

高盐度对突发重金属污染水源水应急处理的影响研究

刘雷斌^{1,2}, 刘文君²

(1.北京市市政工程设计研究总院, 北京 100082; 2.清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 针对沿海城市饮用水受咸潮影响的实际情况, 探讨突发重金属污染的应急处理技术的可行性及高盐度对该技术的影响, 试验结果表明, 调节 pH 值-强化混凝可以有效控制突发的铅、镉、镍污染; 亚铁还原(六价铬为三价铬)-铁盐混凝法可以有效控制突发的铬污染; NaClO 氧化(三价砷为五价砷)-铁盐混凝法可以有效控制突发的砷污染; 高盐度对突发重金属污染应急处理技术的影响很小。

关键词: 城市供水应急处理; 重金属; 高盐度; 突发污染; 强化混凝

中图分类号: TU991.22 文献标识码: A 文章编号: 1009-2455(2011)03-0008-05

Influence of high salinity on emergency treatment of sudden drinking water source pollution accident caused by heavy metals

LIU Lei-bin^{1,2}, LIU Wen-jun²

(1. Beijing General Municipal Engineering Design and Research Institute, Beijing 100082, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In view of the fact that the drinking water in coastal cities is affected by salt tide, the feasibility of the technologies for emergency treatment of sudden water pollution accident caused by heavy metals as well as the influence of high salinity on those technologies were discussed. The test results showed that, the lead, cadmium and nickel which caused the sudden water pollution accident could be effectively removed through adjusting pH value and enhancing coagulation; and the sudden water pollution of chromium and arsenic could be effectively controlled by Fe²⁺ reduction-molysite coagulation precipitation process and NaClO oxidation-molysite coagulation precipitation process respectively. It could be seen that, high salinity had little influence on the technologies for emergency treatment of sudden water pollution accident caused by heavy metals.

Keywords: emergency treatment of urban drinking water; heavy metal; high salinity; sudden water pollution; enhanced coagulation

随着珠江下游及三角洲地区社会经济的飞速发展以及现代化建设进程的加快, 该地区用水总量急剧增长, 污废水的排放量也大量增加, 加之河段中河槽的逐年下切, 水位下降, 河床下切范围逐年扩大, 潮汐影响范围逐年增加, 导致珠江下游及三角洲地区城市供水赖以依存的水源地受到严重威胁。水资源已经成为制约当地社会经济发展的关键因素, 季节性、水源性缺水 and 严重的水质性缺水已经严重影响了经济的增长和居民饮用水的质量。西江

是珠三角的主要航运河道, 运输各类化学品的船只来往频繁, 曾发生过多起运输危险品船只翻船事件, 给饮用水水源带来巨大污染风险。如果突发环境污染事件发生在咸潮期, 高盐度原水受突发污染事件影响后对饮用水安全性风险将更加严重, 为此, 迫切需要相应的应急处理技术。

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2008BAJ08B09)
收稿日期: 2010-12-20; 修回日期: 2011-01-21

本研究的试验水样取自西江的下游末端某市的水源水, 该市比邻南海, 由于近些年来水质恶化, 咸潮经常影响该市供水, 且水源水发生重金属突发污染事件的频率非常大。为了在任何情况下, 均能确保该市供水的可靠性和安全性, 进一步研究了水厂在咸潮高盐度的情况下, 盐度(800 mg/L)对突发污染物应急处理技术的影响。

1 材料与方法

1.1 试验装置

ZR4-6 型六联搅拌机; 原子吸收分光光度计; 双道原子荧光光度计; 津腾真空抽滤器 1 套; 津腾隔膜真空泵 1 台; 0.45 μm 微滤膜。

1.2 污染物的仪器最低检出限及卫生指标限值

各重金属的仪器最低检出限及 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中的限值如表 1 所示, 其中: 砷、镉、铬(六价)、铅为水质常规指标, 镍为水质非常规指标。

表 1 各重金属仪器最低检出限及生活饮用水卫生标准限值
Tab. 1 Instrument detection limit and limit values of *Standard for Drinking Water Quality* for each heavy metal

测定仪器	指标	仪器最低检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	GB 5749—2006 限值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
原子吸收分光光度计	镉	0.1	5
	铬	1	50 (六价铬)
	镍	1	20
	铅	1	10
双道原子荧光光度计	砷	0.1	10

1.3 主要试剂

铅、镉、镍、铬、砷标准溶液, NaCl, 聚合铝铁(PAFC), 聚合硫酸铁(PFS)。

1.4 原水水质

试验原水采自某水厂的进厂水(2009 年 3 月至 5 月), 进厂水水质特性如表 2 所示。利用进厂水和 NaCl 试剂, 分别配置原水和加盐(800 mg/L) 2 种水样, 用以模拟原水和咸潮高盐度 2 种不同的工况, 然后利用重金属标准溶液, 配置不同污染倍数的重金属污染水样, 模拟突发的重金属污染事件。

1.5 试验方法

将不同工况下的污染物水样分别倒入 1 000 mL 搅拌杯中, 置于搅拌机上, 根据不同的污染物特性, 进行相应的应急处理, 最后通过混凝沉淀(300 r/min 快速混合 1.5 min, 60 r/min 中速搅拌 2 min,

表 2 进厂水水质特性
Tab. 2 Characteristics of the raw water

项目	数值	项目	数值
pH 值	7.3 ~ 7.5	$\rho(\text{总磷})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.02 ~ 0.03
温度/ $^{\circ}\text{C}$	21 ~ 28	$\rho(\text{总氮})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.59 ~ 1.63
浊度/NTU	12 ~ 21	$\rho(\text{砷})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	2.17 ~ 2.31
$\rho(\text{TOC})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1.6 ~ 1.8	$\rho(\text{镉})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.03 ~ 0.05
$\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	7.4 ~ 12.7	$\rho(\text{铅})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.1 ~ 0.4
$\rho(\text{氨氮})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.07 ~ 0.27	$\rho(\text{镍})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	≤ 2.0
$\rho(\text{硫酸盐})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	25 ~ 29	$\rho(\text{Cr}^{6+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	≤ 0.004
$\rho(\text{氯化物})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	19 ~ 53		

45 r/min 慢速搅拌 15 min, 静置 30 min) 处理, 取上清液进行污染物指标分析, 探讨重金属应急处理方法的可行性及高盐度对该处理技术的影响。

2 结果与讨论

2.1 NaOH 投加量对 pH 值的影响

试验中利用 NaOH 调节 pH 值来提高重金属的沉淀效果, NaOH 虽然是碱, 但也是一种混凝剂, 投加量太多不仅不能提高 pH 值, 还影响后续混凝剂的混凝处理效果。对试验水样进行 NaOH 投加量与 pH 值的关系试验, 试验结果如图 1 所示。

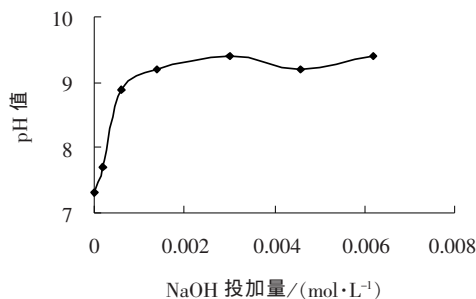


图 1 pH 值和 NaOH 投加量的关系
Fig. 1 Relationship between pH value and NaOH dosage

从图 1 可以看出, 随着 NaOH 投加量的增大, pH 值增加, 当 NaOH 投加量较少时, pH 值增加较快, 之后趋于稳定。当 NaOH 的投加量从 0 增加到 0.001 4 mol/L 时, pH 值从 7.3 增加到 9.2; 随着 NaOH 投加量的继续增大, pH 值基本稳定在 9.4 左右。试验中, 当 NaOH 的投加量大于 0.003 0 mol/L 时, 试验水样中形成大颗粒絮体, 并沉淀到池底。为满足工程的实际需要, 本研究 pH 值最高调节到 9.2, NaOH 投加量为 0.001 4 mol/L。

2.2 铅突发污染应急处理研究

配置 6 个不同污染倍数的铅污染水样(原水,

投加 2 倍、3 倍、4 倍、5 倍、6 倍国家标准限制的铅标准溶液), 采用 NaOH 调节 pH 值为 9.2, 投加 5 mg/L(以 Al_2O_3 计) PAFC 进行强化混凝的处理方法^[1], 分析水样中铅的浓度, 比较盐度对铅污染应急处理效果的影响。试验结果如图 2 所示。

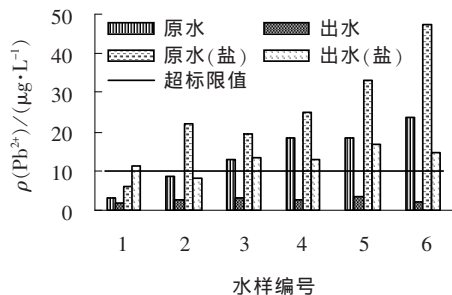


图 2 铅 (Pb) 污染应急处理能力

Fig. 2 Capability of emergency treatment of lead (Pb) pollution

从图 2 可以看出, 在盐的质量浓度为 800 mg/L 的情况下, 铅的测定结果均高于没有加盐水样的测定结果, 说明 Na^+ 对铅的测定有非常大的影响。随着铅污染浓度的增加, 出水的铅浓度基本稳定在一定的范围内, 原水经应急处理后, 出水的铅浓度均达到 GB 5749—2006 的要求, 而在高盐度情况下, 出水的铅浓度大部分没有达标。从原水的试验结果来看, 调节 pH 值为 9.2, 投加 5 mg/L(以 Al_2O_3 计) PAFC 进行强化混凝应急处理技术, 可以有效控制突发的铅污染事件, 原水的铅污染质量浓度为 24 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时, 处理出水的铅质量浓度为 2 $\mu\text{g}/\text{L}$, 去除率达到 91%。

2.3 镉突发污染应急处理研究

配置 6 个不同污染倍数的镉污染水样(原水, 投加 3 倍、5 倍、7 倍、10 倍、20 倍国家标准限制的镉标准溶液), 采用 NaOH 调节 pH 值为 9, 投加 5 mg/L(以 Al_2O_3 计) PAFC 进行强化混凝的处理方法^[2-3], 分析水样中镉的浓度, 比较盐度对镉污染应急处理效果的影响。试验结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 随着镉浓度的增加, 镉出水浓度均达到 GB 5749—2006 的要求, 原水中镉的质量浓度为 86.7 $\mu\text{g}/\text{L}$, 出水镉的质量浓度为 1.9 $\mu\text{g}/\text{L}$, 去除率达到 98%; 盐的质量浓度为 800 mg/L 的情况下, 镉初始质量浓度为 75 $\mu\text{g}/\text{L}$, 出水质量浓度为 4.1 $\mu\text{g}/\text{L}$, 去除率为 95%。虽然出水镉浓度在高盐度情况下的测定结果均大于原水出水镉浓度, 但均达到了 GB 5749—2006 的要求, 说明高

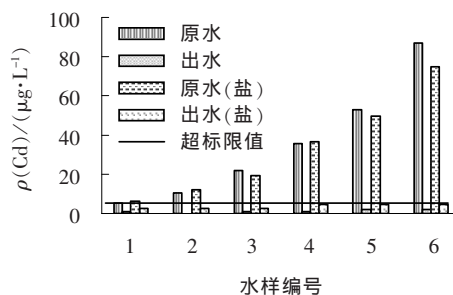


图 3 镉 (Cd) 污染应急处理能力

Fig. 3 Capability of emergency treatment of cadmium (Cd) pollution

盐度对镉的去除效果影响很小, 在突发污染应急处理时, 可以忽略盐度对镉应急处理的影响。

2.4 镍突发污染应急处理研究

配置 6 个不同污染倍数的镍污染水样(原水, 投加 1 倍、2 倍、3 倍、4 倍、5 倍国家标准限制的镍标准溶液), 采用 NaOH 调节 pH 值至 9.2, 投加 5 mg/L(以 Al_2O_3 计) PAFC 进行强化混凝的处理方法^[4], 分析水样中镍的浓度, 比较盐度对镍污染应急处理效果的影响。试验结果如图 4 所示。

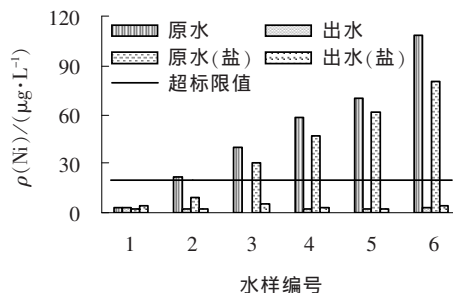


图 4 镍 (Ni) 污染应急处理能力

Fig. 4 Capability of emergency treatment of nickel (Ni) pollution

从图 4 可以看出, 随着镍浓度的增加, 出水镍浓度均远远低于 GB 5749—2006。调节 pH 值, 强化混凝可以有效控制突发的镍污染事件, 原水镍的质量浓度为 108.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时, 出水中镍的质量浓度为 3.4 $\mu\text{g}/\text{L}$, 去除率达到 97%; 盐的质量浓度为 800 mg/L 的情况下, 镍的质量浓度为 80.0 $\mu\text{g}/\text{L}$, 出水质量浓度为 4.2 $\mu\text{g}/\text{L}$, 去除率为 95%。说明高盐度对镍突发污染的应急处理技术没有影响。

2.5 铬污染应急处理研究

配置 6 个不同污染倍数的六价铬污染水样(原水, 投加 3 倍、6 倍、10 倍、20 倍、50 倍国家标准限制的铬标准溶液), 投加硫酸亚铁 5 mg/L, 以 120 r/min 的转速搅拌 10 min, 使水样中的六价铬

充分被还原为三价铬, 形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 然后投加 10 mg/L 的 PFS 进行混凝沉淀, 去除水样中的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ^[5], 分析水样中六价铬和总铬的浓度, 比较盐度对六价铬和总铬应急处理技术的影响。试验结果如图 5 所示。

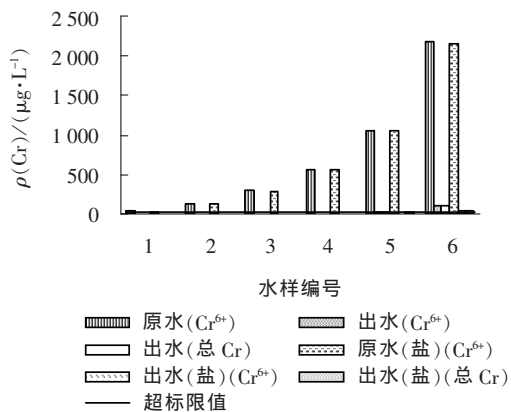


图 5 铬 (Cr) 污染应急处理能力

Fig. 5 Capability of emergency treatment of chromium (Cr) pollution

从图 5 可以看出, 硫酸亚铁还原六价铬为三价铬, 通过铁盐混凝剂混凝沉淀可以有效控制突发的六价铬污染事件。原水六价铬的质量浓度为 1 066 $\mu\text{g}/\text{L}$, 出水的六价铬质量浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、总铬的质量浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{L}$; 盐的质量浓度为 800 mg/L 的情况下, 原水六价铬的质量浓度为 1 059 $\mu\text{g}/\text{L}$, 出水的六价铬的质量浓度为 8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、总铬的质量浓度为 12 $\mu\text{g}/\text{L}$, 去除率均在 99% 以上; 当六价铬的质量浓度为 2 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以上时, 出水六价铬和总铬均超标。盐度对铬的应急处理技术没有影响。

硫酸亚铁可将水中的六价铬还原为三价铬, 三价铬离子容易形成氢氧化铬沉淀, 通过铁盐混凝沉淀工艺可将其有效去除; 同时亚铁得到充分氧化生成了三价铁, 提高了对氢氧化铬的去除效果。采用硫酸亚铁还原法去除水中的六价铬时, 水厂原来的预氧化工艺须暂停使用。

2.6 砷污染应急处理研究

配置 6 个不同污染倍数的三价砷污染水样(原水, 投加 2 倍、5 倍、10 倍、15 倍、30 倍国家标准限制的砷标准溶液), 次氯酸钠投加量为 1.5 mg/L, 以 120 r/min 的转速搅拌 10 min, 使水样中的三价砷(亚砷酸)充分氧化成五价砷(砷酸氢根), 投加 10 mg/L 的 PFS 进行混凝沉淀, 分别测定原水、沉淀出水、过滤出水(采用 0.45 μm 微滤膜过滤,

用以模拟水厂过滤出水)的总砷浓度^[6], 比较盐度对砷应急处理技术的影响。试验结果如图 6 所示。

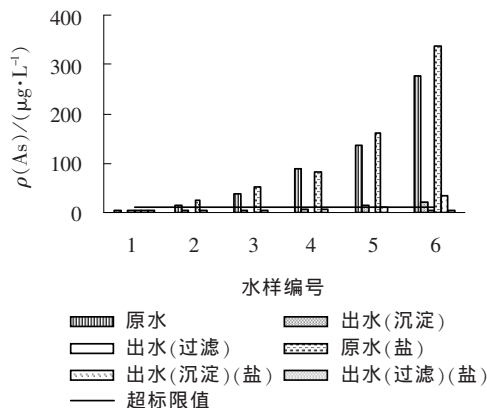


图 6 砷 (As) 污染应急处理能力

Fig. 6 Capability of emergency treatment of arsenic (As) pollution

从图 6 可以看出, 预氯化将水源中的三价砷(亚砷酸)氧化成五价砷(砷酸氢根), 采用铁盐混凝剂混凝沉淀, 可以有效控制突发的砷污染事件。随着砷浓度的增加, 沉淀出水先后超过了 GB 5749—2006 规定的 10 $\mu\text{g}/\text{L}$, 而过滤出水却始终保持在标准之内。原水砷的质量浓度从 88.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 增加到 135.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时, 沉淀出水的砷的质量浓度由 6.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 增加到 12.8 $\mu\text{g}/\text{L}$, 出水砷超标。盐的质量浓度为 800 mg/L 的情况下, 原水砷的质量浓度为 161.2 $\mu\text{g}/\text{L}$, 沉淀出水的砷的质量浓度为 9.3 $\mu\text{g}/\text{L}$, 出水接近超标限值。

砷的应急处理效果与出厂水的浊度有很大关系, 有效控制出厂水的浊度是保证砷高效去除的关键, 为了进一步验证浊度对砷去除的影响, 测定试验水样的浊度, 结果如表 3 所示。

表 3 试验水样的浊度
Tab. 3 Turbidity of experimental water sample

水质	进水浊度/ NTU	沉淀出水浊度/ NTU	过滤出水浊度/ NTU
原水	11.00	4.11	0.21
高盐度水	3.48	1.27	0.08

注: 数据均为 2 次测定结果的平均值

从表 3 可以看出, 沉淀出水的浊度远远大于过滤出水的浊度, 导致沉淀出水砷的浓度较过滤出水砷的浓度大, 说明浊度与砷的去除效果有非常大的关系。因此, 在实际的应用过程中, 有效控制出厂水的浊度是保证砷高效去除的关键。

突发的砷污染事件,先采用预氯化把水中可能存在的三价砷(亚砷酸)氧化成五价砷(砷酸氢根),再投加铁盐混凝剂进行混凝沉淀,利用氢氧化铁絮体络合吸附砷酸根或形成难溶的砷酸铁沉淀物,达到去除水源中砷的目的,出水砷浓度可以达到 GB 5749—2006 的要求。

3 结论

(1) 调节 pH 值—强化混凝可以有效控制突发的铅污染事件,高盐度对铅离子的测定有较大影响,调节 pH 值为 9.2,原水中铅的去除率可以达到 90% 以上。

(2) 调节 pH 值—强化混凝可以有效控制突发的镉污染事件,高盐度对镉的去除效果影响很小,调节 pH 值为 9,原水中镉的去除率可以达到 98% 以上,盐的质量浓度为 800 mg/L 时,去除率可以达到 95%。

(3) 调节 pH 值—强化混凝可以有效控制突发的镍污染事件,高盐度对镍的去除效果没有影响,调节 pH 值为 9.2,原水中镍的去除率可以达到 97%,盐的质量浓度为 800 mg/L 时,去除率可以达到 95%。

(4) 亚铁还原铁盐混凝法可以有效控制突发的铬污染事件,高盐度对铬的去除效果没有影响,二价铁可以有效还原水中的六价铬为三价铬,三价铬

在水中很容易形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀,通过铁盐混凝沉淀就可以有效去除水中的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀,铬的去除率为 99% 以上。

(5) 预氯化铁盐混凝法可以有效控制突发的砷污染事件,盐度对砷的去除效果基本没有影响,NaClO 氧化原水中的三价砷为五价砷,用铁盐混凝沉淀五价砷,沉淀出水砷的去除率高达 92%,过滤出水砷的去除率高达 99%。

参考文献:

- [1] 楚文海,高乃云,姚娟娟,等.重金属 Pb()污染原水的应急处理工艺研究[J].环境科学,2007,29(10):2841-2845.
- [2] 张晓建.松花江和北江水污染事件中的城市供水应急处理技术[J].给水排水,2006,32(6):6-12.
- [3] 黄晓东,张金松,尤作亮,等.广东北江镉污染应急处理技术与工程实践[J].供水技术,2007,1(2):25-27.
- [4] 谭丽红,陆少鸣,方平,等.突发性水污染事件中镍的去除研究[J].工业用水与废水,2007,38(6):16-19.
- [5] 黄廷林,张玉政,卢金锁.饮用水水源突发性 Cr()污染应急处理实验研究[J].安全与环境学报,2009,9(1):47-50.
- [6] 张晓健,陈超,李勇.贵州省都柳江砷污染事件的应急供水技术与实施要点[J].给水排水,2008,34(6):14-18.

作者简介:刘雷斌(1982-),男,内蒙古四子王旗人,助理工程师,硕士,主要从事饮用水深度处理研究,(电话)010-82216565(电子信箱)llb@bmedi.cn。

·信息与动态·

磷肥工业水污染物排放标准

(GB 15580—2011 代替 GB 15580-95 2011-10-01 实施)

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》、《国务院关于落实科学发展观 加强环境保护的决定》等法律、法规和《国务院关于编制全国主体功能区规划的意见》,保护环境,防治污染,加强对磷肥企业废水排放的控制和管理,制定本标准。本标准规定了磷肥工业企业或生产设施水污染物排放限值。本标准适用于现有磷肥工业企业或生产设施的水污染物排放管理。本标准适用于对磷肥工业建设项目的环评、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的水污染物排放管理。本标准适用于法律允许的污染物排放行为。新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理,按照《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》、《中华人民共和国放射性污染防治法》、《中华人民共和国环境影响评价法》等法律、法规、规章的相关规定执行。本标准规定的水污染物排放控制要求适用于企业直接或间接向其法定边界外排放水污染物的行为。磷肥工业企业和生产设施排放大气污染物(含恶臭污染物)、环境噪声适用相应的国家污染物排放标准,产生固体废物的鉴别、处理和处置适用国家固体废物污染控制标准。自本标准实施之日起,《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580—1995)同时废止。地方省级人民政府对本标准未作规定的污染物项目,可以制定地方污染物排放标准;对本标准已作规定的污染物项目,可以制定严于本标准的地方污染物排放标准。

摘自 中国环境保护部网站