

突发性水体重金属污染应急处理处置技术研究进展

刘恩光^{1,4}, 赵彦龙^{2,*}, 宁增平^{1,*}, 肖唐付³, 徐浩⁵, 高庚申⁵,
刘意章¹, 刘承帅¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局, 广州 510610;

3. 广州大学 环境科学与工程学院, 广州 510006;

4. 中国科学院大学, 北京 100049; 5. 贵州省环境科学研究设计院, 贵阳 550081)

摘要:近年来突发性水体重金属污染事件频发, 严重威胁流域水资源安全, 制约国民经济和社会的可持续发展。尽管突发性水体重金属污染应急处理处置技术备受关注, 但现有的技术储备仍十分薄弱。本文基于文献调研和已有的案例总结, 系统评述了现有的应急处理处置技术的优缺点, 并简要介绍了这些应急技术在已报道的国内历次突发性重金属水污染事件中的实践应用, 指出了突发性重金属水污染应急处理处置技术的发展趋势, 对于未来应对突发性重金属水污染事件快速选择经济、有效、绿色的应急处理处置技术和应对策略具有重要的参考价值。

关键词:突发性水污染; 重金属; 应急处理处置技术; 化学沉淀法; 吸附法

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2022)02-0281-10 **doi:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2022.50.036

水资源是人类赖以生存和发展的基础要素之一, 水资源安全关系到国民经济和社会的可持续发展^[1]。随着工业化和城镇化的快速发展, 全球水污染问题日益严重, 突发性水污染事件频发^[2-3]。以我国为例, 近年来突发性水污染事件数量总体处于高位水平^[4], 过去10年中, 仅由生态环境部直接调度和处置的突发水污染事件就超过600起。突发水污染事件有突发性、危险性等特征, 对生态环境、人体健康与社会经济发展等方面有着重大影响^[5-6]。因此如何科学地制定措施应对突发水污染事件, 保障水资源质量和居民用水安全是新时期需重点关注的问题。

突发性水污染事件通常是指因人为破坏、自然灾害等突发事故引起, 无固定排放方式和途径, 瞬间排放大量污染物进入水体, 导致水资源污染或水质恶化, 严重威胁社会经济正常活动的水体污染事件^[7]。我国突发水污染事件中的主要污染物类型包括重金属、石油类以及其他有毒有害有机污染物

等^[6]。重金属水污染是突发性水环境污染的一种重要污染类型, 在2006~2013年间, 涉及重金属的污染事件约占全部统计污染事件的29.03%^[8]。突发重金属水污染事件相对其他突发水污染事件危害更大^[9]。重金属在水体中溶解性较高, 易被生物体吸收累积, 造成有机体致畸或突变, 甚至可能导致生物体死亡^[10]。由于重金属污染物不能在环境中降解, 所以一旦水体受到了重金属污染, 水体本身的自净作用有限, 无法完全依靠水体自然净化, 只能通过外力改变其空间位置或改变其化学形态降低危害进行应急处理处置^[11]。

目前水体重金属污染净化技术主要包括物理法、化学法、生物法等^[2]。物理法指通过吸附、稀释、分离等物理手段降低水体中重金属浓度的方法, 如膜分离法、稀释法、吸附法以及离子交换法等; 化学法是通过化学反应去除水中重金属离子的方法, 如化学沉淀法(如硫化物沉淀法、碱性沉淀法等)、氧化还原法、絮凝络合法和电化学法等; 生物

收稿日期: 2021-11-01; 改回日期: 2022-01-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1808501); 水利部公益性行业科研专项(201501011); 环境保护公益性行业科研专项(201509051); 贵州省科学技术基金项目(黔科合J字[2018]1177号; 黔科合J字[2010]2235号)。

第一作者简介: 刘恩光(1996-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为铊污染修复技术研发与示范应用。E-mail: liuenguang@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者: 赵彦龙(1978-), 男, 高级工程师, 研究方向为流域水环境地球化学与管控技术。E-mail: zhaoyanlong2021@126.com.

宁增平(1980-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为毒害元素环境地球化学与污染修复技术。E-mail: ningzengping@mail.gyig.ac.cn.

法是利用(微)生物的絮凝、吸收、累积、富集、形态转化等作用去除水体中重金属离子的方法,如微生物絮凝、氧化还原和超富集植物生态修复等^[12]。但是,大部分水中重金属处理技术都需要较严苛的环境条件,而突发水环境重金属污染现场很难为一些处理技术提供必要的条件。因此,突发性水体重金属污染应急处理处置技术除了要保证良好的效果,还要考虑在水流量大、重金属离子浓度高、污染物停留时间短、能源供应设施有限、污染物持续扩散迁移等条件下的适用性^[12]。因此,突发重金属水污染事件常常采用操作简单、处理效率高、环境适应性强的处理处置技术,如化学沉淀法,其药剂来源广,操作简便,已在应急重金属水污染处置中得到多次应用。但是,总体而言,目前我国在针对突发性重金属水污染事故方面的应急处理处置技术储备远远不够,仍处于探索研究阶段,亟需大力开展符合我国国情的经济、可行、绿色的应急处理处置技术研发与实践应用。本文旨在通过对国内外已实践应用的应急重金属水污染处理技术进行综合评述,以期能为未来突发水体重金属污染事件的应急处置提供新的思路,建立应急处置技术案例库,为决策者在应急处置技术方案选择上提供信息支持,从而更好的应对突发的河流、湖泊等水体重金属污染,对于保障流域水资源安全具有重要的参考价值。

1 突发性水体重金属污染处理处置技术

突发性水体重金属污染处理处置的基本原则是使水体中重金属浓度降低并达到相应环境标准^[13-15]。降低水体中重金属浓度主要有两个途径^[13]:一个是增加干净水体稀释重金属浓度,如稀释法等;二是减少水体中重金属的量,如化学沉淀法、吸附法等^[14]。本文重点阐述了稀释法、化学沉淀法和吸附法等三种常用应急处理处置技术的原理,并简要介绍了这些技术在已报道的典型案例中的实践应用和处理效果。

1.1 稀释法

稀释法是通过导入干净水体稀释降低污染水体中污染物浓度,使之达到相应标准限值。换言之,在重金属污染物总量不变的情况下通过增加溶剂(干净水体)的体积来降低重金属污染物的浓度。通常,稀释法适用于突发性重金属水污染事件的初

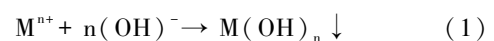
期或应急处理联合技术的末端,用来减轻突发性污染事件对下游饮用水源的影响,但是由于这种方法对地理条件要求较高,处理效率低,需要周围有充足的干净水源,而且污染水体水量突增可能会导致洪灾等次生灾害,所以稀释法较少单独使用。在实际应用中,稀释法常与其他处理技术联合使用。例如,2015年在四川广元突发性水体镉污染事件中,通过紧急建设南河应急引水管,把嘉陵江支流南河水引到西湾水厂取水井中,在污染水体进入水厂进行处理前进行稀释,最大程度的减轻水厂除镉的负荷,保证出水口水体达标排放^[16]。2012年广西龙江河突发镉污染事件中,应急部门在投加药剂降低污染水体中镉的浓度后,从融江调水稀释,使得下游水体镉浓度达标,有效处置了该次突发污染事件^[17]。在这两起事件中,前者是在已有水厂处理工艺的前端辅以稀释法,使得水厂的进水化学条件满足现有处理工艺的最大负荷,从而实现达标排放;而后者是在应急投加药剂处理后,水体Cd浓度仍略超标,存在低污染风险,因此再联合稀释法,使得下排水体Cd浓度达标。总之,稀释法仅是辅助技术,不论用在水体污染应急处理技术的哪个阶段,稀释法只能在重金属浓度低、污染范围较小的突发事件或过程中应用。

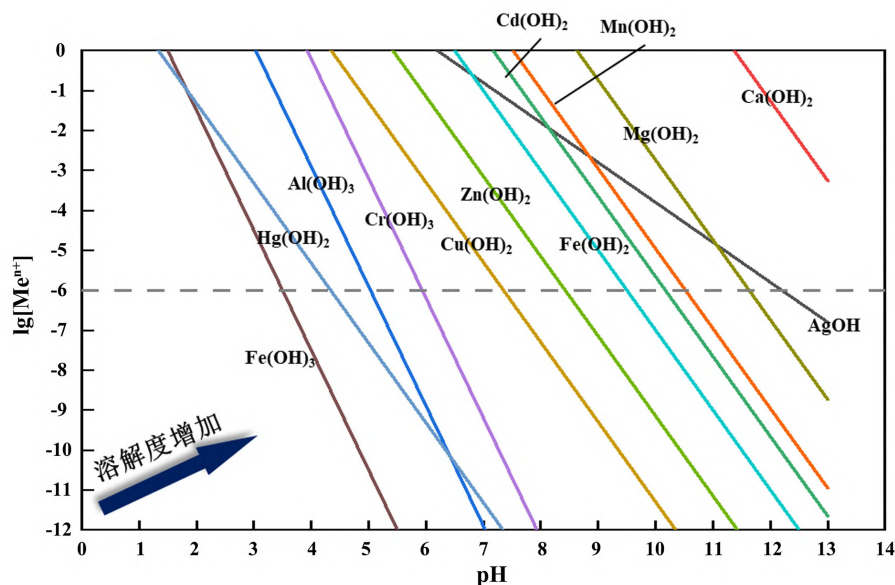
1.2 化学法

目前国内的大部分重特大突发水体重金属污染事件中主要采用化学沉淀法应急处置。化学沉淀法是通过投加药剂使重金属在适合条件下形成不溶物,并借助混凝剂形成的矾花加速沉淀^[18]。化学沉淀法常用的投加药剂为酸碱剂和硫化物等,因此,根据投加药剂的不同,可分为碱性化学沉淀法和硫化物沉淀法等。其他化学法如络合法、氧化还原、电化学法等,因操作复杂,场地、电力等设备要求高,目前较少用于突发污染事件的现场应急处置^[16, 19]。

1.2.1 碱性化学沉淀法

碱性化学沉淀法(又称碱性化学沉淀-混凝法)是使污染水体中的金属阳离子与加入的氢氧根结合,形成低溶解度的氢氧化物或盐析出(如公式(1)所示),然后加入铁盐或铝盐混凝剂促使水中的悬浮污染物吸附在混凝剂形成的絮体上,达到去除污染物的效果。部分重金属的氢氧化物溶解度如图1所示^[20-21]。





图右侧的金属氢氧化物溶解度大于图左测的溶解度,虚线下部表示完全沉淀

图1 部分重金属的氢氧化物溶解度示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the solubility of some heavy metals hydroxide

碱性化学沉淀法是一种相对成熟的技术,适用于去除诸如 Cd、Cu、Ni、Cr、Zn、Pb、Hg、Co 等重金属,国内外已有较多的相关研究^[22]。例如王曦等^[23]研究了碱性化学沉淀法对铜、锰等重金属污染物的应急处理效果,发现在 $\text{pH} \geq 9.5$ 时,可以有效降低重金属污染物的浓度,即便超标浓度达到 10 倍的情况下,处理效果依然很明显。Mirbagheri 和 Hosseini^[24]使用碱性化学沉淀法去除污染水体中的 Cr,当添加石灰将 pH 调至 8.7 时,Cr 的浓度由 30 mg/L 降至 0.1 mg/L。碱性化学沉淀法已多次应用到我国突发水体污染应急处理处置中。例如在 2005 年广东北江水体镉污染事故中,采用弱碱性化学沉淀技术去除水体中的 Cd,通过投加烧碱将水体 pH 调节为 9 左右,而后投加铁盐和铝盐絮凝剂,取得了很好的除 Cd 效果^[25]。碱性化学沉淀法的一般工艺参数和工艺流程参见表 1 和图 2。

碱性化学沉淀技术的关键在于水体 pH 调节、碱性药剂和混凝剂选择。pH 是影响重金属沉淀效果的关键因素之一。pH 控制过低时, OH^- 浓度较低,根据离子积常数,溶液中的重金属离子溶解度升高,重金属离子不会完全沉淀析出;pH 过高时, OH^- 浓度较高,一些两性金属氢氧化物可能出现反溶^[27],导致水溶液中的重金属离子浓度增高^[18],而且,过高的 pH 会造成在处理终端需要更高的成本调节 pH。因此,控制好 pH 使重金属离子最大限度

地生成氢氧化物沉淀是碱性化学沉淀法成功与否的关键之一。与传统调节 pH 的理论控制点是初始 pH 值不同,碱性化学沉淀法的 pH 值理论控制点是混凝反应终点的 pH 值。这是因为混凝剂在水中的水解作用会造成水体 pH 降低,一般会降低约 0.2~0.5 个 pH 当量^[25]。总体而言,应用碱性化学沉淀法进行应急处置时,必须根据水量、水体 pH 等参数合理设计和投加酸碱调节剂调节 pH。

调节水体 pH 值常用的碱性药剂主要有氢氧化钠(烧碱)、石灰或碳酸钠(纯碱)等(表 2)。碱性药剂的选择十分重要,不同的碱性药剂的处理效果及处理成本不同^[27]。如石灰的成本低,能抑制两性氢氧化物沉淀再溶解^[28],但其投加劳动强度大,且会产生大量残渣。纯碱的成本较高,提升 pH 能力不如其他药剂,所以除特殊情况外,一般不使用。氢氧化钠溶解后便于投加和准确控制,劳动强度小,价钱适中,因此氢氧化钠被认为是提升 pH 的最佳碱性药剂。例如在 2012 年广西龙江突发 Cd 污染事件中,通过投加氢氧化钠溶液将水体 pH 调节为 8.0~8.5,然后加入聚氯化铝混凝剂加速絮凝沉淀^[29],成功将出水 Cd 浓度降低至标准值以下。需要注意的是,与北江突发镉污染事件相比,龙江镉超标倍数较低且只投加了聚氯化铝混凝剂,所以相比北江镉污染事件时 pH 要低。另外,由于众多流域水体是下游居民的饮用水源,因此在实际应用过

表 1 化学沉淀法处理重金属的相关工艺参数^[26]
Table 1 Parameters for treating heavy metals by precipitation process^[26]

元素	生活饮用水标准/(mg/L)	实验浓度 ^a /(mg/L)	沉淀物形式	理论 pH	铁盐混凝沉淀法		铝盐混凝沉淀法	
					pH	剂量 (以 Fe 计)/(mg/L)	pH	剂量 (以固体聚铝计)/(mg/L)
镉	0.005	0.042	CdCO_3 $\text{Cd}(\text{OH})_2$	>9	8.5~9	>5	8.5~9	>20
汞	0.001	0.005 2	HgO	>9	>9.5	>5	不适用	
镍	0.02	0.12	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ NiCO_3	>9.8	>9.5	>5	不适用	
铍	0.002	0.010 6	$\text{Be}(\text{OH})_2$	>6.4	>8	>5	7~9.5	>10
铅	0.01	0.252	PbCO_3 $\text{Pb}(\text{OH})_2$	>10.2	>7.5	>10	9~9.5	>20
铜	1	5.23	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ CuCO_3	>6.6	>7.5	>5	8~9.5	>10
锌	1	5	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ ZnCO_3	>7.9	>8.5	>5	8~9.5	>5
银	0.05	0.26	AgOH Ag_2CO_3	>12.5 ^b	>7	>10	>7	>10

注:a 为初始水体重金属浓度,按照表中工艺参数设计可达到生活饮用水卫生标准,b 依据文献[20~21]计算得到。

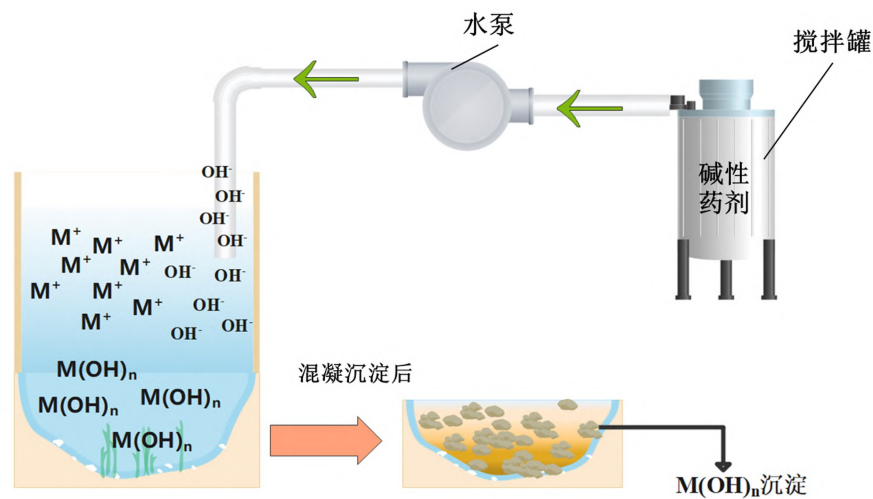


图 2 化学沉淀法示意图

Fig. 2 Schematic diagram of chemical precipitation

表 2 常用 pH 调节剂优缺点
Table 2 Advantages and disadvantages of commonly used pH regulating agents

pH 调节剂	优点	缺点	价格/(元/吨)
氢氧化钠(烧碱, NaOH)	易操控, 劳动强度小, 反应速度较快	成本高, 持续时间较短, 适合短期使用	2 150~2 450
石灰(CaO)	成本低, 原料易得, 可抑制沉淀再溶解	渣量多, 操作强度大, 不便自动控制	700~900
碳酸钠(纯碱, Na ₂ CO ₃)	副产物少, 不易造成二次污染	成本高, 用量大	1 700

程中,建议选择饮用水处理剂或食品级的酸碱试剂。

此外,在碱性化学沉淀法应用过程中,还应注意混凝剂的科学选用。不同的混凝剂适用的 pH 范围不同。一般地,硫酸铝适用的 pH 范围为 5.5~8,铁盐混凝剂为 5~10,聚合铝为 5~9^[29]。特别注意,当 pH 大于 9.5 时,使用铝盐混凝剂可能会产生可溶于水的偏铝酸根,造成水体铝超标^[30-31];因此,它不适用于需高 pH 条件沉淀去除的 Hg、Ni 等^[32]。当前常用的一些混凝剂的投加适用 pH 范围及优缺点见表 3。相对而言,铁盐混凝剂的 pH 适用范围比铝盐广,但是铁盐混凝剂的水质感官差,且易腐蚀管道设备。

1.2.2 硫化物沉淀法

硫化物沉淀法也是去除水体中重金属的常用化学沉淀法之一^[33]。它通过加入硫化物药剂,使金属离子与硫离子形成金属硫化物沉淀(反应过程如(2)所示),再加入混凝剂以加速沉淀分离,达到净化水体的目的。

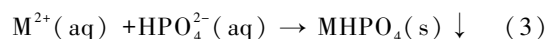


硫化物沉淀法适用于去除水体中的 Hg、Cd、Pb、Ag、Ni、Cu、Zn 等。硫化物沉淀法的优势在于:相较于金属氢氧化物,金属硫化物的溶解度更低;而且金属硫化物沉淀不是两性的,不会在 pH 调节过程中发生再溶解。因此,硫化物沉淀法能够在更宽的 pH 范围内具有更好的净化效果。硫化物沉淀法的关键在于精确厘定硫化物投加量和选择恰当的混凝剂。基于硫化物及其反应过程产物的特性,硫化物投加需注意以下几个要点:(1)投加量要满足其与金属污染物生成沉淀的剂量;(2)尽管金属硫化物沉淀溶解度较低,不易二次溶解,但硫化物本身具有一定毒性,是饮用水标准中限制的污染物,如果投加量过高,必须加入氧化剂予以去除,以免引发次生污染问题^[34];(3)在酸性条件下,加入硫化物药剂可能释放毒性的 H₂S 气体,因此,这种方法必须在中性或碱性介质条件下使用。在混凝剂选择方面,应选用铝盐混凝剂,而不选用铁盐混凝剂,因为铁离子与硫离子易生成硫化铁沉淀,影

响净化效果。总体而言,考虑到硫化物本身毒性和可能引起的二次污染问题,目前这种技术仍处于实验室研究阶段,还未在突发性水体重金属污染应急处理处置事件中实践应用。

1.2.3 其他化学沉淀法

除上述碱性化学沉淀、硫化物沉淀法外,还有其他化学沉淀法,如氧化还原法、磷酸盐沉淀法等。氧化还原法是指通过氧化或还原手段将易溶于水的变价元素转化成难溶于水的离子价态,再进行化学沉淀,因此氧化还原法常与化学沉淀法联合使用。这种方式适用于 As、Sb、Cr、Tl、Mn 等变价元素。例如在 2007 年 12 月底贵州都柳江砷污染事件中,张晓健等^[35]先使用预氯化方法将水体中的三价砷氧化为五价砷,再用铁盐混凝剂络合吸附砷酸根或形成难溶的砷酸铁沉淀,从而达到去除水中砷的效果。磷酸盐沉淀法是指通过预先投加一定剂量的正磷酸盐如磷酸钠、磷酸氢二钠等,与目标金属污染物形成磷酸盐沉淀,在实际应用中通常会辅助投加铝盐混凝剂,促使目标金属污染物快速形成磷酸盐沉淀以达到净化效果。由于除碱金属(如钠、钾)外,大部分重金属与磷酸根形成的盐都不溶于水(反应过程如公式(3)所示),所以磷酸盐沉淀法可以处理 Cd、Ni、Co、Zn 等大部分重金属。这种应急处理技术的关键是精确厘定磷酸盐投加量和选择合适的混凝剂。在混凝剂的选用方面,与硫化物沉淀法相似,应选用铝盐混凝剂,而不用铁盐混凝剂,以免生成不溶的磷酸铁沉淀而影响对目标金属元素的去除效果。尽管磷酸盐在国外经常作为管道缓蚀剂在饮用水处理中使用,但目前磷酸盐化学沉淀法在国内外突发性水体重金属污染事件的应急处理处置应用中尚未见报道。



针对不同的重金属突发水污染事件要有针对性的选择合适的处置方法,当前常见重金属元素的处置方法与效果见表 4。总体而言,近二十年来我国重大突发水污染事件中常见的重金属污染物有镉、砷、锑、铊、锰等,常用应急处理方法主要是化学

表 3 常用混凝剂的 pH 适用范围与优缺点

Table 3 The pH range and advantages and disadvantages of commonly used coagulants

混凝剂	适用范围	优点	缺点	价格/(元/吨)
铁盐混凝剂	5~10	矾花易沉降,不易造成二次污染	水质感官差,易腐蚀设备	1 200~1 600
硫酸铝	5.5~8	成本低、原料广	絮凝生长速度慢、矾花小而轻、用量大、余铝高 ^[31]	680~1 500
聚合铝	5~9	絮凝效果好、操作简单	需要较高的投加量	1 100~1 800

法,尤其是针对发生频次较高的镉污染,使用碱性化学沉淀法已经是非常成熟的技术;对于在碱性条件下不易沉淀的砷、锑等,常用氧化还原沉淀法进行处理。随着水体重金属污染处理技术和材料的不断发展与进步,为了降低或消除重金属水污染应急处理后的次生环境影响,越来越多的学者逐渐重视吸附法在处理突发水体重金属污染中的应用^[36]。

1.3 吸附法

吸附法是利用吸附剂自身的吸附能力通过物理或化学吸附污染水体中的重金属离子,从而达到净化污染水体的目的。它是将污染物从水中直接移除的方法,具有应用范围广、处理效果好、吸附剂可重复使用等优点^[39],并已在一些应急处置事故中成功应用。

吸附剂的选择是影响吸附法处理效果的关键。一般的工业吸附剂具备比表面积大、选择性强、吸附容量大、理化性质稳定、不易破坏、易再生、来源广泛、成本低等特点^[39]。在应急处理处置中可将吸附剂按照其应用形式分为颗粒状吸附材料和纤维

状吸附材料^[40]。大部分的无机吸附材料都是颗粒状,有机材料大部分都是纤维状。常用的吸附剂及其优缺点见表5。自上世纪40年代吸附技术应用于水处理以来,研究者一直致力于寻找开发经济、高效、无毒的吸附材料。活性炭因其微孔结构、比表面积大和化学特性,成为最早被应用于处理和回收城市和工业废水的吸附材料^[41]。然而活性炭受限于吸附容量小、再生成本高以及再生后吸附效果显著降低等劣势,无法大规模的应用于水处理^[42]。生物质吸附剂因具有相对较高的吸附容量、易生产和低成本等优势,逐渐成为吸附剂研究领域的热点,目前已经发表了大量关于利用农业废弃物(如秸秆、花生壳、菌渣等)、生物残骸(螃蟹壳、虾壳)、水藻和微生物菌剂等生物质吸附剂处理重金属废水的研究成果,但是已有研究仍处于实验室级别的探索性试验,它们在大尺度现场的应用效果还有待验证^[16]。进入21世纪以来,随着材料科学的迅猛发展,吸附稳定性好、吸附效率高的高分子聚合物和纳米材料吸附剂(如石墨烯、树枝状聚合物、离子交换纤维、腐殖酸、微孔共轭聚合物等)逐渐被应用

表4 常见重金属处理方法与处理效果

Table 4 Treatment methods and effects of common heavy metals

重金属	应急处理方法	投加药剂	处理结果	参考文献
镉	碱性化学沉淀法	烧碱, 聚氯化铝	单级去除率为 40%~60%	[17]
砷	氧化还原沉淀法	预氯化铁, 铁盐混凝剂	约 90%	[35]
锑	氧化还原沉淀法	盐酸, 聚硫酸铁	一级约 30%, 二级约 70%	[16]
铊	氧化还原沉淀法	高锰酸钾, 氢氧化钠	去除率为 50%~90%	[37]
锰	稀释法	/	达标排放	[38]

表5 常见吸附剂的优缺点

Table 5 Advantages and disadvantages of common adsorbents

吸附剂类型	优点	缺点	价格/(万元/吨)	文献	
颗粒状吸附材料	活性炭吸附剂	较大的比表面积,丰富的内部结构,较强的吸附能力	抗干扰性差,易脱附	0.4~0.9	[44-45]
	活性氧化铝	对大部分金属都有吸附能,价格低廉	比表面积较小,对砷以外其他重金属吸附量低	0.4~0.7	[46]
	碳纳米管材料吸附剂	比表面积大,孔隙结构独特	未改性处理的 CNTs 对金属离子的吸附容量极低,对人体有潜在毒性		[47-48]
	纳米金属氧化物	高比表面积,高活性,易改性	稳定性差,易发生团聚		[49]
纤维状吸附材料	离子交换树脂	适应性大,应用范围广,吸附选择性好,稳定性高	可能发生热降解,从而引起树脂性能劣化,使用效果下降	0.5~0.6	[50-51]
	改性纤维素类吸附剂	容易再生,稳定性高,吸附选择性特殊,吸附成本低	吸附量较小	0.5~3	[52-53]
	改性木质素类吸附剂	稳定性高,吸附选择性特殊,吸附成本低	吸附量较小,选择性差	5.8~10.4	[54]

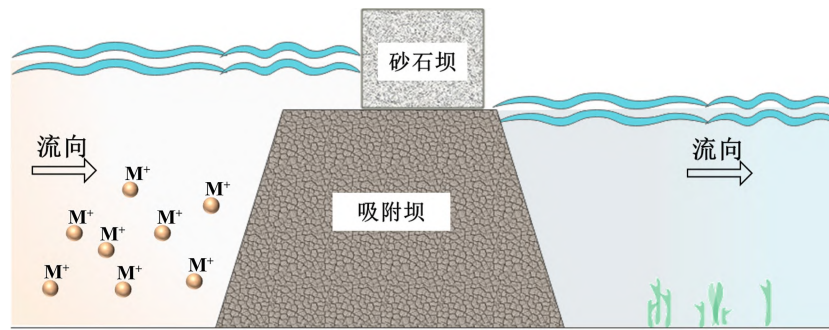


图 3 吸附坝过滤吸附示意图

Fig. 3 Schematic diagram of adsorption dam filtration and adsorption

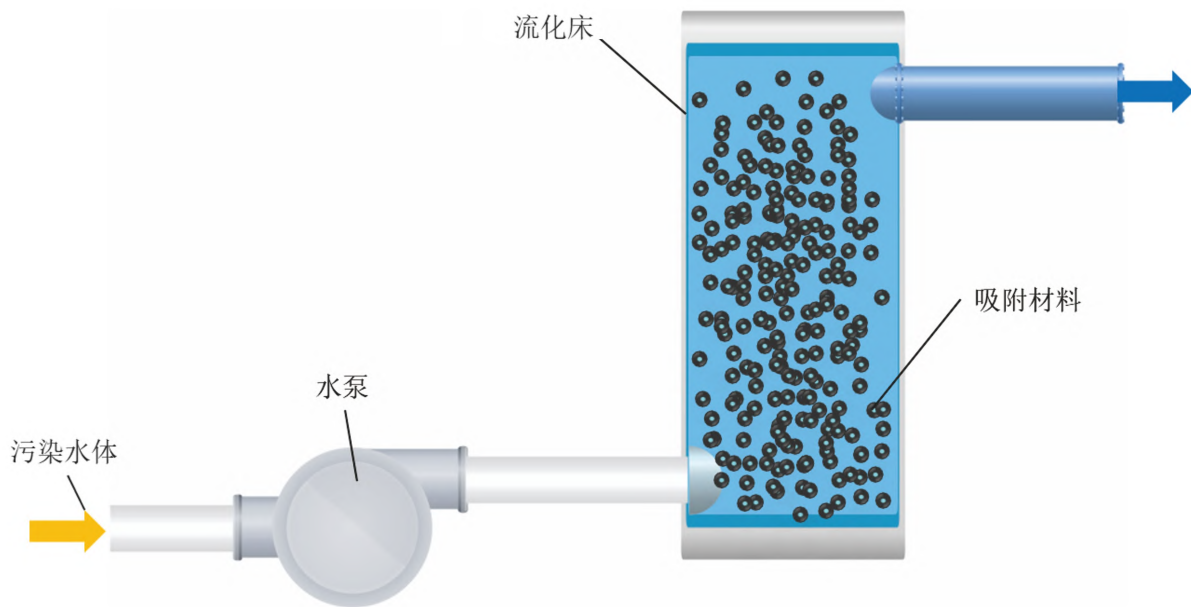


图 4 流化床示意图

Fig. 4 Fluidized bed diagram

于重金属水污染治理^[43]。但是,目前这类高新材料的吸附剂生产成本极高,且安全性有待验证,因此尚不适用于突发性水体重金属污染的应急处理处置。

目前,大部分突发重金属污染事故中使用的吸附材料都是颗粒状多孔物质。由于颗粒状吸附剂的吸附容量越大,粒径越小,越容易被水流带走,因此颗粒状吸附材料一般都需要容器装置装载起来使用。目前常用吸附装置主要有固定床和流化床两种。顾名思义,固定床是吸附剂颗粒在装置中是相对固定的,而流动床中吸附剂颗粒是随流体相对运动的。常用的固定床吸附方式分为固定吸附(如吸附坝)和移动吸附(如吸附船)两种方式^[55]。传统吸附坝(图 3)通常是将吸附材料装在编制网袋中

固定,然后在适合的河流断面处人工堆砌成吸附坝。如 2009 年 1 月,江苏邳苍分洪道砷浓度超标,为严防污水下泻,相关部门采取落闸截流、筑坝拦蓄等办法将污水成功拦截;然后,采用“活性氧化铝过滤吸附”处置方案,用吸附材料 1 000 多吨建成 3 座吸附坝,日吸附处理能力达到 15 万立方米左右,成功完成了对这次事故的应急处理处置^[56]。然而,对于水量大流速快的污染水体,堆砌吸附坝会产生很大的流体阻力,适用性较差;因此,传统吸附坝适合在流量和流度较小的水体中使用。

移动吸附船是指搭载吸附材料的船只。当发生突发性水污染事件时,可将移动吸附船在河流内排成方阵,让其来回游动吸附污染物,达到净化水体的目的。例如,在 2009 年临沂发生的砷污染突发

事件中,当地政府采用移动吸附船的方式处理砷浓度较高的水域,成功使该水域水体中砷浓度达标^[40]。然而,这种方式会因吸附船内的颗粒状吸附材料紧密堆积导致传质效果变差,制约了其在突发水污染事件中的应用。

与固定床形式不同,流化床是在装置(如吸附柱或吸附塔等)中,使吸附材料随上升流体由原来相对静止的状态转变为具有一般流体属性状态(图4),增加了吸附材料和污染物的接触,提升了吸附材料对污染物的吸附效果,所以流化床的修复效果会比固定床形式好,适用于处理高污染的水体。Kenari等^[57]以软锰矿为吸附材料,开展了液固流化床去除地下水中锰离子的研究,在最佳条件下,锰离子的去除率在1分钟内接近100%。

2 结语与展望

目前我国在针对突发性重金属水污染事故方面的应急处理处置技术储备十分薄弱。自环境保护“十二五”规划将突发环境事件应急处置工作作为地方人民政府的重要任务,并纳入环境保护目标责任制以来,突发水污染事件越来越受到社会的重视,如何更好的处置突发重金属水污染事件就成为了当前的一个热点问题。

在已有的突发重金属水污染事件中,常采用的化学沉淀技术虽然能够快速有效的除去水体中溶解态毒害元素,快速恢复供水,降低事故引发的负

面社会效应。但是,所有的毒害元素仍蓄积在流域水体中,流域内毒害元素的长期蓄积以及水环境特征变化,极可能会引起原先沉淀蓄积于水体中的毒害元素再次活化、释放,产生次生的水污染事故。相对于沉淀法,吸附法通过吸附剂将水体中的毒害物质有效吸附,使之与水体分开,避免了毒害物质再次进入水体中的可能。随着经济社会的发展,人们对美好环境需求的不断提升,以及新型高效吸附剂的研发和吸附技术的不断改进,吸附法将是处置突发水污染事件的一种必然选择和发展趋势。

除了应急处理处置技术的研发与筛选外,快速研判和制定科学的应急响应机制也是即时、经济、有效应对突发性水体重金属污染事件的关键。众所周知,应急响应时间是影响突发事件应急决策的重要因素^[58],突发水污染事件在初期的危害性表现不如其他自然灾害事件严重,很容易诱使责任人瞒报或晚报,应急响应时间过长将导致恶劣的社会影响甚至诱发其他灾害事件。此外,根据天然水体中污染物的去除规模和处理效率的经济效益,应急处理的成本控制极为重要。因此,科学有效的应急决策机制应基于技术、经济、环境等因素首先构建针对突发性水体重金属污染的技术筛选评估体系,据此进一步研发应急处置决策系统,并针对突发水污染事件进行应急技术筛选与评估,最终得到最优的应急预案^[59]。

参 考 文 献

- [1] 张利平,夏军,胡志芳. 中国水资源状况与水资源安全问题分析[J]. 长江流域资源与环境, 2009, 18(2): 116-120.
- [2] Zhang X J, Chen C, Lin P F, et al. Emergency drinking water treatment during source water pollution accidents in China: Origin analysis, framework and technologies [J]. Environmental Science Technology, 2011, 45(1): 161-167.
- [3] 朱达俊. 中国重大环境案例回顾:紫金矿业水污染案[J]. 环境保护与循环经济, 2013, 33(2): 28-31.
- [4] 韩晓刚,黄廷林. 我国突发性水污染事件统计分析[J]. 水资源保护, 2010, 26(1):84-86.
- [5] 许静,王永桂,陈岩,等. 中国突发水污染事件时空分布特征[J]. 中国环境科学, 2018, 38(12): 4566-4575.
- [6] 徐泽升,曹国志,於方. 我国突发水污染事件应急处置技术与对策研究[J]. 环境保护, 2019, 47(11): 15-18.
- [7] 陈超,张晓健,董红,等. 自来水厂应急净化处理技术及工艺体系研究与示范 [J]. 给水排水, 2013, 49(7): 9-12.
- [8] 戚平平,刘亮,苏乃洲,等. 我国水体突发性污染事故不完全统计分析[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2014, 28(5): 335-341.
- [9] Yi Y J, Yang Z F, Zhang S H. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(10): 2575-2785.
- [10] 王剑平,邱颖,靳朝喜,等. 北方某河流突发性重金属污染事故的应急响应与处置[J]. 资源节约与环保, 2016 (5): 145-146.
- [11] Zhao X M, Yao L A, Ma Q L, et al. Distribution and ecological risk assessment of cadmium in water and sediment in Longjiang River, China: Implication on water quality management after pollution accident [J]. Chemosphere, 2018, 194: 107-116.
- [12] 郑彤,杜兆林,贺玉强,等. 水体重金属污染处理方法现状分析与应急处置策略[J]. 中国给水排水, 2013, 29(6): 18-21.
- [13] 崔福义. 城市水厂应对突发性水源水质污染技术措施的思考[J]. 给水排水, 2006, 32(7):7-9.
- [14] 马前,张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展[J]. 环境工程学报, 2007, 1(7): 10-14.
- [15] Qu J H, Meng X L, Hu Q, et al. A novel two-stage evaluation system based on a Group-G1 approach to identify appropriate emergency treatment

- technology schemes in sudden water source pollution accidents [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(3): 2789–2801.
- [16] 张晓健. 甘肃陇星锑污染事件和四川广元应急供水[J]. *给水排水*, 2016, 52(10): 9–20.
- [17] 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, 49(1): 24–32.
- [18] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 407–418.
- [19] Chen G H. Electrochemical technologies in wastewater treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 38(1): 11–41.
- [20] 邓同舟. 氢氧化物沉淀的 pH 范围图[J]. *化学通报*, 1979(2): 27–28.
- [21] 戴树桂. *环境化学*[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [22] Baltpurvins K A, Burns R C, Lawrance G A, et al. Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime [J]. *Water Research*, 1997, 31(5): 973–980.
- [23] 王曦, 刘波, 邢姗姗. 化学沉淀法对水中铜、锰金属污染物的应急处理技术研究[J]. *城镇供水*, 2012(2): 89–92.
- [24] Mirbagheri S A, Hosseini S N. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse [J]. *Desalination*, 2005, 171(1): 85–93.
- [25] 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.
- [26] 张晓健, 陈超. 应对突发性水源污染的城市应急供水的进展与展望[J]. *给水排水*, 2011, 47(10): 9–18.
- [27] 郭燕妮, 方增坤, 胡杰华, 等. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J]. *工业水处理*, 2011, 31(12): 9–13.
- [28] 马彦峰, 吴韶华, 单连斌. 沉淀法处理含重金属污水的研究[J]. *环境保护科学*, 1998, 24(3): 1–3.
- [29] 张晓健, 陈超, 林朋飞. 应对水源突发污染的城市供水应急处理技术研究与应用[J]. *中国应急管理*, 2013(10): 11–17.
- [30] Benschoten J, Edzwald J K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts—I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride [J]. *Water Research*, 1990, 24(12): 1519–1526.
- [31] 李勣卓, 程继夏, 顾军农, 等. 铁-铝盐混凝剂混合投加工工艺控制溶解性残余铝的机理[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(2): 580–587.
- [32] 刘丽冰, 王希, 杨承刚, 等. 铝系混凝剂优势形态分析及其混凝特性[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(12): 4249–4262.
- [33] Huisman J L, Schouten G, Schultz C. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry [J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 83(1–4): 106–113.
- [34] 林朋飞, 张晓健, 陈超. 硫化物沉淀法在水源突发锌污染中的应用研究[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(11): 48–51.
- [35] 张晓健, 陈超, 李勇. 贵州省都柳江砷污染事件的应急供水技术与实施要点[J]. *给水排水*, 2008, 34(6): 14–18.
- [36] 孔敏. 地表水突发污染移动吸附除砷研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2012.
- [37] 陈少飞. 北江原水铊污染应急处理技术应用实例[J]. *城镇供水*, 2011(6): 41–44.
- [38] 周云, 王莉, 岳蕴瑶, 等. 涪江流域绵阳段水质锰污染事件应急处理分析[J]. *环境卫生学杂志*, 2013, 3(4): 342–345.
- [39] 杨国华, 黄统琳, 姚忠亮, 等. 吸附剂的应用研究现状和进展[J]. *化学工程与装备*, 2009(6): 84–88.
- [40] 杜兆林. 河流突发铜污染应急吸附技术研究及处置决策分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [41] Cheremisinoff P, Ellerbusch F. *Carbon adsorption handbook*[M]. Burrell: Ann Arbor Science Publishers, 1978.
- [42] Pollard S J T, Fowler G D, Sollars C J, et al. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 1992, 116(1–2): 31–52.
- [43] Pan B, Pan B, Zhang W, et al. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 151(1–3): 19–29.
- [44] Mohan D, Chander S. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 177(2–3): 183–196.
- [45] Nunell G V, Fernandez M E, Bonelli P R, et al. Development and characterization of microwave-assisted activated carbons from *Parkinsonia aculeata* wood [J]. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 2016, 22(3): 347–356.
- [46] 邓述波. *环境吸附材料及应用原理*[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 7–8.
- [47] Endo M, Takeuchi K, Kobori K, et al. Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers [J]. *Carbon*, 1995, 33(7): 873–881.
- [48] 张艳荣. 碳纳米管的研究现状及应用[J]. *中国科技信息*, 2008(16): 36–38.
- [49] Chai W S, Cheun J Y, Kumar P S, et al. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 296: 126589.
- [50] 杨海, 黄新, 林子增, 等. 离子交换法处理重金属废水的研究进展[J]. *应用化工*, 2019, 48(7): 1675–1680.
- [51] Ihara Y. Adsorption of anionic surfactants and related compounds from aqueous solution onto activated carbon and synthetic adsorbent [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 44(10): 1837–1840.
- [52] Hebeish A, Beliakova M K, Bayazeed A. Improved synthesis of poly(MAA)-starch graft copolymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 68(10): 1709–1715.
- [53] 王忆娟. 植物纤维性农业废弃物处理重金属废水的研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2013, 30(9): 5–7, 11.
- [54] 范娟, 詹怀宇, 刘明华. 木质素基吸附材料的研究进展[J]. *中国造纸学报*, 2004, 19(2): 181–187.

- [55] Zhou G Y, Luo J M, Liu C B, et al. A highly efficient polyampholyte hydrogel sorbent based fixed-bed process for heavy metal removal in actual industrial effluent [J]. *Water Research*, 2016, 89:151-160.
- [56] 刘相梅, 葛小雷, 陈明. 邳苍分洪道第一次神超标事件解析[J]. *城市与减灾*, 2010(4): 38-40.
- [57] Kenari S D, Barbeau B. Pyrolucite fluidized-bed reactor (PFBR): A robust and compact process for removing manganese from groundwater[J]. *Water Research*, 2014, 49: 475-483.
- [58] Rui Y K, Shen D T, Khalid S, et al. GIS-based emergency response system for sudden water pollution accidents [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2015, 79-82: 115-121.
- [59] 聂长鑫. 地表水突发污染应急处置决策支持系统构建与应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.

Research Progress on Emergency Treatment and Disposal Technologies of Sudden Water Pollution by Heavy Metals

LIU Enguang^{1,4}, ZHAO Yanlong², NING Zengping¹, XIAO Tangfu³, XU Hao⁵, GAO Gengshen⁵,
LIU Yizhang¹, LIU Chengshuai¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. Ecology and Environment Administration for Pearl River Basin and South China Sea, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510610, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 5. Guizhou Institute of Environmental Science and Designing, Guiyang 550081, China).

Abstract: In recent years, sudden water pollution incidents by heavy metals are reported frequently, which poses a serious threat to the safety of water resources and restricts the sustainable development of national economy and society. Although the emergency treatment and disposal technology of water heavy metal pollution incidents have attracted much attention, the existing technical reserve is still far from sufficient. Based on intensive literature research and existing case summary, this paper systematically reviews the advantages and disadvantages of the existing emergency treatment and disposal technologies, and briefly introduces the application cases of these technologies in practical application, and finally points out the developmental trend of emergency treatment and disposal technology for heavy metal water pollution incidents. It has important reference value for the timely selecting of economic, effective and environmental-friendly emergency treatment and disposal technology and coping strategies to deal with sudden heavy metal water pollution emergencies in the future.

Key words: sudden water pollution incident; heavy metals; emergency treatment and disposal technology; chemical precipitation; adsorption