,出水水质明显改善。

1.4.3.1 生物预处理工艺

- (1) 生物接触氧化法 是介于活性污泥法与生物滤池之间的处理方法。在 池内设置人工合成的填料,经过充氧的水,以一定的速度循环流经填料,通过 填料上形成的生物膜的絮凝吸附、氧化作用使水中可生化利用的污染物基质得 到降解去除。
- (2) 塔式生物滤池 通过填料表面的生物膜的新陈代谢活动来实现净水功能,增加了滤池的高度,分层放置轻质滤料,通风良好。克服了普通生物滤池(非曝气)溶解氧不足的缺陷,改善了传质效果。塔式滤池负荷高,产水量大,占地面积小,对冲击负荷水量和水质的突变适应性较强,但动力消耗较大。
- (3) 生物转盘 表现为生物膜能够周期性地运行于气液两相之间,微生物能直接从大气中吸收需要的氧气,减少了液体氧传质的困难,使生物过程更为有利地进行。
- (4) 淹没式生物滤池 滤池中装有比表面积较大的颗粒填料,填料表面形成固定生物膜,水流经生物膜,在与生物膜的不断接触过程中,使水中有机

物、氨氮等营养物质被生物膜吸收利用而去除,同时颗粒填料滤层还有物理筛滤截留作用。常用的生物填料有卵石、砂、无烟煤、活性炭、陶粒等。此种滤池在运行时根据水源水质状况需要可送入压缩空气,以提供整个水流系统循环的动力和提供溶解氧。

(5) 生物流化床 具有比表面积大、载体与基质(污染物)的碰撞概率 大、传质速率快、水力负荷和处理效率高、抗冲击负荷能力强等优点。

生物预处理净水工艺降低有机物的同时,也降低了色度。对色度的去除主要是通过除去有机物来实现,即对构成色度的有机物进行生物降解作用、生物膜的吸附作用、生物絮凝作用和沉淀作用。此外,生物作用对构成色度物质的转化,有利于后续净水工艺的除色作用,生物预处理净水工艺出水在微絮凝过滤工艺中因生物絮凝和常规化学混凝发生协同作用,增强了过滤工艺去除色度效果。微生物在生物预处理净水工艺后续过滤工艺滤料上附着生长和被滤料拦截下来的生物絮凝体中含有大量微生物,继续发挥生物降解和脱色作用,增强了过滤工艺的色度去除效果,可确保出厂水色度满足国家生活饮用水小于 15度的标准要求。生物除色度主要是生物预处理净水工艺填料上生物膜在好氧条件下依靠异养菌的作用,将构成色度的物质氧化成无色物质而去除,但水温对异养菌除色度的影响作用很大,常温下和冬季低温下生物预处理净水工艺的除色度作用效果存在显著的差别。

1.4.3.2 生物预处理工艺的优缺点

- (1) 生物预处理的优点 生物膜指示作用为给水生物处理工艺的运行调控提供快速监测手段,工艺所具备的特点,使得生物预处理工艺能够。①经济有效地去除微污染水源中的有机物、氨氮、藻类等,降低浊度,不产生"三致"物,②减少混凝剂和消毒剂的用量,降低制水成本,③可利用原水池或河道作为处理构筑物,④对高锰酸盐指数(COD_{Mn})、浊度的去除受冲击负荷影响较小。
- (2) 生物预处理的缺点 随着该工艺中诸如曝气等设备的添置,出现了新的问题,其中主要有。①需增设曝气设备和填料冲洗设备,②生物处理运行效果受到诸多因素影响,尤其是水质、水温、操作管理水平高低的影响,低温运行不利。③与常规工艺比,需要一定的成熟期。

1.4.3.3 组合工艺

葛旭、陆坤明对以下八种组合工艺进行了研究。常规处理工艺;生物处理 +常规处理工艺;生物处理+常规处理工艺+GAC工艺;常规处理+GAC工艺;预臭氧+常规处理工艺;常规+臭氧-BAC工艺;生物处理+常规处理工艺+臭氧-BAC工艺;强化常规处理工艺。

研究结论如下。①对于试验中研究的八种工艺流程,其出水水质都可以达

到《城市供水行业 2000 年技术进步发展规划》中规定的一类水司 88 项水质标准的合格率。②对各工艺流程的常规项目测定分析表明,浊度的去除主要是靠常规处理工艺;而对氨氮和亚硝酸盐氮的去除必须靠生物作用才能获得满意效果;采用深度处理工艺对有机物的去除效果最优;采用生物预处理、预氧化和深度处理措施,对提高出水水质的锰、色度、嗅阈值和藻类等指标都有较好的效果。③各工艺流程的 Ames 试验结果表明,原水呈阴性。在所有工艺流程中,常规工艺的致突变活性最强,而其他处理工艺都可以改善出水水质的致突变活性,其中以含有深度处理 GAC 和 BAC 工艺的出水致突变活性最低,这一结论与 GAC、BAC 对有机物去除率最高相一致。④综合考虑经济和技术因素,生物预处理+常规处理工艺最具竞争力,该工艺的特点是 88 项指标中只有一项不合格,而且运行成本低。为全面提高水质,在经济条件允许的情况下,生物处理+常规处理工艺+臭氧-生物活性炭深度处理工艺是提高水质的最佳选择。

1.4.4 膜处理技术

膜技术是利用离子交换膜或有机高分子合成膜组成的技术,近年来发展迅速、常用的膜技术包括电渗析(ED)、微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)。其中电渗析是利用离子交换膜在电力牵动下,将水中正、负离子透过相应的膜而去除,从而使水淡化,以电势梯度作为驱动力,属脱盐工艺。而后四种膜法是靠压力驱动使水透过半透膜,而将水中所含杂质、胶体、无机离子、有机物、微生物等截留的过滤技术,以压力梯度作为驱动力,且微滤、超滤为过滤工艺,纳滤、反渗透为脱盐工艺。

到目前为止,国际水处理界对微污染原水的处理基本是两种途径,分别为传统处理工艺的改进和膜分离技术的使用。其中,将膜分离技术应用于微污染原水处理,可以有效截留杂质、细菌和病原菌,其出水水质优质稳定、安全性高、生物稳定性好,同时可以降低消毒加氯量。此外,膜还具有分离效率高、易控制、工艺流程简捷、使用灵活等特点。

水处理中,使用混凝沉淀、过滤等分离技术只能得到相关的水质,而且这种水质与原水条件和其工艺操作条件(药剂、水力条件、设备和其稳定状态等)有紧密关系。但是,膜过滤技术处理的水质则不再依据原水水质,而是依据选用膜截留尺寸。所以膜过滤是一种严格的物理分离技术,它有以下一些基本性能:是一种物理过滤作用,不需要加注药剂;不产生副产品;膜工艺运行的驱动力是压力,容易实现自动控制。

膜技术的应用需与其他技术(如前处理、后处理)组合才能充分发挥其特点。从文献报道中,对已投入市场的纳滤、超滤、微滤通用的几种膜归纳基本性能见表 1-7。

表 1-7 膜基本性能

项 目	纳 滤 膜	超 滤 膜	微 滤 膜
材质	0.5~1.5	mm 空心纤维(聚丙、聚砜),个别:	还有陶瓷(少用)
截留分子量或截留粒径	300~10000	$80000 \sim 500000, 0.05 \sim 0.01 \mu \text{m}$	0.1 \sim 0.2 μ m
渗透水量(20℃)/[L/(m²•h)]	25~30	30~300(平均 140)	120~600(平均 200)
压力/×10 ⁵ Pa	5~10	0.4~4	0.5~3
水损耗/%	15~20	8∼25	5. 18
耗能/(kW·h/m³)	0.6	0.24~0.6	0.15~0.2
膜更换期/a		5~8	5~8

水质好的原水,可经微滤、消毒就能供饮用。含盐量高、硬度高并受有机物污染的原水可最终采用反渗透制取优质水。考虑到需要保留一些有益于健康的离子,则可在反渗透后进行矿化、钙化等处理,或者采用纳滤,少去除离子。

膜技术的应用中,关键是防止膜污染。无机盐形成的垢、有机物的黏附与微生物的积累滋长都会造成膜的堵塞,降低膜的通水量(如维持通水量则需增加进水压力)。因此,根据原水水质选择必需的前处理格外重要,否则会影响膜的使用寿命,使膜更换频繁,增加运行成本。针对膜上不同的污染,选用清洗液定期对膜进行清洗,也是膜技术应用中的重要环节。

一些国家在研究用微滤与超滤来取代常规的净水工艺,结果表明:技术是可行的,但从经济上考虑需慎重。法国、美国已有 10000m³/d 以上规模的水厂采用膜技术的实例。虽然饮用水水厂采用膜分离技术的历史只有约 40 年,但是随着饮水水质标准的提高,特别是对水中日益增多的致病微生物与有毒有害的有机物(包括消毒副产物)等限值的严格要求,使得膜技术在饮用水处理中的应用也越来越广泛。

1.4.4.1 电渗析

(1) 电渗析原理 电渗析法是在外加直流电场作用下,利用离子交换膜的选择透过性(即阳膜只允许阳离子透过,阴膜只允许阴离子透过),使水中阴、阳离子做定向迁移,从而达到离子从水中分离的一种物理化学过程。

离子交换膜是电渗析器的重要组成部分,按选择透过性能,主要分为阳膜与阴膜。国产部分离子交换膜主要性能见表 1-8。

表 1-8 中选择透过率是指离子交换膜的选择透过性实际上并不是那样理想的,因为总是有少量的同号离子(即与膜上的固定活性基电荷符号相同的离子)同时透过。膜电阻与电渗析所需要的电压有密切的关系。电阻越小,所需电压越低。膜电阻一般用膜的电阻率乘以膜的厚度表示,单位为 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。表 1-8 中膜电阻数值系在 0.1 mol/L 的 NaCl $(25 \, \text{C})$ 的条件下测定的。

厚度 交换容量 含水率 膜电阻 选择透过率 膜 的 种 类 /mm/(mmol/g) 1% $/\Omega \cdot \text{cm}^2$ 聚乙烯异相阳膜 $0.38 \sim 0.5$ ≥ 2.8 ≥40 $8 \sim 12$ ≥90 ≥35 ≥90 聚乙烯异相阴膜 $0.38 \sim 0.5$ ≥1.8 $8 \sim 15$ $38 \sim 40$ 聚乙烯半均相阳膜 $0.25 \sim 0.45$ 2.4 $5\sim6$ > 95聚乙烯半均相阴膜 $0.25 \sim 0.45$ 2.5 $32 \sim 35$ $8 \sim 10$ > 95聚乙烯均相阳膜 2.0 <5≥95 0.3 35 氯醇橡胶均相阴膜 $0.28 \sim 0.32$ $0.8 \sim 1.2$ $25 \sim 45$ 约6 ≥85

表 1-8 国产部分离子交换膜主要性能

- (2) 电渗析器的构造 电渗析器结构包括压板、电极托板、电极、极框、 阴膜、阳膜、浓水隔板、淡水隔板等部件。将这些部件按一定顺序组装并压紧, 组成一定形式的电渗析器。整个结构可分为膜堆、极区、紧固装置三部分。
 - (3) 电渗析器工艺设计与计算
- ① 电渗析器总流程长度的计算 电渗析器总流程长度即在给定条件下需要的脱盐流程长度。对于一级一段或多级一段组装的电渗析器,脱盐流程长度也就是隔板的流水道长度。

电渗析器电流效率 $\eta(\%)$ 等于一个淡室实际去除的盐量与应析出的盐量之比,即

$$\eta = \frac{q(c_1 - c_2)F}{1000I} \times 100\% \tag{1-6}$$

式中 q——一个淡室的出水量,L/s;

 c_1 、 c_2 ——分别为进、出水含盐量,计算时均以当量粒子作为基本单元,为 mmol/L ;

F---法拉第常数,等于 96500C/mol:

I——电流, A。

极限电流密度 $i_{lim}(mA/cm^2)$ 计算公式可表示为:

$$i_{\lim} = K c v^n \tag{1-7}$$

式中 v——淡水隔板流水道中的水流速度,cm/s:

n——流速指数,n 值在 $0.3 \sim 0.9$ 之间:

c——淡室中水的对数平均离子浓度,mmol/L, $c = \frac{c_1 - c_2}{2.3 \lg(c_1/c_2)}$;

K——水力特性系数,主要与膜的性能、隔板形式与厚度、隔网形式、水的离子组成、水温等因素有关。

设隔板厚度为 d(cm),流水道宽度为 b(cm),流水道长度为 l(cm),膜的有效面积为 $bl(cm^2)$,则平均电流密度等于

$$i = \frac{1000I}{bl} \tag{1-8}$$

式中,i为电流密度, mA/cm^2 。

一个淡室的流量 q(L/s) 可表示成

$$q = \frac{dbv}{1000} \tag{1-9}$$

式中,v 为隔板流水道中的水流速度,cm/s。

将式 (1-8)、式 (1-9) 代入式 (1-6),得出所需要的脱盐流程长度 l (cm) 为:

$$l = \frac{vd(c_1 - c_2)F}{1000\eta i} \tag{1-10}$$

将式 (1-7) 代入式 (1-10),得出在极限电流密度工况下的脱盐流程长度 l_{lim} (cm) 表达式:

$$l_{\text{lim}} = \frac{2.3 F d v^{1-n}}{1000 \eta K} \lg \frac{c_1}{c_2}$$
 (1-11)

电渗析器并联膜对数 n_0 可由下式求出:

$$n_{\rm p} = 278 \frac{Q}{dhv} \tag{1-12}$$

式中 Q——电渗析器淡水产量, m^3/h :

278——单位换算系数。

目前电渗析器有系列产品规格,可根据淡水产量与处理要求来选用。一般 而言,增加段数可增加脱盐流程长度,有利于提高出水水质,而增加级数则可 降低所需电压。应根据具体情况选择合理的工作状况,并在此基础上确定所需 电渗析器的台数以及并联或串联的组装方式。

② 设计参数的初步确定

a. 脱盐率。脱盐率主要取决于隔板厚度、流程长度、流速以及实际操作电流密度。对于常用的无回路网式聚丙烯隔板 (流速 $6\,\mathrm{cm/s}$,进水含盐量 $2000\,\mathrm{mg/L}$ NaCl,温度 $25\,\mathrm{C}$),其单段脱盐率可按表 1-9 进行初步计算。

隔板主要规格/mm×mm×mm	单段脱盐率/%	隔板主要规格/mm×mm×mm	单段脱盐率/%
400×800×0.9	25~30	$400 \times 800 \times 0.5$	40~45
$400 \times 1600 \times 0.9$	40~50	$400 \times 1600 \times 0.5$	$60 \sim 70$
800×1600×0.9	40~45	$800 \times 1600 \times 0.5$	55~65

表 1-9 常用的无回路网式聚丙烯隔板单段脱盐率

b. 操作压力。根据当前制造水平,无回路网式电渗析器的操作压力一般选用 0. 2MPa 为宜,超过 0. 3MPa 难以保证安全运行。

c. 流速。对于无回路网式隔板,流速取 $4\sim 10 {
m cm/s}$ 为佳。

d. 每段膜对数。每段膜对数应不超过 200 对,每台电渗析器的膜总对数在 400 对以下较为合适。

当进水含盐量在 $500 \sim 4000 \, \mathrm{mg/L}$ 时,采用电渗析是经济合理、技术可行的。而进水含盐量大于 $4000 \, \mathrm{mg/L}$ 时,可与反渗透法做技术经济比较,以确定合理的淡化处理系统。这里应指出,作为水质淡化的一种技术,电渗析由于所需压力相对较低,设备比较简单,因而便于推广使用,但该法对胶体硅和有机物则难以去除。

在隔板主要规格为 $400 \text{mm} \times 1600 \text{mm} \times 0.9 \text{mm}$ 、膜对数为 200 对的情况下,单段电渗析器设计参数参考值见表 1-10。该数值可供初步计算时参考。

设 计 参 数		流 速/(cm/s)						
以口多奴	4	5	6	7	8	9	10	
单段脱盐率/%	50	48	0.45	41	39	37	34	
操作压力/MPa	0.04	0.05	0.06	0.065	0.075	0.08	0.09	
产水量/(m³/h)	9	11	13	16	18	20	22	

表 1-10 单段电渗析器设计参数参考值

由表 1-10 可知,在隔板主要规格给定的情况下,单段脱盐率与操作压力主要取决于流速,而产水量则与流速以及每段膜对数成正比关系。另外,实际脱盐率相当于表中极限电流工况下脱盐率的 90% 左右。

- (4) 电渗析的适用范围
- ① 当进水含盐量在 $500 \sim 4000 \,\mathrm{mg/L}$ 时,宜采用之;
- ② 当进水含盐量小于 500mg/L 时, 应经技术经济比较确定;
- ③ 当进水含盐量波动较大,酸碱来源和废水排放困难等特殊情况下,可 采用电渗析法。

1.4.4.2 反渗透

反渗透(RO)只能在高压(渗透)力下产生作用,可去除 $0.3\sim1.2\,\mathrm{nm}$ 大小的有机物(相对分子质量 $200\sim500$)与无机离子,用于除盐、海水淡化。苦咸水的渗透需要的压力相对较小,如对硫酸钙和氯化钠在 $4000\,\mathrm{mg/L}$ 的溶液大约 $1.4\sim3.4\,\mathrm{atm}$,而海水所需的渗透压,在 $35000\,\mathrm{mg/L}$ 氯化钠时为 $27\,\mathrm{atm}$,明显地要高。

反渗透分离机理不同于纳滤和超滤、微滤,对被截留物不具有筛分作用,而是利用溶解扩散作用进行分离。反渗透膜可视为介于多孔膜和无孔膜之间的过程,由于膜阻力较大,所以为使相同量溶剂通过膜,就需要较高压力,而且需克服渗透压,因此反渗透的操作压力较其他三种膜过程高,一般为 1.0~

^{● 1}atm=101325Pa,全书同。

10.0MPa。反渗透可截留全部悬浮物、溶质和盐。

从膜滤法的功能上看,反渗透膜能有效去除微污染水中的农药、表面活性剂、三卤甲烷前体物、腐殖酸和色度等。采用以反渗透为主的组合工艺对自来水中致突变性有机物的去除效果表明,组合工艺中的活性炭单元可以去除水中约 50%的有机污染物,但对水的致突变性没有明显改善;反渗透膜单元能达到同时去除有机污染物和改善水致突变性的效果。

(1) 渗透现象与渗透压 用一张只透过水而不透过溶质的理想半透膜把水和盐水隔开,则出现水分子由纯水一侧通过半透膜向盐水一侧扩散的现象,这是人们所熟知的渗透现象 [见图 1-5(a)]。随着渗透现象的进行,盐水侧液面不断升高纯水侧水面相应下降,经过一定时间之后,两侧液面差不再变化,系统中纯水的扩散渗透达到了动态平衡,这一状态成为渗透平衡 [见图 1-5(b)]。其中 \(\pi\)为盐水溶液的渗透压。渗透平衡时纯水相与盐水溶液相中水的化学势差等于零。如果人为地增加盐水侧的压力,则盐水相中水的化学势增加,就出现了水分子从盐水侧通过半透膜向纯水侧扩散渗透的现象。由于水的扩散方向恰恰与渗透现象相反,因此人们把这个过程称为反渗透 [见图 1-5(c)]。由此可见,若用一半透膜分隔浓度不同的两个水溶液,其渗透压差为 \(\pi\),则只要在浓溶液侧加以大于 \(\pi\)的外压,就能使这一体系发生反渗透过程,这就是反渗透膜分离的基本原理。实际的反渗透过程中所加外压一般都达到渗透压差的若干倍。

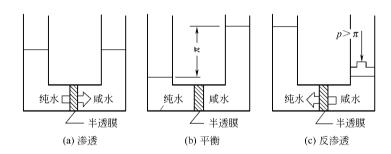


图 1-5 渗透与反渗透现象

渗透现象是一种自发过程,但要有半透膜才能表现出来。根据热力学原理有

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln x \tag{1-13}$$

式中 μ ——在指定的温度、压力下咸水的化学位:

 μ^{\bigcirc} ——在指定的温度、压力下纯水的化学位;

x——咸水中水的摩尔分数:

R——气体常数, 等于 8.314 J/(mol⋅K);

T——热力学温度, K。

由于 x < 1, $\ln x$ 为负值,故 $\mu^{\odot} > \mu$,亦即纯水的化学位高于咸水中水的化学位,所以水分子便向化学位低的一侧渗透。

当渗透达到动平衡状态时,半透膜两侧存在着一定的水位差或压力差,如图 1-5(b) 所示,此即为在指定温度下的溶液(咸水)渗透压 π ,并可由下式进行计算:

$$\pi = icRT$$
 (1-14)

式中 c——溶液的物质的量浓度, mol/m^3 ;

 π ——溶液渗透压,Pa:

i——系数,对于海水,i 约等于 1.8。

(2) 反渗透 如图 1-5(c) 所示,当咸水一侧施加的压力 p 大于该溶液的 渗透压 π ,可迫使渗透反向,实现反渗透过程。此时,在高于渗透压的压力作用下,咸水中水的化学位升高并超过纯水的化学位,水分子从咸水一侧反向地通过膜透过到纯水一侧,海水淡化即基于此原理。理论上,用反渗透法从海水中生产单位体积淡水所耗费的最小能量即理论耗能量(25°C)可按下式计算:

$$W_{\rm lim} = \frac{ARTS}{\overline{V}} \tag{1-15}$$

式中 W_{lim} ——理论耗能量, $kW \cdot h/m^3$;

A---系数,等于 0.000537;

S——海水盐度,一般为 34.3%,计算时仅用分子数值代入式中:

 \overline{V} ——纯水的摩尔体积,等于 0.018 \times 10⁻³ m³/mol:

R——理想气体常数,等于 2. 31×10^{-6} kW • h/(mol • K)。

将上列各值代入式 (1-15), 得

$$W_{\text{lim}} = \frac{0.000537 \times 2.31 \times 10^{-6} \times 298 \times 34.3}{0.018 \times 10^{-3}} = 0.7 \text{ (kW } \cdot \text{h/m}^3\text{)}$$

由于 1kW • h 等于 3.6×10⁶ Pa • m³, 故

0.7
$$\left(\frac{\mathbf{kW \cdot h}}{\mathbf{m}^3}\right) \times 3.6 \times 10^6 \left(\frac{\mathbf{Pa \cdot m}^3}{\mathbf{kW \cdot h}}\right) = 2.52 \text{ (MPa)}$$

该值亦即海水的渗透压。

实际上,在反渗透过程中,海水盐度不断提高,其相应的渗透压亦随之增大。此外,为了达到一定规模的生产能力,还需施加更高的压力,所以海水淡化实际所耗能量要比理论值大得多。

目前膜工业上把反渗透过程分成三类:高压反渗透($5.6\sim10.5$ MPa,如海水淡化);低压反渗透($1.4\sim4.2$ MPa,如苦咸水的脱盐);超低压反渗透($0.5\sim1.4$ MPa,如自来水脱盐)。反渗透膜具有高脱盐率(对 NaCl 达 $95\%\sim99.9\%$ 的去除率)和对低分子量有机物的较高去除率,有机物的去除依赖干膜

聚合物的形式、结构与膜和溶质间的相互作用。

- (3) 反渗透膜的主要特性参数
- ① 水与溶质的通量 即单位时间通过单位膜面积的水体积流量。反渗透膜的透水率首先取决于膜材料化学性质(尤其是膜表面的化学特性)和膜的结构特性,其次与反渗透过程的操作条件(操作压力、温度、原水流过膜表面的流速等)有关。反渗透过程中水和溶质透过膜的通量可分别表示为:

$$J_{\mathrm{w}} = W_{\mathrm{p}} (\Delta p - \Delta \pi) \tag{1-16}$$

$$J_{\rm s} = K_{\rm p} \Delta c \tag{1-17}$$

式中 J_w ——水透过膜的通量, $cm^3/(cm^2 \cdot s)$;

 W_p ——水的透过系数, $cm^3/(cm^2 \cdot s \cdot Pa)$;

 Δp ——膜两侧的压力差,Pa;

 $\Delta\pi$ ——膜两侧的渗透压差,Pa;

 J_s ——溶质透过膜的通量, $mg/(cm^2 \cdot s)$;

 K_p ——溶质的透过系数, cm/s;

 Δc ——膜两侧的浓度差, mg/cm^3 。

由上式可知,在给定条件下,透过膜的水通量与压力差成正比,而透过膜的溶质通量则主要与分子扩散有关,因而只与浓度差成正比。所以,提高反渗透器的操作压力不仅可使淡化水产量增加,而且可降低淡化水中的溶质浓度。另一方面,在操作压力不变的情况下,增大进水的溶质浓度将使水通量减小、溶质通量增大,这是原水渗透压增高以及浓度差加大造成的结果。

② 脱盐率 反渗透的脱盐率(或溶质去除率)表示为膜两侧的含盐浓度 差与进水含盐量的比率:

$$R = \frac{c_b - c_f}{c_b} \times 100\%$$
 (1-18)

式中 R——脱盐率,%;

 c_b ——进水含盐量,mg/L;

 c_f ——淡化水含盐量, mg/L_o

③ 膜通量衰减系数 是表示反渗透膜在一定条件下透水率随时间而变化的一个参数。其表达式为:

$$\lg \frac{J_{\text{wt}}}{J_{\text{wl}}} = -m \lg t \tag{1-19}$$

式中 J_{wt} ——时间 t 后膜的透水率, $L/(m^2 \cdot h)$;

 J_{w1} ——1h 后膜的透水率, $L/(m^2 \cdot h)$;

t----操作时间.h:

m——膜的通量衰减系数,或称压密系数,1/h。

通量衰减系数值愈小,随着操作时间的增加膜的透水率的衰减愈慢,亦即膜的抗压密性能愈好,可以使用更长的时间。对一般反渗透膜而言,*m* 值不应大于 0.03。

(4) 反渗透装置与布置系统

① 反渗透装置的基本形式。用于反渗透的膜分离组件有四种形式:板式、 管式、中空纤维式和卷式。

板式装置由一定数量的多孔隔板组合而成,每块隔板两面装有反渗透膜。 在压力作用下,透过膜的淡化水在隔板内汇集并引出。

管式装置分为内压管式和外压管式两种。前者将膜镶在管的内壁,含盐水在压力作用下在管内流动,透过膜的淡化水通过管壁上的小孔流出;后者将膜铸在管的外壁,透过膜的淡化水通过管壁上的小孔由管内引出。

卷式装置是把导流隔网、膜和多孔支撑材料依次叠合,用黏合剂沿三边把 两层膜粘接密封,另一开放边与中间淡水集水管连接,再卷绕一起。含盐水由 一端流入导流隔网,从另一端流出,透过膜的淡化水沿多孔支撑材料流动,由 中间集水管引出。

中空纤维式装置是把一束外径 $50\sim100\mu\mathrm{m}$ 、壁厚 $12\sim25\mu\mathrm{m}$ 的中空纤维弯成 U 形,装于耐压管内,纤维开口端固定在环氧树脂管板中,并露出管板。透过纤维管壁的淡化水沿空心通道从开口端引出。该装置特点是膜的装填密度最大而且不需外加支撑材料。

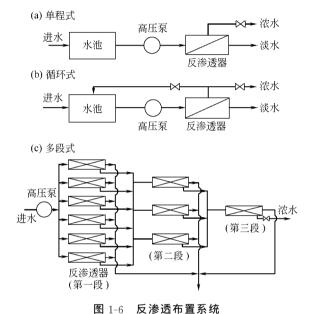
目前应用得最多的是卷式组件。上述四种反渗透组件的特性比较见表 1-11。

 特 征	膜组件								
符 但	板 式	管式	卷式	中空纤维					
	500	328	800	9180					
额定进水流量/[m³/(m² • s)]	0.25~0.5	1~5	0.25~0.5	0.005					
操作压力/MPa	5.5	5.5	5.5	2.8					
透水率/[m³/(m² • d)]	1.02	1.02	1.02	0.073					
单位体积透水量/[m³/(m³ • d)]	500	330	668	668					
进水侧压力降/MPa	0.3~0.6	0.2~0.3	0.3~0.6	0.01~0.03					
膜污染倾向	中等	小	大	大					
化学清洗难易程度	较易	容易	— 般	难					
进水预处理过滤要求 $/\mu\mathrm{m}$	10~25	无要求	$10 \sim 25$	5~10					
相对费用	高	高	低	低					

表 1-11 四种反渗透膜组件的特性比较

② 级和段。反渗透装置是由其基本单元——膜组件以级段的配置方式组 装而成的。所谓级是指膜组件的产水再经膜组件处理。产水经 *n* 次膜组件处

- 理,称为n级。所谓段是指膜组件的浓水,流经下一组膜组件处理。浓水流经n组膜组件,即称为n段。
- ③ 反渗透布置系统。有单程式、循环式和多段式(见图 1-6)。在单程式系统中,原水一次经过反渗透器处理,水的回收率(淡化水流量与进水流量的比值)较低。而循环式系统有一部分浓水回流重新处理,可提高水的回收率,但淡水水质有所降低。多段式系统可充分提高水的回收率,用于产水量大的场合,膜组件逐段减少是为了保持一定流速以减轻膜表面浓差极化现象。



- (5) 反渗透系统的设计 反渗透系统可分为三个单元,即预处理单元、反渗透单元、后处理单元。正确的工艺及装备设计可以节约造价、降低成本,延长反渗透膜的寿命。
 - (6) 反渗透法在使用时应注意的几个问题
- ① 合理选择反渗透膜,不同厂家生产的膜在抗污染能力、去除污染物的能力、产水量等方面的性能不同,应根据原水水质合理选用:
- ② 合理选择预处理方法,可以延长反渗透膜的使用寿命,降低水处理的成本,提高水处理的水质;
- ③ 根据原水水质特点,合理选择反渗透系统的工艺操作参数,可以使出水水质达到最佳;
 - ④ 合理选择洗膜方法,定期洗膜,以提高出水水质,增加产水量。 尽管微污染水应用反渗透净化可以去除大量的污染物质,但同时也使水中

的含盐量,亦即水中离子的含量降低了 96%~99%,去除了人体必需的微量元素钙、镁和氟,将使人体易患骨疡和龋齿。此外,由于反渗透还具有预处理工艺复杂,操作压力过高等特点,除了在海水、苦咸水脱盐及电子工业用超纯水的制取上应用较为广泛外,在微污染水的处理上应用不多。

1.4.4.3 纳滤

(1) 纳滤膜的定义及种类 纳滤 (NF) 技术是从反渗透技术中分离出来的一种膜分离技术,是超低压反渗透技术的延续和发展。一般认为,纳滤膜存在着纳米级的细孔,且截留率大于 95%的最小分子约为 1nm。在过去的很长一段时间里,纳滤膜被称为超低压反渗透膜。大谷敏郎曾对纳滤膜的分离性能进行了具体的定义:操作压力 $1.50 \mathrm{MPa}$ 、截留分子量 $200 \sim 1000$ 、NaCl 的截留率不大于 90%的膜可以认为是纳滤膜。现在,纳滤技术已经从反渗透技术中分离出来,成为介于超滤和反渗透技术之间的独立的分离技术。

纳滤膜的分离性能介于反渗透膜和超滤膜之间,对于微污染水中低分子量有机物和无机盐有较高去除率。R G Sudak 的研究表明,在相同条件下,由于操作压力较低,纳滤与反渗透相比可节能 15 %左右。

纳滤膜的一个很大特征是膜本体带有电荷性,这是其在很低压力下仍具有较高脱盐性能,且对于可截留分子量为数百的膜来说也可脱除无机盐的重要原因。

- (2) 纳滤膜系统 对于纳滤膜系统,由于进水盐浓度低和一价离子去除率低,使纳滤系统的进水压力和渗透压比反渗透系统要低得多。因此纳滤系统的水头损失不能像反渗透系统那样被忽略,传统的反渗透设计结构已经不适宜于纳滤系统。Eriksson 提出采用渗透回压、增设中间加压泵和部分浓水回流等三种方法来提高回收率。如图 1-7 所示为纳滤膜系统。
 - (3) 纳滤膜的应用
- ① 软化水处理。对苦咸水进行软化、脱盐是纳滤膜应用的最大市场。在 美国已有超过 40×10^4 t/d 规模的纳滤膜装置在运转,大型装置多数分布在佛 罗里达半岛,其中最大的两套装置规模分别为 3.8×10^4 t/d 和 3.6×10^4 t/d。
- ② 用水中有害物质的去除。I. C. Escobar 等的研究中,将石灰软化设备与纳滤进行比较。结果表明,纳滤系统可有效去除原水中除了 AOC 以外的几乎全部溶解性有机碳(DOC)含量。Sibille 等的研究结果表明,纳滤可以显著提高饮用水的水质,减少细菌数量和有机物的浓度,从而使后续消毒更有效,也减少了三氯甲烷的形成。

李灵芝等利用纳滤膜对微污染水源水的某市自来水进行深度处理试验与研究,结果表明纳滤对 TOC 的去除率为 90%,对 AOC 的去除率为 80%,对致 突变物的去除率很高,使 Ames 试验阳性水变为阴性。并且,纳滤工艺具有产

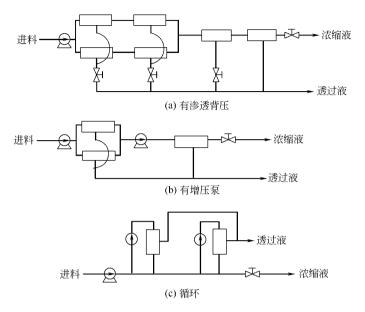


图 1-7 纳滤膜系统

水量大、水质优良、能耗低等优点。陈向明等采用臭氧、活性炭-纳滤工艺处理某市管网有机微污染水进行了试验研究,结果表明。采用与其他处理方法联用的工艺,TOC 的平均去除率 85%左右、三氯甲烷去除率 95%以上、1,1,2三氯乙烷完全被去除,经处理后的出水有机污染物含量甚微,远低于欧盟标准值。

纳滤膜在压力作用下,由于水通量与压力成正比,而水中的无机小分子透过率几乎与压力无关。因此只要适当控制压力便可既去除水中有毒、有害物质,又可适量保留小分子的微量元素,从而可以对所处理的微污染原水实现"最大程度地去除原水中的有毒有害物质,同时又保留原水中对人体有益的微量元素和矿物质的饮用水"的水质目标。

纳滤膜有较高的膜通量,可以截留有机及无机污染物,而对人体必需的一 些离子又有较大的透过率,并且能耗低。因此,在微污染水的膜处理方法中, 纳滤被认为是目前应用最为广泛的一种膜分离技术。

③ 纳滤膜在优质饮用水中的应用。瓶装纯净水作为商业消费品已逐步被广大消费者所接受,桶装水也已进入都市的千家万户。这是消费者对饮用水品质提出更高需求的体现。这向自来水公司提出了新的课题,优质饮用水等就是在这样的背景下提出来的。其目的在于改进目前几十年不变的饮用水处理旧工艺,引进水处理新工艺、新设备,以适应污染日趋恶化的饮用水水源,将有机物、重金属等有害物降低到低限度。日本政府用纳滤技术来改良旧式饮用水制

造工艺,并在日本多家饮用水厂进行中间试验,效果令人满意。用纳滤膜法制造的自来水,其浊度十分低且稳定,原则上可以不用凝聚剂,如果要用最大量也是旧工艺的 1/3 以下。同时有机物浓度可大幅度降低。为此日本政府将纳滤膜技术、臭氧技术和生化技术被列入"21 世纪水计划",以去除水源中日趋增多的低分子有机物,确保饮用水的安全。

④ 纳滤膜在国外水厂的应用实例。世界上第一个大规模应用纳滤膜制备饮用水的水厂出现在美国佛罗里达州。该州的给水处理主要是针对地下水硬度的软化,并去除水的色度和消毒副产品的母体。通过使用纳滤法使该州地下水超过 300 mg/L 的硬度(以 CaCO_3 计)降低了 $80\% \sim 95\%$,色度几乎全部去掉,DBPs 母体去除率达 95%。

加拿大、挪威及美国等国研究了纳滤应用于淡水水源去除色度、DBPs 母体,以及病原菌、微生物。挪威 1994 年底已有 20 家水厂 (200~300m³/d) 投产供生活用水。

法国自 1992 年开始用纳滤法处理 Oise 河水,生产规模为 $140000 \, m^3 \, / \, d$ 的饮用水。主要目标为去除 DOC (溶解性有机碳),其中最主要为 BDOC (生物可降解溶解性有机碳),从而避免氯消毒时 DBP 形成物,其次要去除病原菌、微污染物及硬度,经过 1 年运转纳滤膜过滤效果见表 1-12。

项 目	砂 滤 水	纳 滤 水	去除率/%
有机物			
DOC/(mg/L)	3.6	0.4	89
BDOC/(mg/L)	1.1	<0.1	>91
杀虫剂			
阿脱粒净/(µg/L)	0.70	0.07	90
西玛津/(µg/L)	0.40	<0.06	>85
消毒副产物 DBPs			
总卤化有机物 $/(\mu g/L)$	320.0	40.0	87
氯仿/(µg/L)	72.8	3.0	96
溶解盐类			
硬度(以 CaCO₃计)/(mg/L)	300	50	83
钠/(mg/L)	19.0	10.0	47

表 1-12 法国巴黎 Mery-Sur-Oise 河水厂用纳滤法处理效果

纳滤膜特别适用于处理硬度、碱度低而 TOC 浓度高的微污染原水,其系统回收率较高(可达 85%左右),产品水不需再矿化或稳定,就能满足优质饮水的要求。

1.4.4.4 微滤与超滤

微滤膜的孔径范围为 $0.05\sim 10\,\mu\mathrm{m}$,主要用于对悬浮液和乳浊液进行截留。超滤是介于微滤和纳滤之间的一种膜过程,膜孔径范围为 $0.05\,\mu\mathrm{m}$ (接近

微滤) $\sim 1\,\mathrm{nm}$ (接近纳滤)。超滤的典型应用是从溶液中分离大分子物质和胶体,所能分离的溶质相对分子质量下限为几千。事实上,由于微滤和超滤是基于相同分离原理的膜过程,其截留效果均取决于溶质大小和形状(相对于膜孔大小而言),因此可以将两者一并加以论述。

采用直接膜过滤工艺可用微滤或超滤替代传统给水处理中的混凝、过滤、沉淀及澄清处理微污染水。在常规的过滤中,污染物是通过在滤料表面吸附而被去除的,这是一种随机过程,因此具有波动性。与传统处理工艺相比,微滤和超滤去除微污染水中污染物的过程是通过膜孔的直接筛除作用,对污染物的去除率有极好的稳定性。另一个技术优势是,通过微滤或超滤的膜滤过程时间仅需 $10\sim20\,\mathrm{s}$,这使得膜滤设备与其处理水量的容积相比极小,是常规处理工艺远不能及的。

Samer S. Adham 对美国等国家数十家应用微滤膜和超滤膜分离处理河水来制取饮用水的厂家进行了分析调查。结果发现,膜分离不仅对河水中的颗粒和微生物具有极佳的去除能力,而且可以减少形成消毒副产物的母体物质和消毒剂的用量。莫罹等采用微滤膜直接过滤微污染原水的试验表明,尽管进水浊度波动较大,但膜出水浊度均小于 1NTU,对浊度的去除率大于 90%,说明微滤膜对微污染原水的除浊效果较好。

由于微滤和超滤对水中大部分溶解性有机物和腐殖酸的去除效果不高,特别是腐殖 酸是三卤甲烷(THMs)的前体物,微滤膜对高锰酸盐指数 (COD_{Mn}) 的去除率仅为 21%,对 UV_{254} 的去除率为 46%。另据报道,超滤和微滤对有机物的去除率一般都在 20%以下,表明超滤和微滤对有机物的去除效率不高。因此,超滤和微滤常和混凝、粉末活性炭(PAC)等工艺联用处理微污染原水。利用混凝-微滤工艺净化微污染原水可以将 OCD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除效果较膜直接过滤提高约 24%和 26%。Joseph G. Jacangelo 应用 UF-PAC 联用技术对几种河水进行了中试,结果表明 UF-PAC 联用可有效去除 THMFP,且 PAC 的投加不会影响膜的透水通量。吴志超等采用混凝沉淀一生物曝气—过滤—消毒组合工艺对含较高浓度氨氮和 COD_{Mn} 微污染原水进行净化处理。结果表明,在氨氮浓度小于 10mg/L 时,氨氮去除率可达 90%; COD_{Mn} 浓度为 $11.0\sim15.0mg/L$ 时, COD_{Mn} 的去除率最高可达 $72\%\sim80\%$ 。因此,混凝和 PAC 或生物曝气可有效吸附和去除微污染水中的大部分有机物,膜可截留矾花、活性炭和生物曝气产生的污泥。

研究表明,在选择饮用水深度净化的主体工艺时,以 COD_{Mn} 、 UV_{254} 作为水质参数,以 Ames 试验这一致突变性的生物活性指标分别对超滤膜、纳滤膜和反渗透膜法的饮用水深度净化的效能进行分析评价。试验结果表明:纳滤膜和反渗透膜对饮用水中 COD_{Mn} 、 UV_{254} 和致突变物质有良好的去除,

 COD_{Mn} 的去除都在 0.5 mg/L 以下,去除效率在 50% 以上,对 UV_{254} 的去除率为 $75\% \sim 100\%$,Ames 试验结果为阴性,且纳滤膜处理好于反渗滤膜处理,表明纳滤膜法能够保证饮用水水质安全,可作为小区饮用水深度净化的主体工艺。而超滤膜对 COD_{Mn} 、 UV_{254} 的去除效率不高,分别为 $12.5\% \sim 49.0\%$ 及 $20\% \sim 36\%$,并且 Ames 试验结果为阳性,表明超滤膜去除水中微污染有机物的效果较小,仍有致突变性的残留。

1.5 微污染水源水质处理技术实例

1.5.1 周家渡水厂深度处理设计

1.5.1.1 概述

(1) 水厂现状 水厂处理规模为 $20000 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$,分成两条规模各为 $10000 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$ 常规工艺生产线,其工艺形式如下。



② 原水→静态混合器→机械反应迷宫沉淀池→均质滤料滤池→清水池→出水 另外还设有一级泵房、二级泵房、加药间、加氯间和二氧化氯制备及加注 装置以及变配电设施,此外,还建有仓库、机修间及培训基地等设施。厂内的 生产废水直接排入黄浦江。

厂内的生产管道在 20 世纪 90 年代初技术改造中进行了重新布置,因此, 其生产流程除可按上述工艺流程进行常规运行外,还可根据需要通过一定的管 道隔离和切换措施做如下几种形式的生产运行安排。

- ① 预臭氧-折板反应斜管沉淀,10000m³/d; 预臭氧—机械反应迷宫沉淀,10000m³/d。
- ② 机械反应迷宫沉淀, $10000 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$; 预臭氧—折板反应斜管沉淀, $10000 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$ 。
- ③ 预臭氧—机械反应迷宫沉淀, $10000 \text{m}^3/\text{d}$; 折板反应斜管沉淀, $10000 \text{m}^3/\text{d}$ 。

厂内现有1 组老快滤池和1 组新快滤池。老快滤池为普通闸阀滤池,处理规模 $10000\,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$,共分4 格,单格面积 $13.68\,\mathrm{m}^2$ 。滤料为无烟煤和砂组成的双层滤料,采用大阻力水冲方式,穿孔管配水。新快滤池为 1992 年在老快滤池基础上改建而成。规模 $10000\,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$,分4 格,单格面积 $13.68\,\mathrm{m}^2$,平面内净尺寸 $3.42\,\mathrm{m}\times4.0\,\mathrm{m}$ 。滤料为均质滤料,滤层厚 $1.2\,\mathrm{m}$ 。采用气水反冲洗方式,滤

头配气、水。

(2) 水源状况 周家渡水厂原就地取黄浦江下游水,水质很差,相当于 $\mathbb{N} \sim \mathbb{V}$ 类水体水质。根据要求,改引黄浦江上游原水为新水源。有关黄浦江原水大桥泵站 1996 年水质检测报告见表 1-13。

项 目	最高值	最低值	平均值	项 目	最高值	最低值	平均值
浊度/NTU	310	12	73	铬/(mg/L)	0.004	0.004	0.004
色度/CU	20	12	17	氰化物/(mg/L)	0.005	0.002	0.003
pH 值	7.8	7.1	7.4	铅/(mg/L)	0.014	0.001	0.005
碱度(以 CaCO3计)/(mg/L)	108	38	73	铜/(mg/L)	0.022	0.001	0.012
总硬度(以 CaCO3 计)/(mg/L)	200	80	136	锌/(mg/L)	0.25	0.01	0.06
溶解氧/(mg/L)	9.8	2.4	5.5	阴离子洗涤剂/(mg/L)	0.15	0.10	0.11
耗氧量/(mg/L)	9.3	5.8	7.2	氟化物/(mg/L)	3.00	0.47	0.83
氨氮/(mg/L)	3.00	0.26	1.63	银/(mg/L)	0.001	0.001	0.001
汞/(mg/L)	0.0040	0.0005	0.0010	硝酸盐/(mg/L)	5. 10	0.55	2. 24
酚/(mg/L)	0.009	0.002	0.003	硫酸盐/(mg/L)	93	31	66
硒/(mg/L)	0.0015	0.0003	0.0005	铁/(mg/L)	7.20	0.05	2.60
镉/(mg/L)	0.001	0.001	0.001	锰/(mg/L)	0.50	0.02	0.22
砷/(mg/L)	0.027	0.005	0.014				

表 1-13 大桥泵站 1996 年水质检测报告

据此水质资料分析,该处水体基本属于国家《地面水环境质量标准》(GB 3838—88) 中的 || ~ || 类水体。

- (3) 设计范围 本工程设计范围 (周家渡水厂内) 如下。
- ① 新建构(建)筑物:生物陶粒滤池,臭氧接触池,中间提升和反冲洗 泵房,活性炭滤池,臭氧制备车间。
 - ② 改造构筑物、折板反应池改为机械反应池。
 - ③ 厂区内相关管道、道路及绿化的增加、调整和完善设计。

工程总规模为 $10000 \, \mathrm{m}^3 / \mathrm{d}$,分两条不同工艺流程,并可独立运行的生产线。

1.5.1.2 工程设计

- (1) 工艺流程及其布置方案的确定 工程需满足如下两个主试验工艺流程的要求。
 - ① 5000m³/d 规模
 空气 加矾
 ↓ ↓
 原水→生物陶粒滤池→混合器→ 机械反应斜管沉淀池→ 双层滤料滤池→
 臭氧 加氯或二氧化氯
 ↓ ↓
 提升→臭氧接触池→ 活性炭滤池→ 清水池— → 出厂水

② 5000m³/d 规模



均质滤料砂滤池─→提升─→后臭氧池─→活性炭滤池─→清水池─→出厂水

根据上述试验流程的要求,并结合周家渡水厂的现状条件,对本工程方案 及布置拟做如下考虑。

- ① 原水管道接入厂内后拟沿围墙内侧明敷至水厂现有一级泵房吸水井。
- ② 生物陶粒滤池及鼓风机房设在原机修车间处,原机修车间拆除。
- ③ 原折板反应池内部折板拆除,改造成机械反应池以适应试验过程中流量的变化。活性炭滤池就在原来已预留的位置处建造。
- ④ 前、后臭氧接触池、中间提升和反冲洗泵房及其配电间建在厂西南侧围墙内侧。阶式曝气池建于预臭氧池上部。
- ⑤ 原有一级泵房规模 $20000 \, \mathrm{m}^3/\mathrm{d}$,扬程可达 $17 \, \mathrm{m}$,能满足改造后各种工艺流程高程和流量的要求。
- ⑥ 原有快滤池冲洗泵房作为备用,其出水管与新建冲洗泵房的出水管 连通。
- ⑦ 在一级泵房原出水管上接一根 DN300mm 管道,成为 5000m³/d 流程干管,沿围墙西内侧敷设至预臭氧接触池和阶式曝气池。预臭氧接触池和阶式曝气池出水接入原机械反应池进水口。原斜管沉淀池和迷宫沉淀池至快滤池连接管仍利用。快滤池两根出水管分别接入新设提升泵房。提升泵房两管出水分别接入两只后臭氧接触池。后臭氧接触池两出水管分别接入两组可独立运行的活性炭滤池。活性炭滤池出水向东与原清水池进水管连接,向西接入新建反冲洗泵房吸水井。
- ⑧ 两条 $5000 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$ 流程原水主干管上各装 1 只 $DN300 \,\mathrm{mm}$ 流量仪,反冲洗水泵房出水总管上装 1 只 $DN400 \,\mathrm{mm}$ 流量仪,厂内原有的生活设施和工作室充分利用。

(2) 工艺设计

① 生物陶粒滤池。规模 $5000 \, \mathrm{m}^3 / \mathrm{d}$,分为 3 格,单格面积 $14 \, \mathrm{m}^2$,呈单排布置。滤池平面(内净)尺寸为 $4.0 \, \mathrm{m}$ (宽) $\times 11.55 \, \mathrm{m}$ (长),管廊设于滤池单侧,反冲洗水、气管及进出水气管均设于管廊内。管廊两端开门,一端考虑进设备,一端考虑人行,内设起重设备,并在 $5.5 \, \mathrm{m}$ 标高作人行走道板,通过扶梯与管廊底部($4.25 \, \mathrm{m}$ 标高)相通。在滤池的一端设曝气鼓风机房,平面净

尺寸 $4.0 \text{m} \times 3.0 \text{m}$,内设 1 台曝气鼓风机,用于滤池鼓风曝气,风量 $220 \text{ m}^3/\text{h}$,风压 50 kPa。

滤速 5.2 m/s,滤料厚 2 m,粒径 $3 \sim 5 \text{mm}$,空床停留间 22 min。

滤料底部暂安设微孔扩散装置进行连续曝气,曝气量为处理水量的 $0.7\sim$ 1.0~ 6.0

滤池清水出水采用电动闸阀,按时间控制开启度,以保持运行水位相对 恒定。

滤池冲洗采用单气冲加单水冲,气冲洗强度为 $55\,\mathrm{m}^3/(\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{h})$,水冲洗强度为 $69\,\mathrm{m}^3/(\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{h})$ 。反冲洗水来自新建的反冲洗水泵房。反冲洗气来自厂内原有的鼓风机间。冲洗周期约为 $5\sim7$ 天。配气、水系统采用长柄滤头。

② 预臭氧及后臭氧接触池。预臭氧处理规模为 $5000 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$,后臭氧处理规模为 $2\times5000 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$ 。

预臭氧投加量按 $3\sim6$ mg/L 考虑,后臭氧投加量按 $2\sim4$ mg/L 考虑。

接触时间预臭氧为 4min,后臭氧为 4/4/2,共 10min。预臭氧和后臭氧接触池合建,平面尺寸 21.9m×2.5m,水深 6m。

前后臭氧接触池公用一套用纯氧制取的臭氧发生器,臭氧扩散采用微孔扩散器。臭氧尾气采用电加热装置分解,分解装置设在臭氧接触池顶部。

- ④ 活性炭滤池。规模 $10000 \, \mathrm{m}^3 / \mathrm{d}$,设 1 座,在原有技改工程中沉淀池后部预留的结构空间内进行建设。

滤池共分 4 格,单格面积 16m^2 。每 2 格为一组独立单元(规模 $5000\text{m}^3/$ d),两组成双排对称布置,中间为管廊。

滤速 6.8 m/h,滤料厚度为 1.8 m,空床停留时间为 15 min。滤料采用活性 炭,粒径为 $0.5 \sim 0.7 \text{mm}$ 。

滤池的清水出水采用电动闸阀,按时间控制其开启度,以保持运行水位的 相对恒定。

滤池冲洗采用单气冲加单水冲,气冲强度 $55\,\mathrm{m}^3/(\mathrm{m}^2\,ullet\,\mathrm{h})$,气源用水厂内原有快滤池边鼓风机房内的鼓风机。水冲强度为 $25\,\mathrm{m}^3/(\mathrm{m}^2\,ullet\,\mathrm{h})$,来自新建反冲洗水泵房,水冲总管上设流量仪 1 台。冲洗周期约 $5\sim7$ 天。

⑤ 中间提升泵房及反冲洗泵房。中间提升泵房按 $10000 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$ 规模设置,分成 2 格,独立运行,每格平面净尺寸 $5.0 \,\mathrm{m} \times 3.4 \,\mathrm{m}$,有效水深 $4.15 \,\mathrm{m}$,内设

2 台潜水泵 (1 用 1 备), 单泵流量 $Q=220\,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$, $H=7\,\mathrm{m}$ 。

反冲洗水泵房是为生物陶粒滤池、活性炭滤池反冲洗而设,其有效容积按生物陶粒滤池一次冲洗水量的 1.5 倍计,有效水深 4.15 m,进水来自活性炭滤池出水,平面内净尺寸为 5.0 m× 8.5 m。内设 3 台潜水泵,单泵流量 Q=400 m³,H=18 m。生物陶粒滤池反冲洗时,开 2 台泵(1 台备用),活性炭滤池反冲洗时,开 1 台泵。反冲洗泵出水管与快滤池原有冲洗水泵出水管连通,作快滤池的备用反冲洗水源。

中间提升泵房与反冲洗水泵房合建,下部为吸水池及潜水泵,上部为起吊设备和配电间。

- ⑥ 折板反应池改造。水厂原折板反应池(水池)本工程中改造为同西池的机械反应池,反应时间 30 min。共分 6 格,每格净尺寸 $2600 \text{mm} \times 1866 \text{mm}$,共配 6 套机械搅拌装置,其周边线速度 $v=0.63\sim0.17 \text{m/s}$ 。
- ⑦ 臭氧制备车间。新建臭氧制备车间。车间内部考虑布置 2 台 $3 \log O_3 / h$ 的臭氧发生器,用于为预臭氧和后臭氧供气,其中 1 套国产,1 套进口,互为备用,均考虑采用液态氧为原料制备臭氧。
- (3) 建筑设计 本工程是老厂改造工程,在建筑物的处理上力求与老构筑物保持统一、协调的风格,又努力反映出时代气息。

构筑物的外壁均以白色面砖为主,白色塑钢门窗,不锈钢栏杆,配以黑色引条,金盏黄色踏脚,构筑物显得简捷、明快。陶粒滤池位于水厂显要位置,其上部结构用不锈钢支架、玻璃钢顶篷组成,具有时代风格,给人以耳目一新的感觉。

承重砖砌采用 Mu7.5 普通烧结砖, M5 混合砂浆或 M5 水泥砂浆砌筑。

(4) 结构设计 工程按地震基本烈度为六度设计。

厂区内地形平坦,实测地面标高在 $3.94\sim4.14\mathrm{m}$ 之间,设计地坪标高为 吴淞高程 $4.00\mathrm{m}_{\mathrm{o}}$

各单体结构设计如下。

- ① 陶粒滤池。钢筋混凝土结构,平面外包尺寸 $11.70m\times8.75m$,池顶标高 9.80m,底标高为 4.25m,池深 5.55m,外壁隔墙厚 300mm,底板厚 500mm,上部为玻璃钢顶篷。
 - 4.50m×3.50m 的曝气鼓风机房和池体分开,为砖混结构。
- ② 预臭氧及后臭氧接触池。钢筋混凝土结构,平面外包尺寸 21.90m×2.50m, 池顶标高 10.50m 和 8.35m (底标高为 1.25m)。池深 6.55m 和 9.25m, 外壁厚 250mm, 进水、出水隔板厚为 200mm, 底板厚为 500mm, 内壁用聚氨酯防腐。

- ③ 中间提升泵房及冲洗泵房。钢筋混凝土结构,平面外包尺寸 $16.60 \text{m} \times 5.70 \text{m}$,池顶标高 4.20 m,底标高-1.00 m,池深 5.35 m,外壁厚 350 mm,隔墙厚 300 mm,底板厚 400 mm,外挑 1.00 m。大开挖施工,钢板桩基坑支护施工。
- ④ 活性炭滤池。建在已建成的沉淀池旁边,平面尺寸为 16.16m×14.80m,池顶标高为 7.15m,底标高为 2.50m,池深 4.65m,上部为砖混结构。活性炭滤池的池壁,底板在沉淀池施工时已建好,并且老池壁上已预留好钢筋,这次仅设计活性炭滤池内部构件。
- ⑤ 折板反应池改造。利用原有池子的底板和池壁,拆除原折板反应 池内部的折板,改造成机械反应池。新、老结构的连接采用建筑粘钢 技术。

(5) 电气设计

- ① 概况。水厂原有两路 10kV 电源,运行方式 1 用 1 备;高配室 1 座,低压配电中心 2 座,臭氧低配室为臭氧间负荷配电,内设 420kV A10/0. 4kV 变压器 2 台,运行方式 1 用 1 备。工程将新建冲洗提升泵房、陶粒滤池、活性炭滤池和新臭氧间。
- ② 电源。在新建的冲洗提升泵房上设一低压配电室,二路电源引自原二级泵房低配室备用馈电柜:经电缆直埋敷设引来。
- ③ 主变压器。工程新增的电气负荷主要位于新建的冲洗提升泵房、陶粒滤地、活性炭池和新建臭氧间,新增计算容量约 108kW,加上水厂原负荷计算容量为 200kW(甲方提供),故总计算容量为 308kW。原水厂两路 10kV 进线运行方式改为二常用。利用原 320kV 2 台变压器,运行方式为二常用,当一台变压器因故退出运行另一台变压器能保证本次改造后全厂 95%的负载用电,原有 420kV A 10/0. 4kV 变压器取消。
- ④ 配电系统。新建低配系统为两路电源供电,运行方式为二常用,互为备用。低压配电系统采用单母线分段,放射式馈电的运行方式。泵房低配室馈电至滤池和臭氧间用电负荷采用电缆直埋敷设。
- ⑤ 控制方式。泵房冲沉提升泵由随潜水泵配套带来的控制箱就地控制。 陶粒滤池阀门由就地阀门控制箱控制。
- ⑥ 功率因数补偿。新建低配不设无功补偿装置,由原二级泵房低配的无功补偿装置对全厂负荷提供无功补偿。
 - ⑦ 接地系统。采用 TN-C-S 系统。
 - (6) 仪表监测部分 按生产工艺的需要,配置必要的在线检测仪表。
- ① 流量仪表。陶粒滤池进水设电磁流量计 1 套,检测滤池进水流量;预 臭氧池进水设电磁流量计 1 套,检测预臭氧池的水流量,反冲洗出水总管设电

磁流量计 1 套, 检测反冲洗水量。

- ② 液位仪表。冲洗泵房吸水井设超声波液位计 1 套,检测吸水井液位;提升泵房吸水井设超声波液位计 1 套,检测吸水井液位。
- ③ 压力仪表。陶粒滤池单格设差压变送器,共 3 套,检测滤池水头损失;活性炭滤池单格设差压变送器,共 4 套,检测滤池水头损失;在快滤池控制室设一仪表屏,安装指示仪及指示报警仪,显示现场检测仪表的测量值,吸水井液位设越限报警。
 - (7) 环境保护、节能及安全生产和工业卫生
 - ① 环境保护。工程新增设施涉及环境保护要求拟采用下列措施。
- a. 生物陶粒滤池及活性炭滤池的反冲洗废水排入水厂原有反冲洗废水收集系统。
- b. 臭氧接触池及活性炭滤池上排出的臭氧尾气采用电加热分解装置处理 达标后排放。
- c. 机房尽量远离人员较集中地方;机房间与值班室分开单独设立;噪声大的设备基础安装隔震垫以防震减噪,并在机房四周增设绿化减噪。
 - ② 节能。工程节能方面拟采取如下措施。
 - a. 选择高效率、低能耗的机泵设备。
 - b. 选用进口的和较先进的国产臭氧发生设备,降低生产臭氧的能耗。
- ③ 安全生产和工业卫生。工程涉及安全生产和工业卫生的问题考虑采取如下措施。
 - a. 敞开式水池上均安装栏杆及配备救生圈和救生衣。
 - b. 臭氧尾气采用电加热分解装置处理达标后排放。
- c. 机房间与值班室分开单独设立,值班人员去机房巡视时间一般不超过 1h。
- d. 产生热源的机房的设备采用集中按钮操作,减少操作人员与热源的接触时间。
 - ④ 消防。工程消防方面拟采用以下措施。
- a. 厂内电气设备的布置和操作间距都按有关安全标准规定进行设计,并在配电间、值班室内配备有干式灭火器。
- b. 厂平面布置及建筑物室内按消防规范要求设置消防系统。因老厂场地条件的限制,厂内主要道路将尽可能形成环网,车行道路的转弯半径尽可能按有关规定设计。

1.5.1.3 附图

水厂的工艺流程见图 1-8。总平面布置见图 1-9,平面图中各主要构 (\mathbf{z}) 筑物见表 1-14。

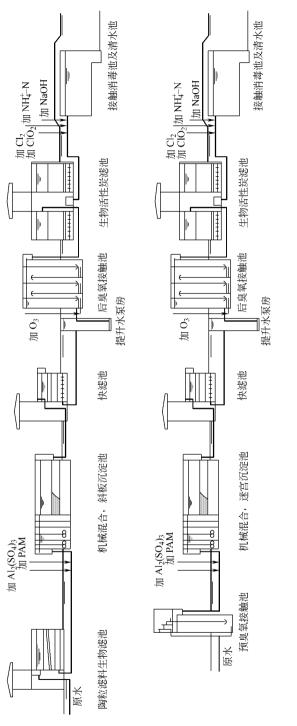


图 1-8 工艺流程示意

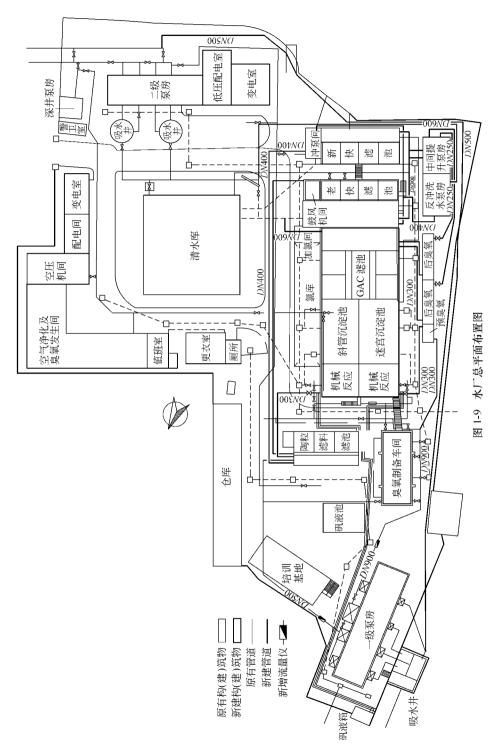


表 1-14 主要构 (建) 筑物

序号	名 称	规格(模)	单位	数量	备注
1	一级泵房及吸水井	20000m ³ /d	座	1	已建
2	机械反应及斜管沉淀他	$10000 \mathrm{m}^3 / \mathrm{d}$	座	1	改建折板反应池改为机械反应池
3	机械反应及迷宫沉淀池	$10000 \mathrm{m^3/d}$	座	1	已建
4	GAC 滤池	$10000 \mathrm{m}^3 / \mathrm{d}$	座	1	新建
5	老快滤池	$10000 \mathrm{m}^3 /\mathrm{d}$	座	1	已建
6	新快滤池	$10000 \mathrm{m}^3 / \mathrm{d}$	座	1	已建
7	中间提升泵房	$10000 \mathrm{m}^3 / \mathrm{d}$	座	1	新建
8	反冲洗水泵房	有效容积 190m³	座	1	新建
9	预臭氧接触池	$5000 \mathrm{m}^3/\mathrm{d}$	座	1	新建
10	后臭氧接触池	$5000 \mathrm{m}^3/\mathrm{d}$	座	2	新建
11	阶式曝气池	$5000\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$	座	1	新建
12	陶粒滤料滤池及鼓风机房	$5000\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$	座	1	新建
13	臭氧制备车间		座	1	原臭氧接触池处改建
14	清水库		座	1	已建
15	吸水井及二级泵房		座	1	已建
16	变电室及配电间		幢	1	已建
17	空气净化及臭氧发生间		幢	1	已建
18	仓库		幢	1	已建
19	警卫室		幢	1	已建

1.5.2 颗粒填料 (陶粒滤料) 生物接触氧化池的设计计算

1.5.2.1 已知条件

某地微污染水源水 $\mathrm{COD_{Mn}}$ 约 $3.0\sim8.9\,\mathrm{mg/L}$,氨氮 $0.5\sim1.6\,\mathrm{mg/L}$,色度 $5\sim40$ 度。小试、中试结果表明,以陶粒为填料的生物接触氧化法工艺对有机物的去除率为 $7.5\%\sim32.8\%$,对氨氮的去除率大于 80%,对色度的去除率 $17.9\%\sim57.9\%$ 。 Ames、AOC、GC-MS 试验结果表明,经过生物处理单元处理的出水生物稳定性大大提高。拟在传统处理工艺之前增建日处理水量 Q'为 $3000\,\mathrm{m}^3$ 的颗粒填料(陶粒滤料)生物接触氧化池。滤速取 $5\,\mathrm{m/h}$,用水单独反冲洗,强度 $q=14\,\mathrm{L/(s\cdot m^2)}$,冲洗时间 $t=6\,\mathrm{min}=0.1\,\mathrm{h}$,冲洗周期 $T=72\,\mathrm{h}$,曝气气水比取 1:1。

- 1.5.2.2 设计计算(具体计算过程可参见普通快滤池部分)
- (1) 水量 Q 计算水量(氧化池反冲洗自用水量占 5%) $Q=1.05Q'=1.05\times3000=3150(m^3/d)$
- (2) 氧化池面积 F $F=Q/(24v)=3150/(24\times5)\approx 26.3 (m^2)$ 由滤池格数和布置表中可查出当面积 $<30 m^2$ 时,氧化池个数采用 N=2 个,则每个氧化池面积 $f=F/N=26.3/2\approx 13.2 (m^2)$
 - (3) 单池平面尺寸 L=B=3.6 m, 取 3.9 m

(4) 氧化池高度 H 采用:承托层厚度 $H_1 = 0.60$ m(级配组成见表 1-15),填料层厚度 $H_2 = 2.0$ m(粒径 $2 \sim 5$ mm,不均匀系数 $K_{80} = 2.0$),砂面上水深 $H_3 = 1.50$ m,氧化池超高 $H_4 = 0.30$ m,则氧化池总高度为:

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 = 0.6 + 2.0 + 1.50 + 0.30 = 4.4 \text{ (m)}$$

表 1-15 配水系统承托层组成

层次(自上而下)	粒径/mm	承托层厚度/mm
1	4~6	100
2	8~16	100
3	16~32	100
4	32~64	300

- (5) 单池反冲洗流量 $q_{\mu} = 665.3 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{L}_{\odot}$
- (6) 反冲洗排水槽
- ① 断面尺寸。因氧化池面积小,每池只设一个排水槽,槽长 3.9m,槽内流速采用 0.6m/s。排水槽采用三角形槽底断面形式,其断面模数为:

$$x=0.45Q^{0.4}=0.45\times0.1848^{0.4}=0.23$$
 (m)

- ② 设置高度。冲洗膨胀率取 20%,填料层厚度 $H_{\rm N}=2.0{\rm m}$,排水槽底厚度采用 $\delta=0.05{\rm m}$,则槽顶位于填料层面以上的高度为 $H_{\rm e}=1.095{\rm m}$ 。
- (7) 集水渠 采用矩形断面,渠宽采用 $b = 0.5 \, \mathrm{m}$ 。渠始端水深 $H_{\mathrm{q}} = 0.52 \, \mathrm{m}$,集水渠底低于排水槽底的高度 $H_{\mathrm{m}} = 0.72 \, \mathrm{m}$,取 $0.75 \, \mathrm{m}$ 。
 - (8) 配水系统 采用大阻力配水系统,其配水干、支管均采用钢管。
- ① 配水干管。干管始端流量 $184.8 \text{L/s} = 665.3 \text{m}^3/\text{h}$,干管用钢管 DN450 mm,流速 $v_{\mp} = 1.12 \text{m/s}$ 。
- ② 配水支管。支管中心距采用 s=0.25m,支管总数 32 根。支管流量 $Q_{\bar{z}}=0.00563$ m³/s,采用 DN70mm,始端流速 $v_{\bar{z}}=1.59$ m/s。支管长度 $l_1=1.7$ m。
- ③ 孔眼。孔眼总面积 Ω 与氧化池面积 f 的比值 α ,采用 α =0. 25%,孔径 采用 d_0 =12mm=0. 012m。孔眼总数 n_3 =292 个,每一支管孔眼数(分两排交错排列)为 n_4 =9 个。孔眼中心距 S_0 =0. 38m,孔眼平均流速 v_0 =5. 6m/s。
- (9) 冲洗水箱 容量 $V=99.8 \text{m}^3$,水箱内水深,采用 $h_{\text{fi}}=3.5 \text{m}$,圆形水箱直径 $D_{\text{fi}}=6.0 \text{m}$ 。水箱底至冲洗排水槽的高差 $\Delta H=6.0 \text{mH}_2 \text{O}$ 。
 - (10) 曝气系统
 - ① 穿孔管布置。气水比取 1:1,则单池气流量 $65.6 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$ 。

曝气采用穿孔管,干管管径 $DN50\,\mathrm{mm}$,支管间距 $0.25\,\mathrm{m}$,则支管数 $n_{\rm sp}=32$ 根。每根始端流量 $q_{\rm sp}=2.05\,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$ 。为防止堵塞,取支管管径为 $DN25\,\mathrm{mm}$,在管壁两侧向下成 45° 打孔,孔径 $3\,\mathrm{mm}$,孔间距 $100\,\mathrm{mm}$ 。

② 压缩空气的供给(具体计算过程可参见 V 形滤池部分)。

经计算,风机所需相对压力为 52477Pa。选三台 TSC-80A 罗茨风机,转速 870r/min,流量 2.37m³/min,轴功率 4.9kW,电机功率 7.5kW,升压53.9kPa,二用一备。

氧化池剖面图见图 1-10。

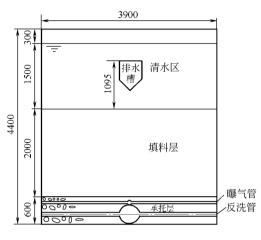


图 1-10 氧化池剖面图

1.5.3 人工合成填料 (YDT 填料) 生物接触氧化池的设计计算

1.5.3.1 已知条件

某地微污染水源水 COD_{Mn} 约 $3.0\sim9.2\,\mathrm{mg/L}$,氨氮 $0.5\sim1.2\,\mathrm{mg/L}$,色度 $5\sim30$ 度。中试结果表明 YDT 填料生物接触氧化法对有机物的去除率为 $7.5\%\sim28.6\%$,对氨氮的去除率大于 60%,对色度的去除率 $13.5\%\sim46.8\%$ 。Ames、AOC、GC-MS 试验结果表明,经过生物处理单元处理的出水生物稳定性大大提高。拟在传统处理工艺之前增建日处理水量 $Q=6000\,\mathrm{m}^3$ 的 YDT 填料下向流生物接触氧化池。试验参数如下:水力停留时间 $t=1.5\,\mathrm{h}$,曝气气水比取 1:1。

1.5.3.2 设计计算

- (1) 生物接触氧化池填料的容积 $W = Q_t = 6000 \times 1.5/24 = 375 \text{ (m}^3$)
- (2) 生物接触氧化池总高 H 取超高 $H_1 = 0.3 \text{m}$,填料层上部集水区 $H_2 = 0.5 \text{m}$,填料层高度取 $H_3 = 3 \text{m}$,填料层下部布水区 $H_4 = 0.5 \text{m}$,则填料 池总高

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 = 0.3 + 0.5 + 3 + 0.5 = 4.3$$
 (m)

(3) 生物接触氧化池平面布置 生物接触氧化池的总面积 F 为

$$F = W/H_3 = 375/3 = 125 (m^2)$$

生物接触氧化池每座面积 f 取 25m^2 , 平面尺寸为 $5\text{m}\times5\text{m}$ 。

生物接触氧化池的座数 N=F/f=125/25=5(座)

(4) 曝气量 Q_{\S} 因为气水比为1:1,所以, $Q_{\S} = Q = 6000 \text{m}^3/\text{d} = 250 \text{m}^3/\text{h}$ 。

每池曝气量 q = Q / N = 250/5 = 50 (m³/h)

(5) 布气系统 布水干、支管始端流速均采用 10 m/s,则各池干管管径 DN50 mm,支管管径 DN15 mm.

布气采用球冠形可张微孔曝气器,尺寸为 ϕ 192mm×55mm,曝气器布置在填料层的下缘。曝气器间隔 0.5m,共 81 个,平面布置如图 1-11 所示。

(6) 排泥系统 为保证生物接触氧化池内沉积的生物膜及时排除,在池底设2条斗式排泥槽,每槽内设一条穿孔排泥管,排泥管上安装电动阀门。由设在池内的超声波污泥浓度计输出的信号控制电动阀门的启闭。

生物接触氧化池剖面图见图 1-12。

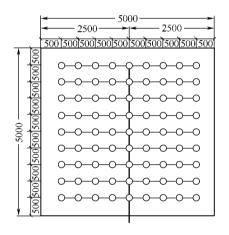


图 1-11 布气系统平面布置

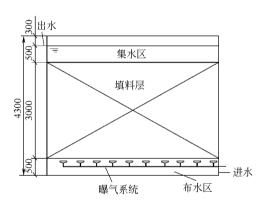


图 1-12 生物接触氧化池剖面图

1.5.4 塔式生物滤池用干微污染水源水处理的设计计算

1.5.4.1 已知条件

某地微污染水源水 COD_{Mn} 约 8mg/L,氨氮 1.0mg/L,色度 20 度左右。试验结果表明,塔式生物滤池对有机物的去除率为 20% 左右,对氨氮的去除率大于 70%,对色度的去除率大于 15%。 Ames、AOC、GC-MS 试验结果表明,经过生物处理单元处理的出水生物稳定性大大提高。拟在传统处理工艺之前增建处理水量 $Q=3000m^3/d=125m^3/h$ 的塔式生物滤池。试验所得设计参数如下:①水力负荷 $N_v=13m^3/(m^2 \cdot h)$;②滤池滤料层层高 2m,设 2 层,即滤料层总高 $H_0=4m$ 。滤料用塑料波纹板。

1.5.4.2 设计计算

(1) 滤池总面积 $F = Q/N_v = 125/13 \approx 9.6 (m^2)$

设两座塔,每座塔的面积 $f=4.8 \text{m}^2$ 。直径(忽略塔身厚度)D=2.4 m。

(2) 滤池总高 H 塔的超高采用 $H_1=0.5$ m; 滤料层间距 $H_2=0.5$ m; 每个分层格栅厚 0.1m, 双层滤料滤塔共设 2 个分层格栅,则分层格栅总厚 $H_3=0.2$ m; 滤塔底部通风空间 $H_4=0.5$ m; 底部集水池有效水深 0.5m, 超高 0.3m, 则集水池总高 $H_5=0.8$ m。

滤池总高
$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5$$

= $4+0.5+0.5+0.2+0.5+0.8=6.5$ (m)

(3) 塔底通风孔的设置 在塔底设 6 个通风孔,其总面积 F_1 应大于滤池面积的 10%,即 $F_1 > 10\%F = 0.48 \text{m}^2$ 。

取通风孔宽 b=0.5m,与塔底空间等高,则高为 h=0.5m。

通风孔总面积 $F_1 = 0.5 \times 0.5 \times 6 = 1.5 \text{ (m}^2) > 10 \% F = 0.48 \text{ (m}^2)$

通风孔的总宽 $B=0.5\times6=3$ (m)

塔身周长 $L=\pi D=3.14\times 2.4\approx 7.5$ (m)

塔底空间承重结构总宽 $B_1 = L - B = 7.5 - 3 = 4.5 (m)$

- (4) 布水装置 采用水力反作用的旋转布水器。
- ① 旋转布水器的直径 D'。比滤池直径小 $0.2 \mathrm{m}$,则

$$D' = D - 0$$
, $2 = 2$, $4 - 0$, $2 = 2$, 2 (m)

② 布水横管的数目 n 及管径 D''。布水横管的数目应保证原水在管内流速介于 $0.5\sim1.0 \mathrm{m/s}$ 。布水横管设 4 根,每根过水量

$$q=Q/4=125/4=31.25 (m^3/h)\approx 8.68 (L/s)$$

查相关水力计算表,管径为 $DN100 \,\mathrm{mm}$,管内始端流速 1.0 $\mathrm{m/s}$ 。

③ 孔口的数目 m 及孔径 d、孔距。孔口的数目 m 按下式计算:

$$m = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{\alpha}{D'}\right)^2}$$

 α ——支管最末端 2 个出流孔间距的 2 倍,mm,取值 80mm; D'——旋转布水器的直径,mm。

则
$$m = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{\alpha}{D'}\right)^2} = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{80}{2200}\right)^2} = 14(\uparrow)$$

布水小孔直径 d 取 15 mm.

④ 各出流孔口距滤池中心的距离 ri

$$r_i = R(i/m)^{1/2}$$

式中 R——布水器的半径, mm, R=D'/2=2200/2=1100 (mm);

i——从池中心算起,每个出流孔口在布水横管上的排列顺序;

m——每根布水横管上的出水孔口数。

$$r_1 = R(1/m)^{1/2} = 1100(1/14)^{1/2} = 294$$

同理,经计算各出流孔口距滤池中心的距离 r_i 见表 1-16。

表 1-16 各出流孔口距滤池中心的距离 r_i/mm

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$r_{\rm i}$	294	416	294	588	657	720	778	832	882	930	975	1018	1060	1100

⑤ 布水器每分钟旋转周数 n

$$n = (34.78 \times 10^{6} q) / (md^{2} D')$$

$$= (34.78 \times 10^{6} \times 8.68) / (14 \times 15^{2} \times 2200)$$

$$\approx 44 (r/min)$$

- ⑥ 布水器工作水头 H
- a. 布水横管的沿程阻力 h_1 流量模数 K 可按表 1-17 取值,或按下式计算:

$$K = \pi D'' \times 2CR^{1/2}/4$$

式中 C——按巴甫洛夫斯基公式计算确定的阻力系数;

R——布水横管的水力半径。

表 1-17 流量模数 K

D''/mm	50	63	75	100	125	150	175	200	250
流量模数/(L/s)	6	11.5	19	43	86.5	134	209	300	560

布水横管管径为 DN100mm, 相应的流量模数为 43,则

 $h_1 = 294q^2D'/(K^2 \times 10^3) = 294 \times 8.68^2 \times 2200/(43^2 \times 10^3) \approx 26.4 \text{ (mm)}$

b. 出水孔口局部阻力 h₂

 $h_2 = 256 \times 10^6 q^2 / (m^2 d^4) = 256 \times 10^6 \times 8.68^2 / (14^2 \times 15^4) \approx 1943.8 \text{ (mm)}$

c. 布水横管的流速恢复水头 h₃

$$h_3 = 81 \times 10^6 \, g^2 / D''^4 = 81 \times 10^6 \times 8.68^2 / 100^4 \approx 61.0 \, (\text{mm})$$

则布水器工作水头 $H=h_1+h_2-h_3=26.4+1943.8-61.0=1909.2$ (mm)

- 1.5.5 颗粒活性炭吸附法用于饮用水深度处理的设计计算
- 1.5.5.1 已知条件

某给水厂拟采用活性炭吸附法进行饮用水深度处理,原水 $\mathrm{COD}_{\mathrm{Mn}}$ 浓度平

均 $C_0 = 12 \text{mg/L}$, pH 值 = 6.5,水温 10°C ,供水规模为 $Q = 6000 \text{m}^3/\text{d} = 250 \text{m}^3/\text{h}$,处理出水 COD_{Mn} 浓度 $C_e = 0.6 \text{mg/L}$ 。经过现场进行三种以上滤速的炭柱试验(活性炭柱炭层高 1.8 m,颗粒活性炭的粒径为 $0.8 \sim 1.7 \text{mm}$),试验结果见表 1-18,所绘 q_0 (吸附容量即达到饱和时吸附剂的吸附量)、K(速率系数)、 h_0 (工作时间为零时,保证出水吸附质浓度不超过允许浓度的炭层理论高度)与水力负荷关系曲线如图 1-13 所示。

滤速/(m/h)	$q_0/(\mathrm{kg/m^3})$	$K/[m^3/(kg \cdot h)]$	h_0/m
6	86	0.467	0.436
12	67	0.793	0.677
24	57	1. 173	1.067

表 1-18 三种以上滤速的活性炭柱试验结果

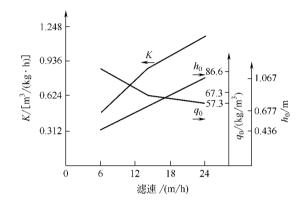


图 1-13 q_0 、K、 h_0 与水力负荷关系

1.5.5.2 设计计算

根据动态吸附试验结果和水厂条件,决定采用重力式固定床,池型用普通快滤池。滤速取 $v_{\rm L}=10{
m m/h}$,炭层厚度 $H_0=2.0{
m m}$,活性炭填充密度 $\rho=0.5{
m t/m^3}$ 。

- (1) 活性炭滤池总面积 $F = Q/v_L = 250/10 = 25 \text{ (m}^2\text{)}$
- (2) 活性炭滤池个数 N 采用两池并联运行 N=2,每池面积为 $f=25/2=12.5(m^2)$,平面尺寸取 $3.6m\times3.6m$ 。另外备用一个活性炭滤池,共 3 个活性炭滤池。
 - (3) 接触时间 $t_{\rm H}$ $t_{\rm H} = H_0/v_{\rm L} = 2/10 = 0.2(h)$
 - (4) 活性炭充填体积 $V = FH_0 = 25 \times 2 = 50 \text{(m}^3\text{)}$
 - (5) 每池填充活性炭的质量 $G = G = V_{\rho} = 50 \times 0.5 = 25(t)$
- (6) 活性炭工作时间 t 查图 1-13, 当滤速为 10m/s, $K=0.696\text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{h})$, $h_0=0.6\text{m}$, $q_0=72.6\text{kg/m}^3$, 则活性炭的工作时间

$$t = \frac{q_0}{C_0 V} h - \frac{1}{C_0 K} \ln \left(\frac{C_0}{C_e} - 1 \right)$$

$$= \frac{72.6}{0.012 \times 10} \times 2 - \frac{1}{0.012 \times 0.696} \times \ln \left(\frac{0.012}{0.006} - 1 \right)$$

$$= 1210 (h)$$

- (7) 活性炭每年更换次数 n $n=365\times24/t=365\times24/1210\approx7.24$,取 8 次。
- (8) 活性炭层利用率 $\eta = (H_0 h_0)/h = (2 0.6)/2 = 70\%$
- (9) 活性炭滤池的高度 H 活性炭层高 H_n =2.0m,颗粒活性炭的粒径为 0.8~1.7mm;承托层厚度 H_{0g} =0.55m(级配组成见表 1-19);活性炭层以上的水深 H_1 =1.70m;活性炭滤池的超高 H_2 =0.30m。活性炭滤池的总高

$$H = H_n + H_0 = + H_1 + H_2 = 2.0 + 0.55 + 1.70 + 0.30 = 4.55 (m)$$

层次(自上而下)	粒径/mm	承托层厚度/mm
1	1~2	100
2	2~4	100
3	4~8	100
4	8~16	100
5	16~32	150

表 1-19 活性炭滤池承托层组成

(10) 单池反洗流量 q_{P} 反洗强度取 $8L/(s \cdot m^2)$,冲洗时间为 10min,则

$$q_{H} = fq = 12.5 \times 8 = 100(L/s) = 0.1(m^3/s)$$

- (11) 冲洗排水槽 每池只设一个排水槽,槽长 3.6m,槽内流速采用 0.6m/s,冲洗膨胀率取 30%,槽顶位于滤层面以上的高度为 1.17m。
- (12) 集水渠 采用矩形断面,渠宽采用 b=0.3m。集水渠底低于排水槽底的高度 0.6m。
- (13) 配水系统 采用大阻力配水系统,配水干管 $DN300\,\mathrm{mm}$,始端流速 $1.37\,\mathrm{m/s}$ 。配 水 支 管 中 心 距 采 用 $0.25\,\mathrm{m}$,支 管 总 数 $28\,\mathrm{k}$ 根,支 管 流 量 $0.00357\,\mathrm{m}^3/\mathrm{s}$,支管直径 $DN50\,\mathrm{mm}$,流速 $v_{\rm t}=1.69\,\mathrm{m/s}$,支管长 $1.65\,\mathrm{m}$ 。孔 眼孔径 $0.012\,\mathrm{m}$,孔眼总数 $165\,\mathrm{h}$,每一支管孔眼数 $6\,\mathrm{h}$,孔眼中心距 $0.55\,\mathrm{m}$,孔眼平均流速 $5.3\,\mathrm{m/s}$ 。
- (14) 冲洗水箱 容积 $90\,\mathrm{m}^3$,水箱内水深 $3.5\,\mathrm{m}$,圆形水箱直径 $6\,\mathrm{m}$ 。水箱 底至冲洗排水槽的高差 $5.0\,\mathrm{mH}_2\mathrm{O}$ 。
- 1.5.6 臭氧-生物活性炭联用处理微污染水源水的设计计算
- 1.5.6.1 已知条件

某给水厂采用臭氧-生物活性炭联合进行饮用水深度处理,主要去除水中 58 的有机物。原水 COD_{Mn} 浓度平均 $C_0 = 6mg/L$, pH 值=6.5,水温 10° 0,供水规模为 $Q = 4800 \text{m}^3 / \text{d} = 200 \text{m}^3 / \text{h}$ 。

经现场试验,臭氧投量为 α =1. 0mg/=L=0. 001kg/m³,接触反应装置内的水力停留时间 t=5min。活性炭滤池滤速 v_L =10m/h 时,活性炭滤层厚 H_n =2.5m,颗粒活性炭的粒径为 0.8~1.7mm。有机物的平均去除率为 39%(其中臭氧单元去除 28%,生物活性炭单元去除剩余有机物的 15.3%)。

1.5.6.2 设计计算

- (1) 臭氧投加
- ① 所需臭氧量 D_0 $D=1.06\alpha Q=1.06\times 0.001\times 200=0.212 (kgO_3/h)$

考虑到设备制造及操作管理水平较低等因素(臭氧的有效利用率只有 $60\%\sim80\%$),确定选用臭氧发生器的产率可按 500g/h 计。

- ② 设备选型。因厂内没有氧气源,故选用某厂生产的空气源臭氧发生器,产品型号为 YCKGC-00500。发生器直径为 ϕ 0. 68m,高 1.58m,放电面积 $7\sim 8m^2$ 。环境温度 $0\sim 40^\circ$ 0,相对湿度要求小于 85% RH,进气压力露点 $\leq -40^\circ$ 0。噪声 $< 65 \,\mathrm{dB}$ 。工作压力 $0.2 \,\mathrm{MPa}$,冷却水流量 $1m^3/h$,冷却水温度 $< 30^\circ$ 0。电源为 $380 \,\mathrm{V}$, $50 \,\mathrm{Hz}$ 0。臭氧产量调节范围 $0\sim 100\%$,耗电量 $27 \,\mathrm{kW}$ 0。 $100 \,\mathrm{kg}$ 0。 $100 \,\mathrm{kg$
 - ③ 接触装置 (本设计采用鼓泡塔)
 - a. 鼓泡塔体积 $V_{\rm B}$ $V_{\rm B} = Qt/60 = 200 \times 5/60 \approx 16.67 ({\rm m}^3)$
- b. 塔截面积 F_{4} 塔内水深 H_{A} 取 4m,则 $F_{4}=Q_{t}/(60H_{A})=200\times5/(60\times4)\approx4.17(m^{2})$
 - c. 塔高 H_{4} H_{4} = 1. $3H_{A}$ = 1. 3×4 = 5. 2(m)
 - d. 塔径 设 2 座鼓泡塔,每座面积 $F_{\frac{1}{8}}' = F_{\frac{1}{8}}'/2 = 4.17/2 = 2.085 (m^2)$ 每座鼓泡塔直径 $D_{\frac{1}{8}} = (4F_{\frac{1}{8}}'/\pi)^{1/2} = (4 \times 2.085/\pi)^{1/2} \approx 1.62 (m)$
 - ④ 臭氧化气流量。 $Q_{\P} = 1000D/Y = 1000 \times 0.212/18 \approx 11.78 (\text{m}^3/\text{h})$ 折算成发生器工作状态下的臭氧化气流量

$$Q'_{\equiv} = 0.614Q_{\equiv} = 0.614 \times 11.78 \approx 7.23 \text{ (m}^3/\text{h)}$$

⑤ 微孔扩散板的个数 n。根据产品样本提供的资料,所选微孔扩散板的直径 d=0. 2m,则每个扩散板的面积

$$f = \pi d^2/4 = 3.14 \times 0.2^2/4 = 0.0314 \text{ (m}^2\text{)}$$

使用微孔钛板,微孔孔径为 $R=40\,\mu{\rm m}$,系数 $\alpha=0.\,19$, $b=0.\,066$,气泡直径取 $d_{\rm S}=2\,{\rm mm}$,则

气体扩散速度 $\omega = (d \in -\alpha R^{1/3})/b = (2-0.19 \times 40^{1/3})/0.066 \approx 20.5 \text{ (m/h)}$ 微孔扩散板的个数 $n = Q' \in /(\omega f) = 7.23/(20.5 \times 0.0314) \approx 11(\uparrow)$

⑥ 所需臭氧发生器的工作压力 H_v

- a. 塔内水柱高为 $h_1 = 4 \text{mH}_2 \text{O}$
- b. 布水元件头损失 h_2 查表 1-20,得 $h_2 = 0.2 \text{kPa} \approx 0.02 \text{mH}_2 \text{O}$ 。

表 1-20	国产微孔扩	散材料压力损失实测值/kPa

材料型号及规格		不同过气流量 $\left[L_{rac{\pi}{2}}/(\mathrm{cm}^2ullet \mathrm{h}) ight]$ 下的压力损失						
		0.45	0.93	1.65	2.74	3.8	4.7	5.4
WTD1S型钛板,孔径<10μm,厚4mm	5.80	6.00	6.40	6.80	7.06	7. 33	7.60	8.00
WTD2 型微孔钛板,孔径 10~20μm,厚 4mm	6.53	7.06	7.60	8. 26	8.80	8.93	9.33	9.60
WTD3 型微孔钛板,孔径 25~40μm,厚 4mm	3. 47	3. 37	4.00	4. 27	4.53	4.80	5.07	5. 20
锡青铜微孔板,孔径未测,厚 6mm	0.67	0.93	1.20	1.73	2. 27	3.07	4.00	4.67
刚玉石微孔板,厚 20mm	8. 26	10.13	12.00	13.86	15. 33	17. 20	18.00	18.93

- c. 臭氧化气输送管道水头损失 臭氧化气选用 DN15mm 管道输送,总长 30m,气体流量较小,输送管道的沿程及局部水头损失按 $h_3=0.5$ mH $_2$ O 考虑。臭氧发生器的工作压力 $H_v=h_1+h_2+h_3=4+0.02+0.5=4.52$ (mH $_2$ O)
- ⑦ 尾气处理。余臭氧消除器采用壁挂式活性炭余臭氧消除器吸附催化剩余臭氧。
- (2) 活性炭滤池 由于生物活性炭是在贫营养的环境下降解有机物,氧气需要量不大。原水中含有一定的溶解氧,原水在进入活性炭滤池之前经过了落差 0.5m 跌水曝气供氧,同时臭氧分解产生的氧气也增加了水中溶解氧的含量。所以在活性炭滤池内水的溶解氧量是足够的,不需设置曝气系统。
 - ① 活性炭滤池总面积 F。 $F = Q/v_L = 200/10 = 20 \text{ (m}^2\text{)}$
- ② 活性炭滤池个数 $N_{\rm L}$ 。采用两池并联运行 $N_{\rm L}$ =2,每池面积为 f=20/2=10(m²),平面尺寸取 3. 6m×3. 6m。另外备用一个活性炭滤池,共 3 个活性炭滤池。
 - ③ 接触时间 $T_{\rm L}$ 。 $T_{\rm L} = H_{\rm R}/v_{\rm L} = 2.5/10 = 0.25(h)$
 - ④ 活性炭充填体积 V_{\circ} $V = FH_{n} = 10 \times 2.5 = 25 \text{ (m}^{3})$
- ⑤ 每池填充活性炭的质量 G。活性炭填充密度 ρ =0. 5t/m³,则 G= V_{ρ} = $25 \times 0.5 = 12.5$ (t)
- ⑥ 活性炭工作时间 t_L 。吸附型活性炭模型试验结果为滤速为 10 m/h 时, $K=0.7 \text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{h})$, $h_0=0.5 \text{m}$, $q_0=71 \text{kg/m}^3$ 。进水 $C_0'=6 \text{mg/L}$,出水 $C_e'=3.66 \text{mg/L}$ 。则吸附型活性炭的工作时间

$$t_{x} = \frac{q_{0}}{C'_{0}v}h - \frac{1}{C'_{e}K}\ln\left(\frac{C'_{0}}{C'_{e}} - 1\right)$$

$$= \frac{71}{0.006 \times 10} \times 2.5 - \frac{1}{0.00366 \times 0.7} \times \ln\left(\frac{0.006}{0.00366} - 1\right) = 3132.9(h)$$

由于活性炭表面生长的生物膜降解了一部分有机物,延长了活性炭的工作周期。据试验结果,工作周期延长了3倍,则

$$t_L = 3t_x = 3 \times 3132$$
. 9 = 9398. 7(h)

- ⑦ 活性炭每年更换次数 n_0 $n = 365 \times 24/t_L = 365 \times 24/9398.7 \approx 0.93$,取 1 次。
 - ⑧ 活性炭层利用率 η_0 $\eta = (H_n h_0)/H_n = (2.5 0.5)/2.5 = 80\%$
- ⑨ 活性炭滤池的高度 $H_{\rm L}$ 。活性炭层高 $H_{\rm n}=2.5\,\mathrm{m}$,颗粒活性炭的粒径为 $0.8\sim1.7\,\mathrm{mm}$;承托层厚度 $H_{\rm 0g}=0.55\,\mathrm{m}$;活性炭层以上的水深 $H_{\rm 1}=1.70\,\mathrm{m}$;活性炭滤池的超高 $H_{\rm 2}=0.30\,\mathrm{m}$ 。活性炭滤池的总高

$$H_L = H_n + H_0 = + H_1 + H_2 = 2.5 + 0.55 + 1.70 + 0.30 = 5.05$$
 (m)

- ⑩ 炭滤池排水槽、排水渠、反冲洗配水系统、反冲洗水箱等的设计步骤可参见普通快滤池部分。
- 1.5.7 采用反渗透装置以城市自来水制取纯净水机组的设计计算

1.5.7.1 已知条件

衣 1-21 原水阴、阳离于时浓度							
阴 离 子				阳离子			
 名称	mg/L	mmol/L	名称	mg/L	mmol/L		
SO ₄ ²⁻	99. 2	1.03	Mg ²⁺	23. 7	0.98		
NO_3^-	11.0	0.18	Ca ²⁺	76.0	1.9		
Cl-	38.8	1.09	Na ⁺	46.3	2.01		
HCO_3^-	268. 4	4.4					

表 1-21 原水阴、阳离子的浓度

1.5.7.2 设计计算

(1) 工艺流程的确定

① 预处理。为了保证膜的有效、长期运行和出水水质,自来水先经过预处理后再经过膜处理。自来水进入管网之前已经经过常规工艺的处理,水质比较稳定,预处理工艺采用多介质过滤、活性炭吸附、软化、5μm 滤芯过滤。

可以认为经过预处理后,基本去除了水中对膜渗透影响比较大的污染物。

- ② 膜处理。由原始资料可知,自来水中主要是三氯甲烷的浓度较高,三氯甲烷属"三致"物质。因此,膜处理装置的主要目的是去除水中的三氯甲烷量。根据现有工程实例经验,采用一级膜渗透工艺即可将水中三氯甲烷的浓度降到 $5\mu g/L$ 以下。
- ③ 后处理。为防止纯净水制造过程中受到二次污染,保证处理水细菌学指标达标,膜处理出水采用紫外线消毒。消毒后的水经过终端精密过滤器由输水泵输送送入户。则处理流程如下:

原水箱——多介质过滤——活性炭吸附——软化—— $5\mu m$ 滤芯过滤——膜处理——紫外线消毒——特滤——供水

原水由预处理提升泵从原水箱提升,经过多介质过滤、活性炭吸附、软化装置、 5μ m 滤芯过滤器后进入中间水箱,再由不锈钢高压水泵二次提升进入膜组件。膜组件出水自流进入终端水箱,输水泵从终端水箱吸水,加压水经过紫外线消毒装置和清滤装置至用户。

- (2) 各处理单元的设计和设备选型 综合考虑系统回收率、脱盐率递减、透水量增加等因素,各处理单元的过水量统一按 20 m³/h 计。
- ① 原水箱。系统出水量为 $10 \text{ m}^3/\text{h}$,该水量是根据小区住户的总用水量,考虑变化系数后所得数据,故原水箱容积只需考虑回收率因素。拟定系统回收率 75%,则自来水供水量为 $Q_z=10/0$. $75\approx13$. $3(\text{m}^3/\text{h})$ 。

目前还没有有关小区饮用水储水池容积的规范规定和计算公式,其容积应当按自来水供水量和储水池提升泵流量差的最大累积值考虑,即起到供水和用水的流量调节作用。由于没有详细资料,根据经验采用自来水 1h 用水量, $t_c=1h$ 。则原水池的体积为:

$$V_z = Q_z t_c = 13.3 \times 1 = 13.3 \text{ (m}^3\text{)}$$

为保证自来水不受二次污染,也为制水站的清洁、美观,储水池材料选用塑料水箱,容积 $15\,\mathrm{m}^3$ 。水箱直径 $2.58\,\mathrm{m}$,高 $3.38\,\mathrm{m}$ 。

- ② 多介质过滤。选某公司的多介质过滤器 1 个,直径 1.616m,高 3.174m。内装 $0.8\sim1$ mm 石英砂,滤层高 1m,过滤面积 2.011m²,最大过水量 20m³/h,滤速 $8\sim10$ m/h。配全自动多路控制阀,不需人工操作,定时反冲洗。
- ③ 活性炭吸附。选某公司的多介质过滤器 1 个,直径 $1.616\mathrm{m}$,高 $3.174\mathrm{m}$ 。内装 CH-16 型果壳活性炭,滤层高 $1\mathrm{m}$,过滤面积 $2.011\mathrm{m}^2$,最大 过水量 $20\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$,滤速 $8\sim10\mathrm{m}/\mathrm{h}$ 。配全自动多路控制阀,不需人工操作,定 时反冲洗。
 - ④ 软化。选某公司的 SF 系列双罐流量型自动软水器 2 台, 1 用 1 备,

SF-RM-1050 型。单台罐体直径 $1.050 \,\mathrm{m}$,高 $1.8 \,\mathrm{m}$ 。内装 001×7 型 Na^+ 交换 树脂 $1900 \,\mathrm{kg}$,最大过水量 $20 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$ 。配全自动多路控制阀,不需人工操作,树脂定时再生,配盐箱容积 $580 \,\mathrm{L}$ 。出水硬度 $\leqslant 0.03 \,\mathrm{mmol/L}$ (以 $1/2 \,\mathrm{CaCO}_3$ 计),盐耗 $\leqslant 100 \,\mathrm{g/(mmol/L)}$ 。

⑤ $5\mu m$ 滤芯过滤。选某厂生产的精密过滤器 1 个,规格 $DN800mm \times H1200mm$,其中装填滤芯 20 支。额定过水流量为 $20m^3/h$,在此过水流量下,水头损失为 0.003MPa。

⑥ 膜处理

a. 膜的选用。由于聚酰胺复合膜在处理高污染水时极易受到污染,更重要的是它耐余氯的性能差,而醋酸纤维膜则容许水中有较高的余氯,适用于处理带有细菌及有机污染的水源水。因自来水中含有一定量的余氯,不宜聚酰胺复合膜,同时考虑装置的清洗、维护、更换等因素,决定采用反渗透装置并选用某公司的卷式醋酸纤维膜,型号为 CAB3-8060。每支膜操作压力 $p_d=2.89$ MPa 时,膜透过水量为 1.1 m³/h,脱盐率 99.0%,膜外径 201.9 mm,长 1524.0 mm。每支 膜 最 高 过 水 流 量 0.7 m³/h,在 此 流 量 下 的 压 力 损 失 0.098 MPa。要求进水最高污染指数 FI < 5.0,进水最高浊度 1.0 NTU,进水最高余氯量< 1 mg/L,进水 pH 值范围 $5.0 \sim 6.0$ 。单支膜浓缩水与透过水量的最大比例为 3:1。

需要膜元件的数量(产水量按 $20\,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$ 计,单支膜透水量按额定最大透水量的 $75\,\%$ 考虑)

$$m_{\rm E} = 20/(0.75 \times 1.1) \approx 24(\mathbf{5})$$

b. 膜的排列组合。采用 4m 长膜组件,膜组件数为 24/4 = 6 (个)。

据表 1-22, 第一段所需膜组件数 = $6 \times 0.5102 \approx 3$ (个), 第二段所需膜组件数 = $6 \times 0.3061 \approx 2$ (个), 第三段所需膜组件数 = $6 \times 0.1837 \approx 1$ (个)。

膜型号	第一段	第二段	第三段
4m 长膜元件	2/3	1/3	
6m 长膜元件	0.5102	0.3061	0.1837

表 1-22 每段膜组件占膜组件总数的倍数

渗透压是总溶解性固形物(TDS)的函数,在天然水中,溶解有机物的渗透压相对溶解盐渗透压可忽略不计。当 TDS 大于 1000g/L,回收率大于 75%时,溶液的渗透压需要考虑。对于回收率为 75%的渗透压是 TDS 的函数,在天然水中,溶解有机物的渗透压相对溶解盐渗透压可忽略不计。当苦咸水的 TDS 大于 1000g/L,回收率大于 75%时,溶液的渗透压需要考虑。对于回收率为 75%, TDS 大于 1000g/L 的苦咸水,渗透压不予考虑。

c. pH 值调节。由于原水属较稀溶液,可以不考虑 1 价离子的活度系数。

根据公式
$$pH=6.35+lg[HCO_3^-]-lg[CO_2]$$
,则

$$lg[CO_2] = 6.35 + lg[HCO_3^-] - pH = 6.35 + lg4.4 - 7.1 = -0.11$$

于是 $\lceil CO_2 \rceil \approx 0.78 \text{mmol/L} = 34.32 \text{mg/L}$

pH 值为 5.5 时,有 5.5=6.35+lg[HCO₃]-lg[CO₂],即 [HCO₃] = 0.1413[CO₂],而 [HCO₃]+[CO₂] = 5.18mmol/L,即 1.1413[CO₂] = 5.18mmol/L,得 [CO₂]≈4.53mmol/L=199.32mg/L。

为避免系统中生成 CaSO4 沉淀,用 HCl 调节 pH 值。

得

$$x=36.5\times(199.32-34.32)/44=136.875(mg/L)$$

即将原水 pH 值调节到 5.5 需加 HCl (含量按 100%计) 量为 136.875 mg/L。 d. 原水经软化、加酸处理后 TDS 的变化。原水经软化、加酸处理后阴阳离子的浓度见表 1-23。

表 1-23 原水经软化、加酸处理后阴阳离子的浓度

阴离子			阳离子			
名称	mg/L	mmol/L	名称	mg/L	mmol/L	
SO ₄ ²⁻	99. 2	1.03	${ m Mg^{2+}}$	0	0	
NO_3^-	11.0	0.18	Ca ²⁺	0.6	0.015	
Cl-	171. 9	4.84	Na ⁺	132.9	5. 78	
HCO_3^-	39.7	0.65				

设原水经软化后 Ca^{2+} 的浓度为 0.015mmol/L=0.6mg/L。

$$Na^{2+}$$
 的浓度=2.01+(1.9-0.015)×2=5.78(mmol/L)=132.94(mg/L)

由反应式
$$HCO_3^- + HCl \longrightarrow H_2O + CO_2 + Cl^-$$

解得 $x=136.875\times35.5/36.5=133.125 (mg/L)$

$$y=136.875\times44/36.5=165 (mg/L)$$

 $z=136.875\times61/36.5=228.75 (mg/L)$

加酸后 HCO_3^- 的浓度为 268.4-228.75=39.65 (mg/L)=0.65 (mmol/L) Cl^- 的浓度为 38.8+133.125=171.925 (mg/L)=4.84 (mmol/L)

 CO_2 的浓度为 34. 32+165=199. 32(mg/L)=4. 53(mmol/L)

TDS = \mathbf{N}
- ⑦ 膜的实际运行压力和泵的选型
- a. 净运行压力 p_j 。单个膜元件的额定渗透水流量为 $q_{v,d}=1.1 \text{m}^3/\text{h}$,渗透水流量按额定最大透水量的 75%考虑,则 $q=1.1\times0.75=0.825(\text{m}^3/\text{h})$ 。

因预处理效果好,据厂家提供的资料,原水污染系数取 $\alpha = 0.9$ 。

25 \mathbb{C} 时,温度校正系数 $T_j = 1.24$ (厂家提供)。单个膜元件的额定运行压力扣除 0.14 MPa 的渗透压后,额定运行压力 $p_d = 2.75$ MPa。则净运行压力

 $p_i = q p_d T_i / (\alpha q_{v,d}) = 0.825 \times 2.75 \times 1.24 / (0.9 \times 1.1) = 2.8 (MPa)$

- b. 渗透水压力 p_s 。渗透水直接进入紫外线消毒器和精滤装置,然后自流进入储水箱,经计算(过程从略),在这两个处理单元内的水头损失为 $0.02\mathrm{MPa}$,则 $p_s=0.02\mathrm{MPa}$ 。
- c. 系统压差 p_x 。膜组件的排列方式为 3-2-1,由前面计算可知,每个膜元件的透水量为额定透水量的 75%,即 $q=0.825\text{m}^3/\text{h}$ 。则各组件的透水量为 $0.825\times4=3.3(\text{m}^3/\text{h})$,按最不利条件计算即最大透水量为 $20\text{m}^3/\text{h}$,则:
 - 第一段各组件的给水量为 $20/(3\times0.75)\approx8.9(m^3/h)$
 - 第一段各组件的浓水流量为 8.9-3.3=5.6(m^3/h)
 - 第二段各组件的给水量为 $5.6 \times 3/2 \approx 8.4 \text{ (m}^3/\text{h)}$
 - 第二段各组件的浓水流量为 8. 4-3. 3=5. $1(m^3/h)$
 - 第三段各组件的给水量为 $5.1 \times 2 \approx 10.2 (m^3/h)$
 - 第三段各组件的浓水流量为 $10.2-3.3=6.9(m^3/h)$

单个压力容器的给水流量平均值为单个压力容器的给水流量减去该组件的 渗透水流量的一半。

第一段的平均给水流量为 $8.9-3.3/2=7.25(m^3/h)$,该流量时单个膜元件的压差为 0.040MPa,每个组件内有 4 个膜元件,则第一段压差为 $0.042\times4=0.168(MPa)$ 。

第二段的平均给水流量为 $8.4-3.3/2=6.75(m^3/h)$,该流量时单个膜元件的压差为 0.038MPa,每个组件内有 4 个膜元件,则第二段压差为 $0.038\times4=0.152(MPa)$ 。

第三段的平均给水流量为 $10.2-3.3/2=8.55(m^3/h)$,该流量时单个膜元件的压差为 0.049MPa,每个组件内有 4 个膜元件,则第三段压差为 $0.049\times4=0.196(MPa)$ 。

故整个系统压差 p_x =0.168+0.152+0.196=0.516(MPa)。

d. 平均渗透压 π 「TDS]_A = (「TDS]_f + [TDS]_b)/2 = (417.65 + 1670.6)/

2 = 1044.125 (mg/L)

 $\pi = \lceil \text{TDS} \rceil_{\Delta} \times 6.895 \times 10^{-5} = 1044.125 \times 6.895 \times 10^{-5} \approx 0.072 \text{ (MPa)}$

- e. 系统实际运行压力 $p = p_{\rm j} + p_{\rm s} + p_{\rm x} + \pi = 2.8 + 0.02 + 0.516 + 0.072 = 3.408(MPa) = 347.56(mH₂O)$
- ⑧ 紫外线消毒。选某厂生产的 SZX-BL-11 型紫外线消毒器 1 台,处理水量 $21 \sim 25 \,\mathrm{m}^3 / \mathrm{h}$,功率 $330 \,\mathrm{W}$,水头损失 $0.001 \,\mathrm{MPa}$ 。
- ⑨ 精滤。选某厂生产的精密过滤器一个,规格 $DN800 \text{mm} \times H1200 \text{mm}$,其中装填 $5\mu\text{m}$ 滤芯 20 支。额定过水流量为 $20 \text{m}^3/\text{h}$,在此过水流量下,水头损失 0.003 MPa。

⑩ 泵的选型

- a. 预处理。据厂家提供的资料,多介质过滤器内水头损失 0.02 MPa,活性炭过滤器内水头损失 0.02 MPa,软化水装置内水头损失 0.02 MPa,5 μm 滤芯过滤器内水头损失 0.003 MPa,共计水头损失 0.02+0.02+0.02+0.02+0.003=0.063(MPa)。以上各设备要求进口水压大于 0.2 MPa,则要求预处理部分水泵扬程大于 0.263 MPa。选 2 台 IS65-50-160 离心清水泵,流量 $25 m^3/h$,扬程 32 m,1 用 1 备,出水自流进入中间水箱。
- b. 膜处理。由前面计算可知,膜处理系统实际运行压力为 3.408 MPa,计 347.56 mH₂O。选某厂生产的 CR32-11 不锈钢高压泵 2 台,串联运行。每台泵 流量 20 m³/h,扬程 180 m,出水进入终端水箱。
- c. 后处理。最不利用水点要求水压 0.1 MPa,管道水头损失 0.01 MPa,紫外线消毒器水头损失 0.01 MPa,精密过滤器水头损失 0.003 MPa,共计水头损失 0.123 MPa。选某厂生产的 CDLl6-16 不锈钢水泵 2 台,流量 $16 m^3/h$,扬程 16 m,一用一备。
 - ① 清洗系统的设计
- a. 根据生产厂家提供的化学清洗步骤,经计算(过程从略)共需产品水量 $V_{18} = 20 \times 0.75 \times 15 \times 4/60 = 15 \text{ (m}^3\text{)}$,由终端水箱供给。
 - b. 配制清洗液的量应能使系统内充满清洗液,使膜充分浸泡。

系统膜组件共计 6 个,每个膜组件外径 203.2 mm,长度约 4 m。考虑膜元件占膜组件容器体积的 30%,则膜组件体积共计

 $V_{4} = 0.7 \times 6\pi D^2 L/4 = 0.7 \times 6 \times 3.14 \times 0.2032^2 \times 4/4 \approx 0.54 \text{ (m}^3)$

经计算,反冲洗管道的充水空间 $V_{\mathfrak{S}} = 0.8 \,\mathrm{m}^3$ 。

反冲洗保安过滤器规格 $DN800\text{mm} \times H1000\text{mm}$,滤芯所占体积 5%,则过滤器内存水体积

 $V_{ik} = 0.95\pi D^2 H/4 = 0.95 \times 3.14 \times 0.8^2 \times 1/4 \approx 0.48 \text{ (m}^3)$

则清洗箱的体积 $V_{\text{fi}} = V_{\text{fl}} + V_{\text{fi}} = 0.54 + 0.8 + 0.48 = 1.82 (\text{m}^3)$

在清洗过程中先后配制清洗液 3 次,则清洗液配制需用水量 $V_{\bar{n}} = 3V_{\bar{n}} = 1.82 \times 3 = 5.46 \text{ (m}^3 \text{)}$

- c. 清洗过程中共需产品水量 $V_{r} = V_{la} + V_{la} = 15 + 5.46 = 20.46 (m^3)$
- d. 终端水箱体积 $V_{\rm ss}$ 应大于 $V_{\rm P}$,同时考虑用户用水量的变化系数(计算过程从略),取 $V_{\rm ss}=25{\rm m}^3$ 。

参考文献

- 1 王占生,刘文君编著.微污染水源饮用水处理.北京:中国建筑工业出版社,1999
- 2 秦钰慧主编、饮用水卫生与处理技术、北京、化学工业出版社,2002
- 3 严煦世,范瑾初主编.给水工程.第4版.北京:中国建筑工业出版社,1999
- 4 周云,何义亮编著.微污染水源净水技术及工程实例.北京:化学工业出版社,2003
- 5 严煦世主编.给水排水工程快速设计手册·第1册.北京:中国建筑工业出版社,1995
- 6 丁亚兰主编,国内外给水工程设计实例,北京,化学工业出版社,1999
- 7 陈培康, 裘本昌主编. 给水净化新工艺. 北京. 学术书刊出版社, 1990
- 8 化学工业出版社组织编写.水处理工程典型设计实例.北京:化学工业出版社,2001
- 9 张自杰主编.排水工程.北京:中国建筑工业出版社,2000
- 10 钟淳昌主编,净水厂设计、北京、中国建筑工业出版社、1986
- 11 冯逸仙,杨世纯编著.反渗透水处理工程.北京,中国电力出版社,2000
- 12 建筑工程常用数据手册编写组.给水排水常用数据手册.北京:中国建筑工业出版社,2002
- 13 王琳,王宝贞著,饮用水深度处理技术,北京,化学工业出版社,2002
- 14 深圳市自来水 (集团)有限公司主编、国际饮用水水质标准汇编、北京、中国建筑工业出版 社、2001
- 15 沈裘昌.净水技术的发展与展望.2001中日水处理技术国际交流会论文集.上海:2001,11
- 16 许保玖著、给水处理理论、第1版、北京、中国建筑工业出版社,2000
- 17 张东署译. 使用二氧化氯控制 THMs. 首届上海二氧化氯及水处理技术国际研讨会. 上海: 2001.5
- 18 卫生部卫生法制与监督局.生活饮用水水质卫生规范.卫法监发(2001)161号,2001,9
- 19 汪光焘主编.城市供水行业 2000 年技术进步规划.北京:中国建筑工业出版社,1993
- 20 Winston HOW S, Sitkar K K. Membrane Handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992
- 21 CoteP. International Report: State-of-the-art techniques in reverse osmosis, nanofiltration and electrodialysisindrinking-watersupply. WarerSupply, 1996, 14 (3/4): 289~322
- 22 Mallevialle J, et al. Water treatment membrane processes. New York: McGraw-Hill, 1996.11. 1~11.39
- 23 International Membranes Directory, Filtration & Separation, 1997, 34 (1): 38~54
- 24 Porter M C. Ultrafiltration. Chap 3. in: Porter M C, ed. Handbook of Industrial Membrane Technology. NJ: Noyes Publications, 1990. 136~259
- Toyomono K, Higuchi A. Microfiltration and Ultrafiltration in: Osada Y, Nakagawa T, eds. Membrane Science and Technology. New York: Marcel Dekker, Inc, 1992. 291~313
- 26 Semmens MJ, et al. Using a Microporous Hollow-fibre Membrane to Separate VOCs from Water. Journal AWWA, 1989, 81 (4): 162~167

- 27 Castro K, et al. Membrane Air-stripping: Effects of Pretreatment. Journal AWWA, 1995, 87 (3): 50~61
- 28 Ericsson B, et al. Membrane Applications in Raw Water Treatment with and without Reverse Osmosis Desalination, Desalination, 1994, 98 (1~3); 3~16
- 29 Oinuma M, et al. New Pretreatment Systems Using Membrane Separation Technology. Desalination, 1994, 98 (1~3): 59~69
- 30 Rosberg R. Ultrafiltration (New Technology), a Viable Cost-saving Pretreatment for Reverse Osmosis and Nanofiltration—a New Approach to Reduce Costs. Desalination, 1997, 110 (1~2): 107~114
- 31 Fu P, et al. Selecting membranes for removing NOM and DBP precursors. Journal AWWA, 1994, 86 (11), 55~72
- 32 杨元凤,杨德武,杨明珍等.净水用粒状活性炭的再生.沈阳工业大学学报,2004,26 (2):238~240
- 33 上海市政工程设计院主编.给水排水设计手册·第3册.城市给水.北京:中国建筑工业出版 社,1986
- 34 华东建筑设计院主编. 给水排水设计手册·第4册. 工业给水处理. 北京: 中国建筑工业出版 社, 1986
- 35 崔玉川,员建,陈宏平编著.给水厂处理设施设计计算.北京:化学工业出版社,2003
- 36 肖羽堂,吴鸣,许建华. 生物预处理净水工艺除色度生产应用研究. 工业水处理,2001, 21 (5): $9{\sim}11$
- 37 葛旭,陆坤明.组合工艺流程处理微污染源水研究.中国给水排水,2000,16(9): $1\sim 4$
- 38 李伟英,张玉先、给水生物预处理工艺中生物相的作用、工业用水与废水,2000,31 (3); $7\sim10$
- 39 杨福才,瞿砚章.膜技术处理饮用水.中国给水排水,1997,13(4):20~22
- 40 张世军,李树勋. 钠滤膜在饮用水深度处理中的应用. 甘肃环境研究与监测, 2003, 16 (3): $9\sim11$
- 41 莫罹,黄霞.微滤膜处理微污染原水研究.中国给水排水,2002,18(4):40~43
- 42 **杨玉楠**,李文兰,吴舜泽等.膜法处理工艺去除微污染有机物的对比研究.哈尔滨工业大学学报,2002, 34 (6): $56\sim58$

第2章 地面水除藻技术

藻类通常是指一群在水中以浮游方式生活、能进行光合作用的自养型微生 物,个体大小一般在 $2\!\sim\!200\,\mu\mathrm{m}$,其种类繁多,均含叶绿素,在显微镜下观察 是带绿色的有规则的小个体或群体。由于它们是水体中重要的有机物质制造 者,故在整个水体生态系统中占有举足轻重的作用,是生态系统中不可缺少的 一个环节。近年来,随着湖泊富营养化和世界各地的淡水水华频频发生,由此 而引起的人畜中毒甚至死亡的事件时有报道。淡水藻中产生藻毒素最多的是蓝 藻,蓝藻是绝大部分富营养化水体中的优势藻类,蓝藻的生长和水华的发生受 水体理化、生物因素和气候的影响,某些种类的蓝藻产生毒素。当今,湖泊、 水库的水质富营养化而导致蓝藻繁殖污染水体,已成为严重的问题,澳大利 亚、孟加拉国、加拿大、印度、以色列、日本、新西兰、南非、美国、前苏联 等国家都有报道。我国昆明、武汉、郑州、无锡、合肥、上海等地湖泊、水库 均发现藻类污染,有的已达相当严重的程度。现在世界上已有8个国家(澳大 利亚、巴西、加拿大、芬兰、英国、日本、葡萄牙和美国)已建立国家级计 划、研究蓝藻与水质关系等,其原因是有毒蓝藻影响水质,引起人和动物中 毒,减少鱼和贝类生产,特别影响水产养殖业,随着水的富营养化加速,这类 问题将越来越重要。

2.1 水体中藻类与藻毒素

2.1.1 蓝藻及毒素

2.1.1.1 蓝藻毒素的结构及毒性机理

蓝藻,又称蓝绿藻,是由于其光合作用而形成的颜色得名,是广泛出现在世界各地的主要藻种,在淡水中生长的蓝藻在水体表面聚集形成水华,或集中在表面形成蓝绿色的浮藻群。

某些种类的蓝绿藻产生毒素,依据它们的作用方式,可归类为肝毒素(如 微囊藻毒素)、神经毒素(如类毒素)、皮肤刺激物或其他毒素。其中肝毒素和 神经毒素都是由在地表水中普遍存在的蓝藻所分泌的,因此这些毒素与供水水 质相关。

(1) 肝毒素 包括微囊藻毒素、节球藻毒素和 cylindrospermopsin。微囊

藻毒素是一组环状七肽,一般结构为环,相对分子质量约为 1000。到目前为止已发现 60 多种微囊藻毒素,其中有些毒素可能是在水华中产生的。含量较多、存在较普遍、毒性较大的是 LR、RR 和 YR,其中 L、R、Y 分别代表 Leu、Arg 和 Tyr。微囊藻毒素主要存在于微囊藻、鱼腥藻、颤藻和念珠藻中,也有人从眠状软管藻中分离到了微囊藻毒素。节球藻毒素是一组环状五肽,一般结构为环。节球藻毒素的相对分子质量为 824,存在于泡沫节球藻中,目前已分离到 7 种节球藻毒素。研究发现微囊藻毒素和节球藻毒素被认为是潜在的促肿瘤剂。同时,有人发现节球藻毒素可以引起肿瘤的发生,可能是一种新的致癌物。最早确认化学结构的微囊藻毒素是 MC-LR,迄今为止的大部分工作都采用这种毒素,大部分国家的微囊藻毒素中毒事件多半也与 MC-LR 有关。

(2) 神经毒素 主要包括鱼腥藻毒素、石房蛤毒素、新石房蛤毒素和膝沟 藻毒素等,其中后三者统称为麻痹性贝毒。目前发现鱼腥藻、颤藻、束丝藻、 柱孢藻和微囊藻可以产生鱼腥藻毒素。

神经毒素在水体中的存在较微囊藻毒素为少,其危险程度也不如微囊藻的慢性暴露那样严重。类毒素-a等神经毒素具有高度的神经毒性,但它们的生物半衰期短。根据摄入毒素种类、数量和胃中生物量的不同,急性暴露于神经毒素可在几分钟或几小时内引起死亡。苏格兰曾报道狗食入含有类毒素-a的颤藻引起中毒。

(3) 其他毒素 脂多糖内毒素是蓝藻细胞壁的组成部分,由脂 A、核心寡糖和 O 特异多糖组成。目前已从裂须藻、颤藻、鱼腥藻、微囊藻和 Anacystis 中分离到。蓝藻脂多糖内毒素的脂 A 与革兰阴性细菌的脂多糖不完全相同,种类更多,而且往往含有少量的磷酸。皮肤毒素主要从海洋蓝藻巨大鞘丝藻中发现,人在含有这些毒素的海域中游泳后会产生皮肤过敏、口腔和胃肠发炎等症状。皮肤毒素可能是蛋白激酶 C 的活化剂,具有促肿瘤作用。到目前为止,尚未见有淡水蓝藻中存在皮肤毒素的报道。

2.1.1.2 蓝藻的发生和生长

特定种属的蓝藻在世界各地的发生显然受到水体化学性质的地区差异和气候条件的影响。例如,柱形藻出现在热带地区的水体中,但在温带地区的水体中则没有发现其存在。与此类似的是,微囊藻和项圈藻水华广泛发生于温带地区的水体。总的来说,50%~75%的水华中含有毒素,且常常不止一种。同一种藻类中,也会有产毒的和不产毒的藻株同时存在。在发生水华的水体中,由于藻毒素的浓度可随时间、空间变化,因此水华的全面毒性是不确定的。没有简便方法鉴别产毒株和非产毒株。任何水华的毒性产物的不可预见性使其具有潜在危险并应时刻对其保持警惕,防止蓝藻水华的发生也是控制有毒水华的关键之一。

蓝藻的生长和水华的发生受到理化和生物因素的影响,由于这些因素的相 互作用,每年蓝藻的生长和产生毒素都可能有很大变化,优势藻种也有季节 差异。

蓝藻在富含氮、磷等无机营养物、水温常年介于 $15\sim30$ °C 之间、pH 值介于 $6\sim9$ 之间的水体中常年存在。水华常常发生在夏末或初秋,常发生在富营养化水体中。最佳的光照度因藻种而异。此外,一些蓝藻(如铜绿微囊藻)能够随光照调节其浮力。这一特性使蓝藻可在不同热度梯度的水中游移,并可吸收水温较低的较深层水中的营养。其浮力主要是由光合作用产生的碳水化合物控制的。如果 CO_2 的量不足,这种控制机制就无法实现。虽然夜间的浮力无法调节,但夜间的呼吸作用引起 CO_2 的减少使蓝藻浮上水面。

湍流和高速水流使蓝藻不能保持在原位,不利于蓝藻的生长。大暴雨加速 了水体中的营养流失,不利于水华的形成。

温暖的气候条件有利于浮藻的形成。比较高的大气压、微风或中等风速的风,再加上持续的水体环流,使水中保持一定位置的大量蓝藻得以利用这些有利因素生长。一旦风和环流停止,则蓝藻会突然变得"过量"。如果蓝藻不能及时地调整其浮力或根本不能调节其浮力(夜间时),水华就会浮上水面并形成浮藻群。因而,浮藻往往是夜间形成的,这些浮藻可能漂到下风向,在僻静的岸边或海湾停留,并释放出毒素,最终藻类死亡。

2.1.1.3 毒素的产生和存在

为更好地了解蓝藻毒素并防止它们引起的危害,研究人员对蓝藻毒素的环境行为进行了广泛的研究。由于在世界各地广泛存在并且危害较大的蓝藻毒素 是微囊藻毒素,因此文献报道多集中在微囊藻毒素的研究上。

据调查,影响毒素产生的两大因素是光照和温度。产生蓝藻毒素的最适温度是 $25\sim30$ °C,这表明蓝藻在温带地区温暖的天气条件下最具毒性。但在不同国家,最适温度可能有所变化。光密度(而非光照量)对铜绿微囊藻产生毒素具有重要影响。相对于白光、红光和绿光可使毒性和毒素/蛋白的比率均增高,光照度小于 40μ E/(m^2 • s)[micro-einstein/(m^2 • s)] 时,蓝藻的毒性随着光密度的增加而增强,随着水深的增加而减弱。但是,当有不同深度的水流混合,尤其是当风速大时,情况就不尽如此了。

一些试验研究显示: pH 值、氮、磷和 CO_2 也可能影响微囊藻毒素的产生。对南非 Hartbeespoot 水坝中铜绿微囊藻浮萍中的六种微囊藻毒素监测 2.5 年,发现冬天毒素浓度很低或未检出,夏季毒素浓度达到高峰。其中四种毒素的总浓度($5\sim415\mu g/g$ 干藻)与太阳辐射、表面水温、pH 值以及氧饱和度直接相关。未见藻类毒性与地表水中有机或无机营养物浓度相关的报道。

对三个季节中加拿大 Alberta 中部三个富营养化的硬水湖泊中 MC-LR 的

出现模式的研究(用高效液相色谱 HPLC 检测 MC-LR,计为 $\mu g/g$ 铜绿微囊藻),结果表明:同一湖泊一年中各季节、不同年份以及不同湖泊之间铜绿微囊藻的间变化有很大差异,甚至可能相差 3 个数量级。MC-LR 浓度的季节变化与铜绿微囊藻的丰度和生物量、总磷、总溶解磷、pH 值、叶绿素呈正相关关系,出人意料的是,MC-LR 的浓度和氮浓度呈负相关关系且和水温无关。在一昼夜中 MC-LR 的浓度在夜间比白天下降了 6 倍多。有学者在英国研究了水体中的营养供给和水温与蓝绿培养液中 MC-LR 浓度的关系,结果表明:当氮过量并且最高水温在 $20\sim25$ °C 时,每单位干重的蓝藻中所含微囊藻毒素的量较高,但当水温低于 20°C 或高于 25°C 时反而减少。

鉴于同种藻类的不同株产生毒素的巨大差异,藻类的基因差异和代谢过程 也可能对毒素的产生造成重要影响。有研究表明不同地点或同一片水华产生毒 素的能力随时空变化。

蓝藻毒素与膜结合或游离在细胞中,试验研究表明:虽然生长期的藻细胞也能主动释放毒素,但大部分的毒素是在细胞衰老和死亡时释放。对培养的藻细胞生长静止期、指数期和稳定期中毒性的研究表明:最大的毒性出现在指数期和稳定增长期之间,培养的2株微囊藻的最大产毒细胞数出现在指数生长期末期。

微囊藻毒素和生物碱在水中降解,但在显著降解前有一个滞后期。英国用浓度为 $10\mu g$ MC-LR/mL 水库水开展的研究显示 MC-LR 的半衰期小于一周,也有学者发现微囊藻毒在环境水体中可发生生物降解,其半衰期约为一周。通常,如果有一个滞后期,则毒素的半衰期约为 $9\sim10$ 天。在一项研究中,用灭藻剂处理水华后,一直到 21 天后才出现微囊藻毒素,究其原因可能是硫酸铜引起的"休克"作用。MC-LR 在水中很稳定,可对抗极端的 pH 值和高达 300% 的高温,水中 MC-LR 是通过自然降解和光解作用降解的。

2.1.1.4 环境水平和人群暴露

主要的人群暴露途径是饮水摄入,少量的暴露是通过娱乐时接触湖水、河水引起,对 MC-LR 而言,由于其不能通过细胞膜,因此不能被皮肤吸收。也有一些人服用某些藻类的片剂而接触蓝藻毒素。此外,在淋浴时也可少量摄入,但由于 MC-LR 极易溶于水而不易挥发,除非形成气溶胶,否则由肺部吸入也是不可能的。最近进行了藻类毒素进入食物链程度的调查。在气候寒冷的国家,暴露于藻毒素的时间比气候温暖的国家短。

加拿大 Alberta 湖泊和池塘中 MC-LR 的量为 $4 \sim 605 \mu g/g$ 干藻细胞。 $1990 \sim 1992$ 年间 19 个湖泊 380 个水华样品中 70% 以上可检出毒素(大于 $1\mu g/g$ 干藻细胞)。与此类似,日本 $1989 \sim 1991$ 年间微囊藻水华中 MC-LR 的浓度为 $27 \sim 622 \mu g/g$ 干藻细胞,MC-RR 的浓度为 $11 \sim 979 \mu g/g$ 干藻细胞,

MC-YR 的浓度为 $9\sim356\mu g/g$ 干藻细胞,总的微囊藻毒素的量达到 $1732\mu g/g$ 干藻细胞。

从 Alberta 的水样看,从原水中摄入微囊藻毒素的量为 $0.15\sim4.3\mu g/L$, 11.5h 的周期中每小时的变异系数高达 59%,在饮用水中的微囊藻毒素的量为 $0.09\sim0.64\mu g/L$,变异系数为 10%。经 5 周时间,两种水样得出的变异系数 结果与上述类似。

1993 年夏,加拿大 Shoal 湖发生水华后,在采集湖水和饮用水中检出了MC-LR。1995 年,选择 160 个地面水进行藻类研究,在原水中发现微囊藻毒素,对相应自来水进行分析发现 68% 的自来水中存在微囊藻毒素。这显示现行的水处理方法只能部分去除藻类毒素。毒素在原水和自来水中的浓度分别为小于 $0.1\sim1.0\mu g/L$ 和小于 $0.1\sim0.6\mu g/L$ 。

1993 年在德国从 12 份富营养化水样的 9 份水样中检测出 7 种微囊藻毒素,毒素的浓度高达 $800\mu g/g$ 干重藻细胞;在 6 份水样中检出细胞毒素。

综合以上数据可知,通过适当的水处理,暴露的微囊藻毒素一般小于 $1\mu g/L$ 。通常的暴露情况可能大大低于此数值。但是,并非所有的水都经过过滤、吸收,许多未经处理或只是简单的加氯消毒。

2.1.1.5 蓝藻毒素的危害

对蓝藻毒素的研究之所以广受重视,是与它们的危害分不开的。自从 1878 年 Francis 首次报道了动物由于饮用含蓝藻的水而死亡的事件以来,世界各地蓝藻毒素引起鸟类、鱼类、动物甚至人类死亡的事件频繁发生。由于水体富营养化现象日益加剧,蓝藻水华的发生也越来越频繁。研究表明,世界各地 25%~70%的蓝藻水华可产生毒素。那些以河流、湖泊、水库为饮水水源的人就有摄入蓝藻毒素的危险。另外,人类与含蓝藻毒素的水体直接接触(如游泳、划船等),也可能中毒。由于水体中的蓝藻毒素往往含量较低,经常表现出来的是慢性毒性。流行病学调查表明,我国江苏海门、启东和广西扶绥地区的原发肝癌发病率高与当地居民长期饮用含微量微囊藻毒素的浅塘水和河流水有关,而当地饮用深井水的居民原发肝癌发病率则相当低。蓝藻毒素也具有急性毒性,如 1996 年,巴西一个血液透析中心由于使用被蓝藻毒素引起人类中毒的事件。死亡。表 2-1 列举了近 30 年来文献报道的一些蓝藻毒素引起人类中毒的事件。

表 2-1 近 30 年来发生的蓝藻毒素引起人类中毒事件							
接触方式	接触方式 年 代 地 点 受影响人群 毒素 种 勢						
饮水	1975	美国	约 5000 人患急性胃肠炎	1			
	1979 澳大利亚		149 人出现类似肝炎的症状	Cylindrospermopsin			
1972~1995 中国江苏和 广西部分地区		原发肝癌发病率高	微囊藻毒素				

接触方式	年 代	地 点	受影响人群	毒素种类
饮水	1988	巴西	2000 人患胃肠炎,其中 88 人死亡,	①
	1992	澳大利亚	许多人患"barcoo fever",看到食	肝毒素
			物就恶心、呕吐	
直接接触	1989	英国	2 人患肺炎,16 人患咽喉溃疡、头	微囊藻毒素
			痛、腹痛、呕吐、腹泻	
	1995	澳大利亚	 777 人患胃肠炎,发热,眼、耳受刺	肝毒素
			激,嘴唇起疱疹	
	1996	英国	11 人发烧,发皮疹	微囊藻毒素
血透析	1974	美国	23 人肌痛、呕吐、寒战、发皮疹	脂多糖内毒素
	1996	巴西	116 人视物模糊、恶心、呕吐、肝损	微囊藻毒素
			伤,其中63人死亡	

① 未鉴定。

2.1.2 蓝藻毒素的危险评价与监测

既然水体中的蓝藻毒素对人类具有潜在的危害,就有必要对水体中的蓝藻毒素进行危险评价。Duy 等根据文献报道的几种蓝藻毒素的无可见有害反应剂量(NOAEL)或最低可见有害反应剂量(LOAEL)求出了这些毒素在饮用水中的最高允许含量(见表 2-2)。尽管微囊藻毒素-LR 在所有微囊藻毒素中毒性最大,而且它的促肿瘤作用已被证实,但某些微囊藻毒素可能不具有促肿瘤作用,因此对微囊藻毒素-LR 和总微囊藻毒素的最高允许含量分别进行了计算。可以看出,相对于鱼腥藻毒素来说,人类对微囊藻毒素更敏感。但是无法比较人类对微囊藻毒素和对 Cylindrospermopsin 的敏感性,因为后者是根据腹腔注射所得结果求出的。由于节球藻毒素被怀疑是一种新的致癌物,因此饮用水中节球藻毒素的最高允许含量可能比微囊藻毒素-LR 还要低。目前世界卫生组织(WHO)制定的饮用水中微囊藻毒素-LR 的最高允许含量(针对成人)为 1μ g/L,这是只考虑微囊藻毒素的毒性得出的结果,若考虑促肿瘤作用,则微囊藻毒素-LR 的最高允许含量为 0.3μ g/L,这与 Duy 等的结果相似。

7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 -							
蓝 藻 毒 素	婴儿①	儿童 ^①	成人①				
微囊藻毒素 ^②	0.20	0.29	0.88				
微囊藻毒素-LR ^②	0.07	0.11	0.32				
鱼腥藻毒素-a ^②	2.72	4.08	12.24				
Cylindrospermopsin [®]	0.11	0.16	0.48				

表 2-2 饮用水中蓝藻毒素的最高允许含量 $/(\mu g/L)$

① 婴儿、儿童和成人的体重分别按 5kg、10kg、60kg 计,每日饮水量分别按 0.75L、1L、2L 计。

② 由口服给药所得结果。

③由腹腔注射所得结果。

根据表 2-2 的数据可以推测,那些饮用未经处理的地表水的人群有摄入蓝藻毒素的危险,特别是在蓝藻水华发生的高峰季节。由此,可以看出蓝藻毒素对发展中国家(特别是农村地区的人群)比发达国家的人群具有更高的危险。但是,饮用经处理的地表水的人群并非就没有摄入蓝藻毒素的危险了,因为目前传统的水处理方法在去除蓝藻毒素方面效果并不好。无论对哪一类人群,儿童和婴儿均比成人具有更高的摄入蓝藻毒素的危险。

由于微量蓝藻毒素对人类有危害,迫切需要对水体中特别是作为饮水水源的湖泊、河流和水库中的蓝藻毒素进行监测。目前的监测技术是针对分布广、毒性大的微囊藻毒素建立的,主要有小鼠法、化学法(如 HPLC 法)、酶联免疫吸附实验法(ELISA)、蛋白磷酸酶抑制测定法(PPIA)和细胞毒性监测技术等。这些监测技术各有其优点和缺点,见表 2-3。一种较理想的监测程序是先用 ELISA 或 PPIA 对水样进行"扫描",若含有毒素,则用化学法对其进行鉴定并测定毒素含量。人类对蓝藻毒素的摄入也并不一定仅通过饮水、直接接触和血透析这三种途径,由于蓝藻毒素可通过食物链累积,供食用的水产品如鱼类、贝类等也可能携带蓝藻毒素进而危害人类。另外,那些用地表水进行喷灌的农作物以及室外养殖的微藻食品都有受到蓝藻毒素污染的危险。

 监 测 技 术 ^①	优 点	缺 点
小鼠法	毒素的有害效应易检测 操作简单	小鼠的维持费用高 工作量大 伦理问题
HPLC	对不同毒素可进行精确的定性和定量	灵敏度较低 毒素需预处理
ELISA	可检测到毒素的不同同系物 商品试剂盒的出现大大方便了操作 高灵敏度	对多种同系物的识别需要广谱抗体
PPIA(放射标记)	只有监测 PP1 和 PP2A 的抑制剂 高灵敏度	不能区分特异的毒素同系物 需要新制备的放射性底物 放射性废物的处理困难
PPIA(显色)	简便、迅速 高灵敏度	不能区分特异的毒素同系物 需要纯化的 PP1 和 PP2A
细胞毒性监测	用原代肝细胞可获得高灵敏度 用建立的细胞系可方便实验	原代肝细胞的生产工作量大 建立的细胞系往往灵敏度较低

表 2-3 微囊藻毒素监测技术的优缺点

我国卫生部 2001 年颁布的《生活饮用水水质卫生规范》规定,对微囊藻毒素-LR 在生活饮用水中的限值为 0.001mg/L, 因此寻求有效去除藻毒素的

① HPLC, 高效液相色谱; ELISA, 酶联色疫吸附测定; PPIA, 蛋白磷酸酶抑制测定; PP, 蛋白磷酸酶。

饮用水制水工艺已成为研究的重点。

2.2 藻类对制水的影响

含藻原水进入净水厂后,会使水质发生变化,从而干扰水处理作业,对制水生产工艺、药耗以及构筑物池壁都会产生极大的不利影响,主要表现在以下几个方面。

- ① 对混凝的影响。在光合作用下,水中 pH 值升高,且由于藻类作用,溶解氧增加,矾花密度降低,沉淀去除率下降,导致需要投加的混凝剂增多,高藻水的处理需要消耗大量的混凝剂。此外,部分藻细胞易穿透絮凝体,破坏絮凝过程,导致出水有藻类污染物。
- ② 干扰过滤。藻类物质在滤池中可大量繁殖,会使滤料层堵塞,从而缩短过滤运行周期,导致反洗水用量增加,反洗频率加大,实际用水产量下降并 影响出水水质。
- ③ 对构筑物的影响。藻类细胞成层成为黏质物,附在混凝土池壁表面,形成一层润滑层,既影响制水过程中的感官质量,又增加了洗池的频率和费用以及工人的劳动强度。另外,藻类对混凝土池壁构成很大的威胁,如长沙三水厂构筑物池壁由于藻类等物质的长期腐蚀,致使池壁粗糙老化,反过来又给藻类物质的寄生繁殖、水垢青苔的附着生长,提供了有利的栖息场所。
- ④ 藻类致臭。藻类所分泌的臭味物质导致饮用水出现异味,水中藻细胞数量的增大也增加了氯的使用量,当水处理中氧化剂使用量较低时,不仅无法消除臭味的影响,有时还会和一些臭味有机物反应生成新的致臭物质。

藻类在代谢过程中易产生三卤甲烷的前驱物质,三卤甲烷是对人体具有潜在危害的致癌性物质。部分藻类在代谢过程或死亡后释放藻毒素,对生物体造成毒性和危害,常规的水处理工艺对毒素中常见而且危害较大的肝毒素难于去除。藻类所产生的有机物质易造成微生物在水供给系统中重新生长,对管网和管网水质不利。由于存在这些问题,饮用水处理中不能忽视藻类的影响。

2.3 藻类去除方法

易受日照影响的较浅和流动缓慢的水体(如湖泊、水库等),在富营养条件下水中藻类易于大量繁殖,特别是在水温较高的夏秋季节,水中的含藻量将很高。水中的藻类除了会使水产生令人厌恶的味和臭外,还因为它们的密度接近于水,混凝沉淀的效果不好,易于堵塞滤池,影响水厂的正常运行。因此,在处理藻类含量较多的湖泊、水库水时,应考虑除藻问题。世界各地根据原水水质、水源地环境及藻类的种类、数量,采取对应的去除方法,取得了不同程度的效果,从文献报道来看,目前水处理中除藻单元工艺主要有如下几种

方法。

2.3.1 化学药剂法 (加药灭藻法)

加药灭藻法控制藻类既可在水源地进行,也可在水处理厂进行,美国、澳 大利亚等国常采用此法控制藻类在湖泊、水库中的生长。

常用的除藻剂有硫酸铜(控制藻类生长的硫酸铜浓度一般需大于 1.0 mg/L,这使得水中铜盐浓度上升,因而需谨慎使用)、氯、二氧化氯等。预氯化常用于水处理工艺中,以杀死藻类,使其易于在后续水处理工艺中去除,但预氯化使水中消毒副产物增加,也是一种不得已而为之的方法。化学药剂法应用较为灵活,但使水中增加了新的对健康不利的化学物质。此外,还可采用投加活化硅酸、活性炭、高锰酸盐等方法灭藻。

- (1) 折点加氯杀藻 把反应池前的加氯量加大,以氧化水中的有机物,杀灭藻类。这是一种较为简单的能快速杀藻的方法,在国内水厂使用较多,能够有效地杀灭藻类,抑制藻类产生和繁殖。据有关试验表明,采用该种方法,除藻率一般能达到 50%左右,并能除去水中的一部分异味,除藻后的原水再经常规水处理工艺,能使饮用水中不含或稍含藻。但这种较为简捷的除藻工艺同时存在着某些不足之处。①当水中含有大量天然有机物如腐殖质、灰黄酸、富里酸及藻类代谢产物时,这些天然的有机物就成为卤代烃形成的前驱物质,再经加氯杀藻,卤代烃形成的概率就大大增加了,目前已被证实卤代烃对人体健康具有较大危害,其中 1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯乙烯、三氯乙烯、三溴甲烷、六氯苯为强致癌物。因此,这种方法用于给水处理在国外已被限制使用。②由于要达到杀灭藻类的目的,投加时需要很大的氯量,导致了单位水量成本的增加。
- (2) 二氧化氯杀藻 ClO_2 是一种强氧化剂,具有更好的灭菌、除藻和除臭效果,并且能够有效地控制卤代烃的生成量,降低矾耗,改善水质。根据有关试验发现: ClO_2 优于液氯, ClO_2 具有较高的氧化-还原电势,比液氯杀菌能力强,由于它不像 Cl_2 以亲电取代为主,而是以氧化反应为主,经氧化的有机物多降解为氧基为主的产物,不会产生卤代烃等消毒副产物,对人体的副作用小。但其成本较氯气高,生产条件较为苛刻,目前国内的部分制水企业正研究它来代替氯气消毒的可行性。伴随新型的、简单的 ClO_2 制取方法的出现,其在给水处理中会得到更广泛的应用。
- (3) 投加助凝剂 即 HCA-1 阳离子净水剂杀藻。HCA-1 属阳离子型线型高分子聚合物,它是二甲基二烯丙基季铵盐的聚合物,水溶性好,能完全溶解于水成真溶液,质量符合生活饮用水处理剂标准。市售 HCA-1 固体含量为40%,相对分子质量在10万左右,阳离子度大于90%,残余单体3.9%。其作用机理是借助聚合物本身含有的阳离子基团和活性吸附基团,对悬浮胶粒和

含负电荷的物质通过电中和及吸附架桥等作用使之失稳、絮凝。由于有机高分子有极高的聚合度,故其架桥作用远多于核型无机混凝剂强烈,其商品的毒性及致畸变性试验已由检测证实:急性经口毒性试验 HCA-1 原液属低毒性,5‰应用液基本无毒,HCA-1 原液有中等蓄积性,5‰应用液为轻度蓄积性,Ames 试验、微核发生率及精子畸变率证明 HCA-1 原液无致突变作用。在生产应用中 HCA-1 的投加量小于 0.3mg/L,远低于毒性试验中所提出的 5‰应用液的浓度,因而在使用上是安全的。对于高藻水,大量藻类漂浮在池的上部,水体 pH 值上升,常规净水剂混凝效果差,出水水质下降,当大量藻类进入滤池会增加滤池的负担。由于藻类表面带负电荷,易与阳离子型 HCA-1 接触,所以在反应池投加 HCA-1 助凝剂能使水中的微生物絮凝成团,加速其沉淀去除。目前,该方法在我国一些省市已有采用,值得研究借鉴使用。

- (4) 投加粉末活性炭(PAC) 预处理 在反应池前,把粉末活性炭投在混凝剂之前或与之同时投加于原水中,经混合吸附水中有机物和无机杂质后,黏附在絮体上的炭粒大部分在沉淀池中成为污泥排除。粉末活性炭作为助凝剂,可强化反应沉淀池对藻类的去除,并能去除异臭异味,特别是在藻类繁殖季节,用此法可作为应急措施。但使用活性炭造价高,水厂全年连续使用的不多,短期使用尚可。在我国,合肥自来水公司早已成功采用了该种方法。
- (5) 高锰酸钾除藻 利用高锰酸钾除藻也有较好的效果,对碱性水的除藻效果优于中性或酸性水。一般高锰酸钾投加量为 $1\sim3\,\mathrm{mg/L}$ 、接触时间不少于 $1\sim2\,\mathrm{h}$,但也有投加量为 $10\,\mathrm{mg/L}$ 、接触时间为 $10\sim15\,\mathrm{min}$ 的特殊情况(为了延长接触时间,可在引水管中投药)。如果预氧化过程中高锰酸钾投量过多,可能会穿透滤池而进入配水管网,出现"黑水"现象,而且出水的含锰量增加,有可能不符合生活饮用水水质标准。过剩的高锰酸钾可在沉淀池中去除,只要淡红色已在池内消失,高锰酸钾就不会进入滤池。有些水厂采用直接过滤工艺(不经过混凝、沉淀),则需专门的检测设备,以防止多余的高锰酸钾穿透滤池而进入配水管网。有时也可投加粉末活性炭去除过剩的高锰酸钾,其投加点应在高锰酸钾氧化反应完成以后,以免相互作用而降低除藻效果,但是粉末活性炭也可能穿透滤池而进入配水管网,宜在滤速上加以控制。

投加助凝剂高锰酸盐(PPC)复合药剂,对藻类也有较好的去除效果,PPC是一种新型、高效的助凝剂,已有资料证实采用 PPC 预处理技术对合肥 巢湖原水中藻类的去除效果。在一定范围内 PPC 的投量和它的除藻效率成正比关系。随预处理中 PPC 投量的增加,沉淀水和滤后水中藻类的去除率呈不断上升趋势。但其对低浊、低藻的原水处理效果并不理想。

采用高锰酸盐复合药剂或高锰酸钾作为预氧化剂,所取得的除藻效果优于 单纯混凝效果,它可以显著降低水中的 UV_{254} 值,也就是破坏水中的有机物结 构,同时它还能消除由藻细胞分泌的部分臭味物质,对藻毒素 MC,高锰酸盐的去除率可以达到 60%。马军等认为它所形成的新生态水合二氧化锰对含藻水的混凝具有明显的促进作用,新生态水合二氧化锰能够吸附水中藻类,从而增加藻在水中的沉淀速度,形成相对较密实的絮体。预氯化常用于水处理工艺中,以杀死藻类,是单一的氧化作用,而高锰酸盐预氧化是氧化和新生态水合二氧化锰吸附的协同作用。但高锰酸钾预氧化的最大缺点是投加过多后,出水的色度、浊度和锰含量会增大,影响出水水质。如果将预氯化和高锰酸钾预氧化相结合,并控制高锰酸钾的投加量,可以获得很好的效果,可使杀藻能力提高 $20\%\sim30\%$ 。如果在高锰酸盐预氧化后,使用硫酸铁和阳离子聚合物作为双混凝剂,过滤后可以使出水中的浊度降到 0.06NTU 以下,锰离子浓度小于 $5\mu g/L$,藻的去除率几乎为 100%。

(6) 人工加泥或石灰 在原水中投加泥土,由于水中浊度加大,使絮体密度增加,沉淀加速。用这种方法时一般滤池过滤情况良好,但增加了排泥量。据考察,美国许多水厂附近设有调节水库,水库中含有藻类,常采用下面三种方法除藻:①当藻类含量较高时,每天用专用船向水库中投加 $CuSO_4$ 溶液,其投加量为 $0.5\sim0.7 mg/L$;②当藻类含量不高时,在进入水厂的原水中投加 $K_2 MnO_4$;③当藻类含量低时,在进入水厂的原水中加氯。

2.3.2 微滤机除藻

通常微滤机除藻主要用于处理低浊高藻的湖泊水。有资料记载,上海自来水公司进行的一项试验表明滤网对藻类的去除率为 $51\%\sim57.5\%$,效果优于混凝沉淀,但对浊度、色度、 COD_{Mn} 的去除率都很低,远不及混凝沉淀。因此,微滤机主要用以去除水中浮游动物和藻类。采用网眼孔径为 $10\sim45\mu m$ (多数为 $35\mu m$) 的微滤机,除藻率约为 $50\%\sim70\%$,但浊度只能减少 $5\%\sim20\%$ 。采用孔径为 $25\sim35\mu m$ 的布筛处理开罗的尼罗河水时,藻类平均去除率为 40%;处理巴黎塞纳河水时为 55%,处理湖泊和蓄水库水时为 $50\%\sim65\%$ 。德国的 Slipplingen 水厂在向原水中投药之前用微滤机去除原水中大部分藻类等颗粒物。微滤机对藻类的去除率随藻的种类不同而有很大区别,越细小的藻类越难去除,有时仅去除 10%,可是这种藻类所消耗的混凝剂量最大。又因微滤机所能去除的浊度不多,所以应用微滤机几乎不可能降低混凝剂投量。在某些特殊情况下,例如需要去除浮游动物(蠕虫、甲壳动物等)时,可选用微滤机除藻。

2.3.3 气浮法除藻

藻类密度一般较小,投加混凝剂后形成的絮凝体不易沉淀,采用气浮则可以取得较好的除藻效果。这对低浊度、高色度水更为合适。气浮法的种类很多,有压力溶气法、真空释气法、微孔布气法、电解产气法、机械碎气法、化

学产气法、生物产气法等。但应用最多的还是压力溶气法,这是由于该法所产生的气泡其微细度及稳定性高,在数量上也能得到很好的满足,同时电能消耗较低,操作管理可靠、简易,并能适应大、中、小型设备的要求,因此与其他形式相比占有优势。

我国气浮净水技术发展较快,主要表现在,研制成功的低压、高效溶气释放器的动力消耗比国外有较大幅度的降低,研制成功的高效压力溶气罐的溶气效率已趋理想程度,同时,罐的容积比国外小得多,在气浮池主要技术指标(如表面负荷率、分离效果、池高等)方面均已达到国外先进水平。

2.3.3.1 压力溶气气浮法的工艺流程

压力溶气气浮法工艺流程如图 2-1 所示。

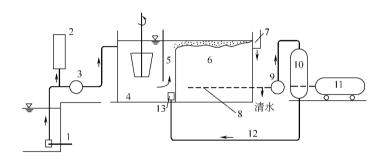


图 2-1 压力溶气气浮法丁艺流程

1—原水取水口; 2—絮凝剂投加设备; 3—原水泵; 4—絮凝池; 5—气浮池接触室; 6—气浮池分离室; 7—排渣槽; 8—集水管; 9—回流水泵; 10—压力溶气罐; 11—空气压缩机; 12—溶气水管; 13—溶气释放器

压力溶气气浮法的工作过程为.原水经原水泵提升并于泵前吸入絮凝剂后,进入絮凝池,经絮凝后的水自底部进入气浮池的接触室,与溶气释放器释出的微气泡相遇,絮粒与气泡黏附,即在气浮分离室进行渣水分离。浮渣布于池面,定期刮(溢)入排渣槽,清水由集水管引出,进入后续处理构筑物。其中部分清水则经回流水泵加压,进入压力溶气罐;与此同时,空气压缩机将压缩空气压入压力溶气罐,在溶气罐内完成溶气过程,并由溶气水管将溶气水输往溶气释放器,供气浮用。

2.3.3.2 气浮工艺的特点及适用条件

- (1) 特点 气浮与一般沉淀、澄清相比,具有下列特点。
- ① 由于它是依靠无数微气泡黏附絮粒,因此,对凝聚的要求可适当降低。 一般能节约絮凝剂量及减少絮凝时间。
- ② 单位面积产水量高,且可缩短清水与泥渣的分离时间,使池子容积及占地面积减少,造价降低。

- ③ 处理后的出水水质有利于后续处理,延长滤池的冲洗周期,节约冲洗 耗水量。
- ④ 排泥方便,耗水量小;泥渣含水率低,为泥渣进一步浓缩处理提供了 有利条件。
 - ⑤ 池深较浅,池体结构简单,管理方便,可随时开停而不影响出水水质。
 - ⑥日常运转电耗稍高。
 - ⑦ 需增加一套供气、溶气、释气设备。
- (2) 适用条件 由于气浮是依靠气泡来托起絮粒的,絮粒越多、越重,所需气泡量越多。故气浮不宜用于含泥砂杂质多的高浊度原水,一般适用于如下几个方面。
 - ① 低浊原水 (一般原水常年悬浮物含量在 100mg/L 以下)。
 - ② 含藻类及有机杂质(如水草、腐叶等)较多的水。
- ③ 低温度(水温在 4° 以下)水,也包括冬季水温较低而用沉淀,澄清处理效果不好的原水。
 - ④ 水源受到一定程度的污染及色度高、溶解氧低的原水。

2.3.3.3 气浮系统及主要技术参数

压力溶气气浮法工艺主要由三大部分组成,即压力溶气系统、溶气释放系统及气浮分离系统。

(1) 压力溶气系统 包括水泵、空压机、压力溶气罐及其他附属设备。其中压力溶气罐是影响溶气效率的关键设备,其功能是在一定的压力下,尽可能多地将空气溶于水中。在实现高效率溶气的前提下,要求尽可能地减小压力溶气罐的体积,降低泵与压缩机的电耗,充分利用压入的空气,减少未溶空气的排放,提高溶气罐的管理水平,做到水位自动控制。

其主要工艺参数为: ① 溶气罐压力 $0.2 \sim 0.4 \text{MPa}$; ② 罐的过流密度 $3000 \sim 5000 \text{m}^3/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$; ③填料层高度 $0.8 \sim 1.3 \text{m}$; ④液位控制范围 $0.6 \sim 1.0 \text{m}$ (罐底以上); ⑤溶气罐承压能力 0.8 MPa 以上。

- (2) 溶气释放系统 一般由溶气释放器(或穿孔管、减压阀)及溶气管路组成。其功能是将压力溶气水通过消能、减压,使溶入水中的气体以微气泡的形式释放出来,并能迅速而均匀地与水中杂质相黏附。其具体要求如下。
 - ① 充分地减压消能,保证原先溶入水中的气体能充分地全部释放出来。
- ② 消能要符合气体释出的规律。保证气泡的微细度,增加气泡个数,增多与杂物黏附的比表面积,减少对气浮有害的大直径气泡的产生并限制其数量。
 - ③ 创造释气水与原水中絮粒良好的黏附环境,避免水流的冲击,确保气

泡能迅速均匀地与原水混合,提高"捕捉"概率。

- ④ 为迅速彻底消能,必须缩小水流通道。这与水中杂质易堵塞通道构成一对尖锐的矛盾,因此,要有防堵措施。
 - ⑤ 构造力求简单、耐用,便于加工制造与拆装,运行要稳定可靠。

其主要工艺参数为:释放器前管道流速 1 m/s 以下;释放器的出口流速 $0.4 \sim 0.5 \text{m/s}$;冲洗时狭缩缝隙的张开度 5 mm;每个释放器的作用范围 $30 \sim 110 \text{cm}$ 。

(3) 气浮分离系统 一般由接触区、上浮分离区以及刮渣机、集渣槽、清水集水管、水位控制器等组成。其功能是:确保一定容积来完成微气泡群与水中絮粒充分混合、接触、黏附以及带气絮粒与清水的分离。

其具体要求如下。

- ① 具有良好的水力条件,合理的长、宽、高三向尺寸比,以尽可能小的 池容积完成气泡与絮粒的黏附过程。
- ② 固、液的分离伴随着"拥挤上浮"现象,必须保证浮渣的池面分离面积。
- ③ 为提高单位面积的产水量,应力求出水系统集水均匀,避免水流短流现象。
- ④ 为了运行的连续性,必须设有高效简易的刮渣设备,以保证刮渣稳定, 避免扰动落渣,影响出水水质。
- ⑤ 池子的形状、功能区的连续、各部分尺寸的合理性及比例的协调性,应尽可能地趋于理想。

其主要工艺参数为:接触区的上升流速 $10\sim20\,\mathrm{mm/s}$; 分离区的水流向下流速 $1.5\sim2.5\,\mathrm{mm/s}$; 单格宽度不宜超过 $10\,\mathrm{m}$; 池长不宜超过 $15\,\mathrm{m}$; 有效水深为 $2.0\sim2.5\,\mathrm{m}$; 刮渣机的行车速度不大于 $0.08\,\mathrm{m/s}$; 回流比(释气水量与待处理水量之比)为 $5\%\sim10\%$ 。

2.3.3.4 气浮池的形式

气浮池的布置形式较多,根据原水水质特点及其与滤池衔接等条件,我国已经建成了多种形式的气浮池,其中有平流式与竖流式的布置、方形与圆形的布置,同时还出现了气浮与絮凝、气浮与沉淀、气浮与过滤一体化的新形式。

(1) 平流式气浮池 是目前采用较多的一种形式。它的特点是池浅 (有效水深约 2m)、造价较低、管理方便。但与后续滤池的配套较为不便。

苏州胥江水厂的 $5000\,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$ 气浮池采用了此种形式。根据运行测定,在分离区内,由于气泡黏附絮粒的上浮速率较快,因此,在池面以下 $1\mathrm{m}$ 处的水质已接近于底部出流的水质。为节省这部分多余的容积,可以设计只有局部加深

的浅型气浮池。后来设计的上海嘉定味精厂的 $10000 \, \mathrm{m}^3/\mathrm{d}$ 气浮池,采用浅型形式,池深为 $1.4 \, \mathrm{m}$,达到了预期效果。

- (2) 竖流式气浮池 该种池型较高,水流基本上是纵向的。接触室在水池中心,水流向四周扩散,水流条件比平流式的单侧出流要好,在高程上也容易与后续滤池配合。但其分离区水深过大(分离区停留时间过长),浪费了一部分水池容积。因此,后来又出现了絮凝与气浮相结合的竖流式气浮池。如浙江湖州南浔镇水厂的 3000 m³/d 气浮池采用了竖流式气浮池的布置。
- (3)与沉淀相结合的气浮池 气浮池一般适宜于浊度较低、水中悬游杂质较轻的原水,但不少地区在一年内往往会出现一段时间浊度偏高的水质。为了使气浮池适应这种变化,可以考虑将一部分较重颗粒先通过同向流斜板预沉以去除,然后将另一部分尚未沉淀的轻颗粒通过气浮处理。这样既能提高出水水质,又能充分发挥两种处理方法的各自特长,提高综合净水效果。江苏高资拆船厂 1000 m³/d 净水站采用沉淀与气浮相结合的池型。
- (4)与过滤相结合的气浮池 一般气浮池的池深不必过大,其分离区下部的容积可另作利用(特别当气浮池在高程上不易与后续滤池配套时),为此,出现了气浮与过滤相结合的气浮池形式。武汉、苏州、无锡等自来水厂都先后采用了此种形式。

2.3.3.5 气浮法除藻存在的问题及其对策

- (1) 气浮系统对原水浊度较高时除藻效率不高 气浮法比较适于低浊度、低硬度、高色度,特别是高浓度藻细胞的水质,但对于高浊度(不小于100NTU)、高硬度的水质去除效果不佳,因为这样的水质不易形成气浮絮凝层。当浊度高而藻细胞密度又比较高时,采取气浮结合沉淀的方法可以获得很好的去除效果。
- ① 气浮加药量可以比常规沉淀的加药量小很多,如在南方地区,用于高藻水除藻时,矾耗一般可减少 $6\sim10\,\mathrm{mg/L}$,因此在原水浊度变化较大时抗这种变化的能力较小。对这种情况,要求在浊度变化较大时,相应改变加药量。
- ② 气浮除藻溶气回流比一般取为 $5\% \sim 8\%$ (也有些取到 12%),但是当原水浊度增加较多时,这个回流比显然不够(固体量增加时要求气量相应增加,即回流比增加)。相应的解决办法是:在系统设计时应考虑到这种变化,并且在设备上做出安排,而在实际操作时,应根据浊度变化对溶气水回流比做出相应的调整。当然这种做法要增加一定的投资。
- ③ 在一些水厂,在气浮前没有设置反应池,或者絮凝条件不佳,造成气浮效果受影响。一般来说,气浮对絮凝要求较低,但还是有一定的要求,特别在高浊度条件下。

- ④ 一般水厂在气浮前都没有沉砂池,在高浊度条件(一般是洪水或风浪大时)下,进水中一些较大的泥砂颗粒密度较大,不易被气浮浮起。在这种情况下,气浮池下应设置一定的沉沉区。
- (2) 气浮除藻效率很难达到 90%以上 在高藻期,气浮出水中剩余的藻类含量仍很高,仍会对过滤形成障碍。气浮在污水处理中一般都可达到一个很高的 SS 去除效率,如在造纸白水中,经常可达到 95%,甚至 99.5%以上,但在除藻中却很难做到。问题在以下几个方面。
- ① 气浮对颗粒物的去除效率与颗粒物的表面性质有关。某些种类的藻类和气泡亲和力很小,不易和气泡黏附。解决的办法是投加适当的絮凝剂,改变其表面性质。
- ② 去除效率和絮凝条件也有关。絮凝不好,必然在水中存在大量的细小藻类,很难为微细气泡颗粒捕集而去除。
- ③ 去除效率还和溶气水和原水的混合接触条件有关。如果混合接触不好,则有一些藻类将失去和气泡的接触黏附机会。
- ④ 去除效率和气浮分离区表面负荷也有关。从理论上说,表面负荷越高,则去除效率越低。所以,要达到一定的去除率,必然要保证一定的分离表面积。合适的表面负荷为 $6\,\mathrm{m}^3/(\,\mathrm{m}^2\,\,\cdot\,\,\mathrm{d})$ 。但是,在有些情况(如和滤池共建)下,表面负荷受滤池滤速控制而往往很高,在这种情况下,表面负荷也应尽量控制在 $9\,\mathrm{m}^3/(\,\mathrm{m}^2\,\,\cdot\,\,\mathrm{d})$ 以下。
- ⑤ 去除效率还与刮渣方式及刮渣条件有关。浮渣要及时刮除,否则,浮渣中藻渣和气泡会逐渐分离而导致藻渣下沉。一般来说,刮渣间隔越长,浮渣分解、絮体下沉的可能性越大。当然,实际应用中不可能立即刮除浮渣(刮渣过频,还会使浮渣含水率提高而增加藻渣处理难度),甚至在很多场合(如结合滤池建造的情况下)还很难设置刮渣机,或者刮渣机运行方式受其他因素控制(如在移动罩滤池中)。在有条件的情况下,应尽量设置可单独控制运行的刮渣机。此外,刮渣机的运行速度和刮渣机刮板的结构也很关键,其重点是要尽量减少对浮渣的扰动。
- (3) 气浮除藻的电耗和运行费用较高 长期以来,人们总认为气浮比沉淀运行费用高。这种看法可能适用于污水处理,但对一个设计和装备良好的气浮除藻设施,却未必正确。经过研究和实践,现在气浮除藻系统中溶气罐的工作压力一般取为 $3\times10^5\sim3.5\times10^5$ Pa,低浊度情况下,一般回流比取为 7% 左右即可。在这种情况下,如果以一个 2×10^4 m³/d 规模的水厂考虑,回流水泵(以 IS 泵为例)的功率在 11k W,相应引起运行费用的增加则很小。而应用气浮除藻后,可相应大幅度降低矾耗,降低或取消原来的预加氯量,延长滤池冲洗周期(增加产水量),并减少水厂自用水量。所以总的来说,增加气浮除藻

系统后,在制水成本上可与原来持平或有所节省。

- (4) 藻渣较难处理 湿藻渣的含水率约为 97%。所以每天产生的湿藻渣量很可观。有些水厂将其随便弃置在厂外,臭味很大,影响环境卫生;有些水厂则干脆将其回流入湖泊,但这样做的后果是形成了一个藻类循环,增加了湖泊的含藻量,并且可能使藻类产生一定的耐药性,增加了今后藻类处理的难度。在应用中发现,藻渣用板框滤机脱水效果较好。脱水前要投药处理,一般药剂用石灰加三氯化铁或石灰加聚铝,相对而言,后者脱水后的滤饼含水率较低(约为 78%)。藻渣的最终出路一般是制沼气、制砖或制肥。但目前三种做法都有一定的问题,有关这方面的研究应引起进一步的重视。
- (5) 释放器容易堵塞 目前水厂常用的气浮除藻溶气释放器,包括早期的 TS 系列、后来的 TJ 系列以及 TV 系列等,在使用过程中有堵塞现象。但是 三种释放器堵塞的原因有所不同。TS 系列释放器形成堵塞主要是由于释放器 本身的原因,TV 释放器则主要是由于使用和维护不当,而 TJ 释放器的堵塞则兼有这两种原因。

TS 系列释放器内部压力释放机构是一种固定或半固定式,而且间隙很小,一旦溶气水中有较大的颗粒物质,就容易将其堵塞。而一般溶气水中很难避免一些颗粒物的存在。

TV 系列释放器在研制时就考虑了抗堵要求,所以其内部压力释放机构可调整间隙大小,正常使用时保持一种小的间隙,而一旦有颗粒堵塞,可通过外加压力(压缩空气的压力)将间隙调大(下文称为反冲洗),从而将颗粒物质排除。所以在正常使用中,应该可以避免堵塞问题。实际使用中造成的堵塞,大多是由于使用和维护不当造成。TV 释放器要求每个释放器有一个单独的反冲洗用的支管,并且有一组阀门(两个)可单独控制其工作状态,以便对单个释放器进行反冲洗。但有些用户往往将多个释放器用一个阀门控制其反冲洗,由于每个释放器的反冲洗阻力会有所不同,这样,就造成了相互的影响,而导致有些释放器冲洗不干净而被堵塞。

另外,由于气浮系统一般一年中只在高藻期运行,使得管道和设备内很容易生锈,而且在释放器上也容易沉积污泥。所以在每年运行前,最好将释放器拆下,冲洗管道,将溶气系统内部锈块清洗干净。这种做法有时有一定的难度,比如气浮系统和沉淀池或滤池合建在一起时,不可能停止系统运行来拆装释放器。这时可采取一种方便拆卸的安装方式,其特点是每个释放器有一根单独的反冲洗管,采用软性耐压橡胶管,从池上接下,同时,在释放器连接的溶气水管上装设一个活接头。这样,操作人员在水池上旋开活接头,即可将释放器连同溶气水支管一起提起,而根本不必停止系统运行。当然,如果管道和溶气罐内壁防腐较好,则可免除这些麻烦。由此可见,只要应用得当,TV释放

器可较好地避免堵塞。

- (6) 溶气罐水位和压力的平衡问题 溶气罐内的溶气过程是一个动态平衡,温度、压力、水质等因素的变化,都容易引起这种平衡的移动。如何调节溶气罐内的压力和水位曾经是一个问题:往往溶气罐内一会儿全是水,一会儿又全是气。现在则可以通过一些比较简单的自动控制部件解决这个问题。其原理一般有两种,即控制进气量和控制进水量,在应用中更多使用前一种方法,具体而言即通过溶气罐内液位来控制进气量。
- (7) 溶气罐和管道内壁容易腐蚀 由于气浮系统不是长期运转,一般仅在高藻期的三四个月内使用,而其他时间一直空置,溶气罐和管道内潮湿的环境很容易导致内壁腐蚀,降低系统寿命,并引起一些使用问题。现在一般可通过在溶气罐和管道内壁涂塑来解决这个问题。
- (8) 空气压缩机容易损坏 气浮系统中,空压机一般启闭频繁,因而比较容易损坏。解决这个问题,首先在设计上选型要恰当,供气量和溶气量要比较匹配,尽量设置储气罐,以避免空压机启闭过于频繁;其次要加强维护保养。当然选用的空压机的质量也很重要。
- (9) 与沉淀法相比,气浮法的投入费用和运行处理费用明显较高,不过运行费用的降低可以通过减少絮凝剂投加而实现。由于不需要生成大的絮体,气浮的停留时间又远远小于沉淀,使气浮池体积比沉淀池体积大大减小,节省了占地面积。同等条件下,气浮去除藻类的效率为 $99\% \sim 99.9\%$,而沉淀只有 $90\% \sim 99\%$ 。当藻细胞密度高时,出水情况更是存在明显的差异,但是气浮必须和混凝相结合才能获得很好的效果,单用气浮除藻效率很低。
- (10)与过滤法相比,气浮法停留时间短、对浊度的去除率高、水力负荷高、对原水的适应能力强,尤其是在水华出现时,高密度的藻细胞对气浮的影响远比对过滤的影响要小得多。

近年来溶气气浮法除藻得到了广泛应用,此法在固液分离速度($5\sim8m/h$)、污泥浓度及节约药耗等方面都有比较满意的效果。气浮法除藻优于澄清法之处主要在于:①当原水中藻类的数量为($3\sim5$)× 10^4 个/mL 时,气浮池和澄清池出水中藻类数量均为 $1000\sim1200$ 个/mL,但气浮法可节约混凝剂 $20\%\sim40\%$,②气浮池污泥干固体浓度为 $25\sim30$ g/L,澄清池的干固体浓度仅为气浮池的 1/10,因此在污泥处理时气浮法可省去污泥浓缩阶段,减少了处理设备的投资,③气浮工艺比较节约运行费用,但要求原水的悬浮固体浓度不高,并且设备发生故障时能及时检修。我国昆明、武汉和无锡等地的水厂采用了气浮池,可同时达到澄清和除藻的目的。

2.3.4 直接过滤除藻

由于含有藻类的湖泊水浊度较低,不加絮凝剂直接过滤处理反而除藻效果

较好。滤池滤料不太粗,硅藻与大部分其他藻类都会被除去。原水浊度不高(小于 5NTU)时,可长时间获得优质的滤后水。如果经常在较短过滤周期内冲洗,则由于藻类也被同时冲掉,故认为是解决滤池堵塞最经济的办法。但必须注意反冲洗的效果。

直接过滤不适宜处理含藻量极高的水,这时应在过滤池前增加沉淀池或澄清池,但这样还可能出现滤池出水含藻量大于 1000 个/mL 的情况,需要进一步处理。沉淀或澄清构筑物的类型很多,可除藻率却不相同。例如用静沉池处理泰晤士河水时,平均除藻率为 59%,可是处理衣阿华河水时,除藻率为 37%(硫酸铝混凝)~97%(石灰软化)。应用澄清池处理波兰河水时,平均除藻率为 $85\% \sim 86\%$ (无预氯化)、 $95\% \sim 97\%$ (预氯化),并且浮游动物量也相应下降了 $93\% \sim 96\%$ (无预氯化)和 99%(预氯化),因此澄清池的处理效果优于静沉池。直接过滤适用于原水中藻类和悬浮物数量较少的情况,该工艺的关键是滤速的大小。采用均质砂滤池或双层滤料滤池进行直接过滤的工艺,藻类去除率约为 $15\% \sim 75\%$ 。若进行预氯化并在投加混凝剂后采用白煤-砂双层滤料滤池直接过滤(滤速小于 3m/h),则藻类的最优去除率约为 95%。但是当原水中藻量大于 1000 个/mL、白煤粒径为 0.9mm 或藻类数量大于 2500 个/mL、白煤粒径为 1.5mm 时,过滤周期明显缩短。

昆明五水厂原水藻类数量平均为 30500 个/mL,采用微絮凝直接过滤法除藻(双层滤料:陶粒粒径为 $2.0\sim2.5$ mm、高为 700mm,石英砂粒径为 $0.6\sim1.2$ mm、高为 500mm,滤速为 $6\sim10$ m/h),其去除率平均为 96.4%。将马德里的西班牙河水作为原水进行的半生产性试验也得出了类似的结果。双层滤料滤池的藻类去除率为 $63\%\sim98\%$,其中以同时投加 10mg/L 的硫酸铝和 0.5mg/L 的活化硅酸时效果最好,但因原水中藻类数量大于 2500 个/mL,致使滤池的工作周期仅为 6h。

中南设计院在进行气浮除藻试验的同时,进行了直接过滤除藻的试验研究,结果表明,在预加氯、不加矾、滤速为 9.4 m/h 时,直接过滤除藻效率只有 31.5%,浓度、浊度、色度、 COD_{Mn} 的去除率也较低。而德国 Wahnback除磷厂采用独特的三层滤料设计,直接过滤除藻率达 99.9%。可见,直接过滤条件不同,除藻效率大不一样。

采用双层滤池也可达到较好的除藻效果。在砂滤池滤层上铺设薄层煤滤料除藻,可防止藻类堵塞滤池。日本小岛净水厂的经验可以借鉴。该净水厂以相模湖及其下游的津久井湖作为水源。1982 年 3 月,发生藻类堵塞滤池的情况,特别是 1984 年 2 月到 3 月上旬,滤池堵塞相当严重。在一般情况下,其滤池滤过周期为 72h,此时缩短为 5h。双层滤池也缩短为 20h。这是水中含有硅藻类的星杆藻和针杆藻所致。为了防止滤池堵塞,该厂采用了在砂滤池表层上均

匀地铺设 2.5 cm 煤滤料的措施,结果可使滤过周期持续到 20 h。砂滤池铺设 2.5 cm 煤滤料后,冲洗前滤层中截留的针杆藻大有增加,滤池周期可比双层滤池延长的 $70\%\sim100\%$ 。另外,在日本还有在砂滤池表层上铺设粉末活性炭以除藻的方法。

由于直接过滤没有常规流程中的沉淀提供的缓冲作用,因而容易出现水质 事故,应用时必须特别小心。

2.3.5 混凝除藻

虽然藻细胞密度的增大使原水中 pH 值升高,增加了混凝剂用量,甚至有时藻细胞个体还对混凝过程产生破坏。但是研究表明,常用混凝剂(如硫酸铁、三氯化铁、硫酸铝和聚合氯化铝等)在除藻方面仍具有一定的效果,而且混凝仍是去除藻类的重要方法。

藻细胞表面电荷为负电荷,所以如果用阴离子混凝剂作为惟一的混凝剂,对藻细胞没有任何作用,在藻类去除中,电性中和是起决定作用的。如使用三氯化铁作为混凝剂,会促进藻细胞对碳的吸收,而释放出更多的氧气,从而对混凝过程产生影响。混凝剂投加量对混凝效果也有影响,当投加过量后,藻细胞表面的负电荷在中和后,又重新带上正电荷而变稳定,重新稳定的藻细胞非常难于脱稳。助凝剂对藻的去除效果影响明显,用硫酸铁作混凝剂时,在同等条件下,不投加助凝剂的去除率只有60%,投加后可以达到96%。

投加硫酸铝作为混凝剂可同时去除浊度和藻类,水中藻类数量小于 1000 个/mL 时所需混凝剂量远大于浊度小于 3NTU 时所需的量。原因是黏土类胶体在 ζ 电位为-5mV 时即可完全脱稳,而藻类必须在 ζ 电位为 0 时才能脱稳。若同时投加聚丙烯酰胺或阳离子型助凝剂则可减少硫酸铝用量。

采用混凝法除藻时应根据藻的种类选择药剂。去除硅藻时可单独投加硫酸铝,例如番禺市沙弯水厂在硅藻高繁殖期的投铝量从平时的 1. 2mg/L 增加到 3. 0mg/L,可使沉淀池出水的浊度降至 1~2NTU 以减少进入滤池的藻类数量。去除绿藻一般需要预氧化,预加氯时其去除率约为 95%~98%,无预氯化时其平均去除率为 85%,如果考虑到预加氯会产生三卤甲烷,也可以用其他氧化剂。蓝、绿藻会产生臭味,甚至含有毒素,并且会分泌黏液造成配水管网中出现后絮凝现象,此种分泌物又可能转化为三卤甲烷母体。因此是水处理中较难去除的藻类,也是多数富营养化水体中主要生长的藻类,它对混凝剂投量的调整极为敏感。另外,藻类代谢产生的有机物对絮凝和过滤也有影响,其原因是该有机物中的酸性物质与混凝剂(铁盐或铝盐)的水解产物发生反应,生成的表面络合物附着在絮体颗粒表面,阻碍了颗粒相互碰撞。因此必须增加混凝剂的投量,补偿由于表面络合物的形成对颗粒脱稳和絮凝造成的影响。

2.3.6 沉淀或讨滤除藻

向反应沉淀池中投加粉末活性炭(PAC)作为助凝剂(可有效去除泥土气味),可以强化反应、沉淀效果,特别是在藻类大量繁殖的季节此法可作为应急措施。1995年 5 月,美国芝加哥的供水部门在夏季到来之前就开始投加PAC(投量约为 $2.4 \,\mathrm{mg/L}$);当水中出现甲基-异冰片(MIB)时(7 月中旬),将 PAC 的投量逐渐增加到 $11 \,\mathrm{mg/L}$,夏季过后,PAC 的投加量随 MIB 浓度的减小而减少,当 PAC 的投量减到 $1.2 \,\mathrm{mg/L}$ 时再持续投加 1 个月,在此期间若MIB 浓度降到 $5 \,\mu\mathrm{g/L}$ 则可停止投加 PAC。日本的高桥和孝等对以水库水为水源的某水厂(采用常规处理工艺)全年的进、出水进行监测,得出蓝藻 6 月至10 月数量多、硅藻 9 月至转年 4 月数量多。同时证明,只要藻类的数量不太多,常规处理对藻类具有较好的去除性能。

美国的 Pakmer 教授研究了水中藻类对过滤效果的影响。当藻类数量小于 $500 \ \text{^/mL}$ 时,不会引起滤池堵塞;当藻类数量为 $500 \sim 1000 \ \text{^/mL}$ 时,滤池有稍许堵塞;当藻类数量为 $1000 \sim 2000 \ \text{^/mL}$ 时,有明显堵塞现象;当藻类数量大于 $2000 \ \text{^/mL}$ 时,会出现严重堵塞。上海市月浦水厂自陈行水库取水,从每年的 3 月下旬开始,库中水温上层高、下层低,藻类繁殖很快,进入水厂的藻类难以沉淀,造成滤池堵塞(过滤周期仅为 $2 \sim 3 \text{h}$)。该厂采取的措施一是减少原水在水库中的停留时间,提高水库的换水率,使水中杂质来不及沉淀(保持浑浊状态)而阳光难以射入,从而导致藻类的光合作用困难;二是采用药剂控制(向水库水中投加漂白粉)。

过滤是去除水中胶体物质和悬浮物质的一个常用方法,但当原水中藻细胞 密度比较高时,使用过滤方法除藻会遇到一些问题,但通过改进,仍能用于给 水处理。

Saidam 对过滤介质为 $10\sim25$ cm 卵石、 $3\sim23$ cm 卵石、 $0.95\sim2.5$ cm 粗滤料、 $0.475\sim1.27$ cm 细滤料的 4 种快滤池进行了研究,发现粒径小的滤料的除藻效果并不好,藻细胞非常容易堵塞滤池,去除效果最好的是 $3\sim23$ cm 粒径的卵石,卵石滤料的除藻效率可以达到 60%。除了滤料粒径外,水力负荷对过滤的影响也很大,通过改变过滤方式可以去除大部分藻类,但如果发生堵塞,则过滤上层易产生腐败现象。

慢滤池的除藻效果比快滤池好,使用的滤料粒径可以小到 $0.2 \, \mathrm{mm}$,在除藻过程中,不仅存在简单的物理分离过程,还存在滤料表面形成的生物膜对藻的降解作用。慢滤池对蓝、绿藻和硅藻的去除可以达到 $100\,\%$ 和 $93\,\%$,但对绿藻的去除率较低,只有 $57\,\% \sim 74\,\%$,可能是因为绿藻大多数都具有球形结构,很容易穿透滤层的缘故。

由于滤池堵塞和藻细胞的穿透问题、直滤方法的使用受到限制、美国水工

作协会(American Water Works Association)认为当藻细胞密度低于 2000 / mL时,可以采用直滤的方法,而对于富营养化水体,藻细胞密度较高,需结合其他方法。例如絮凝后再进行直接过滤分离,或者絮凝气浮后,再进行过滤。有时为了在最大限度去除藻类的同时去除由藻细胞产生的有机物质和水中的其他污染物,可以在絮凝沉淀处理后采用活性炭过滤,能达到非常好的处理效果,藻的去除率几乎为 100%。

混凝沉淀通常对藻类的去除效率较低,但如果对常规的混凝沉淀加以强化,则可以大大提高除藻效率。有研究表明,采用强化混凝的方法可以将混凝沉淀的除藻效率提高到 90 %以上。

2.3.7 生物处理除藻

在除藻的方法中,大多数需要投加混凝剂,这存在处理成本较高、运行管理较复杂或产生二次污染等问题。生物处理一般操作较容易、易于管理、处理成本较低。

在生物处理方法中,可把一批六角形的蜂窝管(孔径为 $10\sim20\,\mathrm{mm}$,高为 $100\,\mathrm{mm}$)在池中垂直放置,使要处理的原水与新鲜空气共同从底部向上通过蜂窝管,在管内渐渐形成生物膜。水连续通过时,新鲜生物膜不断形成,老化的生物膜不断排出,同时,水中的杂质被附着在蜂窝管上的生物膜吸附、分解和澄清,使原水中的污染物被大量去除,水中的藻类也得以很好地被去除。

日本对生物法处理含藻水的研究较多,在水厂得到实际应用也较早。近年来,国内外对生物处理在给水净化中的应用进行了广泛深入的研究,但侧重点主要在于对有机物、氨氮的去除以及操作条件的确定,有关藻类控制的研究尚不深入

以色列的生物滤池用麦秆作为基质(一个 $1 \mathrm{m}^3$ 的 PVC 池装有 $50 \mathrm{kg}$ 麦秆),可去除 75%的藻生物量。生物滤池是生物除藻的一种。生物除藻主要利用生物膜上的微生物对藻类的絮凝和吸附作用,把藻类从水中分离出来。藻类一部分被沉降,一部分被微生物氧化,还有的被原生动物所吞噬。

藻类种类是影响生物处理去除藻效率的重要因素,这可能是由于不同的藻 类具有不同的物理、化学性质以及藻细胞的表面性质,而这些因素影响生物膜 对藻体的吸附作用,从而使生物膜对不同的藻类表现出不同的去除率。试验表 明,水力负荷越大,停留时间越短,藻类去除率越低。

"八五"期间,我国在武汉东湖水厂进行了生物接触氧化预处理试验,研究表明该法对藻类的去除率在 $70\%\sim90\%$,对氨氮、浊度、色度和 COD_{Mn} 的 去除率分别为 $80\%\sim95\%$ 、 $48\%\sim80\%$ 、 $30\%\sim60\%$ 和 $18\%\sim26\%$ 。日本仙台进行的生物处理试验结果为(停留时间 1h)对绿藻的去除率为 40%左右、对硅藻的去除率为 80%左右。这说明生物处理对藻类有一定的去除效果,但

去除率依藻类种类的不同有很大变化。对绿藻门类去除率较低,对硅藻门类和蓝藻门类的去除率较高。对于某一特定湖水,生物处理对其中藻类的去除率将随优势藻的变化而变化。

生物滤池工艺是生物除藻的一种,主要是利用生物膜上的微生物对藻类的 絮凝、吸附作用,使其被沉降、氧化或被原生动物吞噬。

此外,膜技术可以将绝大部分的藻毒素分子去除,但如果水厂使用膜技术,其成本会相当的高。法国、美国在 $10000\,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$ 以上的水处理厂中已有使用膜技术的处理工艺。

2.3.8 藻毒素的去除方法

2.3.8.1 传统制水工艺

蓝藻暴发期间,在自来水厂出水中往往能检测出藻毒素。穆丽娜等于 $1999\sim2000$ 年在无锡的梅园、小湾里、充山水厂出水中都曾检测出藻毒素,最高达 $0.64\mu g/L$;吴静等在某市两个水厂出水中检测到 $0.07\sim1.09\mu g/L$ 的 Microcystin-RR。Himberg 等在 1L 地面水中加入蓝藻提取液,水中初始毒素 浓度为 $28\sim65\mu g/L$,经常规工艺处理后,对微囊藻两种毒素的去除率为 $11\%\sim18\%$,对颤藻的两种毒素去除率为 $29\%\sim32\%$,硫酸铝投量的增加反而引起微囊藻毒素去除率下降,以三氯化铁作混凝剂时去除率降低,甚至可能使藻细胞破裂、细胞内毒素释放于水中。Chow 等系统研究了传统制水工艺各处理单元对微囊藻细胞的影响:0.25mg/L 的铜离子可抑制藻细胞的生长,使细胞破裂,细胞内叶绿素 a 与藻蓝素浓度下降;不同剂量的硫酸铝对藻细胞密度、细胞活性、叶绿素 a 浓度都没有影响;不同转速的机械搅拌与絮凝过程均未引起细胞内藻毒素的释放。模拟水厂净水工艺的试验表明,传统净水工艺既没有引起藻细胞的明显破裂,也没能有效去除细胞外溶解性藻毒素。

试验表明: 富营养化原水预氯化会导致藻细胞内的毒素释于水中,混凝沉淀通过去除藻类而去除细胞内藻毒素,但对细胞外的溶解性藻毒素无去除作用。过滤与氯消毒可去除部分细胞外藻毒素,对细胞内藻毒素的去除作用较弱。传统制水工艺不能保证出水藻毒素达标,必须采取预处理或深度处理措施。

2.3.8.2 活性炭吸附

活性炭吸附是研究最多的去除藻毒素的工艺之一,常用的活性炭滤料为颗粒活性炭(GAC)与粉末活性炭(PAC)。Falconer 等利用 GAC 吸附柱及 GAC-砂快滤柱处理藻类提取液浓度为 0.1% 的试验水(用老鼠活体检测法测定毒性),当负荷为 $90L/(\min \cdot m^2)$ 时,GAC 柱穿透点为 $1.2m^3/kg$ 。在 100mL 藻类提取液中加入 0.5g 的 PAC,各种品牌的 PAC 对毒性的去除率均超过 95%。初始毒素浓度为 $28\sim65\mu g/L$ 的水样经 GAC 吸附后,微囊藻毒

素与颤藻毒素浓度低于检测限,若投加 $5\,\mathrm{mg/L}$ 的 PAC、接触 $20\,\mathrm{min}$ 则仅去除 $13\,\% \sim 19\,\%$ 的颤藻毒素与 $20\,\% \sim 34\,\%$ 的微囊藻毒素,增加 PAC 投加量可提高去除率,但高剂量的 PAC 将增加处理水的浊度。PAC 对神经毒素-a 的吸附作用低于对肝毒素的吸附作用,而 GAC 对两种毒素都有很好的去除效果。

不同原料制成的活性炭对藻毒素的吸附作用有明显差异。由木材、煤、泥煤、椰壳制成的活性炭被分别用来吸附 MilliQ 水及河水中初始浓度为 $2.5\,\mathrm{mg/L}$ 的 Microcystin-LR,发现木质炭是最有效的吸附剂,吸附容量为 $220\sim280\mu\mathrm{g/mg}$ 。其原因在于木质炭有最大的中孔容积,而 Microcystin-LR 的相对分子质量为 994,易被中孔吸附。影响活性炭吸附藻毒素的另一个因素是溶解性有机物。活性炭吸附是有效去除藻毒素的工艺之一,但对活性炭中藻毒素的解吸还缺乏研究。表面长有生物膜的活性炭对藻毒素的去除作用与机理也需做进一步研究。

2.3.8.3 光降解与光催化氧化

微囊藻毒素侧链 Adda 基团具有对紫外光敏感的共轭双键结构,可以通过 紫外光的照射破坏 Adda 基团而脱毒,去除率与光强及时间有关,在光强为 47μW/cm² 的 UV 照射下 Microcystin-LR 的半衰期为 10min, 经光强为 $2550 \mu \mathrm{W/cm^2}$ 的 UV 照射 $10 \mathrm{min}$ 则毒素被完全分解。 Tsuji 等曾报道在阳光照 射下,日本 Kasumi gaura 湖的蓝藻色素对藻毒素有不同影响,即使在加入 $5 \, \mathrm{mg/mL}$ 的高浓度色素提取液时,使 0.007 \sim $14 \, \mathrm{mg/L}$ 的藻毒素降解 $50 \, \%$ 也需 6~8 天。Welker 发现自然水体中 Microcystin-LR、RR、YR 与腐殖质共存 时,经太阳光照射后浓度显著降低,而在纯水中则保持恒定,但腐殖质浓度对 降解效率没有影响。Welker 在另一研究中确定水中存在富里酸与自然溶解有 机物时, Microcystin-LR 在太阳光下的降解为一级反应,速率常数取决于试验 溶液的光密度,自然水中藻毒素的光敏降解速率是很低的,估计 1m 水深的半 衰期为 90~120 天。光催化氧化是比光降解更为有效的降解藻毒素的方法。 Feiutz 分别以紫外灯和日光照射铜绿微囊藻水溶液,发现藻毒素浓度均没有变 化,只有在日光照射并加入光催化剂 TiO₂ 后, Microcystins 才会显著降解, 使 80μg/L 的初始浓度降低 50%需 5~15min。光催化氧化对 Microcystin-LR 的矿化度低于 10%。Shephard 等将 TiO2 催化剂固定在玻璃纤维上,制成垂 直膜紫外光催化氧化反应器。去离子水中 Microcystin-LR、RR 在反应器中呈 伪一级反应,半衰期分别为 2.7min、3.5min,而湖水中 LR、RR 的半衰期分 别为 5.9 min、7.7 min, 其降解速率慢的原因是湖水中的 NOM 及无机离子是 自由基捕获剂,并且可能影响自由基的产生。pH 值对藻毒素 LR 无明显影响, 而酸性条件可促进 RR 的降解。在反应器中通入氧气可促进自由基的生成,从 而加快藻毒素的降解。

2.3.8.4 臭氧氧化

对含藻毒素的原水进行臭氧化预处理可有效降解藻毒素。在含 $500\mu g/L$ 的 Microcystin-LR 与 LA 的无机水溶液中投加 0.2mg/L 的臭氧并接触 30s 后,可去除 99%的藻毒素。当水中臭氧浓度为 0.05mg/L 时, $88\mu g/L$ 的节球藻毒素水溶液与臭氧接触 15s 后毒素去除率超过 99%。剩余臭氧为 0.11mg/L 时, $24\mu g/L$ 的神经毒素-a 的超纯水溶液与臭氧接触 60s 后,有 92% 的毒素被破坏。Rositano 等调查了臭氧对蓝藻产生的各种藻毒素的分解作用,结果表明臭氧分解 Microcystin-LR 的能力比 Cl_2 、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 更有效, O_3 - H_2O_2 工艺比单独臭氧处理有效。臭氧能破坏神经毒素-a 及麻痹贝毒素(PSP_S),而 Cl_2 无效。pH 值可影响臭氧对肽类肝毒素的降解,在碱性条件下臭氧对肽类肝毒素没有作用。Rositano 等在另一研究中发现,在不同臭氧投加量下 Microcystin-LR 及神经毒素-a 的去除率与 5min 后剩余臭氧浓度有关,其次与水质及藻毒素分子结构有关。微囊藻毒素在臭氧化条件下优先于 GAC 吸附而被降解。

2.3.8.5 化学药剂氧化

Nicholson 等使用 $1\sim2\,\mathrm{mg/L}$ 的氯气与 $2.5\sim16\,\mathrm{mg/L}$ 的次氯酸钙与水接触 $30\,\mathrm{min}$ 后,对初始浓度为 $130\sim300\,\mu\mathrm{g/L}$ 的 Microcystin-LR 与节球藻毒素的去除率可达 $95\,\%$,使用 $15\sim30\,\mathrm{mg/L}$ 次氯酸钠溶液可以去除 $70\,\%\sim80\,\%$ 的藻毒素,而投加量为 $20\,\mathrm{mg/L}$ 的一氯胺不能降低 Microcystin-LR 的浓度。

Drikas 的研究表明: pH < 8 时,15mg/L 的氯水溶液可以破坏微囊藻毒素,当剩余氯浓度大于 0.5mg/L 并且接触 30min 以上时氯化作用是有效的;当 pH > 8 时,由于次氯酸随 pH 值的升高而迅速减少,氯化作用显著下降。氯胺与 H_2O_2 没有效果,1mg/L 的 $KMnO_4$ 可以降解藻毒素。尽管氯可以降解藻毒素,但高剂量的氯可能使饮用水产生较重的氯味,更严重的是氯与水中有机物反应会生成具有三致作用的消毒副产物。

2.3.8.6 膜过滤

超滤对藻毒素的去除效果达 98%, 反渗透达 99.6%, 纳滤可完全去除水中的藻毒素。

2.3.8.7 生物处理

生物降解也是藻毒素转化的主要途径。微囊藻毒素化学结构稳定,不易被 真核生物和细菌肽酶分解,但由于其分子的 Adda 基团有不饱和双键,除易被 氧化、光降解外,也易被天然水体中某些特殊细菌降解而降低毒性。Jones 等 分离出一种水生菌种 *Sphingomonas*,它能使环状 Microcystin 转变为线型 Microcystin,该化合物比前者的毒性小近 200 倍。吴振斌等以含蓝藻水华的鱼塘水为原水,考察了两套上行流—下行流人工湿地系统对藻毒素的去除效果,当进水藻毒素浓度为 $0.117\mu g/L$ 时,两套系统去除效率分别为 68.5% 和 34.6%。吕锡武等采用序批式生物膜反应器对 Microcystin-LR、RR、YR 进行了生物降解试验研究,好氧处理 12h 时藻毒素 RR、YR 和 LR 的浓度分别由 $363.4\mu g/L$ 、 $178.3\mu g/L$ 、 $116.1\mu g/L$ 降至 $50.2\mu g/L$ 、 $35.9\mu g/L$ 、 $15.0\mu g/L$,在 24h 时去除率超过 90%,72h 时已检测不到藻毒素。好氧生物处理对藻毒素的生物降解远比缺氧生物处理工艺有效。

2.3.8.8 组合工艺

控制饮用水中的藻毒素含量,需考虑各净水单元对藻毒素的去除效果以进行各单元工艺的优化组合,确保供水高效安全。Himberg等对饮用水处理工艺去除微囊藻、颤藻的肝毒素进行了较系统的实验室研究,考察了 4 种藻毒素,其中微囊藻肝毒素 2 种(用 M1、M2 表示)、颤藻肝毒素 2 种(用 O1、O2 表示),在 5 种工艺流程下的运行结果见表 2-4(η 表示去除效率)。

工艺编号	流程	η / %				
工乙姍与		M1	M2	O1	O2	
1	Al ₂ (SO ₄) ₃ 混凝—砂滤—加氯	14	18	29	32	
2	FeCl₃ 混凝—砂滤—加氯	0	16	0	-9	
3	PAC-Al ₂ (SO ₄) ₃ 混凝—砂滤—加氯	20	34	19	13	
4	Al ₂ (SO ₄) ₃ 混凝—砂滤—PAC—加氯	100	100	100	100	
5	O ₃ -Al ₂ (SO ₄) ₃ 混凝—砂滤—加氯	100	100	100	100	

表 2-4 各工艺流程对藻毒素的去除率

结果表明工艺 4、5 可以有效去除水中的藻毒素。Lambert 等考察了加拿大 Ferintosh 及 Camrose 水厂的净水工艺对 Microcystins 的去除效率。Ferintosh 厂的工艺为:原水→聚铝混凝→砂滤→GAC 柱→氯化,取样期间进水藻毒素浓度为 $0.27\sim2.28\mu g/L$,出水浓度为 $0.05\sim0.12\mu g/L$,平均去除率为 87%。Camrose 水厂的主体工艺为:原水→PAC→混凝→石灰澄清→硫酸铝絮凝→砂滤→氯化,取样期间进水藻毒素浓度为 $0.15\sim0.8\mu g/L$,出水浓度为 $0.09\sim0.18\mu g/L$,平均去除率为 48%。

2.3.8.9 去除藻毒素的研究展望

(1) 目前对藻毒素还没有标准检测方法,不同研究者采用同一种方法(如 HPLC)的分析条件也不尽相同,应建立完善的藻毒素洗脱、富集、纯化方法 以及高效、灵敏的藻毒素检测方法。

- (2) 进行传统制水工艺的各净水单元对藻细胞内、外藻毒素去除的特性研究,了解藻毒素在工艺中的变迁规律及机理,指导水厂在水华暴发期间采取强化工艺或应急措施。
- (3) 进行溶藻细菌、食藻微型动物、蓝藻水华、浮游植物、鱼类之间的食物链关系研究,建立有毒蓝藻及藻毒素的生物控制方法,研究生物预处理工艺对蓝藻及藻毒素的降解规律与机理。
- (4) 进行藻毒素在饮用水深度处理工艺(如光催化氧化、紫外-臭氧氧化、化学药剂氧化、膜滤、生物活性炭等)中的去除规律及机理研究,为水厂采用深度净水工艺或居民选择家庭净水技术提供理论指导。
- (5) 进行藻毒素及其降解产物在生化、物化净水工艺中的结构变化及毒性 学研究,了解其脱毒途径,指导水厂安全供水。

2.4 除藻技术实例

2.4.1 气浮法除藻

(1) 昆明某水厂自滇池取水,滇池水源原水浊度经常小于 10NTU,藻类则高达 19900 个/mL,色度一般为 $20\sim25$ 度,最高达 60 度。平流沉淀池和普通快滤池不能使出厂水水质得到保证。1976 年该厂建立 1000m³/d 模型试验,并将平流式沉淀池改为气浮池,水厂原生产规模为 10000m³/d,扩建后供水量可达 30000m³/d。气浮池设计水平流速采用 5mm/s,颗粒上升速度采用 2.5mm/s,絮凝时间 10min,絮凝区流速 10mm/s,气浮区停留时间 23min,最大回流用水 10%,溶气罐容积按最少 1min 回流水量计算,最大空气需用量 0.45m³/min,溶气释放器采用 TS78-II 型释放器 ,投产后气浮池出水浊度为 $1.5\sim3.0$ NTU(图 2-2)。模型试验测定的结果见表 2-5。

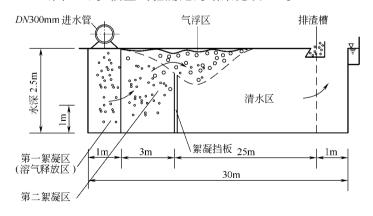


图 2-2 气浮池

лk 样 滇池原水 初运转时出水 正常运转时出水 藻类/(个/mL) 8775 2048 1351 占原水藻类/% 100 23. 3 15.1 去除率/% 76.7 84.3 水平流速/(mm/s) 10 8.5

表 2-5 模型试验测定结果

通过几年来的生产运行,气浮池出水水质稳定,滤池运转周期达到 16~24h,去除色、臭、味均取得良好的效果:尤其对除藻有明显的作用。

- (2) 武汉东湖水厂 1975 年将失效的平流式沉淀池改为气浮池,除藻效率在 $60\%\sim70\%$ 左右,1980 年该厂将另一组沉淀池改造成 $4\times10^4\,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$ 气浮-移动罩滤池,除藻效率在 90%左右,1982 年该厂又新建一座 $4\times10^4\,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$ 气浮-移动罩滤池。
- (3) 美国 Wachusett 水库的试验表明,pH=6.5,铝盐投加量为 10 mg/L时,气浮池的除藻效率达 90%以上。

我国昆明、苏州、无锡等城市均采用气浮法除藻,运转效果良好。气浮法的主要问题是藻渣难以处理,气浮池附近臭味重,操作环境差。

2.4.2 生物接触氧化法除藻

- (1) 日本在铫子市应用生物接触氧化法除藻,可使氨氮降低到 $0.02 \,\mathrm{mg/L}$, BOD 降到 $2 \,\mathrm{mg/L}$,细菌和臭味全部除去,并发现藻类去除率高达 $70\,\%$ 。这种方法是把管子垂直设置,使老化的生物膜不断向下排出,以新鲜的生物膜代替。此法对于去除氨氮特别有效。在夏季 $1 \,\mathrm{h}$ 的去除效果 $100\,\%$;冬季 $4 \,\mathrm{h}$ 后也可去除 $80\,\%$ 以上。
- (2) 日本茨城县霞浦水厂用生物接触氧化法也使水质得到了较大的改善。该接触氧化试验装置为六角形的蜂窝,孔眼 $10\,\mathrm{mm}$,每组直径 $480\,\mathrm{mm}$,高 $1000\,\mathrm{mm}$,分两段设置。试验时,使适量新鲜空气进入装置内,在管中循环,使水中杂质被附着在管子上的生物膜吸附、分解和澄清。通过试验,原水中的污染杂质除去率很高,藻类也得到很好的除去,其中球状的小型藻类易于除去(去除 $80\%\sim90\%$),丝状软的蓝绿藻颤藻属和大型坚硬的斜状藻不易去除(去除约 60%)。

茨城县根据此试验,于 1981 年建成了流量为 $7200 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$ 生物处理水厂,并进行了现场生产测定。结果处理后的水,臭味消除,水质良好,同时药剂也有所减少。

(3) 季民、吴昌敏、贾霞珍等采用生物接触氧化法对引滦水中藻类的去除进行了研究,得出了气水比、水力负荷、有机负荷、藻负荷以及藻种类等因素

对除藻效果的影响,具体研究如下。天津引滦水在藻类高发季节,原水的 COD_{Mn} 达 $10\sim12mg/L$,叶绿素一般为 20mg/L(最高可达 90mg/L)。试验 期间原水水质如表 2-6 所示。

项目	藻类/(×10 ⁴ 个 /L)	浊度/NTU	$\mathrm{COD}_{\mathrm{Mn}}/(\mathrm{mg/L})$	NH_3 - $N/(mg/L)$	NO_2^- -N/(mg/L)
最高	4809	90.35	10.61	0.170	0.0780
最低	103	1.30	2.55	0.024	0.0030
平均值	1950	18.61	4.04	0.053	0.0168

表 2-6 试验期间原水水质

在完成了试验设备的安装、调试后开始接种挂膜。在水温为 $14\sim20\,^{\circ}$ 、 pH 值为 $8.0\sim8.3$ 、水力停留时间为 $4\sim7h$ 的条件下,用 20 天完成挂膜,此时对浊度和氨氮的去除效果分别稳定在 $30\,\%\sim70\,\%$ 和 $30\,\%\sim80\,\%$ 。在接下来的稳定运行期间,生物接触氧化池的水力停留时间控制在 $2.0\sim3.0h$,气水比为 $(1\sim1.5):1$,进水 pH 值为 $8.0\sim8.5$,对主要污染物的去除率见表 2-7 。

项 目	藻类	叶绿素	浊度	$\mathrm{COD}_{\mathrm{Mn}}$	NH ₃ -N	NO ₂ -N
最高	85.4	83.6	77.2	32.5	84	57. 1
最低	12. 4	9.5	6.3	1.8	4.9	7.7
平均值	46.4	45.8	41.8	13.0	41	26. 5

表 2-7 稳定运行期间对污染物的去除率/%

生物接触氧化法稳定运行期间的结果表明如下几点。

- ① 采用生物接触氧化法处理引滦水,当水温为 $18\sim31$ °C、水力停留时间为 $2.0\sim3.0$ h、气水比为($1.0\sim1.5$): 1 时,对藻类的去除率为 $12.4\%\sim85.4\%$ 。
- ② 气水比的增加会提高除藻率,但当气水比>(1.5:1) 时,气水比的"贡献"作用降低,因此建议气水比取 $(1\sim1.5):1$;在水力负荷、进水有机负荷较低的条件下藻类去除率上升,但在水力负荷、进水有机负荷高于一定值后,除藻率呈下降趋势。
- ③ 本试验对蓝藻的去除率最高,硅藻次之,绿藻去除率最低。而在藻类高发期,引滦水中的硅藻、绿藻占优,因此预示着生物除藻将较为困难。
- ④ 藻类的去除机理应以生物膜的吸附絮凝为主。生物膜首先是通过吸附作用截留了水中的游离藻类,再通过微生物的氧化分解及原生动物的捕食作用去除藻类。

2.4.3 预氧化除藻

黄廷林、张红亮采用不同预氧化剂(臭氧、过氧化氢、高锰酸钾、紫外线及其不同组合)对以微污染水库水为原水的某水厂进行了预氧化除藻的试验研究、结果表明、预氧化除藻可达90%以上的除藻率。

- (1) 原水水质 含藻原水取自某水库,含藻量一般在 10^7 个/L 左右,绿藻占 80.1%,其中小球藻 66%,衣藻 5.3%,栅藻 5.1%,十字藻 3.7%; 蓝藻占 3.7%,其他藻类约占 16.2%,水温在 $28 \sim 31$ ℃,浊度变化为 $2 \sim 7$ NTU,pH 值为 6.5 左右。
- (2) 中试结果 中试流程见图 2-3(图中尺寸单位为 mm),混凝剂采用碱式氯化铝(Al_2O_3 质量分数为 10%),投加量 2.5mg/L,中试系统的处理规模为 $3m^3/h$ 。

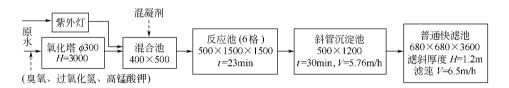


图 2-3 中试流程

该水厂采用预氯化除藻,虽然原水预氯化对后续处理工艺的除藻有促进作用,但氯容易与原水中的有机物生成对人体有害的卤代有机副产物,因而预氯化除藻受到限制。试验中研究人员通过采用臭氧、过氧化氢、高锰酸钾、紫外线及其不同组合作为预氧化剂,进行了预氧化除藻的中试研究。

试验 结 果 表 明,臭 氧 和 过 氧 化 氢 联 用 可 以 有 效 去 除 藻 类,在 $1mg/L(O_3)+2mg/L(H_2O_2)$ 时藻类的去除率达到最高 (97%左右),滤后水浊度也降至最低。

当单独采用高锰酸钾作为预氧化剂时,藻类的去除率随高锰酸钾投加量增大而提高,在投加量为 1.5 mg/L,藻类去除率可达 94.8%。

另外,紫外线对藻类的去除效果也非常明显,去除率均高于 90%。在光照强度为 $62.08 \, \mathrm{mJ/cm^2}$ 时,藻类去除率最高,达 97.8%,相应地滤后水浊度也最低。

(3) 结论与建议 水厂在处理过程中两次加氯,第一次投加在原水中,投加量约 3.5mg/L,第二次投加在滤前,投加量约 1.5mg/L,水厂的除藻去除率一般在 95%左右。将上述试验结果与水厂采用预氯化除藻结果相比较可以看出,紫外线对藻类的去除最有效,但是由于技术方面的限制,应用于生产比较困难,因此建议预氧化除藻可采用臭氧+过氧化氢联合方案,或者在接触氧

化时间允许的情况下,选用高锰酸钾方案。

2.4.4 强化混凝沉淀除藻

尹卫红、宋向阳、张湛军等就郑州某水厂藻类的去除进行了生产性试验研究,提出采用聚铁硅酸钠与高分子电解质联用的方法,强化混凝沉淀,在藻类 暴发时,出厂水的味觉得到较好的改善。

该厂自 1992 年冬天开始,几乎每年的冬末春初(这时原水水质的特点为水温低,浊度低)均会出现藻类暴发,最高时超过国标 27 倍,原水中藻类的浓度高达 27×10^4 个/L,有时为硅藻,有时为蓝藻。当藻类暴发时,常规的饮用水处理工艺已很难给出合格的水质,导致出厂水出现明显的鱼腥味。藻类的大量繁殖,不但给饮用水带来不良味觉,甚至某些藻类如蓝藻会产生藻毒素。另外,藻类的代谢产物也是 THM 的前体物质之一。

(1) 小试试验结果 试验原水浊度 20.2NTU; pH 值为 8.3; 水温 13 ℃; 藻类 144×10^4 个/L。混凝剂采用聚铁硅酸钠或聚铁 (A),有机高分子混凝剂采用聚二烯丙基二甲基氯化铵 (B) 和 10 %水解度的阴离子聚丙烯酰胺 (C) 作为絮凝剂。

在实验室进行了高分子混凝剂去除藻类的试验,然后又将聚铁和聚铁硅酸钠的除藻效率进行了实验室对比,试验结果见表 2-8。

序号	药剂投加量 A-B-C	处理水浊度	浊度去除率	处理水藻类	藻类去除率
	/(mg/L)	/NTU	/%	/(×10 ⁴ 个 /L)	/%
1	30-0-1	3.8	81.19	_	_
2	30-4-1	10.8	46.53		
3	30-2-1	9.2	54.45	4.8	96.67
4	60-0-1	2.7	86.63	78.4	45.56
5	60-2-1	6.4	68.32	8.0	94.44
6	30-0-0	3.6	82.18	56.0	61.11
7	60-0-0	2.3	88.61		
8	30-2-0.5	6.0	70.30	未检出	100

表 2-8 浊度和藻类的去除率

表 2-8 结果显示,聚二烯丙基二甲基氯化铵 (B) 对于藻类有明显的去除效果,其除藻效率在 94%,甚至可高达 100%。

试验中观测到聚二烯丙基二甲基氯化铵可有效地抑制藻类的再繁殖,这对抑制管网中的藻类繁殖将是十分有益的。试验结果表明藻类的去除与浊度的去除不呈正比关系。

(2) 生产性试验结果 水厂生产性试验工艺流程如图 2-4 所示。

原水浊度在 13 NTU 左右,原水藻类在 $1.1 \times 10^7 \text{ 个/L}$ 时,进行强化混凝过滤试验。为了充分利用水厂现有构筑物,并使混凝剂和絮凝剂有较好的反应



图 2-4 水厂生产性试验工艺流程

条件,在不改动现有投药点的情况下,将聚二烯丙基二甲基氯化铵与聚铁硅酸钠同时投加,而将阴离子高分子絮凝剂聚丙烯酰胺投加在反应池的入口处。在生产性试验中,考虑到药剂成本较高药剂投加浓度比实验室试验有所降低,聚铁硅酸钠为 $17\,\mathrm{mg/L}$ 左右,聚二烯丙基二甲基氯化铵与阴离子高分子絮凝剂分别为 $0.5\,\mathrm{mg/L}$ 和 $0.2\,\mathrm{mg/L}$ 。生产性试验结果表明,藻类去除率达到 $75\,\%$ 以上。

试验结果表明,当添加聚二烯丙基二甲基氯化铵与阴离子高分子絮凝剂时,沉淀池出水的浊度仅有略微改善,但滤池的截污率却明显提高。

(3) 几点讨论

- ① 强化混凝的作用。饮用水的鱼腥可能来自于两个方面,一是由于藻类的代谢产物或代谢产物与加氯所致,二是水中的有机物与藻类的代谢产物联合所致。加强混凝絮凝,不但去除水中的藻类,同时也去除水中的各类有机物,从而使饮用水的味觉得到改善。国外研究指出,强化混凝絮凝,并不能有效地提高藻类在沉淀池中的去除率,但能有效地提高其在滤池中的去除率。本次生产性试验也证明了这一点。
- ② pH 值和预氯化对藻类去除率的影响。藻类的去除主要取决于 pH 值、碱度和预氯化几个因素。低 pH 值对于单纯的混凝沉淀有利。比如,当 pH 值为 9.6、碱度 $700 \mathrm{mg/L}$ 、铝盐的投加量为 $15 \mathrm{mg/L}$ 时,其藻类去除率仅为 30%,而当 pH 值为 5.8、碱度 $150 \mathrm{mg/L}$ 、铝盐投加量为 $80 \mathrm{mg/L}$ 时,藻类的去除率可高达 90%。 $1\sim5$ mg/L 的预氯化有助于藻类的去除。当预加氯不足时,在现有水厂的工艺条件下,也能有效地去除藻类,其主要是形成微絮凝被滤池所过滤。但这会增加滤池的负荷,导致滤池反冲洗频率提高。
- ③ 水中有机物的影响。采用混凝沉淀去除藻类,与藻类的生长期有关,其最有效的去除率是在藻类的对数增长期接近于平稳期时。另外混凝剂的投加量与藻类的含量成正比。而藻类暴发时,通常水中的有机物含量也较高,有机物也消耗混凝剂。水中溶解性有机碳(DOC)对于混凝剂的投加量有极大的影响,DOC 高混凝剂投加量也高。混凝剂投加量的影响因素为总有机碳(TOC)>温度>浊度。

2.4.5 水厂常规处理工艺去除藻毒素

戎文磊、周圣东、奚稼轩以藻类污染相对严重的梅梁湖水作为原水,利用 100 水厂现有常规处理工艺,就处理工艺在不同阶段对藻毒素的去除进行了试验 研究。

试验期间原水水质基本情况见表 2-9。

	最高	最 低	平均
·····································	112	15	38
氨氮/(mg/L)	4.03	0.15	1.42
亚硝酸盐/(mg/L)	0.317	0.005	0.095
耗氧量/(mg/L)	13.20	6.08	7.8
藻类/(个/mL)	130000	9100	49000

0.18

0.22

表 2-9 试验期间原水水质基本情况

水厂常规工艺流程如图 2-5 所示。

总磷/(mg/L)

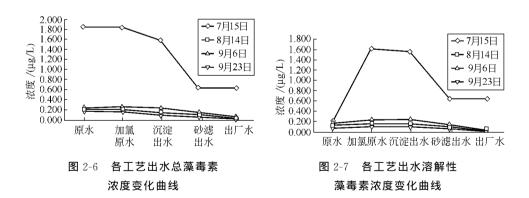


0.26

图 2-5 水厂常规工艺流程

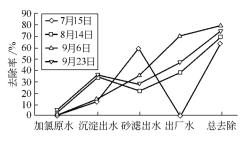
试验期间各参数均值为:流量 $4000 \text{m}^3/\text{h}$; 滤池周期 24 h; 滤速 6.5 m/h; 停留时间 3.0 h; 耗氮量 7.13 mg/L; 耗矾量 64 mg/L。

常规水处理工艺在不同阶段出水总藻毒素浓度变化和溶解性藻毒素浓度变化见图 2-6、图 2-7,其去除率见图 2-8、图 2-9。



常规处理工艺去除藻毒素的试验结果表明以下几点。

① 水厂常规工艺处理对藻毒素有着良好的去除效果,且随各工序中藻类数量和浊度的降低而降低,平均去除率可达到 73%,最高达到 82%。但在剩余的含量中,仍可能有一部分残留在藻细胞体内,因此应进一步强化工艺处理效果,以有效降低水中的藻含量和藻毒素含量。



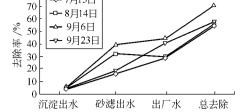


图 2-8 总藻毒素逐级去除率曲线

图 2-9 溶解性藻毒素逐级去除率曲线

② 预加氯能杀死藻类帮助提高混凝效果,同时也大大增加了水体中溶解性藻毒素的含量,并给后续藻毒素去除增加了难度。

80

→ 7月15日

- ③ 混凝沉淀对去除溶解性藻毒素作用较小,但经生物砂滤和加氯氧化后能有效降解水中溶解性藻毒素含量,去除率平均达 63%左右。
- ④ 原水中藻毒素含量以藻细胞内的藻毒素为主,占总量的 60%,而在各净水工艺阶段,由于藻类的死亡释放出大量的藻毒素,使水中溶解性藻毒素含量约达到总量的 80%。
 - ⑤ 高藻期蓝藻毒素 YR、RR、LR 呈数量级的递增关系。

2.4.6 高锰酸钾复合药剂除藻臭

陈忠林、王东田、李圭白等对以黄河水为水源的郑州市自来水公司 B 水厂,采用高 锰 酸 钾 复 合 药 剂 (PPC)、粉 末 活 性 炭 (PAC)和 过 氧 化 氢 (H_2O_2) 等药剂,对该厂不同处理工艺条件下去除水中由藻类引起的鱼腥臭的效果进行了试验研究。

每逢冬春之交,出水鱼腥臭味时有暴发,加热或烧开后鱼腥臭味加重。为确定出水中鱼腥臭味突然加剧的根本原因,对进水水质进行了调查。表 2-10 中列出了出水臭味加剧过程中进水水质变化趋势。由表 2-10 看出,此期间进水中总铁、氨氮、耗氧量、藻类均呈现明显上升趋势,而所监测的其他指标均较平稳,无明显变化。从各指标增长幅度看,藻类增长 36.6 倍,总铁增长 3.5 倍,氨氮增长 2.0 倍,耗氧量增长 1.8 倍,由此推断,藻类急剧繁殖是突然暴发鱼腥臭的主要原因。

日期	1	8	15	20	23	26	30
·····································	16	16	18	28	18	16	10
	4	4	4	5	6	6	5
色度/倍	10	10	10	10	10	10	10
	无	无	无	无	无	无	无

表 2-10 出水臭味加剧过程中进水水质变化监测结果

日期	1	8	15	20	23	26	30
pH 值	8.09	8. 10	8. 12	8.10	8. 10	8.11	8. 13
	180	180	175	185	190	185	195
氯化物 /(mg/L)	94.0	94.0	94.0	92.8	90.2	95.0	102
	290.0	282.5	282.5	292.5	310.0	290.0	297.5
—————————————————————————————————————	67	66	64	66	73	64	68
	29.79	28.58	29.79	31.01	31.01	31.62	31.01
	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.6	0.6
氨氮 /(mg/L)	0.6	0.4	0.4	0.6	0.6	1.20	1.2
亚硝酸盐氮/(mg/L)	0.04	0.02	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05
硝酸盐氮/(mg/L)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6
	3.63	3.94	3.70	5.07	6.40	5.20	5.20
总锰/(mg/L)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
藻类/(×10 ⁴ 个 /L)	22.4	44.8	151.2	124.8	390.4	819.6	723. 2

试验表明,采用预氯化及各种药剂处理控制水中鱼腥臭味的优劣顺序为: $PPC>PAC>H_2\,O_2$ 。

试验得出 PPC 投加量在 $1\sim2\mathrm{mg/L}$ 即可控制出水鱼腥臭味在 $0\sim1$ 级,达到可饮用标准。这一结果表明,采用 PPC 控制 B 水厂出水中鱼腥臭味是可行的。

经分析认为,PPC的除臭机理是:PPC溶解投加到水中后有很好的均匀分散性,可以对水中均匀分散的微量臭味物质进行充分的氧化或吸附去除,PPC各组分间的协同作用是其具有显著除臭效果的关键。

2.4.7 投泥除藻

关心丽采用投泥除藻的方法对水厂含藻水进行了试验研究。生产应用的结果表明:它是一种投费少,安全可行的方法,适用于中小型水厂。

- (1) 某水厂原水取自大沙河水库水,原水 6.2NTU,色度 38CU,pH 值 8.8,藻类密度 123×10⁴ 个/L,臭味 3 级。
- (2) 针对藻类对净水生产带来的危害和影响,经综合分析,确定采用投泥除藻,选择不同泥质进行比较。对不同泥质分别进行了沉降和除藻试验。不同泥质对原水水质的影响见表 2-11,投泥试验结果见表 2-12。
- (3) 投泥除藻的生产试验。水厂生产水量 $6 \times 10^4 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$,混合反应时间 $12 \sim 15 \,\mathrm{min}$,斜管沉淀时间 $30 \,\mathrm{min}$,投碱式氯化铝 $2.5 \sim 4.5 \,\mathrm{mg/L}$,沉淀池出水(滤前)滤池滤后的检测藻类结果见表 2-13。

表 2-11 投泥对原水水质的影响

项 目	浊度	细菌总数/(cfu/mL)	大肠菌群/(个/L)	耗氧量/(mg/L)
原水	3NTU	120	940	1.36
投山泥	20NTU	130	1100	1.80
投田泥	20NTU	480	1500	1.40
投黏土	20NTU	520	1300	2.0

表 2-12 投泥试验结果

项 目	原水	投泥	原水不投泥				
坝 日	1	2	3	4	5		
搅拌前浊度	21.5	21.5	10	10	10		
投矾量/(mg/L)	4.0	4.0	4.0	4.0	0		
搅拌 4min 投氯/(mg/L)	0.3	0	0.3	0	0.3		
沉降 30min 后浊度/NTU	2.14	1.74	1.18	3.8	6.0		
沉降 30min 后 pH 值	7.0	7.1	7. 1	7.2	7.2		
沉降 30min 后余氯/(mg/L)	0.05	0	0.1	0	0.15		
上清液加热到 50℃时臭味	0 级	1 级	2 级	2 级	2 级		
上清液藻类/(×104 个/L)	5.1	6.0	25.3	27.5	45.5		

滤池	反冲洗后 10h		反冲洗	后 20h	反冲洗	:后 25h	反冲洗后 30h	
编号	滤前	滤后	滤前	滤后	滤前	滤后	滤前	滤后
2#	5.8	0	4.2	0.05	3.8	0.05	3.5	0.09
3 #	5.1	0	4.5	0.03	5.1	0.05	5.9	0.10
4 #	5.3	0	5.5	0.03	5.3	0.03	6.6	0.07
5#	4.4	0.01	4.9	0.01	3.6	0.02	7.5	0.23

在原水藻类 45.5×10^4 个/L 时,通过投泥除藻方法,使高藻原水处理基本可使滤池维持低藻时生产状态。藻类大部分在反应池,沉淀池已去除(去除率达 80%),减轻了滤池负担,滤池功能得以充分发挥,根据对各滤池监测结果显示,滤池反冲洗后 10h 的运行基本上可将藻类全部滤去,随着滤池运行时间的延长,少量藻类可能会透过滤池,但只要加强对滤池的监控,正常运行 30h 的滤池除藻率可达 97%以上。

- (4) 经几年来的试验与生产上的应用,投泥除藻效果显著,具有投资小,不需添置特殊设备和特殊药剂材料,只需适当调节投泥量即可,是经济且有效的除藻方法。总的来说,投泥除藻有如下效果。
- ① 在低浊多藻时期,原水浊度在 $3\sim10$ NTU 投加泥浆水,使浊度提高 $15\sim20$ NTU 之间,反应沉淀除藻率达 $80\%\sim90\%$,不投泥的原水反应沉淀除藻率不足 60%。

- ② 投泥除藻在滤池正常运行 30h 除藻率仍可达 97%以上,说明投泥除藻可以保证滤池正常功能的发挥,而不投泥除藻对滤池功能影响很大,运行不足 30h 去除率仅 70%。
- ③ 投泥除藻能通过吸附藻类快速沉淀,配合适当投加混凝剂和消毒剂, 将藻类代谢物与沉积物产生的臭味及时去除,出厂水臭味可达到 0 级。
- ④ 根据试验和生产中应用结果表明。2000~2002年从试验到生产应用,投泥除藻是目前该厂一种较为符合环保、安全有效的方法。根据地方卫生防疫站长期监测,出厂水质均小于 1.0mg/L,满足要求。
- (5) 目前所投泥的质量仍存在一定问题,污染原水水质,增加药耗,有待 改进。

参考文献

- 1 秦钰慧主编.饮用水卫生与处理技术.北京.化学工业出版社,2002
- 2 王占生,刘文君编著.微污染水源饮用水处理.北京:中国建筑工业出版社,1999
- 3 化学工业出版社组织编写.水处理工程典型设计实例.北京:化学工业出版社,2001
- 4 张自杰主编.排水工程.北京:中国建筑工业出版社,2000
- 5 陈培康, 裘本昌主编. 给水净化新工艺. 北京. 学术书刊出版社, 1990
- 6 给排水化学组编. 给水排水化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1979
- 7 余国忠,王占生.藻毒素的特性与其净水工艺选择.环境与健康杂志,2002,19(2)158~160
- 8 宗兵年,李怀正,杨维. 自来水厂气浮除藻的问题和对策. 给水排水, 1999, 25(10): $25\sim27$
- 9 彭海清, 谭章荣, 高乃云等. 给水处理中藻类的去除. 中国给水排水, 2002, 18 (2): 29~31
- 10 朱光灿,吕锡武.去除藻毒素的水处理技术研究进展.中国给水排水,2003,19(8): $36\sim40$
- 11 季民,吴昌敏,贾霞珍等.生物接触氧化法对引滦水中藻类的去除.中国给水排水,2003,19 (8).56~58
- 12 黄廷林,张红亮. 微污染水源水预氧化除藻试验研究. 给水排水,2004,30(8): $1\sim 5$
- 13 尹卫红,宋向阳,张湛军等.郑州市白庙水厂混凝沉淀除藻的研究.工业用水与废水,2000,31 (4):7~9
- 14 戎文磊,周圣东,奚稼轩.水厂常规工艺去除藻毒素的研究.净水技术,2004,23(1): $1\sim 4$
- 15 **陈忠林**,王东田,李圭白等.高锰酸钾复合药剂除藻臭试验.中国给水排水,2000,16 (11): 58~60
- 16 关心丽.净水工艺投泥除藻的研究.净水技术,2003,22(6), $4\sim6$
- 17 张东署译. 使用二氧化氯控制 THMs. 首届上海二氧化氯及水处理技术国际研讨会. 上海: 2001, 5
- 18 **朱惠刚, 施玮, 吴静. 水体藻类污染与健康. 净水技术**, 2000, 18 (1): 31~34
- 19 韩志国,武宝王,郑解生等.淡水水体中的蓝藻毒素研究进展(综述). 暨南大学学报(自然科学版), 2001, 22 (3): $129\sim135$
- 20 **梁文艳**,曲久辉. 饮用水处理中藻类去除方法的研究进展. 应用与环境生物学报, 2004, 10(4): $502\sim506$

第3章 水的除氟

3.1 概述

氟是地球表面分布最广的元素之一,在土壤和岩石中氟以磷灰石 $[3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF]$ 、萤石(CaF_2)和冰晶石(Na_3AlF_6)等形式存在。当地下水或雨水流经高氟地层时,氟可溶解于水中。无机氟化物(fluoride)用于铝的生产,在钢铁和玻璃纤维工业中作为一种助焊剂,并可用于生产磷酸盐肥料等。氟是人体维持正常生理活动不可缺少的微量元素之一,但通常情况下,人体从外界摄入的氟过多或不足都会影响健康。长期饮用含氟量低于 1mg/L 的水,易患龋齿;而地方性氟中毒主要是饮水和食物中过量的氟通过消化道侵入人体而造成的。

多年来,饮用高氟水所带来的病痛严重困扰着人们。高氟水分布十分广泛,据世界卫生组织 1970 年统计,46 个国家中有 28 个国家饮用水氟离子浓度超标。这些国家主要分布在北纬 $35^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 之间,如非洲的肯尼亚地下水含氟量高达 $0 \sim 2800 \, \mathrm{mg/L}$,坦桑尼亚为 $0 \sim 95 \, \mathrm{mg/L}$ 。高氟水在我国分布也很广,遍布 29 个省、市、自治区,饮用高氟水造成的氟中毒症是一种重要的地方病。

3.1.1.1 在水中和其他环境中的含量水平

3.1.1 氟化物在环境中的存在及人群暴露水平

氟化物存在于地表水和地下水中。地下水中氟化物的浓度变动很大,受多种因素的影响,例如供水区的地理、化学和物理特性,岩石的性质、pH 值、温度、井深等。一般而言,范围为 $1\sim25\,\mathrm{mg/L}$ 。但在一些国家(印度、肯尼亚、南非等),其浓度远高于 $25\,\mathrm{mg/L}$ 。地表水中氟化物浓度较低,为 $0.01\sim0.3\,\mathrm{mg/L}$ 。海水中浓度高于淡水。在加拿大,饮水中氟化物浓度范围为小于 $0.05\sim0.2\,\mathrm{mg/L}$,加氟后达到 $0.6\sim1.1\,\mathrm{mg/L}$ 。在美国有 0.2%的人群饮用水中的氟化物浓度大于 $2\,\mathrm{mg/L}$ 。

根据全国调查资料 $(1983\sim1985~\rm f)$,地表水中氟浓度的 10%中位数至 90%中位数的范围是 $0.06\sim1.2 mg/L$,浅井水为 $0.06\sim4.0 mg/L$ 、深井和泉水为 $0.06\sim4.9 mg/L$ 。我国有 $7700~\rm f$ 人饮水中的氟化物浓度大于 1 mg/L,而约有 $7~\rm f$ 亿人饮用水中的氟化物浓度低于 0.5 mg/L。

在所有食品中可能都含有氟化物。据报道,各种食物中氟化物浓度有很大差异,其波动范围为 $0.1\sim8.0 mg/kg$,茶叶中含有较高浓度的氟化物,平均含量可达 100 mg/kg。

3.1.1.2 人群暴露水平

人体暴露于氟化物的水平取决于所生活的地理位置。例如在荷兰,每日总摄氟量为 $1.4\sim6.0\,\mathrm{mg}$,从食物中的摄入量占 $80\,\%\sim85\,\%$,从饮水中的摄入量为 $0.03\sim0.68\,\mathrm{mg/d}$ (饮水中氟化物平均浓度低于 $0.2\,\mathrm{mg/L}$)。而从牙膏中的摄入量为 $0.2\sim0.3\,\mathrm{mg/d}$ 。

WHO 综述了关于氟化物摄入量的一系列报道,在饮水中氟化物浓度小于 0.4 mg/L 的区域,其氟化物总摄入量范围为 $0.43 \sim 0.91 \text{mg/L}$ (从饮水中的摄入量为 $0.0 \sim 0.54 \text{mg/d}$);在饮用加氟饮水(质量浓度为 1 mg/L)的区域,氟化物的总摄入量为 $0.99 \sim 5.4 \text{mg/d}$ (从饮水中的摄入量为 $0.61 \sim 3.2 \text{mg/d}$)。 地下水中氟化物高的区域,饮水就会成为摄入氟化物的主要来源。而在我国某些地区,煤中氟化物浓度很高,则从空气中摄入的氟化物可达 $0.3 \sim 2.3 \text{mg/d}$;从食物中的摄入量可达 $1.8 \sim 8.9 \text{mg/d}$ 。

根据我国的调查,建议 $7\sim15$ 岁儿童适宜的和安全的总摄氟量分别为每人每日 1.9 mg 和 2.1 mg; 成人最大安全总摄氟量为每人每日 3.4 mg。

3.1.2 对人体健康的影响

氟化物具有防龋作用。人群饮水中氟浓度为 1 mg/L 或以上时与饮水中浓度为 $0.1 \sim 0.3 mg/L$ 相比,前者龋齿发病率减少 35%。当饮水中氟浓度为 1 mg/L 时未观察到令人厌恶的氟斑牙。饮水中适宜的氟浓度随着人群居住地区气温的不同而异,热带地区人们饮水量大,饮水中氟浓度就要比寒带地区低。有人认为,在气温高时,饮水中适宜的氟浓度应低于 1 mg/L,而在寒冷地区,其适宜浓度可达 1.2 mg/L。有报道指出,当饮水中氟浓度为 $1.5 \sim 2 mg/L$ 时,出现很轻度或轻度氟斑牙。另有报道表明,饮水中氟浓度为 $0.9 \sim 1.2 mg/L$ 时,轻度氟斑牙发病率为 $12\% \sim 33\%$ 。

粗略估计,温带地区饮水中氟浓度为 $1.5\sim2\mathrm{mg/L}$ 时,发生氟斑牙;而在较热的地区,氟浓度较低时,就可能发生氟斑牙。此外,当从饮水以外的途径(如食物和空气中)摄入的氟增加时,饮水中氟浓度低于 $1.5\mathrm{mg/L}$ 时也可能发生氟斑牙。

每人每日摄入的氟总量大约为 $3.0\sim4.5\,\mathrm{mg}$,其中 $60\%\sim70\%$ 的氟来自饮水,机体对饮水中的氟吸收率可高达 90%。当膳食中缺钙或属于低营养状态时,更可增进氟的吸收。

饮水中含有高浓度氟化物可引起氟骨症,在印度、中国、南非等国家均有 报道。饮用高氟水是导致地氟病流行的最基本、最重要的因素。更换恒齿时的 儿童因长期饮用含氟量高于 1 mg/L 的水可罹患氟斑牙,长期饮用含氟量高于 5 mg/L 的水的成人可罹患氟骨症,严重者会造成终生残疾,丧失工作能力。有报道指出,每日氟的摄入量达 $20 \sim 80 \text{mg}$,经 $10 \sim 20$ 年可引起残疾性氟骨症。对地方性氟中毒病人的调查表明,平均每日氟的摄入量为 9.88 mg,该结果提示,成人每日摄入量超过 8 mg 是有害的。我国的调查表明,每人总摄氟量为 1.9 mg/d 时,龋齿和氟斑牙发生率均保持在较低水平,此时的摄氟量是合适的。氟斑牙患病率为 30%时,相应水中氟浓度约为 1.18 mg/L。

饮水中氟浓度为 $3\sim 6\mathrm{mg/L}$ 时可引起氟骨症, $10\mathrm{mg/L}$ 以上可引起残疾性 氟骨症。

3.1.3 在饮水中限值的确定

我国《生活饮用水水质卫生规范》规定,氟化物的限值为 1 mg/L,是考虑到对牙齿有轻度影响及氟的防龋作用,以及我国广大的高氟区饮水进行除氟和更换水源所付出的经济代价,因此确定饮水中氟浓度限值为 1 mg/L 是安全的和合适的。由于我国幅员辽阔,气候条件很不一致,当地的具体问题应与卫生部门协商解决。因氟化物可通过多种途径进入人体,如果某些地区从食物或空气等途径摄入的氟较高时,则应考虑选用低氟水源。

全球 40~50 个国家和地区均有饮用高氟水的问题,我国是地方性饮水氟中毒流行最广泛、危害最严重的国家之一。全国城乡约有 8000 万人口饮用高氟水,由此而引发的地方性氟中毒遍及全国 29 个省、市和自治区,主要分布在广大农村地区,特别是经济落后的边远地区,严重影响着当地人民的身体健康和经济发展。改用低氟水源是防治饮水氟中毒的根本措施,但是,相当一部分高氟水地区往往无低氟水源可以就近引用,不得不采用饮水除氟技术。

3.1.4 除氟方法

近二三十年来,国内外对含氟水的处理进行了大量的研究,对除氟工艺及相关的基础理论的研究也取得了一些进展。目前,含氟水的除氟方法主要有吸附过滤法、混凝沉淀法、离子交换法、电渗析法、电凝聚法、反渗透法等。

3.1.5 除氟作用机理

氟离子半径小、溶解性能好,是较难去除的污染物之一。目前认识到的除 氟机理主要如下。

(1) 生成难溶氟化物沉淀 如钙盐法中将 F^- 转化为难溶的 CaF_2 沉淀。钙盐联合使用镁盐、铝盐、磷酸盐后,除氟效果增加,残氟浓度更低,主要原因是形成 了新 的 更 难 溶 的 含 氟 化 合 物。如 钙 盐 与 磷 酸 盐 合 用 时,生 成 $Ca_5(PO_4)_3F$ 沉淀, $CaCl_2$ 和 $AlCl_3$ 合用时,形成一种由钙、铝及氟组成的络合物沉淀,其具体组分和结构尚待进一步研究。一些由多种元素组成的氟化物,比单一元素组成的氟化物具有更低的溶解度,对它们形成条件的研究有助

干除氟工艺的改进和新方法的研究与开发。

(2) 离子或配位体交换 F^- 与 OH^- 半径及电荷都较为相近,除氟剂中的 OH^- 基团可与 F^- 交换而达到除氟的目的。如羟基磷酸钙 Ca_{10} $(PO_4)_6$ $(OH)_2$ 的除氟机理:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2F^- = Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 2OH^-$$

铝盐混凝法中,铝盐混凝剂的最有效成分 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ 及其水解后形成的 $Al(OH)_3$ 凝胶,其中的 OH^- 配位体都可与 F^- 交换。这一机理已被除 F^- 后体系 pH 值升高现象所证实。 $[Al_{13}O_4(OH)_{24-x}F_x]^{7+}$ 等阳离子形成后,可进一步水解生成 $Al_{13}O_4(OH)_{21}F_{10}$ 等羟氟铝化合物。由于这一类化合物在水中有一定的溶解度,致使单独使用铝盐混凝除氟时最终出水的氟离子浓度很难降至 $4{\sim}7mg/L$ 以下。

多数情况下离子与配位体交换是在固相中的 OH^- 和液相中的 F^- 之间进行的,降低液相中 OH^- 浓度或提高 F^- 浓度都有利于交换过程的进行。体系 pH 值降低时, OH^- 浓度降低,但 F^- 浓度会因形成 HF 而降低。最有利于 F^- 与 OH^- 进行交换的环境是 pH 值为 $6\sim7$ 的微酸性体系,这也是多数氟离子交换剂使用的最佳 pH 值范围。

(3) 物理或化学吸附 X 射线电子能谱的研究表明,活性氧化铝对 F^- 的吸附是通过对 NaF 的化学吸附来实现的。

$$Al_2 O_3 + Na^+ + F^- = Al_2 O_3 \cdot NaF$$

羟基磷酸钙 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 对 F^- 的吸附是通过对 CaF_2 的化学吸附来实现:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + Ca^{2+} + 2F^- = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot CaF_2$$

氟具有很强的电负性。红外光谱证实,在一些水化的 Al_2O_3 表面, F^- 可发生氢键吸附:

$$\begin{array}{ccc} OH & OH \\ | & | \\ -O-Al-OH+F^- & \longrightarrow & -O-Al-OH\cdots F \end{array}$$

物理吸附中,最重要的是静电吸附。混凝除氟过程中,铝盐水解生成的 $Al_3(OH)_4^{5+}$ 、 $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ 和 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ 等高价阳离子,可通过静电作用 吸附 F^- ,从而被随后形成的 $Al(OH)_3$ 矾花卷扫下来。在这种情况下,当水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等阴离子的浓度较高时,由于存在竞争作用,会使 $Al(OH)_3$ 矾花对 F^- 的吸附容量显著减少。

(4) 络合沉降 F^- 能与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 等阳离子形成络合物而沉降。 如铝盐混凝法中 Al^{3+} 与 F^- 形成 $AlF_x^{(3-x)+}$ 而夹杂在 $Al(OH)_3$ 中沉降下来。

3.2 活性氧化铝吸附过滤

吸附过滤中所采用的吸附剂是一种多孔性物质,它使水中 F-吸附在固体

表面,以达到除氟的目的。用于除氟常用的吸附剂主要有活性氧化铝、斜发沸石、活性氧化镁、蛇纹石、膨润土和骨炭,近年来还报道了氟吸附容量较高的氧化锆、坡缕石和铝酸钙等。利用这些吸附剂可将氟浓度在 $10 \, \mathrm{mg/L}$ 以下的天然水处理至 $1.0 \, \mathrm{mg/L}$ 以下。

吸附法一般将吸附剂装入填充柱,采用动态吸附方式进行,操作比较简便,除氟效果稳定。尽管吸附法有操作简便,除氟效果稳定的优点,但它同时存在如下两个缺点。① 吸附剂吸附容量低。常用的吸附剂如斜发沸石和活性氧化铝的氟吸附容量都不大,在 $0.06\sim2.0\,\mathrm{mg/g}$ 之间,羟基磷酸钙的氟吸附量可达 $3.5\,\mathrm{mg/g}$;活性氧化镁的氟吸附量可达 $6\sim10\,\mathrm{mg/g}$,但在使用过程中易流失,以稀土氧化锆为主制成的氟吸附剂的吸附容量可高达 $30\,\mathrm{mg/g}$,但这种新型的吸附剂的价格昂贵,难以普及利用。② 处理水量小。当水中氟浓度为 $5\,\mathrm{mg/L}$ 时,每千克吸附剂一般只能处理 $10\sim1000\,\mathrm{L}$ 水,且吸附时间一般都在半小时以上。因此,吸附法只适用于处理水量较小的场合,如小规模饮用水的除氟处理,一般不适用于水量很大或含氟量较高的工业废水处理。

3.2.1 活性氧化铝除氟的原理

活性氧化铝吸附过滤是目前技术比较成熟,应用最广、有效的除氟方法。活性氧化铝是将氧化铝的水化物经 $400\sim600$ °C 灼烧而成(或用一般的氧化铝投加碱性金属离子在 $400\sim500$ °C 下煅烧),属于 γ -氧化铝,含有巨大的比表面积,是一种白色颗粒状多孔分子筛吸附剂。活性氧化铝是两性物质,在水中具有离子交换性,等电点约在 pH=9.5,当水的 pH 值小于 9.5 时可吸附阴离子,大于 9.5 时可去除阳离子。因此,在酸性溶液中活性氧化铝为阴离子交换剂,对氟有极大的选择性。当水的 pH=7.1 时,它吸附阴离子的亲和力顺序为,

$$OH^{-}>F^{-}>SO_{4}^{2-}>Cl^{-}>HCO_{3}^{-}$$

而一般有机离子交换树脂,对氟的交换顺序位于最后,可以设想,活性氧化铝比离子交换树脂对氟有较高的吸附选择性,而对天然水体中常含有的离子选择性低。

3.2.2 影响除氟效果的因素

(1) pH 值 当原水 pH 值较高时,有较多 Al(OH)₃ 胶态沉淀物的析出,易使滤料板结,缩短运行周期,除氟容量较低,仅 $1\sim1.2$ mg/g。当进水 pH 值为 $5.0\sim5.5$ 时,除氟容量最高,可高达 8.3mg/g。例如,当原水含氟量 $C_0=20$ mg/L 时,取不同 pH 值的水样进行试验的结果如图 3-1 所示,可以看出,在 pH= $5\sim8$ 范围内时,除氟效果较好,而在 pH=5.5 时,吸附量最大。但是,为降低 pH 值消耗的盐酸用量可高达 0.94L/m³,出水中 Cl⁻ 由此而上升到 350mg/L,会出现咸味,还需加碱回调 pH 值至 7.0,这样不但增加成

本,还使水中 Na^+ 浓度增加。因此进水 pH 值降至 $6.0\sim6.5$ 为宜,滤料不会出现板结,除氟容量可提高 50%,约为 3.5 mg/g,不用回调出水 pH 值,盐酸用量亦可减少一半。

(2) 吸氟容量 吸氟容量是 指每 1g 活性氧化铝所能吸附氟的质量,一般为 $1.2\sim4.5 mgF^-/gAl_2O_3$ 。它取决于原水的氟浓度、pH 值、活性氧化铝的颗粒大小等。在原水含氟量为 10g/L 和

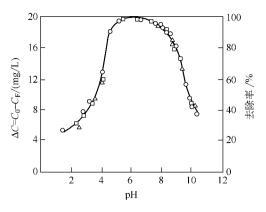


图 3-1 pH 值与除氟效果关系

 $20 \, \mathrm{mg/L}$ 的平行对比试验中,如保持出水 F^- 在 $1 \, \mathrm{mg/L}$ 以下时,所能处理的水量大致相同,说明原水含氟量增加时,吸氟容量可相应增大,氟吸附量和初始氟浓度基本是直线关系。

(3) 原水 HCO_3^- 浓度 在天然水系中水的 pH 值范围在 $6.5\sim8.5$ 之间,总碱度主要以 HCO_3^- 的形式出现。 HCO_3^- 浓度越高,吸附容量越低,当原水碱度较高时,因为

 $Al_2(SO_4)_3 + 6NaHCO_3 = 3Na_2SO_4 + 6CO_2 + 2Al(OH)_3$

所以有较多 $Al(OH)_3$ 胶态沉淀物的析出,易使滤料板结,缩短运行周期,使除氟容量较低。当采用硫酸调 pH 值时, HCO_3^- 浓度决定了加酸量。在我国高氟水水质的一个特点是 HCO_3^- 浓度往往偏高。

- (4) 含铁杂质 食用盐酸含 0.01%的 Fe、硫酸铝含 1%的 Fe_2O_3 ,这些含铁杂质水解后以氢氧化物形式在滤料表面沉积为土黄色物质,影响除氟效率。需定期用 4 mol/L 的 HCl 浸泡 2 h,溶解铁质并反洗排出。
- (5) 氧化铝颗粒粒径 氧化铝颗粒粒径越小,除氟容量越高。当原水氟含量、过滤流量和接触时间相当时,粒径为 $0.4\sim1.2$ mm 的小颗粒氧化铝的除氟容量可高达 $9\sim10\,\mathrm{mg/g}$;扁粒氧化铝的除氟容量也可高达 $8\,\mathrm{mg/g}$;粒径为 $0.5\sim2\,\mathrm{mm}$ 的大颗粒氧化铝的除氟容量为 $6\sim7\,\mathrm{mg/g}$;粒径为 $3\sim5\,\mathrm{mm}$ 的大球氧化铝的除氟容量仅为 $1.2\,\mathrm{mg/g}$ 。1 体积的大粒氧化铝每小时仅可处理 4.4 体积的含氟水,而 1 体积的小粒氧化铝每小时可处理 8.1 体积的含氟水。颗粒大小和吸氟容量成线性关系,颗粒小则吸氟容量大,但小颗粒会在反冲洗时流失,并且容易被再生剂 NaOH 溶解。国内常用的粒径是 $1\sim3\,\mathrm{mm}$,但已有粒径为 $0.5\sim1.5\,\mathrm{mm}$ 的产品。

由上可见,加酸或加 CO_2 调节原水的 pH 值到 $6.0\sim6.5$ 之间,并采用小

粒径活性氧化铝,是提高除氟效果和降低制水成本的途径。活性氧化铝除氟工艺可分成原水调节 pH 值和不调节 pH 值两类,调节 pH 值时为减少酸的消耗和降低成本,我国多将 pH 值控制在 $6.5\sim7.0$ 之间,除氟装置的接触时间应在 15 min 以上。此外,滤料的晶型、强度、再生剂及其再生方式、流速、流向、停留时间等,都会影响活性氧化铝的除氟效果。

有文献指出活性氧化铝和水接触 10 min,大部分氟被除去,延长到 30 min 除氟效果并无多大提高,原水含氟量高 pH 值低和碱度低时,除氟容量就高。

3.2.3 再生工艺

- (1) 再生液的选择 为提高氧化铝的使用寿命,选择合适的再生液,对氧化铝进行周期性的再生是十分重要的。活性氧化铝柱失效后,出水含氟量超过标准时,运行周期即告结束需进行再生。再生时,活性氧化铝柱首先反冲洗 $10\sim15$ min,膨胀率为 $30\%\sim50\%$,以去除滤层中的悬浮物。再生液浓度和用量应通过试验确定,一般采用 $1\%\sim2\%$ 的 Al_2 (SO_4) $_3$ 或 NaOH 溶液再生。再生后用除氟水反冲洗 $8\sim10$ min。再生时间约 $1.0\sim1.5$ h。采用 NaOH 溶液时,再生后的滤层呈碱性,必须再转变为酸性,以便去除 F^- 和其他阴离子。这时可在再生结束重新进水时,将原水的 pH 值调节到 $2.0\sim2.5$ 并以平时的滤速流过滤层,连续测定出水的 pH 值,当 pH 值降低到预定值时,出水即可送入管网系统中应用。然后恢复原来的方式运行。
- (2) 废液处理 再生后的废碱液和首次反冲洗的废水中含 $100\sim200\,\mathrm{mg/L}$ 氟化物和碳酸钠等,应先将废水排入不渗漏的水槽中,加适量酸至 pH 值为 7 左右,再按 $1\,\mathrm{m}^3$ 废水加 $2\,\mathrm{kg}$ 工业氯化钙的比例,边加边搅拌,静置 6 天,使 CaF_2 和 $CaCO_3$ 沉降。沉淀物约占废水体积 1/15,其上清液含氟量小于 $30\,\mathrm{mg/L}$,可随下一周期反冲洗水排出,其沉渣可定期清出并深埋于远离水源的地方。

3.2.4 活性氧化铝吸附过滤法除氟设计概述

滤料粒径一般为 $0.5\sim2.5$ mm,滤料的不均匀系数 $K_{80}\leq2$ 。

滤层厚一般采用 $700\sim1000$ mm,承托层采用卵石,其高度一般为 $400\sim700$ mm,粒径级配同普通滤池。

滤速一般采用 $1.5\sim2.0\mathrm{m/h}$,也有采用 $3\mathrm{m/h}$ 的,相应接触时间为 $20\sim30\mathrm{min}$ 。

采用硫酸铝作再生剂,其用量与除氟量之比为 60:1,再生液含量为 $1\%\sim2\%$ 。

再生时先用原水自下向上进行反冲洗(初冲洗),冲洗强度 $11\sim12L/(s\cdot m^2)$,冲洗时间 $5\sim8min$,膨胀高度一般为 50%左右。然后用 2%的硫酸铝溶液再生,再生液自上向下通过,滤速为 0.6m/h 左右,历时 $6\sim8min$ 。再生后

用除氟水进行反冲洗 (终冲洗),冲洗强度与初冲洗相同,历时 $8\sim10 \mathrm{min}_{\circ}$

投药溶液桶的容积 (V, m^3) 为:

$$V = X_t \times 1000c \tag{3-1}$$

式中,X 为药剂投配量,kg/h; t 为每桶配一次药剂供使用的时间,一般采用 4h: c 为配制溶液的浓度,mg/L。

溶液桶应设两个,轮换使用。桶壁超高采用 $0.1\sim0.15$ m。

溶药桶设一个, 其容积按溶液桶的 30 % 计算。

我国宁夏、天津、河北等地用活性氧化铝进行集中式或分散式除氟罐现场 试验,表明活性氧化铝在适宜的条件下可取得很好的除氟效果。活性氧化铝有 除氟容量高且随含氟量的增加而增加、处理费用低等优点,但设备投资较高、 接触强酸强碱安全性差等缺点。

3.3 骨炭吸附过滤

3.3.1 骨炭吸附过滤机理

骨炭是一种黑色、多孔的颗粒状物质,主要组成为磷酸钙 $57\% \sim 80\%$ 、碳酸钙 $6\% \sim 10\%$ 、活性炭 $7\% \sim 10\%$ 。与水接触时,骨炭能在一定限度上吸收大量的污染物如色素、异臭、异味成分。

骨炭法是仅次于活性氧化铝而在我国应用较多的除氟方法。X 射线荧光光谱仪的定性分析表明,骨炭主要由 Ca、P、S 等组成。X 射线衍射仪的结构分析结果表明,其主体成分是羟基磷酸钙。发射光谱仪分析结果指出,经骨炭降氟处理的出水中 Ca^{2+} 浓度明显减少,说明 F^- 与 Ca^{2+} 生成 CaF_2 ,被骨炭巨大的比表面积吸附而降低了原水中的氟浓度。骨炭的平衡吸附容量与出水含氟量的关系可用朗缪尔吸附等温方程式表示,同时也证实了骨炭除氟的吸附机理。由于骨炭的主要成分是羟基磷酸钙,其分子式可表示为 Ca_{10} (PO_4) $_6$ (OH) $_2$,交换反应如下:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2F^- \Longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot F_2 + 2OH^-$$

当水的含氟量高时,反应向右进行,氟被骨炭吸收而去除。

骨炭除氟流程基本与活性氧化铝相同,将骨炭除氟剂装入交换罐内,水自上而下过滤,水与除氟剂接触时间为 $10 \min$,处理后的水氟含量即达到饮用要求。除氟容量可达 $3 \sim 4 \operatorname{mgF}^-/g$ 骨炭。

3.3.2 影响除氟效果的因素

- (1) pH 值 进水 pH 值对骨炭除氟效果有明显影响。pH 值越低,除氟容量越高,但在 pH 值为 $6.5\sim8.5$ 时,除氟容量无明显差异。高氟地下水的 pH 值大多数为 8.0 左右,故无必要调节原水的 pH 值。
 - (2) 滤速 滤速越慢,除氟容量越高,最佳滤速为 $3.5 \sim 4.0 \, \text{m/h}_{\odot}$

(3) 水温 水温越高,除氟容量越高。

3.3.3 再生工艺

骨炭再生一般用 1% NaOH 溶液浸泡,然后再用 0.5%的硫酸溶液中和。 基本步骤为:反冲洗→碱再生→淋洗→酸中和→淋洗。滤层得到再生后又成为 羟基磷酸钙,即可再次开始除氟运行。

骨炭法除氟较活性氧化铝法的接触时间短,只需 5min,且价格比较便宜,但是机械强度较差,吸附性能衰减较快。据报道,骨炭虽能再生,但使用多年的骨炭除氟性能会明显下降,影响除氟效果,必须全部更换。

骨炭和活性氧化铝是美国公认的六种除氟方法中的两种,在我国的研究和使用也较早。作为传统的除氟剂,具有吸附容量大、技术成熟等优点,适于进行大规模的除氟处理,可用做水厂集中除氟使用。

3.4 铝盐混凝沉淀

铝盐混凝沉淀除氟是利用铝盐的混凝作用,适用于原水含氟量不高并需同时去除浊度时。铝盐混凝除氟剂包括聚合氯化铝、氯化铝、硫酸铝等。氯化铝和硫酸铝是饮用水处理中常用的混凝剂,对碱度和 pH 值较高的原水,具有较好的除氟效果。

3.4.1 机理

早在 1934 年 Boruff 曾指出,水中含氟化合物为 $2\sim3$ mg/L 时,添加 530mg/L 硫酸铝,即可将氟化物降低到 1mg/L,在除氟方法研究中,总结出饮水中氟浓度在 $5\sim6$ mg/L 时,应投加硫酸铝 $500\sim600$ mg/L,pH 值控制在 $6.5\sim7.5$ 之间。其原理为硫酸铝的 AI^{3+} 与水中 OH^{-} 反应,生成氢氧化铝,氢氧化铝在 pH 值 $6\sim7$ 的范围,按下列反应把氟除去:

$$Al(OH)_3 + F^- \longrightarrow Al(OH)_2 F + OH^-$$

 $Al(OH)_2 F + F^- \longrightarrow Al(OH) F_2 + OH^-$
 $Al(OH) F_2 + F^- \longrightarrow Al F_3 + OH^-$

氟被吸附在氢氧化铝胶体颗粒上沉淀出来,该法除氟后,水质碱度与含氟量均下降。而硫酸根增加较多。该法适用于软水除氟,易于操作,设备简单,还同时除去铁和锰,缺点为混凝剂用量较大、废渣占体积、再生利用有待于解决。Dahi 等研究证明氟化物只是被松松地固定在 Al(OH)₃ 絮状物上,处理后的水需在絮状物形成后 2h 之内放出,否则水中氟化物浓度会开始十分缓慢但稳定地上升。印度以低费用的 Nalgonda 技术应用于不同含氟量饮用水的除氟,其混凝剂主要也是硫酸铝,同时该技术被用在非洲等家庭用除氟设备。我国从20 世纪 70 年代开始,广泛采用硫酸铝除氟技术。

国内学者凌波用烧杯试验模拟混凝、沉淀、过滤除氟工艺,试验表明,当

水中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 等阴离子与 F^- 共存时,由于竞争吸附,铝盐形成的矾花 $Al(OH)_{3(S)}$ 对水中 F^- 的吸附容量显著减少。对同样的原水水质,在同样的铝盐投加量和水处理工艺条件下,聚合氯化铝的除氟效果最好。但是,卢建杭等人在烧杯搅拌试验的基础上,通过絮体的 ζ 电位测定、X 射线粉晶衍射、红外光谱、X 射线光电子能谱等试验手段考察了铝盐混凝除氟的作用机理。结果表明,铝盐混凝除氟的主要作用机理有吸附、离子交换、络合沉降等;铝盐混凝除氟效果与混凝 pH 值密切相关,认为在 pH 值为 $5.8 \sim 7.0$ 条件下除氟效果最佳。对于两种形态的铝盐,从除氟过程和机理上看,单体铝盐中的 $Al(H_2O)_6^{3+}$ 形态要比聚合铝中的聚羟铝阳离子形态更有利,因而总体除氟效果比聚合铝要好。

3.4.2 影响除氟效果的因素

- (1) 原水氟含量 铝盐混凝剂的投加量较高,且随着原水含氟量的增加而增加。故铝盐混凝剂只适宜于处理含氟量小于 4 mg/L 的原水,否则,处理后水中的 Cl^- 或 SO_4^{2-} 将超过卫生标准的规定。通常,铝盐除氟适用于原水含氟量较低并需同时去除浊度的原水。
- (2) 原水 pH 值和碱度 当原水的 pH 值和碱度较高时,氯化铝和硫酸铝的除氟效果较好,当原水 pH 值为 $6.0\sim8.0$ 时,以选用聚合氯化铝为宜;当原水 pH 值为 5.5 时,活性氧化铝除氟效果最好。
- (3) 投药方式的优劣次序 泵前水泵叶片搅拌最好,机械搅拌次之,直接 投加最差。
- (4) 沉淀时间 沉淀时间越长,除氟效果越好,出水浊度越低,但超过4h后,出水含氟量和浊度的下降趋势明显减慢。

3.4.3 铝盐混凝沉淀除氟设计概述

水中 Cl⁻ 浓度高时采用硫酸盐混凝剂,当水中硫酸盐浓度高时,宜用氯盐 混凝剂,当以上两种盐浓度均高时可用碱式氯化铝。

混凝时间 $5\sim60$ min, pH 值一般应控制在 $6.5\sim7.5$ 之间。

一般药剂的用量是除氟量的 $100\sim200$ 倍,所以仅适用于含氟量低或需同时去除水中浊度时。对于含氟量超过 $4\mathrm{mg/L}$ 的原水,投加比例增加,且处理效果不佳。另外,铝盐混凝剂投量太大使处理后的水中含有大量溶解铝,因此应用越来越少。

需设置絮凝、沉淀池,沉淀采用变速或间歇沉淀的方式,除氟效果好。

工艺流程为:地下水→混凝→沉淀→过滤,当原水水质较好时可省去沉淀 或过滤处理单元,一般采用泵前加药、水泵混合,静置沉淀,取上层清水 饮用。

3.5 羟基磷灰石除氟

3.5.1 概述

羟基磷灰石又称羟基磷酸钙(hydroxylapatite 或 hydroxyapatite, HAP), 化学组成为 3Ca₃(PO₄)₂ • Ca(OH)₂ 或 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ 、Ca₅(PO₄)₃OH。 HAP 的溶解度和表面性能以及组成比等有关参数分别为: 溶度积常数 $K_{\rm sp}(25^{\circ}{\rm C}) = (6.3 \pm 2.1) \times 10^{-59}$,表面积 $26 {\rm m}^2/{\rm g}$ (以 N_2 吸附法测定),Ca/P 摩尔比 1. 69 ± 0.04 (化学计量理论值 Ca/ P = 1. 67)。 HAP 是脊椎动物的骨骼 和牙齿等生物硬组织的主要无机物成分,也是磷酸盐矿物的主要成分。HAP 合成材料是一种耐高温、耐碱和水不溶性的多用途无机材料,表面特性和结构 呈多孔单晶或多晶的六方晶系结构。因其具有与骨骼和牙齿相似的无机成分, 决定了它可用于人造骨和牙齿的补缀填充材料代替人骨和牙齿。因具有生物亲 和性,则在临床上可作为生物材料,其结构的疏松性决定了它能使多肽和蛋白 质等大分子以物理吸附或化学吸附的形式在其表面吸附。HAP的晶体结构形 式和离子半径相似性决定了某些阳离子(如 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 等)可与其晶格上的 Ca^{2+} 发生交换,某些阴离子(如 F^- 、 HCO_0^- 、 $H_{\circ}PO_{\sim}^{-}$ 等)可与其晶格上的 OH^{-} 交换,利用它的这些特性可用于许多有害 重金属离子和 F-的富集分离,制成吸附剂或降氟剂。另外 HAP 尚可用作脱 臭剂和毛发化妆品的主要原料,用于油脂类的精制,除去油脂的游离脂肪酸和 过氧化物,降低油脂酸价和过氧化值的精制原料等。

3.5.2 羟基磷灰石合成方法与合成条件

3.5.2.1 羟基磷灰石的合成方法

工业上生产 HAP 主要采用诸如氟磷灰石和磷灰石等磷矿石作为磷的原料,再与钙盐进行反应。由于高品位磷矿石的储藏量有限,人们正在寻求新的可利用的含磷原料资源,例如利用米糠或玉米糠中含有以植酸盐状态存在的磷。山田典章等曾研究利用米糠生产 HAP 的工业方法。在实验室合成 HAP 方法主要基于在适当的反应条件下将无机含磷物质与含钙物质混合反应制成。山田典章等还将合成方法归纳为湿式法、干式法和水热法三类。

(1) 湿式法 将钙盐碱性溶液 [如 Ca(OH)₂、CaCl₂、Ca(NO₃)₂、Ca(CH₃COO)₂或 CaCO₃+OH⁻等] 一般在 pH 值 7~11 和温度 0~95℃条件下逐滴加入磷酸溶液 [如 H₃PO₄、(NH₄)₂HPO₄ 或 Na₂HPO₄(K₂HPO₄)等]进行反应,其典型反应如下。

反应 (A): $10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18H_2O$ 反应 (B): $6(NH_4)_2 HPO_4 + 10Ca(NO_3)_2 + 2H_2O \longrightarrow$

该法设备简单、用料少且成本低,适宜大规模工业生产,但产物颗粒较细,不易过滤。

(2) 干式法 将 CaHPO₄、Ca₂ P₂ O₇ 等磷酸盐和 CaO、CaCO₃ 等的钙盐混合,在 1000℃以上的高温条件下和水蒸气或空气气氛中进行固态反应。其典型反应如下。

$$6CaHPO_4 + 4CaCO_3$$
 空气 $Ca_{10} (PO_4)_6 (OH)_2 + 2H_2O + 4CO_2$ $3Ca_3 (PO_4)_2 + CaO$ $\stackrel{\mathbf{2}}{\frown} Ca_{10} (PO_4)_6 (OH)_2$

该法反应时间长,反应需用高温设备,成本较高,实用性差。

(3) 水热法 将磷酸钙盐的溶液置于高压容器中,用热水水解进行反应。 其典型反应如下。

$$10\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{200^{\circ}\text{C}} \text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2 + 4\text{H}_3 \text{PO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$$

该法可获得大结晶沉淀,但反应需用高压容器,设备投资大,成本高,不 适宜工业生产。

综上所述,以湿式法较适宜实验室合成和工业生产,其中以反应(A)法 步骤最简便和经济易行。

3.5.2.2 羟基磷灰石的合成条件

采用反应(A)法合成 HAP 的方法主要将 $Ca(OH)_2$ 悬浮液中逐滴加入 H_3PO_4 溶液并控制在一定温度和 pH 值条件,并在不断搅拌下保持一定的熟化时间和熟化温度来完成。为了保证其反应产物为纯的 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 和组成比(Ca/P 摩尔比)接近于 1.67,并防止 $CaHPO_4$ • $2H_2O$ 、 $Ca_4H(PO_4)_3$ • $2.5H_2O$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、 $CaCO_3$ 或碳酸盐的可变成分 $[Ca_5(PO_4)(OH)_x(CO_3)_y]$ 等磷酸盐杂质成分共沉淀,因此必须严格控制反应条件。反应温度一般控制在 $60\sim80$ $\mathbb C$ 。最终反应的 pH 值控制在 $10\sim11$,当 pH<10 时其产物组成中含有 $Ca_4H(PO_4)_3$ • $2.5H_2O$ 和 $CaHPO_4$ • $2H_2O$ 等杂质,当 pH>11 时反应流动不充分,产品质量差且产率降低。熟化时间一般控制在 1h 以上。熟化温度为 $90\sim95$ $\mathbb C$,接近煮沸。最后过滤、洗涤、干燥和粉碎并成型。

3.5.3 羟基磷灰石除氟机理

不同学者对羟基磷灰石除氟机理的解释各不相同。目前存在以下四种不同的观点。① $HAP = F^-$ 的反应是产生双分解和交换作用,② F^- 在 HAP 表面上的吸附作用,③共沉淀作用,④HAP 中的 OH^- 发生离子晶格的置换或交换作用。上述观点有待进一步深入探讨和研究。

M. J. Larsen 和毕华银等认为,羟基磷灰石除氟主要基于氟与磷灰石的共沉淀原理。

2NaF+6H₃PO₄+CaCl₂+9Ca(OH)₂ ==2Ca₅(PO₄)₃ • F
$$\checkmark$$
 +2NaCl+18H₂O 4Ca(OH)₂+6CaHPO₄ • 2H₂O+2F⁻ ==Ca₁₀(PO₄)₆ • F₂ \checkmark +8H₂O+2OH⁻

由于氟磷灰石的溶度积很小,上述反应都是不可逆的。根据反应平衡式和分子量计算氟磷灰石中氟与磷酸钙的比率、氟磷灰石和羟基磷灰石的最大沉淀率,可以证实该共沉淀机理。但是处理后水中 PO_4^{3-} 的大量增加没有得到证实。

Mccann 认为固体 HAP 与氟化物反应的形式有两种。一种是双分解反应形成 CaF_2 ; 另一种是与 OH^- 交换反应形成 Ca_{10} $(PO_4)_6F_2$ [或 Ca_{10} $(PO_4)_6FOH$],其反应方程式如下。

双分解反应
$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20F^- \longrightarrow 10CaF_2 + 6PO_4^{3-} + 2OH^-$$
 交换反应 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2F^- \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 2OH^ Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + F^- \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6FOH + OH^-$

试验结果表明:当用 0.1g 固体 HAP 处理 $5\sim20mg/L$ F^- 溶液后,其产物 全部为 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$,当开始 F^- 浓度约为 100mg/L 时,处理后其产物除了 Ca₁₀ (PO₄)₆F₂「或 Ca₁₀ (PO₄)₆FOH] 外,还有部分 CaF₂ 产生;当 F 含量达 到 0.1%或 0.2%时,产物基本上是 CaF_2 。 Casser 等则认为 HAP 与 F^- 的反 应是吸附作用。在低浓度 F^- 存在下,HAP 除了能吸附 F^- 外,尚同时吸附 $H_2PO_4^-$ 和 H^+ 。在高浓度 F^- 存在下,HAP 与 F^- 的吸附反应产物将大大超 过 CaF2 溶度积,则其沉淀物为 CaF2。当继续增大 F-浓度后,CaF2 出现过饱 和状态,吸附反应只有单独 F-被吸附。根据在低浓度 F- (100mg/L 以下)、 $_{
m pH}=7$ 条件下,固体 $_{
m HAP}$ 与 $_{
m F}^-$ 反应的平衡溶解动力学研究表明:由于 $_{
m HAP}$ 界面上存在 F^- ,因而降低了 HAP 的溶解度,而含有 Ca^{2+} 的 HAP 的固体表 面形成阳离子的半渗透层,导致了 F-与阳离子半渗透层的吸附作用。Lin 等 研究 F^- 在 HAP 的表面性质时认为在低浓度 F^- 条件下,HAP 除氟机理主要 是 F-在 HAP 表面上的吸附作用。Lin 等在研究氟磷灰石-HAP-CaF。三种产 物共存的电迁移率-pH 值曲线中提出零电位点观点,即 pH=6.7 时,氟磷灰 石与 HAP 的电迁移率为零。当 pH<6.7 时三种产物均处在正电迁移率范围。 而 pH > 6.7 时,在低浓度 F^- 条件下,从曲线上表明:HAP 负电迁移率增加, 氟磷灰石负电迁移率减少,这是造成带负电荷的 F-在 HAP 表面上吸附作用 的原因,这种吸附作用的产生使 HAP 的表面更呈现负电荷,由于产生静电势 就有可能使这种吸附作用出现在 HAP 表面的 Ca²⁺ 晶格上。

在国内,王连芳等对羟基磷灰石除氟机理的解释似乎更合理:在酸性条件下, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 中的 OH^- 不稳定,容易被水中的 H^+ 中和,形成带正

电荷的 Ca_{10} $(PO_4)_6^{2+}$; 当水中有 Ca^{2+} 存在时, Ca^{2+} 与 F^- 首先结合形成 CaF_3^- , Ca_{10} $(PO_4)_6^{2+}$ 再与 CaF_3^- 结合形成 Ca_{10} $(PO_4)_6$ $(CaF_3)_2$,从而能结合更多的氟。李新云等认为 HAP 除去饮水中氟化物的反应是 HAP 中的 OH-(晶格)与水中的 F^- 发生离子(晶格)置换或交换反应。置换反应方式有全部置换或部分置换两种,其反应方程式如下。

全部置换 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2F^- \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 2OH^-$

部分置换 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2+F^-\longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6FOH+OH^-$

当水中存在高浓度 F^- 或溶液反应在较强酸性情况下,由于 HAP 的晶格结构受到强力破坏发生双分解反应,其反应方程式如下。

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20F^- \longrightarrow 10CaF_2 + 6PO_4^{3-} + 2OH^-$$

因所研究的饮水中氟一般均在低浓度范围 $(2\sim 10 \,\mathrm{mg/~L})$,而饮水的 pH 值范围在中性或弱碱性范围 (pH= $7\sim9$),则在饮水降氟过程中 HAP 的 双分解反应实际上是不可能产生的。李新云等从研究 HAP 除氟和再生的试 验发现,HAP的动态绝对饱和容量要大干穿透饱和除氟容量,而当用表面 涂层方法再生(即在 HAP表面涂上一层新的 HAP)时,经6个周期的再生 试验,其再生效率仍可达到 46%。上述结果说明,HAP 除氟过程主要是在 HAP 表面发生,而在 HAP 晶格内部 F^- 的扩散过程非常缓慢,一旦达到饱 和,只有少部分 F-有机会(时间)向晶格内部扩散,使 HAP 表面重新具 有除氟能力,当 F^- 向内部扩散速度小干表面置换反应时,HAP 表面 OH^- (晶格) 很快被 F-置换, HAP 丧失除氟能力。HAP 经放置一段时间后,由 于 F-扩散至晶格内部,表面留出 OH-晶格后又恢复其除氟能力,这可以解 释为什么间歇除氟效果优于连续除氟效果,或绝对饱和除氟容量大于穿透饱 和除氟容量的原因。由于 HAP 晶格上阳离子 Ca²⁺与阴离子 OH-和被交换 阳阴离子的离子半径的相似性,即 HAP 的阴离子 OH^- 与 F^- 的离子半径相 近(r_{OH}⁻ = 0.168nm、r_F⁻ = 0.132nm),HAP 的阳离子 Ca²⁺ 与 Pb²⁺、Cd²⁺ 等的离子半径相近($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.099 \, \text{nm}$ 、 $r_{\text{Pb}^{2+}} = 0.120 \, \text{nm}$ 、 $r_{\text{Cd}^{2+}} = 0.097 \, \text{nm}$ 、 $r_{\mathrm{Hg}^{2+}}=0.110\mathrm{nm}$),这决定了某些阳离子可与 HAP 晶格上 $\mathrm{Ca^{2+}}$ 发生置换(交 换)反应,某些阴离子可与 HAP 晶格上的 OH-发生置换(交换)反应的 特性。

3.5.4 影响除氟效果的因素

- (1) 粒径 粒径越小,除氟效果越好。
- (2) 滤速 滤速越低,除氟效果越佳。
- (3) 过滤方式 间歇过滤的除氟效果优于连续过滤方式。所谓间歇过滤即每天过滤 $8\sim10\mathrm{h}$,其他时间停止运转。

综上所述,HAP是一种耐高温、耐碱和水不溶的多用途的无机合成材料。

其晶体结构呈多孔单晶或多晶的六方晶系结构,由于 HAP 表面特性和结构决定了 HAP 具有物理吸附和化学交换吸附的性质。可制成各种吸附剂和离子交换剂,如降氟剂、重金属吸附剂、脱臭剂和油脂精制剂等。合成 HAP 的方法有湿法、干法和水热法,其中湿法较适宜实验室合成和工业生产,其合成步骤简便,经济可行。HAP 用作饮水除氟剂的主要优点是降氟容量大,整个操作不需调节水体的 pH 值,除氟后的水质基本不发生变化,容易再生,且不产生二次污染,其除氟方法优于我国目前较普及的活性氧化铝、骨炭和电渗析法。

3.6 其他除氟方法

3.6.1 离子交换法

离子交换法是利用离子交换树脂的交换能力,将水中的 F^- 除掉的一种方法。常用的除氟树脂是氨基磷酸树脂。它对 F^- 有很强的络合作用,吸附氟的最高量为 $9.31 \,\mathrm{mg/L}$,去除率为 $75\,\%$ 以上。其最大的不足是除掉了水中的矿物质,引入了胺类物质,在饮用水除氟中受到了限制。

3.6.2 电凝聚法

电凝聚除氟法是近年来我国研究开发的一种新型饮用水除氟技术,它是利用电解铝过程中生成羟基铝络合物和 $Al(OH)_3$ 凝胶的络合凝聚作用除氟的方法。据有关资料,当操作条件为进水 $pH=5.5\sim6.0$ 、电解电流密度为 $15A/m^2$ 、电解槽停留时间为 $4\sim5\min$,对含氟 8mg/L、pH=8、水温为 60° C 的水进行处理时,可使水的含氟量降到 1mg/L 以下。其优点是能够保持水质基本不变,可以通过调节电流的方法控制出水的含氟量,使饮用水的除氟处理达到稳定可靠,操作简单。其不足之处是影响除氟因素太多,且存在电极钝化的问题。

孙立成通过对沧州化肥厂电凝聚除氟的实践,认为该法有以下优点:①吸附物质不外加物,形成最简捷,因此设备简单,上马快;②由于没有外加杂质,地下水清净,吸附介质最大限度地避免了杂质的覆盖,始终具有较大的活性,发挥强烈的吸附作用,且可通过调节电流来达到所要求的出水含氟量;③不必再生,简化了操作和管理;④废渣较少,基本保持地下原有水质,不影响饮水者的健康。

电凝聚法除氟适用于小规模集中供水系统,处理水量在 500 m³/d 左右。

3.6.3 电渗析法

电渗析法是多层阴、阳膜相互交替排列,阴离子交换膜可使水中阴离子透过,阳离子交换膜可使水中阳离子透过。该法使水中的一部分离子迁移到另一

部分水中,将水分成浓水和淡水,淡水中的阴、阳离子同时减少,水的含盐量降低,氟化物含量也相应降低。电渗析法主要设备电渗析器由电离子交换膜、隔板、极板和夹具等组成,离子交换膜分为阴膜、阳膜和复合膜三类,按结构类型可分为均相膜、半均相膜、异相膜三种,水处理用的电渗析器常采用异相膜。隔板材料常用聚氯乙烯和聚丙烯,其类型有填网式和冲膜式。电极材料有石墨电极、不锈钢电极、钛涂钉电极及铅电极等,最常用的为石墨电极和钛涂钉电极。市场上有较为成熟的成套设备。其优点是除氟效率高且稳定;缺点是需要对水进行预处理,设备投资大,除氟的同时也除去了部分对人体有益的矿物质。

电渗析法适用于含盐量在 $500\sim4000\,\mathrm{mg/L}$ 的原水,因此常用于我国西北、山东等地苦咸水地区的集中饮水除氟工程。

3.7 除氟实例

3.7.1 活性氧化铝吸附过滤法除氟

宋建军、李绍生对豫东地方性氟中毒高发区采用吸附过滤法,吸附剂为活性氧化铝,实践证明该设计采用的除氟方法是可行的。

豫东某矿区地下水中含氟量为 2.53 mg/L,为使饮用水水质达标,设计中采用活性氧化铝除氟。工艺流程如图 3-2 所示。



图 3-2 活性氧化铝除氟工艺流程示意

设计中选用了两套处理水量均为 $18\,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$ 的饮用水除氟设备,该设备主体是一个钢板制作的过滤罐,罐体直径 $1.8\,\mathrm{m}$,总高 $4.2\,\mathrm{m}$,罐内装填活性氧化铝滤料。

含氟原水通过进水泵进入除氟过滤罐,在进水管路上装设流量计,控制每罐进水流量在 $18\text{m}^3/\text{h}$ 左右,以保证水流经过滤罐滤速为 7m/h。滤罐内滤料颗粒具有一定级配,粒径为 $0.4\sim1.24\text{mm}$,滤层厚度 1.5m,水流与滤料接触时间为 13min。

多次运转试验表明,当除氟设备运行 28h 左右,出水含氟量将超过标准。 此时需停止运行进行再生。为便于工人操作,设计确定再生周期为 24h,运行 时间约 23h,再生时间 1h。再生硫酸铝用量与除氟量之比为 60:1,再生液含 量为 2%。再生过程为:首先利用矿井的另外一个水塔(储存调节非饮用水的)的原水进行自下而上的反冲洗,冲洗强度为 $11L/(s \cdot m^2)$,冲洗历时为 10min,滤料膨胀高度为 50%左右,然后用 2%的硫酸铝溶液再生,再生液自上而下通过,滤速为 1m/h 左右,历时 1h。

由于活性氧化铝的表面还吸附铁和铝的氢氧化物,为了不影响除氟能力,需 20 天左右用含量为 3.5%的盐酸溶液清洗一下滤料,过程与再生过程一样,盐酸用量与滤料之比为 1:10。再生后用除氟水进行反冲洗(终冲洗),冲洗强度和时间与初反冲洗相同。

设计应注意事项:再生系统和盐酸供应管道,应采用耐酸的硬聚氯乙烯管及塑料阀门。再生泵及盐酸泵应选用耐腐蚀泵。再生液池和盐酸池的池壁、池底应粘贴 10mm 厚的硬聚氯乙烯板防腐。

经多年运行,工作正常,出水含氟量小于 1 mg/L,满足生活饮用水水质标准。

- 3.7.2 活性氧化铝吸附过滤法除氟的计算
- 3.7.2.1 已知条件

原水含氟量为 $5.8 \, \mathrm{mg/L}$,其余指标达标。因原水含氟量高,不宜采用混凝沉淀法工艺,以免加药量过大,造成二次污染。要求用活性氧化铝吸附过滤法工艺流程,处理水量 $Q'=4800 \, \mathrm{m^3/d}=200 \, \mathrm{m^3/h}$,试设计该工艺的主要处理构筑物。

3.7.2.2 设计计算

工艺流程为:

原水→除氟滤池→除氟水水池

除氟滤池采用普通快滤池,取滤速 v = 1.5 m/h,原水反冲洗强度 $q_1 = 12 \text{L/(s} \cdot \text{m}^2)$,冲洗时间 t = 6 min = 0.1 h,膨胀高度以 50% 计。

用 2% 的硫酸铝溶液再生,再生液自上向下通过,滤速 $0.6 \mathrm{m/h}$,历时 $8 \mathrm{min}$ 。

再生后用除氟水进行反冲洗(终冲洗),冲洗强度 $q_2 = 12L/(s \cdot m^2)$,历时 8min。据已有工程实例,再生周期为 $60 \sim 84h$,取 60h。

- (1) 计算水量 (自用水量以 5%计) $Q=1.05Q'=1.05\times4800=5040 (m^3/d)$
- (2) 滤池面积 F (具体计算过程可参见普通快滤池部分) 滤池总面积 $F=140\mathrm{m}^2$,滤池个数采用 N=6 个,成双行对称布置。每个滤池面积 $f=23.3\mathrm{m}^2$ 。
 - (3) 单池平面尺寸 滤池平面尺寸 L=B=4.8m。
 - (4) 单池反冲洗水流量 因为 $q_1 = q_2$,所以 $Q_{\bar{p}_1} = Q_{\bar{p}_2} = 279.6 L/s$ 。
 - (5) 冲洗排水槽尺寸及设置高度

- ① 断面尺寸。两槽中心距采用 2.0 m,排水槽个数 2 个,槽长 4.8 m,槽内流速采用 0.6 m/s。
 - ② 设置高度。槽顶位干滤层面以上的高度为 1.125m。
- (6) 集水渠 集水渠采用矩形断面,渠宽采用 0.5m。集水渠底低于排水槽底的高度 0.75m。
- (7) 配水系统 采用大阻力配水系统,配水干管 $DN500 \,\mathrm{mm}$ 钢管,始端流速 $1.38 \,\mathrm{m/s}$ 。配水支管中心距采用 $0.25 \,\mathrm{m}$,支管总数 38 根,支管直径采用 $DN80 \,\mathrm{mm}$,始端流速 $1.47 \,\mathrm{m/s}$,支管长度 $2.15 \,\mathrm{m}$ 。支管孔眼孔径采用 $0.012 \,\mathrm{m}$,孔眼总数 516 个,每一支管孔眼数(分两排交错排列)为 13 个。孔眼中心距 $0.33 \,\mathrm{m}$,孔眼平均流速 $4.8 \,\mathrm{m/s}$ 。
- (8) 原水反冲洗水泵 原水反冲洗用反洗水泵,直接从水源取水打入滤 池。所需水泵的扬程 $\Delta H_1 = 15.123 \, \mathrm{mH_2\,O}$ 。选用三台 $300 \mathrm{S19\,A}$ 型离心清水泵,扬程 $16 \, \mathrm{m}$,流量 $720 \, \mathrm{m}^3/\mathrm{h}$,二用一备。轴 功率 $39.2 \, \mathrm{kW}$,电机 功率 $45 \, \mathrm{kW}$ 。
- (9) 除氟水反冲洗水泵 除氟水反冲洗用反洗水泵,直接从清水池取水打入滤池。所需水泵的扬程 $\Delta H_2=10.104 \mathrm{mH}_2\mathrm{O}$ 。选用三台 $300\mathrm{S}12\mathrm{A}$ 型离心清水泵,扬程 $11\mathrm{m}$,流量 $522\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$,二用一备。轴功率 $21.7\mathrm{kW}$,电机功率 $30\mathrm{kW}$ 。
 - (10) 再生液系统的计算
 - ① 再生液流量 $Q_{\text{\tiny H}}$ 再生液滤速 $v_{\text{\tiny H}}$ 取 0. 6m/h, 则 $Q_{\text{\tiny H}} = v_{\text{\tiny H}} f = 0.6 \times 23.3 = 13.98 (\text{m}^3/\text{h})$
 - ② 再生液池体积 每配一次药剂供使用的时间采用 $t_{\rm H}=4{\rm h}$,则 再生液池体积 $V_{\rm H}=Q_{\rm H}t_{\rm H}=13.98\times4=55.92({\rm m}^3)$

池深取 3.8 m,其中超高 0.3 m,平面尺寸 $4.5 \text{m} \times 4.5 \text{m}$ 。再生液池设两个,轮换使用。

③ 溶药池体积 溶药池设一个,其容积按溶液桶的 30 % 计算。

 $V_{8} = 0.3V_{\pm} = 0.3 \times 55.92 \approx 16.78 \text{ (m}^3\text{)}$

溶药池池深 2.5m, 其中超高 0.5m, 平面尺寸 3.0m×3.0m。

④ 高程布置 再生液池、溶药池、滤池之间用 DN70 mm 管道连接,流速 $1.11 \text{m/s}, 1000 i = 44.6, <math>v^2/(2g) \approx 0.063$ 。

溶药池、再生液池间管长 2m,设闸阀一个 ξ =0.5,则溶药池池底高出再生液池最高液面的高度为:

44. $6 \times 2/1000 + 0.5 \times 0.063 \approx 0.12$ (m)

为配药方便,溶药池为半地下式 (池顶高出地面 $1.5 \mathrm{m}$),药液自流进入再生液池。再生液池为地下式,溶药池池底在地面以下 $1 \mathrm{m}$ 处,再生液池池底在

地面以下 4.62m 处。

再生液靠提升泵提升进入滤池。再生液池、滤池间管长 9m,设闸阀 2 个 $(\xi=0.5)$,90°弯头两个 $(\xi=0.51)$,升降式止回阀一个 $(\xi=7.5)$,再生液池池底低于滤池进水口的高度为 5m,则提升泵所需的扬程为:

 $5+44.6 \times 9/1000 + (0.5+0.51 \times 2+7.5) \times 0.063 \approx 5.97 (m)$

选 3 台 IS65-50-160A 型离心清水泵,扬程 6.2m,流量 $7m^3/h$,二用一备,每台电机功率 0.37kW。

3.7.3 电凝聚除氟

胡勇有等人采用电凝聚法对含氟地热水进行了除氟试验研究,确定了最佳工艺条件。原水水质为:含氟量为 $8.0 \,\mathrm{mg/L}$ 的高含氟水,矿化度约 $200 \,\mathrm{mg/L}$,pH 值约 8,水温约 $60\,^{\circ}$ 。试验流程如图 3-3 所示。



图 3-3 电凝聚除氟试验流程示意

不同工况下,含氟地热水电凝聚除氟试验结果见表 3-1。

	水温/℃	I	工 况			pH 值			F-浓度/(mg/L)		
序号	水样/电 解槽	流量 /(L/h)	电流 /A	电压 /V	进水	电解出口	沉淀后	电解出口	沉淀后	沉淀后	
1	61/54	12	0.6	6.0	7.02	7.86	8.09	2.2	2.72	1.5	
2	62/56	12	1.0	8.0	7.00	7.85	8.07	1.88	2.2	1.3	
3	62/56	12	0.7	8.0	5.51	6.78	6.98	1. 23	0.7	1.2	
4	62/55	12	0.7	7.5	5.64	6.87	7.02	1.4	0.8	1.3	
5	61/55	12	0.8	8.0	6.02	7.10	7.40	1.2	0.6	1.2	
6	常温	12	0.8	8.0	5.80	7.08	7.30	1.62	0.89	1.1	
7	62/56	15	0.6	5.5	7.00	7.84	8.10	1.82	2.3	1.2	
8	62/55	15	1.0	8.5	7.07	7.73	8.09	1.94	2.4	1.2	
9	62/55	15	0.7	8.0	5.56	6.64	7.10	1.23	0.6	1.1	
10	62/55	15	0.7	7.5	5.72	6.78	7.23	1.34	0.7	1.1	
11	61/55	15	0.8	8.0	6.00	7.32	7.48	1.60	0.88	1.2	
12	62/55	15	0.8	8.0	6.10	7.77	7.87	1.40	0.80	1.2	

表 3-1 含氟地热水电凝聚法除氟试验结果①

从以上试验结果发现,水样 pH 值、温度、电解电流、进水流量等对除氟效果起决定性作用。

① 原水样 pH 值 8.0 \pm 0.2, F^- 浓度为 8.0mg/L。

- (1) pH 值 pH 值是影响除氟效果最主要的因素。在电解铝过程中,由于析氢和析氧过程不平衡,导致 pH 值上升,处理水 pH 值的变化直接影响到除氟效果。一般情况下,为了节约调节原水 pH 值所消耗的加酸量,同时兼顾到电解反应所引起 pH 值升高,使出水尽量接近中性,应控制电解槽的进水为偏酸性。试验得出,当进水 pH 值大于 7 时,出水含氟量升高,除氟效率明显降低,达不到要求。高温进水的适宜 pH 值范围为 $5.5\sim6.0$ 。进水 pH 值过高,使电解槽出口的 pH 值偏高(大于 7.5),而不利于羟基铝络合物和 $Al(OH)_3$ 凝胶对 F^- 和氟络合物的吸附络合、凝聚,从而降低除氟效率。
- (2) 温度 温度升高,电解槽铝板的电流效率提高,这是由于水温升高时铝与水在表面活性部分(即氧化膜破坏处)化学反应速度增加的缘故,在同样的电流下可获得更多的电解铝,从试验结果可看出高温下比常温下的除氟效率有提高。但同时羟基铝络合物和 $Al(OH)_3$ 凝胶吸附络合 F^- 和氟络合物所形成的絮状络合物的离解也将随着温度升高而有所增强,故应与停留时间共同考虑,以免停留时间过长,络合物离解使 F^- 浓度回升。
- (3) 电流密度 电凝聚法除氟时最佳电流密度的选择很重要,当电流密度 很高时电解槽的工作最为有利,因为这时电解槽的容积和电极的工作表面能得 到最充分的利用,然而随着电流密度的提高电极极化现象和钝化也增强,导致 所需电压的增加和次要过程的电能耗损,增加运行费用。此外,极板析氢加 剧,出水的 pH 值偏高,不利于吸附凝聚除氟,而且水中的残铝量可能超标。过小的电流密度则使极板利用率降低,使电流分配不均匀,电解铝量不够,达 不到理想的除氟效果。从表 3-1 可知,电流控制在 $0.7\sim0.8$ A 的处理效果较好,故电解电流密度宜控制在 15A/m² 左右。
- (4) 停留时间 停留时间由进水流量和电解槽有效容积决定。试验得出,当进水流量控制在 $12\sim15$ L/h 即电解槽停留时间为 $4\sim5$ min 时,除氟效果较好,出水水质较稳定。若停留时间过短, F^- 和氟络合物与羟基络合物和 $AI(OH)_3$ 吸附络合不充分,反之停留时间过长,析氢过多,导致出水 pH 升高,不利于吸附络合凝聚,再者停留时间过长,也有可能络合物离解和脱附,降低除氟效果。
- (5) 电极钝化 电极钝化使除氟能力下降,使外加直流电压升高,电耗增加,致使除氟效果下降,运行成本增加,虽然地热水矿化度较高,但长期运行亦会出现电极钝化现象,为此,胡勇有等研究采用定期倒极的办法以延缓钝化作用,试验得出以 $5\sim10 \mathrm{min}$ 为周期倒极为佳。

从以上试验结果和分析,胡勇有等得出以下结论。①电凝聚法用于地热水除氟是有效的,调节合适的进水 pH 值和工艺条件,能达到控制除氟量的目

的,特别适用于以制作矿泉水为目的地热水除氟。②地热水的碱度高、pH 值高,要达到理想除氟需用酸调节 pH,最佳除氟 pH 值范围为 $5.5\sim6.0$ 。③较高温度对电凝聚除氟有利。④对地热水除氟,最佳工况为:电解电流密度为 $15A/m^2$ 左右,电解槽停留时间为 $4\sim5min$,倒极时间为 $5\sim10min$ 。⑤沉淀出水的浊度均小于 2NTU。

3.7.4 混凝沉淀法除氟的计算

3.7.4.1 已知条件

生产运行表明,某地采用碱式氯化铝混凝沉淀除氟工艺效果良好,碱式氯化铝的投量为水中含氟量的 10 倍。其流程为泵前加药,水泵混合,沉淀池静置沉淀 4h 以上。现要在该地区新建除氟水厂,原水含氟量 $2.9 \,\mathrm{mg/L}$,其余指标均达到《生活饮用水水质标准》。已知处理水量 $Q=2500\,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}=104.17\,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$,试参照以上参数设计主要处理构筑物。

3.7.4.2 设计计算

原水水质较好,只需去除水中的氟即可,因此仍选用已有的混凝静沉工 艺,不另设过滤设施。

- (1) 投药量 Q_1 投药量为原水中含氟量的 10 倍,则
- $Q_1 = 0.001 \times 10 \times 2.9 \times Q = 0.001 \times 10 \times 2.9 \times 2500 = 72.5 (kg/d) \approx 3.0 (kg/h)$
- (2) 溶液池 碱式氯化铝的含量采用 b=10%,每日调制次数 n=2,絮凝剂最大投量 $u=29\,\mathrm{mg/L}$,则根据溶液池体积计算公式 $W_1=uQ/(417bn)$ 得:

 $W_1 = uQ/(417bn) = 29 \times 2500/(24 \times 417 \times 10 \times 2) \approx 0.36 \text{ (m}^3)$

溶液池高取 0.8m,其中超高 0.3m,其平面尺寸取 $0.9m \times 0.9m$ 。

药液的流量 $Q_2 = Q_1/(1000b) = 3/(1000 \times 0.1) = 0.03 (m^3/h)$

(3) **溶药池** $W_2 = 0.2W_1 = 0.2 \times 0.36 \approx 0.072 \text{ (m}^3\text{)}$

溶药池高取 0.6m, 其中超高 0.3m, 平面尺寸取 0.5m×0.5m。

为投药方便,溶药池设在地坪下。池顶高出地面 0.2m,底坡 0.03,池底设排渣管,池底在地坪以下 0.4m。

溶药池池底与溶液池液面相平,便于药液自流进入溶液池,则溶液池池底在地坪以下 0.9 m。溶液池内的药液依靠重力投加到水泵吸水口上,利用水泵叶轮搅拌混合。

(4) 沉淀池 采用静置沉淀,设 3 座沉淀池,每座沉淀池的容积 $250 \,\mathrm{m}^3$,进水时间为 $2 \,\mathrm{h}$,交替运行,每座沉淀时间 $4 \,\mathrm{h}$ 。每池底部设 $0.5 \,\mathrm{m}$ 高的污泥区和 $0.3 \,\mathrm{m}$ 的超高,有效水深 $3 \,\mathrm{m}$,平面尺寸 $9.3 \,\mathrm{m} \times 9.3 \,\mathrm{m}$ 。

原水由提升泵提升至沉淀池,药液依靠重力投加到水泵吸水管上,利用叶 126 轮高速旋转混合。混合后的水在沉淀池中静置沉淀 4h, 上清液可以饮用。

3.7.5 骨炭法除氟

- (1) 已知条件 原水水质 $F^- = 2.18 \text{mg/L}$, pH 值 = 8.5,人均饮水量 10 L/d, 饮水人数 6500 人。要求出水水质 $F^- < 1.0 \text{mg/L}$, pH 值 = $6.5 \sim 8.5$ 。
- (2) 设计结果 采用 3 个串联运行的压力滤罐,处理水量为 $5\text{m}^3/\text{h}$,滤罐罐体高 H=200cm,骨炭滤床体积 $V=0.7\text{m}^3$,每日运行时间 14h,滤罐罐体直径 D=80cm,滤速 v=10m/h,日产水量 $70\text{m}^3/\text{d}$ 。水质符合饮用水标准,运行结果满足要求。

参考文献

- 1 WHO. Fluorides and Human Health (Monograph Series No59). Geneva: WHO, 1970
- 2 秦钰慧主编、饮用水卫生与处理技术、北京、化学工业出版社,2002
- 3 IPCS. Environmental Health Criteria 36. Fluorine and Fluorides. Geneva: WHO. 1984
- 4 严煦世,范瑾初主编.给水工程.第4版.北京:中国建筑工业出版社,1999
- 5 丁亚兰主编、国内外给水工程设计实例、北京、化学工业出版社,1999
- 6 陈培康, 裘本昌主编. 给水净化新工艺. 北京. 学术书刊出版社, 1990
- 7 上海市政工程设计院主编.给水排水设计手册•第3册.北京:中国建筑工业出版社,1986
- 8 中国生活饮用水地图集.北京:中国地图出版社,1990
- 9 刘原等.适宜、安全水氟浓度及总摄氟量的研究.卫生研究,1995,24(6):335~338
- 10 WHO. Guidelines for Drinking Water Quality. Health Criteria and Other supporting information. Geneva: WHO, 1996, 231~237
- 11 曹守仁等.在中国三峡区燃煤型地方性氟中毒的预防和控制措施.中国地方病杂志, 1992, 2 (增刊). $6\sim21$
- 12 IARC. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol 27. Lyon: IARC, 1982. 237~303
- Maurer J K, et al. Two-year carcinogenicity study of sodium fluoride in rats. Journal of the National Cancer Institute, 1990, 82; 1118~1126
- 14 IARC. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human 1987, (7): 208~210
- Dean H T. The investigation of physiological effects by the epidemiological methods. Am Assoc Adv Sci, 1942, 19: 23~31
- 16 Galagan D J, Vermillion J R. Determinating optimal fluoride concentration. Public Health Rep, 1957, 72: 491~493
- 17 Singh A, Jolly S S. Chronic toxic effects on the skeletal system. In WHO. Fluorides and Human Health. Geneva: WHO, 1970. 239~249
- 18 尹先仁,秦钰慧.环境卫生国家标准应用手册.北京,中国标准出版社,2000,29~30
- 19 白卯娟, 娄性义, 王珂. 含氟水治理方法的分析. 青岛建筑工程学院学报, 2002, 23 (1): 83~86
- 20 **李新云**,郑大威,应波. 羟基磷灰石降氟剂合成方法降氟机理研究进展. 卫生研究,2002,31 (2):136~138

- 21 **卢建杭**,刘维屏,郑巍. 铝盐混凝去除氟离子的作用机理探讨. 环境科学学报,2000,20 (6): 709~713
- 22 胡勇有,陈兰英,隋军.电凝聚法去除水中氟的研究.环境污染与防治,1997,19(4): $14 \sim 16$
- 23 宋建军,李绍生.陈四楼矿井饮用水除氟设计.煤矿设计,1999,6:32
- 24 崔玉川, 员建, 陈宏平编著. 给水厂处理设施设计计算. 北京. 化学工业出版社, 2003
- 25 卢建杭, 黄克玲, 刘维屏. 含氟水治理研究进展. 化工环保, 2002, 6: 341~345

第4章 地下水除铁除锰

4.1 概述

铁是地壳层中第二丰富的金属,含量约为 5%,其熔点为 1535 \mathbb{C} ,相对密度为 7.86(25 \mathbb{C})。自然界中元素铁是罕见的,二价或三价铁离子易与氧和硫的化合物结合而形成氧化物、氢氧化物、碳酸盐和亚硫酸盐。空气中铁质量浓度约 $50\sim90\,\mathrm{ng/m^3}$ (偏远地区)和 $1.3\,\mu\mathrm{g/m^3}$ (城市)。不同水体含铁量不同,河水中铁的中值浓度为 $0.7\,\mathrm{mg/L}$,缺氧的地下水为 $0.5\sim10\,\mathrm{mg/L}$ 。动植物中也含丰富的铁,肝、肾、鱼和绿叶蔬菜中含量为 $20\sim150\,\mathrm{mg/kg}$,肉和蛋壳中含量为 $10\sim20\,\mathrm{mg/kg}$ 。

锰是地壳中较为丰富的元素之一,常和铁结合在一起。由于锰较难氧化, 地面水和地下水中锰的浓度可以达到每升几毫克。当锰的浓度超过 0. 1 mg/L, 会使饮用水发出令人不快的味道,并使器皿和洗涤的衣服着色。如果溶液中两 价锰的化合物被氧化,会形成沉淀,造成结垢。

锰也是一种人体必需的微量元素,在一部分酶反应系统中,锰是必需的辅助因子。锰还具有黄素蛋白和硫酸黏多糖、胆固醇及血色蛋白复合体的功能。膳食是人体摄取锰的主要来源。它的吸收率会根据实际摄入量、食物中其他金属如铁和铜的量发生很大地变化。从饮水中摄入的锰远少于从食物中摄入的量。根据一般饮用水中含有 $4\sim30\mu g/L$ 锰来推算,成人每天从饮水中的摄锰量在 $8\sim60\mu g$ 这个范围内。

铁、锰都是构成生物体的基本元素,但是铁、锰过量也会给人们的生活和生产带来很多不便和危害。从生理学上讲,人体摄入过量的锰,会造成相关器官的病变。日本东京郊区曾发生过居民饮用受锰的污染的井水而患病死亡的事件。锰会引起人体慢性中毒现象,对锰矿工人的调查资料表明,他们患有类似于精神分裂症的强烈的精神障碍症。对于工业用水,过高的锰含量会使产品的质量下降,造成很大的经济损失。

4.1.1 铁在地下水中的迁移转化

在浅层地下水中,地表植物对水中铁的浓度起着主要的调节作用。茂密树林附近地下水中铁的浓度是树林边缘无植物地区地下水中的 $5\sim120$ 倍:另一

方面,浅层地下水中氧气可能与溶解性的亚铁离子反应,氧化为三价铁离子。三价铁离子不稳定,容易形成氢氧化铁沉淀。降雨冲刷和蒸发都能在很大程度上影响铁在地下水中的迁移转化,当氧气被各种过程消耗后,地下水处于还原性状态。此时,微生物开始利用三价铁和硫酸根离子作为电子受体。三价铁被还原为二价铁,六价硫被还原为负二价硫,形成硫化亚铁沉淀。

$$Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$$

$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ \longrightarrow FeS + 4H_2O$$

在深层地下水,尽管深层氧气浓度很低而且还原性条件较强,溶解性的亚铁离子浓度可能并不是升高反而可能降低。主要原因是产生了碳酸亚铁沉淀。反应步骤如下。

$$H_2 O \longrightarrow H^+ + OH^-$$

$$CaCO_3 + H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$$

氢离子被消耗,导致 pH 值升高;另一方面,二氧化碳的存在导致碳酸钙 离解:

$$CO_2 + H_2 O \longrightarrow H_2 CO_3$$

 $CaCO_3 + H_2 CO_3 \longrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$

二氧化碳浓度越高,用于反应的 H₂CO₃ 越多,反应越趋向右边。

$$Fe^{2+} + HCO_3^- \longrightarrow FeCO_3 \downarrow + H^+$$

因此,二氧化碳浓度和 pH 值越高,沉淀程度越高。

4.1.2 铁及其在饮用水中的限值

水中二价铁是不稳定的,易氧化成不溶性的氢氧化铁。在缺氧的地下水中有时二价铁浓度可达数毫克每升,而直接从井中抽取的水没有颜色。当水中含铁量小于 $0.3\,\mathrm{mg/L}$ 时,难以察觉其味道,达 $1\,\mathrm{mg/L}$ 时便有明显的金属味,超过 $0.3\,\mathrm{mg/L}$ 会使衣服和器皿着色,在 $0.5\,\mathrm{mg/L}$ 时色度可大于 30 度。铁能促进管网中铁细菌的生长,在管网内壁形成黏性膜。为避免衣服、器皿着色和形成令人反感的沉淀或异味,《生活饮用水水质卫生规范》规定,含铁量不应超过 $0.3\,\mathrm{mg/L}$ 。

4.1.3 锰的循环

锰与铁有着相似的地球化学性质。锰在沉积环境的溶解、氧化和沉淀等过程都受控于氧化还原作用。溶解的 Mn^{2+} 具有较大的稳定场,在地表淡水的 pH 值下,除了强氧化条件以外,锰一般是可溶的。在中等还原条件下,溶解锰的稳定场比溶解铁的稳定场大得多,由于许多沉积物在它们与水的分解面以下几厘米内就都变成了还原性的,所以, Mn^{2+} 能够活化并进入孔隙水中,而铁却仍旧以氧化物或氢氧化物形式存在。在氧化还原电位值比较低以及含硫量比较高的条件下,铁可以固定成为硫化物,而溶解的 Mn^{2+} 向上扩散,或者由

于底部水中含有氧而在分界面沉淀。一般而言,当氧化还原电位值比较小时, 锰与铁不同,其性状主要受碳酸盐矿物的制约。

4.1.4 锰及其在饮用水中的限值

一个人每天最多可摄入 $20\,\mathrm{mg}$ 的锰,而没有显而易见的病态表现。如果按照摄入量 $12\,\mathrm{mg/d}$ 来计算,一个 $60\,\mathrm{kg}$ 体重的成人每天按体重计可接受 $0.2\,\mathrm{mg/kg}$ 的锰。一般锰的摄入量中只有 $20\,\%$ 是由饮用水提供的,水中锰基于健康的质量浓度限值为 $0.4\,\mathrm{mg/L}$ 。但需注意的是,虽然此限值足以保护人体健康,但此含量下会造成沉淀而使水变浑浊,因此《生活饮用水水质卫生规范》规定:含锰量不应超过 $0.1\,\mathrm{mg/L}$ 。

4.2 地下水中铁和锰的氧化速率

4.2.1 地下水中铁和锰的存在形式

含铁和含锰地下水在我国分布很广。铁和锰可共存于地下水中,但含铁量往往高于含锰量。我国地下水的含铁量一般多在 $5\sim15\,\mathrm{mg/L}$,含锰量约在 $0.5\sim2.0\,\mathrm{mg/L}$ 之间。表 4-1 为我国部分含铁含锰地下水水源的水质情况。

项目	总 Fe	Mn ²⁺	pH 值	HCO_3^-	CO_2	SiO ₂	硫化物	耗氧量	总硬度
地点	/(mg/L)	/(mg/L)	pri le	/(mg/L)	/(mg/L)	/(mg/L)	/(mg/L)	/(mg/L)	/德国度
九台	14.0	9.33	6.5	6.95	78. 58	33. 33	1.7	1.68	21.08
敦化	5.0	2.8	6.0	1.50	21. 21	12.8	0.34	2.9	4.99
哈尔滨	1.6	1.3	7.3	7.17	85.0	24.0		2.5	20.10
佳木斯	15.0	1.4	6.5	2.15	42.2	18.0	痕量	2.05	4.5
襄樊	2.0	2. 4	7.0	8.60	52.16	8.0	0.0		
武汉	8.0	_	7.0	8.8		30			22.13
万县	4.0	1.0	7.0	2.70	40.0	24.0	1.09		36.49
九江	10.0	_	7.0	10.16	125.40	30.0			25.76
南京	17.0	_	7.0	17.40	211.2	45.0			38.75
南宁	15.0	1.4	6.45	1.54	53. 21	28.0	0.68		4.48
湛江	5.0		6.4	1.20	37. 84	29.5		1.23	
漳州	10.0	1.5	6.5	1.38	41.80	33.0			1.76

表 4-1 我国部分含铁含锰地下水水源的水质情况

我国饮用水水质标准中规定,铁、锰浓度分别不得超过 $0.3 \, \mathrm{mg/L}$ 和 $0.1 \, \mathrm{mg/L}$,这主要是为了防止水的臭味或沾污生活用具或衣物,并没有毒理学的意义。超过标准的原水必须经除铁除锰处理。

通常水中的铁以+2 或+3 价氧化态存在,锰以+2、+3、+4、+6 或+7价氧化态存在,其中+2 和+4 价锰较不稳定,但+4 价锰的溶解度低,所

以以溶解度高的+2 价锰为处理对象。地表水中含有溶解氧,铁、锰主要以不溶解的 $Fe(OH)_3$ 和 MnO_2 状态存在,所以铁、锰浓度不高。地下水或湖泊和蓄水库的深层水中,由于缺少溶解氧,以至+3 价铁和+4 价锰还原成为溶解的+2 价铁和+2 价锰,因而铁、锰浓度较高,必须加以处理。

溶解状态的铁主要包括两种形式。

- ① 以 Fe^{2+} 或水合离子形式 $FeOH^+$ 、 $Fe(OH)_3^-$ 存在的二价铁。水的总碱 度高时, Fe^{2+} 主要以重碳酸盐的形式存在。
- ② Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 形成的络合物。铁可以和硅酸盐、硫酸盐、腐殖酸、富里酸等相络合而成无机或有机络合铁。

在设计除铁工艺之前,除了总铁需测定外,还必须知道铁的存在形式,因此需在现场采取代表性水样进行详细的分析。地下水中如有铁的络合物会增加除铁的困难。一般当水中的含铁总量超过按 pH 值和碱度的理论溶解度值时,可认为有铁的络合物存在。

4.2.2 铁的化学平衡和氧化速率

铁和锰的化学反应因环境因素的影响变化很大,且铁的氧化还原电位比锰低,氧化速率较锰快,以下先讨论铁的化学平衡和氧化。

水中铁的氧化速率受到多种因素如氧化还原电位(E_h)、pH 值、重碳酸盐、硫酸盐和溶解硅酸等的影响,所以铁的化学反应比较复杂。例如,一般假定铁氧化后成为 $Fe(OH)_3$ 沉淀,但如水的碳酸盐碱度大于 250mg/L (以 $CaCO_3$ 计)时,可能生成 $FeCO_3$ 沉淀而不是 $Fe(OH)_3$ 沉淀。此外,有机络合剂可使铁的反应更为复杂,各种腐殖质可以和铁络合成为有机铁,使氧化过程非常缓慢,此时如用曝气氧化法,由于氧化时间太短,不能将络合物破坏,因此几乎很少有效果。

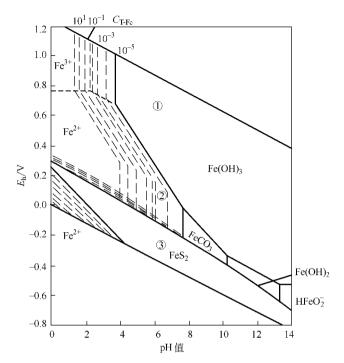
地下水中铁的平衡可以用 $E_{h^-p}H$ 值图来模拟(见图 4-1)。图中表示了不溶解固体 $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ 、 $FeCO_3$ 和 FeS_2 的边界线,边界线两侧的固体彼此保持平衡。还标出固相和液相 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的边界线以及各溶液组分之间 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的分界线,并且表示了铁浓度从 10 mol/L 到 10^{-5}mol/L 的固液边界。

从图 4-1 可以看出各种铁的稳定和占优势范围,并可确定 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 成为 $Fe(OH)_3$ 沉淀的 E_h -pH 值条件。为使铁从溶解状态转变为沉淀物,必须设法升高 E_h 和 pH 值。

在图 4-1 中的范围①内,铁和水中的氧处于平衡状态,主要的含铁化合物是不溶解的 $Fe(OH)_3$ 固体,水中含铁量很低,由下式确定:

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ \Longrightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$$

在范围②内,由 FeCO₃ 固体控制水中铁的浓度:



$$FeCO_3 + H^+ \Longrightarrow Fe^{2+} + HCO_2^-$$

这时,铁的浓度就可能很高,而碳酸盐浓度也相应增加。

在范围③内, FeS_2 已经沉淀,水中铁的浓度控制于:

$$FeS_2 \Longrightarrow Fe^{2+} + S_2^{2-}$$

这类水中的含铁量很低,硫酸盐浓度也少,但常含微量的 H₂S₀

地下水除铁时,反应动力学的研究很重要,动力学主要研究二价铁浓度随时间的衰减率,即铁的氧化速率。均相反应时,在 pH 值大于 5.5 条件下,二价铁的氧化速率可用下式表示,负号表示铁浓度随时间减少:

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = -k[Fe^{2+}][OH^{-}]^{2} p_{O_{2}}[mol/(L \cdot min)]$$
(4-1)

式中 k——反应速率常数, 20.5℃时为 8×10¹¹L²/(mol² • kPa • min);

 p_0 ——气相中氧的分压,kPa;

[OH-]---OH-浓度, mol/L;

 $\lceil \operatorname{Fe}^{2+} \rceil$ ——时间 t 时的二价铁浓度, $\operatorname{mol}/\operatorname{L}$ 。

式 (4-1) 可写成:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Fe^{2+}}]}{[\mathrm{Fe^{2+}}]\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\mathrm{ln}[\mathrm{Fe^{2+}}]}{\mathrm{d}t} = -k[\mathrm{OH^{-}}]^{2} p_{\mathrm{O}_{2}}$$
(4-2)

当 p_{O_a} 恒定时 (一般为 21.3kPa),则二价铁氧化速率为:

$$\frac{\mathrm{dln}[\mathrm{Fe}^{2+}]}{\mathrm{d}t} = -k'[\mathrm{OH}^{-}]^{2} \tag{4-3}$$

由于氧化速率和 $[OH^-]^2$ 成正比,也就是说和 $[H^+]^2$ 成反比,可见除铁过程受到 pH 值的影响很大。因 $[OH^-] = \frac{k_w}{[H^+]}$,水的电离常数 $k_w = 10^{-14}$,代入式 (4-3) 并两边取对数,得:

$$\lg\left(-\frac{\mathrm{dln}[\mathrm{Fe}^{2+}]}{\mathrm{d}t}\right) = \lg k'' + 2\mathrm{pH} \tag{4-4}$$

式中, $k''=k_{yy}^2k'$,

式 (4-4) 左侧对 pH 值的关系作图,可得斜率为 2 的直线 (见图 4-2)。可以看出,当 pH>5.5 时,该式与试验数据相符合,pH<5.5 时,氧化速率是非常缓慢的。

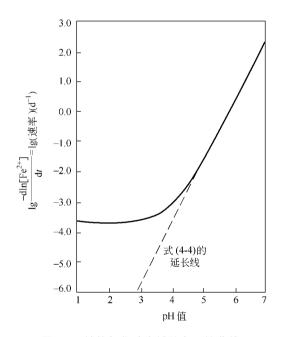


图 4-2 铁的氧化速率试验和理论曲线

为去除地下水中的铁,一般用氧化方法,将水中的二价铁氧化成为三价铁 而从水中沉淀出来。氧化剂有氧、氯和高锰酸钾等,因为利用空气中的氧既方 便又经济,所以生产上应用最广。氧化时的反应如下:

$$4 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10 \text{H}_2 \text{O} \Longrightarrow 4 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 8 \text{H}^+$$

根据化学计量关系,每氧化 1 mg/L 的二价铁,需氧 $\frac{2 \times 16}{4 \times 55.8} = 0.14 (\text{mg/L})$,

同时产生 $\frac{8\times1}{4\times55.8}$ =0.036(mg/L) 的 H⁺。但是每产生 1mol/L 的 H⁺会减小 1mol/L 的碱度,所以每氧化 1mg/L 的二价铁会降低 1.8mg/L (以 CaCO₃ 计) 的碱度。如水的碱度不足,则在氧化反应过程中,H⁺ 浓度增加,pH 值降低,以致氧化速率受到影响而变慢。如图 4-3 所示为二价铁氧化速率和pH 值的关系,在半对数纸上为直线,当 pH 值在 7.0 以上时,氧化速率较快。

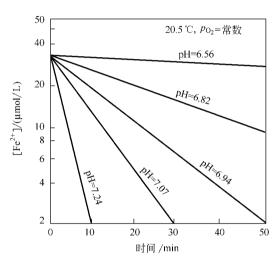


图 4-3 二价铁氧化速率和 pH 值关系

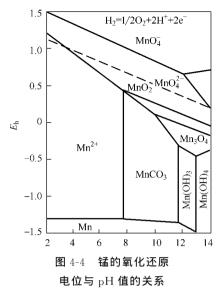
尽管二价铁的氧化速率比较缓慢,难以在并不太长的水处理过程中完成氧化作用,但如存在催化剂时,可因催化作用而加速氧化。例如含铁水曝气后在滤池中过滤时,在滤料颗粒表面上会逐渐生成深褐色的氢氧化铁覆盖膜,由于它的催化氧化作用可加速完成二价铁的氧化。

4.2.3 锰的氧化速率

铁和锰的化学性质相近,所以常共存于地下水中,但铁的氧化还原电位低于锰,容易被 O_2 氧化,相同 pH 值时二价铁比二价锰的氧化速率快,以致影响二价锰的氧化,因此地下水除锰比除铁困难。

地下水中 Mn^{2+} 被 O_2 氧化时的动力学和铁的氧化不同, $[Mn^{2+}]$ 随时间 t 的变化不再是线性关系,而且在 pH < 9.5 时, Mn^{2+} 的氧化速率很慢。试验结果认为, Mn^{2+} 的氧化和去除是自动催化氧化过程,反应如下:

$$\lg \left\lceil A \left(\frac{\left\lceil M n^{2+} \right\rceil_0}{\left\lceil M n^{2+} \right\rceil} - 1 \right) \right\rceil = Kt \tag{4-5}$$



式中 [Mn²⁺]。——开始时二价锰浓度,mol/L;
[Mn²⁺]——时间 *t* 时的二价锰浓度,mol/L; *K*——自动催化反应速率常数; *A*——常数。

锰的氧化速率也和 $[OH^-]^2$ 以及 P_{O_2} 成正比,但是在更高 pH 值才可使氧化较快,也就是 pH 值高时除锰较易。

除锰时的自动催化性质表现在:在反应过程中缓慢生成 MnO_2 沉淀,然后水中 Mn^{2+} 很快吸附在 MnO_2 上成为 Mn^{2+}

 MnO_2 , 此后吸附的 Mn^{2+} 以缓慢的速度氧化。

锰的氧化还原电位与 pH 值的关系如图 4-4 所示。

4.3 地下水除铁方法

铁的常见化合价有二价和三价,地下水的氧化还原电位比较低,pH 值在 $6.0\sim7.5$ 之间。这种情况下铁一般是以 Fe^{2+} 的形式存在地下水中,铁的氧化还原电位比氧低,易于被空气中的氧所氧化。pH 值对 Fe^{2+} 的氧化速率有较大影响,在 pH>5.5 的情况下,地下水的 pH 值每升高 1.0, Fe^{2+} 的氧化速度就增大 100 倍。

4.3.1 空气自然氧化除铁

建国初期,国内地下水除铁大多采用的自然氧化除铁工艺,其基本原理是曝气充氧后将二价铁氧化为三价铁,经反应沉淀之后,过滤将其去除。前已述及,提高地下水的 pH 值能够大大加快 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的速度,因此,空气自然氧化工艺通常采用较大曝气强度,在充氧的同时散除地下水中的游离 CO_2 以提高 pH 值,曝气后的 pH 值一般在 7.0 以上。尽管如此,空气自然氧化除铁工艺所需的停留时间仍较长,约 $2\sim3h$,且由于三价铁絮凝体较小,容易穿透滤层,影响水质。另一方面,水中溶解性硅酸与氢氧化铁形成硅铁络合物,

$$Fe^{3+} + SiO(OH)_3 = FeOSi(OH)_2^{2+}$$

使 $Fe(OH)_3$ 胶体凝聚困难,影响氢氧化铁的絮凝,难以从水中分离。在地下水碱度较低时,溶解性硅酸对除铁效果影响尤为显著。

在曝气溶氧过程中,利用空气中的氧使二价铁转化成三价铁,然后经沉淀、过滤达到除铁目的。所需的溶解氧量,理论上可按 1 mg/L Fe^{2+} 需 0.14 mg/L O_2 计算,但是增加氧的浓度可以加快二价铁的氧化,再加以水中的其他杂质也会消耗氧,所以实际所需的溶解氧量应比理论值为高,通常采用理论值的 $3 \sim 5$ 倍。一般 $1 m^3$ 水去除 1 mg/L Fe^{2+} 所需的空气量为 1L。

除铁所需溶解氧量,按下式计算:

$$\lceil O_2 \rceil = 0.14 \alpha \lceil Fe^{2+} \rceil \tag{4-6}$$

式中 $[O_2]$ ——除铁所需溶解氧浓度,mg/L;

[Fe²⁺]——水中二价铁浓度, mg/L;

 α ——过剩溶解氧系数,一般 α =3 \sim 5。

4.3.2 接触催化氧化除铁

地下水经过简单曝气后不需要絮凝、沉淀而直接进入滤池,在滤料表面催化剂的作用下,亚铁迅速地氧化为三价铁,并被滤层截留而去除。由于催化剂的作用,只要处理水的 pH 值高于 6.0, Fe^{2+} 就能顺利地氧化为 Fe^{3+} 。我国绝大多数地下水 pH 值都是高于 6.0 的, Fe^{2+} 的氧化均能迅速完成,这样就可以简化曝气过程,曝气只需要向水中充氧即可。接触氧化除铁工艺的构筑物较为简单,水力停留时间只需 $5\sim30\,\mathrm{min}$ 即可。同时,铁的去除不受溶解性硅酸的影响。出水总铁浓度也随着过滤时间的增加而减少,在周期时间内水质会越来越好。

接触氧化除铁的机理是催化氧化反应,起催化作用的是滤料表面的铁质活性滤膜。铁质活性滤膜首先吸附水中的 Fe²⁺,被吸附的 Fe²⁺在活性滤膜的催化作用下迅速氧化为三价铁,并且使催化剂再生,反应生成物为催化剂,又参与新的催化反应,铁质活性滤膜接触氧化铁的过程是一个自催化反应过程。其反应式如下:

$$Fe(OH)_3 \cdot 2H_2O + Fe^{2+}$$
 $\longrightarrow Fe(OH)_2(OFe) \cdot 2H_2O + H^+$

$$Fe(OH)_2(OFe) \cdot 2H_2O + Fe^{2+} + 1/4O_2 + 5/2 H_2O \xrightarrow{\mathbf{氧化}} Fe(OH)_3 \cdot 2H_2O + H^+$$

关于铁质活性滤膜的化学组成有几种不同的看法。李圭白认为,铁质活性滤膜的化学组成为 $Fe(OH)_3 \cdot 2H_2O$ 。新鲜的滤膜具有很强的催化活性,随着时间的增长,滤膜老化脱水活性也逐渐降低,滤膜最终老化生成 FeOOH 便丧失催化活性。而高井雄则认为,在除铁滤池中自然形成的羟基氧化铁 (FeOOH) 的羟基表面起接触催化作用,羟基氧化铁不是以 FeOOH 所示的简单分子形式存在的,它是铁原子、氧原子和固体内氢原子三者相结合的巨大无机分子。

4.3.3 生物氧化除铁

在除铁的研究实践中,有人在除铁滤池中检测到了铁细菌的存在,并发现

生物在铁的去除过程中起很大作用,提出了生物除铁的观点。Pierr Mouchet 在低含铁量 $(0.75\sim1.1 \text{mg/L})$ 和低溶解氧 $(0\sim0.7 \text{mg/L})$ 的情况下发现生物在除铁过程中有着很大的作用,认为生物是铁去除的主要原因。

4.4 地下水除锰方法

前已述及,锰常见的化合价有+2、+4、+6、+7 四种价位,其中六价和七价锰在天然水中一般不稳定,实际中可以认为不存在。二价锰溶于水是要去除的主要对象,四价锰则常以固体物质 MnO_2 及水合物的悬浮粒子形式存在于水中,其溶解度甚低,不足为害。锰比铁难去除得多, Fe^{2+} 在 pH>7.0 的情况下就能够迅速氧化为 Fe^{3+} ,而水中二价锰则需在 pH>9.5 时,才能比较迅速地氧化 MnO_2 析出。地下水的 pH 值一般在 7.5 以下,必须加以适宜条件,反应才能进行。

4.4.1 接触氧化除锰

接触氧化除锰工艺流程比较简单,水经简单曝气之后进入除锰滤池,滤料表面的锰质活性滤膜的作用下, Mn^{2+} 被水中的溶解氧氧化为 MnO_2 ,并吸附在滤料表面,使滤膜得到更新,该过程也是自催化反应。

关于锰质活性滤膜的组成有几种不同的观点,李圭白认为接触催化物为 MnO_2 ,其反应式为:

$$2Mn^{2+} + (x-1)O_2 + 4OH^- = 2MnO_x \cdot zH_2O + 2(1-z)H_2O$$

范懋功经过红外光谱测定认为接触氧化物应该是 Mn_3O_4 。还有一种观点则认为活性滤膜是一种待定复合物,可用 Mn_xFeO_z • xH_2O 表达,其结构为六方晶系。

接触氧化除锰与接触氧化除铁的工艺非常类似,都是简单曝气后直接过滤,水力停留时间短。但由于铁锰性质略有不同,因而影响因素也有所不同。前已述及,铁的氧化还原电位比锰低,二价锰较难被氧化成四价锰,所以其滤速比除铁滤速低,一般为 $8\sim10\mathrm{m/h}$ 。而且二价铁对四价锰成为还原剂,大大阻碍二价锰的氧化:

$$2Fe^{2+} + MnO_2 + 2H_2O = 2F^{3+} + Mn^{2+} + 4OH^{-}$$

锰的去除远较铁为困难,铁锰共存时,铁对锰的去除有干扰。在滤层中,要先完成对铁的去除,才能开始除锰,李圭白认为要获得稳定的除锰效果, ${\rm Fe}^{2+}$ 的界限质量浓度约为 $2{\rm mg/L}_{\circ}$

4.4.2 生物氧化除锰

生物除锰是国内外近年来提出的除锰理论,该观点认为除锰滤池中锰的去除主要是滤层中铁细菌生物作用的结果,而不是传统除锰理论所说的,锰是锰质活性滤膜的化学催化作用去除的。而生物除锰理论还认为,黑砂表层的锰质

活性滤膜并不仅仅是由锰的化合物所组成,而是锰的化合物和铁细菌的共生体,且活性滤膜是在微生物的诱导作用下形成的。除锰滤池中,微生物氧化原水中的锰获得能量,不断繁殖并附着在滤料表面,同时被氧化的 MnO_2 也沉积在滤料表面与微生物形成一层"黑膜",就是接触氧化除锰工艺中的锰质活性滤膜。滤层成熟后,滤膜不断吸附水中的 Mn^{2+} ,其中铁细菌利用水中的溶解氧将 Mn^{2+} 氧化为 $MnO_2 \cdot mH_2$ O 并沉积在滤膜表面,成为滤膜的一部分,使滤膜得到更新。吉林大学鲍志戎将成熟的石英砂灭菌以后发现滤层的除锰能力急剧下降,且滤砂表层的黑膜亦逐渐脱落,从而证实生物作用是锰去除的主要原因,而锰质活性滤膜则是微生物作用的结果,在灭菌以后由于微生物死亡,滤膜不能及时更新,便逐渐老化脱落,最终丧失除锰能力。张杰的试验研究也认为,除锰是生物作用的结果,除锰滤池的成熟是滤层中微生物群落繁殖代谢,达到平衡的过程。

生物除锰的工艺流程与接触氧化除锰工艺相同,曝气后直接过滤,流程简单,构筑物少,停留时间短。影响生物除锰滤池的因素比较多,在培养初期,滤池反冲洗的强度不宜太大,一般以 $10\sim14\,L/(s\cdot m^2)$ 为宜,生物除锰对 pH 值的要求较宽,6.0 以上就能有良好的除锰效果。

4.5 原水中铁锰共存的除铁除锰方法

4.5.1 主要影响因素

- (1) 铁和锰的相互干扰 在一般工程实践中,应先除铁后除锰。当原水铁、锰浓度均较低时,铁、锰可在同一滤层中被去除。
- (2) 水溶性硅酸对除铁的影响 水中可溶性硅酸浓度超过 $30 \sim 50 \, \mathrm{mg/L}$ 时,将明显阻碍铁的空气氧化。硅酸盐浓度高的水曝气后,pH 值会升至 7.0 以上, Fe^{2+} 迅速被氧化成 Fe^{3+} ,生成的三价铁-硅酸复合物会大量穿透滤层,致使滤后水质不合格。可用曝气接触氧化法适当控制曝气程度,使曝气后水的 pH 值在 7.0 以下,并迅速进入滤池,使 Fe^{2+} 的氧化和 Fe^{3+} 的凝聚沉淀过程基本上在滤层中完成,确保良好的除铁效果。
- (3) pH 值和碱度的影响 由铁、锰氧化的反应方程式可知,水的 pH 值越高,越有利于铁、锰的氧化。接触曝气除铁,要求水的 pH 值在 6.0 以上;接触曝气除锰,要求水的 pH 值至少在 7.0 以上,最好达 7.3 \sim 7.5 以上。

碱度对去除铁、锰的影响更甚于水溶性硅酸,某些原水硅酸浓度虽高达 $4.4 \sim 17.4 \text{mmol/L}$,所以即使曝气后水的 pH 值高达 $7.5 \sim 8.0$,并未发生高铁穿透滤层的现象。

有些原水的硅酸盐浓度不高,但由于 pH 值低于 6.5,碱度低于 1.6 mmol/L,这类水一经充分曝气,pH 值接近或超过 7.0,便有大量高铁穿

透滤层的现象发生,除铁效率仅为50%。

经验表明,原水碱度低于 2.0mmol/L,尤其是低于 1.5mmol/L,将明显影响铁锰的去除。必要时应在设计前进行模型试验,以便合理选择曝气形式及其设计参数。

(4) 有机物的影响 当水中色度、耗氧量、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮和腐殖酸等有机物浓度较高时,在除铁除锰滤池中,作为吸附剂、催化剂的熟砂滤料表面会大量吸附难以被氧化的有机质铁锰络合物,从而降低滤料的催化作用和氧化再生能力,使氧化过程和再吸附过程受阻。

除了上述影响因素,尚有总硬度、硫化物、水温等对铁、锰的去除均有不同程度的影响。

4.5.2 原水中铁锰共存的除铁除锰方法

4.5.2.1 接触氧化法

- (1) 曝气 \rightarrow 反应 \rightarrow 过滤 适用于含铁量小于 5 mg/L (北方小于 2 mg/L)、含锰量小于 1.5 mg/L 的原水,可将曝气装置、反应池与滤池同建一体。当原水含铁、含锰量超过上述不多时,可适当降低滤速,或适当增加滤料层厚度。
- (2) 曝气→(反应)→一级过滤→二级过滤 适用于含铁量大于 $5 \,\mathrm{mg/L}$ 、含锰量大于 $1.5 \,\mathrm{mg/L}$ 的原水,一级过滤主要除铁,二级过滤主要除锰。曝气装置位置视原水水质及其他有关条件而定,一般设于二次过滤之前。
- (3) 简单曝气 \rightarrow 过滤 \rightarrow 曝气 \rightarrow 过滤 适用于含铁量大于 5mg/L (小于 5mg/L 时亦适用)、含锰量大于 1.5mg/L 的原水,当原水可溶性 SiO_2 浓度较高,而碱度较低(小于 $1\sim2mmol/L$)时,可在一级过滤前采用射流、压缩空气、跌水等简单曝气装置;在一级过滤后进行强烈曝气。
- (4) 曝气 \rightarrow 反应 \rightarrow 双级压力过滤 适用于含铁量为 $5\sim10\,\mathrm{mg/L}$ 、含锰量为 $1\sim3\,\mathrm{mg/L}$ 的原水。该系统既有曝气、两级过滤工艺的优点,又有曝气、单级过滤工艺的流程简单、布置紧凑的特点。

4.5.2.2 自然氧化法

- (1) 曝气→反应→沉淀→过滤 适用于含铁量大于 $10\sim20\,\mathrm{mg/L}$ 的原水。滤池滤速较低,仅为 $1.5\sim2\,\mathrm{m/h}$,反应和沉淀时间长达 $1.5\sim3$. $0\mathrm{h}$,且沉淀效果欠佳。
- (2) 曝气→反应→双层滤料过滤→过滤 适用于含铁、含锰量较高 $(Fe^{2+}$ 含量大于 $10\sim20\,\mathrm{mg/L})$ 的原水。采用煤砂双层滤料滤池,适当降低滤速,延长滤池工作周期,以确保处理效果。

4.5.3 充氧回灌地层除铁除锰

充氧回灌地层除铁(除锰)工艺,是在一口生产井周围,设 $3\sim4$ 口回灌 140

井,将富含氧的水经回灌井周期性地注入地层(称为组井回灌)。或者直接利用生产本身进行回灌(称为单井回灌),从而在生产井周围地层形成氧化带,铁、锰细菌也变得活跃起来。当生产井抽水时,地下水通过充氧地层流入生产井。当含铁地下水流经充氧地层时,水中的溶解性 Fe^{2+} 在铁、锰细菌的参与下,被水中溶解氧化为不溶性氢氧化铁而被截留在地层中,从而降低生产井抽出水的铁、锰。充氧回灌的操作步骤为:①生产井停止抽水,②对回灌水进行曝气充氧,同时散除部分游离 CO_2 ,③向回灌井(或生产井)中注入富含氧水:④保持不小于 4h 的接触时间,在生产井周围形成铁(锰)沉淀带。

上述操作必须反复进行多次,即经过若干个回灌周期,沉淀带才能趋于"成熟"而且有足够稳定的除铁(除锰)能力。

在地层除铁过程中,铁质不断被截留于地层中,若能增大地层储存铁质沉淀物的体积,则可在水井寿命期限内不产生严重堵塞。地层的储存体积可由一次回灌量 V 来控制。

$$V = NQ \tag{4-7}$$

式中 V——一次向地层中回灌的水量,称为一次回灌量, m^3 ;

N——一次回灌率:

Q——生产井日产水量, m³。

由试验可知,当回灌率为 1,即一次回灌量接近井的日生产水量时,可获得良好的除铁效果,并可使地层堵塞年限达 40 年,甚至 100 年以上。

充氧回灌地层除铁 (除锰),可不必修建地面除铁 (锰) 水厂,具有显著的经济效益,所以是一种很有前途的除铁除锰新工艺。

4.6 地下水的曝气

4.6.1 气水比的选择

对含铁、含锰地下水曝气的要求,因处理工艺不同而异,有的主要是为了向水中溶氧,有的除向水中溶氧外,还要求散除水中的 CO_2 ,以提高水的 pH 值。

曝气时的气水比对曝气效果有重要影响。在曝气溶氧过程中,由于氧在水中的溶解度很小,所以参与曝气的空气中的氧不可能全部溶于水中,随着气水比的增大,氧的利用率迅速降低,所以选用过大的气水比是不必要的,一般不大于 $0.1\sim0.2$ 。在曝气散除 CO_2 的过程中,由于参与曝气的空气量有限,所以只能散除水中一部分 CO_2 ,随着气水比的增大, CO_2 的去除率不断升高,所以只有选用较大的气水比,才能获得好的曝气效果,气水比一般不小于 $3\sim5$ 。

4.6.2 曝气装置的形式及适用条件

提高曝气效果的方法是增大气与水的接触面积,方法如下。

(1) 将空气以气泡形式分散于水中,称为气泡式曝气装置,多用于压力式除铁、除锰系统。

气泡式曝气装置,主要有以下形式:①水气射流泵曝气装置;②压缩空气曝气装置;③跌水曝气装置;④叶轮表面曝气装置。

(2) 将水以水滴或水膜形式分散于空气中,称喷淋式曝气装置,多用于重力式除铁、除锰系统。

喷淋式曝气装置主要有以下形式:①莲蓬头或穿孔管曝气装置;②喷嘴曝气装置;③板条式曝气塔;④接触曝气塔;⑤机械通风式曝气塔。

各种曝气装置的曝气效果及适用条件见表 4-2。

	曝 气	效 果	ì	适 用 条 件			
曝 气 装 置	溶解氧饱和度/%	CO ₂ 去除率/%	功能	处理系统	含铁量 /(mg/L)	备 注	
水-气射流泵加气							
泵前加注	约 100		溶氧	压力式	<10	泵壳及压水	
						管易堵	
滤池前加注	60~70		溶氧	压力式、	不限		
				重力式			
压缩空气曝气						设备费高,	
						管理复杂	
喷嘴式混合器	30~70		溶氧	压力式	不限	水头损失大	
穿孔管混合器	30~70		溶氧	压力式	<10	孔眼易堵	
跌水曝气	30~50		溶氧	重力式	不限		
叶轮表面曝气	80~90	50~70	溶氧、去除	重力式	不限	有机电设	
			CO_2			备,管理较复杂	
莲蓬头曝气	50~65	40~55	溶氧、去除	重力式	<10	孔眼易堵	
			CO_2				
板条式曝气塔	60~80	30~60	溶氧、去除	重力式	不限		
			CO_2				
接触式曝气塔	70~90	50~70	溶氧、去除	重力式	<10	填料层易堵	
			CO_2				
机械通风式曝气	90	80~90	溶氧、去除	重力式	不限	有机电设	
塔(板式填料)			CO_2			备,管理较复杂	

表 4-2 各种曝气装置的曝气效果及适用条件

4.6.3 曝气装置

4.6.3.1 水-气射流泵曝气装置

水-气射流泵曝气装置是应用水射器利用高压水流吸入空气,高压水一般 为压力滤池的出水回流,经过水射器将空气带入深井泵吸水管中,如图 4-5 所 示。这种形式构造简单,适用于小型设备、原水铁、锰浓度较低且无需去除 CO₂ 以提高 pH 值时的情形。

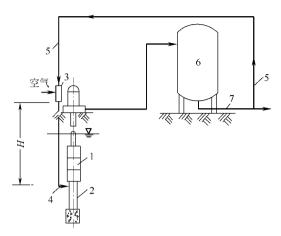


图 4-5 射流泵曝气除铁 1—深井泵;2—吸水管;3—水-气射流泵;4—气水 乳浊液输送管;5—压力除铁水管;6—压力除铁 滤池;7—除铁压力水送往用户

4.6.3.2 压缩空气曝气装置

在压力式系统中,向滤池前水中加入的压缩空气,一般由空气压缩机供给。 空气与水的混合,应设气水混合器。图4-6为常用的一种喷嘴式气水混合器。

4.6.3.3 跌水曝气装置

图 4-7 所示。

跌水曝气的溶氧效率与跌水的单宽流量、 跌水高度以及跌水级数有关。一般,可采用跌水 $1\sim3$ 级,每级跌水高度 $0.5\sim1.0$ m,单宽流量 $20\sim50$ m $^3/(h \cdot m)$ 。曝气后水中溶解氧浓度

可达 2~5mg/L。 4.6.3.4 莲蓬头和穿孔管曝气装置

莲蓬头和穿孔管是一种喷淋式曝气装置, 地下水通过莲蓬头和穿孔管上的小孔向下喷淋, 把水分散成许多小水滴与空气接触,从而实现 水的曝气。

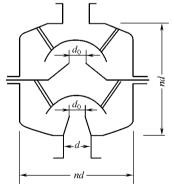


图 4-6 常用喷嘴式气水混合器 d₀—喷嘴直径; d—来水管径; nd—气水混合器外形尺寸

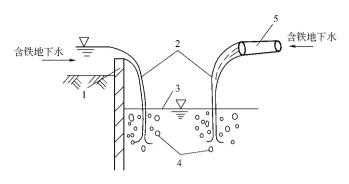


图 4-7 跌水曝气装置

1—溢流堰;2—下落水舌;3—受水池;4—气泡;5—来水管

图 4-8 为莲蓬头曝气装置。莲蓬头的锥顶夹角为 $45^\circ\sim60^\circ$,锥底面为弧形,直径为 $150\sim250$ mm,孔眼直径 $4\sim6$ mm,开孔率 $10\%\sim20\%$,在池内水面以上的安装高度为 $1.5\sim2.5$ m。水在孔眼中的流速可取为 $2\sim3$ m/s,一个莲蓬头的出水流量为 $4\sim8$ L/s。当将莲蓬头安装在滤池水面上时,每个莲蓬头的服务面积为 $1\sim3$ m²。

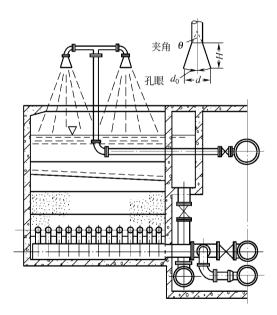


图 4-8 莲蓬头曝气装置

H—莲蓬头安装高度; d_0 —莲蓬头上孔眼的直径;d—莲蓬头锥底面直径

莲蓬头曝气装置,能使水中溶解氧饱和度达到 $50\%\sim65\%$, CO_2 散除率达 $40\%\sim55\%$ 。

穿孔管曝气装置与莲蓬头相类似,管上孔眼直径 $5\sim10\mathrm{mm}$,孔眼倾斜向 144

下与垂线夹角不大于 45° 孔眼流速 $2\sim 3\text{m/s}$,安装高度 $1.5\sim 2.5\text{m}$ 。穿孔管曝气装置可单独设置,也可设于曝气塔上或跌水曝气池上,与其他曝气装置组合设置。

4.6.3.5 接触式曝气塔

曝气塔是一种重力式曝气装置,见图 4-9,适用于含铁量不高于 $10 \, \mathrm{mg/L}$ 时。曝气塔中填以多层板条或者是 $1 \sim 3$ 层厚度为 $0.3 \sim 0.4 \mathrm{m}$ 的焦炭或矿渣填料层,填料层的上下净距在 $0.6 \mathrm{m}$ 以上,以便空气流通。含铁、锰的水从位于塔顶部的穿孔管喷淋而下,成为水滴或水膜通过填料层。由于水中部分铁质沉积于填料表面,对水中二价铁的氧化有接触催化作用,空气和水的接触时间长,所以效果好。焦炭或矿渣填料常因

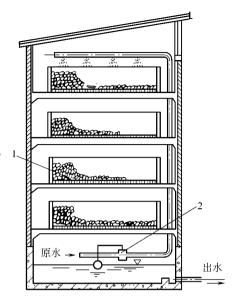


图 4-9 曝气塔除铁 1-焦炭层 30~40cm; 2-浮球阀

铁质沉淀堵塞而需更换,因此在含铁量较高时,以采用板条式较佳。曝气塔的水力负荷为 $5\sim15\,\mathrm{m}^3/(\mathrm{h}\cdot\mathrm{m}^2)$ 。

4.7 地下水除铁除锰实例

4.7.1 自然氧化法除铁的计算

4.7.1.1 已知条件

北方某镇原水含铁量 $[Fe^{2+}]_0 = 12 \sim 13 \text{mg/L}$, pH 值 6.5, 碱度 2mmol/L, 水温 10° C, $[CO_2] = 70 \text{mg/L}$ 。 供水规模为 $Q = 10000 \text{m}^3/\text{d} = 416.7 \text{m}^3/\text{h}$,要求处理出水 $[Fe^{2+}] < 0.3 \text{mg/L}$ 。半衰期试验结果。 $\lg t_{1/2} = 12.6 - 1.6 \text{pH}$ 。

4.7.1.2 水处理工艺设计计算

原水含铁量较高,宜采用三级处理构筑物组成的自然氧化法除铁系统。该 工艺由曝气装置、反应沉淀池和滤池处理构筑物组成。

(1) 设定氧化反应时间,求 pH 值应提高的量 根据工程经验,二价铁氧化反应所需时间拟定为 $t=1h=60\min$,出水 [Fe²⁺]=0.3mg/L。

由半衰期公式
$$t_{1/2} = \frac{\lg 2}{\lg \frac{\lceil \operatorname{Fe}^{2+} \rceil_0}{\lceil \operatorname{Fe}^{2+} \rceil}} t(\min)$$

$$t_{1/2} = \frac{\lg 2}{\lg \frac{13}{0.3}} \times 60 = 11.03 \text{(min)}$$

根据半衰期试验结果,在设定的氧化反应时间下,要求地下水达到:

$$pH = (12.6 - \lg t_{1/2})/1.6 = (12.6 - \lg 11.03)/1.6 \approx 7.22$$

pH 值应提高 7.22-6.5=0.72。

(2) 根据具体情况选用曝气方式 由于含铁量高,曝气方式选用板条式曝气塔。该曝气装置不易为铁质所堵塞,可用于大于 $10\,\mathrm{mg/L}$ 的地下水曝气。板条层数取 7 层,根据表 4-3 取木板条填料层总厚度 2. $1\,\mathrm{m}$,每层厚 0. $3\,\mathrm{m}$,填料层间净距 0. $3\,\mathrm{m}$,则塔高 4. $2\,\mathrm{m}$ 。每个板条宽 0. $06\,\mathrm{m}$,板条水平净距 0. $09\,\mathrm{m}$ 。

表 4-3 木板条填料层厚度

总碱度/(mmol/L)	2	3	4	5	6	8
填料层厚度/m	2.0	2.5	3.0	3. 5	4.0	5.0

淋水密度为 $10\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$, 则曝气塔的总面积为:

$$F_{\text{tg}} = Q/10 = 416.7/10 \approx 41.7 \text{ (m}^2\text{)}$$

取平面尺寸 3m×15m, 曝气塔下部设集水池。

曝气塔使水中 CO_2 去除率取 40%。曝气后水中溶解氧饱和度取 80%。

(3) 除铁实际所需的溶解氧浓度 原水 $[Fe^{2+}]_0 = 13 \text{mg/L}$,取 $\alpha = 5$,理论所需溶解氧量

$$[O_2] = 0.14\alpha [Fe^{2+}]_0 = 0.14 \times 3 \times 13 = 5.46 (mg/L)$$

在此水温和压力条件下,水中饱和溶解氧量为 $C_0 = 11.3 \,\mathrm{mg/L}$,曝气后溶解氧量为饱和值的 80%,则实际水中溶氧量为: $80\%C_0 = 11.3 \times 80\% = 9.04 \,\mathrm{(mg/L)} > 5.46 \,\mathrm{(mg/L)}$,满足溶氧要求。

(4) 计算应投加的石灰的用量 板条式曝气塔、接触式曝气塔、表面叶轮曝气池等,通常只能将水的 pH 值升高 $0.4\sim0.6$ 左右。本题用曝气方法不能将水的 pH 值提高到要求数值,必须向水中投加碱剂,碱剂用石灰。

以 mmol/L 表示的含铁地下水 CO₂ 浓度为:

$$[CO_2] = 70/44 \approx 1.59 \text{ (mmol/L)}$$

曝气使 CO_2 去除 40%,则 CO_2 去除量为:

$$\Delta \Gamma CO_2 \rceil = \Gamma CO_2 \rceil \times 0.4 = 0.636 \text{ (mmol/L)}$$

因铁质水解产生的酸的浓度为:

$$[H^{+}]_{s} = [Fe^{2+}]_{0}/28 = 13/28 \approx 0.46 \text{ (mmol/L)}$$

若不向水中投加石灰,则除铁后水的 pH 值变化为:

$$\Delta p H = lg \left(\frac{[CO_2]}{[\textbf{M}]} \times \frac{[\textbf{M}] + [CaO] - [H^+]_s}{[CO_2] - \Delta[CO_2] - [CaO] + [H^+]_s}\right)$$

$$= \lg \left(\frac{1.59}{2} \times \frac{2 + 0 - 0.46}{1.59 - 0.636 - 0 + 0.46} \right) \approx -0.063$$

这说明若不向水中投加石灰,pH 值将由 6.5 降到 6.44,自然氧化除铁不能获得较好效果。

将除铁水的 pH 值升高到 7. 22,即 $\Delta pH=7$. 22-6. 5=0. 72,所需投加的石灰量是.

 $\approx 0.52 \text{(mmol/L)} = 28.84 \text{(mg/L)}$

- 一般市售石灰的有效 CaO 的含量约为 50% 左右,所以实际石灰投加量需按比例(以商品质量计算)增大。
- (5) 石灰的混合 CaO 在水中的溶解度在室温下平均为 0.12%,即 $1m^3$ 饱和石灰溶液中含 CaO 1.2kg。饱和石灰水的总投量为: $416.7\times28.84/(1000\times1.2)\approx10.0(m^3/h)$

含铁水曝气后需要再次提升,将饱和石灰水投加到提升泵吸水管中,利用 提升泵混合。

- (6) 混合液的反应
- ① 投加石灰后的混合液在反应池中反应时间取 $t=20 \min_{\infty}$
- ② 池内平均水深 $H_1 = 0.5 \,\mathrm{m}$ 。
- ③ 反应池总面积 $F_{\mathbb{R}} = Qt/H_1 = 416.7 \times 20/(60 \times 0.5) = 277.8 (\text{m}^2)$ 。
- ④ 因水量较小,采用 1 座隔板式反应池,总体积 $\omega = Qt/60 = 416.7 \times 20/60 = 138.9 \text{ (m}^2\text{)}$ 。
- ⑤ 廊道宽度按流速不同分为 3 挡: $v_1 = 0.5 \text{m/s}$, $v_2 = 0.4 \text{m/s}$, $v_3 = 0.2 \text{m/s}$.

$$\alpha_1 = Q/(v_1 H_1) = 416.7/(3600 \times 0.5 \times 0.5) \approx 0.46 (m)$$
,取 0.5 m。
 $\alpha_2 = Q/(v_1 H_1) = 416.7/(3600 \times 0.5 \times 0.4) \approx 0.57 (m)$,取 0.6 m。
 $\alpha_3 = Q/(v_1 H_1) = 416.7/(3600 \times 0.5 \times 0.2) \approx 1.16 (m)$,取 1.2 m。

- ⑥ 隔板转弯处的宽度取廊道宽度的 1.2 倍。
- ⑦ 每挡廊道设 7条,反应池总长(隔板间净间距之和)

$$L_{\mathbf{E}} = 0.5 \times 7 + 0.6 \times 7 + 1.2 \times 7 = 16.1 (\text{m})$$

⑧ 反应池总宽 $F_{E}/L_{E} = 277.8/16.1 \approx 17.3 \text{ (m)}$ 。

⑨ 水头损失 hz。反应池采用砖混结构,外用水泥砂浆抹面,粗糙系数 0.013。

经计算 (计算过程可参考隔板反应池设计计算部分),反应池内总水头损失 h_z =0.62mH₂O=6.1 \times 10³Pa。

⑩ GT 值。水在 10° C 时的绝对黏滞度 $\mu=1.3092\times10^{-3}\,\mathrm{Pa} \cdot \mathrm{s}$

$$G = \sqrt{\frac{\rho h}{6 \times 10^4 \mu T}} = \sqrt{\frac{1000 \times 6.1 \times 10^3}{60 \times 10^4 \times 1.309 \times 10^{-3} \times 10}} \approx 27.87 (s^{-1})$$

$$GT = 27.87 \times 20 \times 60 = 33444$$

此值在 $10^4 \sim 10^5$ 范围内,反应池设计合理。

- (7) 含铁水的沉淀 含铁水的沉淀用 1 座平流式沉淀池,停留时间 $t_{ii}=40 \, \mathrm{min}$,兼起延长反应时间的作用。
 - ① 单池容积 $W_{\pi} = Qt_{\pi}/n = 416.7 \times 40/(60 \times 1) = 277.8 \text{ (m}^3)$
 - ② 池长 L_{ii} 池内水平流速按普通混凝沉淀取值, $v_{ii} = 12 \text{mm/s}$ 。 $L_{ii} = 3.6 v_{ii} t_{ii} = 3.6 \times 12 \times 40/60 = 28.8 \text{(m)}$
 - ③ 池宽 B_{ii} 池的有效水深采用 H_{ii} = 3m,则池宽 B_{ii} = W_{ii} /(L_{ii} H_{ii}) = 277.8/(28.8×3) \approx 3.2(m)

满足池的长宽比大干4的要求。

- ④ 沉泥区深度取 1m,沉淀池深度相应增加 1m。根据已有工程数据,沉淀池排泥时间 1 年 1 次,采用人工清泥。
 - ⑤ 水力条件复核 水力半径 $R = \omega/\rho = B_{\overline{n}} H_{\overline{n}}/(2H_{\overline{n}} + B_{\overline{n}})$ =3. $2\times 3/(2\times 3 + 3.2) = 1.04$ (m) = 104(cm) 弗劳德数 $Fr = v_{\overline{n}}^2/(Rg) = 1.2^2/(104\times 981) = 1.4\times 10^{-5}$ 在规定范围 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 内。
- (8) 滤池(具体计算过程参见普通快滤池) 在自然氧化法除铁工艺中, 三价铁经水解、絮凝后形成的悬浮物,用普通滤池过滤去除,本工程采用普通 快滤池。
- ① 考虑原水含铁量较高,应适当降低滤速以保证过滤效果。滤速 $v_{ik}=5\mathrm{m/h}$ 。
 - ② 滤池滤料采用石英砂、粒径 $0.2\sim0.6 \,\mathrm{mm}$,滤层厚 $700 \,\mathrm{mm}$ 。
 - ③ 承托层厚度 $H_1 = 0.45 \,\mathrm{m}$ 。
 - ④ 冲洗强度 $q=14L/(s \cdot m^2)$,膨胀率 40%,冲洗时间 t=8min=0.13h。
 - ⑤ 冲洗周期 $t_{ik} = 12h$ 。
 - ⑥ 期终水头损失控制在 1.5m。
- ⑦ 经计算滤池面积 $F_{ia} = 84 \text{ m}^2$ 。滤池个数采用 $N_{ia} = 4$ 个,成双行对称布置。每个滤池面积 $f_{ia} = F_{ia}/N_{ia} = 84.0/4 = 21.0 (\text{m}^2)$ 。

- ⑧ 单池平面尺寸 $L_{ik} = B_{ik} = 4.6 \,\mathrm{m}$ 。
- ⑨ 滤池高度。砂面上水深取 1.7 m,滤池超高取 0.30 m,滤池总高度 $H_{ia}=3.15 \text{m}$ 。
 - ⑩ 单池冲洗流量 $q_{H} = 294 \text{L/s} \approx 0.29 \text{m}^3/\text{s}$ 。

采用大阻力配水系统,配水干管采用方形断面暗渠,断面尺寸采用 $0.45m\times0.45m$ 。

配水支管中心距采用 s=0.25m, 支管总数 $n_2=36$ 根, 支管直径 $d_{\bar{z}}=80$ mm, 支管长度 $l_1=2.0$ m。

孔径采用 $d_0 = 12 \text{mm} = 0.012 \text{m}$,孔眼总数 $n_3 = 557$ 个,每一支管孔眼数 (分两排交错排列) $n_4 = 15$ 个,孔眼中心距 $s_0 = 0.27 \text{m}$,孔眼平均流速 $v_0 = 4.6 \text{m/s}$,符合孔眼流速为 $3.5 \sim 5 \text{m/s}$ 的要求。

(9) 冲洗水箱 容量 $V_{\rm fi} = 212 \, {\rm m}^3$,水箱内水深采用 $h_{\rm fi} = 3.5 \, {\rm m}$ 。水箱为圆形,直径 $D_{\rm fi} = 8.8 \, {\rm m}$ 。

水箱底至冲洗排水槽的高差 $\Delta H = 5.022 \,\mathrm{mH}_2\,\mathrm{O}_{\odot}$

(10) 配水干渠 滤站的 4 个水池成双行对称布置, 每侧 2 个滤池。

浑水进水、废水排出及过滤后清水引出均采用暗渠输送,冲洗水进水采用 管道。

各主干管的计算结果列干表 4-4。

管渠名称	流量/(m³/s)	流速/(m/s)	管渠截面积/m²	管渠断面有效尺寸/m
浑水进水渠	1. 12	1.0	1. 12	$b \times h = 1.5 \times 0.75$
清水出水渠	1.12	1.2	0.93	$b \times h = 1.5 \times 0.62$
冲洗进水管	0.29	0.99	0.29	$D_{H} = 0.60$
废水排水渠	0.29	0.58	0.50	$b \times h = 1.0 \times 0.50$

表 4-4 主干管(渠)参数

4.7.2 接触氧化除铁除锰实例

4.7.2.1 已知条件

原水含铁量为 9 mg/L,含锰量 1.5 mg/L,p H 值 = 6.9,水温 $8 \text{ }^{\circ} \text{ }$,溶解氧量 1.2 mg/L, $[\text{SiO}_2] = 16 \text{mg/L}$, $[\text{HCO}_3^-] = 10.65 \text{mg/L}$, $[\text{CO}_2] = 79.55 \text{mg/L}$,原水碱度 12 mmol/L,含盐量 220 mg/L。供水规模为 $Q_0 = 8000 \text{m}^3/\text{d}$,要求处理出水达饮用水标准。

4.7.2.2 水处理工艺设计计算

原水含铁、锰量中等,如采用接触氧化法除铁、除锰一级过滤工艺流程只能去除水中的铁,因水中铁离子的干扰,不能保证锰的去除,故采用曝气两级过滤处理工艺。除铁滤池、除锰滤池均采用普通快滤池。

(1) 处理水量 Q 第一级除铁滤池滤料用天然锰砂,粒径范围 $0.6 \sim 2.0 \text{mm}$,滤层厚度 1.2 m,冲洗强度 $22 \text{L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$,膨胀率 25 %,冲洗时间 15 min,滤速取 8 m/h。过滤周期定为 10 h。

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 - 0.06 \frac{qt}{\sqrt{T}}} = \frac{1}{1 - 0.06 \times \frac{22 \times 15}{8 \times 10}} \approx 1.33$$

第二级除锰滤池滤料粒径范围 $0.6\sim1.2$ mm,滤层厚度 1.2m,冲洗强度 $18L/(s \cdot m^2)$,膨胀率 30%,冲洗时间 15min,滤速取 8m/h。过滤工作周期 取 5 天=120h。

$$\alpha_2 = \frac{1}{1 - 0.06 \frac{qt}{\sqrt{T}}} = \frac{1}{1 - 0.06 \times \frac{18 \times 15}{8 \times 120}} \approx 1.02$$

考虑设备漏水而引入的系数 α_3 ,其值取 1.02。

 $Q = \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 Q_0 = 1.33 \times 1.02 \times 1.02 \times 8000 \approx 11069.86 \text{ (m}^3/\text{d}) \approx 461.24 \text{ (m}^3/\text{h})$

(2) 曝气设备 除锰曝气的主要目的是充分散除水中的 CO_2 , 以提高水的 pH 值。故本设计采用叶轮表面曝气装置。

据原水含盐量得 μ =0.000022p=0.0049, K_1 =3.43×10⁻⁷。

要求曝气后水的 pH 值=7.5,则曝气后水的 CO $_2$ 浓度

$$[CO_2] = [M] \times 10^{pK_1-pH-0.5} \sqrt{\mu} = 12 \times 10^{6.46-7.5-0.035} \approx 1.0 (mg/L)$$

 CO_2 在水中的平衡浓度取 0.7 mg/L,取 $\delta = D/d = 6$,叶轮周边线速度 v = 4 m/s,曝气所需的停留时间为

$$t_{\mathbf{k}} = \left[\frac{\frac{D}{d} \times \lg \frac{c_0 - c_*}{c - c_*}}{\frac{1.3 \times 1.175^{\circ} \times 1.019^{T - 20}}{1.3 \times 1.175^{\circ} \times 1.019^{T - 20}}}\right]^{2.5} = \left[\frac{6 \times \lg \frac{79.55 - 0.7}{1.0 - 0.7}}{\frac{1.3 \times 1.175^{4} \times 1.019^{8 - 20}}{1.3 \times 1.175^{4} \times 1.019^{8 - 20}}}\right]^{2.5} \approx 7.34 \text{(min)}$$

曝气池的容积 $W_{\text{\tiny HR}} = Q_{t_{\text{\tiny HR}}}/60 = 461.24 \times 7.34/60 \approx 56.43 \text{ (m}^3)$

曝气池采用圆柱形,池深 H 与池径 D 相等,即 H=D,则池直径:

$$D = (4W_{\mathbb{R}}/\pi)^{1/3} = (4 \times 56.43/\pi)^{1/3} \approx 4.16(m)$$

叶轮直径

$$d = D/\delta = 4.16/6 \approx 0.69 \text{ (m)}$$
,取 0.9m

叶轮转速

$$n = 60v/(\pi d) = 60 \times 4/(0.9\pi) \approx 84.93 (r/min)$$

叶轮的叶片 26 个,叶片高 0.105m,叶片长 0.105m,进气孔直径 0.038m,叶轮浸没深度 0.074m,轴功率 3.5kW。

- (3) 除铁滤池(具体计算过程可参见普通快滤池部分)
- ① 滤池总面积 57.66m^2 , 滤池设 4 座,成双行对称布置,每个滤池面积 14.41m^2 。
 - ② 单池平面尺寸 3.9m×3.9m。
 - ③ 滤池高度。采用承托层厚度 0.45m (级配见表 4-5), 滤料层 (天然锰

砂) 厚度 1.2m (粒径范围 0.6~2.0mm), 砂面上水深 1.70m, 滤池超高 0.30m, 滤池总高度为 3.65m。

材料	粒径/mm	厚度/mm	材 料	粒径/mm	厚度/mm			
马山锰砂	2.0~4.0	100	卵石	8.0~16.0	100			
马山锰砂	4.0~8.0	100	卵石	16.0~32.0	150			

表 4-5 承托层级配

- ④ 单池冲洗流量 0.32m³/s。
- ⑤ 冲洗排水槽
- a. 断面尺寸。两槽中心距采用 1.5m, 排水槽个数 2 个, 槽长 3.9m, 槽内流速采用 0.6m/s。
 - b. 槽顶位于滤层面以上的高度 1.275m。
- c. 集水渠采用矩形断面,渠宽采用 0.5 m,渠始端水深 0.74 m,集水渠底低于排水槽底的高度 0.95 m。
- ⑥ 配水系统。采用大阻力配水系统,干管用钢管 (DN600 mm),流速 1.09 m/s。配水支管中心距采用 0.2 m,支管总数 40 R,支管流量 $0.008 \text{m}^3/\text{s}$ 。支管直径采用 DN80 mm,流速 1.61 m/s,支管长度 1.65 m。支管孔眼孔径 采用 0.012 m,孔眼总数 354个,孔眼中心距 0.2 m,孔眼平均流速 7.86 m/s。
- ⑦ 反 冲 洗 水 由 反 冲 洗 泵 供 给, 从 清 水 池 取 水, 所 需 水 泵 的 扬程 $11.29 \,\mathrm{mH_2O}$ 。

选用三台 250S14 型离心清水泵,扬程 11m,流量 $576m^3/h$,二用一备。 轴功率 22.1kW,电机功率 30kW。

- (4) 除锰滤池 (具体计算过程可参见普通快滤池部分)
- ① 滤池总面积 57.66m^2 ,滤池设 4 座,成双行对称布置,每个滤池面积 14.41m^2 。
 - ② 单池平面尺寸 3.9m×3.9m。
- ③ 滤池高度。承托层厚度 0.45m (级配组成同除铁滤池),滤料层 (天然锰砂) 厚度 1.2m (粒径范围 $0.6\sim1.2mm$),砂面上水深 1.70m,滤池超高 0.30m。滤池总高度为 3.65m。
 - ④ 单池冲洗流量 0.26m³/s。
 - ⑤ 冲洗排水槽
- a. 断面尺寸。两槽中心距采用 1.5 m,排水槽个数为 2 个,槽长 3.9 m,槽内流速,采用 0.6 m/s。
 - b. 槽顶位于滤层面以上的高度 1.275m。
 - c. 集水渠采用矩形断面, 渠宽采用 0.5m, 渠始端水深 0.65m, 集水渠底

低于排水槽底的高度 0.85m。

- ⑥ 配水系统。采用大阻力配水系统,干管用钢管 $(DN500\,\mathrm{mm})$,流速 $1.28\,\mathrm{m/s}$ 。配水支管中心距采用 $0.2\,\mathrm{m}$,支管总数 $40\,\mathrm{d}$ 根,支管流量 $0.0065\,\mathrm{m}^3/\mathrm{s}$ 。支管直径采用 $DN70\,\mathrm{mm}$,流速 $1.84\,\mathrm{m/s}$,支管长度 $1.7\,\mathrm{m}$ 。支管孔眼孔径采用 $0.012\,\mathrm{m}$,孔眼总数 $383\,\mathrm{\uparrow}$ 个,孔眼中心距 $0.2\,\mathrm{m}$,孔眼平均流速 $6\,\mathrm{m/s}$ 。
- ⑦ 反冲洗水由反冲洗泵供给,从清水池取水,所需水泵的扬程为 $8.\,105\mathrm{mH}_2\mathrm{O}$ 。选用三台 $250\mathrm{S}14\mathrm{A}$ 型离心清水泵,扬程 $8\mathrm{m}$,流量 $504\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$,二用一备。轴功率 $14.\,6\mathrm{kW}$,电机功率 $18.\,5\mathrm{kW}$ 。
- 4.7.3 空压机曝气压力式过滤除铁工艺设计实例

4.7.3.1 已知条件

原水含铁量为 12 mg/L,不含锰。pH 值为 6.8,水温 $10 ^{\circ}$ C,耗氧量 2.45 mg/L,[SiO₂]=16 mg/L,[HCO $_3^{-}$]=3.43 mg/L,[CO $_2$]=27.37 mg/L。处理水量为 $4000 \text{m}^3/\text{d}$,要求处理出水达饮用水标准。

4.7.3.2 水处理工艺设计计算

(1) 水处理工艺流程选择 根据原水水质的特点,选择接触氧化法除铁工 艺流程,如图 4-10 所示。

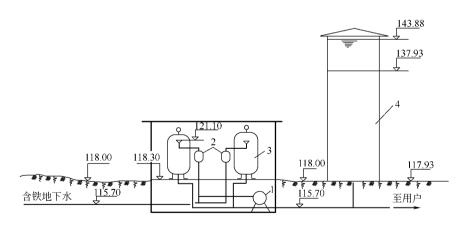


图 4-10 空压机曝气压力式除铁工艺流程示意 1—空气压缩机,2—气水混合器,3—压力滤池,4—水塔

(2) 处理水量 日供水量 $Q_0 = 4000 \,\mathrm{m}^3 / \mathrm{d}$,自用水量按 5% 计,则处理水量为:

$$Q=1.05Q_0=4200 (m^3/d)$$

如果滤池按每日 23h 计算,则时处理水量为:

$$Q_b = Q/23 = 183 \text{ (m}^3/\text{h)}$$

(3) 曝气设备

① 曝气形式的选择。根据原水水质,对散除 CO_2 、提高 pH 值无特殊要求,选择压缩空气曝气装置。 $1m^3$ 水所需空气量(L)按下式估算:

$$V = C \lceil \operatorname{Fe}^{2+} \rceil$$

式中 $\lceil Fe^{2+} \rceil$ ——原水中二价铁的浓度,mg/L:

$$C$$
——系数。本设计采用 $C=4$ 。

代入相应数据, 得 $V=4\times12=48(L/m^3)$

空气流量=
$$\frac{VQ_h}{60}$$
= $\frac{48\times183}{60}$ =146(L/min)

选择 B-0. 184/8 型空气压缩机两台,轮换工作。为工作稳定,应设置储气罐。

② 气水混合器。为了使气水充分混合,提高曝气效果,每座滤池进水管上可设气水混合器一个。

水在气水混合器中停留时间 t=15s,则:

$$n = \sqrt[3]{\frac{tv}{d}} = \sqrt[3]{\frac{15 \times 0.56}{0.15}} = \sqrt[3]{56} \approx 4$$

其中 t=15s, v=0.56m/s, d=0.15m。

则 D=H=4d=600mm, 其他尺寸如图 4-11 所示。

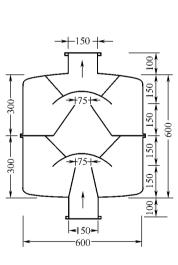


图 4-11 气水混合器

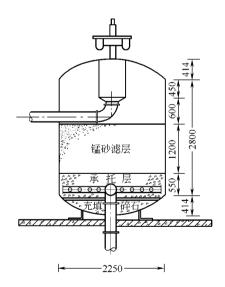


图 4-12 压力滤池剖面图

根据除铁试验,选用锦西天然锰砂,粒径 $d=0.6\sim2.0$ mm,滤层厚度为 1200mm。

承托层总厚度为 $600 \, \text{mm}$,各层粒径及厚度自上而下为: $2 \sim 4 \, \text{mm}$ 天然锰砂,厚 $100 \, \text{mm}$; $4 \sim 8 \, \text{mm}$ 天然锰砂,厚 $100 \, \text{mm}$; $8 \sim 16 \, \text{mm}$ 卵石,厚 $100 \, \text{mm}$; $16 \sim 32 \, \text{mm}$ 卵石,一直铺到池底,厚 $300 \, \text{mm}$ 。

(4) 压力滤池 选择五座钢制压力滤池,滤池直径取 2.25 m,面积 3.97m^2 ;其他四座供生产用水,一座供生活用水。生活滤池处理水量 $q_2 = 30 \text{m}^3/\text{h}$,实际滤速 $v_2 = 7.6 \text{m}/\text{h}$ 。生产滤池处理水量 $153 \text{m}^3/\text{h}$,每个滤池处理 $38.25 \text{m}^3/\text{h}$,实际滤速 $v_1 = 9.6 \text{m}/\text{h}$ 。

压力滤池剖面图见图 4-12。

选用穿孔管大阻力配水系统。滤池反冲洗强度为 $20L/(s \cdot m^2)$,则每池反冲洗水量为 $20\times3.97=79.4(L/s)$ 。选用反冲洗水管管径为 250mm,则流速为 1.59m/s。反冲洗水管由池底进入滤池与配水系统干管的中部相接。配水系统的支管接于干管两侧,支管间距为 200mm。干管两侧各设支管 11 根,共 22 根,支管直径 70mm。

配水系统上的孔眼直径取 15 mm,则每个孔眼面积为 $2.25 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 。若孔眼流速 4.77 m/s,则所需孔眼总面积为:

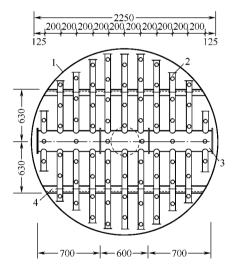


图 4-13 配水系统平面布置 1-滤池池体; 2-配水支管; 3-配水干管; 4-角钢支架

$$\frac{0.0794}{4.77}$$
 = 1.665 × 10⁻² (m²)

开孔比为 0.419%。孔眼总数为: $\frac{1.665\times10^{-2}}{2.25\times10^{-4}}=74(\uparrow)$

配水系统干管、支管、孔眼布置如 图 4-13 所示。

滤池反冲洗排水管管径取 250mm。滤池冲洗水由反冲洗水泵供给。选离心式水泵两台,其中一台备用,流量为 80L/s,扬程为 14m。用滤后水冲洗滤池,冲洗水池设在滤站底层,为方形钢筋混凝土结构,其平面尺寸为 11.6m×3.91m,容量为 100m³,可供连续冲洗两座滤池用。池顶设人孔,便于进入池内检修或清洗。顶部设两根通气管,通

向室外。为防止池内水位过高,设 $D=200\,\mathrm{mm}$ 溢流管,直接与排水干管相连,中间放单向阀,以防水倒灌。

消毒及其他有关设计从略。

(5) 滤站平面布置 如图 4-14 所示。

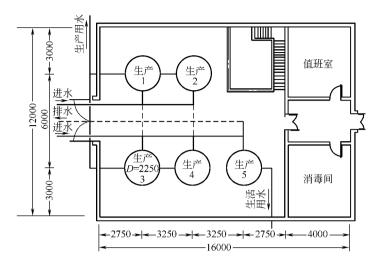


图 4-14 滤站的平面布置

4.7.4 莲蓬头曝气重力式过滤除铁工艺设计

4.7.4.1 已知条件

原水含铁量在设计前测定为 6.0 mg/L (设备投产后实际为 $2 \sim 4 mg/L$),含锰量为 0.1 mg/L,pH 值为 6.8,水温 $10 \, ^{\circ}$,耗氧量 1.19 mg/L, $[SiO_2]=20 mg/L$, $[HCO_3^-]=3.65 mg/L$, $[CO_2]=31.68 mg/L$ 。处理水量为 $24000 m^3/d$,要求处理后达到国家饮用水标准。

4.7.4.2 水处理工艺设计计算

(1) 水处理工艺流程选择 根据原水水质的特点及除铁试验结果,选择接触氧化除铁工艺流程,如图 4-15 所示。

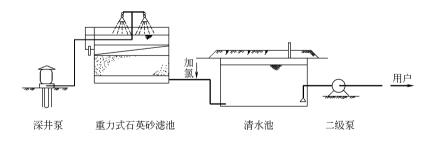


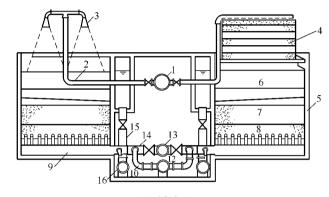
图 4-15 莲蓬头曝气重力式过滤除铁工艺流程示意

(2) 处理水量 水厂自用水量取总供水量的 5%,则处理水量为: $1.05 \times 24000 = 25200 \text{ (m}^3 \text{ /d)}$

如滤池按每日工作 23h 计算,则时处理水量为: 25200/30≈1096(m³/h)

(3) 滤池 如果滤池的池数为 8 个,则单池处理水量为 $137 \mathrm{m}^3/\mathrm{h}$ 或 $38 \mathrm{L/s}$ 。 滤池型式采用普通快滤池。若滤速采用 $8.5 \mathrm{m/h}$,单池面积约为 $16 \mathrm{m}^2$,平面尺寸为 $4.0 \mathrm{m} \times 4.0 \mathrm{m}$ 。

以石英砂为滤料,滤料粒径 $0.5\sim1.0$ mm,滤层厚度为 800mm。滤层下设卵石承托层,各层粒径及厚度如下: $2\sim4$ mm,厚度 100mm; $4\sim8$ mm,厚度 100mm; $8\sim16$ mm,厚度 100mm; $16\sim32$ mm,厚度 150mm; $32\sim64$ mm,厚度 200mm,总厚度为 650mm。滤池平、剖面图见图 4-16。



(a) 剖面图

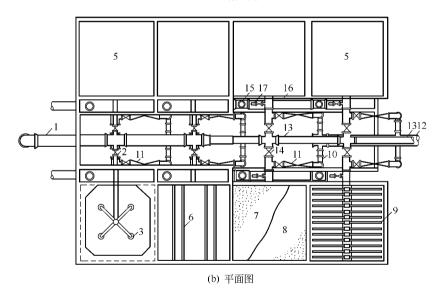


图 4-16 滤池及莲蓬头平、剖面图

1—进水总管 DN600mm; 2—进水管 DN200mm; 3—莲蓬头; 4—接触式曝气塔; 5—重力式除铁滤池; 6—排水槽; 7—滤料层; 8—承托层; 9—穿孔管大阻力配水系统; 10—滤后水管 DN200mm; 11—滤速调节器; 12—滤后水总管 DN600mm; 13—反冲洗水总管 DN400mm; 14—反冲洗水管 DN400mm; 15—反冲洗排水管 DN400mm; 16—排水总管 DN500mm; 17—初滤水管 DN100mm

采用穿孔管大阻力配水系统,干管直径 500mm, 支管直径 75mm, 接于

干管顶部,支管中心间距为 300mm,每侧 13 排共 26 根。支管上孔眼直径为 12mm,每根支管上设孔眼 16 个,孔眼向下呈 45°交叉排列,见图 4-17。

反冲洗强度为 $15L/(s \cdot m^2)$,单池反冲洗水流量为 $15 \times 16 = 240 (L/s) = 864$ (m^3/h)。用水泵进行反冲洗。选 12Sh-19 型泵为反冲洗水泵,水泵扬程约为 16.5m。

(4) 曝气设备 根据原水水质含铁量较低,pH 值和碱度较高的特点,选择莲蓬头喷淋曝气形式,莲蓬头直接设于滤池上。原水不含溶解氧,要求曝气后达到

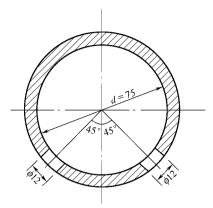


图 4-17 配水支管孔眼布置

6 mg/L,原水「 CO_2]=31.68 mg/L,要求 CO_2 的去除率达到 50%。

每个莲蓬头的出水流量不宜超过 10L/s,故每格滤池选用四个莲蓬头,每个莲蓬头的出水流量为 $Q_0=9.5L/s$ 。

选孔眼流速为 $v_0 = 3\text{m/s}$,孔径 $d_0 = 5\text{mm}$,则每个莲蓬头上的孔眼数:

$$n = \frac{4Q_0}{\pi v_0 d_0^2} \times 10^3 = \frac{4 \times 9.5}{3.14 \times 3 \times 5^2} \times 10^3 = 162 (\uparrow)$$

选取孔隙率 $\varphi=10\%$,则莲蓬头直径为:

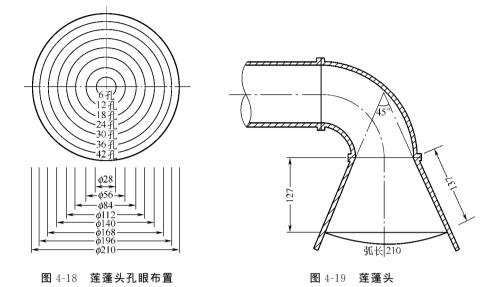
$$d = \sqrt{\frac{n}{\varphi}} \times d_0 = \sqrt{\frac{162}{0.10}} \times 5 = 201 \text{(mm)}$$
,选 $d = 210 \text{mm}$

莲蓬头上孔眼呈梅花形排列,孔眼轴向间距为 140mm,环向间距为 14mm。 孔眼布置见表 4-6 及图 4-18 所示。实际每个莲蓬头上孔眼数为 168 个。

圆环编号	圆环直径 <i>D</i> /mm	$\pi D/\mathrm{mm}$	孔数/个	环间孔距 /mm
1	28	81.72	6	14. 65
2	56	175. 84	12	14.65
3	84	263.76	18	14. 65
4	112	351. 68	24	14.65
5	140	439. 10	30	14. 65
6	168	527. 52	26	14.65
7	196	615. 44	42	14.65
总计			168	

表 4-6 莲蓬头上孔眼的布置

莲蓬头锥顶夹角 $\theta=45^{\circ}$,喷水面采用弧形,如图 4-19 所示。



实际孔眼流速
$$V_0 = \frac{4Q_0}{\pi n d_0^2} = \frac{4 \times 9.5 \times 10^{-3}}{3.14 \times 168 \times (5 \times 10^{-3})^2} = 2.86 \text{ (m/s)}$$

莲蓬头的安装高度按计算确定。

首先按曝气溶氧的要求进行计算。由 d 、 d_0 、 v_0 和水温的数值从求 K'的 算图查得曝气溶氧传质系数 $K_{4\ O_2}'=1.43\times 10^{-3}$,修正后得:

$$K'_{O_2} = \lambda K'_{4O_2} = 1.1 \times 1.43 \times 10^{-3} = 1.57 \times 10^{-3} \, (\text{m/s})$$

又知 $C_1=0$, $C_2=6$ mg/L, 10°C 时氧在水中的饱和浓度 $C^*=11.3$ mg/L, 故:

$$\Delta C_1 = C^* - C_1 = 11.3 (\text{mg/L}), \Delta C_2 = C^* - C_2 = 5.3 (\text{mg/L})$$

平均浓度差为:

$$\Delta C_{p} = \frac{\Delta C_{1} - \Delta C_{2}}{2.3 \lg \frac{\Delta C_{1}}{\Delta C_{2}}} = \frac{11.3 - 5.3}{2.3 \lg \frac{11.3}{5.3}} = 7.93 (mg/L)$$

水滴在空气中降落的时间为:

$$t_{\mathrm{O_2}} = \frac{d_0 (C_2 - C_1)}{6K_{\mathrm{O_2}}' \Delta C_p} \times 10^{-3} = \frac{5 \times (6 - 0)}{6 \times 1.57 \times 10^{-3} \times 7.93} \times 10^{-3} = 0.40(\mathrm{s})$$

再按曝气去除 CO_2 的要求进行计算。由求 K'的算图查得

 $K'_{4\text{CO}_2}$ =1. $32\times10^{-3}\,\text{m/s}$,修正后得 K'_{CO_2} =1. $1K'_{4\text{CO}_2}$ =1. $45\times10^{-3}\,\text{(m/s)}$ 。已知 C_1 =31. 68mg/L, C_2 =31. 68×0 . 5=15. 84mg/L,则平均浓度差为:

$$\Delta C_{\rm p} = \frac{C_1 - C_2}{2.3 \lg \frac{C_1}{C_2}} = \frac{31.68 - 15.84}{2.3 \lg \frac{31.68}{15.84}} = 22.88 (\text{mg/L})$$

水滴在空气中降落的时间为:

$$t_{\text{CO}_2} = \frac{d_0 (C_1 - C_2)}{6K'_{\text{CO}_2} \Delta C_p} \times 10^{-3} = \frac{5 \times (31.68 - 15.84)}{6 \times 1.45 \times 10^{-3} \times 22.88} \times 10^{-3} = 0.39 (s)$$

由计算可见,溶氧和去除 CO_2 要求水滴在空气中降落的时间相近。故莲蓬头安装高度为:

$$h = v_0 t + \frac{1}{2} g t^2 = 2.86 \times 0.4 + \frac{1}{2} \times 9.8 \times 0.4^2 = 1.928 \text{ (m)}$$

选定莲蓬头安设于滤池水面以上高度为 2.0 m。此时若以锥顶夹角 45° 向下喷洒,洒于池内水面上的圆的直径为 1.65 m。

四个莲蓬头呈正方形布置,如图 4-20 所示。相邻两莲蓬头相距 2.0m,故莲蓬头喷洒下来的水滴相互间不会重叠,也不会洒出池外。

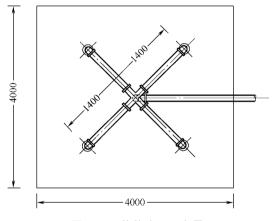


图 4-20 莲蓬头平面布置

4.7.5 射流泵曝气无阀滤池过滤除铁工艺设计

4.7.5.1 已知条件

原水含铁量为 $[Fe^{2+}]_0 = 3 \sim 5 \, \text{mg/L}$,含锰量 $1 \sim 3.4 \, \text{mg/L}$,pH 值为 $6.4 \sim 6.6$,水温 $5 \sim 6 \, \text{C}$, $[SiO_2] = 24 \, \text{mg/L}$, $[HCO_3^-] = 4.58 \, \text{mg/L}$ 。本工程 暂时只要求含铁量达到国家饮用水标准,故设计只考虑地下水除铁,而除锰留 待以后解决,因而这是一个地下水除铁与除锰分期解决的实例。设计日供水量为 $20000 \, \text{m}^3 \, \text{/d}$ 。

4.7.5.2 水处理工艺设计计算

(1) 水处理工艺流程 根据原水水质,选择接触氧化除铁工艺流程如图 4-21 所示。

配水箱─→无阀滤池─→清水池─→二级泵房

图 4-21 无阀滤池过滤除铁工艺流程示意

- (2) 处理水量 如果无阀滤池每日按 23h 计 (包括水厂的自用水量),则小时处理水量为 $20000/23=870(m^3/h)=242(L/s)$ 。
- (3) 曝气设备 由二级泵房引压力水,经射流泵抽气,将空气加注于进水总管中,与含铁地下水在管道中混合曝气,然后流入无阀滤池配水箱,经配水跌水进行二次曝气,再流入无阀滤池过滤。射流泵进水压力为 $p_1=0.2$ MPa,出水压力 $p_3=0.03$ MPa。要求曝气后溶解氧饱和度 $\alpha=60\%$,水温 10%,含铁量按「 Fe^{2+} $_0=5.0$ mg/L 计,过剩溶解氧系数选择 $\alpha'=4$ 。

根据公式 $V_{\eta_{\max}} = \frac{[O_2]}{0.231 \rho_{
m L} \alpha}$,求得 $V_{\eta_{\max}}$ 值,即

$$V_{\eta_{\text{max}}} = \frac{[O_2]}{0.231\rho_k \alpha} = 0.52 \times 10^{-3} \times \frac{\alpha'[\text{Fe}^{2+}]_0}{\alpha} = 0.52 \times 10^{-3} \times \frac{4 \times 5}{0.6} = 0.0173$$

查 V- $V\eta_{\max}$ 关系曲线图得 V=0.017。除铁所需空气流量为:

$$Q_k = VQ = 0.017 \times 242 = 4.1(L/s)$$

压力比

$$\xi = \frac{p_3}{p_1} = \frac{0.3}{2} = 0.15$$

取 k 值为 0.85,则流量比:

$$w = \frac{k}{\sqrt{\epsilon}} - 1 = \frac{0.85}{\sqrt{0.15}} - 1 = 1.196$$

压力水流量.

$$Q_1 = \frac{Q_k}{w} = \frac{4.1}{1.196} = 3.43(L/s)$$

喷嘴断面积:
$$F_0 = \frac{Q_1}{\mu \sqrt{20g p_1}} \times 10^3 = \frac{3.43}{0.982 \times \sqrt{20 \times 9.8 \times 2}} \times 10^3$$

= 176(mm²)

喷嘴直径:

$$d_0 = \sqrt{\frac{4F_0}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \times 176}{3.14}} \approx 15 \text{(mm)}$$

混合管的断面积与喷嘴过水断面的比: $m=\frac{1}{\xi}=6.67$

则混合管直径: $d_2 = d_0 \sqrt{m} = 15 \times \sqrt{6.67} = 38.74 \text{(mm)}$

选 $d_2 = 40 \text{mm}$, 选喷嘴前工作压力水管管径 $d_1 = 70 \text{mm}$, 水管中流速 v = 0.96 m/s, 1000 i = 34.5。

喷嘴距混合管入口的距离: $z=2d_0=2\times15=30 \, (\text{mm})$ 。

喷嘴的锥顶夹角取 26°,喷嘴前端有 4mm 的圆柱形部分。

喷嘴长:
$$L_1 = \frac{d_1 - d_0}{2 \tan 13^\circ} = \frac{70 - 15}{2 \times \tan 13^\circ} = 119 \text{ mm}$$

取 $L_1 = 120$ mm; 混合管长度取 $L_2 = 4d_2 = 160$ mm; 扩散管长度取 $L_3 = 150$ mm。

射流泵构造如图 4-22 所示。

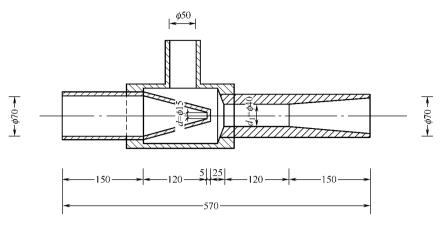


图 4-22 射流泵构造

(4) 无阀滤池 滤池滤速为 9m/h,则所需过滤面积为: $870/9=96.6(m^2)$ 。 采用 8 个池子,每两个为一组,单池面积为 $96.6/8=12.08(m^2)$ 。滤池平面尺寸取为 $3.6m\times3.6m$,实际滤池面积为 $3.6\times3.6=12.96(m^2)$ 。

采用天然锰砂滤料,滤料及承托层颗粒级配如表 4-7 所示。

项目 分类	材 料	粒径/mm	厚度/mm
滤料层	天然锰砂	0.6~1.2	800
	天然锰砂	2.0~4.0	100
承托层	天然锰砂	4.0~8.0	100
承代层	天然锰砂	8.0~16.0	100
	卵石	16.0~32.0	100

表 4-7 无阀滤池滤料及承托层级配表

反冲洗强度取为 $20L/(s \cdot m^2)$, 反冲洗时间为 6min, 期终水头损失为 1.7m。

4.7.6 表面曝气两级过滤除铁除锰工艺设计

4.7.6.1 已知条件

某厂有深井一口,原水含铁量达 $10\sim15\,\mathrm{mg/L}$,含锰量达 $6.0\sim9.0\,\mathrm{mg/L}$,pH 值为 6.5,水温 $10^{\circ}\mathrm{C}$, $[\mathrm{SiO_2}]=33.0\,\mathrm{mg/L}$, $[\mathrm{HCO_3^-}]=6.95\,\mathrm{mg/L}$ 。日供水量为 $110\,\mathrm{m^3/d}$ 。拟修建一除铁除锰装置,使处理后水中铁、锰浓度符合国家饮用水标准。

4.7.6.2 水处理工艺设计计算

(1) 水处理工艺流程 由于原水铁、锰浓度均较高,势必给处理带来很大

困难,为了合理地选择适合于该水质的处理工艺流程,确定主要的设计参数,在设计前进行了现场模型试验。根据试验结果,设计中采用的工艺流程及高程设计如图 4-23 所示。

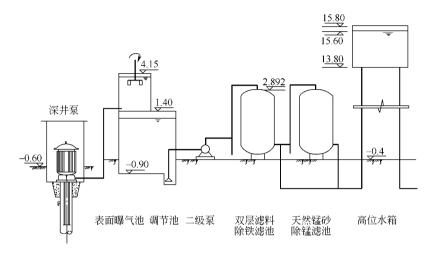


图 4-23 表面曝气、两级过滤除铁、除锰工艺流程及高程设计示意

- (2) 处理水量 取处理站自用水量为供水量的 6%,则日处理水量为 $116.6 \, \text{m}^3 / \text{d}_{\circ}$
- (3) 曝气设备 曝气装置按每日工作 21h 计,则时处理水量为 5.55m³/h。 曝气装置采用叶轮式表面曝气装置。根据计算(计算过程略)采用下列设计参数。

曝气池平面尺寸为 $1.75m\times1.75m$,深 1.9m,容积为 $5.82m^3$,水在池中的停留时间为 63min。

选用平面式表面曝气叶轮,计算得 $d=200\,\mathrm{mm}$,叶轮周边线速度为 $3\,\mathrm{m/s}$ 、 $4\,\mathrm{m/s}$ 、 $5\,\mathrm{m/s}$ 三种,其相应叶轮转速分别为 $300\,\mathrm{r/min}$ 、 $400\,\mathrm{r/min}$ 和 $500\,\mathrm{r/min}$ 。叶片尺寸为 $45\,\mathrm{mm} \times 45\,\mathrm{mm}$,叶片数目为 $12\,\mathrm{r/min}$,叶片安装方向与叶轮径向交角为 20° 。每个叶片后面设一个进气孔,共 $12\,\mathrm{r/min}$,孔径为 $14\,\mathrm{mm}$ 。叶轮淹没深度为 $40\,\mathrm{mm}$ 。选择配套电机型号为 JO_2 -11型,转速为 $1400\,\mathrm{r/min}$, $N=0.6\,\mathrm{kW}$ 。

曝气池下设钢筋混凝土结构调节池、容积采用 10m^3 ,尺寸为 $2.5\text{m}\times 2.2\text{m}\times 2.3\text{m}$ 。

(4) 除铁滤池 在本系统中,除铁滤池为澄清滤池,主要去除水中的三价铁悬浮物。除铁滤池按每日工作 21h 计,则滤池小时处理水量为 $5.55m^3/h$,若滤速取 5m/h,则所需过滤面积为 $1.11m^2$ 。采用一座钢制圆型压力滤罐,直

径 $1200 \,\mathrm{mm}$,实际过滤面积 $1.13 \,\mathrm{m}^2$ 。罐体高 $H = 2792 \,\mathrm{mm}$ 。

由于原水含铁量较高,波动幅度又较大,有时高达 $20\,\mathrm{mg/L}$ 以上。模型试验结果表明,采用石英砂、天然锰砂和煤-石英砂双层滤料均能有效地将铁除去,但煤-石英砂双层滤料滤池工作周期较其他滤池延长一倍左右,为 $24\sim28\,\mathrm{h}$,故设计采用之滤料层及承托层级配如表 $4-8\,\mathrm{mm}$ 。

分 类	材 料	粒径/mm	厚度/mm	
滤料层	无烟煤	1.5~2.0	500	
/応 个十 /云	石英砂	0.6~1.43	500	
	粗砂	2.0~4.0	100	
承托层	卵石	4.0~8.0	100	
	卵石	8.0~16.0	100	
	卵石	16.0~32.0	150	

表 4-8 双层滤料滤池滤料层及承托层级配

利用高位水箱进行反冲洗,设计反冲洗强度为 $14L/(s \cdot m^2)$,反冲洗时间为 $5\sim10 \mathrm{min}$ 。

(5) 除锰滤池 除锰滤池罐体构造与除铁滤池相同,设计参数也基本相同,即罐体直径为 $1200 \,\mathrm{mm}$,高为 $2790 \,\mathrm{mm}$ 。小时处理水量为 $5.55 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$,设计滤速为 $5 \,\mathrm{m}/\mathrm{h}$ 。

模型试验结果表明,采用乐平锰砂、马山锰砂、锦西锰砂、湘潭锰砂、石 英砂、石灰石及无烟煤等作为除锰滤料,运转三个月后滤料成熟后均能有效地除锰,但是它们的成熟期却各不相同,其中乐平、马山、湘潭天然锰砂成熟期最短,约 $40\sim60$ 天,其他则长达 $80\sim90$ 天。可见,选择前三种作为除锰滤料较为合适。由于马山锰砂有定型产品供应,故本设计选择马山锰砂作为除锰滤池的滤料。滤料层及承托层级配如表 4-9 所示。

分 类	材 料	粒径/mm	厚度/mm	
滤料层	马山锰砂	马山锰砂 0.6~1.3		
	马山锰砂	2.0~4.0	100	
承托层	与山锰砂	4.0~8.0	100	
	卵石	8.0~16.0	100	
	טינע 🎞	16.0~32.0	150	

表 4-9 除锰滤池滤料层及承托层级配

除锰滤池亦可利用高位水箱进行反冲洗,反冲洗强度为 $18L/(s \cdot m^2)$,反冲洗时间为 $5\sim7 min$ 。根据试验,如工作周期为 $4\sim6$ 天,期终水头损失约

为 1.8~2.0m。

(6) 水处理间平面布置 由于条件限制,水处理间只能布置在一个狭窄地段上,显得过于拥挤而不便于运行操作,其平面布置如图 4-24 所示。

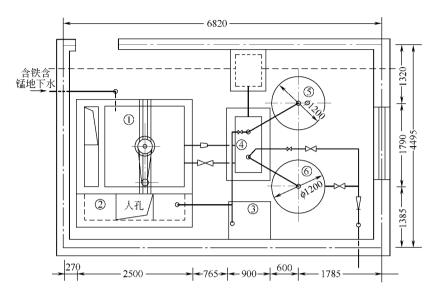


图 4-24 水处理间平面布置

①—曝气池,②—调节池,③—二级泵,④—反冲洗排水井,

⑤—双层滤料除铁滤池;⑥—天然锰砂除锰滤池

4.7.7 生物接触法除铁除锰水厂的设计与运行实例

4.7.7.1 原水水质及工艺选择

1994 年,我国北方某市选择地下水为生活饮用水源,建设净水厂。经过 区域内农用井及采探井的水质调查,查明该区域内地下水水质见表 4-10。

	指标	国家标准
水温/℃	9	
pH 值	6.8~6.9	6.5~8.5
色度/NCU	10	<15
浊度/NTU	40	<3
$Ca^{2+}/(mg/L)$	42.697	
$\mathrm{Mg^{2+}/(mg/L)}$	7.819	
$Fe^{3+}/(mg/L)$	7~10	<0.3
$\mathrm{Fe^{2+}/(mg/L)}$	6~7.5	

表 4-10 净水厂区域地下水水质

检验项目	指 标	国家标准
$\mathrm{Mn^{2+}/(mg/L)}$	1.1~1.3	<0.1
NH_3 - $N/(mg/L)$	0.4~0.7	<0.1(辽宁省标准)
NO_2^- -N/(mg/L)	0.002	<0.004(辽宁省标准)
$HCO_3^-/(mg/L)$	139. 607	
CO ₂ /(mg/L)	28. 336	
$SiO_2/(mg/L)$	20	
$\mathrm{SO_4^{2-}/(mg/L)}$	25	<250
DO/(mg/L)	0.8~1.4	
$COD_{Mn}/(mg/L)$	0.56~0.72	<3.0
总硬度(以 CaCO ₃ 计)/(mg/L)	320.3	<450

从原水含有的物质成分看出,超标物质主要是铁、锰、硫化物和氨氮,因此选择安全、高效、经济、实用的工艺是关键。根据分析认为:距地表覆土 10 余米的地层中含有的铁、锰、硫化物是随土壤地质共存于地下水中的;硫化物的存在说明土壤中含有硫铁矿物质;而氨氮类物质的出现,并非地表污染造成,而是硫铁矿物质在含有碳酸水的作用下,含氮化合物还原生成的。因此,该地下水作为生活饮用水源是可以的。

由表 4--10 可见,原水属普通含碳酸型地下水水质,这种水质不存在除铁、除锰原水碱度不足及硅酸干扰问题。因此选择接触氧化法除铁、除锰工艺,原水经跌水曝气充氧后,由于曝气强度不大,pH 值仍在中性域内,水中 Fe^{2+} 在通过滤床时与"滤膜"充分接触,被氧化成 Fe^{3+} ,从而被滤层截留,可以达到除铁的目的。但除锰按照《室外给水设计规范》(GBJ 13-86)要求:Fe>2.0mg/L(北方)、Mn>1.5mg/L 时,均要采用一级过滤除铁、二级过滤除锰的"二级过滤"工艺。这种工艺流程需要对第一级滤后水的 Fe^{2+} 浓度进行监控,保证在下一级除锰滤床中有足够的 Fe^{2+} 才能使"滤膜"保持活性,达到除锰的效果。

鉴于国内有报道: 当原水含铁 $<10 \,\mathrm{mg/L}$ 、含锰 $<1.5 \,\mathrm{mg/L}$ 时,采用"曝气 \rightarrow 天然锰砂过滤"的一级处理流程,出水水质亦可达到《生活饮用水水质标准》,故决定在留有二次过滤余地的情况下,本期工程只建一级过滤处理装置,这样滤池在工作过程中不仅可以保证 $\mathrm{Fe^{2+}}$ 的接触氧化,也可以使 $\mathrm{Fe^{2+}}$ 始终保持除锰滤膜的活性,从而满足除锰需求,达到铁、锰同时去除的目的。选定工

艺流程见图 4-25。

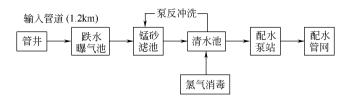


图 4-25 水厂工艺流程

主要设计参数如下。

- ① 设计规模: Q=3000m³/d。
- ② 跌水曝气池。跌水高度 1.25 m; 单宽流量 $20 \text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{m})$; 停留时间 20 min; 经实测,曝气后的溶解氧含量在水温 $10 \text{ \mathbb{C}}$ 时为 $3 \sim 4 \text{mg/L}$,达饱和值的 $26.5 \text{ $\%$} \sim 35.4 \text{ $\%$}$,pH 值为 7.0 \triangle 左右。
- ③ 锰砂滤池。滤速 5m/h; 滤料选马山锰砂,滤料厚度 1.0m (后增加到 1.2m);考虑填加双层滤料时可达 1.5m。反冲洗强度 $18L/(m^2 \cdot s)$ 。
 - ④ 消毒。二氧化氯投加量 1mg/L。
 - ⑤ 清水池。储水容积 1000 m³, 分两格。

水厂按以上接触氧化滤池的参数设计并建设,于当年 11 月投入运行。

4.7.7.2 运行情况

水厂投入运行后,最初除铁、除锰效果均很好,经过半年多的运行,出现了除铁效果好,而除锰、除氨氮效率不高的情况,锰的去除率仅有 10%,氨氮的去除率约 50%,甚至出现出水亚硝酸盐氮浓度高于进水的状况,主要水质指标见表 4-11。

项 目	进水	跌水曝气后	出厂水	
DO	0.8~1.4	3~4	2~3	
$ m Fe^{3+}$	6~10	6~10	0.05~0.2	
$-$ Fe $^{2+}$	5~7.5	4~7	_	
Mn ²⁺	1.1~1.3	1.1~1.3	1.0 左右	
NH ₃ -N	0.4~0.7	0.4~0.7	0.2~0.4	
NO ₂ -N	0.002	0.002	0.003~0.015	

表 4-11 水厂主要水质指标/(mg/L)

经分析,问题的关键是滤池的设置。滤池的运行效果如何可直接导致出厂水质的好坏。针对这一情况,决定进行"生物固锰除锰"模型试验,以模型试验的成果指导生产滤池的调整。仍以接触氧化滤池的各项参数制作模型,并将

模型滤池的初始滤速调到 $1.7 \sim 1.8 \, \text{m/h}$ 进行生物培养,待生物膜形成后以生物接触滤池方式运行,当各项出水指标合格并相对稳定后再上调滤速。结果表明,在逐渐达到设计滤速,甚至超过设计滤速(达到 $10 \, \text{m/h}$)时,出水各项指标均合格。以模型试验的运行参数及结果调整滤池,其结果却不相同,滤池内的生物滤膜难以形成,微生物镜检难以发现呈数量级的细菌总数。分析原因,除反冲洗水质不同外,其他运行状况都一样。故决定采用不含氯水进行反冲洗生产滤池,结果滤池内除铁、除锰细菌总数很快增长,滤池出水指标达国家标准。出厂水水质见表 4-12。

	Fe		Mn		NH ₃ -N		pH 值		滤层细菌		
原水 /(mg/L)	出厂水 /(mg/L)	去除率 /%	原水 /(mg/L)	出厂水 /(mg/L)	1	l	出厂水 /(mg/L)		原水	出厂水	计数 /(个/mL 砂)
9.76	0.063	99.4	1.41	0.011	99. 22	0.471	0	100	6.81	6.86	9×10^{5}

表 4-12 出厂水水质

通过将接触氧化滤池改为生物接触滤池的调试和运行,证明了采用生物固 锰除锰技术处理类似的地下水,用一级过滤流程即可使出厂水达到《生活饮用 水水质标准》,其处理构筑物简化,管理方便,降低了工程投资和运行费用, 经济效益十分可观。

4.7.7.3 讨论

该厂自投产后运行较正常,如今地下水含铁、锰量有上升趋势,据测定原水进水总铁达 9.8 mg/L,锰达 1.7 mg/L,滤池内铁泥包裹的滤料增长速度很快,一周就要在滤料表面刮除一层锈砂。尽管出厂水时常有锰超标现象,但就工程本身的建设而言,有些设计问题还应引起重视,为此进行讨论。

- (1) 铁、锰共存的地下水,工艺重点是除锰在北方地区,当原水中铁浓度为 $10\,\mathrm{mg/L}$ 以下,锰浓度在 $1.3\,\mathrm{mg/L}$ 以下的情况下,选择一级过滤流程仍十分有效。就是说,采用生物接触滤池的一级处理流程,铁的处理范围可突破《室外给水设计规范》(GBJ 13-86)给出的界定值,且还可增大滤速,除铁效果 良好。应当引起重视的是除锰要比除铁困难得多,当原水锰浓度 $(5.5\,\mathrm{mg/L})$ 以后,采用一级处理流程是可行的,但锰浓度若突破 $(5.5\,\mathrm{mg/L})$ 必须加强运行管理,加强微生物数量的检测,一旦发现微生物呈数量级下降,就会出现"漏锰"现象,出厂水锰含量就会超标。因此选择工艺流程的关键是锰含量的大小,至于一级生物滤池除锰量的最大值是多少,还有待于今后的探讨。
- (2) 重视铁细菌的培养水厂建成后,不能像地表水源水厂那样经短时间的 调试即可投入正常生产。生物滤池的运行成功与否关键在初期的生物培养阶 段,如果水温、滤速、反冲洗强度控制得当,短则一个月(锰砂滤料)即可完

成生物的培养、繁殖、成长,达到稳定,反之,会长时间无生物繁殖或微生物的生长繁殖每毫升砂中达不到 $10^5 \sim 10^6$ 数量级,影响水厂的运行和效益。在有条件的地方还可以采取接种含有除锰能力的菌种,加速繁殖,缩短周期。

滤池中铁细菌的活性增长通常要经过三个生长周期得以实现,不同滤料都可以作为截留铁泥的载体繁殖微生物,只是滤砂介质不同,铁细菌的生长周期不同。据模型试验得出,生物培养期:滤速低于 2m/h,出水指标合格,石英砂滤料约需 90 天,双层无烟煤饱和滤料约需 60 天,而锰砂滤料在生物培养期由于有较强的除锰吸附能力,表现得不明显;生物成长期:滤速在 $2\sim5m/h$ 逐级上调阶段,达到各出水指标合格,石英砂滤料约需 $100\sim120$ 天,双层滤料约需 $60\sim90$ 天,锰砂滤料约需 $30\sim50$ 天;生物稳定期:滤速达到设计值 5m/h,滤层内细菌计数每毫升砂中含几十万到上百万个细菌,菌团新鲜并具有强盛的繁殖代谢能力,说明微生物生长稳定,生物滤池已经成熟,耐冲击负荷,出水各项指标合格,标志调试阶段结束,水厂即可进入正常生产阶段。

(3) 工艺设计参数的选择

- ① 曝气强度不易过高,pH 值达到 6.0 以上即可。跌水曝气是一种简单而有效的形式,跌水高度 1.0 \sim 1.3m,单宽流量 $20m^3/(h \cdot m)$,溶解氧量可达饱和值的 $26.5\%\sim35.4\%$ 。
- ② 生物滤池的滤速不易选择过大,以 $5\sim7\mathrm{m/h}$ 为佳,滤料填装高度应考虑到生物包裹滤料颗粒增大而使滤层增厚的现象,反冲洗强度控制在 $18\mathrm{L/m^2} \cdot \mathrm{s}$)为宜。滤料以马山锰砂滤料为好,但受到条件限制时也可选用其他滤料,差异是滤料成熟期不同,但均能收到效果。
- ③ 反冲洗水不得含氯。大多数水厂反冲洗水直接取自清水池,清水池中含氯水对滤池的反冲洗有助于氧化清除滤料表面截留物。然而生物滤池的反冲洗水不得采用含氯水,尤其是生物培养初期会抑制生物的生长繁殖,忽略了这一点,生物滤池的设置将不会成功。
- ④ 除铁、除锰的同时去除氨氮。通过抚顺经济开发区水厂的运行效果测定,生物滤池内的生物作用不仅使除铁、除锰效果良好,而且对氨氮类物质有一定的去除能力,且去除效率稳定。因此,对遭受氨氮类物质微污染的原水,可采用生物滤池予以处理。
- ⑤ 生物滤池的管理。无论设计参数的选择多么合理、生物生长期缩短多少,在水厂投入正常生产后,管理好生物滤池更为重要。随着生物的新陈代谢,铁泥包裹非常严重,使得生物的生长繁殖受到抑制,这就要掌握反冲洗强度、时间和温度,控制"滤料"的过快增长,避免反冲洗时跑砂。同时还要将生物镜检作为常规检测项目,随时监测记录生物数量,以指导调整滤池的运行,使除铁、除锰水厂的运行有安全保障。

参 考 文 献

- 1 李圭白,刘超著.地下水除铁除锰,北京:中国建筑工业出版社,1989
- 2 严煦世,范瑾初主编.给水工程.第4版.北京:中国建筑工业出版社,1999
- 3 秦钰慧主编、饮用水卫生与处理技术、北京、化学工业出版社,2002
- 4 张杰等.地下水除铁工艺与适用条件.给水与排水,1997,33(1)
- 5 陈培康, 裘本昌主编. 给水净化新工艺. 北京. 学术书刊出版社, 1990
- 6 丁亚兰主编.国内外给水工程设计实例.北京:化学工业出版社,1999
- 7 上海市政工程设计院主编. 给水排水设计手册·第3册. 城市给水. 北京: 中国建筑工业出版 社,1986
- 8 崔玉川,员建,陈宏平编著.给水厂处理设施设计计算.北京:化学工业出版社,2003
- 9 董历新等. 生物接触法除铁除锰水厂的设计与运行. 中国给水排水, 1999, 15 (5): 28~30
- 10 薛罡,赵洪宾.地下水除铁除锰技术新进展.给水排水,2002,28 (4):26~28
- 11 鲍志戎,孙淑菊,王国彦等。自来水厂除锰滤料的催化活性分析。环境科学,1997,18(1): $38\sim41$
- 12 张杰, 戴镇生, 强氧化剂除锅原理与应用, 给水排水, 1997, 22 (3), 16~18
- 13 张吉库,傅金祥,周华斌等.地下水除铁除锰技术与发展趋势.沈阳建筑工程学院学报(自然科学版),2003,19(3): $212\sim214$
- 14 陈宇辉,余健,谢水波. 地下水除铁除锰研究的问题与发展. 工业用水与废水,2003,34 (3): $1{\sim}4$
- 15 杨宏涛,陈萍,霍俊萍.关于地下水除铁除锰技术的探讨.黑龙江水利科技,2003,(3): 32~33

第5章 水的冷却

水是吸收和传递热量的良好介质,常用来冷却生产设备和产品。冷水流入换热器将热流体冷却,水温升高后,利用其余压流入冷却塔内进行冷却,冷却后的水再用水泵送入换热器循环使用。在循环过程中,由于渗漏损失、风吹蒸发、排污等损失一部分水量,因此需要不断补充一些新鲜水,这部分水量不大,一般只占总循环水量的 3% 左右。用来降低水温的设备称为冷却构筑物。冷却塔按用途不同可分为两大类,一类是配套与空调,进出塔水温差与配套使用的冷冻机匹配,标准工况是 $T_1=37$ ° \mathbb{C} 、 $T_2=32$ ° \mathbb{C} 、 $\Delta T=5$ ° \mathbb{C} ,该类塔简称标准塔。另一类主要用于工业循环水的冷却,标准工况是 $T_1=43$ ° \mathbb{C} (或 42° \mathbb{C})、 $T_2=33$ ° \mathbb{C} (或 32° \mathbb{C})、 $\Delta T=10$ ° \mathbb{C} ,该类塔简称工业型塔。为了重复利用吸热后的水以节约水资源,常采用循环冷却水系统,一般循环冷却过程见图 5-1 。

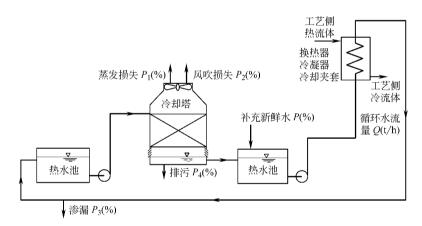


图 5-1 一般循环冷却过程

5.1 水的冷却原理

在冷却塔内,水的冷却是水将热量传给空气,而使自身温度降低,水的散 热方式主要靠蒸发散热和接触散热。

5.1.1 水的蒸发散热

蒸发散热是由水分子的运动引起的。由于水中分子运动速度的不同,则各 170 分子所具有的能量也不同,能量大的分子克服液面分子对它的吸引力,便会进入空气中成为水蒸气分子,而余下的分子的平均动能降低,就使水的温度降低。水的蒸发可以在沸点时进行,也可以在低于沸点的温度下进行。自然界中的蒸发大部分都是属于后者。只要水分子不断地向空气中蒸发,水温就会降低,但是水向空气中蒸发并不能无休止地进行,因为蒸发受到空气中的含水蒸气能力的限制。当与水接触的空气不饱和时,从水中不断向空气中蒸发水分,如果水面上空气已达到饱和状态时,水分子就蒸发不出来,而是处于一种动态平衡状态,蒸发出的水分子数量等于从空气中返回到水中的水分子数量,水温保持不变。

热水在冷却设备内冷却是低于沸点的蒸发现象。蒸发所消耗的热量总是由 水流向空气。

5.1.2 水的接触散热

接触散热是由于进入塔内的水与吸入塔内的空气之间存在温度差而产生的。

当热水水面和空气直接接触时,如水的温度与空气的温度不一致,将会产生传热过程。例如水温高于空气温度,水将热量传给空气;空气接受了热量,温度就逐渐上升,从而使水面以上空气的温度不均衡,产生对流作用,最终使空气的温度达到均衡,并且水面温度与空气温度趋于一致。温度差是水和空气接触散热的推动力。接触散热所产生的热量可以从水流向空气,也可以从空气流向水,取决于两者温度的高低。

在冷却过程中,虽然蒸发传热和接触传热一般同时存在,但随季节而不同。冬季气温很低,水温与空气温度差很大,所以接触传热量可占 50%,严冬时甚至达 70%左右。夏季气温较高,水温与空气温度差很小,甚至为负值,接触传热量甚小,蒸发传热量约占 $80\%\sim90\%$ 。另外,当夏季湿度较大时,

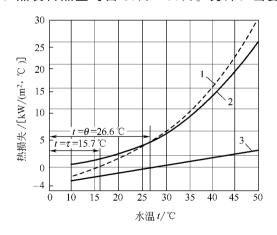


图 5-2 接触传热与蒸发传热间关系 1—总传热: 2—蒸发传热: 3—接触传热

空气虽未达到饱和值,水仍然可以蒸发,但条件不利。故在冷却塔热力计算时,均按夏季气温考虑。不同水温下接触传热和蒸发传热的关系曲线可由给定气象条件下的传热量和水温的关系曲线(图 5-2)来表示。该图为p=99.3kPa, $\theta=26.6$ °C, $\tau=15.7$ °C, $\varphi=27$ %,且传热系数 $\alpha=0.1419$ kW/(m^2 •°C)。从图 5-2看出,随着水温的增高,总传热量也增大,并且蒸发传热的增加要比接触传热快得多。因此,在总散热量中,蒸发散热占主导地位。

5.2 冷却塔热力计算基本方程

5.2.1 焓差理论

表示气体含热量大小的数值叫焓,用i表示。

计算含热量时,要有一个基点。国际水蒸气会议规定,在水汽的热量计算中,以水温为 0℃的水的热量为零。所以通常物系的焓是指相对焓,常用单位为kI/kg。麦克尔(1925 年)引用焓的概念导出以下焓差方程。

$$dH = \beta_{XV}(i'' - i) dV \tag{5-1}$$

式中 H——在单位时间内所散发的总热量, kJ/h;

 β_{XV} ——与含湿量差有关的淋水填料的容积散质系数, $kg/(m^3 \cdot h)$;

i''——冷却塔内该点水温的饱和空气焓,kJ/kg;

i——冷却塔内该点的空气焓, kJ/kg;

V——淋水填料的体积, m^3 。

式 (5-1) 即为麦克尔焓差方程。其意义是由于蒸发散热和接触散热,冷却塔内任何部位所产生的总传热量正比于塔内该点水温的饱和空气焓 (i'') 与塔内该点的空气焓 (i) 之差。

5.2.2 逆流式冷却塔热力计算基本方程式

在冷却塔内任一处的水的焓值为:

$$H = c_w Q t$$

式中 c_w ——水的比热容,kJ/(kg • \mathbb{C});

Q——冷却水量, kg/h;

t——水温, ℃。

该处水的热量变化即水的散热量 dH 可用微分表示为:

$$dH = c_w (Qdt + tdQ) \tag{5-2}$$

其中右边第一项是水温变化(下降)的散热量,第二项是水量变化(水蒸发)的散热量。根据对式(5-2)数学处理的方法不同,热力计算分为三种算法。

第一种算法是完全忽略第二项得 $\mathrm{d}H=c_\mathrm{w}Q\mathrm{d}t$,再与式(5-1)联立求解,显然这种算法误差较大。

第二种算法是考虑省略蒸发水量散热后对第一项的流量 Q 加以修正,引 172 入流量系数 K,即:

$$dH = c_{w} \frac{Q}{K} dt \tag{5-3}$$

所以把 K 称之为考虑蒸发水量的流量系数。将 K 放在 Q 之下,是因为由此导出的 K 值计算公式比较简单。

$$K = 1 - \frac{t_2}{586 - 0.56(t_2 - 20)} \tag{5-4}$$

常见的 t_2 在 $35 \sim 25$ $^{\circ}$ 范围内,K 为 $0.939 \sim 0.957$,故 1/K 取 $1.045 \sim 1.065$,可见式 (5-2) 中第二项散热量占的比重约为 $4.5\% \sim 6.5\%$ 。

第三种算法是对式(5-2)不做简化,直接应用。如我国电力系统引进比利时 HAMON 公司的计算模式即属此种。但此法较为烦琐。

由于第二种算法简便易行,精度也较好,符合实用目的,故广为应用。而且,积累的冷却塔运行数据一般都按式(5-3)进行归纳处理,所以资料比较丰富。将式(5-1)和式(5-3)联立,即有

$$\beta_{XV}(i''-i)dV = c_w \frac{Q}{K}dt$$

移项后积分得

$$\frac{\beta_{\rm XV}V}{Q} = \frac{c_{\rm w}}{K} \int_{t_2}^{t_1} \frac{\mathrm{d}t}{i'' - i} \tag{5-5}$$

式中 β_{XV} ——与含湿量差有关的淋水填料的容积散质系数, $kg/(m^3 \cdot h)$;

V——淋水填料的体积, m^3 ;

Q---冷却水量, kg/h;

*c*_w——水的比热容, kJ/(kg • °C);

K——蒸发水量散热系数:

*t*₁ ——进水温度,℃:

*t*₂——出水温度,℃;

dt——微元填料进、出水温差, $^{\circ}$ C:

i——空气焓, kJ/kg:

i''——空气温度等于水温时饱和空气焓, ${
m kJ/kg}_{\odot}$

式(5-5)就是建立在麦克尔焓差方程基础上,以焓差为推动力进行冷却 塔热力计算的基本方程式。

式(5-5)右端表示冷却任务的大小,与外部气象条件空气参数有关,而与冷却塔的构造和形式无关,实际上是对冷却塔的要求。称为冷却数(或交换数),用 N 表示。

$$N = \frac{c_{\rm w}}{K} \int_{t_2}^{t_1} \frac{\mathrm{d}t}{i'' - i}$$
 (5-6)

N 是一个无量纲数。对于各种淋水填料,在气水比 λ 相同时,N 值越大,则要求散发的热量越大。

式 (5-5) 左端表示在一定淋水填料和塔型下,冷却塔本身具有的冷却能力。它与淋水填料的特性、构造、几何尺寸、散热性能以及气、水流量有关。称为冷却塔的特性数,用 N'表示。

$$N' = \frac{\beta_{\rm XV} V}{O} \tag{5-7}$$

特性数越大则塔的性能越好。冷却塔的计算问题,就是要使生产上要求的

 $\begin{bmatrix} i_1 \\ i_2 \\ \vdots \\ i_{1}^{n} \\ \vdots \\ i_{1} \\ \vdots \\ T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta i_{m} \\ \Delta i_{m} \\ D \\ \vdots \\ D \\ T \end{bmatrix}$

图 5-3 冷却塔工艺热平衡

冷却任务与所设计的冷却塔的冷却 能力相等。

对于给定的冷却任务而言,可以选择适当的填料以及填料体积来满足冷却任务。式(5-5)右边可用图 5-3 所示的冷却塔工艺热平衡形象地表述水与空气之间的关系及焓差推动力。图 5-3 中 AB 线为饱和焓曲线,与进出水温度 t_1 和 t_2 有关,CD 线为空气操作线,C 点对应为进塔空气焓,D 点对应为出塔空气焓,CD 线取决于大气条件、气水比 λ 以及温

差。其中 $i_2 = i_1 + \frac{c_{\text{w}} \Delta t}{K \lambda}$, t_{m} 为平均温度, $i_{\text{m}} = \frac{i_1 + i_2}{2}$ 。

5.2.3 冷却塔的性能

冷却塔淋水填料的性能主要包括两个方面,即热力特性和阻力特性。

5.2.3.1 冷却塔淋水填料的热力特性

与含湿量差有关的淋水填料的容积散质系数 β_{XV} 反映的是淋水装置的散热能力,它取决于填料的材料、构造、尺寸、布置、高度等,也与水力条件(淋水密度 q)、空气动力条件(风量 g)、水温(t_1)及气象参数(τ 、 θ)等有关。

国内外多采用下式计算 $\beta_{XV}[kg/(m^3 \cdot h)]$:

$$\beta_{XV} = A g^m q^n \tag{5-8}$$

式中 g——空气流量密度, $kg/(m^2 \cdot h)$:

q——淋水密度, $kg/(m^2 \cdot h)$;

A、m、n——试验常数。

特性数 N'可表示为:

$$N' = A(g/q)^m = A\lambda^m \tag{5-9}$$

式中 λ ——气、水流量比, $\lambda = g/q$;

A、m---淋水填料的试验常数。

式 (5-9) 表明,特性数 N'可近似地表示为 λ 的单值函数。

不同淋水填料的热力特性,可由式(5-9)和式(5-8)表达。通过模拟塔或生产性塔试验求得 A、m 等参数,就可绘出热力特性曲线。

5.2.3.2 冷却塔淋水填料的阻力特性

淋水填料中的风压损失,不仅随风速而变化,而且也和淋水密度有关,可以下式表达。

$$\frac{\Delta p}{\rho_1 g} = A v_{\rm m}^n \tag{5-10}$$

式中 Δp ——淋水填料中的风压损失,Pa;

 ρ_1 ——进塔空气密度, kg/m^3 ;

g——重力加速度, m/s^2 :

 $v_{\rm m}$ ——淋水填料中的平均风速, m/s;

A、n——与淋水密度 q 有关的试验系数。

表 5-1 为各种淋水填料模拟塔的性能,图 5-4 和图 5-5 分别为各种淋水填料模拟塔的热力特性曲线和阻力特性曲线。

编号	填料形式	填料规格	淋水 填料 高度 /m	尾部 高度 /m	特性数 N=A _{\lambda} "	容积散质系数 $eta_{ m XV}\!=\!Ag^mq^n$	$rac{\Delta p}{ ho_1 g}/ igl[ext{Pa} \ / (ext{N/m}^3) igr]$	当 $v_{\rm m} = 1.5$ m/s 时 $\frac{\Delta p}{\rho_1 g} / [Pa$ $/(N/m^3)]$
1	塑料折波	二层错排	1.0	4.8	$N=1.57\lambda^{0.57}$	$\beta_{XV} = 3510 g^{0.54} q^{0.43}$	$0.92v_{\mathrm{m}}^{2.01}$	2.09
2	塑料梯形波	$T_{25} - 60^{\circ}$	1.0	4.8	$N = 1.71 \lambda^{0.58}$	$\beta_{XV} = 4100g^{0.51}q^{0.39}$	$0.79v_{\rm m}^{1.97}$	1.75
3	塑料斜波	$50 \times 20 - 60^{\circ}$	1.0	4.8	$N=1.59\lambda^{0.67}$	$\beta_{\rm XV} = 4891g^{0.53}q^{0.25}$	0.5 v _m ^{2.29}	1.26
4	塑料人字形	二层错排	1.0	4.8	$N=1.63\lambda^{0.61}$	$\beta_{XV} = 3142 g^{0.62} q^{0.41}$	0. $76v_{\rm m}^{2.05}$	1.74
5	塑料格网	$16 \times 45 - 50$	1.55	5.8	$N=1.43\lambda^{0.43}$	$\beta_{\rm XV} = 1540 g^{0.46} q^{0.58}$	0. $65v_{\rm m}^{1.55}$	1.21
6	水泥格网	$16 \times 50 - 50$	1.55	5.8	$N=1.63\lambda^{0.49}$	$\beta_{\rm XV} = 2196 g^{0.44} q^{0.48}$	1. $07v_{\rm m}^{1.81}$	2. 22
7	塑料斜梯波	二层错排	1.0	4.8	$N=1.60\lambda^{0.64}$	$\beta_{\rm XV} = 2996 g^{0.78} q^{0.45}$	0.75 $v_{\rm m}^{2.07}$	1.73
8	塑料复合波	二层	1.0	4.8	$N=1.69\lambda^{0.62}$	$\beta_{\rm XV} = 3616 g^{0.65} q^{0.42}$	0. $7v_{\rm m}^{1.86}$	1.48
9	塑料斜波	35×15-60°	1.2	4.8	$N=1.68\lambda^{0.85}$	l ·	$0.78v_{\mathrm{m}}^{2.32}$	2.00
10	塑料蜂窝	四层错排 90°	1.6	4.8	$N = 1.41\lambda^{0.55}$	$\beta_{XV} = 1182 g^{0.76} q^{0.53}$	0. 43v _m ^{1.57}	0.85
11	塑料折波	三层错排	1.2	4.8	$N=1.57\lambda^{0.47}$	$\beta_{\rm XV} = 2370 g^{0.97} q^{0.40}$	0.9v _m ^{2.29}	2.5

表 5-1 各种淋水填料模拟塔的性能

注:1. 编号 $1\sim 6$ 试验参数变化范围: $q=4\sim 12\mathrm{m}^3/(\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{h})$, $v_\mathrm{m}=0.8\sim 2.5\mathrm{m/s}$, $\theta_1=28\sim 35\%$, $\tau_1=23\sim 26\%$, $t_1=41.5\sim 42.5\%$, $t_2=32.06\sim 32.43\%$ 。

^{2.} 编号 $7 \sim 11$ 试验参数变化范围: $q = 4 \sim 12 \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $v_{\text{m}} = 0.77 \sim 2 \text{m/s}$, $\theta_1 = 29.1 \sim 34.3 ^{\circ}$, $\tau_1 = 23.1 \sim 26.45 ^{\circ}$, $t_1 = 41.1 \sim 44.5 ^{\circ}$, $t_2 = 25.29 \sim 36.29 ^{\circ}$, $p = 96 \sim 99 \text{kPa}_{\circ}$.

^{3.} 表 5-1 中 $N = A \lambda^m$ 及 $\Delta p / (\rho_1 g) = A v_m^n$ 相应的关系曲线,见图 5-4 和图 5-5。

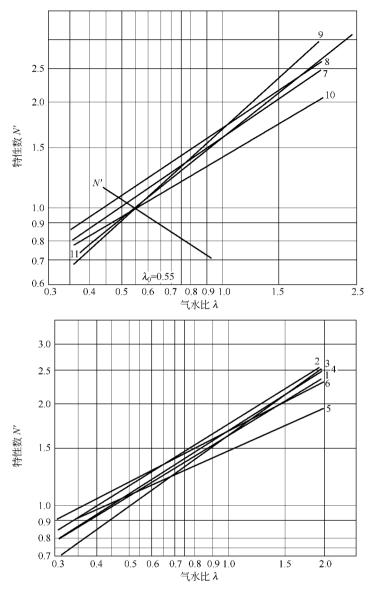


图 5-4 各种淋水填料热力特性曲线

5.2.3.3 冷却塔的设计工作点

先选定几个气水比 λ_i ,求出相应的特性数 N',以气水比 λ 为横坐标、N'为纵坐标,可得出冷却塔的特性曲线,见图 5-6。然后在同一图上绘出交换数曲线 $N=f(\lambda)$,两线交于 P 点,即为冷却塔的设计工作点,该点的 λ_D 即为设计点气水比。在此气水比时,冷却塔的冷却能力正好与设计要求相适

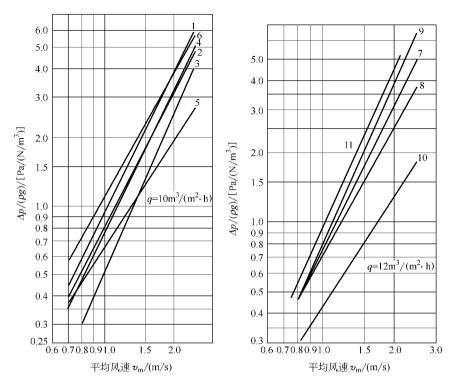


图 5-5 各种淋水填料阻力特性曲线

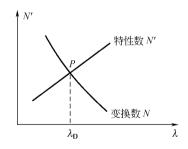


图 5-6 工作点的确定

应。同时,因水流量 Q 已由工艺操作条件确定,故空气流量 G 亦可求出。

5.3 冷却塔的设计与计算

5.3.1 机械通风冷却塔的设计

5.3.1.1 冷却塔进风口的设计

横流式冷却塔进风口的高度与宽度即为冷却塔淋水装置的高度与宽度。进

风口的风速即为淋水填料装置的风速,进风口设计风速一般为 $2\sim3 \text{m/s}$ 。对于逆流式冷却塔,较大的进风口面积,较低的进风口风速,有利于逆流塔淋水断面上气流的均匀分布。其进风口设计风速取值一般为 $3\sim4 \text{m/s}$,当大型逆流冷却塔进风口设计风速大于 4 m/s 时,为改善流场,一般在进风口上沿增设导流板。

为防止淋水外溅,减少外界灰尘和杂物进入塔内及改善气流流场,常在抽风式冷却塔的进风口设置向塔内倾斜的进风百叶窗板。板平面与水平面夹角常用 45° 。百叶窗板层数一般取 $6\sim10$,百叶窗板的宽度,则取决于进风口高度,小塔常用 $150\sim300$ mm,大塔常用 $750\sim1000$ mm。

逆流塔百叶窗柱一般都垂直布置,横流冷却塔进风百叶窗柱则随淋水倾斜而倾斜,柱中心线与垂直线的夹角,对于点滴式填料一般取 $9^{\circ} \sim 11^{\circ}$,对于薄膜式填料一般取 $5^{\circ} \sim 6^{\circ}$ 。

对于进风口不设进风百叶窗板的逆流冷却塔,为防止气流横穿塔内,将淋水带出塔外,必须在塔内设置隔风墙,同时应考虑适当放大集水池,防止水溅出塔外。

5.3.1.2 淋水填料

淋水填料装置的设计,对于浊度小于 20mg/L 的清循环水,一般设计都选用薄膜式填料。对于水浊度较大或者水中含有较多菌藻、黏泥、纤维等杂质,容易造成填料堵塞的循环水,则宜选用点滴式填料。

对于标准型逆流冷却塔薄膜填料常用高度为 1m。工业型逆流冷却塔薄膜填料常用高度 $1\sim1.5m$ 。点滴式填料常用高度为 $1.5\sim2m$ 。逆流冷却塔淋水密度设计常用值为 $10\sim15t/(m^2 \cdot h)$ 。淋水断面常用设计风速为 $2\sim3m/s$ 。根据上述推荐范围以及拟选用的填料性能,即可初定逆流冷却塔淋水填料装置的尺寸,然后进行冷却塔热力与阻力性能的复核与计算。

决定横流淋水填料装置尺寸的主要因素一是淋水密度,另一个是填料段风速。对于点滴填料来说,横流淋水填料装置的淋水密度设计常用值是 20~30t/(m²•h),填料段风速设计常用值是 2.5~3.5m/s。对于薄膜填料来说,横流淋水填料装置的淋水密度设计常用值是 30~45t/(m²•h),填料段风速设计常用值是 2~3m/s。横流冷却塔两侧的淋水填料装置,它的高度与宽度即进风口面积决定了填料淋水段风速。它的宽度与深度即配水池的面积决定了填料装置的淋水密度。填料淋水段的风速是产生填料阻力损失的主要因素,对于低阻力填料,例如点滴填料可采用较高的设计风速,对于高阻力填料例如小片薄膜填料宜设计较低的风速。由于在横流淋水填料装置中,淋水密度对阻力的影响没有逆流淋水装置那么大,而填料热力特性是随淋水密度的增大而增加的,因此,设计中应尽量采用较大的淋水密度值。根据焓差理论,焓差越大,散热降温效果越好,在横流淋水填料装置中,淋水与空气的焓差是从上到下,从外

向里逐渐缩小。因此,填料装置越高、越深对提高散热降温效果越不利。从这一点来说,当进风口面积不变时,增加塔宽、降低塔高有利于提高塔的散热降温效果。但不利的是会增加塔的占地面积。根据上述推荐的设计取值范围以及考虑因素初定横流淋水装置的尺寸后,同样应对冷却塔进行热力与阻力性能的复核与计算,并根据计算结果对原设计尺寸进行调整,直至较佳为止。

对于逆流冷却塔设计,选用填料后只要冷却塔设计的填料高度与试验模拟塔一致,那么模拟塔试验数据就可直接用于设计。但对于横流冷却塔来说,由于淋水填料装置的尺寸变化范围较大,高、宽、深组合变化繁多,很难有相同比例的模拟塔试验数据供直接应用,因此,在横流淋水装置设计时,虽然模拟塔填料尺寸不同,但只要试验参数取值范围与设计工况基本一致,淋水填料装置的高、宽、深比例大致接近,那么,从试验模拟塔得到的填料热力性能值,还是可以用于设计的。

由于模拟试验装置测得的填料性能是在比较理想的试验条件下得到的,在实塔中,除了填料装置尺寸变化外,其他各种外部条件例如配水、进风可能都不如试验条件那么好,所以填料热力特性的设计值,根据塔的大小及填料品种的不同,可取性能试验值乘以 $0.8\sim0.9$ 的折减系数后所得的值。

5.3.1.3 配水系统

对配水系统的设计要求是供水压力低,压力分布均匀,通风阻力小,运行可靠,维护简单。配水系统设计流量范围为冷却水量的 $80\% \sim 110\%$ 。配水管流速采用 $1 \sim 1.5 \text{m/s}$,配水系统总阻力宜小于 5 kPa。

对于单位处理水量 500m³/h 以下的中小型圆形逆流式冷却塔,较多采用旋转布水器配水系统。该配水系统的优点是布水均匀,供水压力低。缺点是布水间断,布水孔(或布水缝)容易堵塞,维护困难。布水管开孔面积计算时,可取流量系数为 0.8。管上开孔布置应符合等淋水密度原则。布水孔出口压力设计值 2kPa。

对于中小型方形逆流冷却塔及大型逆流冷却塔一般都采用管式配水系统。配水管材质最常用的是碳钢管,但目前玻璃钢管、PVC 管及玻璃钢-PVC 复合管的使用已越来越多,其优点逐渐被人们所认识。管式布水所用的喷头常用的有 ABS 材质的反射喷头、单旋流喷头及三溅式喷头。单旋流喷头的优点是布水均匀,水滴小,缺点是通道小易堵塞,要求供水压力为 $50\sim70$ kPa,喷头实测流量系数约为 0.65。反射型喷头和三溅式喷头都属于低压喷头,要求的供水压力仅为 $5\sim10$ kPa。该类喷头优点是通道大,不会堵塞,缺点是水滴大。流量系数都在 $0.9\sim0.95$ 。根据喷头出口直径及出口压力可计算每个喷头的布水量。计算公式为:

$$Q = 3600\mu f \sqrt{2gH} \tag{5-11}$$

式中 Q——单个喷头布水量, t/h;

 μ ——流量系数;

f——喷头出口面积, m^2 ;

g——重力加速度, 9.81 m/s^2 ;

H——喷头出口水压头, mH_2O (1 mH_2O =9.80665kPa)。

单塔处理水量除以单个喷头布水量即为单塔所需喷头数。单塔淋水面积除以单塔喷头数即为单个喷头的布水面积,面积开方值即为喷头间距。喷头至填料顶面的距离取决于单个喷头喷淋外径,喷头的喷淋半径一般应大于喷头的间距,这样可以较好地保证布水的均匀性。

横流塔一般采用池式配水系统,池式配水系统由配水池、消能器及布水喷头三部分组成。消能器的作用是消耗进水动能,使进水能平缓流进水池,在水池形成稳定的积水高度。对钢结构横流冷却塔配水池高度一般取 200~250mm,设计计算积水高度一般取 120~160mm,溢水口高度一般在计算积水高度上加 50mm。对于混凝土结构的横流冷却塔,配水池高度一般取 300~400mm,设计计算积水高度一般取 150~200mm。池式配水多采用的是喷头布水,目前常用的喷头是三溅式喷头或靶式喷头。根据选用喷头的口径、流量系数及设计积水高度,按式 (5-11) 计算单个喷头的流量,再按淋水面积进而计算喷头间距。

5.3.1.4 收水器

目前横、逆流冷却塔普遍使用的是弧形收水器。这种收水器收水效率高,阻力小。它的材质可以是玻璃钢,也可以是 PVC。当风速 2.5 m/s 时,收水效率可达 99%。片距为 30 mm 时阻力为 4Pa,片距为 45 mm 时阻力为 $6\sim7Pa$ 。收水器收水效率随风速的提高而提高,收水器的阻力随风速的提高而成平方比增加。

5.3.1.5 风机

冷却塔风机的设计风量是由冷却塔工艺设计热力特性计算所要求的气水比决定的,风机的设计全压是由冷却塔工艺设计阻力特性计算所决定的。风机配用电机功率是根据设计风量、设计风机全压以及风机气动效率、机械传动效率、电机效率等计算确定的。大量现场实测数据表明,较成熟的风机的气动效率实测一般都在 $0.7\sim0.8$ 之间。

5.3.1.6 风筒与导流圈

冷却塔风筒分为两类,一类是动能回收型风筒,另一类是动能不回收型 风筒。

风机旋转平面的动压计算公式如下:

$$p_{\rm D}' = \frac{\rho_{\rm a} V_{\rm C}^2}{2} \tag{5-12}$$

式中 p'_D ——旋转平面动压,Pa; ρ_a ——空气密度, kg/m^3 ;

 $V_{\rm C}$ ——旋转平面平均风速,m/s, $V_{\rm C}=G/(3600F_{\rm i})$;

G──风量, m³/h:

 F_i ——扣除叶毂面积后的净风面积, m^2 。

当旋转平面平均风速 $V_{\rm C}$ 小于 $7{\rm m/s}$,或旋转平面动压 $p'_{\rm D}$ 小于 $30{\rm Pa}$ 时,一般可以不考虑动压回压,对于中小型横流及逆流冷却塔都属此例。

对于方形淋水断面的逆流塔以及中部气室顶标高高于配水池平面的横流塔,当塔内气流从方形截面过渡到较小的圆形风筒入口时,会在上部四个角形成四个涡流区,损耗能量,增加塔内阻力。为了消除这四个涡流区,一般可在塔内设置一个天圆地方的玻璃钢导流圈。导流圈高度一般按下式计算:

$$H_{\rm D} = (0.35 \sim 0.5)(D_{\rm D} - D_{\rm X})$$
 (5-13)

式中 H_D ——导流圈高度, mm:

D_X——风筒下口直径, mm;

 $D_{\rm D}$ ——矩形截面当量直径,mm, $D_{\rm D} = \sqrt{AB}$;

AB——矩形淋水断面边长, mm。

对中小型圆形逆流冷却塔,一般无风筒扩散段,它的风筒收缩段与导流圈 也合二为一,因而风筒只剩下一个较矮的平直段。它的导流收缩段从淋水段一 个大圆过渡到风机直径一个小圆,一般设计都采用均匀流线型。

5.3.2 逆流式冷却塔的热力计算及应用

在氧化铝厂及热电厂的设计中,常常会遇到较大的循环冷却水量,如:某平果铝厂一期工程的蒸发车间循环冷却水量为 $2900\,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$,该厂汽轮发电机组循环冷却水量为 $6000\sim7000\,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$;云南铝厂余热发电循环冷却水量为 $2100\,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$;贵州铝厂热电循环水量为 $14000\,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$ 。在冷却塔选择时,行业内以热性能好、冷效高、整塔稳定性好、占地面积小为主要特点的钢筋混凝土框架逆流式玻璃钢风筒冷却塔为首选。在平果铝厂一期蒸发车间循环水采用了四台 L4.7 型风机冷却塔;平果铝厂汽轮发电机循环水采用了三台 L8.5 型风机冷却塔;云南铝厂余热发电循环水采用了三台 L4.7 型风机冷却塔,在贵州铝厂热电循环水采用了五台 L8.5 型风机冷却塔。在冷却塔的选择确定中,最重要也是最困难的是热力计算,以计算结果为依据综合当地的具体条件,冷却水的要求,最终确定冷却塔的型式。

5.3.2.1 计算采用公式

一般热力计算必备的基础资料有:根据用户要求的设计冷却水量;当地的干球温度 $\theta(\mathbb{C})$ (平均每年超过最热 5 天的昼夜平均值);当地的湿球温度 $\tau(\mathbb{C})$ (平均每年超过最热 5 天的昼夜平均值),循环水进塔温度 $t_1(\mathbb{C})$,循环水出塔温度 $t_2(\mathbb{C})$;当地的大气压力 p(Pa)。

根据《给水排水设计手册》的相关章节,计算有如下几个步骤。

(1) 由干、湿球温度及大气压力计算进塔空气相对湿度 (φ)

$$\varphi = \frac{p_{\tau}'' - 0.000662 p(\theta - \tau)}{p_{\theta}''}$$
 (5-14)

式中 θ 、 τ ——湿空气的干球、湿球温度, \mathbb{C} :

 p''_{θ} 、 p''_{τ} ——相当于 θ 和 τ 的饱和水蒸气压力,kPa;

p──大气压力, kPa。

(2) 计算进塔空气密度 $(\rho_1, kg/m^3)$

$$\rho_{1} = \frac{p - \varphi p_{q}^{"}}{287.14(273 + \theta)} + \frac{\varphi p_{q}^{"}}{461.53(273 + \theta)}$$
(5-15)

式中 $p''_{\mathfrak{g}}$ ——同温度下饱和蒸气压力,kPa;

其余符号同前。

当温度 $\theta=0\sim100$ $^{\circ}$ 及通常的气压范围内时, $\varphi p_{q}''$ 可按纪利公式计算。

$$\lg p_{\mathbf{q}}'' = 0.0141966 - 3.142305 \left(\frac{10^3}{T} - \frac{10^3}{373.15}\right) + 8.2\lg \left(\frac{373.15}{T}\right) - 0.0024804(373.15 - T)$$
(5-16)

式中 T——绝对温度, K, T=273.15+ θ ;

θ——空气的温度,℃。

利用纪利公式算出的 p''_q 的单位是 kgf/cm², 应注意化为 kPa(1kgf/cm² = $9.80665 \times 10^4 \text{ Pa}$).

(3) 计算进塔空气焓 $(i_1, kJ/kg)$

$$i_1 = 1.005\theta + 0.622(2500.8 + 1.842\theta) \frac{\varphi p_q''}{p - \varphi p_q''}$$
 (5-17)

实际计算中,空气含热量(i)可查图 5-7。

(4) 计算不同水温时饱和空气焓 $(i''_1 \ , i''_2 \ , i''_m \ , \ kJ/kg)$

$$i'' = 1.005\theta + 0.622(2500.8 + 1.842\theta) \frac{p''_{q}}{p - p''_{q}}$$
 (5-18)

(5) 计算蒸发水量带走热量系数 (K)

$$K = 1 - \frac{c_{\mathbf{w}} t_2}{\gamma_{\mathbf{m}}} \tag{5-19}$$

式中 γ_m ——水的汽化热, kJ/kg;

*c*_w——水的比热容, kJ/(kg • °C);

 t_2 ——循环水出塔温度, $^{\circ}$ 。

由于 γ_m 一般变化不大,计算时常采用出塔水温 t_2 $\mathbb C$ 时的汽化热。生产中,K 值按下列经验式计算。

$$K=1-\frac{t_2}{586-0.56(t_2-20)}$$

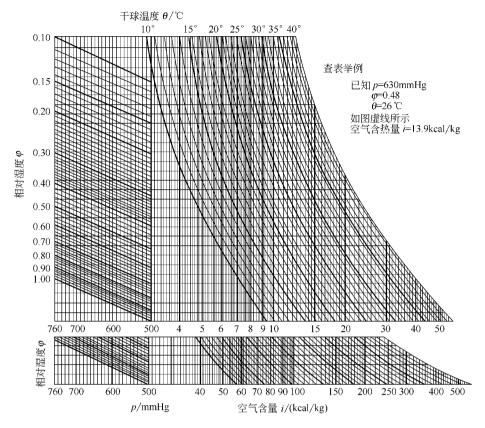


图 5-7 空气含热量计算图 (*θ*=10~75℃)

(6) 计算出塔空气焓 $(i_2, kJ/kg)$

$$i_2 = i_1 + \frac{c_{\mathrm{w}} \Delta t}{K \lambda} \tag{5-20}$$

式中 Δt ——进、出塔水温差, \mathbb{C} ;

λ——气水比。

(7) 根据出塔空气焓计算气水比

$$N = \frac{c_{\rm w} \Delta t}{6K} \left(\frac{1}{i_1'' - i_2} + \frac{4}{i_{\rm m}'' - i_{\rm m}} + \frac{1}{i_2'' - i_1} \right)$$
 (5-21)

式中 $i_{\rm m}$ — i_1+i_2 的平均值,kJ/kg;

$$i''_{\rm m}$$
——水温 $t_{\rm m}=\frac{t_1+t_2}{2}$ 时的饱和空气焓,kJ/kg;

 $i_1''-i_2$ ——进水温度下的饱和空气焓与排出塔的空气焓的差, ${
m kJ/kg}$; $i_{
m m}''-i_{
m m}$ ——进出水平均温度下的饱和空气焓与进出塔的空气焓的差, ${
m kJ/kg}$;

 $i_2''-i_1$ ——出水温度下的饱和空气焓与进入塔的空气焓的差,kJ/kg;

其余符号同前。

根据式 (5-9) 求得气水比λ。

(8) 根据气水比 λ 求得淋水密度q。

在上述计算过程中气水比 λ 是冷却塔热力计算中的关键,有了气水比可以在已知冷却水量的条件下,求得所需冷却塔;在已知冷却塔的条件下,求得冷却塔的冷却能力。

5. 3. 2. 2 气水比计算工程实例

(1) 在平果铝厂的计算中,当地的干球温度 θ =30.4 $^{\circ}$ 0,当地的湿球温度 τ =28 $^{\circ}$ 0,当地的大气压力为 750mmHg。计算气水比见表 5-2。

冷幅/℃	温差/℃	气水比	冷幅/℃	温差/℃	气水比
2	5	1.09	5	5	0.51
2	7	1. 27	5	7	0.62
2	9	1.41	5	9	0.71
2	11	1.52	5	11	0.77
2	13	1.61	5	13	0.83
2	15	1.68	5	15	0.88
2	17	1.74	5	17	0.91
3	5	0.79	7	5	0.24
3	7	0.94	7	7	0.46
3	9	1.05	7	9	0.52
3	11	1.14	7	11	0.58
3	13	1.21	7	13	0.62
3	15	1. 27	7	15	0.66
3	17	1.32	7	17	0.69

表 5-2 平果铝厂气水比计算结果

(2) 在云南铝厂工程计算中,当地的干球温度 θ = 24. 4 $^{\circ}$ 、当地的湿球温度 τ = 19. 9 $^{\circ}$ 、当地的大气压力为 606mmHg。计算气水比见表 5-3。

冷幅/℃	温差/℃	气水比	冷幅/℃	温差/℃	气水比
2	5	1.47	5	5	0.67
2	7	1.7	5	7	0.82
2	9	1.89	5	9	0.94
2	11	2.03	5	11	1.03
2	13	2. 16	5	13	1. 11
2	15	2. 26	5	15	1. 17
2	17	2.34	5	17	1. 23
3	5	1.04	7	5	0.47
3	7	1.24	7	7	0.60
3	9	1.40	7	9	0.69
3	11	1.53	7	11	0.77
3	13	1.63	7	13	0.83
3	15	1.72	7	15	0.88
3	17	1.79	7	17	0.93

表 5-3 云南铝厂气水比计算结果

(3) 在贵州铝厂工程计算中,当地的干球温度 θ = 27.5℃,当地的湿球温度 τ = 23℃,当地的大气压力为 665.6mmHg。计算气水比见表 5-4。

冷幅/℃	温差/℃	气水比	冷幅/℃	温差/℃	气水比
2	5	1. 24	5	5	0.59
2	7	1.46	5	7	0.71
2	9	1.62	5	9	0.81
2	11	1.74	5	11	0.89
2	13	1.85	5	13	0.95
2	15	1.93	5	15	1.01
2	17	2.0	5	17	1.05
3	5	0.9	7	5	0.42
3	7	1.07	7	7	0.52
3	9	1.21	7	9	0.60
3	11	1.31	7	11	0.66
3	13	1.40	7	13	0.71
3	15	1.47	7	15	0.76
3	17	1.53	7	17	0.79

表 5-4 贵州铝厂气水比计算结果

以上计算均以梯形斜波为例,其热性能参数如下。

$$N' = 1.65 \lambda^{0.69}$$

$$\beta_{\rm XV} = 2190 g^{0.66} q^{0.28}$$

而一般气水比λ值的范围见表 5-5。

表 5-5 气水比 λ 值的范围

$\Delta t/^{\circ}$ C	3	5	10	15
λ	0.3~0.7	0.5~0.9	0.9~1.2	1.2~2.1

5.3.2.3 气水比与气象参数的相关分析

实际工程中是通过计算获得冷却塔的实际冷却能力,同时获得一定的影响 因素间相关联规律。广西、云南、贵州三种截然不同的气象条件所得计算结果 差异是非常大的,但同时又有一定的规律性。

(1) 同样冷幅条件下, 气水比随温差的变化规律如图 5-8 所示。

由图 5-8 可以看出:冷幅相同时,温差越大气水比越大,越不易冷却;冷幅相同,温差相同,以平果铝厂气象条件下计算的气水比最小,最易冷却;以云南铝厂气象条件下计算的气水比最大,最不易冷却。

(2) 同样温差条件下,气水比随出水温度 (t_2) 的变化规律如图 5-9 所示。

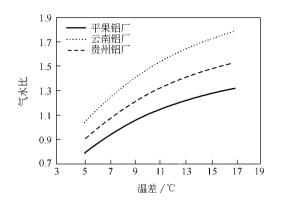


图 5-8 温差与气水比的关系

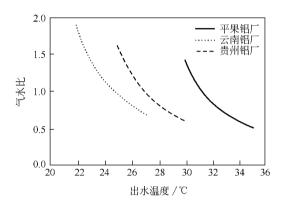


图 5-9 出水温度与气水比的关系

由图 5-9 可以看出. 温差相同时, 出水温度越高, 气水比越小, 越易冷却; 出水温度相同时, 以平果铝厂气象条件下计算的气水比最大, 最不易冷却; 以云南铝厂气象条件下计算的气水比最小, 最易冷却。

(3) 由上述,大气压力越大,越不易冷却。相对湿度越大,越不易冷却。综上可以看出,冷却塔的计算取决于当地的气候条件,冷幅相同,温差相同,湿球温度低时气水比较小,容易冷却;但在工程应用中,常要求供水温度满足设备要求,即出水温度不变,湿球温度高时气水比较大,不易冷却;同时,当冷幅较小时,气水比的理论计算值偏大,当冷幅较大时,气水比的理论计算值偏小。适宜选择的冷幅范围是 3~5℃。

5.3.3 逆流机械通风冷却塔设计实例

已知条件: 热水流量 $Q = 4200 \,\mathrm{m}^3 / \mathrm{h}$ 、 $t_1 = 40.25 \,\mathrm{C}$ 、 $t_2 = 32 \,\mathrm{C}$,根据保证率 $90 \,\mathrm{\%}$,求 得 当 地 气 象 参 数: $\theta = 25.7 \,\mathrm{C}$ 、 $\tau = 22.8 \,\mathrm{C}$ 、 $\varphi = 80 \,\mathrm{\%}$,

 $p = 99.3 \text{ kPa}_{\circ}$

求冷却塔的段数、单间面积和风机容量。

解:选用三层错排塑料折波淋水填料,填料高为 1200 mm,尾高 Z=4.8 m,其热力、阻力特性如图 5-4、图 5-5, $N=1.57 \lambda^{0.74}$, $\frac{\Delta p}{\rho_{1}g}=0.9 v_{\text{m}}^{2.29}$ 。

- (1) 热力计算
- ① 求不同 \(\rightarrow\) 时的 \(\rightarrow\) i

$$\Delta t = 40.25 - 32 = 8.25(\%) < 15\%$$

按下式计算 N 值。

$$N = \frac{c_{\text{w}} \Delta t}{6K} \times \left(\frac{1}{i_{2}'' - i_{1}} + \frac{4}{i_{\text{m}}'' - i_{\text{m}}} + \frac{1}{i_{1}'' - i_{2}}\right)$$

由表 5-5 可知,当 $\Delta t = 8.25$ °C 时, λ 在 $0.5 \sim 1.2$ 范围内。选 $\lambda = 0.45$ 、0.6、0.9 三组。

按式 (5-4) 计算 K 值。

$$K=1-\frac{t_2}{586-0.56(t_2-20)}=1-\frac{32}{586-0.56(32-20)}=0.945$$

$$t_{\rm m}=\frac{t_1+t_2}{2}=\frac{40.25+32}{2}=36.13(^{\circ}C)$$

由 τ =22.8°C, φ =1,p=99.3kPa,查图 5-7,得 i_1 =69kJ/kg;同样,由 p、 φ =1, t_1 和 t_2 查图 5-7,求得 i_1'' =171kJ/kg, i_2'' =112.3kJ/kg。

由式 (5-16) 求得 $i_2 = i_1 + \frac{c_{\text{w}}\Delta t}{K\lambda}$, $i_{\text{m}} = \frac{i_1 + i_2}{2}$, 计算 $\frac{1}{i_2'' - i_1}$ 、

$$\frac{1}{i''_1 - i_2}$$
, $\frac{1}{i''_m - i_m}$ °

按式 (5-17) 计算 N 值。

$$N = \frac{c_{\text{w}} \Delta t}{6K} \times \left(\frac{1}{i''_{2} - i_{1}} + \frac{4}{i''_{\text{m}} - i_{\text{m}}} + \frac{1}{i''_{1} - i_{2}}\right)$$

按 λ = 0. 45、0. 6、0. 9 三种情况求出相应的 N 值,列于表 5-6 [c_w = 4. 1868kJ/(kg • $^{\circ}$ C)]。

序 号	条件	t/℃		i''(p=93.3 kPa) $i'(p=93.3 kPa)$		i'(p=93. 3kPa) /(kJ/kg)		i"-i /(kJ/kg)		$\frac{1}{i''-i}$	N
1	$\lambda = 0.45$ $\Delta t = 8.25$ $K = 0.945$	t_2 $t_{ m m}$ t_1	32 36. 13 40. 25	i'' _m	112.3 138.7 171.0	$i_1 \ i_{ m m} \ i_2$		$i''_{\mathrm{m}}-i_{\mathrm{m}}$	33. 2	0. 0231 0. 030 0. 048	1. 16

表 5-6 N 值计算

序号	条件	t/℃		1 1		i'(p=93.3kPa) /(kJ/kg)		i"-i /(kJ/kg)		$\frac{1}{i''-i}$	N
2	$\lambda = 0.6$ $\Delta t = 8.25$ $K = 0.945$	t_2 $t_{ m m}$ t_1	32 36. 13 40. 25	i'' ₂ i'' _m i'' ₁	112.3 138.7 171.0	i_1 $i_{ m m}$ i_2	69 99. 5 129. 9	$i''_2 - i_1$ $i''_m - i_m$ $i''_1 - i_2$	39.2	0. 0231 0. 0255 0. 0244	0. 91
3	$\lambda = 0.9$ $\Delta t = 8.25$ $K = 0.945$	t_2 $t_{ m m}$ t_1	32 36. 13 40. 25	i'' ₂ i'' _m i'' ₁	112. 3 138. 7 171. 0	i_1 $i_{ m m}$ i_2	89.3	$i_{2}'' - i_{1}$ $i_{m}'' - i_{m}$ $i_{1}'' - i_{2}$	49.4	0. 0231 0. 0202 0. 0163	0.73

② 求气水比(λ_D) 按表 5-6 求得 λ 值与其对应的 N 值,即 λ_1 = 0. 45 时 N_1 = 1. 16, λ_2 = 0. 6 时 N_2 = 0. 91, λ_3 = 0. 9 时 N_3 = 0. 73,绘出 $N = f(\lambda)$ 关系曲线于图 5-4 上,与第 11 号曲线相交,从曲线 11 与 $N = f(\lambda)$ 曲线交点引 垂线得 λ_D = 0. 57。

③ 求进塔空气量

$$G = \lambda_0 Q = 0.57 \times 4200 \times 10^3 = 2394 \times 10^3 (\text{kg/h})$$

由 $\theta=25.7^{\circ}$ 、 $\varphi=80\%$ 、 p=99.3kPa 查《给水排水设计手册》 (第 4 册),得空气密度 $\rho=1.15$ kg/m³。

将 G 换算成体积流量,得

$$G' = 2294 \times 10^3 / (3600 \times 1.15) = 578 (\text{m}^3/\text{s})$$

④ 求塔的面积和段数 设塔内平均风速为 $v_{\rm m}\!=\!1.70{
m m/s}$,则塔的总面积 F 为:

$$F = G'/v_{\rm m} = 578/1.70 \approx 340 \, ({\rm m}^2)$$

如果采用 5 段,每段为 8. 3×8 . 3m 断面冷却塔,则每段的有效面积 $F_i = 68$ m² (扣去柱子占的面积)。塔的总有效面积为 $5 \times 68 = 340$ (m²)。

- (2) 空气动力计算
- ① 通风阻力计算 塔内湿空气的平均密度 $\rho_m = 0.98 \times 1.15 = 1.13 (kg/m^3)$ (0.98 是考虑空气进入塔内,温度升高并且分布不均的系数)。

淋水密度:
$$q = 4200/(5 \times 68) = 12.4 \lceil m^3/(m^2 \cdot h) \rceil$$
;

每段塔的空气量:
$$g=G'/5=578/5=116 (m^3/s)$$
;

进风口面积: $F_A = 3.5 \times 8.2 = 28.7 (m^2)$;

淋水装置的截面积,等于塔内的横截面 $F_1 = 68 \text{ m}^2$;

除水器气流通过断面积 $F_2 = 52 \text{m}^2$:

配水系统气流通过断面积 $F_3 = 58 \text{m}^2$:

风筒收缩后断面积 $F_4 = 17.34 \,\mathrm{m}^2$;

风筒出口断面积 $F_5 = 21.6 \,\mathrm{m}^2$;

导风装置长度 L=4.5 m。

各部分的通风阻力计算见表 5-7, 得通风总阻力 H=67.34 Pa。

表 5-7 通风阻力计算

序	部位名称	阻力系数 <i>ξ;</i>	风速 v _i /(m/s)	$H_i \!=\! \xi_i rac{ ho_{ m m} v_i^2}{2} / { m Pa}$
号	司证有例	四月开放 ξ;	M 歴 V _i /(III/S)	$H_i = \xi_i \cdot \frac{1}{2} / Pa$
1	进风口	$\xi_1 = 0.55$	$v_1 = g/F_A = \frac{116}{287} = 0.4$	$H_1 = 0.55 \times \frac{1.13 \times 4.0^2}{2}$ = 4.97
2	导风装置	$\xi_2 = (0.1 + 0.025q)L$ = (0.1+0.025×13)×4.5 =1.91	$v_2 = 0.5 v_1 = 2.0$	$H_2 = 1.91 \times \frac{1.13 \times 2.0^2}{2}$ = 4.32
3	进入淋水填料气流转弯	$\xi_3 = 0.5$	$v_3 = g/F_1 = \frac{116}{68}$ = 1.71	$H_3 = 0.5 \times \frac{1.13 \times 1.71^2}{2}$ $= 0.83$
4	折波淋水 填料		$v_4 = 1.70$	当 $q=12.4$, $v=1.70$ 时查图 5-5, $H_4/(\rho g)=3.2$, $H_4=3.2\times 1.31\times 9.81=41.12$
5	配水装置	$\xi_{5} = \left[0.5 + 1.3\left(1 - \frac{F_{3}}{F_{1}}\right)^{2}\right] \left(\frac{F_{1}}{F_{3}}\right)^{2}$ $= \left[0.5 + 1.3\left(1 - \frac{58}{68}\right)^{2}\right] \times \left(\frac{68}{58}\right)^{2}$ $= 0.73$	$v_5 = \frac{116}{58} = 2.0$	$H_5 = 0.73 \times \frac{1.13 \times 2.0^2}{2}$ = 1.65
6	除水器	$\xi_{6} = \left[0.5 + 2\left(1 - \frac{F_{2}}{F_{1}}\right)^{2}\right] \left(\frac{F_{1}}{F_{2}}\right)^{2}$ $= \left[0.5 + 2\left(1 - \frac{52}{68}\right)^{2}\right] \times \left(\frac{68}{52}\right)^{2}$ $= 1.04$	$v_6 = \frac{116}{52} = 2.23$	$H_6 = 1.04 \times \frac{1.13 \times 2.23^2}{2}$ = 2.92
7		$ \xi_7 = \xi_7' \left(1 - \frac{F_4}{F_1}\right) + \xi_m $ 当 $L/D_0 = 0.43$, $\alpha = 100^\circ$ 查表 5-8.得 $\xi_7' = 0.24$, L/D_0 见图 5-10(b)。 $ \xi_m = \frac{\lambda \left[1 - \left(\frac{F_4}{F_1}\right)^2\right]}{8\sin\frac{\alpha}{2}} $ $ = \frac{0.03 \left[1 - \left(\frac{17.34}{68}\right)^2\right]}{8\sin\frac{100^\circ}{2}} $ $ = 0.005 $ $\xi_7 = 0.24 \times 0.75 + 0.004 = 0.19$	$v_7 = \frac{116}{17.34}$ = 6.69	$H_7 = 0.19 \times \frac{1.13 \times 6.69^2}{2}$ $= 4.80$

序号	部位名称	阻力系数 <i>ξ;</i>	风速 $v_i/({ m m/s})$	$H_i \!=\! oldsymbol{arxiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiii$
8	风筒出口	$\xi_8 = (1+\delta)\xi_p$ δ 为出口速度分布不均系数,查图 5-10(a), $L/D_0 = 1$,再查图5-11, $\delta = 0.46;\xi_p$ 查表 5-9, $L/D_0 = 1$ 时, $\alpha = 16$ °时 $\xi_p = 0.52$ $\xi_8 = (1+0.46) \times 0.52 = 0.76$	$v_8 = \frac{116}{F} = \frac{116}{21.6}$	$H_8 = 0.76 \times \frac{1.13 \times 5.37^2}{2}$ = 12.38 $\sum_{i=1}^{8} H_i = 67.34 \text{Pa}$

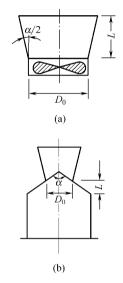


图 5-10 风机进风口及出风口 (扩散筒)形状示意

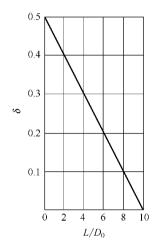


图 5-11 风筒内风速不均匀系数

(a) 出风口 (扩散筒); (b) 进风口为渐缩管形

表 5-8 风机进风口为渐缩管形的摩擦阻力系数 ξ_0

L/D_0					α/(°)				
L/D_0	0	10	20	30	40	60	100	140	180
0.025	1.0	0.96	0.93	0.90	0.86	0.80	0.69	0.59	0.50
0.050	1.0	0.93	0.86	0.80	0.75	0.67	0.58	0.53	0.50
0.075	1.0	0.87	0.75	0.65	0.58	0.50	0.48	0.49	0.50
0.100	1.0	0.80	0.67	0.55	0.48	0.41	0.41	0.44	0.50
0.150	1.0	0.76	0.58	0.43	0.33	0.25	0.27	0.38	0.50
0.250	1.0	0.68	0.45	0.30	0.22	0.17	0.22	0.34	0.50
0.600	1.0	0.46	0.27	0.18	0.14	0.13	0.21	0.33	0.50
1.000	1.0	0.32	0.20	0.14	0.11	0.10	0.18	0.30	0.50

 $\alpha/(^{\circ})$ L/D_0 2 4 8 10 12 16 20 24 1.0 0.89 0.79 0.64 0.59 0.56 0.52 0.52 0.55 0.74 0.53 0.47 0.45 1.5 0.84 0.43 0.45 0.50 2.0 0.80 0.63 0.45 0.40 0.39 0.38 0.43 0.50 2.5 0.76 0.57 0.39 0.35 0.34 0.35 0.42 0.52 0.70 0.52 3.0 0.34 0.31 0.31 0.34 0.42 0.53

表 5-9 出风口阻力系数 ξ_p

② 通风机选择 将空气按密度 ρ =1. 2kg/m³ 换算得: G_D = $116 \times \frac{1.15}{1.20}$ =111m³/s: 根据 G_D =111m³/s=39. 96×10^4 m³/h 和 H=67. 34Pa,从 LF47 型

风机特性曲线可知,能满足要求。风机叶片角度 $\alpha=10^\circ$ 时,相应的效率为 $\eta_1=0.83$,取机械效率 $\eta_2=0.9$,安全系数 K=1.2,由下式计算得出电机功率为:

$$N = \frac{G_{\rm D}H}{\eta_1 \eta_2} K \times 10^{-3} = \frac{111 \times 67.34}{0.83 \times 0.9} \times 1.2 \times 10^{-3} = 12 \text{ (kW)}$$

5.3.4 冷却塔运行中存在的几个问题及其对策

某厂在空调制冷机上应用有一台 625t/h 横流式冷却塔、真空回潮机上应用有两台 GBNL3-100t 逆流式冷却塔、空压机及水环式真空泵上应用有两台 GBNL3-30t 逆流塔。冷却塔的运行中普遍存在一些问题。

5.3.4.1 冷却塔布水不均匀

冷却塔布水方式一般有布水器、喷头和均匀小孔淋水方式几种。运行中常出现布水器不旋转、喷头和小孔堵塞的情况,导致布水不均匀,填料上淋水密度大小不一,使冷却塔运行效率低,直接影响主机的运行。如空压机循环水系统冷却塔布水器不转后,冷却塔出水温度在 $35\sim38\%$ 之间降不下来,空压机活塞和气阀的温度上升至 110% 左右,由此容易引发一、二级排气阀损坏甚至活塞磨损等故障。解决办法可采用每年一次给布水器轴承加油,使其转动灵活,清理堵塞的喷头和小孔。

5. 3. 4. 2 填料和导风板失效

目前冷却塔填料一般都选用斜梯形波填料片,横向增加了凸筋,水的再分配能力大,阻力小,耐热性能好且阻燃。而导风板一般为玻璃钢材质。运行 $2\sim3$ 年后,填料间由于缝隙小,已积满了水垢等物,大大减小了淋水面积,导风板变形或丢失。为此应该每三年检查一次填料和导风板,将冷却塔停运,待内部干燥后敲打填料,清洗缝隙间水垢等物,将导风板调至倾斜 60° 为好,约可提高冷却塔效率 15%。

5. 3. 4. 3 风扇电机保养不善

冷却塔风扇电机是冷却塔惟一的运转部件,级数一般为 12 级,其主要特点是防水性能好,建议每年加润滑油一次。但打开加油时,常因不注意其密封性能,造成使用后电机进水而烧坏,应引起注意。冬天过后,天气转暖风扇再开时,需对风扇电机进行维护保养。

5.3.4.4 分隔损坏

该厂使用的 625t/h 横流塔分隔成 6 个单元,每个单元有一台风机独立进出风。由于在检修风机时撞坏了分隔隔断,在春秋季节负荷低时,发生短路,影响了冷却塔的效率。因此冷却塔的分隔不可缺少。

5.3.4.5 冷却塔循环水的水质不稳

循环水在冷却塔的蒸发冷却中不断浓缩,除碳酸盐浓度增加外,其他的盐类如氯化物硫酸盐的浓度也会增加,当 Cl⁻ 和 SO₄² 浓度增加时,会加速对金属的腐蚀,而冷却水中滋生的微生物和黏泥会黏附在换热器的传热表面,使负荷下降。冷却水长期使用后会带来沉积物附着、金属腐蚀和微生物滋生的问题。2003 年夏季该厂溴化锂吸收冷水机组就是因为循环冷却水腐蚀铜管导致穿孔,造成机组进水。因为大多数冷却塔系统采用浮球阀补水,即水少了才补水,而不采取主动或者有计划地补水。

为此必须采取相应的水质稳定处理措施,即采取主动加水和加药方式,保证冷却塔安全、有效地运行。

5.3.4.6 冷却塔飘水

冷却塔发生飘水问题一般是由于循环水量过大和风机风量偏大造成的。为此应调节水泵出水口的阀门,减少冷却塔的进水量和调节风机叶片角度。

5.4 冷却构筑物类型

冷却构筑物形式很多,根据热水与空气接触的控制方法的不同,冷却设备可分为两大类,即冷却池和冷却塔。冷却池可分为天然冷却池及喷水冷却池两种。在这两类冷却构筑物中,冷却塔形式最多,构造也最复杂。按循环供水系统中的循环水与空气是否直接接触,冷却塔又分敞开式(湿式)、密闭式(干式)和混合式(干湿式)三种。在这三种冷却塔中,形式最多的又是敞开式(湿式)冷却塔。

5.4.1 冷却池

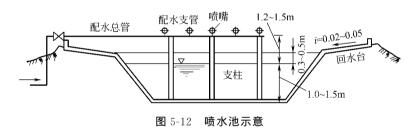
5.4.1.1 天然冷却池

热水流入工厂附近天然的湖泊或人工的水池水库,在水流过程中,除热水 与池中原有的水混合降温外,还借水面与空气接触的传导与蒸发散热,使水温 降低得到冷却,这种冷却设备称为天然冷却池。水体水面一般分为如下两种。

- ① 水面面积有限的水体,包括水深小于 3m 的浅水冷却池 (池塘、浅水库、浅湖泊等) 和水深大于 4m 的深水冷却池 (深水库、湖泊等)。浅水冷却池内水流以平面流为主,仅在局部地区产生微弱的温差异重流或完全不产生异重流。深水冷却池内有明显和稳定的温差异重流。
- ② 水面面积很大的水体或水面面积相对于冷却水量是很大的水体,包括河道、大型湖泊、海湾等。

5.4.1.2 喷水冷却池

喷水冷却池是利用喷嘴喷水进行冷却的敞开式水池(见图 5-12、图 5-13),在池上布置配水管系统,管上装有喷嘴。压力水经喷嘴(喷嘴前压力 $49\sim69$ kPa)向上喷出,喷散成均匀散开的小水滴,使水和空气的接触面积增大,同时使小水滴在以高速(流速 $6\sim12$ m/s)向上喷射而后又降落的过程中,有足够的时间与周围空气接触,改善了蒸发与传导的散热条件。影响喷水池冷却效果的因素是:喷嘴形式和布置方式、水压、风速、风向、气象条件等。



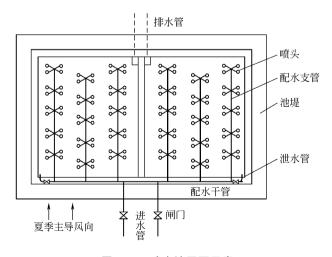


图 5-13 喷水池平面示意

喷水池一般均采用矩形,池的长边应尽可能垂直于夏季主导风向,这样便 于新鲜空气流近喷出口的水滴,提高冷却效果。同时也要考虑使其位于重要建筑物冬季主导风向的下侧,以免形成水雾及冰凌的危害。小型喷水池也可以采 用圆形。

喷水池上的喷头形式很多,最好选用在同一水压下,喷水量大、喷洒均匀、水滴较小、不易堵塞、节省材料及加工简单的形式。一般常见的有渐伸式、瓶式、杯式等喷头。

喷头喷洒水量和水压力间的关系可用下式来计算:

$$q = A \sqrt{H} \tag{5-22}$$

式中 q——喷头的喷出水量, m^3/h :

H——喷头前的水压力,m:

A---流量系数。

5.4.2 湿式冷却塔

在冷却塔内,热水从上向下喷散成水滴或水膜,空气由下而上或水平。方向在塔内流动,在流动过程中,水与空气间进行传热和传质,水温随之下降。 湿式冷却塔类型见表 5-10 与图 5-14。

表 5-10 湿式冷却塔分类

注:表中湿式冷却塔类型 (1)~(8) 见图 5-14(a)~(h)。

按塔的构造及空气流动的控制情况,可分为自然通风冷却塔及机械通风冷 却塔。

5. 4. 2. 1 自然通风冷却塔

自然通风冷却塔可分为开放式及风筒式两种。

(1) 开放式冷却塔 开放式冷却塔的冷却条件与喷水冷却池相类似,但是194

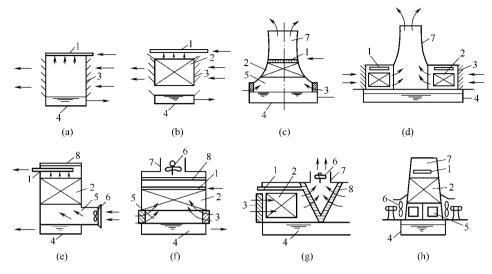


图 5-14 各种类型湿式冷却塔示意 1—配水系统;2—淋水填料;3—百叶窗;4—集水池; 5—空气分配区;6—风机;7—风筒;8—除水器

由于位置较高,通风效果较好,而且可以安装淋水装置,扩大水气接触机会,因而具有较好的冷却能力。它适用于冷却水量不大及水温稳定性要求不严格的情况,其淋水密度在无淋水装置时为 $1.4 \sim 3 \, \mathrm{m}^3/(\,\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{h})$; 有淋水装置时为 $2 \sim 4 \, \mathrm{m}^3/(\,\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{h})$ (较低值适用于气温高风速小的地区),如图 $5 - 14(\mathrm{a})$ 、(b)所示。

(2) 风筒式冷却塔 如图 5-14(c)、(d) 所示,具有较高通风筒,由于风筒内空气温差而造成空气密度差,在风筒内形成抽力,使冷而干燥的新鲜空气由塔下进入,在塔内与水进行热交换以带走热量,然后由塔顶排入高空,水即得到冷却,效果较为稳定。淋水密度视淋水装置的情况而不同:喷水式不大于 $4m^3/(m^2 \cdot h)$ 、点滴式不大于 $4\sim5m^3/(m^2 \cdot h)$ 、薄膜式不大于 $6\sim7m^3/(m^2 \cdot h)$ 。风筒式冷却塔维护方便,节省动力,在自然条件较好,能满足冷却任务的基础上,往往是可取的。

5.4.2.2 机械通风冷却塔

机械通风冷却塔采用通风机控制塔内的气流来提高冷却效果。机械通风冷却塔按通风形式可分为抽风式及鼓风式两类。

(1) 抽风式冷却塔 抽风式冷却塔的风机安装在塔顶上 [见图 5-14(f)、(g)],冷空气由塔下进入,经热交换后,由塔顶抽出。其优点是塔内空气分布一般比较均匀,热空气回流小(回流是塔顶排出的部分湿热空气掺入大气中

再次进入冷却塔的现象),配水高度也较低,冷却效果好,一般采用较多,但 风机处于湿热空气中工作,容易损坏。

(2) 鼓风式冷却塔 如图 5-14(e) 所示为鼓风式冷却塔。风机安装在塔底的旁侧,将新鲜空气吹入塔中。风机受热空气中腐蚀介质的影响较小,工作条件较好,维护方便,塔的构造也较稳定简单,但使用大风机时,则需要加高塔身,且容易引起回流。

在一般情况下,当冷却水量大,效果要求稳定和水质较清洁时,多采用抽 风式,在水量较小且水中含有腐蚀性气体时,宜采用鼓风式。

按照塔中空气与水相对流动情况,冷却塔又可分为逆流式、横流式及混流式等。逆流式是热水由塔顶向下洒,空气由下向上升,水气相对流动,塔内热交换比较强烈。这种热交换被认为是较合理的热交换形式,它有效地利用接触面积和延长了接触时间,加强了蒸发冷却作用,充分发挥了空气的蓄热能力。因此逆流式应用比较广泛。

横流式是空气垂直水流方向流过,通风阻力较小,当淋水密度增加时,对 风机的影响不大,同时由于进风口与填料同高,这样就减小了塔的高度,降低 了塔的造价。

混流式是逆流与横流的混合形式,即塔中一部分是逆流式,另一部分是横流式。它兼有两种塔型的优点,如果设计得当,效果比较好「见图 5-14(h)]。

另外,还有无填料和风机的喷流式冷却塔。

5.4.2.3 冷却设备的平面布置

冷却设备的布置应根据厂区总体规划的特点及其工作条件等全面考虑,选择最适宜的位置及合理的布置形式。一般应考虑下面几点。

① 冷却设备设置在通风良好的位置。喷水冷却池、开放式冷却塔及单列布置的机械通风冷却塔,应使其长边垂直于夏季主导风向。双列布置的机械通风冷却塔,则使其长边平行于主导风向。这样通风条件好,冷却效果高(见图5-15)。

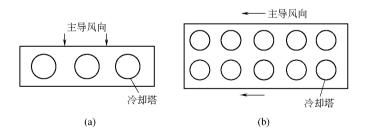


图 5-15 机械通风冷却塔排列布置与风向关系 (a) 单列布置:(b) 双列布置

- ② 冷却设备运行时产生的水滴或水雾,会造成附近建筑物、道路上潮湿及结冰现象,因此应布置在厂房的下风向,并与建筑物保持一定距离,具体数据可参看有关规程规定。
- ③ 循环水管道直径较大,应尽量缩短管道长度,以节约材料,减少电能消耗并减少占地面积。

上面简略地叙述了各种冷却设备的特点,在选用时应根据当地的工艺生产 要求,气象条件以及材料设备供应情况等,深入实际,调查研究,具体分析, 制定出合理方案。

5.5 冷却塔的丁艺构造

5.5.1 冷却塔的组成

冷却塔的组成,一般包括通风筒、配水系统、淋水装置、通风设备、收水器和集水池等部分。

抽风式逆流冷却塔的工艺构造如图 5-16 所示。热水经进水管 10 流入塔内,先流进配水管系 1,再经支管上的喷嘴均匀地喷洒到下部的淋水填料 2 上,水在这里以水滴或水膜的形式向下运动。冷空气从下部经进风口 5 进入塔内,热水与冷空气在淋水填料中逆流条件下进行传热和传质过程以降低水温,吸收了热量的湿热空气则由风机 6 经风筒 7 抽出塔外,随气流挟带的一些小水滴经除水器 8 分离后回流到塔内,冷水便流入下部集水池 4 中。

5.5.2 通风筒

通风筒是控制空气流动的通道,它为水的冷却创造良好的条件,外界空气由塔筒下部进风口流入塔内与热水进行热交换,空气经过淋水装置后,即被加热加湿,然后排出塔外,使水得到冷却。因此塔筒塔型的选择对冷却塔的冷却效果有很大的关系,设计时必须使气流在整个淋水面积上均匀分布,防止涡流等现象产生。

机械通风冷却塔采用强制通风,故一般风筒较低;而自然通风冷却塔风筒较高,可达 150m 以上。由于外界冷空气与塔内空气温度差的关系,造成了两种空气的密度差别,因而空气通过淋水装置时,可在塔筒内形成抽力。

塔筒的形状主要以轴对称旋转壳体为主,大多数采用双曲线型钢筋混凝土 自然通风冷却塔,也有采用圆柱形、截锥形、箕舌线形、多角形以及方形的自 然通风和机械通风冷却塔。

5.5.3 配水系统

冷却塔的配水系统的作用是将热水均匀地分配到冷却塔的整个淋水面积上。若淋洒得不均匀,会使水装置内部水流分布不均,从而在水流密集部分通风阻力增大,空气流量减少,热负荷集中,冷效则降低,而在水量

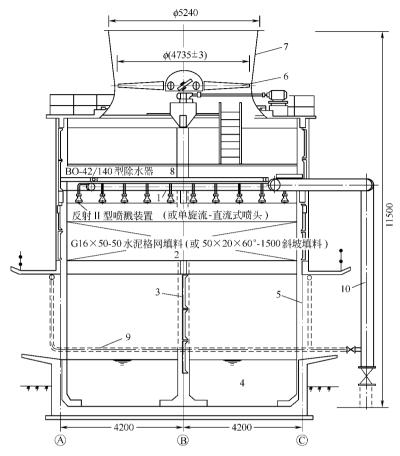


图 5-16 抽风式逆流冷却塔工艺构造 1—配水管系;2—淋水填料;3—挡风墙;4—集水池;5—进风口; 6—风机;7—风筒;8—除水器;9—化冰管;10—进水管

过少的部位,大量空气未充分利用而逸出塔外,降低了冷却塔的运行经济 指标。

对配水系统的基本要求是:在一定的水量变化范围内 $(80\% \sim 110\%)$ 保证配水均匀且形成微细水滴,系统本身水流阻力和通风阻力较小,并便于维修管理。

冷却塔的进水可分中间进水和外围进水。中间进水是把冷却水送到塔的中央,然后再向四周分配,在大型冷却塔中由于主配水槽(管)较长,如仅由中央一点进水,将造成塔的中央和四周水位差较大,使水的分配不均,因此在大型冷却塔用外围多点进水。

在循环水系统中应尽量利用换热器出水的剩余水压,以满足配水系统的压力 198 要求。配水系统可分为管式(见图 5-17)、槽式(见图 5-18)和池(盘)式三种。

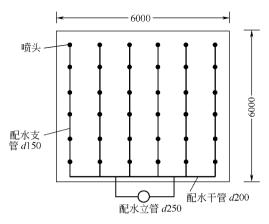


图 5-17 管式配水系统

5.5.3.1 管式配水系统

(1) 固定管式配水系统 该系统由配水干管、支管及支管上接出短管安装

喷嘴组成。配水管可布置成树枝式或环式。管式配水系统空气阻力较小,水量调节方便,因此采用较多。在布置管式配水系统时,应注意喷头的位置,能够达到配水均匀,节约管材,并使施工安装及维护清理方便。

管式配水系统可布置成环状或树枝状 (见图 5-19)。该系统施工安装简便,在大中型冷却塔中广泛采用。配水干管流速 $1\sim1.5 \,\mathrm{m/s}$ 。

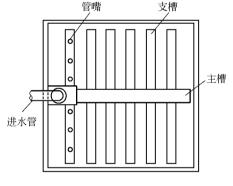


图 5-18 槽式配水系统

(2) 旋转管式配水系统 该系统

由旋转布水器组成(见图 5-20),旋转布水器又由给水管、旋转体和配水管组成。给水管用法兰固定相接,并通过轴承与旋转体相连,有密封止水设施。旋转体用以承受布水器的全部质量,并使布水器转动。在旋转体四周沿辐射方向等距离接出若干根配水管,水流通过配水管上的小孔(圆孔、条缝、扁形喷嘴等)喷出,推动配水管在与出水相反的方向旋转,从而将热水均匀洒在淋水填料上。配水管转速一般为 $6\sim20\mathrm{r/min}$,开孔总面积为配水管截面的 $0.5\sim0.6$ 倍,管嘴孔径为 $15\sim25\mathrm{mm}$ 、长 $20\mathrm{mm}$ 、间距为 $150\sim500\mathrm{mm}$ 。该系统由于是转动的,所以对于每单位面积的淋水填料是间歇配水,更有利于热量的交换和空气的对流、气流阻力的减小及配水效果的提高。多用在小型玻璃钢逆流冷却塔。

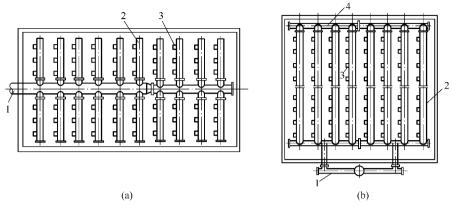


图 5-19 配水管系布制
(a) 树枝状布置;(b) 环状布置;
1—配水干管;2—配水支管;3—喷嘴;4—环形管

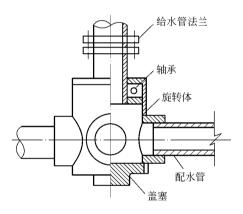


图 5-20 旋转布水器

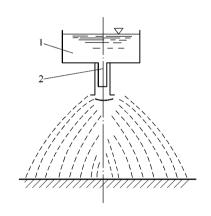


图 5-21 槽式配水系统组成 1—配水槽; 2—喷嘴

5.5.3.2 槽式配水系统

通常由配水总槽、配水支槽和溅水喷嘴组成(见图 5-21)。它是一种重力配水系统,热水经总槽、支槽,再经反射型喷嘴溅散成分散小水滴,均匀地洒在填料上。配水槽内水深不小于管嘴直径的 6 倍,并有 0.1 m 以上保护高。主槽起始断面流速 $0.8 \sim 1.2 \text{m/s}$,支槽 $0.5 \sim 0.8 \text{m/s}$,槽断面净宽大于 0.12 m。支槽的水力坡降不应超过水深的 $10\% \sim 15\%$,水槽内的阻力损失可按下式计算。

$$i = \frac{1000v^2}{C^2R} \tag{5-23}$$

式中 i——水槽内的水力坡降,mm/m;

R----水力半径, m;

v——水槽内水的流速,m/s;

$$C$$
——系数, $C = \frac{87 \sqrt{R}}{\sqrt{R} + B}$;

B——系数,对刨平木水槽及水泥抹面的钢筋混凝土水槽,B=0.06。

配水槽面积与通风面积之比小于 $25\%\sim30\%$ 。槽式配水系统主要用于大型塔或水质较差或供水余压较低的系统。该系统维护管理方便,缺点是槽断面大、通风阻力增大、槽内易沉积污物。近年发展槽、管式结合的配水系统。

5.5.3.3 池式配水系统

池式配水系统(图 5-22)的热水经流量控制阀由进水管经消能箱分布于配水池中,池底开小孔或装管嘴,管嘴顶部以上宜大于 $100\sim150\,\mathrm{mm}$ 。该系统适用于横流塔。优点是配水均匀、供水压力低、维护方便,缺点是受太阳辐射、易生藻类。

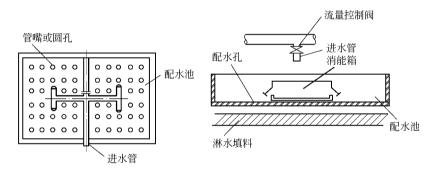


图 5-22 池式配水系统

5.5.4 淋水填料

淋水装置也称为填料,是冷却设备中的一个关键部分,其作用是将布水器上洒下的热水溅散成水滴或形成水膜,以增大水和空气的接触面和时间,增强水的蒸发和传导的散热作用,使水温加速降低。水的冷却过程主要是在淋水装置中进行的。因此要求淋水装置应选用有效面积大、导热性能差(可以减少水的传导散热的作用,增强其蒸发散热的作用)、亲水性强(指容易被水润湿、黏附)、对空气阻力小、质轻耐用、易得价廉,而又加工方便的结构形式和材料。具有上述特点的填料可以更好的形成水滴和水膜,扩大水的自由面,提高冷却效能,减小塔体的尺寸,节省动力,降低造价,所以选用良好的填料是改善和提高冷却效果极其重要的途径。

根据在淋水装置中被淋洒成的水的表面形式,一般可将淋水装置分成点滴式、薄膜式及点滴薄膜混合式三种。每一种形式的填料都可有不同的断面形

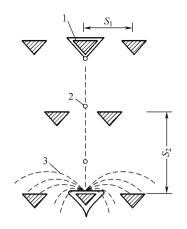


图 5-23 点滴式淋水装置散热情况 1一水膜,2一大水滴,3一小水滴

状、尺寸和排列。图 5-23 是横断面为三角形的板条,主要依靠在填料上溅落过程中形成的小水滴进行散热。

5.5.5 通风及空气分配装置

5.5.5.1 风机

在风筒式自然通风冷却塔中,稳定的空气流量由高大的风筒所产生的抽力形成。机械通风冷却塔中则由轴流式风机供给空气。风机启动后,在风机下部形成负压,冷空气便从下部进风口进入塔内。

风机一般由叶轮、传动装置和电机三部 分组成,叶轮由叶片和轮毂组成。轮毂的作 用是固定叶片和传递动力。轮毂直径一般为

叶片直径的 $30\%\sim40\%$,由钢板制成。叶片可由高强度环氧玻璃钢模压制而成,也可用铝合金或其他轻质金属制成。叶片应具有强度高、质量轻、耐腐蚀、装卸方便等优点。叶片数 $4\sim8$ 片,安装角度 $2^{\circ}\sim22^{\circ}$,叶轮转速 $127\sim240\mathrm{r/min}$ 。叶片顶端和风筒壁之间的间隙应小于叶片长的 1%。传动装置包括减速齿轮箱、传动轴和联轴器三部分。例如国产 LF47 风机,联轴器由优质钢(或不锈钢)法兰制造,两个半联轴器之间用 $8\sim10$ 个柱销连接,传动轴由优质钢管制作。减速器为二级传动,第一级为一对弧齿锥齿轮,第二级为一对斜齿圆锥轮,材质为钛合金钢,进轴转速为 $980\mathrm{r/min}$,减速输出转速为 $240\mathrm{r/min}$ 。

5.5.5.2 电动机

冷却塔周围的空气湿度大,故通常选用防潮封闭鼠笼式电动机,若在露天工作,需加防护罩。电动机额定功率用下式计算:

$$N_{\rm tl} = K \, \frac{GH}{102 \, \eta_1 \, \eta_2} \tag{5-24}$$

式中 $N_{\text{\tiny B}}$ ——电机额定功率, kW;

G——密度 γ 为 1. $2kg/m^3$ 时空气流量, m^3/s ;

H──**全**风压, Pa:

ℼ──风机效率:

m——电动机效率;

K——电机安全系数,用 1.15 \sim 1.20。

5.5.5.3 空气分配装置

在逆流塔中,空气分配装置包括进风口和导风装置;在横流塔中仅指进风 202

口,需确定其形式、尺寸和进风方式。

气流在塔内分布的均匀与否,对冷却效果与动力消耗有很大影响,因此,进风口的尺寸与形状就应该加以考虑。进风口面积较大时,气流流速小,分布均匀,气流阻力也较小,但增加了塔的高度。进风口高度也不能过小,否则进风口上部边缘就会产生涡流区,影响冷却效果。在逆流式冷却塔中,一般采用进风口面积与淋水面积比为 0.35~0.45 之间为宜。也可以在进风口上部装设导风板以减少进口涡流,导风板装置如图 5-24 所示。

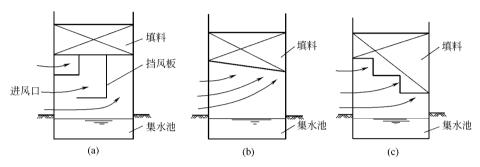


图 5-24 各种导风装置

(a) 挡风板:(b) 斜形填料:(c) 阶梯形填料

5.5.6 除水器

从冷却塔中排出的湿热空气中仍携带很多水分,其中一部分是蒸发的水 汽,不易用机械方法除去,另一部分是小水滴,通常可用除水器截留下来,既 可减少水量的损失,又可减少水雾的影响。

除水器是用 $1\sim3$ 层斜置的板条所组成,板条与气流方向成 $45^{\circ}\sim60^{\circ}$ 放置(见图 5-25)。

在风筒式冷却塔中,气流速度不大, 排出空气中所携带水滴较少,为了减小通 风阻力,可以不装除水器。但在机械通风 塔中,由于风速高,带出水量多,除水器 常不可少。除水器装在配水管之上,当用

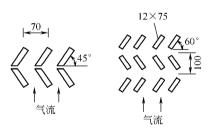


图 5-25 除水器

槽式配水时,除水器可装在配水槽中间或配水槽之上。

5.5.7 集水池

从淋水装置落下来的冷却水,汇集在集水池中,集水池起着储存和调节水量的作用。有时还可作为循环水泵的吸水井。集水池的容积应当满足循环水处理药剂在循环水系统内的停留时间的要求。循环水系统的容积约为循环水小时流量值(m^3)的 $1/5\sim1/3$ 。池内有效水深一般为 $1.2\sim1.5m$,池底设集水坑,

深约 $0.3\sim0.5$ m,以利排污和放空之用。池底有不小于 0.5%的坡度坡向集水坑,坑内设排空管、排泥管,集水池设溢流管。为了拦阻杂物,在出水管前设置格栅,集水池中还设补充水管。池壁的保护高宜为 $0.2\sim0.3$ m。集水池周围应设回水台,宽度 $1.5\sim2.0$ m,坡度 $3\%\sim5\%$ 。

参考文献

- 1 严煦世,范瑾初主编,给水工程,第4版,北京,中国建筑工业出版社,1999
- 2 华东建筑设计院主编. 给水排水设计手册·第4册. 工业给水处理. 北京. 中国建筑工业出版 社,1986
- 3 许保玖著.给水处理理论.第1版.北京,中国建筑工业出版社,2000
- 4 《**工业循环冷却水处理设计规范**》(GB 50050—95)
- 5 刘随兵, 张海良. C 语言在冷却塔热力计算中的应用. 工业用水与废水, 1999, 30 (4): 46~47
- 6 李永升. 钢筋砼框架逆流式冷却塔的热力计算及应用. 轻金属, 2003, (10): 59~61
- 7 朱羽中.冷却塔冷却效率评价计算方法.工业用水与废水,2003,34(6): $61 \sim 64$
- 8 张学镭、张明智、刘树华等、冷却塔冷却性能的评价模型、2002、44(5)、299~301
- 9 范跃华,刘满,逆流式冷却塔热力计算的算法设计,给水排水,1997,23 (8):27~30
- 10 徐祖根.冷却塔设计.河南化工,1999,(8):31~33
- 11 马伏旗.冷却塔运行中的几个问题.中国设备工程,2004,12:18~19

第6章 循环冷却水水质稳定处理

冷却水有直流冷却水系统、密闭式循环冷却水系统和敞开式循环冷却水系 统三种。

- ① 直流冷却水系统。水通过换热器后即排放的称直流冷却水系统。若厂区附近水源充足且直接排放不影响水体时,可采用直流系统。它的用水量很大,而排出水的温度却很小,水中各种矿物质和离子浓度基本上保持不变,这种冷却水系统不需要其他冷却水构筑物。因此投资少,操作简便,但是冷却水的操作费用大,而且不符合当前节约使用水资源的要求。这种系统(除了用海水的直流冷却水系统外)在国外已被淘汰,在国内只有一些中小型的老厂仍在采用,目前也都在采取措施进行技术改造。
- ② 密闭式循环冷却水系统。冷却水在完全封闭的、由换热器和管路构成的系统中进行循环时称密闭式循环系统。在密闭式循环系统中,冷却水所吸收的热量一般借空气进行冷却,在水的循环过程中除渗漏外并无其他水量损失,也无排污所引起的环境污染问题,系统中含盐量及所加药剂几乎保持不变,故水质处理较单纯。但密闭式循环冷却水存在严重的腐蚀及腐蚀产物问题。密封式循环系统一般只用于小水量或缺水地区,如用于发电机、内燃机或有特殊要求的单台换热设备。
- ③ 敞开式循环冷却水系统。在这种系统中,冷却水用过后不是立即排掉,而是回收循环使用。水的再冷却是通过冷却塔来进行的,因此冷却水在循环过程中要与空气接触,部分水在通过冷却塔时还会不断被蒸发损失掉,因而水中各种矿物质和离子浓度也不断被浓缩增加。为了维持各种矿物质和离子浓度稳定在某一个定值上,必须对系统补充一定量的冷却水,通常称作补充水;并排出一定量的浓缩水,通称排污水。

在上述三种系统中,敞开式循环冷却水系统是应用最广泛的系统,也是水质处理技术最复杂的系统。本章所讨论的水质处理内容就属于敞开式循环冷却水系统,但有关水处理的理论及处理药剂的基本概念仍适用于其他冷却系统。

6.1 循环冷却水的水质特点和处理要求

6.1.1 敞开式循环冷却水系统的问题

冷却水在循环系统中不断循环使用,由于水的温度升高,水流速度的变

化,水的蒸发,各种无机离子和有机物质的浓缩,冷却塔和冷水池在室外受到阳光照射、风吹雨淋、灰尘杂物的进入,以及设备结构和材料等多种因素的综合作用,会产生比直流系统更为严重的沉积物的附着、设备腐蚀和微生物的大量滋生,以及由此形成的黏泥污垢堵塞管道等问题。

6.1.1.1 沉积物的析出和附着

一般天然水中都溶解有重碳酸盐,这种盐是冷却水发生水垢附着的主要成分。在直流冷却水系统中,重碳酸盐的浓度较低。在循环冷却水系统中,重碳酸盐的浓度随着蒸发浓缩而增加,当其浓度达到过饱和状态时,或者在经过换热器传热表面使水温升高时,会发生下列反应:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2 O$$
 (6-1)

冷却水经过冷却塔向下喷淋时,溶解在水中的游离 CO₂ 要逸出,这就促使上述反应向右方进行。

 $CaCO_3$ 沉积在换热器传热表面,形成致密的 $CaCO_3$ 水垢,它的导热性能很差。不同的水垢热导率不同,但一般不超过 $1.16W/(m \cdot K)$,而钢材的热导率为 $45W/(m \cdot K)$,可见,水垢形成必然会影响换热器的传热效率。由于水垢的附着,轻则降低换热器的传热效率;严重时,则管道被堵。

6.1.1.2 设备腐蚀

循环冷却水系统中大量的设备是金属制造的换热器。对于碳钢制成的换热器、长期使用循环冷却水会发生腐蚀穿孔、其腐蚀的原因是多种因素造成的。

(1) 冷却水中溶解氧引起的电化学腐蚀 敞开式循环冷却水系统中,水与空气能充分地接触,因此水中溶解的 O_2 可达饱和状态。当碳钢与溶有 O_2 的冷却水接触时,由于金属表面的不均一性和冷却水的导电性,在碳钢表面会形成许多腐蚀微电池。

电化学腐蚀是金属腐蚀的一种常见形式。管道、金属水处理设备及换热器等均存在电化学腐蚀问题。由化学反应所释放的能量直接转化为电能的电池称原电池,又称腐蚀电池,其阳极将受到腐蚀,阴极产生沉积。现以铁的腐蚀过程为例说明电化学腐蚀基本原理。

铁的电化学腐蚀过程如图 6-1 所示。

图 6-1(a) 表示铁表面某部位的铁原子溶于水后产生下列氧化反应而构成腐蚀电池阳极:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{6-2}$$

阳极部位遗留的电子将在铁内沿一条阻力小的路线流到附近一个相当于阴极的 部位,同时 Fe^{2+} 也在溶液中向这个阴极部位流动。于是在中性和酸性水中产生下列反应:

$$2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_{2} \tag{6-3}$$

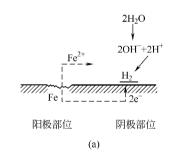
$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \longrightarrow Fe(OH)_{2}$$
 (6-4)

当水中无氧时,反应到式(6-3)和式(6-4)也就停止了。这时阴极部位的表面被 H_2 和 $Fe(OH)_2$ 所覆盖,铁表面不再和水直接接触,反应式(6-3)及式(6-4)不再继续发生也就抑制了反应式(6-2)的发生,铁不再溶于水,也再无电子流动,铁也就不再腐蚀。当电流由于阴极部位被 H_2 和 $Fe(OH)_2$ 遮盖而停止流动时,说明这个电位差起了变化。这种由于反应生成物所引起的电位差变化称为极化。极化起了抑制腐蚀的作用 [见图 6-1(a) 及(b)]。但当水中有溶解氧时,阴极部位的反应还要继续下去, H_2 和 $Fe(OH)_2$ 不再存在,反应如下:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$$
 (6-5)

$$2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3$$
 (6-6)

反应产物 $Fe(OH)_3$ 即为铁锈,故由于水中氧的存在而发生式(6-5)和式 (6-6) 反应的情况下,反应式(6-3)、式(6-4)及式(6-2)也必然继续进行下去,铁就不断溶于水,也即不断受到腐蚀「见图 6-1(c)]。



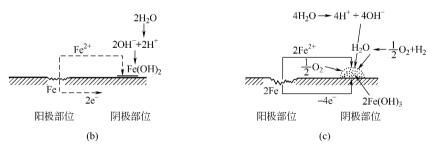


图 6-1 铁的电化学腐蚀过程

(a) H_2 的极化作用; (b) $Fe(OH)_2$ 的极化作用; (c) O_2 的去极化作用

在碱性水中,阴极部位直接产生 OH^- ,反应如下:

$$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$$
 (6-7)

反应所产生的 OH^- 提供给式 (6-4),阴极部位直接产生 $Fe(OH)_2$ 但不产生 H_2 。在有溶解氧条件下,阴极部位发生式 (6-6) 反应,铁腐蚀过程继续下去。由此可知,氧在腐蚀过程中起了去极化作用。去极化则起了助长腐蚀的作用。

金属表面阳极和阴极部位的形成,概括说来,是由于两个部位间存在着物理的或化学的差异所造成。金属中易溶于水的部位构成阳极,较难溶于水的部位成为阴极,于是构成腐蚀电池。或者说,凡是在金属表面的两个部位间存在着任何物理的或化学的差异时,两个部位间还原电位就存在差异。电位低的部位形成阳极,受到腐蚀;电位高的部位形成阴极,产生沉积物,例如铁锈。这里所说的物理或化学的差异,包括离子浓度差、氧浓度差、金属表面的温差及表面凹凸不平等,这些差异均可形成腐蚀电池。因此,水的 pH 值、溶解盐类、溶解氧、水中悬浮固体、沉积物及微生物等因素都会影响金属的腐蚀。例如,水中悬浮固体或污垢所覆盖的金属表面部位,由于氧受到扩散阻力的影响,氧的浓度较附近未被覆盖部位低,使两个部位间产生电位差,形成腐蚀电池,缺氧部分成为受腐蚀的阳极。

从腐蚀过程反应可看出,如果把阳极或阴极部位的反应抑制住,就可抑制金属腐蚀。去除水中氧是抑制阴极反应的有效措施,但不常用。常用抑制腐蚀的方法是在水中投加药剂使之在金属表面形成薄膜,此类药剂称缓蚀剂,详见6.2节。

(2) 有害离子引起的腐蚀 循环冷却水在浓缩过程中,除重碳酸盐浓度随浓缩倍数增长而增加外,其他的盐类如氯化物、硫酸盐等的浓度也会增加。当 Cl^- 和 $SO_4^{2^-}$ 浓度增高时,会加速碳钢的腐蚀。 Cl^- 和 $SO_4^{2^-}$ 会使金属上保护膜的保护性能降低,尤其是 Cl^- 的离子半径小,穿透性强,容易穿过膜层,置换氧原子形成氯化物,加速阳极过程的进行,使腐蚀加速,所以 Cl^- 是引起点蚀的原因之一。

对于不锈钢制造的换热器, Cl^- 是引起应力腐蚀的主要原因,因此冷却水中 Cl^- 的浓度过高,常使设备上应力集中的部分(如换热器花板上胀管的边缘)迅速受到腐蚀破坏。循环冷却水系统中如有不锈钢制的换热器时,一般要求 Cl^- 的浓度不超过 300 mg/L。

(3) 微生物引起的腐蚀 微生物的滋生也会使金属发生腐蚀。这是由于微生物排出的黏液与无机垢和泥砂杂物等形成的沉积物附着在金属表面,形成氧的浓差电池,促使金属腐蚀。此外,在金属表面和沉积物之间缺乏氧,因此一些厌氧菌(主要是硫酸盐还原菌)得以繁殖,当温度为 $25\sim30$ °C时,繁殖更快。它分解水中的硫酸盐,产生 H_2S ,引起碳钢腐蚀,其反应如下:

$$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \longrightarrow S^{2-} + 4H_2O +$$
能量 (6-8)

$$Fe^{2+} + S^{2-} \longrightarrow FeS$$

铁细菌是钢铁锈瘤产生的主要原因,它能使 $\mathrm{Fe^{2+}}$ 氧化为 $\mathrm{Fe^{3+}}$,释放的能量供细菌生存需要。

$$Fe^{2+}$$
 细菌 $Fe^{3+}+$ 能量 (6-9)

上述各种因素对碳钢引起的腐蚀常使换热器管壁被腐蚀穿孔形成渗漏;或工艺介质泄漏入冷却水中,损失物料,污染水体;或冷却水渗入工艺介质中,使产品质量受到影响。

6.1.1.3 微生物的滋生和黏垢

冷却水中的微生物一般是指细菌和藻类。在新鲜水中,一般来说细菌和藻类都较少。但在循环水中,由于养分的浓缩、水温的升高和日光照射,给细菌和藻类创造了迅速繁殖的条件。大量细菌分泌出的黏液像黏合剂一样,能使水中漂浮的灰尘杂质和化学沉淀物等黏附在一起,形成沉积物黏附在换热器的传热面上。这种沉积物称为黏垢。黏垢附着在换热器管壁上,除了会引起腐蚀外,还会使冷却水的流量减少,从而降低换热器的冷却效率。严重时,这些黏垢会将管子堵死,迫使停产清洗。

6.1.2 循环冷却水的水质特点

敞开式循环冷却水具有下列特点。

(1) 循环冷却水的浓缩作用 循环冷却水在循环过程中会产生四种水量损失,即蒸发损失、风吹损失、渗漏损失和排污损失,可用下式表示:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + P_4 \tag{6-10}$$

式中, P_1 、 P_2 、 P_3 、 P_4 及 P 分别为蒸发损失、风吹损失、渗漏损失、排污损失及总损失,均以循环水流量的百分数计。

循环冷却水在蒸发时,水分损失了,但盐分仍留在水中。

风吹、生产与排污所带走的盐量为。 $S(P_2+P_3+P_4)$

补充水带进系统的盐量为:

$$S_{\rm B}P = S_{\rm B}(P_1 + P_2 + P_3 + P_4) \tag{6-11}$$

式中 S——循环水含盐量:

S_B——补充水含盐量。

当系统刚投入运行时,系统中的水质为新鲜补充水水质,即 $S=S_1=S_{
m B}$,因此可写成:

$$S_{\rm B}(P_1 + P_2 + P_3 + P_4) > S_1(P_2 + P_3 + P_4)$$
 (6-12)

式中 S_1 ——刚投入运行时,循环冷却水中的含盐量;

其余符号意义同前。

初期进入系统的盐量大干从系统排出的盐量。随着系统的运行,循环冷却

水中盐量逐渐提高,引起浓缩作用。如果系统中既不沉淀,又不腐蚀,也不加入引起盐量变化的药剂,则由于水量损失和补充新鲜水的结果在系统中引起盐量的积累,使循环冷却水中含盐量不断增大,即 S 不断增大,也使排出的盐量相应增加。这样,式(6-11)的右端在运行的最初一段时间里是不断增长的变量,而运行了一定时间以后,当 S 由初期的 S_1 增加到某一数值 S_2 。这时,从系统排出的盐量即接近于进入系统的盐量,此时达到浓缩平衡,即

$$S_{\rm B}(P_1 + P_2 + P_3 + P_4) \approx S_2(P_2 + P_3 + P_4)$$
 (6-13)

这时由于进、出盐量基本达到平衡,可以保持循环水中含盐量为某一稳定值,如以 S_P 表示,则 $S=S_2=S_P$,继续运行其值不再升高。

$$S_{\rm B}(P_1 + P_2 + P_3 + P_4) = S_{\rm P}(P_2 + P_3 + P_4)$$
(6-14)

今 S_P 与补充水 S_R 之比为 K,即:

$$K = \frac{S_{P}}{S_{R}} = \frac{P_{1} + P_{2} + P_{3} + P_{4}}{P_{2} + P_{3} + P_{4}} = \frac{P}{P - P_{1}}$$
(6-15)

戓

$$K = 1 + \frac{P_1}{P_2 + P_3 + P_4} = 1 + \frac{P_1}{P - P_1}$$
 (6-16)

由式(6-15)可见,由于蒸发水量损失 P_1 的存在,K 值永远大于 1,即循环冷却水中含盐量 S 总是大于补充新鲜水的含盐量 S_B 。比值 K 称为浓缩倍数。达到平衡时为

$$S = S_{P} = KS_{B} = \left(1 + \frac{P_{1}}{P_{2} + P_{3} + P_{4}}\right)S_{B}$$
 (6-17)

由于水的蒸发浓缩,水中含盐量增加,从而一方面增加了水的导电性使循环冷却系统腐蚀过程加快,另一方面使某些盐类由于超饱和和浓度而沉积出来,使循环冷却系统产生结垢。适当的提高循环冷却水的浓缩倍数 K,可以降低不从水的用量,从而节约水资源;还可以降低排污水量,从而减少对环境的污染和废水的处理量。

(2) CO₂ 浓度的降低和溶解氧浓度的增大 补充水进入循环冷却水系统后,在循环运行时在冷却塔内与大气充分接触,水中游离的和半结合的 CO₂ 逸入大气而散失,从而使冷却水中下列平衡式向右侧移动,引起循环水的结垢。

$$Ca(HCO_3)_2 \Longrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$
 (6-18)

水在冷却塔内的喷淋曝气过程中,空气中的氧大量进入水中,成为水中的 溶解氧。由于冷却水与空气在循环过程中反复接触,水中的溶解氧达到接近该 温度与压力下氧的饱和浓度,从而增加了冷却水的腐蚀性。

(3) 碱度的增加和 pH 值的升高 随着循环冷却水被浓缩,冷却水的碱度会升高。当补充水被浓缩 N 倍时,循环冷却水的总碱度则相应增加为补充水

总碱度的 N 倍,从而使冷却水的结垢倾向增大。

补充水进入循环冷却水系统中后,水中游离的和半结合的酸性气体 CO_2 在曝气过程中逸入大气而散失,从而使冷却水的 pH 值逐渐上升,直到冷却水中的 CO_2 与大气中的 CO_2 达到平衡为止。此时的 pH 值称为冷却水的自然平衡 pH 值。冷却水的自然平衡 pH 值通常在 $8.5 \sim 9.3$ 之间。

- (4) 浊度的增力 补充水进入循环冷却水中后,由于被不断蒸发浓缩,故水中的悬浮物和浊度升高。与此同时,循环水在冷却塔内反复与大量的工业大气相接触,把工业大气中的尘埃洗涤下来并带入循环水中,形成悬浮物。此外,冷却水系统中生成的腐蚀产物、微生物繁衍生成的黏垢都会成为悬浮物。这些生成的悬浮物约有 4/5 沉积在冷却塔集水池的底部,可以通过排污被带出冷却水系统,还有约 1/5 的悬浮物则悬浮在冷却水中,使水的浊度增加。悬浮物还会沉积在换热器或凝汽器中的换热管壁上,降低冷却的效果。如果采用旁滤处理,则可使循环水的浊度控制在 $10\sim15\,\mathrm{mg/L}$ 左右。
 - (5) 循环冷却水的水质污染 循环冷却水中的污染物来源是多方面的。
- ① 循环冷却水在冷却塔内与大气反复接触时,大气中的 SO_2 、 H_2S 和 NH_3 等有害气体不断进入循环水中,使循环水对钢、铜和铜合金的腐蚀性 增大。
- ② 循环冷却水在运行过程中,冷却水系统中的换热器可能发生泄漏,从而使工艺物质(例如炼油厂的油类、合成氨厂的氨等)进入循环水中,使水质恶化或水的 pH 值发生变化,增加循环水的腐蚀、结垢或微生物生长的倾向。
- ③ 循环冷却水中的微生物既可能是由空气带入的,也可能是由补充水带入的。循环冷却水的水温通常在 $32\sim42$ °C左右,水中含有大量的溶解氧,又往往含有氮、磷等营养成分,这些条件都有利于微生物的生长。冷却水系统中日光照及的部位可以有大量的藻类生长繁殖,日光照不到的地方,则可以有大量的细菌和真菌繁殖,并生成黏垢覆盖在换热器中的金属表面上,降低换热器的冷却效果,引起垢下腐蚀和微生物腐蚀。
 - ④ 在冷却水处理过程中加入药剂后所产生的沉淀物。

在以上各种杂质中,由微生物繁殖所形成的黏性污物称为黏垢;由无机盐 因浓度超过饱和浓度而沉积出来的称结垢;由悬浮物、腐蚀剥落物及其他各种 杂质所形成的称为污垢。黏垢、污垢和结垢统称沉积物。实际的垢往往是以其 中一种或两种垢为主的混合垢。这几个名词的划分目的是为了便于讨论,特别 是便于将沉积物与产生 CaCO₃ 等垢区别开来。

(6) 循环冷却水的水温变化 循环冷却水在生产工艺设备中是升温过程。 水温升高时,除了降低钙、镁盐类的溶解度及部分 CO₂ 逸出外,还提高了平 衡 CO_2 的需要量。即使原水中的 CO_2 没有损失,但当水温升高后,由于平衡 CO_2 需要量升高,也会使水失去稳定性而具有产生结垢的性质。反之,循环水在冷却构筑物中是降温过程。当水温降低时,水中平衡 CO_2 需要量也降低,如果低于水中的 CO_2 浓度,则此时水中 CO_2 具有侵蚀性,使水失去稳定性而具有腐蚀性。

因此在冷却水流程中所产生的温度差比较大的循环冷却水系统中,有可能同时产生腐蚀和结垢,即在生产工艺冷却设备的冷水进口端(低水温区)产生腐蚀,而在热水出口端(高水温区)产生结垢。

综上所述,循环冷却水的特点归纳起来就是:具有腐蚀性、产生沉积物(结垢、污垢和黏垢)、微生物繁殖。这也就是循环冷却水处理所要解决的三个问题,即腐蚀控制、沉积物控制、微生物控制。

6.1.3 循环冷却水的基本水质要求

像其他水处理一样,进行循环冷却水处理同样也需要水质标准。但由于影响因素复杂,要制定通用水质标准是相当困难的。通常将循环冷却水水质按腐蚀和沉积物控制要求,作为基本水质指标。实际上这是一种反映水质要求的间接指标。表 6-1 为敞开式循环冷却系统冷却水的主要水质指标。表中腐蚀率和年污垢热阻分别表达了对水的腐蚀性和沉积物的控制要求。

项	I	要求条件	允许值
	Ι	(1)年污垢热阻小于 9.5×10 ⁻⁵ m²・h・℃/kJ (2)有油类黏性污染物时,年污垢热阻小于 1.4×10 ⁻⁴ m²・h・℃/kJ (3)腐蚀率小于 0.125mm/a	<20
浊度/度	II	(1)年污垢热阻小于 1.4×10 ⁻⁴ m²・h・℃/kJ (2)腐蚀率小于 0.2mm/a	<50
	Ш	(1)年污垢热阻不大于 1.4×10 ⁻⁴ m ² ・h・℃/kJ (2)腐蚀率不大于 0.2mm/a	<100
电导率/(μS/	cm)	采用缓蚀剂处理	<3000
总碱度/(mmol/L)		采用阻垢剂处理	<7
pH 值			6.5~9.0

表 6-1 敞开式循环冷却系统冷却水主要水质指标

注:表中的总碱度指标相当于碳酸盐硬度控制指标,即极限碳酸盐硬度,以 $c(1/2Ca^{2+})$ 计。

6.1.3.1 腐蚀率

腐蚀率一般以金属每年的平均腐蚀深度表示,单位为 mm/a。腐蚀率一般可用失重法测定,即将金属材料试件挂于热交换器冷却水中一定部位,经过一定时间,由试验前、后试片质量差计算出年平均腐蚀深度,即腐蚀率 C_1 :

$$C_{\rm L} = 8.76 \, \frac{P_0 - P}{\rho F t} \tag{6-19}$$

式中 C_L 一腐蚀率,mm/a;

 P_0 —— 腐蚀前金属质量, g;

P——腐蚀后金属质量,g;

 ρ ——金属密度, g/cm^3 ;

F——金属与水接触面积, m^2 ;

t----腐蚀作用时间, h。

对于局部腐蚀,如点蚀(或坑蚀),通常以"点蚀系数"反映点蚀的危害程度。点蚀系数是金属最大腐蚀深度与平均腐蚀深度之比。点蚀系数愈大,对金属危害愈大。

经水质处理后使腐蚀率降低的效果称缓蚀率,以 η 表示:

$$\eta = \frac{C_0 - C_L}{C_0} \times 100\% \tag{6-20}$$

式中 C_0 ——循环冷却水未处理时的腐蚀率;

C1.——循环冷却水经处理后的腐蚀率。

6.1.3.2 污垢热阳

热阻为传热系数的倒数。热交换器传热面由于沉积物沉积使传热系数下降,从而使热阻增加的量称为污垢热阻。

热交换器的热阻在不同时刻由于垢层不同而有不同的污垢热阻值。一般在某一时刻测得的称为即时污垢热阻,为经t小时后的传热系数的倒数和开始时(热交换器表面未积垢时)的传热系数的倒数之差:

$$R_{t} = \frac{1}{K_{t}} - \frac{1}{K_{0}} = \frac{1}{\psi_{t} K_{0}} - \frac{1}{K_{0}} = \frac{1}{K_{0}} \left(\frac{1}{\psi_{t} - 1}\right)$$
 (6-21)

式中 R_t ——即时污垢热阻, $m^2 \cdot h \cdot \mathbb{C}/kJ$;

 K_0 — 开始时,传热表面清洁所测得的总传热系数, $kJ/(m^2 \cdot h \cdot C)$;

 K_t ——循环水在传热面经 t 时间后所测得的总传热系数, $kJ/(m^2 \cdot h \cdot \mathbb{C})$:

ψ,——积垢后传热效率降低的百分数。

以上污垢热阻 R_t 是在积垢 t 时间后的污垢热阻,不同时间 t 有不同的 R_t 值,应做出 R_t 对时间 t 的变化曲线,推算出年污垢热阻作为控制指标。

6.1.4 循环冷却水结垢控制指标

6.1.4.1 结垢

天然水中溶解有各种盐类,如重碳酸盐、硫酸盐、氯化物、硅酸盐等。其中以溶解的重碳酸盐如 $Ca(HCO_3)_2$ 、 $Mg(HCO_3)_2$ 为最多,也最不稳定,容

易分解生成碳酸盐。因此,如果使用含重碳酸盐较多的水作为冷却水,当它通过换热器传热表面时,会受热分解,产生 CaCO₃ 沉淀,见反应式 (6-1)。

冷却水通过冷却塔相当于一个曝气过程,溶解在水中的 CO_2 会逸出,因此,水的 pH 值会升高。此时,重碳酸盐在碱性条件下也会发生如下的反应:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2OH^- \longrightarrow CaCO_3 + 2H_2O + CO_3^2$$
 (6-22)

当水中溶有 CaCl2 时,还会产生下列置换反应:

$$CaCl_2 + CO_3^2 = CaCO_3 + 2Cl^-$$
 (6-23)

如水中溶有适量的磷酸盐时, PO_4^{3-} 将与 Ca^{2+} 生成 $Ca_3(PO_4)_2$,其反应为:

$$2PO_4^{3-} + 3Ca^{2+} - Ca_3(PO_4)_2$$
 (6-24)

上述一系列反应中生成的 $CaCO_3$ 和 Ca_3 (PO_4) $_2$ 均属微溶性盐,它们的溶解度比 $CaCl_2$ 和 $CaCO_3$ 要小得多。在 20 $^{\circ}$ 时, $CaCl_2$ 的溶解度是 37700 mg/L;在 0 $^{\circ}$ 时, $CaCO_3$ 的溶解度是 2630 mg/L;而 $CaCO_3$ 的溶解度只有 20 mg/L, Ca_3 (PO_4) $_2$ 的溶解度就更小,是 0.1 mg/L。此外, $CaCO_3$ 和 Ca_3 (PO_4) $_2$ 的溶解度与一般的盐类不同。它们不是随着温度的升高而升高,而是随着温度的升高而降低。因此,在换热器的传热表面上,这些微溶性盐很容易达到过饱和状态而从水中结晶析出。当水流速度比较小或传热面比较粗糙时,这些结晶沉积物就容易沉积在传热表面上。另外,水中溶解的 $CaSO_4$ 、 $CaSiO_3$ 、 $MgSiO_3$ 等,当其阴、阳离子浓度的乘积超过其本身溶度积时,也会生成沉淀沉积在传热表面上。由于这些沉积物都是由无机盐组成的,因而这些垢结晶致密,比较坚硬,通常牢固地附着在换热表面上,不易被水冲洗掉。大多数情况下,换热器传热表面上形成的沉积物是以 $CaCO_3$ 为主的。这是因为 $CaSO_4$ 的溶解度远远大于 $CaCO_3$ 。例如在 0 $^{\circ}$ 时, $CaSO_4$ 的溶解度是 1800 mg/L,比 $CaCO_3$ 约大 90 倍,所以 $CaCO_3$ 比 $CaSO_4$ 更易析出。同时天然水中溶解的磷酸盐较少,因此,除非向水中投加过量的磷酸盐,否则 Ca_3 (PO_4) $_2$ 结垢将较少出现。

6.1.4.2 循环冷却水结垢控制指标

在一般的给水系统中,水的腐蚀性和结垢性一般都是按水的碳酸盐系统平衡决定的。当水中 $CaCO_3$ 浓度超过其饱和浓度时,这会出现 $CaCO_3$ 沉淀,形成结垢,反之,当水中 $CaCO_3$ 浓度低于其饱和浓度时,水对 $CaCO_3$ 具有溶解能力,可使已沉积的 $CaCO_3$ 溶于水中。前者称结垢性水,后者称腐蚀性水。两者均称之为不稳定的水。腐蚀性水不仅可腐蚀混凝土管道,也可使金属管道内壁上的 $CaCO_3$ 溶解,使金属表面裸露在水中,产生腐蚀。对于一般给水系统而言,基于水中碳酸盐平衡原理,控制水的腐蚀和结垢,称之为水质稳定处理。饮用水的水质稳定处理往往是控制腐蚀,主要是防止水中出现黄色Fe(OH) $_3$ 沉淀物而不是防止金属管道锈穿。如上所述,造成循环冷却水的结垢和腐蚀的因素很多,目前尚无一种很好的方法或指数能定量地判别结垢、污

垢和腐蚀。这里仅介绍基于水的碳酸盐系统平衡理论的几个水质稳定指数作为 水质腐蚀和结垢的判别方法。

(1) 极限碳酸盐法 为了维持水的稳定性,水中 CO₂ 浓度与碳酸盐硬度之间应保持平衡关系。循环水在一定水质水温条件下,保持不结垢的碳酸盐硬度应有一限度。根据这一概念引进的指标,叫做极限碳酸盐硬度,它是循环水不致产生结垢的最高碳酸盐硬度值。其值可根据相似条件下的实际运行数据确定,或根据小型试验决定。一般可参照表 6-1 确定。

用极限碳酸盐法可以判断未加阻垢剂时水温差较小的循环冷却水的结垢 性,但只能用于判断结垢与否,而不能用于腐蚀性的判断。

(2) 水质稳定性指标 在循环冷却水系统中,常用饱和指数 I_L 和稳定指数 I_R 来判别水的结垢或腐蚀倾向。

饱和指数 I_L 用下式表示:

$$I_{\rm L} = pH_{\rm O} - pH_{\rm S}$$
 (6-25)

式中 pH_0 —水的 pH 值;

pHs——水为 CaCO₃ 所平衡饱和时的 pH 值, 其值随水质而定。

当 $I_1 = 0$ 时,则水质稳定:

当 $I_L > 0$ 时,则 $CaCO_3$ 处于过饱和,有析出结垢的倾向;

当 I_L <0 时,则 $CaCO_3$ 未饱和,而 CO_2 过量,因 CO_2 有侵蚀性,水有腐蚀倾向。

一般认为,如 I_L 在 \pm (0. $25\sim$ 0. 30) 范围内,可以认为是稳定的,如超出此范围则需处理。

稳定指数 I_R 为:

$$I_{\rm R} = 2pH_{\rm S} - pH_{\rm O}$$
 (6-26)

根据生产数据统计资料,当:

 $I_{R} = 4.0 \sim 5.0$ 时,水有严重结垢倾向;

 $I_{\rm R} = 5.0 \sim 6.0$ 时,水有轻微结垢倾向;

 $I_{\rm R}=6.0\sim7.0$ 时,水有轻微结垢或腐蚀倾向;

 $I_{\rm R} = 7.0 \sim 7.5$ 时,腐蚀显著;

 $I_{\rm R} = 7.5 \sim 9.0$ 时,严重腐蚀。

饱和指数 I_L 和稳定指数 I_R 只能判断水的结垢或腐蚀的倾向性,并不能给出计算数据。其中 I_R 实际上是利用 I_L 改变而成,是一个半经验性指数。相比之下,用 I_R 来判别水的稳定性比 I_L 更接近实际一些。 I_L 公式只涉及水的碳酸盐系统平衡关系,未能反映其他引起腐蚀和结垢的水质因素,故仅用 I_L 来判断水的稳定性往往与水处理实际存在差距。实践中,往往同时用 I_L 和 I_R 两个指数来判别水质稳定性,可使判断结果接近实际。

水质稳定性除上述几种判别方法外,还有多种判别方法或判别指数,有基于理论的,有基于经验的,也有直接根据试验说明水是结垢性还是腐蚀性,这里不一一介绍。

(3) 循环冷却水结垢控制指标 在循环冷却水中,结垢成分除了 CaCO₃外,由于盐分浓缩,还会引起 CaSO₄及 MgSiO₃结垢。此外,还有以下影响因素:循环冷却水中悬浮固体及有机物浓度高、换热器提高水温、加入水处理药剂 (特别是控制结垢药剂)。例如,采用磷酸盐处理时,会产生 Ca₃ (PO₄)₂结垢。由于这些复杂因素的存在,就不可能仅按水质稳定概念来解决循环冷却水的结垢和腐蚀问题,也不能仅按溶度积理论得出接近循环冷却水实际的通用的结垢控制指标值。但为了对循环冷却水结垢趋势有一个初步估计或对结垢情况进行分析,上述理论仍可运用。参照循环冷却水一般运行经验,得出相应的结垢控制指标,见表 6-2。

	控制 参数	控制指标
CaCO ₃ CaSO ₄	pH _S 溶解度	$pH_0 < pH_S + (0.5 \sim 2.5)$ $[Ca^{2+}] \times [SO_4^{2-}] < 500000$
$ ext{Ca}_3 \left(ext{PO}_4 \right)_2 ext{MgSiO}_3$	pH _p 溶解度	$pH_{O} < pH_{p} + 1.5$ $[Mg^{2+}] \times [SiO_{3}^{2-}] < 3500$

表 6-2 循环水结垢控制指标

注: pH_p 为 $Ca_3(PO_4)_2$ 溶解饱和时的 pH 值。

表 6-2 中, pH_O 和 pH_S 分别为循环水的实际 pH 值和循环水为 $CaCO_3$ 所平衡时的 pH 值, pH_p 为 Ca_3 $(PO_4)_2$ 溶解饱和时的 pH 值。按平衡理论, $pH_O>pH_S$ (即 $I_L>0$) 时即有结垢倾向,但对循环冷却水而言,却按 $pH_O>pH_S+(0.5\sim2.5)$ 才认为有结垢倾向(见表 6-2)。其中($0.5\sim2.5$)项反映了上述各种影响因素对结垢过程的干扰和控制的影响。 Ca_3 $(PO_4)_2$ 是投加磷酸盐产生的。在理论上, $pH_O>pH_p$ 即有结垢倾向,但同上理由,指标定为 $pH_O>pH_p+1.5$ 才有结垢倾向。参照溶解度定的 $CaSO_4$ 和 M_gSiO_3 指数也是按上述原因制定。

6.2 循环冷却水处理

循环冷却系统虽然包括许多组成部分,但循环冷却水处理的目的则主要是 为了保护换热器免遭损害。

为了达到循环冷却水所要求的水质指标,必须对腐蚀、沉积物和微生物三者的危害进行控制。由于腐蚀、沉积物和微生物三者相互影响,故必须采取综合处理方法。为便于分析问题,先分别进行讨论。实际上,采用药剂处理时,某些药剂往往同时兼具防腐蚀和防垢的双重作用。

6.2.1 腐蚀控制

防止循环冷却水系统腐蚀的方法主要是投加某些药剂——缓蚀剂,使在金属表面形成一层薄膜将金属表面覆盖起来,从而与腐蚀介质隔绝,防止金属腐蚀。缓蚀剂所形成的膜有氧化物膜、沉淀物膜和吸附膜三种类型。在阳极形成保护膜的缓蚀剂称阳极缓蚀剂,在阴极形成保护膜的称阴极缓蚀剂。几种主要缓蚀剂介绍如下。

6.2.1.1 氧化膜型缓蚀剂

这类缓蚀剂直接或间接产生金属的氧化物或氢氧化物,在金属表面形成保护膜,如铬酸盐等即属此类缓蚀剂。它们所形成的防蚀膜薄而致密,与基体金属的黏附性强,结合紧密,能阻碍溶解氧扩散,使腐蚀反应速度降低。当保护膜到达一定厚度而能起到充分的扩散障壁之后,膜的增长就几乎自动停止,不再加厚。因此,氧化膜型缓蚀剂的防腐效果良好,而且有过剩的缓蚀剂也不致产生结垢。但是,多数氧化膜型缓蚀剂都是重金属含氧酸盐(如铬酸盐),因污染环境,不会有太大发展。目前一般不单独采用铬酸盐,而是与其他缓蚀剂混合使用,以降低铬酸盐的用量。

亚硝酸盐借助于水中溶解氧在金属表面形成氧化膜而成为阳极型缓蚀剂,具有代表性的是亚硝酸钠和亚硝酸铵。这种缓蚀剂在含有氧化剂的水中使用时,防腐效果会减弱,因此不能与氧化性杀菌剂(如氯等)同时使用。亚硝酸盐缓蚀剂的主要缺点是:在长期使用后,系统内硝化细菌繁殖,氧化亚硝酸盐变为硝酸盐,防腐效果降低。

6.2.1.2 水中离子沉淀膜型缓蚀剂

这种缓蚀剂与溶解于水中的离子生成难溶盐或络合物,在金属表面上析出沉淀,形成防蚀薄膜。所形成的膜多孔、较厚、比较松散,多与基体金属的密合性较差。因此,防止氧扩散不完全。而且当药剂过量时,薄膜不断增长,引起垢层加厚而影响传热。这种缓蚀剂有聚磷酸盐和锌盐。聚磷酸盐的缓蚀作用与它的螯合作用是有关的。即聚磷酸盐和水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子形成的络合盐在金属表面构成保护膜。正磷酸盐是阳极缓蚀剂,因为它主要形成以 Fe_2O_3 和 $FePO_4$ 为主的保护膜,抑制了阳极反应。当有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 存在时,聚磷酸盐主要起阴极缓蚀的作用。形成的保护膜主要是聚磷酸钙等,能在阴极表面形成沉淀型保护膜。因此在采用聚磷酸钠为缓蚀剂时,水中应该有一定浓度的 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 。使用聚磷酸盐作缓蚀剂的水中要有一定量的溶解氧,在现有冷却塔的循环水系统中容易满足此要求。聚磷酸盐是微生物的营养成分,所以会促进微生物的繁殖,必须采取措施控制微生物。

锌盐也是一种阴极型缓蚀剂,锌离子在阴极部位产生 $Zn(OH)_2$ 沉淀,起保护膜的作用。锌盐的阴离子一般不影响它的缓蚀性能,ZnO、 $ZnSO_4$ 以

及 $Zn(NO_3)_2$ 等都可选用,锌盐往往和其他缓蚀剂联合使用,可有明显的增效作用。锌盐在循环水中溶解度很低,容易沉淀而消耗掉。另外对环境的污染也很严重,这就限制了锌盐的使用。

6.2.1.3 金属离子沉淀膜型缓蚀剂

这种缓蚀剂是使金属活化溶解,并在金属离子浓度高的部位与缓蚀剂形成沉积,产生致密的薄膜,缓蚀效果良好。在防蚀膜形成之后,即使在缓蚀剂过剩时,薄膜也停止增厚。这种缓蚀剂如巯基苯并噻唑(简称 MBT)是铜的很好的阳极缓蚀剂,剂量仅为 $1\sim2mg/L$ 。因为它可在铜的表面进行螯合反应,形成一层沉淀薄膜,抑制腐蚀。这类缓蚀剂还有其他杂环硫醇。巯基苯并噻唑与聚磷酸盐共同使用时,对防止金属的点蚀有良好的效果。

6.2.1.4 吸附膜型缓蚀剂

这种有机缓蚀剂的分子具有亲水性基和疏水性基。亲水基即极性基能有效 地吸附在洁净的金属表面上,而将疏水基团朝向水侧,阻碍水和溶解氧向金属 扩散,以抑制腐蚀。防蚀效果与金属表面的洁净程度有关。这种缓蚀剂主要有 胺类化合物及其他表面活性剂类有机化合物。这种缓蚀剂的缺点在于分析方法 比较复杂难于控制浓度;价格较贵,在大量用水的冷却系统中使用还有困难, 但有发展前途。

综上所述,氧化膜型缓蚀剂如铬酸盐系虽然效果和经济上都有利,但从保护环境的角度考虑,今后不会有大的发展前途,金属离子沉淀膜型缓蚀剂发展也不大。到目前为止,主要采用的还是水中离子沉淀膜型缓蚀剂,即聚磷酸盐和锌盐,近年来国外大量发展吸附膜型有机缓蚀剂,国内也在开展这方面的试验和研究。

6.2.2 沉积物控制

沉积物控制包括结垢控制和污垢控制,而黏垢控制往往与微生物控制分不 开。结垢控制和污垢控制所采用的方法和药剂往往是不同的。

6. 2. 2. 1 结垢控制

冷却水中如无过量的 PO_4^{3-} 或 SiO_2 ,则 Ca_3 (PO_4) $_2$ 垢和硅酸盐垢是不容易生成的。循环冷却水系统中最易生成的是 $CaCO_3$ 垢,下面主要讨论如何防止碳酸盐水垢的析出。

考虑控制结垢方案时,要结合循环水量大小、要求如何、药剂来源等,因 地制宜地选择控制方案。控制结垢的方法,大致有以下几类。

(1) 从冷却水中去除产生结垢的成分 水中 Ca^{2+} 是形成 $CaCO_3$ 垢的主要原因,如能从水中除去 Ca^{2+} ,使水软化,则 $CaCO_3$ 就无法结晶析出。从水中去除 Ca^{2+} 的方法主要有以下两种。

① 离子交换树脂法。离子交换树脂法就是让水通过离子交换树脂,将 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 从水中置换出来并结合在树脂上,达到从水中除去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的目的。软化时采用的树脂是钠型阳离子交换树脂。硬水通过交换树脂,其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价阳离子与 Na^+ 交换,并与树脂结合,从而从水中除去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子,使水软化。当树脂失去交换能力时,停止软化操作,并 通入食盐水进行反冲洗,使结合在树脂上的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与食盐水中的 Na^+ 进行交换,让 Na^+ 重新结合在树脂上,原先结合在树脂上的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 经 交换后进入水中,随再生废水被排走,这个过程称为再生。软化、再生交替进行,就能得到所需要的软水。

软化反应式为:

$$R(SO_3 Na)_2 + Ca(HCO_3)_2 = R(SO_3)_2 Ca + 2NaHCO_3$$

 $R(SO_3 Na)_2 + MgSO_4 = R(SO_3)_2 Mg + Na_2 SO_4$

再生反应式为:

$$R(SO_3)_2Ca+2NaCl \longrightarrow R(SO_3Na)_2+CaCl_2$$

 $R(SO_3)_2Mg+2NaCl \longrightarrow R(SO_3Na)_2+MgCl_2$

用离子交换法软化补充水,成本较高。此法只有在补充水水质很差或必须 提高浓缩倍数情况下采用。

② 石灰软化法。补充水未进入循环冷却水系统之前,在预处理时就投加适量的石灰,让水中的 $Ca(HCO_3)_2$ 与石灰在澄清池中预先反应,生成 $CaCO_3$ 沉淀析出,从而除去水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。其反应式为:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$2Ca(OH)_2 + Mg(HCO_3)_2 = 2CaCO_3 + Mg(OH)_2 + 2H_2O$$

投加石灰所耗的成本低。原水钙浓度高而补水量又较大的循环冷却水系统常采用这种方法。但投加石灰时,灰尘较大,劳动条件差。如能从设计上改进石灰投加法,此法是值得采用的,尤其对暂时硬度大的结垢型原水更适用。

- (2) 加酸或通入 CO₂, 降低 pH 值, 稳定重碳酸盐
- ① 加酸。采用酸化法将碳酸盐硬度转化成溶解度较高的非碳酸盐硬度也是控制结垢的方法之一。酸化法通常是加硫酸。因为加盐酸会带入 Cl^- ,增加水的腐蚀性;加硝酸则会带入 NO_{+}^- ,有利于硝化细菌的繁殖。化学反应如下:

$$Ca(HCO_3)_2 + H_2 SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2CO_2 \uparrow + 2H_2 O$$

加酸以后,碳酸盐硬度降至 H'_{B} ,非碳酸盐硬度升高。要求经加酸处理后满足下列条件.

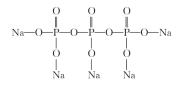
$$KH'_{\mathsf{B}} \leqslant H' \tag{6-27}$$

式中 $H'_{\rm B}$ ——酸化后的补充水碳酸盐硬度:

H'——循环水碳酸盐硬度。

酸化法适用于补充水的碳酸盐硬度较大时。如果用硫酸时,要使加酸后生成的 $CaSO_4$ 浓度小于相应水温时的溶解度。运行时应控制 pH 值大于 7.0,一般为 $7.2\sim7.8$ 。加酸后, SO_4^2 一浓度如达 $400\sim2000 mg/L$ 时,沟道、水池应注意防腐。如用盐酸时,应注意 Cl^- 对设备的腐蚀性。为了保证处理效果,投酸量应严格控制,并经常监测碳酸盐硬度、pH 值、水温、酸浓度等。

- ② 通入 CO_2 。有些化肥厂在生产过程中常有多余的 CO_2 ,而有些化工厂的烟道气中也含有相当多的 CO_2 。如果将 CO_2 通入水中,则可使式(6-1)平衡向左进行,从而稳定了重碳酸盐。但此法常因冷却水通过冷却塔时, CO_2 易从水中逸出,因而在冷却塔中析出 $CaCO_3$,堵塞冷却塔中填料之间的孔隙,这种现象称钙垢转移,因此该方法应用有困难。根据近年来实践的经验,只要在凉水塔中适当注意补充一些 CO_2 ,并控制好冷却水的 pH 值,就可减少或消除钙垢转移的危害,故此法对某些化肥厂或化工厂、电厂等仍有推广使用的价值。
- (3) 向水中投加阻垢剂 从水中析出 CaCO₃ 等水垢的过程,就是微溶性盐从溶液中结晶沉淀的一种过程。按结晶动力学观点,结晶的过程首先是生成晶核,形成少量的微晶粒,然后这种微小的晶体在溶液中由于热运动(布朗运动)不断地相互碰撞,和金属器壁也不断地进行碰撞,碰撞的结果就提供了晶体生长的机会,使小晶体不断地变成了大晶体,也就是说形成了覆盖传热面的垢层。从 CaCO₃ 的结晶过程看,如能投加某些药剂(阻垢剂),破坏其结晶增长,就可达到控制水垢形成的目的。20 世纪 60 年代初,尚未发展聚合物沉积控制剂时,曾采用单宁、木质素、磺化木质素、磺化单宁酸、淀粉、改性淀粉和羧甲基纤维素等天然有机物质作为分散剂,控制水垢的生成。后来曾广泛采用聚磷酸盐。近年来采用人工合成的多种阻垢剂,如聚磷酸盐、有机磷酸盐、聚丙烯酸盐等。
- ① 聚磷酸盐。在冷却水处理中常用的聚磷酸盐有长链状阴离子的三聚磷酸钠和六偏磷酸钠。它们既有阻垢作用,又有缓蚀作用,这里只讨论阻垢作用。
 - 三聚磷酸钠分子式为 $Na_5 P_3 O_{10}$, 其结构式如下:



六偏磷酸钠其链较长,约含 $20\sim100$ 个 PO_3 单位,其结构通式如下:

六偏磷酸钠没有固定的熔点,在水中溶解度很大,但不恒定。溶于水时, 生成水解产物多磷酸根阴离子聚结体,其水溶液有很大的浓度,pH 值在 $5.5\sim6.4$ 之间。

聚磷酸盐能与水中的金属离子起络合反应。由于聚磷酸盐捕捉溶解于水中的金属离子产生可溶性络合盐,使金属离子的结垢作用受到抑制,不易结成坚硬的结垢,从而提高了水中允许的极限碳酸盐硬度。聚磷酸盐产生络盐的能力与其中所具有的磷原子总数成正比。磷原子数目愈多,捕捉金属离子的能力愈大,而与其链长无关,所生成的络盐的离解度也与链长无关。聚合磷酸盐对碱土金属离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等的螯合能力比对碱金属 Na^{+} 、 K^{+} 等强得多,从而在水质稳定处理中有实用意义。聚磷酸钠和高分子量的阳离子结合,往往产生沉淀物。在循环冷却水中,当用季铵盐作杀菌剂时,由于在水中产生了高分子量的阳离子,会与聚磷酸钠反应产生沉淀而使之失效。

磷酸盐还是一种分散剂,具有表面活性,可以吸附在 $CaCO_3$ 微小晶坯的表面上,使碳酸盐以微小的晶坯形式存在于水中,从而防止产生结垢。聚磷酸盐还可以和已沉淀在管壁上的胶体结合,或者和附在管壁上的 Ca^{2+} 和 Fe^{2+} 等形成络合或螯合离子,然后再借布朗运动或紊流的作用,把管壁上的水垢物质分散到水中。正磷酸钠也有在固体表面上的强吸附作用,可以作为分散剂来使用,但必须控制产生 $Ca_3(PO_4)_2$ 沉淀。聚磷酸盐在水溶液中会由于水解作用而产生正磷酸盐,这样,不仅降低了聚磷酸盐的效果,而且加剧了正磷酸盐的结垢。聚磷酸盐的水解速度受很多因素影响:水在工艺冷却设备中的升温过程中得到了聚磷酸盐水解所需的热能; H^+ 对水解起催化作用,pH 值高则水解慢,在 $pH=9\sim10$ 时基本稳定,水中有铁及铝的氢氢化物溶胶时,水解加快;有微生物存在时也大大加速水解的速度;如水中有可被络合的阳离子,大多数情况下可加快水解速度;最后,聚磷酸盐本身的浓度越高,水解速度也越大。

从这些影响因素可以看出,在一般水质及水温不高的情况下,聚磷酸盐的水解速度很慢,但在水温超过 $30\sim40^{\circ}$ 以后,特别是在一些催化因素的作用下,聚磷酸盐会在数小时甚至在几分钟内发生很显著的水解变化。在实际应用中,往往考虑聚磷酸盐投量的一半可水解为正磷酸盐,以此控制 Ca_3 (PO₄)₂

的沉淀和聚磷酸盐的投量。

② 膦酸盐。膦酸的种类很多,但在它们的分子结构中都含有与碳原子直接相连的膦酸基团:

并且分子中还可能含有一OH、一CH3或一COOH等基团。因此,按分子中含膦酸基团的数目,膦酸可分为二膦酸、三膦酸、四膦酸、五膦酸等,如按分子结构的类型,膦酸又可分为亚甲基膦酸型、同碳二膦酸型、羧酸膦酸型和含其他原子膦酸盐。

膦酸是国外 20 世纪 60 年代后期才开发的新产品,但在 70 年代就在循环冷却水处理中得到广泛应用。其优点如下。首先,它们分子结构中都有 C—P 键,而这种键比聚磷酸盐中的 P—O—P 键要牢固得多,因此它的化学稳定性好,不易水解,并且耐高温,在使用中不会因水解生成正磷酸而导致菌藻过度繁殖。其次,它与聚磷酸盐一样也有阈值效应,即只需用几毫克每升的膦酸就可以阻止几百毫克每升的碳酸钙发生沉淀;同时,它的阻垢性能比聚磷酸盐好。第三,它还有与其他药剂共用时的良好协同效应。因此在实际使用中人们常选择其有最佳协同效应的复合配方使用。除上述优点外,膦酸在高剂量下还具有良好的缓蚀性能,并且属于无毒或极低毒的药剂。

膦酸盐的阻垢作用在于其吸附作用和分散作用。有的提高了结垢物质微粒表面的电荷密度,使这些微粒的排斥力增大,降低微粒的结晶速度,使结晶体结构畸变而失去形成桥键的作用,从而不致形成硬实的结垢。

膦酸盐与聚磷酸盐有许多相同的性质,如能与钙及许多金属阳离子形成螯合物,能使含铁和锰的水稳定。它是一种很好的分散剂和胶溶剂,能使含Ca²⁺的过饱和溶液稳定,不致结垢,能在金属表面形成保护膜,起控制腐蚀的作用。膦酸品种很多,但在循环冷却水中常用的药剂主要有以下几种。

a. ATMP。化学名称为氨基三亚甲基膦酸,ATMP 系其英文名称 aminotrimethylenephosphonic acid 的缩写。其分子结构式为:

CH₂—PO(OH)₂

$$(HO)_2OP - CH_2 - N$$

$$CH_2 - PO(OH)_2$$

ATMP 是由氯化铵、甲醛和三氯化磷为原料一步合成的。

ATMP 具有稳定的 C—P 键,是膦酸中最常用的药剂之一。试验表明,在 含 95mg/L 钙硬度的水溶液中,投加 1mg/L 的 ATMP,在 85 ℃温度下,可保持 24h 不沉淀。又根据试验数据比较,ATMP 是亚甲基膦酸型中对 $CaCO_3$ 阻

垢效果最好的几种药剂之一,因此 ATMP 对抑制 CaCO₃ 垢特别适用。

b. EDTMP。化学名称为乙二胺四亚甲基膦酸,EDTMP 是其英文名称 ethylenediaminetetramethylenephosphonic acid 的缩写。其分子结构式为:

$$(HO)_2OP-H_2C$$
 $CH_2-PO(OH)_2$ $N-CH_2-CH_2-N$ $CH_2-PO(OH)_2$ $CH_2-PO(OH)_2$

EDTMP 是由乙二胺、甲醛和三氯化磷一步合成的。它能与多价离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 AI^{3+} 、 Fe^{3+} 等形成稳定的络合物,所形成的络合物常是多元环形。EDTMP 对抑制 $CaCO_3$ 、水合氧化铁和 $CaSO_4$ 等水垢都有效,而对稳定 $CaSO_4$ 的过饱和溶液最为有效,并且在 200 C 高温下也不分解,因此更适用于低压锅炉作炉内处理。国外还曾用 EDTMP 纯品作注射用药,如作牙膏的添加剂,以阻止 Ca_3 (PO_4) $_2$ 垢在牙齿上的沉淀。

c. HEDP。HEDP 是同碳二膦酸型中的一种膦酸。它的分子结构中不含氮,其化学名称为羟基亚乙基二膦酸。HEDP 是其英文名称 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid 的缩写。其分子结构式为:

HEDP 是用乙酸和三氯化磷一步合成的。由于分子结构中只有 C-P 键而无 C-N 键,因此其抗氧化性比上述两种膦酸好。HEDP 也能与金属离子形成 六元环螯合物,并且有阈值效应和协同效应,因此它对抑制 $CaCO_3$ 、水合氧 化铁等的析出或沉积有很好的效果,但对抑制 $CaSO_4$ 垢的效果较差。纯的 HEDP 是无毒的,国外还曾用它作为酒的稳定剂。此外,纯品还用于无氰电镀。

由于膦酸盐不但有显著的阻垢作用,而且还有一定的缓蚀效果,故可用作复合抑制剂的重要成分。当循环水中有强氧化剂如氯时,膦酸盐多少会受到影响而转化为正磷酸盐和某些胺化合物。

③ 聚羧酸类阻垢剂。聚羧酸作为阻垢剂和分散剂,使用最多的是丙烯酸的均聚物和共聚物,以及以马来酸为主的均聚物和共聚物。聚羧酸的阻垢性能与其分子量、羧基的数目和间隔有关。每个品种有其最佳分子量值。如果分子量相同,则碳链上羧基数愈多,阻垢效果愈好。因为当羧基聚积密度高时,阻碍了相邻碳原子的自由旋转作用,相对地固定了相邻碳原子上羧基的空间位置,增加了它们与碱土金属晶格的缔合程度,从而提高了阻垢能力。这类化合物对碳酸钙等水垢具有良好的阻垢作用,可增大 $Ca_3(PO_4)_2$ 的溶解度和防止铁的氧化物结疤等。同时也有阈值效应,因此用量也是极微的。但它们与聚磷酸

盐或膦酸盐不同。后者只能对结晶状化合物产生影响,而对泥土、粉尘、腐蚀产物和生物碎屑等污物的无定形粒子不起作用;而聚丙烯酸等聚合电解质却能对这些无定形不溶性物质起到分散作用,使其不凝结,呈分散状态而悬浮在水中,从而被水流所冲走。这一类阻垢剂还有聚丙烯酸的衍生物如聚甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺等,均可阻碍沉积物形成。这种聚合物中的羟基或酰胺基具有分散能力。

a. 聚丙烯酸。聚丙烯酸是由丙烯酸单体在异丙醇调节剂下以过硫酸铵为引发剂聚合而成的,其分子结构式为:

它也可以通过丙烯腈水解生成丙烯酸再聚合而成。作为水处理剂,其平均相对分子质量一般在 $1000\sim6000$ 范围内较好,其最佳值视水质条件和操作条件而异。用于海水、含盐的井水以及温度较高时,相对分子质量要高一些,约在 $2000\sim4000$ 左右。对 $CaSO_4$ 垢,试验发现聚丙烯酸相对分子质量在 720 左右时,消垢效果最好。聚丙烯酸除有良好的阻垢性能外,还能对非晶状的泥土、粉尘和腐蚀产物以及生物碎屑等起分散作用。因此在现代使用的各种复合水处理剂中常加有聚丙烯酸。

b. 聚甲基丙烯酸。聚甲基丙烯酸由甲基丙烯酸单体聚合而成。其分子结构式为:

聚甲基丙烯酸的阻垢和分散性能与聚丙烯酸相似,其耐温性较好,但价格较贵,一般不如聚丙烯酸那样使用广泛。

以上三类阻垢剂在实用中常组成复合剂。

近年来,国外已开发出相当多品种的带磺酸基团的共聚物。据称这类共聚物具有良好的阻垢性能,特别是对抑制磷酸钙垢效果更显著。除此之外还兼有良好的分散性能,适应 pH 值范围宽,对"钙容忍度"高,是一种应用前途广泛的新品种。由于这类共聚物中引入了苯环,使其热稳定性有所提高,又由于分子结构中引入磺酸基团,使该共聚物的分散作用也得到了加强。常用于冷却水系统和中、低压锅炉中,用来控制 $Ca_3(PO_4)_2$ 、 $CaCO_3$ 、硅酸盐、铁的氧化物以及污泥等的沉积,效果显著。

6. 2. 2. 2 污垢控制

污垢的形成主要是由尘土、杂物碎屑、菌藻尸体及其分泌物和细微水垢、 224 腐蚀产物等构成。因此,欲控制好污垢,必须做到以下几点。

- (1) 降低补充水浊度 天然水中尤其是地面水中总夹杂有许多泥砂、腐殖质以及各种悬浮物和胶体物,它们构成了水的浊度。作为循环水系统的补充水,浊度愈低,带入系统中可形成污垢的杂质就愈少。干净的循环水不易形成污垢。当补充水浊度低于 5NTU 时,如城镇自来水、井水等,可以不进行预处理直接进入系统。当补充水浊度高时,必须进行预处理,使其浊度降低。为此我国国家标准《工业循环冷却水处理设计规范》中规定,循环冷却水中悬浮物浓度不宜大于 20mg/L。当换热器的形式为板式、翅片管式和螺旋板式时,不宜大于 10mg/L。
- (2) 做好循环冷却水水质处理 冷却水在循环使用过程中,如不进行水质处理,必然会产生水垢或对设备腐蚀,生成腐蚀产物。同时还会有大量菌藻滋生,从而形成污垢。如果循环水进行了水质处理,但处理得不太好时,就会使原来形成的水垢因阻垢剂的加入而变得松软,再加上腐蚀产物和菌藻繁殖分泌的黏性物,它们就会黏合在一起,形成污垢。因此,需做好水质处理。
- (3) 投加分散剂 在进行阻垢、防腐和杀生水质处理时,投加一定量的分散剂,也是控制污垢的一种有效方法。分散剂能将黏合在一起的泥团杂质等分散成微粒使之悬浮于水中,随着水流流动而不沉积在传热表面上,从而减少污垢对传热的影响,同时部分悬浮物还可随排污水排出循环水系统。
- (4) 增加旁滤设备 即使在水质处理较好、补充水浊度也较低的情况下,循环水系统中的浊度仍会不断升高,从而加重污垢的形成。如果在系统中增设旁滤设备,只要控制旁流量和进、出旁流设备的浊度,就可保证系统在长时间运行下浊度也不会增加,维持在控制的指标内,从而减少污垢的生成。旁滤池的流量可按循环冷却水系统中悬浮物量的动平衡关系决定,或按循环水系统中总水量经过规定时间全部过滤一次来计算。旁流量一般经验是取 $1\% \sim 5\%$ 的循环水量,即可保持水中悬浮物在最低限度,并可控制污物的沉积,旁流量也可根据下式进行较准确的计算:

$$S = \frac{Mc_{\rm M}(1+n) - Bc}{c - c_{\rm s}} \tag{6-28}$$

式中 S——旁流量, m^3/h :

M——补充水量, m^3/h :

B——每小时排污量, m^3/h ;

 $c_{\rm M}$ ——补充水中浊度,mg/L:

c——增设旁滤设备后循环水的最终浊度,mg/L:

 c_s ——经过旁流后,旁滤设备出口的浊度, mg/L_s

n----参数。

设旁滤池是防止悬浮物在循环冷却水中积累的有效方法,循环冷却水的一部分连续经过旁滤池或滤后返回循环系统。旁滤池的设置方式一是与工艺冷却装置并联,另一是和工艺冷却装置串联。旁滤池的构造与常用的滤池相同,为了简化流程,可采用压力滤池。

6.2.3 微生物控制

前面已提到过微生物可引起黏垢,黏垢又会引起循环水系统中微生物的大量繁殖,黏垢会使换热器传热效率降低并增加水头损失,而且,微生物与腐蚀有关,故控制微生物的意义更加深远。这里主要介绍杀灭微生物即抑制微生物繁殖的化学药剂处理法。化学处理所用的药剂,可以分为氧化型杀菌剂、非氧化型杀菌剂及表面活性剂杀菌剂等,分述如下。

6.2.3.1 氧化型杀菌剂

目前循环冷却水中采用的氧化型杀菌剂,主要为液氯、次氯酸盐 (如次氯酸钙、次氯酸钠)及二氧化氯。但是氯在冷却塔中易于损失,不能起持续的杀菌作用,故可用氯与非氧化型杀菌剂联合使用。另外,有机及其他还原性水处理剂与氧化型杀菌剂不能同时使用。

(1) 氯 氯是一种强氧化性杀生剂,用于水处理中杀菌消毒的历史最为悠久。虽然 20 世纪 70 年代以来,为控制冷却水中微生物的生长,人们开发了许多新型的氧化性和非氧化性杀生剂,但是由于氯具有杀菌力强、价格低廉、来源方便等一系列的优点,所以氯至今仍是应用最广泛的一种杀菌剂。

氢进入冷却水中,水解牛成盐酸和次氢酸.

$$Cl_2 + H_2 O \longrightarrow HCl + HClO$$

次氯酸在水中发生电离,生成 H^+ 和 OCl^- 两种离子。

$$HOCl \Longrightarrow H^+ + OCl^-$$

作为微生物 杀菌剂,次氯酸 (HOCl)的 杀菌效率比次氯酸根离子 (OCl-)要高 20 倍。次氯酸是一种极强的氧化剂。它容易扩散通过微生物的细胞壁,与原生质反应,与细胞的蛋白质生成化学稳定的氮氯键。

三磷酸腺苷 (ATP) 对于微生物的呼吸至关重要。氯能氧化某些辅酶 巯基 (氢硫基) 上的活性部位,而这些辅酶巯基是生产三磷酸腺苷的中间体。

一般来说,藻类比细菌更容易被氯杀死。如果有大块的藻类存在,那么只 有在藻块表面的那些藻类会被氯杀死,因为溶解在水中的氯较容易到达和接触 藻块的表面。

冷却水的 pH 值直接控制着次氯酸的电离度。低 pH 值对于次氯酸的酸式存在形式有利。在 pH=5.0 时,次氯酸的电离度很小,故杀菌效果好;在 226

pH=7.5 时,水中次氯酸的浓度和次氯酸根的浓度几乎相等。在 $pH \ge 9.5$ 时,次氯酸几乎全部电离为次氯酸根离子,故杀菌效果差(见图 6-2)。

一般氯的 pH 值范围以 $6.5\sim7.5$ 为最佳。pH<6.5 时,虽能提高氯的杀生效果,但冷却水系统中金属的腐蚀速度将增加。氯是一种强氧化剂,它能不同程度地氧化(破坏)冷却水中的某些有机阻垢剂或缓蚀剂,例如氨基三亚甲基膦 酸 (ATMP) 和 巯 基 苯 并 噻 唑(MBT)等。冷却水中有氨、 H_2S 、 SO_2 等物质存在时,将会使氯的消耗量增加。

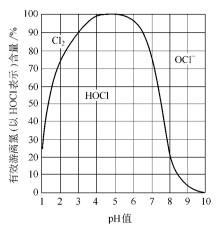


图 6-2 pH 值对水中有效游离 氯 (HOCl) 的影响

氯能与水中的氨反应,连续生成 NH₂Cl、NHCl₂和 NCl₃:

 $NH_3 + HOCl \longrightarrow NH_2 Cl + H_2 O$ $NH_2 Cl + HOCl \longrightarrow NHCl_2 + H_2 O$ $NHCl_2 + HOCl \longrightarrow NCl_3 + H_2 O$

NH₂Cl、NHCl₂和 NCl₃虽亦有杀菌作用,但其杀菌能力远不如氯本身。

循环冷却水系统进行微生物的生长控制时,水中游离活性氯的浓度一般可控制在 $0.5\sim1.0 mg/L$ 范围内。这时水中绝大多数微生物的生长将得到控制。当与非氧化性杀菌剂联合使用时,水中游离活性氯的浓度则可控制在 $0.2\sim0.5 mg/L$ 的范围内。

- (2) 次氯酸盐 冷却水系统中常用的次氯酸盐有次氯酸钠(NaOCl)、次氯酸钙 $[Ca(OCl)_2]$ 和漂白粉 [CaCl(OCl)],它们都是氧化性杀菌剂。过去,次氯酸盐多用于小规模生活饮用水的杀菌消毒,近年来,则在循环冷却水处理中也有应用,但主要用于处理或剥离设备或管道中的黏泥。使用高浓度的次氯酸钠剥离冷却水系统中的黏泥,曾得到较好的效果。因此,次氯酸盐也是一种黏泥剥离剂。次氯酸盐在冷却水中能生成次氯酸和次氯酸根,它们的生成量是冷却水 pH 值的函数。随着 pH 值的降低,次氯酸的生成量增加,次氯酸根的生成量则减少;随着 pH 值的升高,情况则相反。由于次氯酸盐在冷却水中能生成次氯酸,所以它们的杀菌作用与氯极为相似。
- (3) 二氧化氯 二氧化氯 (ClO₂) 是一种有效的氧化性杀菌剂。它的杀菌能力较氯为强,杀菌作用较氯为快,且剩余剂量的药性持续时间长。它不仅具有和氯相似的杀菌性能,而且还能分解菌体残骸,杀死芽孢和孢子,控制黏

泥生长。二氧化氯的用量小,用 2.0 mg/L 的二氧化氯作用 30 min 时能杀灭几平 100%的微生物,而剩余的二氧化氯浓度尚有 0.9 mg/L。

- 二氧化氯的特点如下。首先,它适用的 pH 值范围广,在 $pH=6\sim10$ 的范围内能有效地杀灭绝大多数微生物,这一特点为循环冷却水系统在碱性条件 ($pH\geqslant8.0$) 下运行时选用适用的氧化性杀菌剂提供了方便,其次,它不与冷却水中的氨或大多数有机胺起反应。
- 二氧化氯是一种黄绿色到橙色的气体,有类似于氯的、令人不愉快的刺激性气味。不论是二氧化氯的液体(沸点 11°)还是气体,两者都是很不稳定的,运输时容易发生爆炸事故。因此,二氧化氯必须在现场制备和使用。
 - 二氧化氯杀菌的成本约为氯的 5 倍。

6. 2. 3. 2 非氧化型杀菌剂

硫酸铜广泛用作控制藻类的药剂。但一般不单独使用硫酸铜,有以下原因:一方面为了防止铜离子沉淀在铁质表面,形成以铁为阳极的腐蚀电池,所以往往同时投加铜的螯合剂如 EDTA 等;另一方面为了使铜离子能渗进附着在塔体上的藻类内部,往往同时投加表面活性剂,如碳原子数为 $12\sim16$ 的脂肪胺即为常用的表面活性剂。在某些方面,非氧化性杀生剂比氧化性杀生剂更有效或更方便。因此,在许多冷却水系统中,常常是非氧化性杀生剂与氧化性杀生剂两者联合使用。例如,每天冲击性加氯 $1\sim2$ 次,同时每周加非氧化性杀生剂一次。

应用于循环冷却水系统中的氯酚类非氧化性杀生剂主要有双氯酚、三氯酚和五氯酚的化合物。由双氯酚等制成的水溶液是一种高效、广谱的杀生剂。这种杀菌剂对异养菌、铁细菌、硫酸盐还原菌等都有较好的杀菌作用。以 $15\,\mathrm{mg/L}$ 的剂量杀灭异养菌的效率可达 $95\,\%$,用 $0.5\,\mathrm{mg/L}$ 的剂量则可抑制蜡状芽孢杆菌的生长。用于循环冷却水中作杀菌剂的三氯酚和五氯酚大多以2,4,5-三氯酚和五氯酚的钠盐形式使用。五氯酚的使用浓度一般为 $50\,\mathrm{mg/L}$ 。

将氯酚类杀生剂与某些阴离子型表面活性剂混合,可以明显提高其杀生的效果。氯酚类杀菌剂的杀菌作用是由于它们能吸附在微生物的细胞壁上,然后扩散到细胞结构中,在细胞质内生成一种胶态溶液,并使蛋白质沉淀。

可以看出, 氯酚杀菌剂的使用量一般都比较高, 利用不同药剂对不同菌种 杀菌效率不同的特点, 可以把数种氯酚化合物组成复方杀菌剂, 发挥增效作 用, 从而可降低杀菌剂的用量。常用氯酚和铜盐混合控制藻类, 间歇投药, 可 以得到满意的效果。

6.2.3.3 表面活性剂杀菌剂

表面活性剂杀菌剂主要以季铵盐类化合物为代表。常用的是烷基三甲基氯 228 化铵 (简称 ATM)、二甲基苄基烷基氯化铵 (简称 DBA) 及十二烷基二甲基 苄基氯化铵 (简称 DBL)。

长碳链的季铵盐是一些阳离子型表面活性剂,其结构式可以表示为.

$$\begin{bmatrix} R_4 \\ | \\ R_3 - N - R_1 \\ | \\ R_2 \end{bmatrix}^+ \cdot X^-$$

其中的 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 代表不同的烃基,其中之一必须为长的碳链, X^- 常为卤素阴离子。

季铵盐带正电荷,而构成生物性黏泥的细菌、真菌及藻类带负电荷。因此可被微生物选择性吸附,并聚积在微生物的体表上,改变原形质膜的物理化学性质,使细胞活动异常。季铵盐的油基(疏水基)能溶解微生物体表的脂肪壁,从而杀死微生物。一部分季铵化合物透过细胞壁,进入菌体内,与构成菌体的蛋白质或蛋白胨反应,使微生物代谢异常,从而杀死微生物。作为表面活性剂的季铵盐,由于具有渗透性质,所以往往和其他杀菌剂同时使用,以加强效果。使用季铵盐类的缺点是剂量比较高,常引起发泡现象。但发泡能使被吸着在构件表面的生物性黏泥剥离下来,随水流经旁滤池除去。季铵盐的杀菌能力不及氯系杀菌剂。

杀菌剂可以连续、间歇或瞬时投加。连续加药是按循环冷却水流量或循环冷却水系统中保持一定浓度的要求,连续投加药剂,但不一定 24h 加药。瞬时投药即在尽可能短的时间里,将需要的药剂量一次投入水中,产生很高的药剂浓度,往往得到良好的杀菌效果。介于瞬时投药和连续投药之间的是间歇投药。由于连续投药的耗药量大,而且运行操作的工作量大,采用较少。在可能条件下,用两种或两种以上药剂配合使用,可达到药剂间相互增效的作用。为了防止微生物逐渐适应杀菌剂而产生抗药性,应该选用几种药剂,轮换使用。

6.3 循环冷却水的预处理

为防止换热器受循环水损害,应在换热器管壁上预先形成完整的保护膜的基础上,再进行运行过程中的腐蚀、沉积物和微生物控制。预处理就是要形成保护膜,简称预膜。预膜形成后,在运行过程中只是维持或修补已形成的保护膜。

为了有效地预膜,必须先对金属表面进行清洁处理。用化学清洗剂是一种 处理方法。用化学清洗剂清洗后,要用清水冲洗,将化学清洗剂和杂质全部冲 洗干净,即可进行预膜。在现代循环冷却水处理中,循环冷却系统的预处理包 括, 化学清洗剂清洗, 冲洗干净, 预膜, 然后才转入正式运行。

在循环冷却系统第一次投产运行之前,在每次大修、小修之后,在系统发生特低 pH 值之后,在新换热器或管束投入运行之前,在任何机械清洗或酸洗之后,以及在运行过程中某种意外原因有可能引起保护膜损坏等情况,都必须进行循环系统的预处理。

6.3.1 化学清洗

冷却水系统的清洗方法可以分为两大类,物理清洗和化学清洗。

物理清洗是指通过物理的或机械的方法对冷却水系统或其设备进行清洗的一大类清洗方法。常用的物理清洗方法有:捅刷、吹气、冲洗、反冲洗、高压水力冲洗、刮管器清洗、胶球清洗等。物理清洗的优点如下:①可以省去化学清洗所需的药剂费用;②避免了化学清洗后清洗废液带来的排放或处理问题;③不易引起被清洗设备的腐蚀。

其缺点为:①一部分物理清洗方法需要在冷却水系统中断运行后才能进行;②对于黏结性强的硬垢和腐蚀产物,物理清洗(除了高压水力清洗和刮管器清洗外)的效果不佳;③清洗操作比较费工。

化学清洗是通过化学药剂的作用使被清洗设备中的沉积物溶解、疏松、脱落或剥离的一大类清洗方法。化学清洗常常与物理清洗互相配合或交替使用,这里主要介绍化学清洗。按使用的清洗剂,化学清洗可以分为:碱清洗、酸清洗、络合剂清洗、聚电解质清洗、表面活性剂清洗、杀菌剂清洗和有机溶剂清洗等。

6.3.1.1 碱清洗

碱清洗又简称为碱洗。碱清洗是以强碱性或碱性的化学药剂作为清洗剂去 疏松、乳化和分散金属设备内沉积物的一类方法。常用的碱清洗药剂有氢氧化钠、碳酸钠、磷酸氢二钠和硅酸钠。碱清洗时要同时添加表面活性剂去润湿油脂、尘埃和生物物质,以提高清洗效果。

碱清洗常用于:①除去系统或设备中的油脂和安装时遗留的碎屑;②与酸清洗交替使用,以除去诸如硅酸盐等酸清洗难于除去的沉积物;③碱清洗也用于酸清洗之后,以中和水中或设备中残留的酸,降低其腐蚀性。

如果冷却水系统中有铝或镀锌钢件,则碱清洗时应特别慎重,因为这些两 性金属既能溶于酸中,也能溶于碱中。

6.3.1.2 酸清洗

酸清洗常被简称为酸洗。许多年来,冷却水系统的化学清洗主要是采用某些酸或酸式盐进行的。这些酸或酸式盐是盐酸、硫酸、硝酸、氨基磺酸、氟化氢铵等。其中以盐酸使用得最多。酸能有效地清洗掉金属设备中由碱土金属碳酸盐组成的硬垢和由金属氧化物组成的腐蚀产物。这些酸与金属的碳酸盐或氧

化物反应,使之转变为可溶性的金属盐类。酸能溶解碳酸钙、磷酸钙、硫化铁以及金属的氧化物。但酸(除了氢氟酸)对硅酸盐则无效。对于油脂、悬浮物和微生物生长形成的沉积物,酸洗的效果则很差。许多酸对金属设备有很强的腐蚀性,因此,酸洗前需要向酸洗液中加入一些专用的高效酸洗缓蚀剂,以减轻酸对被清洗设备金属基体的腐蚀。为了除去酸洗不易除去的一些物质、减少酸的消耗量和使酸能与沉积物反应,在酸洗之前,往往需要对被清洗的设备进行吹扫、水冲洗和碱洗(或除油)处理。

在酸洗结束时,为了除去设备中的残酸,需要进行中和、水冲洗和漂洗。 酸洗后的金属设备表面非常活泼,极易生锈或腐蚀。为此,需要对设备进行钝 化或预膜处理。

6.3.1.3 络合剂清洗

络合剂又称配体。络合剂清洗是利用各种络合剂(其中包括螯合剂)对各种成垢离子(例如 Ca²+、Mg²+和 Fe³+)的络合作用(配位作用)或螯合作用,使之生成可溶性的络合物(配位化合物)或螯合物而进行的清洗。络合剂清洗中常用的无机络合剂有聚磷酸盐,常用的有机螯合剂有柠檬酸、乙二胺四乙酸(EDTA)和氮三乙酸(NTA)等。络合剂清洗具有溶垢效率高、对基体金属和水泥设施的侵蚀性小、无氢脆和无晶间腐蚀等优点,故常被应用于循环冷却水系统的不停车清洗中,但络合剂清洗也具有价格高,并要在较高温度下才有效的缺点。

6.3.1.4 表面活性剂清洗

表面活性剂和润湿剂通常使用于清洗冷却水系统中含油的或胶状物质的沉积物。它们能分散冷却水中的油类、脂类和微生物产生的沉积物,然后通过排放把这些物质从冷却水系统中除去。冷却水系统中通常所添加的表面活性剂是一些低泡的、非离子型的表面活性剂。添加的浓度取决于冷却水系统中存在含油沉积物的情况,一般为 $10\sim100\,\mathrm{mg/L}$ (以活性物质计)。

6.3.1.5 杀菌剂清洗

当冷却水系统中有微生物黏泥和含油沉积物时,可采用低泡型非离子型表面活性剂和非氧化性杀菌剂 (例如二硫氰基甲烷),同时通入氯气,水的 pH 值保持在 $6\sim7$,对冷却水系统进行循环清洗。

从以上的讨论中可知,不同组成的沉积物需要不同的清洗剂才能进行有效的清洗。例如,清洗金属设备上的油脂需要使用表面活性剂、氢氧化钠或有机溶剂;除去碳钢换热器表面的水垢或腐蚀产物需要使用盐酸、氨基磺酸或硝酸,而除去二氧化硅垢时,则需要在盐酸中添加氟化物,例如 $NH_4F \bullet HF$ 。一些主要的化学清洗方法、使用的主要清洗剂及其主要用途见表 6-3。

表 6-3 化学清洗的主要方法、药剂和用途

清 洗 方 法	使用的主要药剂	主要用途
	氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠、硅酸钠	除去油脂、二氧化硅垢
酸洗	盐 酸、硝 酸、硫 酸 ^① 、氨 基 磺 酸、 氢氟酸	除去金属氧化物和水垢,除去二 氧化硅垢
络合剂清洗	聚磷酸盐、柠檬酸、乙二胺四乙酸、氮 三乙酸、HEDP、ATMP、氨	除去铁的氧化物、碳酸钙和硫酸 钙垢,除去铜垢
表面活性剂清洗	低泡型非离子型表面活性剂、乳化剂	除去油脂
杀生剂清洗(剥离)	季铵盐类、次氯酸盐、氯	剥离微生物黏泥、藻类
聚电解质清洗	聚丙烯酸、水解聚马来酸酐、聚丙烯	除去碳酸钙垢和硫酸钙垢
	酰胺	
有机溶剂清洗	煤油、二甲苯、甲苯、重芳烃汽油、三 氯乙烷、乙二醇	除去有机污垢

① 硫酸只能用于清洗氧化铁,不能用于清洗水垢。

化学清洗的优点是:①可以除去多数物理清洗不易除去的硬垢和腐蚀产物;②清洗时可以不打开冷却设备,对设备内间隙小的部位也能进行清洗;③清洗的时间较短,费丁较少:④有些化学清洗可以在不停车状态下进行。

其缺点是:①化学清洗时处理不当或缓蚀剂使用不当,会引起设备严重腐蚀;②清洗后的废液需要进行处理,否则会引起环境污染;③有些化学清洗药剂的费用较高,有些药剂对操作人员的健康有影响。

6.3.2 钝化

- (1) 钝化 在金属表面上形成能抑制金属溶解过程的电子导体膜,而这层膜本身在介质中的溶解速度又很小,以致能使金属的阳极溶解速度保持在很小的数值上,则这层表面膜称为钝化膜。在金属表面上生成完整钝化膜的过程,叫做钝化或钝化过程。
- (2) 钝化的目的 金属换热器经过酸洗后,换热器中还有残留的酸液,其金属表面则处于十分活泼的活化状态。为此,需要将换热器进行中和及水冲洗,以除去其中的残酸。如果换热器清洗后暂时不使用,则需要进行钝化,然后加以封存。钝化的目的是防止换热器在清洗后存放期间腐蚀生锈。钝化应该在清洗(包括中和和水冲洗)后进行。
 - (3) 钝化处理 下面是两种常用的钝化处理的配方:
 - ① $1\% \text{Na}_2 \text{CO}_3 + 0.5\% \text{NaNO}_2$;
 - ② $1\% \text{Na}_2 \text{CO}_3 + 0.25\% \text{Na}_2 \text{HPO}_4 + 0.25\% \text{NaH}_2 \text{PO}_4$

钝化操作若在 27 $^{\circ}$ 以上进行,则钝化可在几小时内完成;若不能在 27 $^{\circ}$ 以上进行,则可将钝化液泵入被钝化的冷却设备中封存几天,也是有效的。

6.3.3 预膜

清洗后,尤其是酸洗后的金属冷却设备(其中包括换热器)在投入正常运行之前,需要进行预膜。

- (1) 预膜的目的 预膜的目的是让清洗后尤其是酸洗后处于活化状态下的新鲜金属表面上,或使保护膜曾受到重大损伤的金属表面在投入正常运行之前预先生成一层完整而耐蚀的保护膜。
- (2) 预膜方案的分类 根据预膜时使用的药剂配方组成与日常运行时使用的药剂配方组成之间是否有直接的联系,冷却水系统中金属冷却设备(主要是换热器)的预膜方案可以分为以下两大类。
- ① 专用配方的预膜方案。这种方案所用的预膜配方的性能一般都较好,但它们的组成与该冷却水系统今后日常运行时所用配方的组成之间并无直接联系。专用配方的预膜方案较多,如国内广泛使用的聚磷酸盐-锌盐预膜方案就是一例。
- ② 提高浓度的预膜方案。这种预膜方案的特点是预膜配方的组成与正常运行配方的组成之间有着密切的联系。在预膜阶段,将该冷却水系统今后日常运行时配方的浓度提高若干倍(通常是 $2\sim4$ 倍)作为预膜配方,在预膜浓度下运行一段时间(通常是几天或 $1\sim2$ 周);然后,把配方的浓度降低到日常运行浓度(维持浓度)运行。这种方案由于操作和管理比较简单,所以得到广泛的应用。
- (3) 预膜方案实例 现将国内广泛流行的聚磷酸盐-锌盐预膜方案的主要内容介绍如下。
- ① 清扫和用水冲洗冷却水系统,根据冷却水系统中换热器金属表面上沉积物的具体情况,进行必要的物理清洗和化学清洗,使需预膜的冷却设备有一个清洁的金属表面。
- ② 预膜时,水中加入 $640 \,\mathrm{mg/L}$ 六偏磷酸钠和 $160 \,\mathrm{mg/L}$ 一水硫酸锌(也可把药剂浓度降低为 $160 \,\mathrm{\sim} 320 \,\mathrm{mg/L}$ 六偏磷酸钠和 $40 \,\mathrm{\sim} 80 \,\mathrm{mg/L}$ 一水硫酸锌)作为预膜剂。同时放入腐蚀试片以监测金属在预膜过程中的腐蚀情况。在 $50 \,\mathrm{^{\circ}}$ 时将水循环 8h。如果水的温度不易达到 $50 \,\mathrm{^{\circ}}$,则可改为在常温下循环 $24 \,\mathrm{^{\circ}} 48h$ 。
 - ③ 水的 pH 值保持在 6.5 ± 0.5 ,钙离子浓度保持在 40 mg/L 左右。
 - ④ 预膜好后,通过排放,使冷却水系统转入日常运行。

这个方案的优点是预膜时间短,效果好;缺点是预膜的条件(温度、pH 值、钙离子浓度等)较为苛刻,预膜剂的用量较大。

参考文献

- 1 严煦世,范瑾初主编.给水工程.第4版.北京:中国建筑工业出版社,1999
- 2 许保玖著.给水处理理论.第1版.北京:中国建筑工业出版社,2000

- 3 华东建筑设计院主编.给水排水设计手册.第4册.工业给水处理.北京:中国建筑工业出版 社,1986
- 4 周本省主编.工业水处理技术.北京:化学工业出版社,2000
- 5 汤鸿霄.用水废水化学基础.北京:中国建筑工业出版社,1982
- 6 给排水化学组、给水排水化学、北京、中国建筑工业出版社、1979
- 7 龙荷云.循环冷却水处理.南京:江苏科技出版社,1991
- 8 《**工业循环冷却水处理设计规范**》(GB 50050—95)
- 9 中华人民共和国国家标准.《水处理剂 硫酸亚铁》(GB 10531—89)
- 10 中华人民共和国国家标准.《水处理剂 六聚偏磷酸钠》(GB/T 10532—89)
- 11 中华人民共和国国家标准《水处理剂 羟基亚乙基二膦酸二钠》(GB/T 10537—89)
- 12 中华人民共和国专业标准.《水处理剂 羟基亚乙基二膦酸》(ZB/TG 71002—89)
- 13 中华人民共和国专业标准.《水处理剂 乙二胺四亚甲基膦酸钠》(ZB/TG 71004—89)
- 14 中华人民共和国国家标准.《水处理剂 聚丙烯酸》(GB 10533—89)

附录 1 美国现行饮用水水质标准

(2001年)

国家一级饮用水法规(NPDWRs 或一级标准),是法定强制性的标准,用于公共给水系统。一级标准限定了饮用水中有害污染物质的浓度,以保护公众健康。

国家一级饮用水法规

污染物	MCLG ^① /(mg/L) ^②	MCL ^① TT /(mg/L) ^②	从水中摄入后对健康 的潜在影响	饮用水中污 染物的来源
 [. 微生物学				
隐性孢子虫	0 (2002-1-1 实施)	TT ^③ (2002-1-1 实施)	肠胃疾病(如痢疾、呕吐、腹 部绞痛)	人类和动物粪便
蓝伯贾第虫	0	TT [®]	肠胃疾病(如痢疾、呕吐、腹部绞痛)	人类和动物粪便
异养菌总数	未定(n/a)	TT [®]	对健康无害,但能指示在控制微生物中处理的效果	自然存在于外界的细 菌中
军团菌	0	TT [®]	军团菌病,通常为肺炎	水中常见,在温度高 时繁殖快
总大肠杆菌 (包括粪型大 肠杆菌和埃希 大肠杆菌)	0	5.0%4	用于指示其他潜在的有害细菌⑤	大肠杆菌自然存在于 外界环境中;粪型大肠 杆菌和埃希大肠杆菌来 源于人类和动物粪便
浊度	未定(n/a)	TT [®]	浊度是衡量水浑浊的尺度。通常用于指示水质和过滤效果好坏(如是否有致病生物存在)。高浊度通常与高浓度的致病微生物(如病毒、寄生虫和一些细菌)相关联。这些生物会导致呕吐、腹泻、腹部绞痛和头痛等症状	土壤冲刷
病毒	0	${ m TT}^{ m 3}$	肠胃疾病(如痢疾、呕吐、腹 部绞痛)	人类和动物粪便

				续 表
污染物	MCLG ^① /(mg/L) ^②	MCL [®] TT /(mg/L) [®]	从水中摄入后对健康 的潜在影响	饮用水中污 染物的来源
Ⅲ. 消毒剂和		•		
溴酸盐	0 (2002-1-1 实施)	0.010 (2002-1-1 实施)	可致癌	饮用水消毒副产物
氯	MRDLG=4 ^① (2002-1-1 实施)	MRDLG=4 ^① (2002-1-1 实施)	刺激眼鼻;胃不适	水中用于控制微生物的添加剂
氯胺	MRDLG=4 ^① (2002-1-1 实施)	MRDL=4 ^① (2002-1-1 实施)	刺激眼鼻;胃不适,贫血	水中用于控制微生物的添加剂
二氧化氯	MRDL=0.8 ^① (2002-1-1 实施)	MRDL=0.8 ^① (2002-1-1 实施)	贫血;影响婴儿和幼儿的神 经系统	水中用于控制微生物的添加剂
亚氯酸盐	0.8 (2002-1-1 实施)	1.0 (2002-1-1 实施)	贫血;影响婴儿和幼儿的神 经系统	饮用水消毒副产物
卤乙酸 (HAA5)	未定 [®] (2002-1-1 实施)	0.06 (2002-1-1 实施)	可致癌	饮用水消毒副产物
总三卤甲烷 (TTHMs)	0 未定 [®] (2002-1-1 实施)	0.1 0.08 (2002-1-1 实施)	肝脏、肾和中枢神经系统问题;可致癌	饮用水消毒副产物
Ⅲ. 无机物指	旨标			
锑	0.006	0.006	增加血液胆固醇,减少血液 中葡萄糖含量	从炼油厂、阻燃剂、电 子、陶器、焊料工业中排 放出
砷	0.0	0.05	伤害皮肤,血液循环问题,可 致癌	天然矿物溶蚀;水从 玻璃或电子制造工业废 物中流出
石 棉(> 10μm 纤维)	7×10 ⁷ 光纤/L	7×10 ⁷ 光纤/L	导致良性肠息肉	输水管道中石棉水泥 的损坏;天然矿物溶蚀
钡	2	2	血液升高	钻井排放;金属冶炼 厂排放;天然矿物溶蚀

				终衣
污染物	MCLG ^① /(mg/L) ^②	MCL [®] TT /(mg/L) [®]	从水中摄入后对健康 的潜在影响	饮用水中污 染物的来源
铍	0.004	0.004	肠道功能受损	金属冶炼厂、焦化厂、 电子、航空、国防工业的 排放
镉	0.005	0.005	肾脏功能受损	镀锌管道腐蚀,天然 矿物溶蚀,金属冶炼厂 排放;水从废电池和废 油漆中流出
总铬	0.1	0.1	多年使用铬浓度过高的水会 致过敏性皮炎	钢铁厂,纸浆厂排放, 天然矿物溶蚀
氰化物(以 氰计)	0. 2	0.2	神经系统损伤,甲状腺功能障碍	炼钢厂,金属加工厂, 塑料厂及化肥厂排放
铜	1.3	TT [®] 处理界限值 = 1.3	短期接触使肠胃疼痛,长期接触使肝或肾损伤,有肝豆状核变性的病人,在水中铜浓度超过作用浓度时,应遵医嘱	家庭管道系统腐蚀, 天然矿物溶蚀,木材防 腐剂淋溶
氟化物	4.0	4.0	骨骼疾病(疼痛和脆弱),儿 童得齿斑病	为保护牙齿,向水中添加氟,天然矿物溶蚀, 化肥厂及铝厂排放
铅	0	TT [®] 处理界限值 =0.015	婴儿和儿童.身体和智力发育迟缓,成年人.肾脏问题,高血压	家庭管道腐蚀,天然 矿物溶蚀
无机汞	0.002	0.002	肾脏功能受损	天然矿物溶蚀,炼油 厂和工厂排出;从垃圾 填埋场或耕地流出
硝酸盐(以 氮计)	10	10	"蓝婴儿综合征"(6 个月以下的婴儿受到影响未能及时治疗)。症状:婴儿身体呈蓝色,呼吸短促	化肥溢出,化粪池或污水渗漏,天然矿物溶蚀
亚硝酸盐(以 氮计)	1	1	"蓝婴儿综合征"(6 个月以下的婴儿受到影响未能及时治疗)。症状:婴儿身体呈蓝色,呼吸短促	化肥溢出,化粪池或污水渗漏,天然矿物溶蚀
硒	0.05	0.05	头发或指甲脱落。指甲和脚 趾麻木,血液循环问题	炼油厂排放,天然矿 物溶蚀,矿场排放
铊	0.0005	0.0005	头发脱落;血液成分变化, 肾,肠,肝问题	从矿砂处理场滤出, 电子,玻璃制造厂,制药 厂排出

				续表			
污染物	MCLG ^① /(mg/L) ^②	MCL [®] TT /(mg/L) [®]	从水中摄入后对健康 的潜在影响	饮用水中污 染物的来源			
丙烯酰胺	0	Т Т®	可导致神经系统及血液疾病,可致癌	在污泥或废水处理过 程中加入水中			
草不绿	0	0.002	眼睛,肝,肾,脾功能受损,贫血症,可致癌	庄稼除莠剂流出			
阿特拉津	0.003	0.003	心血管系统功能受损,再生 繁殖障碍	庄稼除莠剂流出			
苯	0	0.005	贫血症,血小板减少,可致癌	工厂排放,气体储罐及废渣回堆土淋溶			
苯并[a]芘	0	0.0002	再生繁殖障碍,可致癌	储水槽、管道涂层 淋溶			
呋喃丹	0.04	0.04	血液及神经系统功能受损, 再生繁殖障碍	用于稻子与苜蓿的熏 蒸剂的淋溶			
四氯化碳	0	0.005	肝脏功能受损,可致癌	化工厂和其他企业排放			
氯丹	0	0.002	肝脏与神经系统功能受损, 可致癌	禁止用的杀白蚁药剂 的残留物			
氯苯	0.1	0.1	肝,肾功能受损	化工厂及农药厂排放			
2,4-二氯苯 氧基乙酸	0.07	0.07	肾,肝,肾上腺功能受损	庄稼上除莠剂流出			
茅草枯	0.2	0.2	肾有微弱变化	公路抗莠剂流出			
1,2-二溴-3- 氯丙烷	0	0.0002	再生繁殖障碍,可致癌	大豆.棉花.菠萝及果 园土壤 熏蒸 剂 流 出 或 溶出			
邻二氯苯	0.6	0.6	肝,肾或循环系统功能受损	化工厂排放			
对二氯苯	0.075	0.075	贫血症,肝,肾,或脾受损,血 液变化	化工厂排放			
1,2-二 氯 乙烷	0	0.005	可致癌	化工厂排放			
1,1-二 氯 乙烯	0.007	0.007	肝功能受损	化工厂排放			
顺 1,2-二氯 乙烯	0.07	0.07	肝功能受损	化工厂排放			

				失权
污染物	MCLG ^① /(mg/L) ^②	MCL [®] TT /(mg/L) [®]	从水中摄入后对健康 的潜在影响	饮用水中污 染物的来源
反 1,2-二氯 乙烯	0.1	0.1	肝功能受损	化工厂排放
二氯甲烷	0	0.005	肝功能受损,可致癌	化工厂排放和制药厂 排放
1,2-二 氯丙烷	0	0.005	可致癌	化工厂排放
二-(2-乙基 己基)己二酸	0.4	0.4	一般毒性或再生繁殖障碍	PVC 管道系统溶出, 化工厂排出
二-(2-乙基 己基)邻苯二 甲酸酯	0	0.006	再生繁殖障碍,肝功能受损, 可致癌	橡胶厂和化工厂排放
地乐酚	0.007	0.007	再生繁殖障碍	大豆和蔬菜抗莠剂的 流出
二啰英(2, 3,7,8-TCDD)	0	3×10^{-8}	再生繁殖障碍,可致癌	废物焚烧或其他物质 焚烧时散布,化工厂排放
敌草快	0.02	0.02	生白内障	施用抗莠剂的流出
草藻灭	0.1	0.1	胃,肠功能受损	施用抗莠剂的流出
异狄氏剂	0.002	0.002	影响神经系统	禁用杀虫剂残留
熏杀环	0	TT®	胃功能受损,再生繁殖障碍, 可致癌	化工厂排出,水处理 过程中加入
乙基苯	0.7	0.7	肝、肾功能受损	炼油厂排放
二溴化乙烯	0	0.00005	胃功能受损,再生繁殖障碍	炼油厂排放
草甘膦	0.7	0.7	胃功能受损,再生繁殖障碍	用抗莠剂时溶出
七氯	0	0.0004	肝损伤,可致癌	禁用杀白蚁药残留
环氧七氯	0	0.0002	肝损伤,再生繁殖障碍、可 致癌	七氯降解
六氯苯	0	0.001	肝,肾功能受损,可致癌	冶金厂、农药厂排放
六 氧 环 戊 二烯	0.05	0.05	肾,胃功能受损	化工厂排出
林丹	0.0002	0.0002	肾,肝功能受损	畜牧、木材、花园所使 用杀虫剂流出或溶出
甲氧滴滴涕	0.04	0.04	再生繁殖障碍	用于水果、蔬菜、苜蓿、家禽杀虫剂流出或 溶出

				续表
污染物	MCLG ^① /(mg/L) ^②	MCL ^① TT /(mg/L) ^②	从水中摄入后对健康 的潜在影响	饮用水中污染物的来源
草氨酰	0.2	0.2	对神经系统有轻微影响	用于苹果、土豆、番茄 杀虫剂流出
多氯联苯	0	0.0005	皮肤起变化,胸腺功能受损, 免疫力降低,再生繁殖或神经 系统障碍,可致癌	废渣回填土溶出,废 弃化学药品的排放
五氯酚	0	0.001	肝,肾功能受损,可致癌	木材防腐工厂排出
毒莠定	0.5	0.5	肝功能受损	除莠剂流出
西玛津	0.004	0.004	血液功能受损	除莠剂流出
苯乙烯	0.1	0.1	肝,肾,血液循环功能受损	橡胶、塑料厂排放、回 填土溶出
四氯乙烯	0	0.005	肝功能受损,可致癌	从 PVC 管流出,工厂 及干洗工场排放
甲苯	1	1	神经系统,肾,肝功能受损	炼油厂排放
毒杀芬	0	0.003	肾,肝,甲状腺受损	棉花,牲畜杀虫剂流出,溶出
2,4,5-涕丙酸	0.05	0.05	肝功能受损	禁用抗莠剂的残留
1,2,4-三 氯苯	0.07	0.07	肾上腺变化	纺织厂排放
1,1,1-三氯 乙烷	0.2	0.2	肝,神经系统,血液循环系统 功能受损	金属除脂场地或其他 工厂排放
1,1,2-三氯 乙烷	0.003	0.005	肝,肾,免疫系统功能受损	化工厂排放
三氯乙烯	0	0.005	肝脏功能受损,可致癌	炼油厂排出
氯乙烯	0	0.002	可致癌	PVC 管道溶出,塑料 厂排放
二甲苯	10	10	神经系统受损	石油厂,化工厂排出
Ⅴ.放射性指	 旨标			
总 α 放射性	无⑦ 0 (2003-8-12 实施)	15pCi/L	可致癌	天然矿物浸蚀
β 粒 子 和 光子	无♡ 0 (2003-8-12 实施)	4mrem/a	可致癌	天然和人造矿物衰变

污染物	MCLG ^① /(mg/L) ^②	MCL [®] TT /(mg/L) [®]	从水中摄入后对健康 的潜在影响	饮用水中污 染物的来源
镭 226 ,镭 228	无 ^⑦ 0 (2003-8-12 实施)	5pCi/L	可致癌	天然矿物浸蚀
铀	0 (2003-8-12 实施)	30µg/L (2003-8-12 实施)	可致癌;肾毒性	天然矿物浸蚀

① 最大污染物浓度(MCL)——公共供水系统的用户水中污染物的最大允许浓度。MCLG 中的安全极限要确保检测值略超过 MCL 不会对公共健康产生重大危害。MCL 是强制性标准。

最大污染物浓度指标值(MCLG)——饮用水中污染物不会对人体健康产生未知或不利影响的最大浓度。MCLG 是非强制性指标。

最大剩余消毒剂浓度 (MRDL)——饮用水中消毒剂的最大允许浓度。保持一定多余的消毒剂对控制微生物污染是必要的。

最大剩余消毒剂浓度指标值(MRDLG)——饮用水中消毒剂对人体健康产生未知或不利影响的最大浓度。MRDLG 没有反映消毒剂在控制微生物污染作用的优势。

处理技术 (TT)——公共供水系统必须遵循的强制性处理方法,以保证对污染物的控制。

- ② 除特别指明外,一般单位为 mg/L。
- ③ 地表水处理规则要求采用地表水或受地表水直接影响的地下水的给水系统: a. 进行水消毒; b. 进行水过滤,以满足下述污染物能控制到下列浓度。

隐性孢子虫: (2002年1月1日实施) 99%去除或灭活。

蓝伯贾第虫: 99.9%去除或灭活。

病毒: 99.99%去除或灭活。

军团菌:未限定,但 EPA 认为,若贾第虫和病毒被去除或灭活,军团菌也能被控制。

浊度:任何时候浊度不超过 5NTU,采用过滤的供水系统确保浊度不大于 1NTU,(采用常规过滤或直接过滤则不大于 0.5NTU),任何一个月中,每天的水样合格率至少大于 95%。到 2002 年 1 月 1日,则要求任何时候浊度不超过 1NTU,任何一个月中,95%的每日所取水样的浊度不超过 0.3NTU。HPC:每毫升不大于 500 个细菌群。

- ④ 每月总大肠杆菌阳性水样不超过 5%,每月例行检测总大肠杆菌的样品少于 40 只的给水系统,总大肠杆菌阳性水样不得超过 1 个。含有总大肠杆菌的水样,要分析粪型大肠杆菌,粪型大肠杆菌和 埃希大肠杆菌不允许存在。
- ⑤ 粪型大肠杆菌和埃希大肠杆菌的存在能指示水体受到人类和动物粪便的污染,这些排泄物中的 致病菌(病原体)可引起腹泻、痉挛、呕吐、头痛或其他症状。这些病原体特别对婴儿、儿童和免疫 系统有障碍的病人的身体健康造成威胁。
 - ⑥ 虽然对这类污染物未定 MCLG, 但对一些单独的污染物有单独的最高污染物浓度指标值:
 - 三卤甲烷: 溴二氯甲烷 (0); 溴仿 (0); 二溴氯甲烷 (0.06mg/L)。

卤乙酸: 四氯乙酸 (0); 三氯乙酸 (0.3mg/L)。

- ⑦ 1986 年安全饮用水法修正案通过前,未建立 MCLG 指标,所以,此污染物无 MCLG 值。
- \otimes 在水处理技术中规定,含铅和铜的管要注意防腐。若超过 10%的自来水水样中两者浓度大于处理界限值(铜的处理界限值为 $1.3 \, \mathrm{mg/L}$,铅为 $0.015 \, \mathrm{mg/L}$),则需立即采取解决措施。
- ⑨ 每个供水系统必须书面向政府保证,在饮用水系统中使用丙烯酰胺和熏杀环(1-氯-2,3 环氧丙烷)时,聚合体投加量和单体浓度不应超过以下规定:

丙烯酰胺=0.05%,剂量为1 mg/L时(或相当量);

熏杀环=0.01%, 剂量为 20 mg/L 时 (或相当量)。

国家二级饮用水法规(NSDWRs 或二级标准),为非强制性准则,用于控制水中对美容(皮肤、牙齿变色),或对感官(如臭、味、色)有影响的污染物浓度。美国环保局(EPA)推荐二级标准但未规定强制执行,但各州可选择性采纳,加作为强制性指标。

国家二级饮用水法规

 污 染 物	二级标准	污 染 物	二级标准
铝	0.05~0.2mg/L	锰	0.05mg/L
氯化物	250mg/L	臭	嗅阈值为 3
 色	15(色度单位)	pH 值	6.5~8.5
 铜	1.0mg/L	银	0.1mg/L
腐蚀性	无腐蚀性	硫酸盐	250mg/L
———————— 氟化物	2.0mg/L	总溶解固体	500mg/L
	0.5mg/L	锌	5mg/L
铁	0.3mg/L		

附录 2 《生活饮用水水质卫生规范》

(Sanitary Standard for Drinking Water Quality)

1 范围

本规范规定了生活饮用水和水源水水质卫生要求。

本规范适用于城市生活饮用集中式供水 (包括自建集中式供水) 及二次供水。

2 引用标准

生活饮用水检验方法规范(2001)

二次供水设施卫生规范 (GB 17051—1997)

WHO Guidelines for Drinking Water Quality 1993

WHO Guidelines for Drinking Water Quality Addendum to Volume 2 1998

3 定义

- 3.1 生活饮用水 由集中式供水单位直接供给居民作为饮水和生活用水,该水的水质必须确保居民终生饮用安全。
- 3.2 城市 国家按行政建制设立的直辖市、市、镇。
- 3.3 集中式供水 由水源集中取水,经统一净化处理和消毒后,由输水管网送到用户的供水方式。
- 3.4 自建集中式供水 除城建部门建设的各级自来水厂外,由各单位自建的 集中式供水方式。
- 3.5 二次供水 用水单位将来自城市集中式供水系统的生活饮用水经储存或再处理(如过滤、软化、矿化、消毒等)后,经管道输送给用户的供水方式。
- 4 生活饮用水水质卫生要求
- 4.1 生活饮用水水质应符合下列基本要求。
- 4.1.1 水中不得含有病原微生物。
- 4.1.2 水中所含化学物质及放射性物质不得危害人体健康。
- 4.1.3 水的感官性状良好。
- 4.2 生活饮用水水质规定
- 4.2.1 生活饮用水水质常规检验项目 生活饮用水水质常规检验项目及限值见表 1。

表 1 生活饮用水水质常规检验项目及限值

	限 值	项 目	限 值
		毒理学指标	
指标		砷	0.05mg/L
色度	 色度不超过 15 度,并	镉	0.005mg/L
	不得呈现其他异色	铬(六价)	0.05mg/L
浊度	「「不超过 1 度 (NTU) [®] ,	氰化物	0.05mg/L
/		氟化物	1.0mg/L
	特殊情况下不超过 5 度	铅	0.01mg/L
****	(NTU)	汞	0.001mg/L
臭和味	不得有异臭、异味	硝酸盐(以 N 计)	20mg/L
肉眼可见物	不得含有	硒	0.01mg/L
pH 值	6.5~8.5	四氯化碳	0.002mg/L
总硬度(以 CaCO3 计)	450mg/L	氯仿	0.06mg/L
铝	0.2mg/L	细菌学指标	
铁	0.3mg/L	细菌总数	100CFU/mL [®]
锰	0.1mg/L	总大肠菌群	每 100mL 水样中不得
铜	1.0mg/L	₩ 1 nz ** nv	
锌	1.0mg/L	粪大肠菌群	毎 100mL 水样中不得
在发酚类(以苯酚计)	0.002mg/L		检出 在与水接触 30min 后应
阴离子合成洗涤剂	0. 3mg/L	游离余氯	
硫酸盐	250mg/L		不低于 0.3mg/L,管网末 梢水不应低于 0.05mg/L
氯化物	J.		(适用于加氯消毒)
	250mg/L	│ │放射性指标 ^④	(足川)加水(竹母)
溶解性总固体	1000mg/L	总 α 射线放射性	0.5Bq/L
耗氧量(以 O ₂ 计)	3mg/L,特殊情况下不	总 β 射线放射性	1Bq/L
	超过 5mg/L ²	דו ופעוואיי ופליטי	IDq/ D

① NTU 为散射浊度单位。

4.2.2 生活饮用水水质非常规检验项目 生活饮用水水质非常规检验项目及限值见表 2。

表 2 生活饮用水水质非常规检验项目及限值

项 目	限 值	项 目	限 值
感官性状和一般化学指标		硼	0.5mg/L
硫化物	0.02mg/L	钼	0.07mg/L
钠	200mg/L	镍	0.02mg/L
毒理学指标		银	0.05mg/L
锑	0.005mg/L	铊	0.0001mg/L
钡	0.7mg/L	二氯甲烷	0.02mg/L
铍	0.002mg/L	1,2-二氯乙烷	0.03mg/L

②特殊情况包括水源限制等情况。

③ CFU 为菌落形成单位。

④ 放射性指标规定的数值不是限值,而是参考水平。放射性指标超过表 1 中所规定的数值时,必须进行核素分析和评价,以决定能否饮用。

项 目	限 值	项 目	限 值
1,1,1-三氯乙烷	2mg/L	2,4-滴	0.03mg/L
氯乙烯	$0.005 \mathrm{mg/L}$	七氯	0.0004mg/L
1,1-二氯乙烯	$0.03 \mathrm{mg/L}$	七氯环氧化物	0.0002mg/L
1,2- 二氯乙烯	$0.05 \mathrm{mg/L}$	六氯苯	0.001mg/L
三氯乙烯	0.07 mg/L	六六六	0.005mg/L
四氯乙烯	$0.04 \mathrm{mg/L}$	林丹	0.002mg/L
苯	$0.01 \mathrm{mg/L}$	马拉硫磷	0. 25mg/L
甲苯	0.7mg/L	5	(感官限值)
二甲苯	0.5mg/L	对硫磷	0.003mg/L
乙苯	0.3mg/L	73 WIL 174	(感官限值)
苯乙烯	$0.02 \mathrm{mg/L}$	甲基对硫磷	0.02mg/L
苯并[a]芘	0.00001mg/L	中 埜 汋 呱 噒	
氯苯	0.3mg/L	T = = 10	(感官限值)
1,2-二氯苯	1mg/L	五氯酚	0.009mg/L
1,4-二氯苯	0.3mg/L	亚氯酸盐	0.2mg/L (适用于
三氯苯(总量)	$0.02 \mathrm{mg/L}$		二氧化氯消毒)
邻苯二甲酸二(2-乙基己	0.008mg/L	一氯胺	3mg/L
基)酯		2,4,6-三氯酚	0.2mg/L
丙烯酰胺	0.0005mg/L	甲醛	0.9mg/L
六氯丁二烯	0.0006mg/L	三卤甲烷①	该类化合物中每
微囊藻毒素-LR	0.001mg/L		种化合物的实测浓
甲草胺	$0.02 \mathrm{mg/L}$		度与其各自限值的
灭草松	0.3mg/L		比值之和不得超过 1
叶枯唑	0.5mg/L	溴仿	0.1mg/L
百菌清	0.01mg/L	二溴一氯甲烷	0.1mg/L
滴滴涕	0.001mg/L	一溴二氯甲烷	0.06mg/L
溴氰菊酯	$0.02 \mathrm{mg/L}$	二氯乙酸	0.05mg/L
内吸磷	0.03mg/L		
	(感官限值)	三氯乙酸	0. 1mg/L
乐果	0.08mg/L	三氯乙醛(水合氯醛)	0.01mg/L
	(感官限值)	氯化氰(以 CN- 计)	0.07mg/L

① 三卤甲烷包括氯仿、溴仿、二溴一氯甲烷和一溴二氯甲烷共四种化合物。

- 5 生活饮用水水源水质要求
- 5.1 作为生活饮用水水源的水质,应符合下列要求。
- 5.1.1 只经过加氯消毒即供作生活饮用的水源水,每 100mL 水样中总大肠菌群 MPN 值不应超过 200;经过净化处理及加氯消毒后供生活饮用的水源水,每 100mL 水样中总大肠菌群 MPN 值不应超过 2000。
- 5.1.2 必须按第4.2 节表1的规定,对水源水进行全部项目的测定和评价。
- 5.1.3 水源水的感官性状和一般化学指标经净化处理后,应符合本规范第4.2节表1的规定。

- 5.1.4 水源水的毒理学指标,必须符合本规范第4.2 节表 1 的规定。
- 5.1.5 水源水的放射性指标,必须符合本规范第4.2 节表 1 的规定。
- 5.1.6 当水源水中可能含有本规范第 4.2 节表 1 所列之外的有害物质时,应由当地卫生行政主管部门会同有关部门确定所需增加的检测项目,凡列入第 4.2 节表 2 及附录 A 中的有害物质限值,应符合其相应规定(感官性状和一般化学指标经净化处理后需符合相关规定)。在此列表之外的有害物质限值应由当地卫生行政主管部门另行确定。
- 5.1.7 水源水中耗氧量不应超过 4mg/L: 5 日生化需氧量不应超过 3mg/L。
- 5.1.8 饮水型氟中毒流行区应选用含氟化物量适宜的水源。当无合适的水源 而不得不采用高氟化物的水源时,应采取除氟措施,降低饮用水中氟化物 含量。
- $5.\,1.\,9$ 当水源水碘化物含量低于 $10\mu g/L$ 时,应根据具体情况,采取补碘措施,防止发生碘缺乏病。
- 5.2 当水质不符合第 5.1 节和附录 A 中的规定时,不宜作为生活饮用水水源。若限于条件需加以利用时,应采用相应的净化工艺进行处理,处理后的水应符合规定,并取得卫生行政主管部门的批准。

6 水质监测

- 6.1 水质的检验方法应符合《生活饮用水检验方法规范》(2001)的规定。
- 6.2 集中式供水单位必须建立水质检验室,配备与供水规模和水质检验要求相适应的检验人员和仪器设备,并负责检验水源水、净化构筑物出水、出厂水和管网水的水质。

自建集中式供水及二次供水的水质也应定期检验。

项 目	限值/(mg/L)	项 目	限值/(mg/L)
乙腈	5.0	氯苯	0.3
丙烯腈	2.0	1,2-二氯苯	1
乙醛	0.05	二硝基苯	0.5
三氯乙醛	0.01	硝基氯苯	0.05
甲醛	0.9	二硝基氯苯	0.5
丙烯醛	0.1	三氯苯	0.02
二氯甲烷	0.02	三硝基甲苯	0.5
1,2-二氯乙烷	0.03	四氯苯	0.02
环氧氯丙烷	0.02	六氯苯	0.05
二硫化碳	2.0	异丙苯	0.25
苯	0.01	苯乙烯	0.02
甲苯	0.7	苯胺	0.1
二甲苯	0.5	三乙胺	3.0
乙苯	0.3	己内酰胺	3.0

附录 A 饮用水源水中有害物质的限值

项 目	限 值/(mg/L)	项 目	限 值/(mg/L)
丙烯酰胺	0.0005	铍	0.002
氯乙烯	0.005	硼	0.5
三氯乙烯	0.07	锑	0.005
四氯乙烯	0.04	镍	0.02
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.008	钡	0.7
氯丁二烯	0.002	钒	0.05
水合肼	0.01	钛	0.1
四乙基铅	0.0001	铊	0.0001
石油(包括煤油、汽油)	0.3	马拉硫磷(4049)	0.25
吡啶	0.2	内吸磷(E059)	0.03
松节油	0.2	甲基对硫磷(甲基 E605)	0.02
苦味酸	0.5	对硫磷(E605)	0.003
丁基黄原酸	0.005	乐果	0.08
活性氯	0.01	林丹	0.002
硫化物	0.02	百菌清	0.01
黄磷	0.003	甲萘威	0.05
钼	0.07	溴氰菊酯	0.02
钴	1.0	叶枯唑	0.5

6.3 采样点的选择和监测

检验生活饮用水的水质,应在水源、出厂水和居民经常用水点采样。

城市集中式供水管网水的水质检验采样点数,一般应按供水人口每两万人设一个采样点计算。供水人口超过一百万时,按上述比例计算出的采样点数可酌量减少。人口在二十万以下时,应酌量增加。在全部采样点中应有一定的点数,选在水质易受污染的地点和管网系统陈旧部分等处。

每一采样点,每月采样检验应不少于两次,细菌学指标、浊度和肉眼可见物为必检项目。其他指标可根据当地水质情况和需要选定。对水源水、出厂水和部分有代表性的管网末梢水至少每半年进行一次常规检验项目的全分析。对于非常规检验项目,可根据当地水质情况和存在问题,在必要时具体确定检验项目和频率。当检测指标超出本规范第 4.2 节中的规定时,应立即重复测定,并增加监测频率。连续超标时,应查明原因,并采取有效措施,防止对人体健康造成危害。在选择水源时或水源情况有改变时,应测定常规检测项目的全部指标。具体采样点的选择,应由供水单位与当地卫生监督机构根据本地区具体情况确定。

出厂水必须每天测定一次细菌总数、总大肠菌群、粪大肠苗群、浊度和肉 眼可见物,并适当增加游离余氯的测定频率。

自建集中式生活饮用水水质监测的采样点数、采样频率和检验项目,按上

述规定执行。

- 6.4 选择水源时的水质鉴定,应检测本规范第 4.2 节表 1 中规定的项目及该水源可能受某种成分污染的有关项目。
- 6.5 卫生监督及检验机构应对水源水、出厂水和居民经常用水点进行定期监测,并应作出水质评价。
- 7 本规范由卫生部负责解释
- 8 本规范自 2001 年 9 月 1 日起施行

附录 3 农村实施 《生活饮用水卫生标准》准则

1 总则

- 1.1 为保证居民生活饮用水水质符合安全卫生,逐步达到国家《生活饮用水卫生标准》的要求,保护人民的身体健康,促进农村改水事业的发展,特制定本准则。
- 1.2 本准则适用于广大农村居民点的集中式给水和分散式给水。
- 1.3 在新建或改建集中式给水时,对水源选择、水源防护和工程设计要符合本准则及有关标准、法令的要求,事先认真审查设计,事后组织竣工验收,经卫生行政部门同意后,方可投入使用。供水单位必须保证水质符合本准则的要求。
- 1.4 分散式给水的水源选择、水质鉴定、水源卫生防护和经常管理工作,由 供水所在地的乡、镇政府委托当地有关单位管理。
- 2 水质分级评价准则和卫生要求
- 2.1 农村生活饮用水水质不得超过下表所规定的限值。

农村生活饮用水水质分级要求

项 目	一级	二级	三级
感官性状和一般化学指标			
色度/度	15,并不呈现其他异色	20	30
浊度/度	3,特殊情况不超过5	10	20
肉眼可见物	不得含有	不得含有	不得含有
p H 值	6.5∼8.5	6~9	6~9
总硬度/(mg/L)(以碳酸钙计)	450	550	700
铁/(mg/L)	0.3	0.5	1.0
锰/(mg/L)	0.1	0.3	0.5
氯化物/(mg/L)	250	300	450
硫酸盐/(mg/L)	250	300	400
溶解性总固体/(mg/L)	1 000	1 500	2 000
毒理学指标			
氟化物 /(mg/L)	1.0	1.2	1.5
砷/(mg/L)	0.05	0.05	0.05

续表

项 目	一级	二级	三级
汞/(mg/L)	0.001	0.001	0.001
镉/(mg/L)	0.01	0.01	0.01
铬(六价)/(mg/L)	0.05	0.05	0.05
铅/(mg/L)	0.05	0.05	0.05
硝酸盐/(mg/L)(以氮计)	20	20	20
细菌学指标			
细菌总数/(个/mL)	100	200	500
总大肠菌群/(个/L)	3	11	27
游离余氯/(mg/L)(接触 30min 后)			
出厂水	不低于 0.3	不低于 0.3	不低于 0.3
末梢水	不低于 0.05	不低于 0.05	不低于 0.05

注:一级为期望值,二级为允许值,三级为缺乏其他可选择水源时的放宽限值。大于三级为不合格。

- 2.2 集中式给水除根据需要具备必要的净水设施外,必须进行消毒,保证正常运转,并建立健全管理制度和操作规程,以保证供水质量。
- 2.3 农村给水的水质应达到二级以上。但是,在特殊情况下,如水源选择和 处理条件受限制的地区,容许按三级水质要求处理。
- 2.4 二级、三级水质要求主要是考虑某些地区由于经济、地理等因素所致的水源选择和处理条件受到限制的情况,对某些指标适当放宽了要求。但是,绝不准允许以二级水、三级水的要求作为借口,放松对"三废"的排放要求,使污染水源、恶化水质的行为合法化。
- 3 水源选择、水源卫生防护及本准则未作明确规定的其他卫生要求参照现行的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—85)和《农村生活饮用水卫生要求》(GB 11730—89)有关规定执行。

4 水质检验

应参照现行《生活饮用水卫生标准》、《生活饮用水标准检验方法》和(GB 5750—85)中有关规定执行。

内 容 提 要

本书主要涉及两大部分内容,第一部分主要介绍饮用水中特殊水质的处理;第二部分主要介绍循环冷却水的水质处理。具体内容包括:微污染水源水质处理技术、地面水除藻技术、水的除氟、地下水除铁除锰、水的冷却、循环冷却水水质稳定处理。

本书理论与应用相结合,着重从理论分析、设计计算、工艺流程及适用范围等方面进行了阐述,既介绍了实践中的成功经验,又介绍了一些新工艺、新技术,每个章节均列举了相应的工程实例。

本书主要供从事给水排水工程专业、环境工程专业 等科研技术人员参考,也可供从事市政工程设计、施 工、管理和研究人员查阅;同时还可供大专院校相关专 业师生阅读。