

• 城镇给排水 •

饮用水应急除镉净水技术与 广西龙江河突发环境事件应急处置

张晓健 陈 超 米子龙 王成坤

(清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要 对饮用水应急除镉技术和 2012 年广西龙江河突发环境事件应急处置进行了技术总结。首先归纳了应急除镉的技术原理、工艺控制条件和实施要点,然后概括介绍了有关龙江河突发环境事件,对其应急处置的措施和效果进行了全面总结。在此次事件中,通过采取河道投药进行弱碱性化学法沉镉处置和下游汇流调水稀释的措施,实现了把含镉污染水团控制在龙江河河段范围内、下游柳江镉浓度不超标的控制目标要求。对于河道沉镉处置可能产生的环境影响做了详细说明,并总结了环境后评估的初步结果。在龙江河突发环境事件中除了最严重的镉污染外,还含有砷、铊、锑等多种污染物,自来水厂应急处理的难度极大。在水专项应急处理课题研究的基础上,通过采取针对性措施,实现了下游柳州自来水厂出水的全面达标,保障了供水安全。

关键词 镉污染 应急处理 龙江河突发环境事件

Emergent cadmium removal technology for drinking water and measures for environmental accident in Guangxi Longjianghe River

Zhang Xiaojian, Chen Chao, Mi Zilong, Wang Chengkun

(School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The emergent cadmium removal technologies in drinking water and the measures for environmental accident in Guangxi Longjianghe River in 2012 were summarized. Firstly, the principles of the emergent cadmium removal technology, control condition and application key points of the process were summarized; then the environmental accident in Longjianghe River was generally introduced, and the corresponding emergency measures and effects were summarized comprehensively. Through alkaline and aluminum coagulant were added in the river to settling cadmium and dilution was made downstream, the influence area of cadmium pollution was controlled in Longjianghe River and the cadmium concentration in downstream Liujang River met the requirement of both environment and drinking water. The environmental influence of settled cadmium in the river was evaluated and results were presented. Apart from cadmium, other pollutants, such as arsenic, thallium and antimony were existed in the river and made great challenge to drinking water treatment. With research results supported in the National Water Pollution Control and Management Technology Major Project on emergent drinking water treatment and by taken specific emergent treatment, drinking water from water treatment plant of Liuzhou City successfully met drinking water standards in all items and guaranteed drinking water safety.

Keywords: Cadmium pollution; Emergent drinking water treatment; Longjianghe River environmental accident

我国正处于突发环境事件的高发期,每年发生突发环境事件上百起,水污染事件频发,严重影响到城市供水的安全。我国华南、西南地区(广东、广西、湖南、云南、贵州、四川等地)有色金属矿产资源丰富,矿产与冶炼业发达,重金属污染事故也较为频繁,近年来已发生了多起污染事件,如2005年广东北江镉污染事件、2008年贵州都柳江砷污染事件、2010年广东北江铊污染事件、2011年湖南广东武江铊污染事件等。清华大学近年来承担了国家“十一五”科技重大专项的“自来水厂应急净化处理技术及工艺体系研究与示范”等课题,对应急处理技术进行了系统研究,并为以上突发环境事件的现场应急处置提供了技术支持。

2012年1月发生了广西龙江河镉污染事件,张晓健教授作为环保部和住建部的应急专家,担任了广西壮族自治区龙江河突发环境事件应急指挥部专家组副组长,负责对应急处置进行技术指导;陈超副研究员和博士生米子龙、王成坤进行了现场应急处理试验,为应急处理提供了技术支持。现将镉污染应急净水技术和广西龙江河突发环境事件应急处置情况总结如下。

1 应对金属污染物的化学沉淀法应急处理技术

对于水源突发性重金属污染,可以采取化学沉淀法进行应急净化处理,其技术分类与去除对象如下^[1]。

1.1 碱性化学沉淀法

该方法的原理是:利用在碱性条件下,许多金属离子可以生成难溶于水的氢氧化物或碳酸盐沉淀物的特性,在水厂混凝处理前,投加碱把水的pH调到弱碱性,使水中溶解性的金属离子生成难溶于水的细小颗粒物沉淀析出,并附着在矾花上,在混凝沉淀过滤中被去除,处理后的水再投加酸回调pH到中性。该方法可以去除的金属污染物有:镉、铅、镍、银、铍、汞、铜、锌、钒、钛、钴等。

1.2 硫化物沉淀法

一些金属的硫化物比氢氧化物更难溶于水,对于这些污染物可以采用硫化物沉淀法。该方法可以去除的金属污染物有:汞、镉、铅、银、镍、铜、锌等。

1.3 其他化学沉淀法

对于一些溶于水的金属离子,先通过氧化或还原反应改变其价态,生成难溶于水的沉淀物,再通过混凝沉淀过滤去除。有的金属离子则需要采用弱酸性化学沉淀法等其他化学沉淀法。可以去除的金属污染物有:砷、铊、锰(二价)、铬(六价)、铋、钼、硒、银、钡等。

2 镉的饮用水标准与水厂应急除镉技术

2.1 水环境中的镉

水环境中的镉的主要来源包括:铅、锌、锡、铜等有色金属冶炼过程中的排污;电镀、电池、电子元件等的污染。当然水环境中也有一定的天然本底,但含量一般很低。天然水体中的镉多以二价镉离子(Cd^{2+})形式存在。

2.2 镉的健康影响与环境标准

长期低剂量的镉会引起慢性镉中毒,造成肾脏损伤,影响对蛋白质、糖和氨基酸的吸收,造成尿中蛋白含量增加。镉还影响钙的代谢,能够产生骨质疏松等病症,日本曾发生过因长期食用含镉大米造成“痛痛病”的污染公害事件。此外,镉属于可能对人体致癌的物质(2A组),易引发相关癌症。

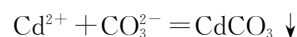
为了保护人体健康,我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)和《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)均规定,水中镉的含量不得超过0.005 mg/L。《渔业水质标准》(GB 11607—89)中镉的浓度限值也是0.005 mg/L。

2.3 水厂应急除镉净水技术

2.3.1 弱碱性化学沉淀法的应急除镉技术原理

对于水源突发性镉污染,自来水厂应急处理可以采用弱碱性化学沉淀法工艺。该技术的原理是:根据碳酸镉难溶于水的特性,调节水的 $\text{pH} > 8$,在此条件下,水中存在的重碳酸根离子会有一部分转化为碳酸根离子,碳酸根离子能够与镉离子生成难溶于水的碳酸镉,从水中沉淀析出。然后再投加铁盐或铝盐混凝剂,利用混凝剂产生的氢氧化铁或氢氧化铝絮体,将细小的碳酸镉颗粒、水中的泥沙等凝聚在一起,形成沉降性很好的较大颗粒,通过沉淀过滤去除。

碳酸镉的溶解沉淀反应式为:



镉离子的溶解平衡浓度计算式为:

$$[Cd^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[CO_3^{2-}]}$$

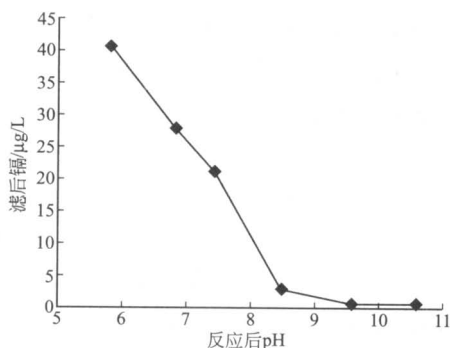
式中 K_{sp} ——溶度积常数, $CdCO_3$ 的 $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-13}$ 。

表 1 所示为水中碱度约为 1 mmol/L 时镉离子溶解沉淀平衡浓度的理论计算值与 pH 的关系。表 1 中水的碱度为 1 mmol/L, 地表水的碱度一般大于此值, 即镉离子平衡浓度更低。

表 1 镉的溶解沉淀平衡浓度与 pH 的关系

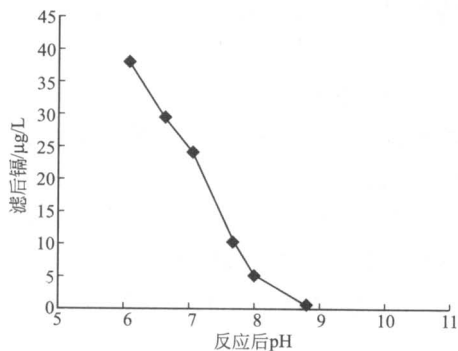
pH	7.8	8.0	8.5	9.0
$Cd^{2+}/mg/L$	0.005 1	0.003 2	0.001 05	0.000 36

图 1 和图 2 所示是在 2005 年 12 月广东北江镉污染事件时所做的除镉试验结果^[2]。图 3 和图 4 所示是 2012 年广西龙江河镉污染事件的现场试验结果。由试验结果可见, 该技术的关键控制因素是 pH, 只有在弱碱性条件下才能有效除镉, $pH \geq 8$ 有很好的去除效果, $pH \geq 8.5$ 可以达标, 铁盐和铝盐混凝剂均可。



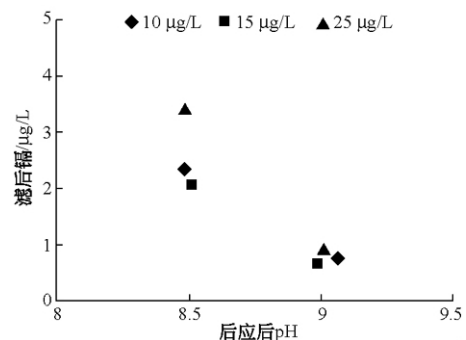
原水为清华自来水配水, 镉 42 μg/L, pH=7.7, 三氯化铁投加量(固体商品重) 20 mg/L

图 1 不同 pH 条件下铁盐混凝剂除镉试验(2005 年 12 月)



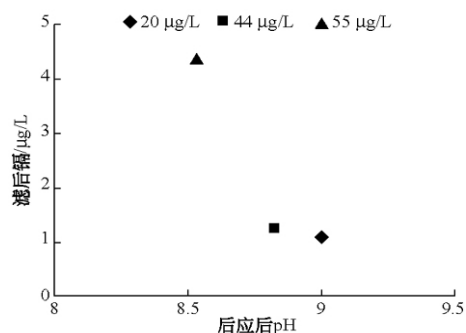
原水为清华自来水配水, 镉 42 μg/L, 原水 pH=7.7, 聚合氯化铝投加量(固体商品重) 50 mg/L

图 2 不同 pH 条件下铝盐混凝剂除镉试验(2005 年 12 月)



原水镉浓度分别为 10 μg/L、15 μg/L、25 μg/L, 原水 pH=7.83, 聚硫酸铁投加量(固体商品重) 10 mg/L

图 3 广西龙江河镉污染铁盐除镉试验(2012 年 2 月)



原水镉浓度分别为 25 μg/L、44 μg/L、55 μg/L, 原水 pH=7.80, 聚合氯化铝投加量(固体商品重) 30 mg/L

图 4 广西龙江河镉污染铝盐除镉试验(2012 年 2 月)

根据混凝烧杯试验和实际水厂应急处理经验, 对于原水镉超标数倍的情况, 调整 pH 到 8~8.5 或以上, 经混凝沉淀过滤后可以满足出水镉达标的要求。

在水专项应急课题中曾进行了弱碱性化学沉淀法除镉的最大应对能力的试验, 结果见表 2。

表 2 弱碱性化学沉淀法对不同浓度镉的去除效果

初始镉/μg/L	25.1 (约 5 倍)	56.14 (约 10 倍)	262 (约 50 倍)	520 (约 100 倍)
反应后 pH	9.28	9.21	9.25	9.29
滤后镉/μg/L	0.28	0.45	3.08	6.51

注: 原水 pH=7.8, 三氯化铁投加量 10 mg/L(以 Fe 计)。

如表 2 所示, 在 pH 为 9.3 的条件下, 可应对镉超标约 50 倍的原水。

2.3.2 弱碱性化学沉淀法应急除镉净水工艺要点
净水厂采用弱碱性化学沉淀法的应急除镉净水

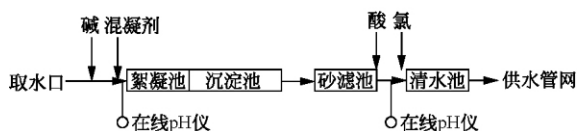


图5 净水厂弱碱性化学沉淀法应急除镉工艺流程

工艺流程如图5所示。

净水厂应急除镉净水处理工艺要点：

(1) 在弱碱性条件下除镉，控制pH为8.0~8.5。混凝前加碱把原水调成弱碱性，在弱碱性条件下进行混凝、沉淀、过滤处理，去除包裹在矾花絮体中的含镉沉淀物。

(2) 滤后水加酸回调pH。把滤池出水的pH调回至7.5~7.8，满足生活饮用水要求(pH为6.5~8.5)。

此净水工艺增加的运行费用主要为加碱加酸的药剂费，对于华南地区的地表水(原水碱度较低)约为0.04元/m³。

2.3.3 其他除镉净水方法

文献中除镉水处理的其它方法有：硫化物沉淀法(投加硫化物，生成硫化镉难溶沉淀物，再通过混凝沉淀过滤工艺去除)、铁氧化体法(碱性条件下用硫酸亚铁加热通入空气氧化，形成含镉铁氧化体沉淀物，再用磁分离法回收)、改性活性炭吸附法(用浓硝酸对颗粒活性炭进行改性，增加活性炭中的含氧官能团，通过化学吸附作用除镉；普通的活性炭对镉离子的吸附能力有限)、固体吸附法(沸石、磺化煤、壳聚糖、炉渣、粘土等)、生物吸附法、离子交换法、反渗透法、溶剂萃取法、蒸发回收法等。从水质安全性、技术成熟度、经济性、对环境的影响及工程可行性等因素考虑，课题组推荐在饮用水应急处理中优先采用弱碱性化学沉淀法。

3 广西龙江河突发环境事件

3.1 事件发生过程

2012年1月，广西自治区龙江河发生了突发环境事件。1月13日，河池市拉浪水库网箱养鱼发现死鱼，经当日晚紧急监测，发现拉浪水库上下游河段污染严重，其中水体镉含量最高处超标约80倍(最高0.408 mg/L)，砷超标数倍(最高0.31 mg/L)，并直接威胁下游居民饮用水安全。

经查，本次污染事件由河池市某企业非法排污

造成，生产中排出的高浓度含镉废液长期积累后，在短时间内排入龙江河，造成龙江河突发环境事件。经对河中污染水团的测算，排入水中的镉总量约21 t。由于此次龙江河镉污染事件污染物排放量很大，如仅靠水利调度稀释，事件后果将极为严重，会造成下游柳州市的供水水源镉超标时间超过1个月，最大超标倍数可达10倍以上，并且镉污染的影响范围可能会超出广西，污染到整个西江下游。

1月18日广西壮族自治区启动了突发环境事件二级响应预案，要求做到“四个一切，三个确保”(即动用一切力量、一切措施、一切手段、一切办法进行处置，确保柳州市自来水厂取水口水质达标，确保柳州市供水达标，确保柳州市不停水)，确保下游城市与沿河群众的饮水安全。

通过应急处置，本次污染事件的影响范围被控制在龙江河河段范围内，保证了下游柳江的供水安全。到2月21日龙江河全线水质达标，广西壮族自治区于2月22日宣布解除二级应急响应，事件结束。珠江水系与镉污染实际影响范围见图6。

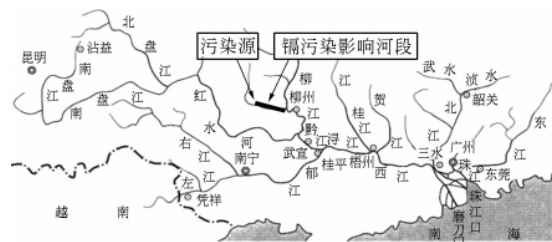


图6 珠江水系与广西龙江河突发环境事件影响区域

3.2 应急处置措施

事件发生后，广西壮族自治区应急指挥部决定采取以下5项应急处置措施：

(1) 加强水质监测，掌握水体污染动态变化情况，为应急处置的科学决策提供基础依据。

(2) 排查并切断污染源，严肃查处责任人。

(3) 河道投药消减水体污染物，即采用弱碱性化学沉淀法除镉，在几级梯级电站处投加液碱和聚合氯化铝混凝剂，把污染水团中的溶解性镉离子沉降到河底，尽最大可能降低污染物浓度，控制影响范围。

(4) 调水稀释，即控制龙江河污染水团的下泄

流量,加大融江的水量,通过稀释减轻对下游柳江的污染。

(5) 设立自来水厂应急处理安全屏障,确保柳州市的饮用水安全。

3.3 水质监测与事故污染源

事故发生后,环保部门沿龙江河和下游柳江设置了 19 个监测断面,每小时测定 1 次,为应急处置的科学决策提供了基础数据。

经查,本次事故的污染源是河池市鸿泉立德粉材料厂。该厂地处龙江河边,在更改产品后未作登记,名为生产立德粉,实际上已经改为重金属提炼。该厂以当地其他有色金属冶炼厂的烟道灰为原料,采用萃取法生产铟,提取铟的萃余废液中含有高浓度镉($4\sim 6\text{ g/L}$)等多种重金属,直接排入厂内暗藏的落水洞。从 2011 年 8 月开始铟的生产,至 2012 年 1 月初共生产铟约 2.2 t,排出镉 30~40 t。排入落水洞的废水在地下溶洞中长期积累(当地为喀斯特溶岩地区),然后在短时间内突然集中排入龙江河,造成本次突发环境污染事件。经对水体污染团测算,此次事件排入水体的镉总量约为 21 t。

4 龙江河镉污染事件的河道投药应急处置

4.1 河道投药处置

本次事件污染物的排放量很大,如仅靠稀释作用,受污染的河段将延伸至下游很远范围,后果将极为严重。为减轻对下游的污染,采取了河道投药消减措施,即在河道中采用弱碱性化学沉淀法除镉,通过在几级阶梯电站处投加液碱和聚氯化铝混凝剂,把污染水团中的溶解性镉离子沉降到河底,尽最大可能控制污染影响范围。河道投药处置由环保部华南环境科学研究所负责技术指导。

河道投药处置的具体做法和效果是:

(1) 沿龙江河在 4 个梯级电站(叶茂电站、洛东电站、三岔电站和糯米滩电站)处分别设置了投药处置点,对镉浓度超标 2 倍以上的污染水团进行投药拦截。

(2) 在电站的入口处投加液体烧碱(见图 7),把河水的 pH 从原有的 7.7~7.8 提高到 8.1~8.4(前期曾投加石灰,但因劳动强度大、卫生条件差、溶解



图 7 河道处置液碱投加照片



图 8 河道处置混凝剂投加照片

速度慢等,后期均改用液碱)。

(3) 在电站出口处投加聚氯化铝(见图 8),投加量与自来水厂投加量基本相同,利用电站坝下急流条件进行水力混合、絮凝反应,再在下游缓流河段中沉淀,所形成的含有氢氧化铝、泥沙、碳酸镉等固体物的絮体沉到河底。

(4) 投药处置对镉的单级去除率为 40%~60%,经过对污染水团多级投药,把污染水团控制在了龙江河河段内。投药期为 1 月 28 日~2 月 9 日,共投加液碱、石灰和聚氯化铝各数千吨,河道中沉镉共约 18 t。

4.2 调水稀释

龙江河最后与融江汇合,汇合后形成柳江。事件中加大融江上水库电站的放流量,按照龙江河与融江的汇流比为 1:2 进行控制,通过稀释减轻对下游柳江的污染。龙江河糯米滩电站(距离汇流点 19 km)放流量 $80\sim 100\text{ m}^3/\text{s}$,融江大埔电站(距离汇流点 21 km)放流量约 $200\text{ m}^3/\text{s}$,在通过河道投药使龙江河出口镉浓度超标倍数不大于 2 倍的条件下,使下游柳江及柳州市自来水厂取水口(汇流点下游 30 km 处)镉浓度达标。

通过河道投药和调水稀释的措施,实现了把污染水团控制在了龙江河河段范围内、下游柳江镉浓度不超标的控制目标要求。河道投药与下游稀释效果见图 9。

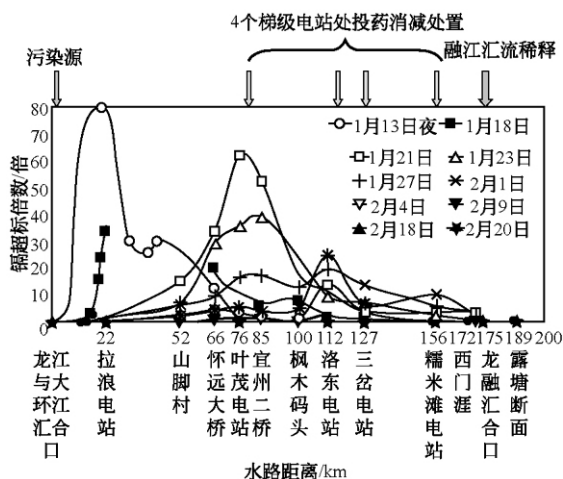


图9 龙江河镉污染事件河道投药与下游汇流稀释的效果

4.3 河道沉镉处置的环境影响

对于龙江河镉污染应急处置采取的河道投药沉镉措施,是否会产生严重的次生灾害,包括:河道投碱对水环境的影响,铝盐混凝剂和含铝沉泥对水环境的影响,特别是含镉沉泥,是否会造成沉镉河段的长期生态灾害问题。对此,特做以下说明。

4.3.1 投加药剂及含铝沉淀物的环境影响

(1) 投加液碱问题。投碱处置使水体的 pH 从 7.6~7.8 增加到 8.1~8.4,但仍符合《地表水环境质量标准》(pH 为 6~9)和《渔业水质标准》(pH 为 6.5~8.5)的要求,不会对水生生物造成酸碱性危害。

(2) 投加混凝剂问题。本次龙江河现场处置每级投加聚氯化铝为 15~20 mg/L(以商品重计),此投加量只比自来水厂混凝剂投加量略有增加。由于是梯级分段投加,相当于对河水进行了几次自来水厂的混凝沉淀净化处理,对处理后的河水没有不利的环境影响。

(3) 含铝沉泥问题:所投加的混凝剂中的铝元素,反应后以氢氧化铝的形式与泥沙一起沉降到河底。铝元素是地壳中的宏量元素,排在氧、硅之后为第三位,含量 8.8%,《土壤环境质量标准》和《渔业水质标准》中也没有对铝的限值。并且含铝沉淀物对底泥含铝量的增加量有限。因此含铝沉泥不会构成环境危害。

4.3.2 对含镉沉泥环境影响的预判

在决定采用河道沉镉处置之时,对含镉沉泥是

否会造成长期环境危害问题,做出了如下预判。

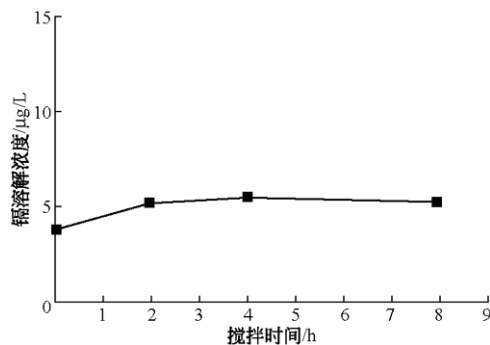
(1) 停止投碱调整河水的 pH 后,龙江河已沉淀下来的含镉污染物将缓慢溶解释出(详见后述溶出试验结果),但释放后龙江河水中的镉浓度不会超过《地表水环境质量标准》。

(2) 含镉沉淀物可以随着泥沙向下游输运,特别是在汛期随着泥沙一起,会大量向下游输运。但在自来水厂处理后,不会对城市供水水质造成影响。

(3) 沉镉的缓慢释放和随泥沙向下游输运将使沉镉从沉镉区排出,有利于龙江河的生态恢复。经一段时间(预计 1 年内)的水力冲刷、溶解释放和沉泥覆盖,可以基本上消除沉镉的环境影响。

(4) 由于只是短期影响且清淤处置难度过大,对污染区内含镉沉泥不需要进行底泥清淤处理。

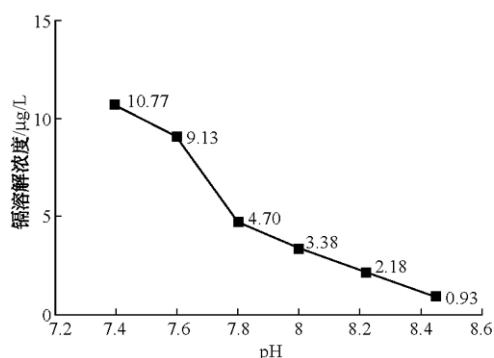
含镉沉泥的溶出试验结果见图 10 和图 11。试验方法是先取高浓度受污染的龙江河水进行碱性化学沉淀法除镉,调 pH 8.8,聚氯化铝投加量 30 mg/L,进行化学沉淀除镉。然后进行含镉沉泥的镉溶出试验,把上清液倒掉,含镉沉泥加入清水至原容积,在特定 pH 条件下充分搅拌,再静置沉淀过滤,测定溶解态的镉。试验结果显示:回调 pH 后很快达到新的溶解沉淀平衡,在 pH 7.8 时水中溶解镉浓度为 0.005~0.009 mg/L,在 pH 8 时为 0.003~0.005 mg/L,与理论计算结果基本相同。即含镉沉泥在新的 pH 条件下可以很快建立溶解沉淀平衡,停止投碱调整河水的 pH 后,龙江河已沉淀下来的含镉污染物将缓慢溶解释出,但溶解镉浓度基本不会超标。



原水镉 83.2 μg/L;除镉条件:pH 8.8,聚氯化铝 30 mg/L;

镉溶出条件:沉泥加清水,调 pH 8 后搅拌

图 10 含镉沉泥的镉溶出时间试验



原水铅 43.5 $\mu\text{g/L}$; 除铅条件: pH 8.8, 聚氯化铝 30 mg/L ;
铅溶出条件: 沉泥加清水, 调 pH 后搅拌 2 h

图 11 含铅沉泥的铅溶出浓度与 pH 的关系

4.3.3 应急处置的环境影响后评估

事件之后, 有关部门对龙江河突发环境事件进行了环境影响后评估, 后评估内容包括: 事件损失核算、处置效果评价、后续环境影响监测等。在环境影响后评估中, 对龙江河铅污染河段保持密切监测, 包括对水质、底泥、水生生物(鱼类、底栖生物、水草、藻类、鸭等)中铅含量的监测。后评估的初步结果如下。

(1) 水中铅浓度。流经铅沉淀区的龙江河水铅浓度略有增加, 但没有超标。只在 2012 年 4 月的第一次大洪峰中, 因沉泥泛起, 部分沉铅区内铅浓度短时(数小时)略为超标(不超过 1 倍)。流出沉铅段的水中铅浓度在 5 月以后已小于 0.001 mg/L , 6 月下旬已接近上游背景值 0.000 1~0.000 5 mg/L 。

(2) 沉铅的归趋。随着沉铅的溶解释放和泥沙输运, 至 6 月底, 龙江河总沉铅 18 t 中已有约 12 t 被排出进入到下游柳江(水体通量 5.6 t, 泥沙通量 9.0 t, 另需扣除上游背景通量约 3 t), 事故处置河段底泥铅浓度已降低一个数量级。

(3) 水生生物中的铅含量。按照底泥—藻—水草—鱼的食物链传递顺序, 铅含量逐级降低, 没有出现富集现象。

综合以上情况, 环境影响后评估得出了如下初步结论: 龙江河大量应急处置的含铅沉积物在严密监控下已有序迁移至下游及柳江河段。事故源周边环境风险在降低, 龙江河水质风险已基本消除, 事故处置河段水生生物处于恢复期, 对龙江河和柳江的环境影响仍在监测中, 应急处置沉积物与水质状况一直处于预测的安全范围内。

5 龙江河铅污染事件的自来水厂应急处理

5.1 自来水厂除铅应急处理工艺改造

为确保柳州市自来水的供水安全, 对柳州市的自来水厂(河西水厂, 30 万 m^3/d ; 柳东水厂, 6 万 m^3/d)进行了应急除铅工艺改造, 采用弱碱性铁盐混凝沉淀法的应急除铅净水工艺, 改造工作包括如下几项。

(1) 设立水源水铅浓度快速检测仪(应急检测车)。

(2) 在水厂加装液碱(在混凝前投加)和盐酸(在过滤后投加)的药剂投加设备(计量泵和碱罐车、酸罐车)与监测系统(在线 pH 计)。

(3) 把水厂原使用的聚氯化铝混凝剂改换为聚硫酸铁, 能够同时应对砷等污染物, 并避免使用铝盐因 pH 调至弱碱性可能产生的出水铝超标问题。

(4) 增加助滤剂, 加强过滤效果等。

此外, 还从北京紧急调用了一套移动式应急投加碱药剂投加设备, 供柳东水厂使用。在应急除铅工艺改装后, 进行了应急处理的技术演练和人员培训。

在采取上述应对措施之前, 柳州市取水口铅浓度已接近 0.005 mg/L , 水厂对铅的去除效果仅为约 20%。经过河道投药应急处置, 大部分铅污染物被削减在龙江河段内, 未影响到柳州市的正常取水, 柳州市自来水厂取水口铅浓度 < 0.005 mg/L 。再经过水厂净水工艺的完善, 通过改用铁盐混凝剂和加大混凝剂投量, 尽管未加碱调整 pH, 出厂水铅浓度一般已小于检出限(< 0.000 5 mg/L)。

5.2 其他重金属的污染问题

此次龙江河突发污染事件为有色金属冶炼烟道灰酸浸液(湿法冶金)的排放, 除铅以外, 还有多种重金属污染物, 包括: 砷、铊、锑等, 属于重金属复合污染。河道弱碱性化学沉淀法处置对于多种金属污染物有一定的处理效果, 但对砷、铊、锑等金属污染物的去除效果不佳, 尚不能满足水质要求。监测数据显示, 柳州市自来水厂的水源水中砷、铊、锑等金属污染物在个别时段仍有超标, 特别是在事件后期, 虽然龙江河出水铅浓度已大幅下降, 但因融江上游水库存水已基本放空, 融江的稀释水量被迫减少, 造成柳州市自来水厂取水口处虽然铅不超标, 但锑和铊超标。通过在自来水厂采取针对性的应急处理, 才实现了柳州市自来水出厂水的全面达标。

5.2.1 砷的去除

砷是一种公认的有毒致癌物质。砷的水质标准是:《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)(Ⅲ类水体)0.05 mg/L,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)0.01 mg/L。砷的饮用水标准比地表水标准更为严格,因此可能出现水源水未超过地表水标准、而出厂水已经超过饮用水标准的情况。本次事件中,在采取针对性措施前柳州自来水厂取水口处和出厂水砷含量曾接近0.01 mg/L。

自来水厂应急除砷的工艺是:预氧化铁盐混凝沉淀法。其除砷原理是,通过氢氧化铁矾花对五价砷(砷酸氢根)的吸附作用来除砷,如果原水中的砷是三价砷(亚砷酸),还需增加预氯化先把三价砷氧化成五价砷。自来水厂应急除砷技术已在2008年贵州都柳江砷污染事件中在三都县自来水厂得到成功应用^[3],可以应对水源超标数倍(按饮用水标准超标几十倍)的砷污染水源水。在本次事件中,改用铁盐混凝剂和加大混凝剂投量后,柳州市河西水厂出厂水的砷 <0.01 mg/L,满足饮用水卫生标准要求。

5.2.2 铊的去除

铊属于高毒类物质,对人的致死剂量为8~12 mg/kg,绝对致死剂量14 mg/kg,有致突变性、生殖毒性、胚胎毒性和致畸性。长期低剂量摄入可导致慢性铊中毒,其症状为中枢和植物神经系统功能紊乱、心脏功能和肝功能改变、脱发等。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)和《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)对铊的限值均为0.000 1 mg/L。铊在水环境中的主要存在形式是一价铊离子(Tl^+),自来水厂常规处理工艺对铊基本上没有去除效果。

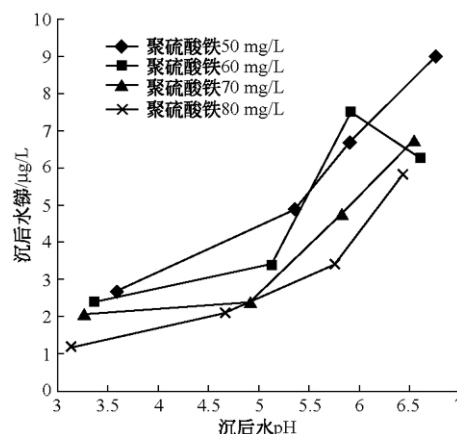
自来水厂应急除铊的工艺是:预氧化混凝沉淀法。其除铊原理是,先用氧化剂把一价铊氧化成三价铊,再生成难溶于水的氢氧化铊沉淀物 $Tl(OH)_3$,通过混凝沉淀过滤去除。氧化剂可以采用高锰酸钾、氯、二氧化氯等,其中弱碱性高锰酸钾法的除铊效果最好,其原理是在碱性条件下新生态 MnO_2 对铊的吸附作用强,并且在较高pH条件下 Tl^{3+} 的溶解平衡浓度更小。自来水厂应急除铊技术已在2010年广东北江铊污染事件中在清远、佛山、广州等市的多个自来水厂得到成功应用,可以应对水源超标数倍的铊污染水源水。在本次事件的后期,水源水中铊略

有超标,约0.5倍,在加强预氯化和高锰酸钾预氧化后,柳州市河西水厂出厂水的铊 $<0.000 1$ mg/L,满足饮用水卫生标准要求。

5.2.3 锑的去除

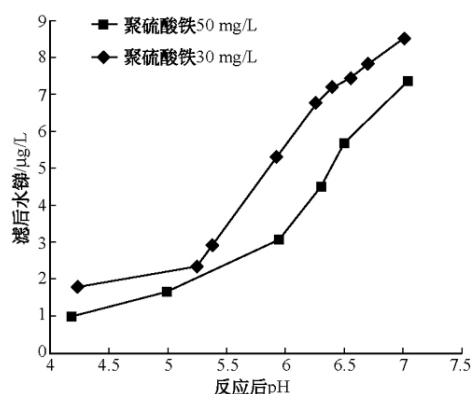
长期低剂量摄入锑可引起慢性锑中毒,造成寿命减少、胆固醇增加、血糖降低等问题。有的锑化合物(三氧化锑,属三价锑)可能对人体致癌(2A组)。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)和《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)对锑的限值均为0.005 mg/L。在含溶解氧的地表水中锑主要以五价锑的锑酸根($Sb(OH)_6^-$)形式存在。自来水厂常规处理工艺对锑基本上没有去除效果。

自来水厂应急除锑的工艺是:弱酸性铁盐混凝沉淀法。除锑技术的原理是,在弱酸性条件下,利用表面带有高密度正电荷的氢氧化铁胶体对带负电的锑酸根进行电性吸附,通过混凝沉淀过滤去除水中的锑。除锑烧杯试验数据见图12和图13。自来水厂应急除锑技术已在2011年湖南广东武江锑污染事件中在韶关自来水厂得到成功应用,可以应对水源超标数倍的锑污染水源水。在本次事件的后期,柳州市自来水厂水源水中锑超标1倍多。经过现场烧杯试验和水厂不同条件的对比运行(见表3),确定了采用弱酸性铁盐混凝沉淀法,在应急除镉工艺已加装设备的基础上,仅把碱槽罐车和酸槽罐车的前后位置颠倒,即实现了弱酸性铁盐混凝沉淀法除



试验原水为2011年7月2日武江湖南广东省界断面处河水, 锑 $27.6 \mu\text{g/L}$, pH 7.8, 浊度 24 NTU ;根据水专项成果确定工艺,试验由广州自来水公司和韶关自来水公司人员进行,数据图由笔者整理

图12 广东武江锑污染河水的除锑试验



试验原水为 2012 年 2 月 19 日广西柳州市河西水厂
取水口河水, 锡 11.12 $\mu\text{g/L}$, pH 7.86

图 13 广西柳江锡污染河水的除锡试验

表 3 柳州市河西水厂除锡工艺条件对比数据(2012 年 2 月 21 日)

沉淀池	水量 /m ³ /h	原水锡 /mg/L	原水 pH	聚硫酸铁 /mg/L	反应后 pH	回调 pH 7 的 加碱点	滤后 水锡 /mg/L
一号	1 700	0.010	7.8	20	5.5	沉后	0.004
二号	1 700	0.010	7.8	50	6.0~6.5	滤后	0.003

锡运行。柳州市河西水厂的运行情况是: 规模 30 万 m^3/d , 满负荷, 从 2012 年 2 月 21 日~3 月中按除锡工艺运行, 聚硫酸铁投加量 50 mg/L , 加酸调节混凝沉淀后 pH 6~6.5, 滤后再加碱回调 pH 到 7 以上, 出厂水锡浓度约为 0.003 mg/L , 水质全面达标。

6 结语

6.1 龙江河突发环境事件应急处置总结

此次龙江河突发环境事件的污染物排放量大, 水体污染物浓度高, 且多种污染物共存, 应急处置的难度大, 尽管如此, 此次事件的应急处置工作, 方案

科学合理, 措施及时有效, 效果好于预期, 把事件的影响范围控制在有限区域内, 实现了自治区党委和政府确定的确保柳州市及其下游城市和沿河群众饮用水安全的目标。

6.2 对重金属污染物应急处理技术的新发展

通过试验研究和实际应用, 确定了与水厂混凝沉淀过滤净水工艺相结合的化学沉淀法是应对重金属污染物的有效应急处理方法, 研究获得了应对不同重金属污染物的应急处理工艺及其参数。其中, 对镉、砷、铊、锡的水厂应急处理技术及其实际应用达到了国际领先水平。

致谢: 谨以本文作为对镉污染应急处理和广西龙江河突发环境事件应急处置的技术总结, 并对共同参加应急处置的应急指挥部、环保部应急中心、住建部城建司、广西住建厅、广西环保厅、环保部华南环科所、柳州市住建局、柳州威立雅水务公司、南宁自来水公司、深圳水务集团、广州自来水公司等单位的各位同仁的全力合作, 表示衷心感谢!

参考文献

- 张悦, 张晓健, 陈超, 等. 城市供水系统应急净水指导手册, 北京: 中国建筑工业出版社, 2009
- 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. 给水排水, 2006, 32(6): 6~12
- 张晓健, 陈超, 李勇, 等. 贵州省都柳江砷污染事件的应急供水技术与实施要点. 给水排水, 2008, 34(6): 14~18

○ 电话: (010)62781779

E-mail: zhangxj@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2012-11-16

青 岛 “十二 五” 环 境 保 护 规 划 出 台

近日, 青岛市发布了《青岛市“十二五”环境保护规划》(以下简称“规划”), “规划”将实施污染减排、结构性污染治理、水污染防治、大气污染防治、固体废物综合利用及处置、生态建设、农村环境保护和环境监管与应急能力建设等 8 类重点工程, 总投资约 525 亿元。大沽河和海泊河、李村河、胶州湾、墨水河等 5 个流域将被重点治理, 完成全流域截污治污、河道清淤和综合整治。而白沙河、大沽河上游等水环境质量较好的河流会被重点保护, 环保部门会对流域状况实行定期巡检和加密巡检, 对流域的污水排放进行溯源跟踪, 及时发现并解决污水点源问题。

环湾保护战略也是“规划”中强调的重点。环保部门会继续推动老城区企业的搬迁改造工作, 通过将污水接入市政管网和提高排放标准等措施, 大力削减污染物入海量, 实施以海泊河、李村河、胶州湾、墨水河等市区河道为重点的环湾流域截污。排放到胶州湾的污水要求处理得更加严格, 力争使污水集中处理率达到 95% 以上, 使胶州湾污水处理厂出水全部达到一级 A 标准。市区还将新建、扩建海泊河、胶州湾、高新区等 11 个污水处理厂, 总处理能力达到 135 万 m^3/d 。

(通讯员 武云甫 黄殊云)