

水厂突发毒死蜱污染的应急处理工艺研究

李 鑫, 王广智, 李伟光

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 针对受毒死蜱污染的原水, 通过小试研究了粉末活性炭 (PAC) 吸附强化聚合氯化铝混凝工艺对毒死蜱的去除效果。结果表明, 单独投加 8 mg/L 聚合氯化铝和 0.05 mg/L PAM 难以将毒死蜱浓度降低至《生活饮用水卫生标准》的限值 (0.03 mg/L) 要求, 需要采用 PAC 吸附与混凝沉淀联用工艺。当原水毒死蜱浓度超标 5、10、20、30、40 和 50 倍时, 所对应的粉末活性炭最佳投加量分别为 20、30、30、40、40 和 50 mg/L, 出水浓度均小于 0.03 mg/L。PAC 吸附强化工艺聚合氯化铝混凝工艺可有效应对原水的毒死蜱污染, 保障供水安全。

关键词: 毒死蜱; 应急处理; 粉末活性炭

中图分类号: TU 991 文献标志码: A 文章编号: 1673-9353(2010)02-0008-04

doi 10.3969/j.issn.1673-9353.2010.02.003

Emergency treatment of source water polluted by chlorpyrifos

Li Xin, Wang Guangzhi, Li Weiguang

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150090, China)

Abstract A lab test was carried out to investigate the removal of chlorpyrifos in the raw water by using powder activated carbon (PAC) adsorption enhanced polyaluminum chloride coagulation. The results indicated that it was difficult to reduce the concentration of chlorpyrifos to the required value (0.03 mg/L) in the *Standards for Drinking Water Quality* by only dosing 8 mg/L polyaluminum chloride and 0.05 mg/L PAM, and combination process of PAC adsorption and coagulation sedimentation would be needed. The concentrations of chlorpyrifos in the treated water were all less than 0.03 mg/L when the concentrations of chlorpyrifos in the raw water were 5, 10, 20, 30, 40 and 50 times of the standard value with the corresponding optimal PAC dosages of 20, 30, 30, 40, 40 and 50 mg/L respectively. PAC adsorption enhanced polyaluminum chloride coagulation was an effective process for the removal of chlorpyrifos in the raw water and could ensure safe water supply.

Key words chlorpyrifos; emergency treatment; PAC

毒死蜱 (chlorpyrifos) 又名乐斯本, 化学名称为 O, O-二乙基-O-(3,5,6-三氯-2-吡啶基) 硫代磷酸酯, 是一种广泛使用并替代甲胺磷、对硫磷等高毒农药的有机磷品种, 具有良好的触杀、胃毒和熏

蒸作用, 可有效防治水稻、苹果、小麦、棉花等农林作物上的螟虫、蚜虫、蚜虫等百余种害虫^[1]。值得注意的是, 毒死蜱虽然属于低毒农药, 但潜在危险性仍然很大, 已在一些发达国家限制使用^[2]。《生活饮

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2008AA06A414); 国家科技支撑计划重点项目 (2006BAJ08B09)

用水卫生标准 》(GB 5749—2006)的毒死婢限值规定为 0.03 mg/L。由于上游来水污染、人为投毒、环境诱发等因素的存在,水源水有突发毒死婢污染的可能性。

活性炭的应用已经有 80多年的历史,投加粉末活性炭 (PAC)是给水处理中普遍采用的应急措施^[3],其在除嗅和味、除色、除有机物等方面的效果已得到公认。马军等人的研究表明,粉末活性炭对

水中微量酚类化合物的吸附效果明显^[4-6],但是针对粉末活性炭吸附去除水中毒死婢的研究较少。因此,研究受毒死婢污染水源水的活性炭应急处理技术具有重要的现实意义。

1 试验材料与方法

1.1 试验原水

试验原水为磨盘山净水厂的原水,具体水质情况如表 1所示。

表 1 原水水质
Tab 1 Raw water quality

项目	pH	浊度 /NTU	COD _{Mn} /(mg• L ⁻¹)	DOC /(mg• L ⁻¹)	NH ₃ -N /(mg• L ⁻¹)	总硬度 /(mg• L ⁻¹)
数值	6.87	0.68	4.72	5.053	0.10	27.2

试验选用两种粉末活性炭,一种为河南 (HN)产木质炭,另一种为北京 (BJ)产煤质炭,两种活性炭的碱性基团分别为 5.25和 4.75 mmol/g,羧基分别为 4.25和 4 mmol/g,内酯基分别为 5和 4.5 mmol/g,酚羟基均为 0.01 mmol/g,等电位点分别为 7.29和 7.16。

1.2 试验方法

试验模拟实际净水厂的工艺参数。首先加入粉末活性炭,以慢速 (60 r/min)搅拌吸附 2 h后加入 8 mg/L(以 Al₂O₃计)混凝剂 (聚合氯化铝)和 0.05 mg/L助凝剂 (聚丙烯酰胺, PAM),以 200 r/min的转速快速混合 1 min,再依次以 60、40和 20 r/min的转速分别反应 5 min,最后静置沉淀 2 h。取上清液检测毒死婢的浓度和浊度。

1.3 毒死婢测定方法

采用气相色谱仪与电子捕获检测器联用 (GC/ECD)的方法测定毒死婢浓度,具体步骤为:取水样 200 mL于 500 mL分液漏斗中,加入 30 mL二氯甲烷,振荡摇取 3 min。静置分层后,将下层二氯甲烷萃取液流经装有无水硫酸钠的玻璃漏斗,至收集器中。再加入 20 mL二氯甲烷提取 3 min,二氯甲烷萃取液与第一次萃取液合并。把二氯甲烷萃取液在氮吹仪上吹至近干,用二氯甲烷定容至 5 mL,取 1 mL送气相色谱检测。

气相色谱仪型号为 Agilent7890,色谱条件:进样口温度 250℃,压力 25 psi,隔垫吹扫流量 3 mL/min,分流出口吹扫流量 60 mL/min,持续 0.75 min,色谱柱类型为 HP-5 (30 m×320 μm×0.25 μm)。柱箱温度升温程序:初始温度 80℃,保持 3

min,然后以 10℃/min升温至 280℃,保持 10 min,检测器温度为 280℃,尾吹流量为 60 mL/min。

2 试验结果与讨论

2.1 炭水分离方法

试验中,为了考察粉末活性炭对水中毒死婢的去除效果,需要对粉末活性炭处理后的水进行炭水分离。最为常用的炭水分离方法是膜滤法。分别采用 0.45 μm 醋酸纤维膜、0.45 μm 混合纤维膜和 0.45 μm 玻璃纤维膜进行过滤。

当水样未经膜滤,原水中毒死婢浓度测定结果为 295.53 μg/L时,经这三种膜过滤后毒死婢浓度分别为 19.5、30.18和 39.85 μg/L,截留率分别为 93.4%、89.79%和 86.52%。

当原水中毒死婢浓度较高 (1731.96 μg/L)时,经这三种膜过滤后毒死婢浓度分别为 127.09、131.73和 206.19 μg/L,截留率分别为 92.7%、92.4%和 88.09%。

因此,采用滤膜过滤水样会较大幅度截留水中的毒死婢,使分析结果偏小,因此试验在样品预处理时未使用滤膜过滤水样,而是采用混凝沉淀后的水 (浊度小于 1 NTU)直接进行液液萃取。

2.2 PAC与混凝沉淀联用对毒死婢的去除效果

2.2.1 原水超标 5~30倍

采用原水配水,使毒死婢初始浓度分别为标准限值 (0.03 mg/L)的 5、10、20和 30倍左右,投加不同量的粉末活性炭,搅拌吸附 2 h,然后投加 8 mg/L聚合氯化铝和 0.05 mg/L PAM,絮凝后沉淀 2 h后取样分析,结果如图 1至图 4所示。

由图 1可知,当原水中毒死婢浓度为 195.96

$\mu\text{g/L}$ 时,单独进行混凝沉淀后水中毒死蜱浓度为 $96.98 \mu\text{g/L}$,这说明此时单独采用混凝沉淀难以将水中毒死蜱浓度降低至《生活饮用水卫生标准》限值要求。在混凝前投加 PAC 进行吸附,随着 PAC 投量的增加,处理后水中毒死蜱浓度逐渐降低,当 PAC 投量为 20 mg/L 时,毒死蜱浓度为 $13.24 \mu\text{g/L}$ 。为提高处理出水的水质安全性,当原水中毒死蜱浓度低于 $195.96 \mu\text{g/L}$ 时,建议采用投加 PAC 吸附与混凝沉淀联用工艺, PAC (BJ)的投量为 20 mg/L 。同理,当原水中毒死蜱浓度低于 $160.52 \mu\text{g/L}$ 时, PAC (HN)的建议投加量为 20 mg/L 。

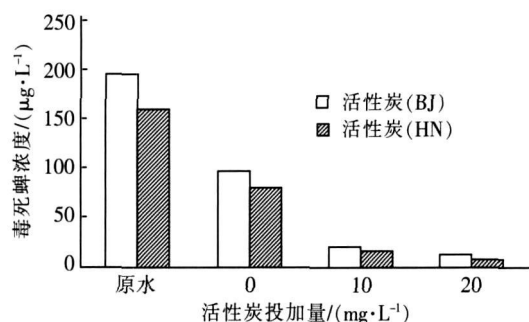


图1 原水毒死蜱超标5倍时的去除效果

Fig 1 Removal efficiency of chlorpyrifos at the concentration 5 times exceeding the standard value

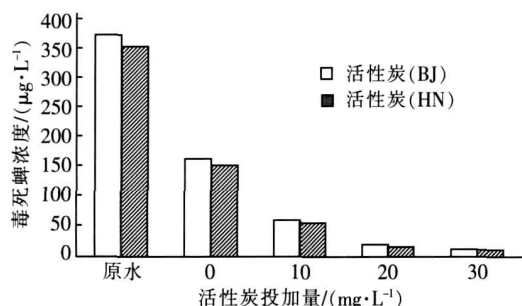


图2 原水毒死蜱超标10倍时的去除效果

Fig 2 Removal efficiency of chlorpyrifos at the concentration 10 times exceeding the standard value

由图2可知,当原水中毒死蜱浓度为 $372.63 \mu\text{g/L}$ 时,单独进行混凝沉淀后水中毒死蜱浓度为 $160.98 \mu\text{g/L}$ 。当 PAC 投量为 30 mg/L 时,处理后水中毒死蜱浓度为 $12.42 \mu\text{g/L}$,满足 0.03 mg/L 的限值要求。因此,为提高处理出水的水质安全性,当原水中毒死蜱浓度在 $195.96 \sim 372.63 \mu\text{g/L}$ 之间时,建议采用投加 PAC 吸附与混凝沉淀联用工艺, PAC (BJ)的投量为 30 mg/L 。同理,当原水中毒死蜱浓度在 $160.52 \sim 353.61 \mu\text{g/L}$ 之间时, PAC (HN)的建议投加量为 30 mg/L 。

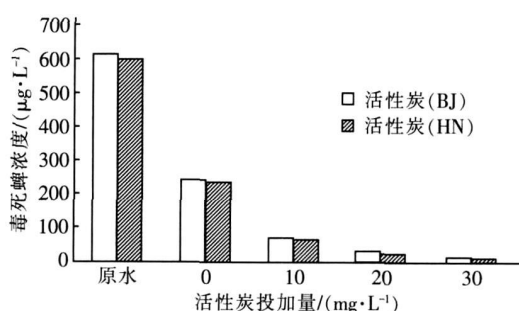


图3 原水毒死蜱超标20倍时的去除效果

Fig 3 Removal efficiency of chlorpyrifos at the concentration 20 times exceeding the standard value

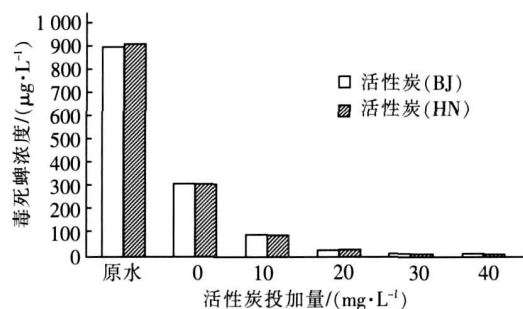


图4 原水毒死蜱超标30倍时的去除效果

Fig 4 Removal efficiency of chlorpyrifos at the concentration 30 times exceeding the standard value

由图3和图4可以看出,当原水中毒死蜱浓度为标准限值的20倍左右时,建议采用投加 PAC 吸附与混凝沉淀联用工艺, PAC 的投量为 30 mg/L 。当原水中毒死蜱浓度为标准限值的30倍左右时, PAC 的建议投加量为 40 mg/L 。在建议投加量试验条件下,联用工艺出水水质均能达到 0.03 mg/L 的限值要求。

2.2.2 原水超标40~50倍

采用相同的试验方法,考察原水毒死蜱初始浓度分别为标准限值的40和50倍左右时, PAC 与混凝沉淀联用工艺对毒死蜱的去除效果,见图5和图6。

由图5可知,当原水中毒死蜱浓度为标准限值的40倍左右时,单独混凝沉淀无法保证出水水质。投加 PAC 后,随着 PAC 投加量的增加,毒死蜱浓度逐渐降低,当 PAC 投量为 40 mg/L 时,毒死蜱浓度为 $14.15 \mu\text{g/L}$ 。再增加 PAC 投量,毒死蜱的去除率基本保持不变。因此当原水中毒死蜱浓度超标40倍左右时,建议采用投加 PAC 吸附与混凝沉淀联用工艺, PAC (HN)的投量为 40 mg/L 。

从图6可以得出,当原水中毒死蜱浓度超标50倍左右时,建议采用投加 PAC 吸附与混凝沉淀联用

工艺, PAC(BJ)的投加量为 50 mg/L。 试验中, 投加 50 mg/L PAC后, 水中毒死蜱浓度为 19 39 $\mu\text{g/L}$ 。

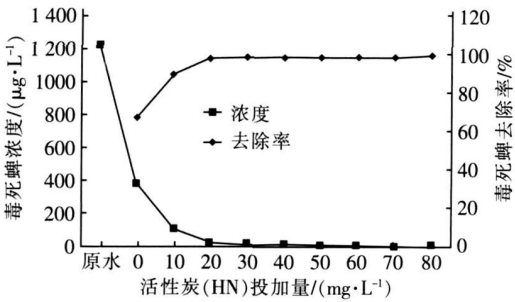


图 5 原水毒死蜱超标 40倍时的去除效果

Fig 5 Removal efficiency of ch b p y r i f o s at the concentration 40 times exceeding the standard value

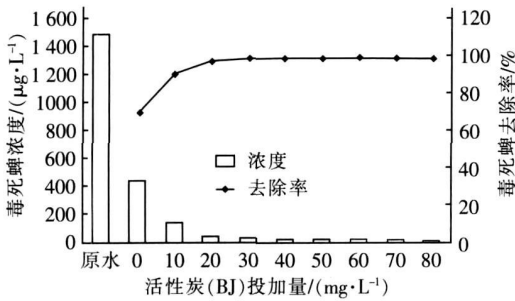


图 6 原水毒死蜱超标 50倍时的去除效果

Fig 6 Removal efficiency of ch b p y r i f o s at the concentration 50 times exceeding the standard value

2.3 PAC投加量对浊度的影响

投加粉末炭会影响混凝沉淀出水的浊度, 特别是活性炭浓度高于 20 mg/L后, 因此需要考察沉后水浊度, 以免浊度过高, 增大滤池的负担。聚合氯化铝和 PAM 投加量分别为 8和 0.05 mg/L时, 不同 PAC 投加量下的沉后水浊度见图 7。

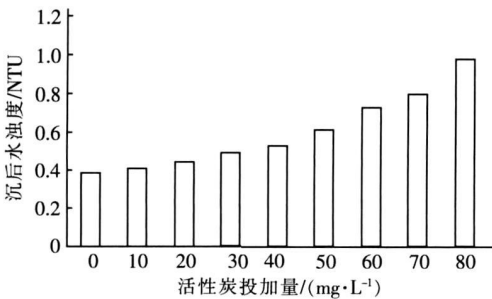


图 7 PAC投加量对出水浊度的影响

Fig 7 The effects of PAC dosage on treated water turbidity

由图 7可知, 在 PAC 投量为 0~ 80 mg/L的情况下, 出水浊度均小于 1 NTU, 可以满足工艺运行要求。

3 结论

① 采用 0.45 μm 醋酸纤维膜、0.45 μm 混合纤维膜和 0.45 μm 玻璃纤维膜过滤水样虽然均能够使粉末活性炭与水分离, 但滤膜会较大程度截留水中的毒死蜱, 使分析结果偏小。

② 强化混凝沉淀能够去除水中部分毒死蜱, 当混凝剂聚合氯化铝投加量为 8 mg/L (以 Al_2O_3 计), 助凝剂 PAM 投加量为 0.05 mg/L时, 去除率在 50% 左右。

③ 采用粉末活性炭吸附强化聚合氯化铝混凝沉淀工艺能够较好地去除水中的毒死蜱。聚合氯化铝和 PAM 投加量分别为 8和 0.05 mg/L, 当原水毒死蜱超标 5倍左右时, PAC 的最佳投量为 20 mg/L; 毒死蜱超标 10倍左右时, PAC 的最佳投量为 30 mg/L; 毒死蜱超标 20倍左右时, PAC 的最佳投量为 30 mg/L; 毒死蜱超标 30倍左右时, PAC 的最佳投量为 40 mg/L; 毒死蜱超标 40倍左右时, PAC 的最佳投量为 40 mg/L; 毒死蜱超标 50倍左右时, PAC 的最佳投量为 50 mg/L。

参考文献:

[1] 王焕民, 张子明. 新农药手册 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1989.
[2] 秦钰慧, 王以燕. 美国关于毒死蜱的最新决定 [J]. 农药, 2000, 39(8): 45
[3] 范瑾初. 饮用水处理中粉末活性炭应用研究 [J]. 中国给水排水, 1997, 13(2): 7-9
[4] 李大鹏, 李伟光, 王铁民. 投加粉末活性炭去除原水中的嗅味 [J]. 中国给水排水, 2004, 20(6): 44-46
[5] 陈艳, 董秉直, 詹俊英, 等. pH 对粉末活性炭去除有机物的影响 [J]. 给水排水, 2004, 30(5): 13-16
[6] 马军, 李圭白, 王福珍. 用粉末活性炭去除饮用水中微量酚类化合物 [J]. 中国给水排水, 1994, 10(2): 22-25

E-mail h i n g x @ 126 . c o m

收稿日期: 2010- 02- 07