

• 环境预警 •

doi:10.3969/j.issn.1674-6732.2011.02.004

活性氧化铝吸附法在河道砷污染应急处置中的应用

刘传松

(邳州市环境保护局, 江苏 邳州 221300)

摘要:以江苏省邳苍分洪道砷污染事件为例,介绍了活性氧化铝吸附法在大型砷污染河流中的应急处置,对污染的背景、治污处理工艺水平、处理方案和过程进行探讨。结果表明,该方法对大水量、中低浓度的水体砷污染治理有一定的效果,为今后此类事件的应急处置提供了借鉴。

关键词:活性氧化铝;河流;砷污染;应急处置

中图分类号:X832

文献标识码:A

文章编号:1674-6732(2011)-02-0013-04

Activated Alumina Adsorption Law in River Course Arsenic Pollution Government Application

LIU Chuan-song

(Pizhou Environmental Protection Agency, Pizhou, Jiangsu 221300, China)

ABSTRACT: Taking the management of arsenic pollution in Picang flood diversion channel in Jiangsu Province as an example, introduces the application of the activated alumina absorbent to the arsenic polluted rivers, and makes a discussion about the pollution background, the technological level of pollution management, the processing plan and the procedure. Consequently, this method is proved to has effects to the management of arsenic pollution with a large quantity and a low or moderate concentration. It can be adopted under similar circumstances in the future.

KEY WORDS: activated alumina; rivers; arsenic pollution; emergency response

砷是一种类金属非金属元素,单质砷无毒,但每一种砷化合物均有毒,特别是三价砷有剧毒,其对环境的污染,特别是对水质的污染越来越被人们所关注。自2008年到2009年初,中国先后发生了贵州独山县、湖南辰溪县、广西河池、云南阳宗海、河南大沙河和江苏邳苍分洪道等6起砷污染事件,砷污染呈集中爆发态势,为人们敲响了警钟。笔者对2009年初江苏邳苍分洪道砷污染事件中受污染水体的处理情况进行了总结,为砷污染应急处置提供了一定的借鉴。

1 事件背景

邳苍分洪道是一条跨苏鲁交界的流域性河流,素有“洪水走廊”之称,于1958年为分泄沂河洪水而开辟,上起山东省郯城县江风口分洪闸,西南流经临沂、郯城、苍山等县(市)境,于江苏省邳州市注入中运河,全长74 km。邳苍分洪道两岸支流众多,除分泄沂河洪水外,还承泄鲁南山区诸河来水,区间流域面积2 450 km²,多年汛期平均径流

量5.47亿m³。

2009年1月,鲁南地区一家化工企业排放超标污水,使大量高浓度含砷污水随支流进入邳苍分洪道,导致东偏泓、城河、武河、沙沟河、黄泥沟和纲河等多条河流砷超标,邳苍分洪道河水砷质量浓度分别为1.978 mg/L和0.512 mg/L,超出地表水Ⅲ类标准(0.05 mg/L)38.6倍和9.24倍,严重威胁流域50万群众生命安全和下游京杭大运河与骆马湖饮用水源地的安全。环保部接到淮河水利委员会的通报后,立即通知山东、江苏两省,启动应急预案,拦截超标污水。2009年1月14日,江苏省邳州市迅速启动应急处置方案,在邳苍分洪道、城河等河道建设6处截流水坝,将450万m³含砷污水团截留在邳州境内,有效阻止了事态的扩大。

事件发生后,在环保部组织下,江苏和山东两省

收稿日期:2010-12-16;**修订日期:**2010-12-28

作者简介:刘传松(1972—),男,工程师,本科,从事生态环境保护工作。

多次协商,确立了上游污染地区为治污主体、下游全面配合的跨流域污染治理方案。提出了“两个确保”,一是确保砷超标污水达标下排,二是根据鲁南和苏北气象规律,确保汛期来临前全部完成污水处理。在两地政府的密切配合下,450万 m^3 含砷超标污水全部通过工程措施进行了处置,确保了沿线群众的生产、生活安全。该事件的处置也成为团结治污、科学治污、开拓创新治污的典范。

2 应急处置方案的设计与实施

目前,国内处置砷污染的主要方法为吸附法和絮凝法两种。絮凝法在点源污染治理中是比较成熟的技术,但是在河道水体处理中,存在后期河道底泥需要处置和受施工条件限制等问题,特别是处置后期沉淀区的河道含砷底泥有较大困难,极易造成二次污染。而吸附法能很好地解决这个问题,污染治理专家组经多次分析试验,最终确定采用吸附过滤法作为处理工艺。这一方案也通过了环保部组织的专家论证。

2.1 活性氧化铝吸附法简介

活性氧化铝是一种多孔性、高分散度的固体物料,呈白色或微红色球状,不溶于水及有机溶剂,但能溶于强酸、强碱,无臭,无味,无毒。在空气中有吸湿现象,吸水后不胀、不裂、保持原状,是一种多孔性高分散度的固体物料,有很大的比表面积,其微孔表面具有吸附功能。活性氧化铝是用氧化铝的水化物经 $400\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧而成,或用一般的氧化铝投加碱性金属离子在 $400\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下灼烧成白色颗粒状多孔吸附剂。

活性氧化铝吸附法采用的是一种定形的、晶体状的氧化铝,零点电位电荷值为8.2,在近中性溶液中对许多阴离子有亲和力,吸附过程包括表面络合和离子交换。为提高活性氧化铝的除砷效率及容量,宜先加入酸把pH值调节成微酸性,pH值为5时砷的吸附性最好,若考虑到絮凝物,pH值调节至 $6\sim 6.5$ 之间,再进行过滤最为合适。在中国大多数高砷地区的水质条件下,采用此种方法进行处理可以保证水中的砷质量浓度完全符合卫生标准(0.05 mg/L 以下)。并且每立方米(约 830 kg)粒径为 $0.4\sim 1.2\text{ mm}$ 的活性氧化铝在处理4000多 m^3 的水之后,可以进行再生,再生液可选用1%的氢氧化钠溶液,用量为滤料体积的4倍

左右,再生后的活性氧化铝可以重复使用^[1]。

2.2 处理工艺

根据区域的条件优势等因素,吸附剂采用活性氧化铝。其具体工艺路线为:在河流截污坝下游段筑活性氧化铝高性能吸附坝,通过控制砷超标水体下泄流量,利用活性氧化铝高吸附性能将水中的砷污染物去除,从而达到去除污染水体中砷的目的。处理后含砷氧化铝再通过解吸洗砷,然后将砷进行浓缩沉淀与固化,进行无害化处置,氧化铝可回收利用。该方案处理效率高、成本低、无底泥污染、操作简单且不会对河流生态环境造成二次污染与破坏。

实验室小试实验成果:专家组采集城河邳城闸前砷质量浓度为 0.4 mg/L 的水体,用活性氧化铝吸附柱对其进行处理,处理后出水砷质量浓度达到 $0.006\sim 0.010\text{ mg/L}$,完全可以满足砷质量浓度 $<0.05\text{ mg/L}$ 的标准。

在工程设计中,按照砷质量浓度 $<0.05\text{ mg/L}$ 进行设计,以满足排放要求。吸附坝主要采用直接人工堆砌的方法进行建设,将符合粒径要求的吸附剂装入一定孔径的纱网袋中,堆砌筑坝。为减少吸附坝中出现的沟流和短流现象,将纱网袋设计容量按比例放大,在堆砌过程中保证吸附剂能够在纱网袋中平铺和流动,从而减少纱网袋之间的空隙,确保吸附坝的效果。此实施方案建设快,对施工条件要求不高,便于临时增加吸附坝的高度和厚度,同时便于处理后吸附坝的拆卸。

2.3 处置方案

由于多条河流受到砷污染,在接环保部通知后,邳州市迅速关闭境内各条受污染河流的节制闸,通过截流控水,使受污染水体全部滞留于节制闸上。治污专家组针对多条河流分别设计了河流截污区处置方案。截污区处置总体方案是以各条河的节制闸为枢纽,在节制闸下游建3座坝,分别为一级吸附坝、二级吸附坝和控制坝。

一级吸附坝位于节制闸下游海漫段,沿河道走向建设成梯形,坝前设置土工布截留悬浮物。运行过程中通过提闸放水控制水流速度,将吸附坝前后水位控制在一定高度,确保过水停留的足够时间,以保证吸附剂完成对砷的吸附。

当闸上高浓度砷超标区河水处理完毕后,逐步放开上游截污坝,并开启上游节制闸小流量放水,将残存含砷污水团推动下泄,最终将含砷污水

全部推到治污节制闸下经吸附坝处理。

为防止吸附剂失活、吸附效果变差的可能性,在一级吸附坝下游 700 m 处建二级吸附坝,坝体边侧开导流明渠。当一级吸附坝出水水质砷质量浓度 $< 0.05 \text{ mg/L}$ 时,直接由导流明渠排入二级吸附坝下游。当一级吸附坝出水砷质量浓度 $\geq 0.05 \text{ mg/L}$ 时,立即封闭导流明渠,启用二级吸附坝。

当二级吸附坝出水水质不能满足设计要求时,立即启动升流式吸附反应器,来最终保障控制坝出水水质的达标。

在固定吸附坝稳定运行的同时,采用移动式吸附处理方式,在污染河段内实施立体拉网式移动吸附,有效降低了污水含砷浓度,最大限度地加快了处置进度。

处置完成后,所有吸附料连同纱袋全部清理运出,进行后续处置。

2.4 处置过程

由于受污染水体涉及多条河流,以城河截污区治理为例(图1)。城河邳城闸截污区总水量 200 万 m^3 ,其中高浓度区 120 万 m^3 ,上游砷低浓度超标区 80 万 m^3 。2009 年 2—3 月初,完成现场勘测、实验室小试。3 月 15 日吸附坝体建成、闸坝调控方案确定,开启邳城闸,开始实施吸附坝吸附治污。初始河水流速约 2 m/s,吸附坝体上下河水控制落差约 60 cm,以后以约 6 万 m^3/d 的流量放水,经 1 个多月的连续治理,到 4 月 18 日,城河受污染水体全部治理完毕,并经连续 4 d 跟踪监测,邳城闸上河水砷质量浓度稳定小于 0.05 mg/L。4 月 25 日吸附坝拆除,运出进行后续处理。

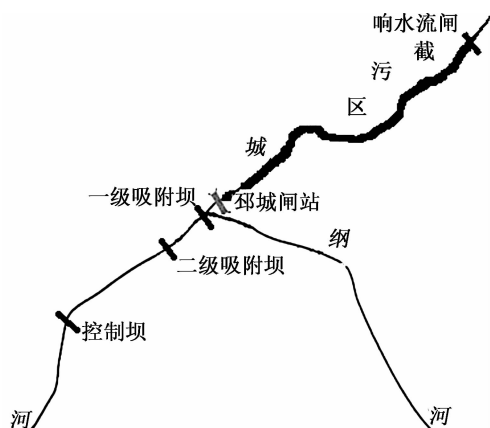


图1 城河截污区污染治理示意

在污染治理的后期,由于一级吸附坝连续运转,吸附效果下降,治污专家组启动了二级吸附坝同时工作,保证了控制坝上的水质达标排放。

3 水质监测结果

3.1 污染前河道例行监测水质状况

邳苍分洪道国控艾山西大桥断面 2008 年例行监测结果显示,断面水体总砷质量浓度全部低于检测限。

3.2 砷污染时河道水质情况

以城河邳城闸上水质变化情况为例(图2)。由于邳城闸落闸较早,砷超标水体的峰头被有效控制,在邳城闸以上 2 km 河段区域,砷的平均质量浓度在 0.2 mg/L 左右。

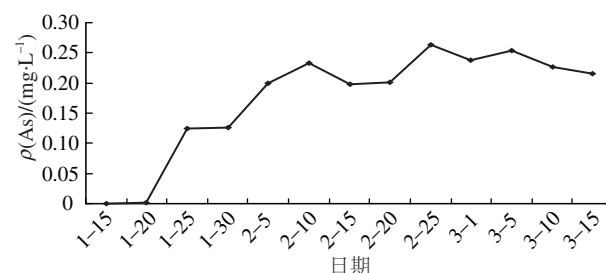


图2 城河截污区治理前(邳城闸上)砷质量浓度变化趋势

3.3 应急处置跟踪监测水质状况

自 3 月 15 日吸附坝开始运行以来,经跟踪监测数据显示,城河下游控制坝水质砷质量浓度均低于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) III 类标准(限值 0.05 mg/L)。治理期间一级吸附坝出水水质曾出现超标现象,专家组迅速启用二级吸附坝,确保了控制坝上水质达标排放。在整个治理期间,邳城闸上单样砷质量浓度范围在 0.097~0.216 mg/L 之间,均值为 0.159 mg/L;一级吸附坝下单样砷质量浓度范围在 0.010~0.096 mg/L 之间,均值为 0.051 mg/L;控制坝单样砷质量浓

(下转第 24 页)

- [5] LOPES I, BAIRD D J, RIBEIRO R. Avoidance of Copper contamination by field populations of daphnia longispina [J]. Environmental Toxicity and Chemistry, 2004, 23(7): 1702-1708.
- [6] REN Z M, LI Z L, ZHA J M, et al. The avoidance responses of daphnia magna to the exposure of organophosphorus pesticides in an on-line biomonitoring system [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, 14(3): 405-410.
- [7] GERHADRT A, INGRAM M K, KANG I J, et al. In situ on-line toxicity biomonitoring in water: recent developments [J]. Environmental Toxicity and Chemistry, 2006, 25(9): 2263-2271.
- [8] JUNHO J, JOON H K, BYUNG C L, et al. Development of a new biomonitoring method to detect the abnormal activity of daphnia magna using automated grid counter device [J]. Science of Total Environment, 2008, 389(2-3): 545-547.
- [9] GERHADRT A, BISTHOVEN L J, SCHMIDT S. Automated recording of vertical negative phototactic behavior in daphnia magna Straus (Crustacean) [J]. Hydrobiologia, 2006, 559(1): 433-441.
- [10] REN Z M, ZHA J M, MA M, et al. The early warning of aquatic organophosphorus pesticide contamination by on-line monitoring behavioral changes of daphnia magna [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2007, 134(1-3): 373-383.
- [11] GRETEL W, PAUL S, MARCEL S. Evaluation of the swimming activity of daphnia magna by image analysis after administration of sub lethal Cadmium concentrations [J]. Comparative Biochemistry and Physiology: Part A: Molecular & Integrative physiology, 1998, 120(1): 99-105.
- [12] PETER D, THOMAS G, AD J, et al. Early warning strategies and practices along the river Rhine [J]. Handbook of Environment Chemistry, 2006 (5): 99-124.

(上接第15页)

度范围在 0.010~0.046 mg/L 之间,均值为 0.032 mg/L(图3)。

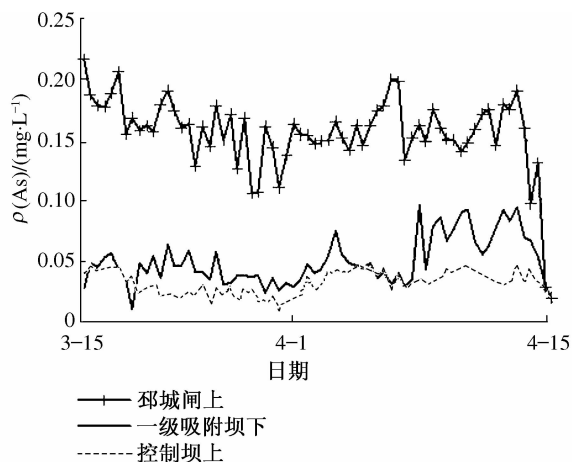


图3 城河截污区治理期间砷质量浓度变化趋势

4 结语

砷是剧毒和致癌物质,水体砷污染的治理已成为长期以来困扰环境领域的难题,尤其对于庞大的河流、湖泊水体砷污染治理,国内外并没有可以借鉴的成功案例。目前,水中砷污染的去除,主要有物理法、化学法和生化法^[2]。以2008年10月河南大沙河砷污染治理为例,该河流的治理方法主要是通过向河水中投加药剂,使砷氧化、吸附后

集中沉入河底,上部清水达标下排,此法对大沙河高浓度砷污染水体(单样砷质量浓度最高值达8.585 mg/L,超出地表水Ⅲ类标准限值0.05 mg/L的170.6倍)处理效果较好^[3],但存在着底泥污染和二次处置问题。与大沙河治污相比,邳苍分洪道砷浓度最高峰值为1.978 mg/L,超出地表水Ⅲ类标准38.6倍,截污区整体砷质量浓度均值在0.2 mg/L以下,属中低浓度污染,适宜用吸附剂吸附过滤进行处理。该法在邳苍分洪道砷污染水体处理应用过程中,表现出了较高的处理效率,而且处理成本低,操作方法简便,处理过程中也没有对底泥产生二次污染,对于今后大水量、中低浓度的河流砷污染处理有较好的借鉴意义。

参考文献

- [1] 苑宝玲,李坤林,邢核,等. 饮用水砷污染治理研究进展[J]. 环境保护科学,2006(1): 17-19.
- [2] 江世强. 砷及其化合物的水污染治理研究进展[J]. 医学文选,2004,23(3): 364-367.
- [3] 王玲玲,多克辛,徐广华,等. 一起河流砷污染事故的处置与监测分析[J]. 中国环境监测,2010,26(1): 34-37.

(本栏目编辑 周立平)