

论述与研究

江西新余仙女湖镉铊砷突发环境事件应急供水

张晓健¹, 林朋飞², 陈超¹

(1. 清华大学 环境学院, 北京 100084; 2. 中国石油大学<华东> 化工学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 2016年4月,由于企业偷排废水,酿成了江西新余仙女湖突发环境事件,新余市部分水厂停水。该事件主要污染物为镉、铊、砷,属重金属复合污染,应急净水的难度大。课题组在原有分别针对这几种污染物的应急净水技术的基础上,通过现场试验,确定了应对镉、铊、砷复合污染的水厂应急净水工艺,并在新余市的第三水厂和河下镇水厂实施了应急净水,及时恢复了城市供水。在应急净水的氧化处理技术上有新的突破,为了满足除铊效果,需要投加过量的高锰酸钾,为此在沉后水投加焦亚硫酸钠,用来还原剩余的高锰酸钾,并投加助滤剂强化滤池过滤效果,从而大幅度提升了工艺的可操控性和处理效果的稳定性。所确定的应对镉、铊、砷复合污染的应急净水工艺,易于改造和运行,净水效果稳定,适用于不同类型的水厂,在应对多种重金属复合污染的应急净水技术上有重要发展。

关键词: 突发环境事件应急处置; 应急供水; 镉; 铊; 砷

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)09-0001-10

Emergent Water Supply in Environmental Accident of Cadmium, Thallium and Arsenic in Xiannvhu Lake in Xinyu City

ZHANG Xiao-jian¹, LIN Peng-fei², CHEN Chao¹

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Chemistry, China University of Petroleum <East China>, Qingdao 266580, China)

Abstract: In April, 2016, an environmental accident happened due to illegal discharge of industrial wastewater in Xiannvhu Lake, Xinyu City, Jiangxi Province, China. The pollutants included cadmium, thallium and arsenic. Based on technologies dealing with those heavy metals separately, some tests were conducted. An emergent water treatment process was developed for combined pollution of cadmium, thallium and arsenic, and was put into operation in the waterworks in Xinyu City. The municipal water supply was resumed soon. A progress on oxidation technics had been made. An over-dosage of potassium permanganate was needed for thallium removal, therefore, sodium pyrosulfite was added in settler effluent to reduce the exceeded potassium permanganate. Some filtration aid had also been used to enhance the filtration. The process for combined heavy metals pollution had good feasibility and stability, and was suitable for different kinds of waterworks.

Key words: environmental accident responds; emergent water supply; cadmium; thallium; arsenic

1 事件概况

1.1 事件过程

2016年4月3日下午5时左右,江西省新余市仙女湖上游袁河出现死鱼,4月4日—5日经检测确定仙女湖镉超标。以仙女湖为水源的新余市第三水厂从4月5日下午起停止取水,供水中断。事件发生后,国务院、环保部和江西省省委、省政府高度重视。新余市政府启动了突发环境事件应急响应,开展应急处置工作。环保部在4月6日派出工作组赶赴新余市,协助指导应急处置。4月6日晚确定了偷排企业,并切断了污染源。4月7日确定了本次事件的主要污染物是镉、铊、砷,属复合重金属污染。经过对应急净水工艺的现场试验研究和在水厂增加应急药剂投加设备后,4月10日中午新余市第三水厂恢复供水。在严密监控下,污染水团被排泄至袁河下游的赣江,并得到稀释,4月17日仙女湖湖体及袁河仙女湖下游段水质全部达到Ⅲ类水体要求,当日21:00终止应急响应。

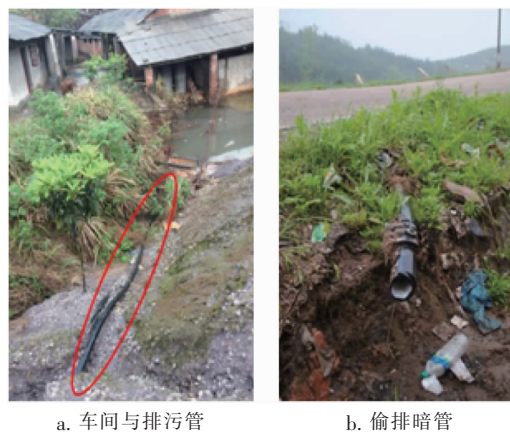
环保部于4月14日发布公报,将事件定级为重大突发环境事件。经事后调查,本次仙女湖突发环境事件共造成直接经济损失约1 190万元。

1.2 肇事企业

发现死鱼后,4月4日—5日环保部门对附近水域采样测定,发现镉浓度超标,最高超标10余倍。4月6日,江西省环保厅会同新余和宜春两市政府,组成了多个排查组,对仙女湖上游袁河周边的工业园区、矿山、尾矿库和所有入湖口开展拉网式排查,并确定了肇事企业是宜春中安实业有限公司(以下简称中安公司)。该企业于2014年8月20日注册成立,经营范围为农业项目开发、有机肥生产及销售。2015年3月被宜春市袁州区彬江镇人民政府关停。2016年2月至事发期间,该企业在没有申请改变经营范围、无环评审批手续、无有效的污染治理设施的情况下,以有色金属冶炼废渣为原料采用酸浸萃取法生产粗钢等产品,废水(萃余液)中含有高浓度的镉、铊、砷等重金属。

中安公司的生产废水(萃余液)仅部分用石灰中和处理,平时储存在废水收集池中,在大雨期间或池满时,通过铺设的暗管直接排入袁河。排放泵规

格:流量为 $25\text{ m}^3/\text{h}$,扬程为 196 kPa ;暗管管径约 70 mm ,长约 2 km (见图1)。经对废水池中的残存废水检测,镉浓度为 $5\,980\text{ mg/L}$,铊浓度为 56.8 mg/L ,砷浓度为 $2\,600\text{ mg/L}$ 。据查,2016年4月3日前后,中安公司在暴雨期间将积存废水偷排入袁河,导致仙女湖的镉、铊、砷超标。



a. 车间与排污管

b. 偷排暗管

图1 肇事企业与偷排暗管

Fig. 1 Factory and wastewater pipe

根据该企业的排污特性,自4月7日起,在原有测定镉的基础上,增加了对其他重金属的测定,确定了本次事件的污染物为镉、铊、砷,而锑、锌、铅、铁等不超标。

1.3 水质标准

长期低剂量摄入镉会引起慢性镉中毒,《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅲ类水体和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)对镉的浓度限值均为 0.005 mg/L 。铊属于高毒类物质,对人的致死剂量为 $8\sim 12\text{ mg/kg}$,绝对致死剂量为 14 mg/kg 。GB 3838—2002集中式生活饮用水地表水源地特定项目和GB 5749—2006对铊的浓度限值均为 $0.000\,1\text{ mg/L}$ 。砷的危害是,摄入高剂量的砷可造成急性中毒,长期摄入低浓度的砷可出现皮肤损伤、周围神经病变、皮肤癌、膀胱癌、肺癌等癌症和血液循环问题。GB 3838—2002中三类水体砷的限值是 0.05 mg/L ,GB 5749—2006对砷的限值是 0.01 mg/L ,即饮用水标准比地表水标准更严格。

1.4 水体污染情况

采用企业生产物料衡算法和水体断面污染物通

量法测算本次事件的污染物排放总量,得到排入水体的镉、砷、砷总量分别约为4、0.15、10 t。偷排点下游是江口水库(后改名为仙女湖),修建于1958年,截袁河蓄水而成,分为上、下两个湖体(钤阳湖和仙女湖),库容分别约为整个水库的20%和80%。

事件造成仙女湖镉、砷、砷超标,超标时间为2016年4月3日—17日,受污染水量约 $2 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。4月5日—15日,水库实际库容为 $(1.7 \sim 2.3) \times 10^8 \text{ m}^3$,入库流量约 $2\,000 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,出库流量为 $(1\,800 \sim 2\,600) \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。其后在袁河下游的水厂完成应急改造后加大了出库流量(4月17日为 $4\,700 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$),排泄污染水团,4月17日晚仙女

湖和袁河下游全线水质达标。

本次事件中受污染水体范围全程共158 km,包括:袁河肇事企业排污口断面至江口水库库尾河段(7 km)、仙女湖全湖(主流流道长27 km)及袁河江口水库坝首至袁河下游汇入赣江处(124 km)。

仙女湖最高超标倍数:镉为10.2倍,砷为5.2倍;砷超环境Ⅲ类水体标准0.02倍,超饮用水标准4.1倍。在江口水电站下泄过程中,下游袁河干流镉、砷浓度不同程度超标,临江镇(袁河汇入赣江前17 km)监测点镉最高超标0.03倍,砷最高超标1.1倍。汇入赣江后各监测点镉、砷浓度均达标。

污染水体与新余市供水系统的位置见图2。

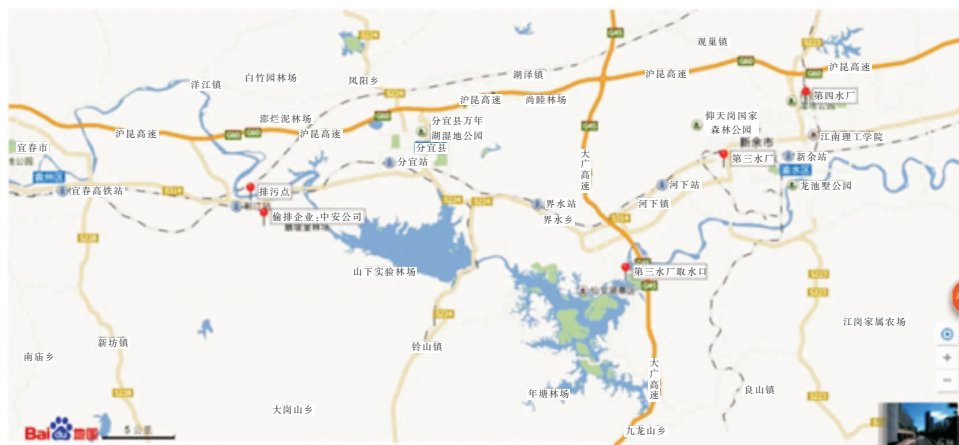


图2 污染水体(袁河与仙女湖)与新余市供水系统位置

Fig. 2 Polluted river and lake and water supply in Xinyu City

1.5 对新余供水的影响

新余市城市供水的主力水厂为第三水厂和第四水厂。此外,西部的河下镇地区由河下镇水厂供水。

第三水厂:水源地为仙女湖,取水口位于仙女湖江口大坝之前,取水后经13 km长的源水输水管到达水厂;水厂采用常规净水工艺(折流式隔板絮凝池/平流沉淀池/V型滤池/液氯消毒),设计规模为 $10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,该季节日常供水量约 $7.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,服务范围包括新余市区的城西、城南及城北部分地区。

第四水厂:水源地为孔目江(另一水系),采用常规净水工艺,设计规模为 $15 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,该季节日常供水量约为 $8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,服务范围包括新余市区的城东、城北及城南部分地区。

河下镇水厂:为河下镇地区供水,规模为 $5\,000 \text{ m}^3/\text{d}$,从第三水厂源水输水管的中途接出源水,净

水工艺为混凝/沉淀/无阀滤池。

仙女湖第三水厂取水口处水质情况:4月5日起镉超标。当日下午取水口处的镉超标2.2倍,出厂水镉浓度已达到 0.005 mg/L 的标准限值,15点取水口停止取水,第三水厂和河下镇水厂的供水中断。最高浓度出现在4月7日,其中镉为 0.035 mg/L ,砷为 $0.000\,62 \text{ mg/L}$,砷为 0.051 mg/L 。达标时间:镉从14日起低于 0.005 mg/L ,砷从17日起低于 $0.000\,1 \text{ mg/L}$,砷从15日起低于 0.01 mg/L (饮用水标准)。

4月5日第三水厂停水后,取水口位于孔目江的第四水厂将出厂水压力由 0.38 MPa 调高至 0.46 MPa ,供水量由 $8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 增至接近 $14 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,在保证管网运行安全的前提下最大限度地减少停水区域。4月8日夜又建成1个管道加压站,以增加向新钢片区的供水能力。但城区西部(五一路以

西、新钢公司生产区等)及河下镇仍受到停水影响。为此,新余市组织了二十多辆消防车开展应急送水。经统计,事件中市政供水量从 $16 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 降至不到 $14 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,减少了约 15%,全程停水影响人口约 17 000 人,阶段性停水影响人口约 40 000 人。

2 应急净水工艺

2.1 净水工艺

此次突发污染事件是镉、铊、砷三种重金属的复合污染,国内外尚无应对此三种重金属复合污染的净水工艺和应用实例。因此,根据已有的分别应对这三种重金属的应急净水处理技术和工艺,通过开展现场应急净水工艺的试验研究,确定了应对镉、铊、砷复合污染的水厂应急净水工艺及其参数,以指导本次突发事件的应急处置。

① 水厂应急除镉工艺

水厂应急除镉可以采用弱碱性化学沉淀法^[1,2]。其原理是:在 pH 值 > 8 的条件下,水中的 Cd^{2+} 生成难溶于水的碳酸镉沉淀物(CdCO_3);工艺:调整 pH 值,通过混凝沉淀/过滤工艺去除,再回调 pH 值至中性。2005 年 12 月的试验结果表明,在进水镉浓度为 $42 \text{ }\mu\text{g/L}$,聚合氯化铝投量为 50 mg/L 或三氯化铁投量为 20 mg/L 的条件下,调整 pH 值在 8.5 以上可以有效除镉,出水水质达标。图 3 所示为水厂应急除镉工艺流程。

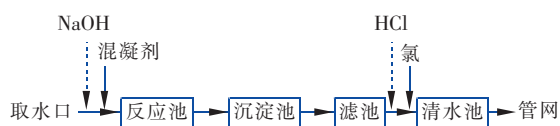


图3 水厂应急除镉工艺流程

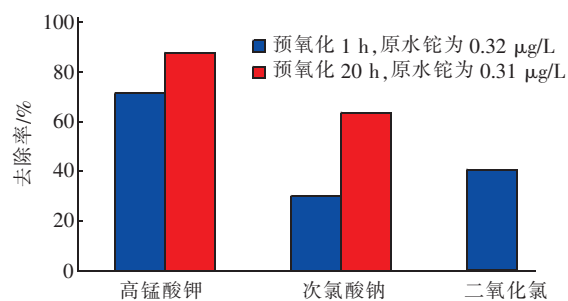
Fig. 3 Water treatment process with cadmium pollution

② 水厂应急除铊工艺

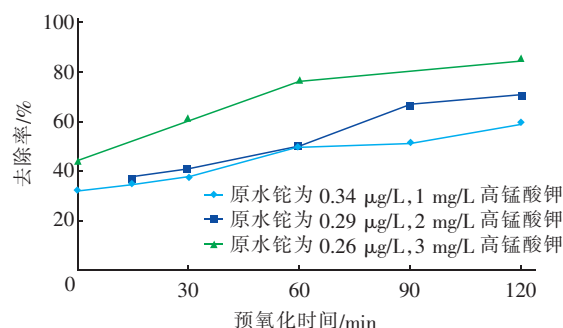
水厂应急除铊可以采用弱碱性高锰酸钾氧化法^[2,3]。原理:先用强氧化剂将 Tl^+ 氧化成 Tl^{3+} ,形成难溶于水的 $\text{Tl}(\text{OH})_3$ 沉淀物,再通过混凝沉淀/过滤去除。其中在弱碱性条件下高锰酸钾法的除铊效果好。

图4所示为不同氧化条件的除铊效果(2010年10月试验)。可知几种氧化剂均有一定除铊效果,其中高锰酸钾的效果最好,且提高 pH 值有利于其氧化除铊,可能机理包括:碱性条件下新生态 MnO_2 对铊的吸附作用更强;在较高 pH 值下, Tl^{3+} 的溶解平衡浓度更低。对铊浓度为 $0.34 \text{ }\mu\text{g/L}$ 的原水,调

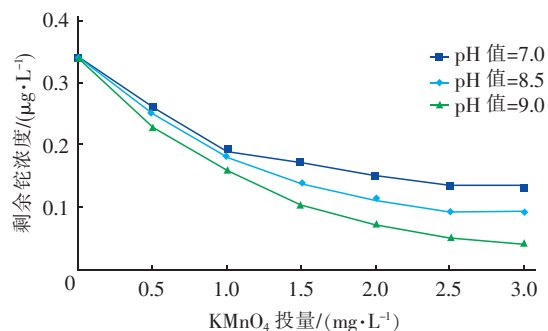
节其 pH 值为 9.0,高锰酸钾投量为 2 mg/L ,预氧化时间为 30 min,出水水质可以达标。水厂应急除铊的工艺流程是在絮凝前投加 NaOH 和高锰酸钾。



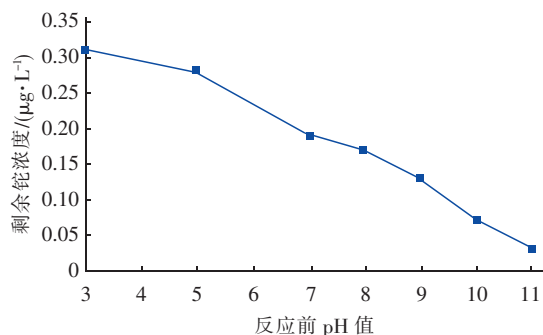
a. 氧化剂种类的影响(氧化剂投加量的电子摩尔分数相同,以 Cl_2 计均为 2 mg/L ;聚合氯化铝投量以氧化铝计为 3 mg/L)



b. KMnO_4 预氧化时间的影响(混凝条件同上)



c. KMnO_4 投量的影响(原水铊浓度: $0.34 \text{ }\mu\text{g/L}$;预氧化时间:30 min,聚合氯化铝:2.4 mg/L)



d. pH 值的影响(原水铊浓度: $0.32 \text{ }\mu\text{g/L}$;高锰酸钾:1 mg/L ,预氧化时间:30 min;聚合氯化铝:2.4 mg/L)

图4 不同氧化条件下的除铊效果

Fig. 4 Thallium removal under different oxidation conditions

③ 水厂应急除砷工艺

水厂应急除砷可以采用预氧化铁盐混凝沉淀法^[4]。原理:水中的砷有三价砷和五价砷两种价态,对于三价砷需先氧化成五价砷,再通过氢氧化铁矾花对五价砷的吸附作用去除。工艺:高锰酸钾预氧化/铁盐混凝沉淀/过滤。需要指出的是,铝盐混凝剂的除砷效果差。图5所示为混凝沉淀法除砷试验(2010年3月)结果:铁盐混凝剂去除五价砷的效果好,且不受pH值的影响,五价砷浓度为0.05 mg/L的原水用5 mg/L(以Fe计)的铁盐混凝剂处理可以达标。铝盐混凝剂(投量同为5 mg/L)的效果比铁盐差,且在pH值>8.5的情况下才能达标。

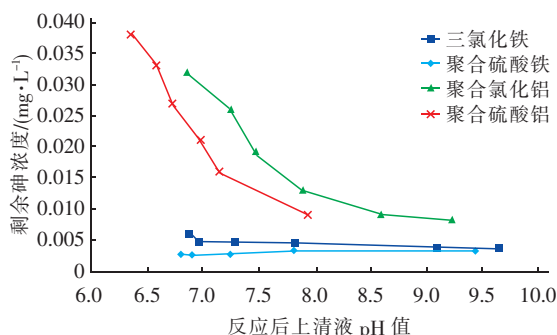


图5 混凝沉淀法除砷效果

Fig.5 Arsenic removal by coagulation

2.2 现场应急净水工艺的确定

对于镉、砷、铊复合污染的净水工艺,除镉只需调高pH值,除砷只要足量的铁盐混凝剂,最难去除的是铊。为此,开展了现场试验研究,4月7日—11日共进行了11组试验,以确定应对镉砷铊复合污染的应急净水工艺。

2.2.1 现场试验

① 试验方法

采用六联混凝搅拌器,按标准混凝沉淀的试验程序,模拟水厂的混凝沉淀处理;沉后水的上清液再经滤纸过滤,模拟水厂的滤后水。其中,试验原水:受污染的仙女湖水源水;预氧化药剂:高锰酸钾、次氯酸钠;混凝剂:三氯化铁(水厂实用聚合硫酸铁,但开始试验时还未到货)和聚合氯化铝;还原剂:焦亚硫酸钠(加入水中后分解成钠离子和亚硫酸根)。

② 试验分组

第一阶段用于确定应急净水基本工艺。其中,第1组考察不同氧化条件(KMnO_4 投加量、预氯化浓度和预氧化时间)下的处理效果;第2组考察提高pH值和预氯化投加量的效果;第3组考察提高

高锰酸钾浓度和延长预氧化时间的效果;第4组用于优化除铊条件。

第二阶段考察工艺关键控制参数。其中,第5组分析混凝剂种类和pH值对除铊效果影响;第6组考察取水口调节pH值和预氧化的效果;第7组考察同时投加高锰酸钾与混凝剂的效果。

第三阶段考察过量高锰酸钾的消解技术。其中,第8组分析焦亚硫酸钠消解过量高锰酸钾对除铊的影响;第9组分析大剂量过量焦亚硫酸钠对除铊效果的影响;第10组分析过量焦亚硫酸钠的处理效果。

附加试验(第11组)用于考察仙女湖与界水河混合原水的净水工艺参数。

2.2.2 试验结果

① 取水口加碱调pH值

在水源取水口处投加NaOH,调节原水的pH值至9.0(或更高),对于镉浓度为0.04 mg/L的原水,经混凝、沉淀、过滤后,出水可以稳定达标(<0.005 mg/L),且有充足余量。原水加碱也为弱碱性高锰酸钾法氧化除铊提供了条件。

② 氧化剂投加点的确定

投加高锰酸钾对一价铊进行氧化,同时也氧化了水中可能存在的三价砷,再通过铁盐混凝剂的混凝、沉淀、过滤去除镉、砷、铊。

由于对铊的氧化需要一定的时间,理想的氧化剂投加点应在取水口处。因此最初考虑在取水口处投加高锰酸钾和次氯酸钠,利用原水输送时间完成对铊的氧化反应。4月7日夜开始在仙女湖水库第三水厂取水口投加次氯酸钠溶液,4月8日13:30起改为投加2.5 mg/L的高锰酸钾。但是,由于该取水口处原来没有预氯化设备,过去也没有投加过氧化剂,在13 km长的源水输水管的管壁上附着有大量还原性的沉积物,造成在取水口投加的氧化剂完全被管壁附着物所消耗,至4月8日夜,进厂水仍没有余氯和剩余高锰酸钾,对铊也没有去除效果。

因此从4月9日凌晨起,停止在取水口处投加氧化剂而改为在水厂内投加氧化剂。在厂内投加高锰酸钾,不利影响是氧化时间短,除铊难度更大;有利条件是投药结果很快见效,便于及时调整。此外,由于第三水厂清水池内没有水,无法开启加氯机,因此厂内的预氯化也无法实施,氧化除铊完全依靠高锰酸钾。

③ 高锰酸钾投加量的确定

在絮凝池进口处投加 KMnO_4 氧化除铊,高锰酸钾的投加量必须过量,使得絮凝池和沉淀池中都保持一定的氧化剂浓度,才能满足除铊要求。对于铊浓度为 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{g/L}$ 的原水,所需高锰酸钾投加量为 2.5 mg/L ,沉后水高锰酸钾的剩余浓度为 $1.5 \sim 2 \text{ mg/L}$ 。试验数据见表1(试验时间为4月9日8:00,采用水厂原水,在取水口仅加碱调节 pH 值,未加氧化剂)。当进厂水开启预氯化后,与氯联合投加可适当降低高锰酸钾投加量。

表1 高锰酸钾与混凝剂同时投加的效果

Tab.1 Removal effect of potassium permanganate added with coagulant

项 目	1	2	3	4	5	6
初始 pH 值	9.16	9.16	9.16	9.16	9.16	9.16
$\text{KMnO}_4/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.5	1	1.5	2	2.5
$\text{FeCl}_3/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	3	3	3	3	3	3
沉后 pH 值	8.8	8.8	8.9	8.9	8.8	8.8
滤后 pH 值	8.7	8.7	8.7	8.8	8.8	8.7
$\text{Ti}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.377	0.259	0.168	0.116	0.126	0.063
$\text{Cd}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	1.3	0.6	0.8	0.8	0.9	0.7
$\text{As}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	13.2	13.6	13.6	14.4	14.5	14.4
$\text{Mn}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.016	0.021	0.052	0.106	0.243	0.244
残余 $\text{KMnO}_4/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0	0.23	0.75	1.15	1.45
注: 原水 Ti、Cd、As 浓度分别为 0.436 、 11.3 、 $45.6 \mu\text{g/L}$, Mn 为 0.209 mg/L ; 混凝剂投量以 Fe 计,下同。						

④ 用焦亚硫酸钠还原剩余的高锰酸钾

对于沉后水中的剩余高锰酸钾,需要投加还原剂焦亚硫酸钠将其还原成不溶性的二氧化锰(MnO_2),再在滤池中过滤去除。为强化滤池对锰、铊的去除效果,在沉淀池出水处增投助滤剂,以强化过滤,保障滤后水水质达标。投加焦亚硫酸钠消解残余高锰酸钾的效果见表2。试验时间为4月9日12:00,试验用水为9日11:55进厂原水, Ti、Cd、As 浓度分别为 0.417 、 16.1 、 $38.3 \mu\text{g/L}$ 。

按化学计量关系,每去除 1 mg/L 的剩余高锰酸钾,消耗焦亚硫酸钠为 0.90 mg/L 。试验显示,焦亚硫酸钠投加过量对除铊效果无影响,为便于运行控制,焦亚硫酸钠的投加可略为过量,以保证出水锰达标。剩余的焦亚硫酸盐可在后续的加氯消毒中被分解成无害的硫酸盐,每去除 1 mg/L 的剩余焦亚硫酸钠,需消耗 Cl_2 约 0.37 mg/L 。

表2 焦亚硫酸钠消解残余高锰酸钾的效果

Tab.2 Effect of potassium permanganate reduction by pyrosulfite

项 目	1	2	3	4	5	6
$\text{KMnO}_4/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	2	2	2.5	2.5	3
$\text{FeCl}_3/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	5	5	5	5	5	5
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1.35	1.35	1.80	1.80	1.80	2.25
初始 pH 值	8.6	9.0	8.6	9.0	8.6	8.6
沉后 pH 值	7.9	8.1	7.8	8.0	7.9	7.8
$\text{Ti}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.214	0.089	0.094	0.063	0.064	0.088
$\text{Cd}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	1.0	1.7	2.4	1.5	1.4	1.2
$\text{As}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	2.4	2.8	2.6	2.8	3.1	2.4
注: 序号为1、3的焦亚硫酸钠投加过量。						

取4月11日11:30进厂原水(Ti、Cd、As 分别为 0.221 、 5.3 、 $12.4 \mu\text{g/L}$),在 KMnO_4 、 FeCl_3 投量分别为 2.5 、 5 mg/L 条件下,经混凝沉淀后残余高锰酸钾浓度为 2.05 mg/L 。取沉后上清液 500 mL 进行焦亚硫酸钠还原试验,结果见表3。

表3 焦亚硫酸钠对除铊效果的影响

Tab.3 Thallium removal by pyrosulfite

项 目		1	2	3	4	5	6
Na ₂ S ₂ O ₅ /mg		0.67	0.92	1.07	1.17	1.42	1.92
残余 KMnO ₄ / (mg·L ⁻¹)		0.5	0	0	0	0	0
残余 Na ₂ S ₂ O ₅ / (mg·L ⁻¹)		0	0	0.3	0.5	1	2
TL/ (μg·L ⁻¹)	1 [#]	0.099	0.083	0.101	0.094	0.086	0.095
	2 [#]	0.092	0.084	0.083	0.089	0.080	0.084
	3 [#]	0.066	0.038	0.026	0.021	0.034	0.032
	4 [#]	0.018	0.018	0.045	0.028	0.021	0.028
Cd/ (μg·L ⁻¹)	1 [#]	1.9	1.5	2.1	1.5	1.5	1.5
	2 [#]	2.0	2.0	1.7	1.9	1.5	1.7
	3 [#]	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
	4 [#]	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3
As/ (μg·L ⁻¹)	1 [#]	4.1	3.6	5.1	4.0	3.8	3.7
	2 [#]	4.1	4.7	4.6	5.2	4.2	4.0
	3 [#]	3.0	2.6	2.8	3.3	3.1	2.5
	4 [#]	2.9	2.5	2.9	3.1	2.7	2.4
Mn/ (μg·L ⁻¹)	1 [#]	470.5	450.7	454.4	416.3	438.8	477.1
	2 [#]	478.9	475.1	475.5	452.5	456.0	479.8
	3 [#]	88.3	113.0	142.1	119.3	151.6	122.3
	4 [#]	75.1	56.4	39.6	33.4	21.0	37.4
注: 1 [#] 、2 [#] 、3 [#] 、4 [#] 分别代表沉后、沉后+还原、沉后+过滤、沉后+还原+过滤。							

⑤ 除砷所需铁盐混凝剂投量

在原水砷浓度为 0.03 ~ 0.05 mg/L 条件下,铁盐混凝剂投加量约为 5 mg/L(以 Fe 计),可以使出水砷稳定达标(<0.01 mg/L),低铁盐混凝剂投加量则不能达到除砷要求。

3 水厂应急净水

3.1 应急供水进程

4月3日下午,上游发现死鱼。5日下午,第三水厂取水口因镉超标停止取水,第三水厂和河下镇水厂供水中断。6日,水厂增加混凝剂投量恢复供水数小时,然后因不能有效除镉而再次停水,环保部工作组抵达,确定并切断了污染源。7日,确定特征污染物为镉、砷、铊,开始应急净水现场试验。8日,继续现场试验,确定工艺参数。9日,继续现场试验,第三水厂开始应急净水调试。10日中午,第三水厂恢复供水。11日,第三水厂应急净水稳定达标。12日,第三水厂开始多水源供水,河下镇水厂开始工艺改造。13日,指导河下镇水厂、临山镇水厂应急净水工艺改造。14日,河下镇水厂恢复供水,临山镇水厂工艺改造完成。15日—16日,各水厂稳定运行,出水水质稳定达标。17日,仙女湖和袁河下游的原水水质达标,解除应急状态。

3.2 第三水厂应急净水工艺改造

3.2.1 工艺流程

根据现场试验结果,结合第三水厂净水工艺情况,确定应急净水工艺为:在取水口加碱调节原水 pH 值为弱碱性,在水厂内进行高锰酸钾预氧化和预氯化,铁盐混凝沉淀,在沉后投加还原剂(焦亚硫酸钠)消除剩余 KMnO_4 ,并投加助滤剂聚合氯化铝改善过滤效果。应急净水工艺流程见图 6(红色虚线箭头所示为应急改造部分),处理规模为 2 500 m^3/h (取水泵房开一台原水泵)。

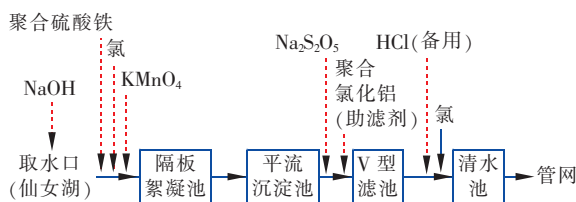


图6 新余市第三水厂除镉、砷、铊应急净水工艺流程

Fig.6 Emergent water treatment process in No.3 Waterwork

3.2.2 工艺要点

在取水口投加 NaOH,调节原水 pH 值为 9.0 ~

9.3,用手持 pH 计控制,NaOH 投量为 10 ~ 13 mg/L。药剂为固体烧碱,配制成 10% 溶液,用计量泵投加。在絮凝反应池前部投加 KMnO_4 ,初始投加量为 2.5 mg/L,配制成 5% 溶液,用计量泵投加。

第三水厂原采用聚合氯化铝作为混凝剂。为有效除砷,同时避免铝盐混凝剂在弱碱性时出水铝含量可能超标的问题,将混凝剂改为聚合硫酸铁。

在水厂应急运行的前期调试期间,因没有压力水,预加氯系统无法运行。在水厂投入运行后,利用原有预氯化系统,开启前加氯,预氯化投加量控制在 2.5 mg/L 左右,同时调低了高锰酸钾投加量。

为保证除砷效果,需保持沉后水高锰酸钾略为过量(沉后水为微红色),然后在沉后水出口处投加焦亚硫酸钠还原过量高锰酸钾。当高锰酸钾投加量为 2.5 mg/L 时,焦亚硫酸钠的投加量为 2 mg/L。在沉淀池出水处搭建了焦亚硫酸钠投加装置。溶药与投加装置为 500 L 水桶,配制浓度为 5%,用水龙头控制投加量。

助滤剂采用聚合氯化铝。投加助滤剂有助于改善过滤效果,有利于将过量高锰酸钾还原后生成的 MnO_2 在滤池中去除。聚合氯化铝投加浓度为 2 mg/L(以商品质量计)。投加装置与焦亚硫酸钠投加装置相同,配制浓度为 5%,用水龙头控制投加量。为使助滤过程有良好混合和反应效果,将助滤剂投药点设在沉淀池出水堰支渠处,满足混凝反应对水力搅拌强度的要求。

后加氯仍按照平时水厂和管网运行的经验进行控制。在滤后水出口处投加液氯,投加量按出厂水余氯浓度约为 0.5 mg/L 控制,以确保消毒效果。

3.2.3 应急净水工艺调试

4月8日在取水口投加次氯酸钠(7日夜和8日上午)和高锰酸钾(8日13:00至9日凌晨),但是由于所投加的氧化剂被原水输水管管壁附着物所消耗,未起到氧化除砷效果。4月9日凌晨决定放弃取水口投加氧化剂方案,改为仅在取水口投加氢氧化钠,而在水厂内投加高锰酸钾。

4月9日上午水厂增加应急药剂投加设备后,开始进行运行调试。运行初期,沉后水直接排放,不进滤池。

4月9日18:00,沉淀池出水经滤纸过滤后特征污染物(镉、砷、铊)浓度已达标,沉后水开始进入滤池。

因在事件前期运行中滤池的滤料已被污染,滤池调试初期滤后水铊浓度反而增加,出水超标。通过一整夜对滤池的强制反冲洗(气水冲洗5~6次)才将滤料清洗干净,滤后水铊浓度逐渐降低。从4月10日中午开始,滤后水铊浓度稳定达标。

3.3 第三水厂运行效果

4月10日中午,第三水厂恢复供水。在后续一周的应急净水期间,水厂运行稳定,出厂水各项指标全面达标。事件后期,随着原水特征污染物浓度逐渐降低,水厂也相应逐步降低了应急药剂的投加量。4月17日,仙女湖原水水质全面达标,应急状态解除,水厂恢复正常运行。

应急运行期间,还为第三水厂抢建了应急源水管,即在界水河边设立临时水泵,铺设长度约300 m的 $\varnothing 500$ mm钢管,将界水河水用泵输送到途经的第三水厂源水管中。4月11日夜界水河临时源水管通水,第三水厂改为仙女湖水源($2\,500\text{ m}^3/\text{h}$)和界水河水源($800\text{ m}^3/\text{h}$)联合供水,水厂应急药剂投加量相应调减。期间,临时源水管多次出现故障停水,届时水厂需及时调整运行工况。事后总结,抢建界水河临时源水管的投入不小,但对应急供水的贡献有限,且运行可靠性较差。

3.3.1 应急除铊效果

第三水厂应急除铊效果见图7。应急期间,原水铊浓度逐渐降低,滤后水铊浓度均在标准限值范围内,应急净水工艺有很好的除铊效果。其间,滤后水铊浓度波动的原因是加药设备故障和药剂投加量控制不稳。

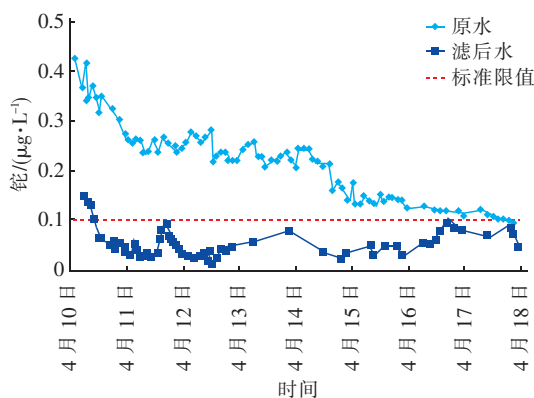


图7 第三水厂应急除铊效果

Fig. 7 Thallium removal in No. 3 Waterwork

3.3.2 滤后水锰浓度

运行初始滤后水有部分样品的锰浓度超标,原

因是高锰酸钾投量不稳定和焦亚硫酸钠投量偏低。但滤后水经清水池混合后,水厂出水锰浓度稳定达标,未影响出厂水水质。通过总结运行经验,保持加药量稳定,在后续运行中滤后水的锰稳定达标。

3.3.3 应急除镉效果

应急除镉效果见图8。应急供水期间原水镉浓度波动下降,滤后水镉浓度稳定达标,应急净水工艺具有很好的除镉效果。

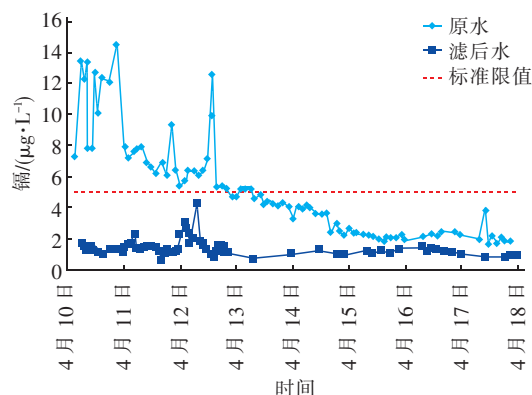


图8 第三水厂应急除镉效果

Fig. 8 Cadmium removal in No. 3 Waterwork

3.3.4 应急除砷效果

应急除砷效果见图9。

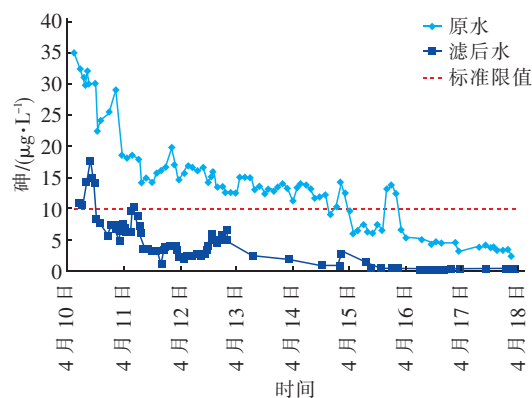


图9 第三水厂应急除砷效果

Fig. 9 Arsenic removal in No. 3 Waterwork

应急供水期间原水砷浓度逐渐降低,在铁盐混凝剂足量投加情况下,滤后水砷浓度稳定达标,应急净水工艺有很好的除砷效果。个别数据异常的原因:4月10日上午滤后水砷浓度偏高,原因是铁盐混凝剂投量只有3 mg/L左右(以Fe计),其后投量提高到5 mg/L(以Fe计),砷稳定达标;4月11日滤后水砷浓度波动,原因是混凝剂投加设备发生故障。

3.3.5 pH 值

应急净水期间,要求在取水口处投加 NaOH 将 pH 值调到 9.0 以上。由于投加量有一定的误差范围,为保证净水效果,碱的投加量略高,实际的 pH 值在 9.1~9.3 之间。

净水所用的聚合硫酸铁的酸性很强,且投加量较大,降低了处理后水的 pH 值,滤后水的 pH 值在 8.1~8.4 之间,符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)对 pH 值的要求,因此应急供水期间对滤后水未进行加酸调整。

3.3.6 其他水质指标

应急供水期间,由新余市水务集团、新余市疾控中心、江西省环境监测中心和新余市环监站对第三水厂的出厂水水质进行监测。新余市水务集团的监测项目包括出厂水日检 9 项和常规指标 42 项。新余市疾控中心的监测项目包括镉、铊、砷和自来水的其他常规检测项目。江西省环境监测中心和新余市环监站的监测项目包括标准中涉及的所有重金属项目(采用 ICP-MS 测定)。监测结果均符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求。

3.4 应急供水的费用

新余市第三水厂应急净水设施改造所购置的设备包括:投加各类药剂的加药桶(500 L 塑料桶 10 个);投加 NaOH 和高锰酸钾的计量泵共 4 台(根据运行经验,以后类似事件也可以不用计量泵,直接用加药桶重力投加)。可见,应急设施设备改造所需的费用很少。水厂应急净水所增加的运行费用主要是药剂费用,见表 4。

表 4 新余市第三水厂应急净水的药剂费用

Tab. 4 Cost of emergent treatment in No. 3 Waterwork

项 目	含量/%	药剂等级	投量/ (mg· L ⁻¹)	单价/ (元· t ⁻¹)	费用/ (元· m ⁻³)
烧碱	≥99	食品级	12	4 200	0.050 4
高锰酸钾	≥99.3	食品添加剂	2.5	28 000	0.070 0
聚合硫酸铁	总铁≥19	一级品	25	1 900	0.047 5
焦亚硫酸钠	≥96.5	食品添加剂	2	2 400	0.004 8
聚氯化铝	氧化铝≥29	饮用水用	2	2 000	0.004 0
液氯			4	800	0.003 2
总计					0.179 9

注: 因是紧急采购,部分药剂的价格高于一般的市场价格。

其他费用为:加强水质监测的检测费用、排放受污染水的耗水、沉淀池加强排泥的耗水、滤池加强冲

洗增加的耗水、应急的人工费用等。第三水厂应急净水在最大投药量时的药剂费用约为 0.18 元/m³,即 1 万元/d 左右。与其他应急处置措施(水环境监测、居民临时供水、抢建应急水源工程、社会稳定等)相比,水厂应急净水所需费用在应急处置的总费用中仅占较小部分。

3.5 河下镇水厂应急净水

河下镇水厂为新余水务集团下属乡镇水厂,供水量约为 5 000 m³/d。水厂的源水与第三水厂相同(由第三水厂源水管的支管输送至河下镇水厂),原水经隔板反应池、斜管沉淀池、无阀滤池处理后进入清水池。借鉴第三水厂应急除镉、铊、砷净水工艺流程和工艺参数,河下镇水厂于 4 月 12 日开始进行应急净水工艺改造,其应急净水药剂投加设备见图 10。



图 10 河下镇水厂应急净水药剂投加设备

Fig. 10 Chemical adding in Hexiazhen Waterwork

应急净水主要工艺参数为:取水口处已加碱调节 pH 值>9.0;预氯化投量为 2 mg/L;KMnO₄ 投加量为 1 mg/L;聚合硫酸铁投量(以 Fe 计)为 5 mg/L;如沉后水呈微红色则少量投加焦亚硫酸钠,不红不投加;沉后水加少量聚氯化铝以强化过滤。所有应急药剂均用溶药桶重力投加。

河下镇水厂于 4 月 12 日着手应急净水工艺改造,增加应急净水投药装置,15:00 开始恢复进水。13 日上午 8:00,沉后水经滤纸过滤后,各特征污染物浓度均满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)要求,沉后水开始进入滤池。

但在滤池运行后发现,滤池出水的铊浓度远超过标准限值,且对滤池多次清洗后出水仍超标。分析原因是前期生产过程中砂滤层中截留了大量污染物,而无阀滤池的冲洗效果差,不能去除滤层中残留的铊。为尽快恢复供水,决定更换滤砂,从 13 日 17:30 开始紧急调配机械、人员、滤砂,于 14 日中午

完成滤池换砂工作,并对滤池进行了清洗。换砂后滤池出水各特征污染物浓度稳定达标,且有较大安全余量,河下镇水厂于14日18:20恢复供水。

河下镇水厂的应急供水显示,所确定的应对镉、铊、砷复合污染的应急净水工艺,不仅适用于设备技术水平较高和管理能力较强的大型水厂,也适用于设备技术水平较低和管理能力较弱的乡镇小型水厂。

4 结语

① 在原有分别应对镉、铊、砷污染的应急净水技术的基础上,通过现场试验,研究确定了应对镉、铊、砷复合污染的水厂应急净水工艺,实施了水厂改造和应急供水,应急净化处理后的自来水水质全面稳定达到饮用水标准,保障了人民群众的饮水安全。

② 在应急净水的氧化处理工艺方面有新的突破,大幅度提升了应急净水工艺的可操控性和处理效果的稳定性。为满足除铊效果,需要投加过量的高锰酸钾,但剩余的高锰酸钾会造成出水的锰和色度超标。在本次应急净水中,通过在沉后水中投加焦亚硫酸钠还原剩余的高锰酸钾,并通过助滤剂强化滤池过滤效果,构成了完整的除铊净水工艺,既保证了除铊效果,又保证了锰、色度等相关指标达标。

③ 所确定的应对镉、铊、砷复合污染的应急净水工艺,易于改造实施,运行控制对仪器设备的要求不高,应急净水效果稳定,所增加的处理费用有限,适用性强,不仅适用于大型水厂,也适用于设备技术水平较低和管理能力较弱的乡镇小型水厂。该工艺属国内外首创,在应对多种重金属复合污染的应急净水技术上有重要发展。

致谢:笔者作为本次突发环境事件应急处置的环保部工作组核心专家,赴新余进行现场应急处置。特以本文作为技术总结,并借此机会向共同参加应对的各位领导和同仁表示衷心感谢!参与现场处置的领导和专家有:环保部环境应急与事故调查中心的冯晓波副主任、金冬霞处长、李刚、刘青、刘彬彬、

白飞、张健,华南环科所的魏清伟主任和王振兴研究员等;新余水务集团的周松文总经理、运营部的陶胜伟常务副总经理和廖珙副总经理、供水分公司生产部邹小涛经理、供水分公司张弘总经理助理,河下镇谢洵副书记,江西省环境监测中心的张振欣室主任、分析员钟倩云和张慧敏,新余市环境监测站的欧阳涛副站长、分析员胡微,新余市卫计委曹卫红主任等。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 张晓健, 陈超, 米子龙, 等. 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[J]. 给水排水, 2013, 39(1): 24-32.
- [3] 张悦, 张晓健, 陈超, 等. 城市供水系统应急净水技术指导手册(第2版)[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2017.
- [4] 张晓健, 陈超, 李勇. 贵州省都柳江砷污染事件的应急水技术与实施要点[J]. 给水排水, 2008, 34(6): 14-17.



作者简介: 张晓健(1954-), 男, 北京人, 博士, 教授, 研究领域包括饮用水处理理论与技术、城市供水应急处理技术、供水管网水质稳定控制理论与技术、饮用水安全消毒理论与技术等。

E-mail: zhangxj@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2016-12-20