As(Ⅲ)污染水源应急处理技术的中试研究

姚娟娟,高乃云*,夏圣骥,陈蓓蓓
(同济大学污染控制与资源化国家重点实验室,上海 200092)

摘要:以我国目前广泛采用的常规净水工艺为基础,开展了水源突发性As(Ⅲ)污染的应急处理工艺中试研究,考察了不同的氧化剂种类、投加量、投加点和不同污染物浓度水平对应急处理工艺效果的影响以及As(Ⅲ)的去除机制. 结果表明,当原水As(Ⅲ)为 150 μg/L,常规处理工艺对As(Ⅲ)的去除率仅为 71.85%,其中溶解态的砷和总砷在快速混合、一级絮凝、二絮凝、沉淀、过滤各单元去除率分别为 36.00%、5.42%、9.30%、14.95%、7.88% 以及 9.10%、-3.62%、2.74%、55.12%、8.51%,无法将出水中的 As 控制在 10 μg/L以下. 预氯化-强化混凝工艺能够将初始浓度为 100~600 μg/L的As(Ⅲ)控制在 10 μg/L以下. 但在低有效氯投加量时,氨氮浓度以及预氯化点的选择会对处理效果产生影响. $KMnO_4$ 预氧化-强化混凝工艺能够将初始浓度为 100~600 μg/L的As(Ⅲ)控制在 10 μg/L以下,且其处理效果明显优于预氯化,预氧化点的选择不会对处理效果产生明显影响. 建议有条件的水厂优先选用 $KMnO_4$ 作为As(Ⅲ)的氧化剂.

关键词:突发性污染;应急处理;亚砷酸盐;强化混凝;预氧化
中图分类号:X507 **文献标识码**:A **文章编号**:0250-3301(2010)02-0324-07

Pilot Scale Study on Emergent Treatment for As(Ⅲ) Pollution in Water Source

YAO Juan-juan, GAO Nai-yun, XIA Sheng-ji, CHEN Bei-bei
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Based on the conventional water treatment processes widely used in China, a pilot scale study was performed to investigate emergent treatment for arsenite pollution in water source. The results show that As removal efficiency can only reach to 71.85% by conventional water treatment process. The removal efficiencies of dissolved arsenic and total arsenic by mixing, first flocculation, second flocculation, sedimentation, filtration units were 36.00%, 5.42%, 9.30%, 14.95%, 7.88% and 9.10%, -3.62%, 2.74%, 55.12%, 8.51% respectively, when the concentration of As(Ⅲ) in raw water was 150 μg/L. The arsenic concentration in treated water can not be effectively controlled below 10 μg/L. Hence, the pre-oxidation is necessary. The pre-chlorination-enhanced coagulation process can effectively deal with the sudden As(Ⅲ) pollution. But for lower chlorine dosage, both ammonia concentration and different pre-chlorination sites have significant effects on arsenic removal, which should be taken into account. Potassium permanganate pre-oxidation-enhanced coagulation process can be more effectively deal with the sudden As(Ⅲ) pollution than pre-chlorination. Moreover the different pre-oxidation sites have no obvious effect on arsenic removal. As a result, potassium permanganate is recommended as an oxidant for As(Ⅲ).

Key words: sudden pollution; emergent treatment; As(Ⅲ); enhanced coagulation; pre-oxidation

近年来,在我国的各大流域饮用水源突发性重金属污染事故时有发生,如广东北江和湖南湘江的镉污染事件[1,2]、湖南岳阳砷污染事件[3]等,严重威胁到流域地区人民的饮用水安全,给工农业生产造成无法挽回的巨大损失. 饮用水源突发性重金属污染事故呈现出以下特点:不可预见性、高峰值性以及短时性. 因此,城市给水处理厂水源突发性重金属污染应急的研究应针对以上特点展开. 近年来,国内也有不少关于水污染应急工艺的研究[4~7],但由于污染种类以及物理化学性质的不同,相应的应急处理的方法也存在着差异,因此针对发生突发性水源污染风险较高的、且危害较大、影响较为持久的物质,如重金属类,展开应急处理技术的研究具有很强的实用价值.

亚砷酸盐[As(Ⅲ)]是一种用途广泛的化工原料和半导体原料,同时也是一种强致癌物质. 许多研究都证实As(Ⅲ)的毒性、溶解性、流动性都远大于As(Ⅴ),而 Kim 等[8]的研究认为在暴露空气时,水体中As(Ⅲ)氧化为As(Ⅴ)半衰期大致为 4~9 d. 由于As(Ⅲ)通常以分子的形式存在,各种工艺对As(Ⅲ)的去除率远低于As(Ⅴ). 本实验以我国目前各大水厂均采用的常规净水工艺为处理流程,研究了在不中断供水的情况下,应对水源突发性As(Ⅲ)污染的措施以及相应的As(Ⅲ)去除机制.

收稿日期:2008-10-31;修订日期:2009-03-02
基金项目:"十一五"国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B06);国家科技重大专项(2008ZX07421-002);国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06A412)
作者简介:姚娟娟(1982~),女,博士研究生,主要研究方向为水处理技术,E-mail:yjj2002.163@163.com
* 通讯联系人,E-mail:gaonaiyun@sina.com

1　材料与方法

1.1　试验方法

1.1.1　中试部分的工艺流程和工艺参数

在规模为 1 m^3/h中试系统上连续进行(中试装置如图 1). 中试系统为典型的常规净水工艺,包括原水箱、机械搅拌絮凝池、斜管沉淀池、砂滤柱、清水箱、混凝剂投加系统、NaClO 投加系统、滤池反冲洗系统(主要构筑物参数见表 1).

1.1.2　小试部分的试验方法

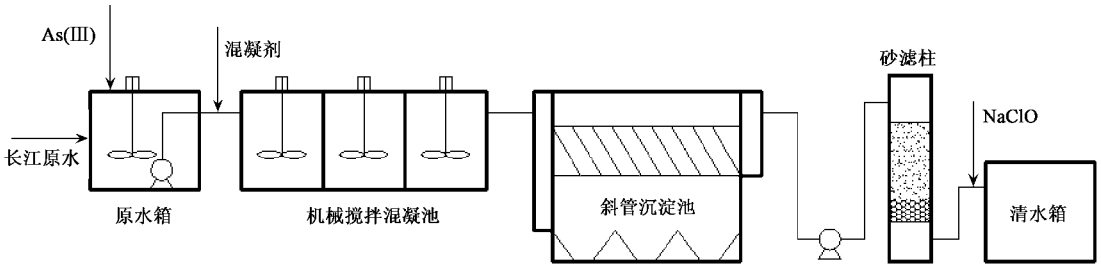


图 1　中试装置流程

Fig. 1　Flowchart of pilot-scale test

表 1　中试装置主要参数构筑物

Table 1　Operational parameters of main structures

构筑物	工艺参数
原水水箱	水力停留时间 20 min
机械搅拌反应池	分三段,各段转速依次为 300、90、40 r/min,每段反应时间 5 min
斜管沉淀池	斜管为正六边形蜂窝状,其边距为 25 mm,斜高 0.5 m,倾角为 60°. 水力停留时间 1.5 h
砂滤柱	采用石英砂级配滤料 K_{80} = 1.74,粒径 0.5 ~ 1.2 mm,石英砂层高度为 70 cm;承托层高 45 cm 滤速 10 m/h

吸附试验所用的絮体采用聚合硫酸铁(PFS)制备[9]. 絮体的投加量以 Fe^{3+} 计,吸附试验使用 250 mL 磨口细颈瓶在恒温摇床中进行,控温 10℃ ± 0.5℃,振荡频率 160 次/min,按设定时间取样进行分析,以上实验均设空白对照组. 原水中As(Ⅴ)、As(Ⅲ)初始浓度分别为 515、530 μg/L.

1.2　原水水质

研究选择在混凝相对不利的冬季进行,进水采用的长江原水加入一定量的As(Ⅲ)配置. 实验期间的原水水质如表 2 所示.

表 2　试验水质

Table 2　Characteristics of experimental water

浑浊度 /NTU	总碱度(以 $CaCO_3$ 计) /mg · L^{-1}	温度 /℃	pH	高锰酸盐指数 /mg · L^{-1}	NH_4^+-N /mg · L^{-1}	UV_{254} /cm^{-1}
27.2 ~ 7.9	85 ~ 100	6.0 ~ 8.0	7.68 ~ 8.19	2.18 ~ 2.92	0.45 ~ 0.56	0.045 ~ 0.084

1.3　主要实验试剂

As(Ⅲ)储备液由 $NaAsO_2$(分析纯)溶于去离子水中配制,并加入 1% 的盐酸(分析纯)进行酸化,用时现场用江水进行稀释,并采用计量泵进行准确投加. 混凝剂取自某市水厂实际生产所用的聚合硫酸铁(PFS,含铁量:176 g/L,密度 1.545). 其它所用试剂均为分析纯.

1.4　分析及试验方法

总砷浓度硼氢化钾还原采用-原子荧光分光光度法测定,仪器条件:AFS-230E 双道原子荧光光度计. 空心阴极灯电流 50 mA,负高压 270 V;原子化器高度 8 mm;载气、屏蔽气:高纯氩气(>99.999%)、载气流速 400 mL/min、屏蔽气流速1 000 mL/min. 溶解态的砷过孔径为 0.45 μm 的膜后测定. 总锰采用氢火焰原子吸收分光光度法测定. 余氯按照《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中规定的 DPD 分光光度法测定.

2　结果与讨论

2.1　常规处理工艺对As(Ⅲ)的抵御能力

由于研究表明铁盐对As(Ⅲ)去除效果明显优于铝盐[9],因此本研究选用 PFS 作为混凝剂. 中试

首先考察了原水As(Ⅲ)含量超标(《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)三类水体,<50 μg/L,下同)3倍时,常规处理工艺对As(Ⅲ)的去除效果.试验结果表明,当PFS投量为4 mg/L(以Fe^{3+}计,下同)时,常规处理工艺对As(Ⅲ)的去除率仅为71.85%,无法将出水中的As(Ⅲ)控制在10 μg/L以下.由砷在流程各段的形态变化及相应去除率分配情况(如表3)可知,原水中的As(Ⅲ)主要以溶解态的形式存在,占总量的97.00%以上.溶解态的砷和总砷在快速混合、一级絮凝、二级絮凝、沉淀、过滤各单元去除率分别为36.00%、5.42%、9.30%、14.95%、7.88%以及9.10%、-3.62%、2.74%、55.12%、8.51%.由此可见溶解态的As(Ⅲ)向悬浮态/颗粒态转化率较低是导致常规工艺无法有效控制As(Ⅲ)的原因.这主要是因为pH位于中性范围内,As(Ⅲ)主要以H_3AsO_3分子态($pK_a=9.22$)的形式存在,而混凝对无机物的去除过程主要依赖混凝剂水解后形成的氢氧化物与离子的交互作用.

表3 As(Ⅲ)在流程各段的形态变化及去除率分配

Table 3 Changes of As(Ⅲ) form and the distribution of arsenic removal in the treatment process

项目		原水浓度/μg·L⁻¹	快速混合		一级絮凝		二级絮凝		沉淀		过滤	
			浓度/μg·L⁻¹	去除率/%	浓度/μg·L⁻¹	去除率/%	浓度/μg·L⁻¹	去除率/%	浓度/μg·L⁻¹	去除率/%	浓度/μg·L⁻¹	去除率/%
总砷	平均值	162.1	147.8	9.1	152.2	5.5	149.1	8.2	59.1	63.3	45.4	71.9
	最小值	152.9	119.0	-1.3	132.7	-8.9	134.1	-4.6	48.0	50.3	35.1	61.5
	最大值	181.1	174.2	13.1	175.3	15.7	174.1	14.8	76.1	71.2	58.9	77.7
溶解态砷	平均值	157.0	100.1	36.0	91.8	41.4	77.1	50.7	54.0	65.7	41.7	73.6
	最小值	144.3	92.3	30.1	80.3	34.3	72.2	47.2	45.4	56.1	32.9	65.9
	最大值	176.2	105.6	40.2	106.1	48.0	83.6	55.1	70.7	68.7	54.9	78.7

混凝剂水解后形成的絮体对目标污染物的亲和力,从很大程度上决定了对目标污染物的去除效果.采用絮体吸附的实验还探讨其对2种氧化态砷[As(Ⅲ)和As(Ⅴ)]的亲和能力,进而验证预氧化的必要性.分别采用Langmuir、Freundlich以及修正的Freundlich吸附等温线模型[12]对As(Ⅴ)、As(Ⅲ)的吸附等温线进行拟合(如表4所示),结果显示,Freundlich以及修正的Freundlich吸附等温线模型能够较好地描述As(Ⅴ)吸附过程,而Langmuir吸附等温线拟合方程则能较好地描述As(Ⅲ)吸附过程,因此可以推断,絮体对As(Ⅲ)的吸附主要是单层化学吸附;而对以含氧酸根形式存在的As(Ⅴ)(H_3AsO_4,$pK_{a,1}=2.25$,$pK_{a,2}=6.77$),由于反应$FeO(OH) \rightleftharpoons FeOO^- + H^+$($pK_a=9.0$)的存在,在pH<9时,絮体表面带正电[12],因此,絮体对As(Ⅴ)的吸附除化学吸附外可能还存在着由于静电引起的物理吸附.此外,As(Ⅲ)虽也能通过共价键的形式有选择性地固定在铁盐水解产生的无定形金属氢氧化物(FeOOH)表面与之形成双核桥式内轨配位体,即:

$$\equiv Fe—O—As(OH)—O—Fe\equiv$$

但稳定性远弱于[10,11]:

$$\equiv Fe—O—AsO(OH)—O—Fe\equiv$$

同时,$q_{m,As(Ⅲ)} < q_{m,As(Ⅴ)}$也证实了絮体对As(Ⅴ)的亲和力以及吸附容量远大于As(Ⅲ).因此,为了有效地去除水中的As(Ⅲ),预氧化是必要的.

表4 3种吸附等温线的拟合参数

Table 4 Fitting parameters of three adsorption isotherm models

物质	等温线模型	参数	r^2
As(Ⅴ)	Langmuir	$q_m=42.0345$;$b=0.0103$	0.892 62
	Freundlich	$K_f=2.3896$;$1/n=0.4607$	0.980 21
	修正的Freundlich	$K_{f,m}=12.7641$;$1/n=0.2544$	0.994 00
As(Ⅲ)	Langmuir	$q_m=13.2792$;$b=0.0120$	0.930 44
	Freundlich	$K_f=1.7145$;$1/n=0.3109$	0.895 41
	修正的Freundlich	$K_{f,m}=7.0682$;$1/n=0.1249$	0.782 06

2.2 预氧化-强化混凝对As(Ⅲ)的去除效果

由于突发性重金属污染的不可预见性,预氧化剂的选择必须尽量遵从:不需增设发生器、利用现有设施、易于迅速投加和储存的原则.因此,研究选用了我国自来水厂常用的氧化剂液氯(试验中用NaClO替代)以及高锰酸钾作为预氧化剂研究了在As(Ⅲ)含量超过《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)约2、5、10倍的情况下,预氧化-强化混凝对As(Ⅲ)的去除效果.

2.3 预氯化

2.3.1 Cl_2投加量的确定

中试首先考察了预氯化点位于混凝剂投加点,PFS=4.0 mg/L,Cl_2=0.5/1.0 mg/L,As(Ⅲ)=100 μg/L时,预氯化-强化混凝的除砷效果(如图2所示).实验结果显示,在中试的条件下,当投加的

有效氯(以 Cl_2 计，下同)与As(Ⅲ)的质量比为 10 时，滤后水中As(Ⅲ)的浓度降至 6.76 ~ 8.84 μg/L 之间，即认为氧化较为彻底. 但考虑到 NaClO 与 As(Ⅲ)反应的化学剂量比为 Cl_2/As(Ⅲ) = 0.95，因此导致这一质量比较高的原因可能是由于 Cl_2/ClO^- 在中性环境中的氧化性较强，在低投加量时，水体中易于被氯化的有机物及一些还原性物质可以与As(Ⅲ)形成较为明显的竞争，从而影响了As(Ⅲ)向As(Ⅴ)的转化. 因此，有效氯的消耗一部分源于As(Ⅲ)的氧化，一部分源于自身的分解以及原水中本底有机物以及还原物质的消耗，而后者的消耗量相对一种水体而言较为固定. 因此，不能单纯以有效氯与As(Ⅲ)的质量比作为预氯化的投加量标准. Cl_2 的投加量初步确定为As(Ⅲ)浓度水平的基础上加上 1 ~ 1.5 mg/L，其中 1 ~ 1.5 mg/L为不含砷原水 0.5 h 需氯量的 1.2 倍.

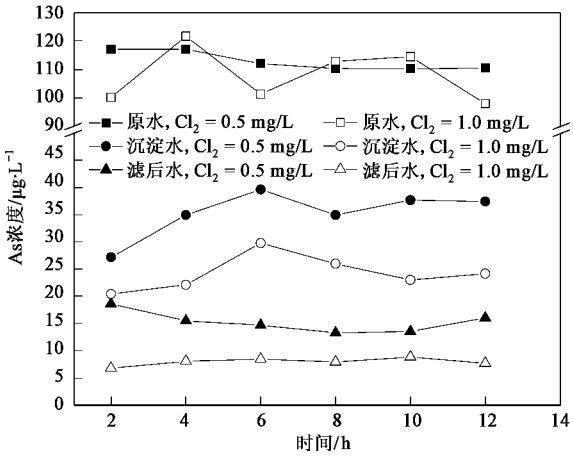


图 2　Cl_2 的投量对强化混凝除As(Ⅲ)效果的影响

Fig. 2　Effects of Cl_2 dosage on As(Ⅲ) removal by enhanced coagulation

2.3.2　不同污染浓度条件下预氯化除砷的效果

中试进而考察了预氯化点位于混凝剂投加点时，不同污染浓度条件下预氯化除砷的效果(如图 3 所示)，混凝剂的投加量由烧杯实验确定. 实验结果显示，当As(Ⅲ)初始浓度为 259.13 ~ 326.73 μg/L，PFS 投量为 6 mg/L时，有效氯投量为 1.5 mg/L，整个工艺对 As 的去除率维持在 96.85% ~ 98.45% 之间，滤后水中 As 浓度维持在 4.75 ~ 8.71 μg/L之间. 当As(Ⅲ)初始浓度为 595.40 ~ 621.92 μg/L，PFS 投量为 12 mg/L，有效氯投量为 2.0 mg/L，时，As 的去除率维持在 98.36% ~ 98.96% 之间，滤后水中的 As 浓度维持在 6.89 ~ 9.08 μg/L之间. 完全满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)的要求，因此，预氯化作为强化混凝除砷的措施就效果而言是可行的.

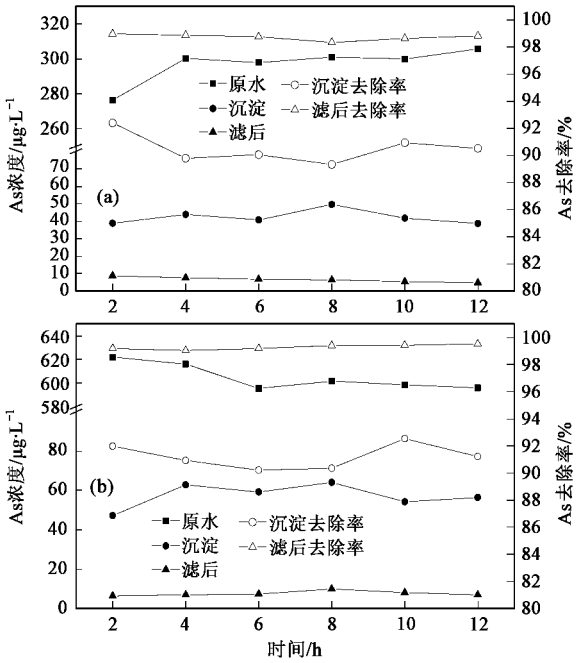
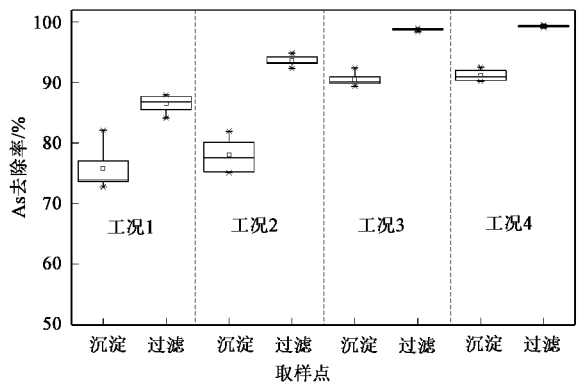


图 3　预氯化-强化混凝除As(Ⅲ)的效果

Fig. 3　Removal of As(Ⅲ) by pre-chlorination and followed enhanced coagulation

2.3.3　不同预氯化点对预氯化除砷的效果影响

研究进一步考察了在较低和较高投加量(0.5、2.0 mg/L)情况下，不同液氯投加点(原水箱、混凝剂投加点)对预氧化-强化混凝除As(Ⅲ)的影响(如图 4 所示). 结果发现，在低 NaClO 投加量时，不同



工况 1：Cl_2 = 0.5 mg/L，As(Ⅲ) = 100 μg/L，预氯化点位于混凝剂投加点

工况 2：Cl_2 = 0.5 mg/L，As(Ⅲ) = 100 μg/L，预氯化点位于原水箱

工况 3：Cl_2 = 2.0 mg/L，As(Ⅲ) = 600 μg/L，预氯化点位于混凝剂投加点

工况 4：Cl_2 = 2.0 mg/L，As(Ⅲ) = 600 μg/L，预氯化点位于原水箱

图 4　不同预氯化点对As(Ⅲ)的效果的影响

Fig. 4　Effects of different pre-chlorination sites on As(Ⅲ) removal

液氯投加点对预氧化-强化混凝除As(Ⅲ)效果的影响较为明显,而在高投量时,影响较弱. Ghurye 等[13]的研究认为,在 pH 为 6.3 ~ 8.3 的范围内,在 $m(Cl_2)/m[As(Ⅲ)]$ 为 3 ~ 10 时,Cl_2 都能在 40 s 内迅速地将As(Ⅲ)氧化为As(Ⅴ). 虽然水中存在的溶解性 Mn^{2+}、Fe^{2+}、S^{2-} 以及 NOM 会略微减缓氧化速率,但完全氧化仍能在 1 min 之内完成. 这与实验结果存在较大的出入. 但笔者认为这可能是因为原水中的NH_4^+-N浓度较高,在低 Cl_2 投量时,原水中的NH_4^+-N与As(Ⅲ)对 Cl_2 的竞争较为明显. 陈杰等[14]的研究也证实,在原水NH_4^+-N = 0.5 mg/L时,在通常的预氯化条件(0 ~ 4.0 mg/L)下,预氯化工艺的余氯以 NH_2Cl 为主. 虽然 NH_2Cl 对As(Ⅲ)仍具有一定的氧化能力,但其反应速率较之 Cl_2 明显减慢,增加As(Ⅲ)与 NH_2Cl 的接触时间有利于As(Ⅲ)的氧化. 而在较高的 Cl_2,由于 Cl_2 与As(Ⅲ)反应的速率极快,竞争效应相对减弱,以 Cl_2 和As(Ⅲ)的反应为主. 故在实际生产中,在低 Cl_2 投量的情况下,预氧化-强化混凝除As(Ⅲ)需要考虑NH_4^+-N的影响. 预加氯点选在混凝剂投加点时,需考虑适当增加 Cl_2 的投量.

2.4 $KMnO_4$ 预氧化

2.4.1 $KMnO_4$ 的投量

中试研究了在 3 种不同的As(Ⅲ)初始浓度下,预氧化投加点位于原水箱时,$KMnO_4$ 预氧化-强化混凝的除砷效果(如图 5),FPS 以及 $KMnO_4$ 投量通过烧杯实验确定[15]. 实验结果显示,当As(Ⅲ)初始浓度为 128.44 ~ 142.74 μg/L,PFS 投量为 4 mg/L,$KMnO_4$ 投量为 0.50 mg/L,整个工艺对 As 的去除率维持在 96.34% ~ 97.77% 之间,滤后水中 As 浓度维持在 2.34 ~ 3.51 μg/L之间. 当As(Ⅲ)初始浓度为 232.96 ~ 256.88 μg/L,PFS 投量为 6 mg/L,$KMnO_4$ 投量为 0.75 mg/L,整个工艺对 As 的去除率维持在 98.21% ~ 98.71% 之间,滤后水中 As 浓度维持在 3.25 ~ 4.16 μg/L之间. 当As(Ⅲ)初始浓度为 505.96 ~ 579.28 μg/L,PFS 投量为 12 mg/L,$KMnO_4$ 投量为 1.00 mg/L,整个工艺对 As 的去除率维持在 99.56% ~ 99.71% 之间,滤后水中 As 浓度维持在 1.43 ~ 2.47 μg/L之间. 因此,考虑到 $KMnO_4$ 的消耗一部分源于As(Ⅲ)的氧化,一部分源于原水中本底有机物以及还原物质的消耗,而后者的消耗量相对一种水体而言较为固定. 因此,不能单纯以 $KMnO_4$ 与As(Ⅲ)的质量比作为预氧化的投加量标准. 结合上述实验数据,$KMnO_4$ 的投加量可确定为在As(Ⅲ)浓度水平的基础上加上 0.5 mg/L.

考虑到 $KMnO_4$ 与As(Ⅲ)反应的化学剂量比为 MnO_4^-/As(Ⅲ) = 1.06,因此,对比预氯化,不难发现,$KMnO_4$ 预氧化的除As(Ⅲ)效果更优. 笔者分析其原因认为:首先,$KMnO_4$ 预氧化不仅能直接氧化水体中的As(Ⅲ),且其还原产物新生态 MnO_2 还具有催化氧化的作用;其次,新生态 MnO_2 具有巨大的羟基化表面,能通过共价键的方式将As(Ⅲ)以及As(Ⅴ)吸附、固定在表面,形成配位结构[16,17]. 此外,在 MnO_2 形成的同时也能对As(Ⅲ)以及As(Ⅴ)起到包埋的作用.

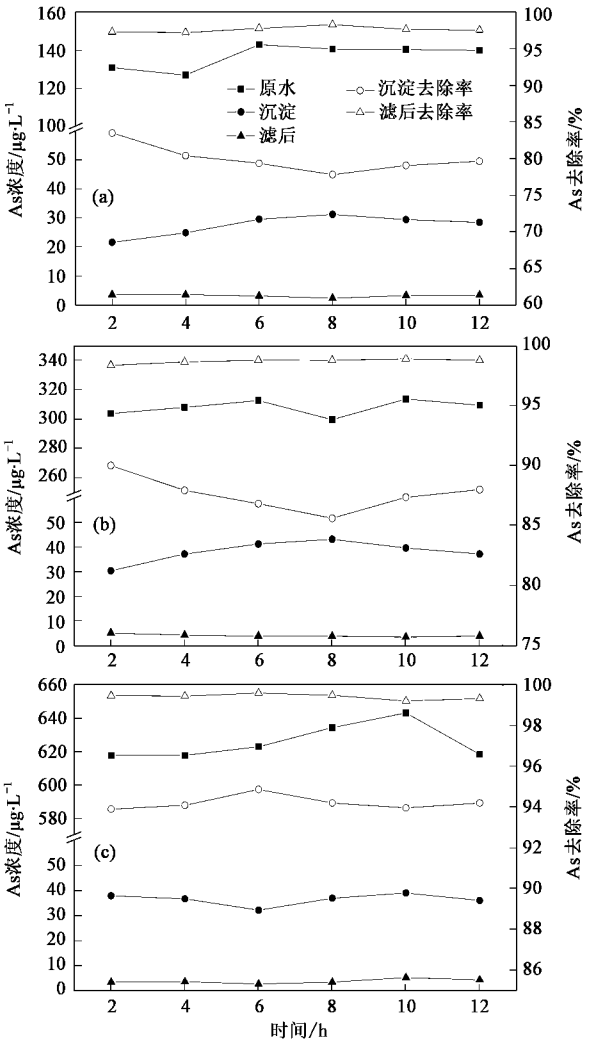


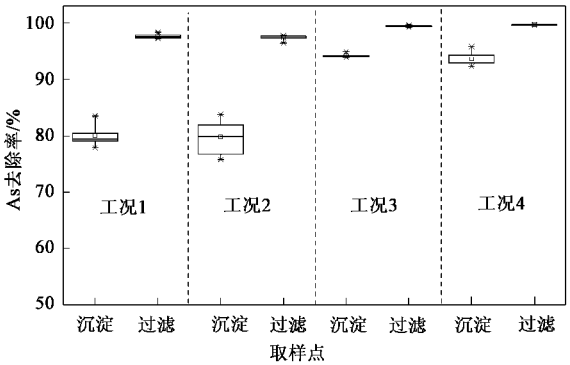
图 5 $KMnO_4$ 预氧化除As(Ⅲ)的效果

Fig. 5 Removal of As(Ⅲ) by pre-oxidation of $KMnO_4$ and enhanced coagulation

2.4.2 不同预氧化点对 $KMnO_4$ 预氧化除砷的效果影响

研究进一步考察了在较低和较高投量(0.5、1.0 mg/L)情况下,不同预氧化点(原水箱、混凝剂

投加点)对 $KMnO_4$ 预氧-强化混凝除As(Ⅲ)的影响(如图 6). 结果发现,在较低和较高 $KMnO_4$ 投量时,不同预氧化点对预氧-强化混凝对As(Ⅲ)的去除效果的影响均较小. 笔者认为:首先,$KMnO_4$ 在中性条件下,不处于最佳氧化态,原水中的氨氮等还原性的物质不会与As(Ⅲ)形成竞争;其次,$KMnO_4$ 对



工况 1:$KMnO_4$ = 0.5 mg/L,As(Ⅲ) = 100 μg/L,预氧化点位于混凝剂投加点

工况 2:$KMnO_4$ = 0.5 mg/L,As(Ⅲ) = 100 μg/L,预氧化点位于原水箱

工况 3:$KMnO_4$ = 1.0 mg/L,As(Ⅲ) = 600 μg/L,预氧化点位于混凝剂投加点

工况 4:$KMnO_4$ = 1.0 mg/L,As(Ⅲ) = 600 μg/L,预氧化点位于原水箱

图 6　不同预氧化点对As(Ⅲ)的效果的影响

Fig. 6　Effects of different pre-oxidation sites on As(Ⅲ) removal

As(Ⅲ)的去除以As(Ⅲ)氧化为主,这主要是由于原水的 pH 为 7.5 ~ 8.0,而 MnO_2 的 pH_{zpc} 为 2.0 ~ 3.0,因此 MnO_2 的表面实际带负电荷,不利于以阴离子形式存在的As(Ⅴ)接近,吸附作用可能会由此被削弱. 同时,有研究认为 $KMnO_4$ 与As(Ⅲ)反应的速率极快[13],故增加 $KMnO_4$ 的预氧化接触时间对去除效果并无明显改善. 水厂可根据自身的实际情况选择 $KMnO_4$ 的投加点.

2.4.3　$KMnO_4$ 预氧化对出厂水水质的影响

由于在中试中,$KMnO_4$的投量较高,可能会对出厂水水质产生负影响,因此考察了在 $KMnO_4$ = 1.0 mg/L,As(Ⅲ) = 550 μg/L,PFS = 12 mg/L时,滤后水中总锰的浓度变化情况(如表 5 所示). 结果显示:无论 $KMnO_4$ 的投加点位于混凝剂投加点处还是原水箱中,滤后水中总锰浓度严格 < 0.1 mg/L,满足生活《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)的要求,且浓度波动的幅度较小,均低于原水中本底总锰的浓度. 当投加点位于原水箱中时,沉淀以及过滤出水的总锰浓度略高. 笔者就此对比了 2 种工况下,中试系统对高锰酸盐指数、UV_{254} 以及浑浊度的去除效果,分别为 34.40%、67.14%、99.70% 和 27.89%、48.72%、99.60%. 因此,这可能是由于增加氧化接触时间,有更多的二氧化锰参与了对有机物的反应,生成了 Mn^{2+}.

表 5　总锰在流程各段的浓度变化/mg · L^{-1}

Table 5　Changes of total manganese concentration in the treatment process/mg · L^{-1}

项目	原水箱			混凝剂投加点		
	平均值	小值	最大值	平均值	最小值	最大值
原水	0.058 5	0.057 5	0.060 0	0.047 9	0.041 0	0.059 2
原水箱	0.350 4	0.344 8	0.355 5	0.047 9	0.041 0	0.059 2
沉淀	0.082 3	0.079 4	0.084 9	0.046 9	0.040 8	0.053 5
过滤	0.052 9	0.050 3	0.056 0	0.033 5	0.031 0	0.037 9

3　结论

(1)当原水As(Ⅲ)含量超标 3 倍时,常规处理工艺对As(Ⅲ)的去除率仅为 71.85%,其中溶解态的砷和总砷在一级絮凝、二级絮凝、三级絮凝、沉淀、过滤各单元去除率分别为 36.00%、5.42%、9.30%、14.95%、7.88% 以及 9.10%、-3.62%、2.74%、55.12%、8.51%,无法将出水中的As(Ⅲ)控制在 10 μg/L以下,预氧化是有必要的.

(2)对于长江中下游水质而言,当有效氯的投加量满足大于As(Ⅲ)浓度水平 1.0 ~ 1.5 mg/L时,预氯化-强化混凝工艺能够迅速、有效地应对突发性的As(Ⅲ)污染. 但在低有效氯投加量时,氨氮浓度以及预氯化点的选择会对处理效果产生影响,实际生产中需加以考虑. 对于有机物含量较高的水体而言,需要进一步考察消毒副产物.

(3)对于长江中下游水质而言,当 $KMnO_4$ 的投加量满足大于As(Ⅲ)浓度水平 0.5 mg/L时,$KMnO_4$ 预氧化-强化混凝工艺亦能够安全、迅速、有效地应对突发性的As(Ⅲ)污染. 且其处理效果明显优于预

氯化,预氧化点的选择不会对处理效果产生明显影响.建议有条件的水厂优先选用 $KMnO_4$ 作为 As(Ⅲ)的氧化剂.

参考文献:

[1] 李生才,王亚军,黄平. 2005 年 11-12 月国内环境事件数据[J]. 安全与环境学报,2006,**6**(1):138-140.

[2] 李生才,王亚军,黄平,2006年 1-2 月国内环境事件[J]. 安全与环境学报,2006,**6**(2):142-144.

[3] 李生才,毛志宏,王亚军,等. 2006 年 9-10 月国内环境事件[J]. 安全与环境学报,2006,**6**(6):142-145.

[4] 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):5-12.

[5] 陈蓓蓓,高乃云,刘成,等. 水源水中典型除草剂禾大壮与莠灭净突发污染的应急处理[J]. 环境科学,2008,**29**(9):2493-2500.

[6] 刘成,高乃云,马晓雁,等. 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.

[7] 楚文海,高乃云,姚娟娟,等. 重金属 Pb(Ⅱ)污染原水的应急处理工艺研究[J]. 环境科学,2008,**29**(10):2841-2845.

[8] Kim M J, Nriagu J. Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen[J]. Science of the Total Environment, 2000, **24**(7):71-79.

[9] Hering J G, Chen P Y, Wilkie J A, *et al*. Arsenic removal from drinking water during coagulation[J]. Journal of Environment Engineering, 1997, **13**(8):800-807.

[10] Cumbal L, Sengupta A. Arsenic Removal Using Polymer-Supported Hydrated Iron (Ⅲ) Oxide Nanoparticles: Role of Donnan Membrane Effect[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 6508-6515.

[11] Roberts L C, Hug S J, Ruettimann T, *et al*. Arsenic removal with iron (Ⅱ) and iron (Ⅲ) in waters with high silicate and phosphate concentrations[J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**: 307-315.

[12] 万蓉芳,高乃云,伍海辉,等. 颗粒活性炭吸附饮用水中卤乙酸特性研究[J]. 给水排水,2005,**31**(12):5-10.

[13] Ghurye G, Clifford D. Laboratory Study on the Oxidation of Arsenic Ⅲ to Arsenic Ⅴ[R]. Washington DC: National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development U. S. Environmental Protection Agency, 2001. 1-87.

[14] 陈杰,李星,梁恒,等. 氨氮对预氯化工艺的影响及优化对策[J]. 工业用水与废水,2006, **37**(2):12-15.

[15] 姚娟娟,高乃云,尚亚波,等. 饮用水源砷污染的应急处理工艺研究[J]. 中国给水排水,2007,**23**(21):15-19.

[16] Manning B, Fendorf S, Bostick B, *et al*. Arsenic (Ⅲ) Oxidation and Arsenic (Ⅴ) Adsorption Reactions on Synthetic Birnessite[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(5):976-981.

[17] Lenoble V, Laclautre C, Serpaud B, *et al*. As(Ⅴ) retention and As(Ⅲ) simultaneous oxidation and removal on MnO_2-loaded polystyrene resin[J]. Science of the Total Environment, 2004, **326**:197-207.