粉末活性炭应急处理原水中镉突发污染的研究

王新刚[1,2]，刘学卿[1]，陈芳艳[1]，唐玉斌[1]，吕锡武[2]，张　东[3]，王绍祥[4]
（1.江苏科技大学生物与环境工程学院，江苏 镇江 212018；2.东南大学环境工程系，江苏 南京 210096；
3.上海市城市水资源开发利用国家工程中心，上海 200050；4.上海城投原水有限公司，上海 200050）

摘　要：以黄浦江上游水源地取水口突发镉污染为背景，研究了粉末活性炭（PAC）吸附技术对镉污染源水的应急处理效果。小试考察了 PAC 投加量、吸附时间对吸附消减镉效果的影响，同时模拟上海松浦原水厂工艺进行中试研究，探寻了 PAC 吸附对突发镉污染源水的实际处理效能。小试结果表明，PAC 对低超标倍数的镉突发污染的去除率随投加量的增大显著提高，而针对高含量的镉突发污染，则处理能力有限。中试结果表明，针对超标 5 倍的镉突发污染，投加 40 mg·L^{-1} 的 PAC，可处理至超标 2 倍以内；镉分别超标 10 倍、50 倍和 100 倍时，投加 50 mg·L^{-1} 的 PAC，去除率分别为 58%、38%和 41%，出水镉含量超标约为 5 倍、31 倍和 60 倍。可为可能突发的镉污染事故应急处理提供技术支持。

关键词：镉；突发污染；应急处理；粉末活性炭
中图分类号：TU991.2　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-3770(2011)07-0073-005

当前，我国正处于经济高速发展变革的特殊时期，自然及人为矛盾交织冲突而引发的各类问题不容忽视。由于对水环境问题的重视力度不够，导致水污染事件的发生频次和灾害性逐年增加，尤其是突发性水污染事件，以其发生的突然性、迅速的扩散性、风险的时变性、危害的严重性及处置的艰巨性，成为近年来备受关注的社会重大公害之一[1]。以 2005 年松花江突发硝基苯污染为标志点，饮用水源突发性水污染事件所带来的饮水安全问题及其造成的重大社会影响受到了空前关注。相关数据显示，中国 600 多个城市都不同程度面临着水源地突发污染事件的威胁，存在水源地安全隐患[2]。上海作为中国面向世界的窗口城市，经济发达、人口众多，城市供水安全问题尤为重要，因而，保护饮用水源，及时构建突发水污染事故应急预案意义重大。

试验以上海黄浦江松浦大桥取水口可能突发的镉污染为背景，开展活性炭应急处理的小试及中试研究。镉作为一种能在人体和环境中长期蓄积的有毒重金属，对环境污染的危害健康问题引起了全世界的关注[3]。世界自然基金会的《环境中具有生殖和内分泌干扰作用的化学物质清单》将其和铅、汞一起列为仅有的 3 种金属类内分泌干扰物，因而饮用水源中镉的长期低含量效应不容忽视[4-5]。

目前，针对镉突发污染采取的应急措施主要有常规混凝沉淀法、化学沉淀法及吸附法。常规混凝沉淀法对溶解态镉去除效果有限，在较高镉含量时（质量浓度 >0.022 mg·L^{-1}），难以保证出水水质；而化学沉淀法（如硫化镉和磷酸镉沉淀法）易造成水体二次污染，不宜在饮用水源的应急处理中应用[6-7]。

吸附法工艺简单、效果稳定，尤其适用于大流量低污染物含量的去除，目前已有大量文献报道了不同吸附剂对镉的去除[8-10]。活性炭吸附法以其 70 多年来广泛的应用历史，成为应对各类突发水污染事故首选的应急处理技术[11-12]。根据 GB 5749－2006 中镉的标准限值（质量浓度 5 μg·L^{-1}），探讨镉超标 5 倍、10 倍、50 倍及 100 倍时投加粉末活性炭（PAC）的应急处理效果，以期为实际应急技术提供重要理论依据[13]。

1　材料与方法

1.1　原水水质

以夏季上海黄浦江松浦大桥取水口段原水为试

收稿日期：2011-02-10
基金项目：国家“十一五”高技术研究发展计划（863）项目（2008AA06A412）
作者简介：王新刚（1978－），男，讲师，博士，研究方向为水处理技术
联系电话：15951287562；E-mail：hofs@163.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

验用水。原水水质如表 1 所示。

表 1 原水水质

Tab.1 Characteristics of the HuangPu River water sample

COD_{Mn}/ mg·L^{-1}	浊度 / NTU	温度 / ℃	pH	$\rho(NH_4^+-N)$/ mg·L^{-1}	色度 / 倍
5.6~6.4	16~30	27~32	7.2~7.4	0.67~2.1	18~21

1.2 仪 器

原子吸收分光光度仪，SHA-C 恒温振荡器。

1.3 材料与药品

竹质粉末活性炭（竹炭），粒径 0.75 mm，碘值 900 mg·g^{-1}，比表面积 1 000 m^2·g^{-1} 硝酸镉，碘化钾，抗坏血酸，甲基异丁基甲酮，均 AR。

1.4 试验方法

1.4.1 小 试

称取 0.5 g PAC，加入 1 L 蒸馏水，搅拌均匀配成炭浆；用原水配制所需含量的镉溶液，取 100 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加入一定量炭浆，振荡 20 min，过滤，取 50 mL 滤液于分液漏斗中，采用 KI-MIBK 火焰原子吸收分光光度法测定残余镉含量，测定波长为 228.6 nm[14]。

1.4.2 中 试

中试装置：由原水水箱、泵站前池、调压池 3 部分组成（泵站前池和调压池容积按松浦原水厂原型 1:10 000 设计，长宽高按比例缩小），见图 1。设计体积流量为 0.5 m^3·h^{-1}，泵站前池 HRT 为 3 min，调压池 HRT 为 17 min。

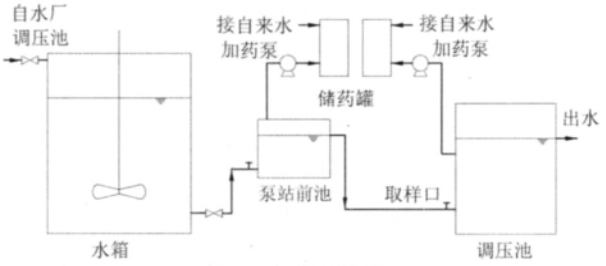

图 1 中试工艺流程

Fig.1 Flow diagram of process in the pilot test

中试方案：配制所需含量的镉溶液和炭浆，由计量泵打至泵前水池，前池设有搅拌装置，保证 PAC 在水中分散均匀。在设定工艺参数下稳定运行 0.5 h 后开始计时，每隔 0.5 h 取 1 次样。

2 结果与讨论

2.1 小试部分

2.1.1 PAC 投加量对处理效果的影响

选取竹炭作为吸附剂，在不同 PAC 投加量下，考察对不同镉含量的处理效果，结果如图 2 所示。

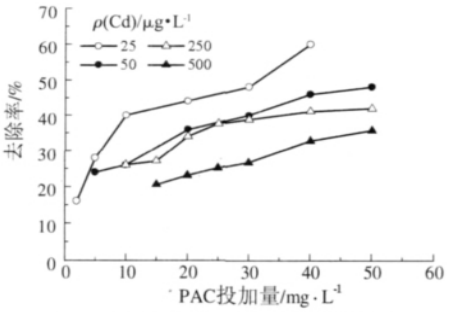

图 2 PAC 投加量对镉去除效果的影响

Fig.2 Removal effect of cadmium at different dosages of PAC

由图 2 可见，随着 PAC 投加量的增大，相应地，不同超标倍数下镉的去除率也随之提高。镉初始质量浓度分别为 25、50 μg·L^{-1} 时，PAC 投加量分别为 40、50 mg·L^{-1} 时，去除率分别为 60%、48%，镉残余质量浓度仅分别为 10、26 μg·L^{-1}，分别超标 2、5 倍。残余的低含量镉可以通过自来水厂投药进一步消减。由此可见，PAC 吸附法可以作为低含量镉污染的有效应急措施。

而针对超标 50、100 倍的镉污染，增大 PAC 投加量，去除率增加趋势平缓，残余含量仍较高，投加 50 mg·L^{-1} PAC 时，残余镉的质量浓度分别为 145、321 μg·L^{-1}，分别超标 29 倍和 64 倍，继续增大投加量，意义不大，且取水口 PAC 投加量过大会导致输水管网堵塞及出水浊度升高等问题。可见，针对高污染倍数的镉突发污染，PAC 吸附法处理能力有限。

高中方等人的研究表明，采用化学沉淀法与混凝联用的技术可有效应对 0.220～0.264 mg·L^{-1} 的镉污染，且去除率高达 97.7%以上[6]。但作为水源地取水口的应急处理措施，必须考虑投加药剂对水质的影响及是否产生二次污染的问题，选择的技术必须对人体无毒无害，且便于实施。化学沉淀法需调节原水 pH，在取水口实施困难，因而，建议在取水口投加 PAC 作为预处理，在水厂后续处理中，配合采用其他技术（如混凝沉淀技术），以达到最佳的处理效果[6,15]。

2.1.2 吸附时间对处理效果的影响

针对超标 5 倍、10 倍、50 倍及 100 倍的镉污染，分别投加 20、30、40、50 mg·L^{-1} 的 PAC，考察吸附时间对处理效果的影响，结果见图 3。

由图 3 可知，PAC 对不同初始含量镉污染的快速吸附阶段在 10 min 左右。针对 4 个超标倍数的镉污染，10 min 时镉的去除率均达到 30%左右，在 10～60 min 时去除率增加趋势减缓，60 min 时吸附基本达到平衡。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

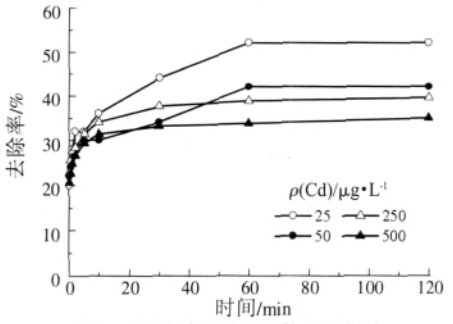

图 3 吸附时间对处理效果的影响

Fig.3 Effect of shaking time on adsorption capacity

水源地突发污染时，讲求的是时效性和“关口前移”原则，即在取水口利用最短时间实现污染物的最大程度消减。原水在水厂的 HRT 远大于 PAC 对镉的快速吸附时间，在取水口即能达到最大处理效率。

2.1.3 吸附等温线的测定

对不同镉的质量浓度分别为 30、60、100、150、200、300、600 μg·L^{-1} 的原水，固定 PAC 投加量为 50 mg·L^{-1}，振荡吸附 2 h，以 PAC 平衡吸附量 q_e 和镉平衡质量浓度 ρ_e 绘制镉的吸附等温线，如图 4。

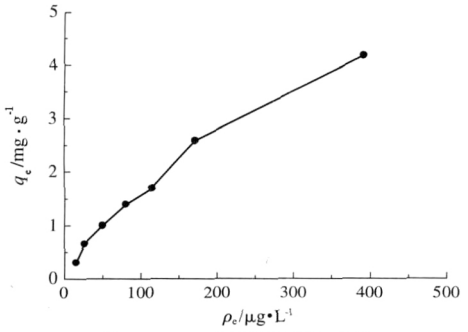

图 4 PAC 对镉的吸附等温线

Fig.4 Isotherms of adsorption cadmium onto PAC

由图 4 可见，在镉含量较低时，PAC 对镉的吸附容量较小；随着镉含量的增大，吸附容量亦随之增大，镉初始质量浓度由 60 增至 600 μg·L^{-1} 时，PAC 对镉的吸附容量由 0.66 增加到 4.18 mg·g^{-1}，但吸附容量明显小于 PAC 对疏水性有机物的吸附容量[16-17]。主要是因为 PAC 属于非极性吸附剂，对疏水性有机物的去除效果要明显强于亲水性物质，因而，PAC 对镉突发污染处理能力有限。

分别采用 Freundlich 吸附等温模型

$$\lg q_e = \lg K + \frac{\lg \rho_e}{n}$$

和 Langmuir 吸附等温模型

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q^0 b} + \frac{\rho_e}{q^0}$$

拟合。

2 式中，q_e和q^0为分别平衡和最大吸附量，ρ_e为镉平衡质量浓度，b 为吸附常数。拟合结果见表 2。

表 2 Freundlich、Langmuir 等温吸附模型拟合结果

Tab.2 Fitted result for Freundlich model and Langmuir model

模型	方 程	R^2
Freundlich	$\lg(q_e/\mathrm{mg\cdot g^{-1}})=0.887\,9\lg(\rho_e/\mathrm{mg\cdot L^{-1}})+1.135\,1$	0.990 1
Langmuir	$\rho_e/q_e=(0.127\,2\ \mathrm{g\cdot mg^{-1}})\,\rho_e+0.045\,4\ \mathrm{g\cdot L^{-1}}$	0.961 0

由表 2 可以看出，PAC 对镉的吸附规律可用 Freundlich、Langmuir 等温吸附模型较好地拟合，可见 PAC 对镉主要是以单分子层的化学吸附为主。PAC 表面存在多种官能团，通过络合螯合作用，实现对镉的化学吸附，由于是单分子层，对镉的吸附容量有限，因而，单纯依靠强化 PAC 投加量不能达到对镉的理想去除，需要与其他技术联用。

理论上，由 Freundlich 等温吸附方程可以计算出实际突发不同程度镉污染时，处理至 III 类水质标准以下所需投加的 PAC 的量，但由于 Freundlich 公式是经验公式，具有一定的使用范围，且还需结合吸附剂对污染物的吸附效能，就饮用水应急处理而言，对数据的准确性要求很高，因而理论计算值必须要经过实践验证，否则吸附等温线的拟合误差足以对应急处理的效果和剂量造成研究错判。

2.2 中 试

采用 PAC 吸附工艺处理原水，针对各水平的镉污染投加不同量的 PAC，考察除镉效能，结果如图 5 所示。

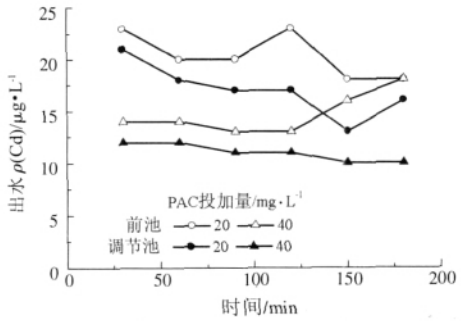

图 5(a) ρ_0(Cd)=25 μg·L^{-1}

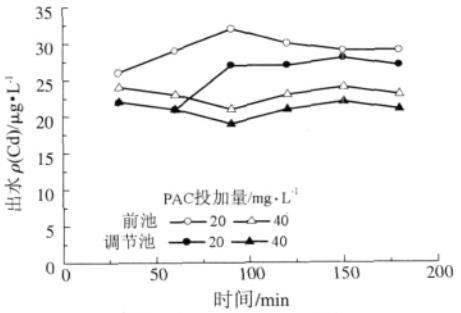

图 5(b) ρ_0(Cd)=50 μg·L^{-1}

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

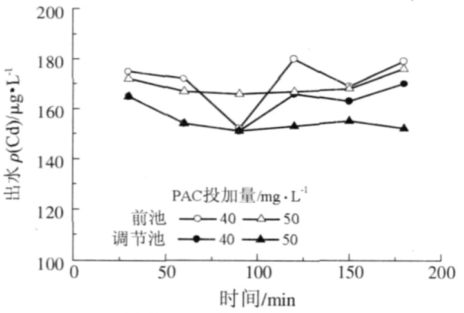

图 5(c) ρ_0(Cd)=250 μg·L-1

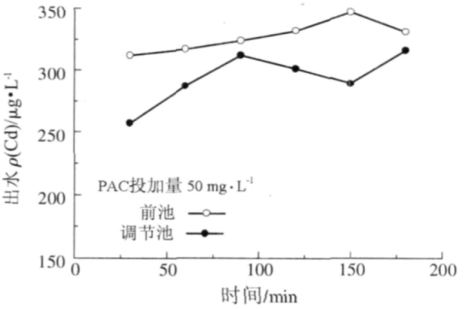

图 5(d) ρ_0(Cd)=500 μg·L-1

图 5 PAC 对不同镉超标水平的去除效果

Fig.5 Removal effect of cadmium with different times concentration of standard

图 5 表明，镉初始质量浓度分别为 25 和 50 μg·L-1 时，增大 PAC 的投加量，可显著提高对镉的去除率，镉初始质量浓度分别为 250 和 500 μg·L-1 时，增加 PAC 的投加量，镉的去除率提高并不明显。针对超标 5 倍的镉污染，PAC 投加量为 40 mg·L-1 时，可处理至剩余镉只超标 2 倍以内；镉污染超标 10 倍、50 倍和 100 倍时，投加 50 mg·L-1 的 PAC，去除率分别为 58%、38%和 41%，剩余镉超标约为 5 倍、31 倍和 60 倍。

图 5 还表明，前池对镉的去除占主要部分，前池的 HRT 仅为 3 min，可见 PAC 对镉吸附速率很快。由以上结果可知，中试结果与小试基本一致，且数据稳定性较好，一方面是由于取水口水质波动较小，另一方面是由于活性炭对水中溶解性小分子有机物几乎没有吸附作用，处理效果稳定。

采用 PAC 吸附法对饮用水源地突发镉污染进行应急处理时，对于不同污染水平的镉突发污染所投加的适宜 PAC 投加量及对应得处理效果见表 3。

3 结 论

增大 PAC 的投加量可显著提高对低污染倍数镉污染的去除率，但针对高倍数的镉污染，强化 PAC 投加量，去除效果并不明显。镉初始质量浓度为 25 μg·L-1 时，投加 40 mg·L-1 的 PAC，剩余镉含量仅超标 2 倍；镉初始质量浓度分别为 50、250、500 μg·L-1 时，投加 50 mg·L-1 的 PAC 时，剩余镉含量分别超标 5 倍、29 倍和 64 倍，表明 PAC 对镉的去除能力有限，需要与水厂其他工艺联用，以期达到对镉的有效消减。

表 3 PAC 参考投加量及相应的消减效果

Tab.3 Removal efficiency of cadmium at different PAC dosage

原水镉超标倍数	PAC 投加量 / mg·L-1	出水镉超标倍数	消减效率 /%
<10	40	2～4	>50
10～50	50	4～31	50
50～100	50	31～60	40

PAC 对不同初始镉含量的污染快速吸附阶段在 10 min 以内。10 min 时，镉的去除率均达到 30% 左右；延长吸附时间，PAC 对镉的去除率增加趋势缓慢，60 min 时基本达到吸附平衡。符合水源地应急处理的时效性和“关口前移”原则。

PAC 对镉的吸附规律可用 Freundlich、Langmuir 等温吸附模型较好地拟合，PAC 对镉主要是以单分子层的化学吸附为主，因而，对含量较高的镉污染的去除能力有限。

中试结果表明，针对超标 5 倍的镉污染，投加 40 mg·L-1 的 PAC 时，总去除率达 56%，剩余镉含量超标 2 倍左右。针对超标 10 倍、50 倍和 100 的镉污染，投加 50 mg·L-1 的 PAC 时，对镉总的去除率分别为 58%、39.2%和 41.3%，剩余镉含量分别超标 4 倍、31 倍、60 倍，结果与小试结论基本一致。

参考文献：

[1] 何向明,吴明福,章民驹,等. 南海饮用水源突发性污染应急处理系统的研究开发和建立[J]. 城镇供水,2006(6): 17-20.

[2] 阮仁良,张勇. 黄浦江上游水源地突发性水污染事故应急处置预案探讨[J]. 上海水务, 2006,22(3): 1-4.

[3] 邱廷省,成先雄,郝志伟,等. 含镉废水处理技术现状及发展[J]. 四川有色金属, 2002(4): 137-139.

[4] 任仁,黄俊. 哪些物质属于内分泌干扰物（EDCs）[J]. 安全与环境工程, 2004,11(3): 7.

[5] 黄鑫,高乃云,张巧丽. 改性活性炭对镉的吸附研究[J]. 同济大学学报:自然科学版, 2008,36(4): 508-513.

[6] 高中方,周克梅,陈志平,等. 镉污染源水的应急处理技术研究[J]. 中国给水排水, 2009,25(11): 86-88.

[7] 梁永梅,刘伟,马军. pH 和腐殖酸对高铁酸盐去除水中铅、镉的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003,35(5): 545-548.

[8] Shin Eun Woo, Rowell Roger M. Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement[J]. Chemosphere, 2005,60(8):1054-

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1057.

[9] Choy Keith K H,McKay Gordon. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model[J]. Chemosphere, 2005,60(8): 1141-1145.

[10] Abou-Mesalam M M. Sorption kinetics of copper, zinc, cadmium and nickel ions on synthesized silico-antimonate ion exchanger[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003,225(3): 85-89.

[11] 赵乾杰,丁卫东,黄原,等. 粗苯污染事故应急处理[J]. 干旱环境监测, 2006,20(1): 56-59.

[12] K G Babi, K M Koumenides, A D Nikolaou, et al. Pilot study of the removal of THMs, HAAs and DOC fromdrinking water by GAC adsorption[J]. Desalination, 2007,210: 215-224.

[13] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].

[14] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.

[15] 张玉政,黄延林,邸尚志,等. 饮用水水源突发性 Cd(Ⅱ)污染应急处理实验研究[J]. 安全与环境学报, 2008,8(5): 19-21.

[16] 傅金祥,王锋,由昆,等. 粉末活性炭吸附工艺应急处理苯酚污染[J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版, 2008,24(4): 633-636.

[17] 夏晓萍. 粉末活性炭应急处理模拟突发 LAS 污染源水试验研究[J]. 净水技术, 2008,27(5): 28-32.

RESEARCH ON EMERGENCY TREATMENT OF ACCIDENTAL CADMIUM POLLUTION OF RAW WATER BY POWDERED ACTIVATED CARBON

Wang Xingang[1,2], Liu Xueqing[1], Chen Fangyan[1], Tang Yubin[1], Lu Xiwu[2], Zhang Dong[3], Wang Shaoxiang[4]

(1. School of Biotechnology and Environmental Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212018, China;
2. Department of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China;
3. National Engineering Research Center of Urban Water Resources Development and Utlization, Shanghai 200050, China;
4. Shanghai Chengtou Raw Water Co. Ltd., Shanghai 200050, China)

Abstract: In the background of cadmium pollution occurred suddenly in HuangPu upriver source water, emergency treatment efficiencies of cadmium by powdered activated carbon (PAC) adsorption was developed. Jar tests were conducted to investigate the influence of PAC dosage and adsorption time on the removal efficiency of cadmium. At the same time, the pilot study was conducted to investigate the optimum PAC dosage according to the jar tests by simulating process of Songpu raw water plant in order to explore the adsorption capacity in emergency treatment. The jar results showed that increasing in PAC dosage cought enhance removal rate of cadmium with low concentration notably, but little improve for high concentration cadmium. The pilot tests showed that: the initial cadmium concentration with 5 times of standard value can be decreased to below 2 times by adding 40 mg·L^{-1} PAC. When the initial cadmium concentration exceed standard value 10 , 50 and 100 times, removal efficiency was 58% , 38% and 41% respectively by adding 50 mg·L^{-1} PAC, and the final cadmium concentration exceed standard value about 5 times, 31 times and 60 times. Thus, through jar tests and pilot tests, it could provide technical support for emergency treatment with cadmium-polluted accident.

Keywords: cadmium; abrupt pollution; emergency treatment; powdered activated carbon

(上接第 64 页)

STUDY ON THE TREATMENT OF DYE WASTE WATER BY CATALYTIC OXIDATION OF INTENSIVE INNER ELECTROLYSIS AND HYDROGEN PEROXIDE OXIDATION ADDING

Su Chengyuan[1,2], Wei Jinshang[1], Chen Menglin[1], He Xingcun[1], Huang Zhi[1]

(1.School of Environment and Resources, Guangxi Normal University, The Guangxi Key Lab of Environmental Engineering Protection andAssessmen, Guilin 541004, China; 2. School of Municiple and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Haerbin 150090, China)

Abstract: With the active red dye X-3B simulation as the wastewater treatment targets, it was investigated the factors on the intensive inner electrolysis and catalytic oxidation of intensive inner electrolysis and hydrogen peroxide oxidation adding, such as the processing time, the ratio of liquid and solid and pH. The results showed that the optimum conditions of iron copper process were the conditions of bluestone concentration was 1%,deposition time was 2.5 min; The proper reaction conditions of treatment by improved inner electrolytic process were: pH is 5~6,the ratio of liquid and solid was 2 mL·g^{-1}, reacting under the room temperature with 25 min. Under these conditions, the COD removal efficiency and discoloration rates could reach about 83% and 97%. The proper reaction conditions of treatment by catalytic oxidation of intensive inner electrolysis and hydrogen peroxide oxidation adding were given as follows: the ratio of liquid and solid was 2 mL·g^{-1}, reaction time in the electrolytic was 25 min, pH was from 4~6,H_2O_2 dose 4 mL·L^{-1}, and reaction time 20 min. Under these conditions, removal rates of COD and discoloration were about 99% and 90%.

Keywords: copper-plating iron filings; Enhanced within the electrolysis; reactive red dye X-3B; catalytic oxidation

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net