

六氯苯污染源水的饮用水应急处理工艺研究

楚文海¹,高乃云^{1*},李青松¹,陈蓓蓓¹,姚娟娟¹,尚亚波²,秦祖群² (1.同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092; 2.镇江市自来水公司,江苏 镇江 212001)

摘要: 针对长江水源地可能发生的六氯苯(HCB)突发污染事故,开展了应急处理工艺研究.考察了混凝剂聚合硫酸铁(PFS)投加量、KMnO₄预氧化和木质粉末活性炭(PAC)吸附预处理对 HCB 去除效果的影响.根据静态试验,设计了三因素三水平正交试验,进一步考察了 KMnO₄氧化与 PAC 吸附联用预处理-混凝沉淀工艺去除 HCB 的效果.结果表明,常规处理无法有效去除 HCB;单独 KMnO₄预氧化无法明显改善混凝沉淀对 HCB 的去除效果;PAC 联用吸附预处理可明显提高去除效率.正交试验结果表明,在 PAC、PFS、KMnO₄投加量分别为 40、5.0、0.5mg/L 的最佳条件下,HCB 去除率为 98.97%,但浊度在 2NTU 以上.选取 PAC 吸附预处理-混凝沉淀工艺进行中试试验,结果表明,在 PFS 和 PAC 投加量分别为 15mg/L 和 40mg/L 时,HCB 的去除率在 98%以上,HCB 剩余浓度和浊度分别在 1μg/L 和 1NTU 以下.

关键词: 六氯苯; 应急处理; 粉末活性炭; 饮用水

中图分类号: X 703,TU991.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2008)06-0507-05

Emergent treatment processes for drinking water in HCB polluted source water. CHU Wen-hai¹, GAO Nai-yun^{1*}, LI Qing-song¹, CHEN Bei-bei¹, YAO Juan-juan¹, SHANG Ya-bo², QIN Zu-qun² (1.State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092,China; 2.Zhenjiang Water Supply Company, Zhenjiang 212001, China). *China Environmental Science*, 2008,28(6): 507~511

Abstract: In the case of the shock loading of hexachlorobenzene (HCB) in the Yangtze water head site, emergency treatment processes for drinking water were developed. The influence of the polyferric sulfate (PFS) coagulant dosage, KMnO₄ preoxidation and powdered activated carbon (PAC) adsorption coupled with coagulating sedimentation was examined according to the raw water quality variation and practical emergency treatment experience. Orthogonal experiments were carried out to investigate the effect of KMnO₄ preoxidation on PAC adsorption combined with coagulating sedimentation. HCB couldn't be removed effectively to guarantee the final effluent quality. Single KMnO₄ preoxidation was unable to improve the removal efficiency of HCB by coagulation sedimentation, while the PAC adsorption pretreatment coupled with coagulation sedimentation proved to be effective, and the removal effect of static experiment was better than dynamic pilot tests. The orthogonal experimental results showed that the removal rate of HCB reach 98.97% under the most favorable condition that the dosages of PAC, PFS and KMnO₄ were 40,5.0 and 0.5mg/L, respectively. The final HCB concentration and turbidity dropped below 1μg/L and 1NTU when the most favorable dosages of PAC and PFS were 40mg/L and 15mg/L.

Key words: hexachlorobenzene; emergent treatment; powdered activated carbon; drinking water

六氯苯(HCB)是《斯德哥尔摩公约》中被列为首批需要采取国际行动的 12 种典型持久性有机污染物(POPs)之一,在美国和欧盟均被列为优先控制污染物的“黑名单”上^[1-2].HCB 曾被作为杀虫剂使用,广泛分布于土壤、空气、水体及底泥中^[3],由于它能在生物体内积聚,且不易降解,对人体健康和整个生态系统的危害不可忽视^[4-5].国内学者曾报道从城市河流水体、底泥和自来水中

均检测出较高浓度的 HCB^[6-7].

近年来,因化工产品的排放和泄漏引发的水源水突发性污染事故不断,饮用水水源污染的应

收稿日期: 2007-11-02

基金项目: 国家“十一五”课题(2006BAJ08B06);国家“863”项目(2002AA601130, 2004AA649410);江苏省科技厅社会发展计划项目(BS006039)

* 责任作者, 教授, gaonaiyun@mail.tongji.edu.cn.

急处理措施引起人们的高度重视,国内许多学者开始对其进行系统的研究^[8-11].作者针对长江水源地可能发生的 HCB 污染事故,以文献[12]所规定的 HCB 限值 $1\mu\text{g/L}$ 为标准开展了应急处理工艺研究,旨在为紧急应对水源水 HCB 突发性污染提供有效处理措施.

1 材料与方法

1.1 材料与设备

试验用水为长江镇江段原水,试验期间原水水质:水温为 $18\sim 35^\circ\text{C}$,浊度为 $32.7\sim 81.2\text{ NTU}$,pH 值为 $6.8\sim 7.6$, COD_{Mn} 为 $1.55\sim 3.15\text{ mg/L}$, UV_{254} 为 $0.035\sim 0.068\text{ cm}^{-1}$.

木质粉末活性炭(PAC),分析纯,购于国药集团;聚合硫酸铁(PFS)和高锰酸钾(KMnO_4)皆为分析纯.

中试试验装置及工艺流程如图 1 所示.设计水量为 $1\text{ m}^3/\text{h}$.PAC 配制成炭浆后由计量泵泵入进水水箱,停留时间 20 min ,设有搅拌器,转速约为 200 r/min ,以保证 PAC 和原水充分混合而不沉降.

1.2 静态试验

1.2.1 混凝沉淀试验 将一定量的 PFS 投加到 1000 mL 水样中,置于六联搅拌机上.在 400 r/min 条件下快速混合 2 min ,然后依次在 90 r/min 条件下搅拌 6 min ,在 45 r/min 条件下搅拌 9 min ,最后静置 20 min ,并测定上清液中目标物质的浓度^[8].

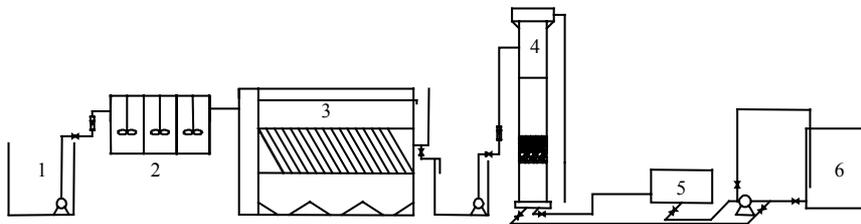


图 1 中试试验装置及工艺流程

Fig.1 Flow diagram of process during the pilot test

1. 进水水箱 2. 机械搅拌絮凝池 3. 斜板沉淀池 4. 砂滤柱 5. 中间水箱 6. 反冲洗水箱

1.2.2 预处理工艺-混凝沉淀试验 先在水样中投加 KMnO_4 或 PAC,并以 400 r/min 的转速搅拌 20 min ,然后投加 PFS,余下步骤同 1.2.1 节^[8].

1.2.3 正交试验 通过正交试验确定应急处理最佳工艺条件和各因素对处理效果的影响.影响混凝效果的因素很多,但针对 HCB 而言,根据以往应急方案研究经验^[8-10],确定正交试验因素水平如表 1 所示.

表 1 正交试验因素水平

Table 1 Factors and levels in orthogonal experiments

因素	水平		
	I	II	III
PAC(mg/L)	20	40	60
PFS(mg/L)	2.5	5.0	7.5
KMnO_4 (mg/L)	0.5	1.0	1.5

注:试验中PFS投加量统一按 Fe^{3+} 的质量计算

1.3 中试验证

配制一定浓度的 HCB 原液,用计量泵打入进水水箱,使污染浓度保持在 $50\mu\text{g/L}$ 左右.以改变 PFS 和 PAC 的投加量等条件为运行工况,每一工况运行稳定后,连续测定 6 h 内处理工艺流程出水中的 HCB、浊度等指标.HCB 采用 Agilent6890N 气相色谱仪测定,仪器测定条件参照文献[3].

2 结果与讨论

2.1 静态试验

2.1.1 混凝沉淀试验 在 HCB 初始浓度分别为 $11.3, 49.7\mu\text{g/L}$ 的条件下,考察了 PFS 投加量对 HCB 去除效果的影响,结果见图 2.由图 2 可见, HCB 初始浓度为 $11.3\mu\text{g/L}$ 时,混凝沉淀工艺对 HCB 去除率为 $50\%\sim 70\%$,上清液中 HCB 浓度在 $4\mu\text{g/L}$ 左右; HCB 初始浓度为 $49.7\mu\text{g/L}$ 时,混凝沉

淀工艺对 HCB 去除率为 60%~80%,上清液中 HCB 浓度在 15 $\mu\text{g/L}$ 左右,均无法达标.原因是混凝沉淀主要去除相对分子质量大于 6000 的有机物,对低相对分子质量有机物的去除效率较低^[11].因此,单靠增加 PFS 的投加量来去除原水中 HCB 的方法不可取.

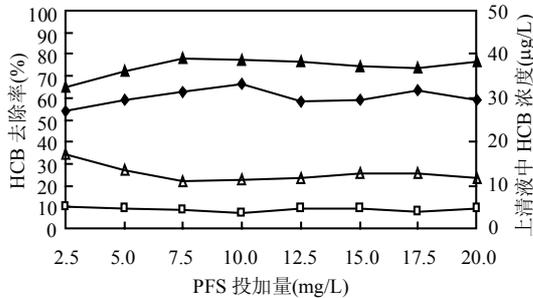


图2 PFS 投加量对 HCB 去除效果的影响
Fig.2 Removal effect of HCB under different dosages of PFS

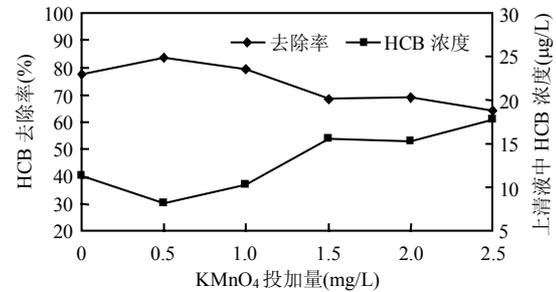
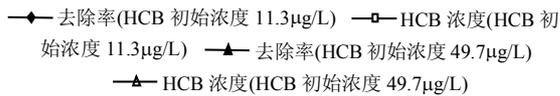


图3 KMnO_4 预氧化-混凝沉淀工艺去除 HCB 的效果
Fig.3 Removal effect of HCB by process of KMnO_4 preoxidation, coagulation and sedimentation

2.1.2 KMnO_4 氧化预处理-混凝沉淀工艺去除 HCB 在 HCB 初始浓度为 49.7 $\mu\text{g/L}$ 、PFS 投加量为 7.5mg/L 的条件下,考察了 KMnO_4 预氧化对 HCB 去除效果的影响.由图 3 可以看出,投加少量 KMnO_4 (0.5mg/L)时,对 HCB 的去除效果有一定促进作用,但水中剩余 HCB 的浓度仍未达标.当继续增加 KMnO_4 的投加量时,对 HCB 的去除效果明显降低.原因是当 KMnO_4 投加量较少时, KMnO_4 在氧化过程中生成的新生态水合 MnO_2 能够通过吸附作用形成以这种产物为核心的密实絮体^[13],从而通过优化混凝作用提高对 HCB 的去除率.随着 KMnO_4 投加量的增加,水中腐殖质等还原性物质被 KMnO_4 氧化而导致结构破裂,吸附和络合在其中的小分子有机物(包括 HCB)被释放,从而影响对 HCB 的去除.因此,单独 KMnO_4 预氧化无法改善混凝沉淀对 HCB 的去除效果.

2.1.3 PAC 吸附预处理-混凝沉淀工艺去除 HCB PAC 具有发达的细孔结构和巨大的比表

面积,对水中的有机污染物具有很好的去除效果,用于应急处理时灵活方便^[10].因此,在 HCB 初始浓度为 49.7 $\mu\text{g/L}$ 、浊度为 47.6NTU、PFS 投加量为 7.5mg/L 的条件下,考察了 PAC 吸附预处理-混凝沉淀工艺对 HCB 的去除效果,结果见图 4.

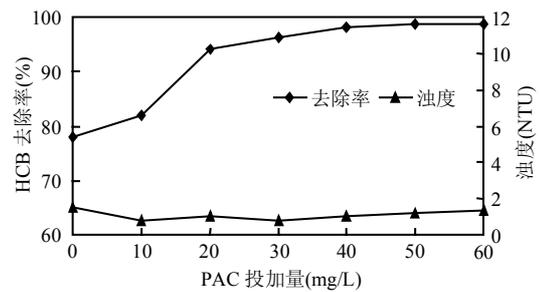


图4 吸附预处理-混凝沉淀工艺对 HCB 的去除效果
Fig.4 Removal effect of HCB by adsorption, coagulation and sedimentation

由图 4 可见,随着 PAC 投加量的增加,HCB 的去除率明显提高.PAC 投加 40mg/L 时,HCB 去除率在 98%以上(上清液中 HCB 浓度在 1 $\mu\text{g/L}$ 以下),满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)对六氯苯的要求,且浊度在 2NTU 以下^[12].

2.1.4 KMnO_4 与 PAC 联用预处理-混凝沉淀去除 HCB 在 HCB 初始浓度为 49.7 $\mu\text{g/L}$ 条件下进行正交试验,试验方案及结果见表 2.通过正交试验可得出 PAC、PFS、 KMnO_4 的最佳投加量分别为 40.0、5.0、0.5mg/L.在此条件下进一步试验可得 HCB 去除率为 98.97%,但浊度在 2.0NTU 以上.各因素对 HCB 去除率的影响顺序为 KMnO_4 (4.4)弱

于 PAC(6.2)和 PFS(14.2),且 KMnO_4 起的是负面影响($k_1 > k_2 > k_3$),即 KMnO_4 氧化预处理抑制 PAC 吸附预处理-混凝沉淀工艺对 HCB 的去除.原因是 KMnO_4 预氧化本身对 HCB 的去除效果并不明显,且在 PAC 浓度高时先与 PAC 相互消耗^[8].因此,只需选取 PAC 吸附预处理-混凝沉淀工艺进行中试试验,验证该工艺去除 HCB 的效果.

表 2 HCB 污染原水应急处理试验方案及方差分析
Table 2 Testing program and analysis of variance on emergent treatment for raw water polluted by HCB

试验号	PAC (mg/L)	PFS (mg/L)	KMnO_4 (mg/L)	HCB 去除率 (%)
1	1(20)	1(2.5)	1(0.5)	70.06
2	1(20)	2(5.0)	2(1.0)	91.27
3	1(20)	3(7.5)	3(1.5)	86.35
4	2(40)	1(2.5)	2(1.0)	82.05
5	2(40)	2(5.0)	3(1.5)	85.97
6	2(40)	3(7.5)	1(0.5)	98.10
7	3(60)	1(2.5)	3(1.5)	81.16
8	3(60)	2(5.0)	1(0.5)	98.59
9	3(60)	3(7.5)	2(1.0)	82.73
k_1	82.56	77.76	88.92	
k_2	88.71	91.94	85.35	
k_3	87.49	89.06	84.49	
R	6.2	14.2	4.4	

2.2 中试试验

在 PAC、PFS 投加量分别为 40.0、5.0mg/L 的条件下进行试验时,水中浊度明显升高,在 2NTU 以上.这是由于 PFS 投加过少,导致 PAC 不能充分凝聚沉降.综合考虑,确定在中试试验中 PAC 和 PFS 的投加量分别为 40mg/L 和 7.5mg/L,并将 PAC 的投加点选在进水水箱,其有效容积为 0.32m^3 ,可保证 PAC 与原水充分混合 20min 左右再进行混凝,结果如图 5 所示.由图 5(a)可以看出,PFS 投加量为 7.5mg/L 时,沉淀水中 HCB 剩余浓度在 $1\mu\text{g/L}$ 左右波动,沉淀水浊度为 4~5NTU,HCB 和浊度的去除率均低于静态试验结果.这主要是因为 PAC 的处理效果受吸附时间长短、水处理设备(沉淀池、砂滤柱)对粉末活性炭的分离效率、投炭设备的计量与运行的稳定性、水源水质波动等因素的影响^[9],从而

导致对 HCB 的去除效果比静态试验稍差.

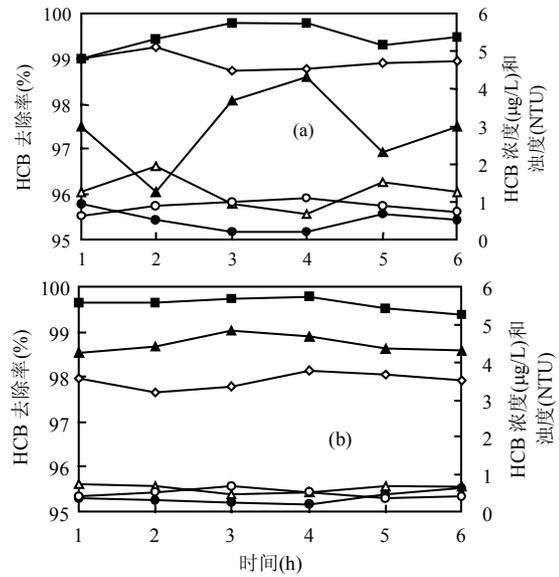


图 5 中试试验结果

Fig.5 Results of pilot tests

(a)PFS 投加量 7.5mg/L (b)PFS 投加量 15.0mg/L

—▲— HCB 浓度(沉淀水) —●— HCB 浓度(过滤水)
—▲— 去除率(沉淀水) —■— 去除率(过滤水)
—◇— 浊度(沉淀水) —○— 浊度(过滤水)

为去除 PAC 微粒、保证出水浊度,需将 PFS 投加量增至 15.0mg/L,所得中试试验结果如图 5(b)所示.沉淀水和过滤后水中 HCB 剩余浓度均在 $1\mu\text{g/L}$ 以下,且浊度也在 1NTU 以下,并且发现过滤对 HCB 的去除作用不明显,因为此时 PAC 已作为沉淀池底泥的一部分而在水中的含量则微乎其微.

3 结论

3.1 HCB 初始浓度为 $11.3\mu\text{g/L}$ 时,混凝沉淀工艺对 HCB 的去除率为 50%~70%,上清液中 HCB 浓度在 $4\mu\text{g/L}$ 左右,HCB 初始浓度为 $49.7\mu\text{g/L}$ 时,混凝沉淀工艺对 HCB 的去除率为 60%~80%.单靠增加 PFS 的投加量去除原水中 HCB 的方法不可取.

3.2 KMnO_4 氧化预处理-混凝沉淀工艺去除 HCB 结果表明,投加少量 KMnO_4 (0.5mg/L)时,对 HCB 的去除效果有一定促进作用,但水中剩余

HCB 的浓度仍未达标;当继续增加 KMnO_4 的投加量时,对 HCB 的去除效果明显降低.单独 KMnO_4 预氧化无法改善混凝沉淀对 HCB 的去除效果.

3.3 PAC 吸附预处理-混凝沉淀工艺去除 HCB
结果表明,在 HCB 初始浓度为 $49.7\mu\text{g/L}$ 、浊度为 47.6NTU 、PFS 投加量为 7.5mg/L 的条件下,随着 PAC 投加量的增加,HCB 的去除率明显提高.PAC 投加 40mg/L 时,HCB 去除率在 98%以上,上清液中 HCB 浓度在 $1\mu\text{g/L}$ 以下.

3.4 通过正交试验得出 PAC,PFS, KMnO_4 的最佳投加量分别为 $40.0,5.0,0.5\text{mg/L}$,在此条件下的 HCB 去除率为 98.97%.各因素对 HCB 去除率的影响顺序为 $\text{KMnO}_4(4.4)<\text{PAC}(6.2)<\text{PFS}(14.2)$,且 KMnO_4 起的是负面影响.

3.5 选取 PAC 吸附预处理-混凝沉淀工艺进行中试试验结果表明,对 HCB 浓度约为 $50\mu\text{g/L}$ 的原水,PFS 和 PAC 投加量分别为 15mg/L 和 40mg/L 时,HCB 的去除率在 98%以上,HCB 剩余浓度和浊度分别在 $1\mu\text{g/L}$ 和 1NTU 以下.

参考文献:

- [1] Howe T S, Billings S, Stolzberg R J, et al. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and hexachlorobenzene in spruce needles of Eastern Alaska [J]. Environment Science and Technology, 2004,38(12):3294-3298.
- [2] Barber J L, Sweetman A J, Wijk D, et al. Hexachlorobenzene in the global environment: emissions levels distribution trends and processes [J]. Science of the Total Environment, 2005,349(1-3): 1-44.
- [3] Pavonia B, Drusiana D, Giacomettia A, et al. Assessment of organic chlorinated compound removal from aqueous matrices by adsorption on activated carbon [J]. Water Research, 2006,40(19): 3571-3579.
- [4] Bailey R E. Global hexachlorobenzene emissions [J]. Chemosphere, 2001,43(2):167-182.
- [5] Cai Quan-Ying, Mo Ce-Hui, Wu Qi-Tang, et al. Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China [J]. Chemosphere, 2007,48(9):1751-1762.
- [6] Wang Ya-wei, Zhang Qing-hua, Lv Jian-xia. Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in sewage sludge of wastewater treatment plants in China [J]. Chemosphere, 2007,

68(9):1683-1691.

- [7] Haruhiko Nakata, Yuko Hirakawa, Masahiro Kawazoe, et al. Concentrations and compositions of organochlorine contaminants in sediments, soils, crustaceans, fishes and birds collected from Lake Tai, Hangzhou Bay and Shanghai city region, China [J]. Environmental Pollution, 2005,133(3):415-429.
- [8] 陈蓓蓓,高乃云,刘成,等.粉末活性炭去除原水中阿特拉津突发污染的研究 [J]. 给水排水, 2007,33(7):9-13.
- [9] 张晓健.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.
- [10] 刘成,高乃云,马晓雁.高藻及微囊藻毒素污染原水的应急处理工艺研究 [J]. 中国给水排水, 2006,22(21):9-13.
- [11] Kim Hyun-Chul, Hong Jong-Hyun, Lee Seockheon. Fouling of microfiltration membranes by natural organic matter after coagulation treatment: a comparison of different initial mixing conditions [J]. Journal of Membrane Science, 2006,283(1-2): 266-272.
- [12] GB5749-2006,生活饮用水卫生标准 [S].
- [13] Crimi M L, Siegrist R L. Association of cadmium with MnO_2 particles generated during permanganate oxidation [J]. Water Research, 2004,38(4):887-894.

作者简介: 楚文海(1983-),男,山东济宁人,同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室博士研究生,主要研究方向为水处理理论与技术.发表论文 3 篇.

环 保 信 息

中国履行 POPs 公约能力建设项目启动 5 月 21 日~22 日,“中国履行斯德哥尔摩公约能力建设项目”启动会在京召开,来自国内外的专家和代表深入探讨了我国在履行斯德哥尔摩公约(POPs 公约)方面能力建设的不足和需求.通过能力建设项目的顺利实施,将会进一步推动我国建立以政府为主导、企业为主体、行业公众广泛参与、国际社会大力支持的 POPs 削减机制;而在国家层面提高相关部委的履约能力,在地方层面选择 POPs 问题比较典型、有一定条件的省(市)削减和控制 POPs 提供经验和建议.启动会对如何解决影响我国 POPs 履约的政策、资金和技术等关键问题进行了探讨,并提出了相应建议.

摘自《中国环境报》
2008-05-02