

松花江和北江水污染事件中的城市供水应急处理技术

张晓健

2005年年底发生的松花江水污染事件和广东北江镉污染事件,是对我国城市供水行业应对水源突发污染事件能力的极大考验。本人作为应对水污染事件的建设部专家组专家(赴哈尔滨建设部专家组技术负责人和赴北江建设部专家组组长),参加了这两次水源污染事件中紧急恢复城市供水的战斗。现将两次事件中所采用的城市供水应急处理技术总结如下。

1 松花江水污染事件和活性炭吸附应急处理技术

1.1 松花江水污染事件和哈尔滨市自来水停水过程

2005年11月13日13:36,中石油吉林化学工业公司双苯厂发生爆炸,约100吨化学品泄漏进松花江,其中主要化学品为硝基苯,造成了松花江流域重大水污染事件,给流域沿岸的居民生活、工业和农业生产带来了严重的影响,引起了社会极大关注。

我国《地表水环境质量标准》(GB8383-2002)中硝基苯的限值为0.017mg/L,适用于集中式生活饮用水地表水源地。该浓度限值的主要参考依据源自美国环保局的保护人体健康的水质基准,是以饮水健康影响为制定依据的。目前我国有关饮用水水质的有关标准(《生活饮用水卫生规范》(卫生部,2001)、国标《生活饮用水卫生标准》(GB5749-85)、《城市供水水质标准》(建设部,CJ/T206-2005))均没有硝基苯项目。但是,根据我国地表水环境质量标准中饮用水水源地项目的制定依据,对于生活饮用水常规水处理工艺基本上无去除作用的污染物,应从水源水进行源头控制,因此该硝基苯的水源水标准的浓度限值即等同于饮用水水质标准。

在此次污染事件中,松花江污染团中硝基苯的浓度极高,到达吉林省松原市时硝基苯浓度超标约一百倍,松原市自来水厂被迫停水。松花江发生严重硝基苯污染,松原市自来水已经停水的消息11月19日传到了哈尔滨市。根据当时预测,污染团到达哈尔滨市时的硝基苯浓度最大超标约为30倍。由于哈尔滨市各自来水厂以松花江为水源,水厂现有常规净水工艺无法应对如此高浓度的硝基苯,11月21日上午和22日上午哈尔滨市政府发出全市自来水供水将停水四天的公告。从11月23日23时起,哈尔滨全市正式停止市政自来水供水。根据哈尔滨市政府的要求,自来水供水企业将避开污染团高峰区段,然后在松花江水源水中硝基苯浓度尚超出标准的条件下,采取应急净化措施,及早恢复供水,要求停水时间不超过四天。

1.2 松花江水污染事件中的应对措施与效果

城市自来水厂的常规处理工艺对硝基苯基本上无去除作用,混凝沉淀对硝基苯的去除率在2%~5%,增大混凝剂的投量对硝基苯的去除无改善作用。硝基苯的化学稳定性强,水处理常用的氧化剂,如高锰酸钾、臭氧等不能将其氧化。硝基苯的生物分解速度较慢,特别是在当时的低温条件下。但是,硝基苯容易被活性炭吸附,采用活性炭吸附是城市供水应对硝基苯污染的首选应急处理技术。

在本次松花江水污染事件中,沿江城市供水企业迅速采取应急措施,初步确定了增加粒状活性炭过滤吸附的水厂改造应对方案,并紧急组织实施。该方案要求对现有水厂中的砂滤池进行应急改造,挖出部分砂滤料,新增粒状活性炭滤层。为了保持滤池去除浊度的过滤功能,滤池中剩余砂层厚度要求不小于0.4m,受滤池现有结构所限,新增的粒状活性炭层的厚度约在0.4~0.5m。当时哈尔滨市紧急调入大量粒状活性炭,从24日起在制水三厂和绍和水厂突击进行炭砂滤池改造,至26日基本完成,实际共使用粒状炭800余吨。

在初期的应急处理方案试验中也进行了投加粉末活性炭的试验,但是由于粉末炭投加量较小,并且是按照在净水厂内与混凝剂共同投加的方式进行的试验,粉末炭的吸附时间不足,试验结果对硝基苯的去除率仅30%~50%,不能满足处理要求。

11月23日建设部组成专家组,当晚赶赴哈尔滨市,协助当地工作。建设部专家组到达后,根据哈尔



滨市取水口与净水厂的布局情况，提出了增加在取水口处投加粉末活性炭的措施。哈尔滨市供排水集团的各净水厂（制水三厂、绍和水厂、制水四厂）以松花江水为水源，取水口集中设置（制水二厂、制水一厂），从取水口到各净水厂有约 6km 的输水管道，源水在输水管道中的流经时间约 1~2 小时，可以满足粉末炭对吸附时间的要求。经过紧急试验，确定了应对水源水硝基苯数倍超标条件下粉末炭的投加量为 40mg/L，吸附后硝基苯浓度满足水质标准，并留有充分的安全余量。11 月 24 日中午形成了实施方案，并于当日下午和晚上向省、市领导汇报，获批准并组织实施。实施方案包括：25 日在取水口处紧急建立粉末炭的投加设施和继续进行粉末炭投加参数试验，26 日起率先在哈尔滨制水四厂进行生产性验证运行，27 日按时全面恢复城市供水。

由此，在松花江水污染事件城市供水应急处理中，形成了由粉末活性炭和粒状活性炭构成的多重安全屏障的应急处理工艺，即在取水口处投加粉末活性炭，在源水从取水口流到净水厂的输水管道中，用粉末炭去除水中绝大部分硝基苯，再利用净水厂内改造的炭砂滤池，进一步去除剩余的硝基苯，确保供水水质。以上措施在实际应用中取得了成功。

哈尔滨市制水四厂的净水设施分为两个系统，应急净水工艺生产性验证运行在其中的一个系统（87 系统）进行，处理规模 3 万 m³/d，净水工艺为：网格反应池→斜管沉淀池→无阀滤池→清水池。受无阀滤池的构造条件所限，制水四厂的石英砂滤料无阀滤池未做炭砂滤池改造。11 月 26 日 12 时，在水源水硝基苯尚超标 5.3 倍的条件下，应急净水工艺生产性验证运行开始启动。经过按处理流程的逐级分步调试（在前面的处理构筑物出水稳定达标之后，水再进入下一构筑物，以防止构筑物被污染），从 26 日 22 时制水四厂 87 系统进入了全流程满负荷运行阶段。27 日凌晨 2 时由当地卫生监测部门对水厂滤后水取样进行水质全面检验，到早 8 时得出检测结果，所有检测项目都达到生活饮用水水质标准。其中硝基苯的情况是：在水源水硝基苯浓度尚超标 2.61 倍的情况下(0.061mg/L)，通过在取水口处投加粉末炭 40mg/L，经过 5.3km 源水输水管道，到哈尔滨市制水四厂进厂水处的硝基苯浓度已降至 0.0034mg/L，已经远低于水质标准的 0.017mg/L，再结合水厂内的混凝沉淀过滤的常规处理，滤池出水硝基苯浓度降至 0.00081mg/L，不到水质标准限值的 5%。27 日早 4 时以后，制水四厂进厂水中硝基苯已基本检不出。经市政府批准，哈尔滨市制水四厂于 27 日 11:30 恢复向市政管网供水。根据制水四厂的运行经验，哈尔滨市的其他净水厂（哈尔滨市制水四厂另一系统、制水三厂和绍和水厂）也采取了相同措施，于 27 日中午开始恢复生产，晚上陆续恢复供水。从 11 月 23 日 23 时全市停止供水到 27 日恢复供水，全市停水时间不到四整天，完成了市政府下达的紧急恢复供水任务。

哈尔滨市各水厂取水口处粉末炭的投加量情况如下：在水源水中硝基苯浓度严重超标的情况下，粉末炭的投加量为 40mg/L（11 月 26 日 12 时—27 日 11 时）；在水源水少量超标和基本达标的条件下，粉末炭的投加量降为 20mg/L（约一周时间）；在污染事件过后（直至本文编写时），为防止后续水中可能存在的少量污染物（来自底泥和冰中），确保供水水质安全，粉末炭的投加量保持在 5~7mg/L（其中，制水三厂和绍和水厂因厂内已改造有炭砂滤池，取水口粉末炭的投加量为 5mg/L；制水四厂因未做炭砂滤池改造，取水口处粉末炭投加量为 7mg/L）。

哈尔滨市紧急供水的经验为下游城市提供了宝贵的经验。位于下游依兰县达连河镇的哈尔滨气化厂负责为哈尔滨市提供水煤气，煤气生产要求不能停水。哈尔滨气化厂所属水厂为 6 万 m³/d 规模，从取水口到净水厂的距离约 11km，输水流经时间 5~6 小时。在专家指导下，该水厂采取了与哈尔滨市相同的应急处理措施，在取水口处投加粉末炭，投加量 50mg/L（随着水源污染峰的到达，投加量从 20mg/L 依次增至 50mg/L），再结合水厂内应急改造的炭砂滤池（粒状活性炭炭层厚度 1.4m），依靠粉末炭和粒状炭的双重屏障，有效截留了水中的硝基苯。在水源水硝基苯浓度超标最大十余倍的情况下，该厂胜利实现了不停水运行，以安全供水确保了哈尔滨市煤气的正常供应。

达连河镇哈尔滨气化厂应对硝基苯污染事故中硝基苯的去除情况见图 1 和图 2。实际运行情况表明，对硝基苯的去除以粉末炭的去除作用为主，炭砂滤池则主要起到保险作用。对水源水中硝基苯的去除数据为：粉末炭平均去除率以进厂水计为 94.6%，进厂水硝基苯平均浓度 0.0056mg/L；加上混凝沉淀对细小炭粉颗粒的去除作用，粉末炭的总平均去除率为 98.5%（以炭砂滤池前水计），炭砂滤池前硝基苯平均浓度

0.0019mg/L; 粉末炭加上粒状炭的总去除率平均为 99.4% (以滤后水计), 滤后出水硝基苯平均浓度为 0.0009mg/L。

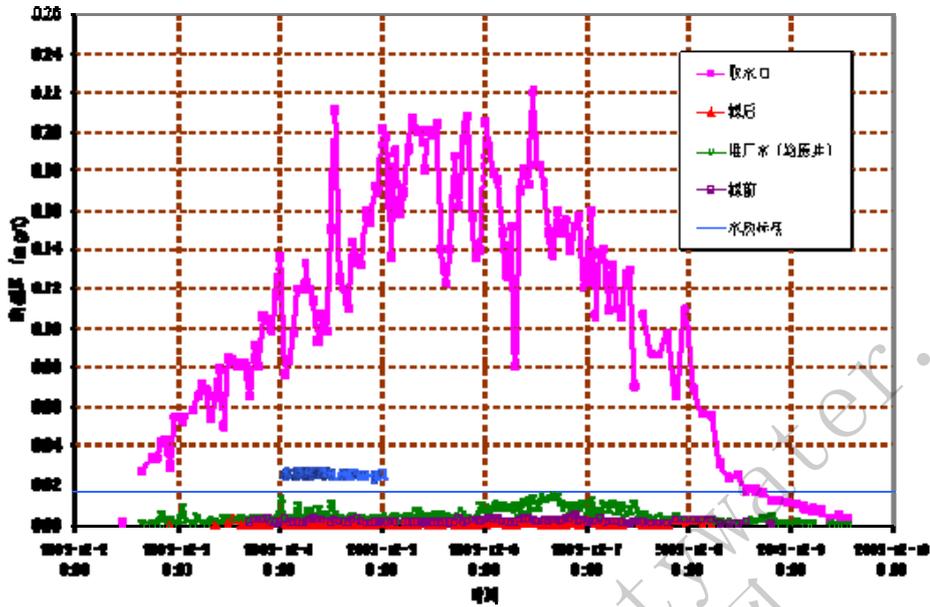


图 1 达连河镇哈尔滨气化厂应对硝基苯污染事故中硝基苯去除情况图 (总体)

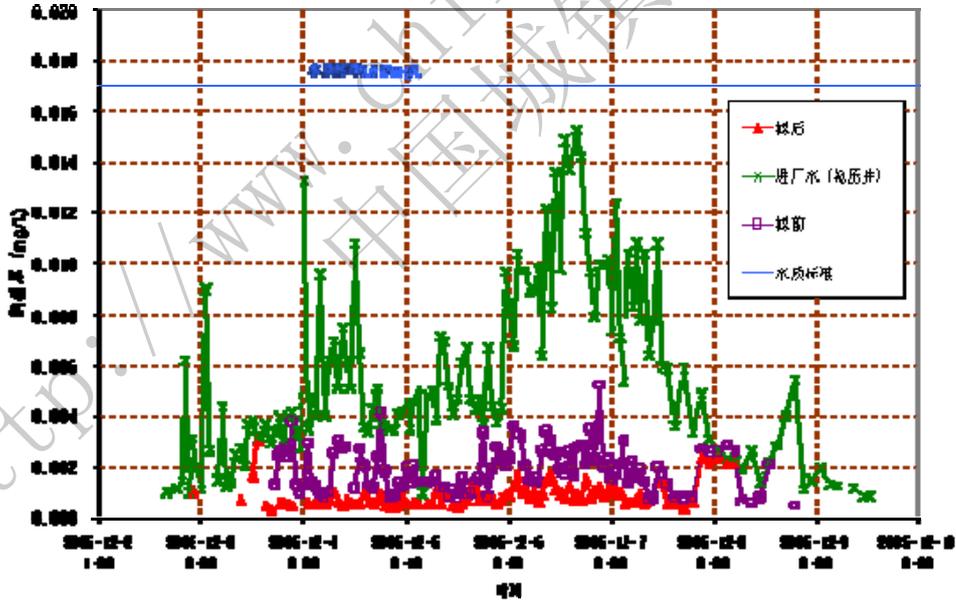


图 2 达连河镇哈尔滨气化厂应对硝基苯污染事故中硝基苯去除情况图 (厂内)

1.3 粉末活性炭吸附硝基苯应急处理技术要点

总结松花江水污染事件城市供水应急处理效果和后续的深入试验研究成果, 在取水口处投加粉末活性炭, 利用水源水从取水口到净水厂的输送距离, 在输水管道中完成吸附过程, 把应对硝基苯污染的安全屏

障前移，是应急处理取得成功的关键措施。

1.3.1 粉末炭应急处理的特点

粉末活性炭的颗粒很细，颗粒的直径为几十微米，可以象药剂一样直接投入水中使用，吸附后再在混凝沉淀过程中与水中颗粒物一起分离沉淀。应急处理时粉末炭的投加量一般采用十至几十mg/L，所需投加量由试验确定。

粉末活性炭的优点是使用灵活方便，可根据水质情况改变活性炭的投加量，在应对突发污染时可以采用大的投加剂量。不足之处是在混凝沉淀中粉末炭的去除效果较差，使用粉末炭时水厂后续滤池的过滤周期将会缩短。对于采用粉末炭应急处理的水厂，必须采取强化混凝的措施，如适当增加混凝剂的投加量和采用助凝剂等。此外，已吸附有污染物的废弃炭将随水厂沉淀池污泥排出，对水厂污泥必须妥善处置，防止发生二次污染。

粉末炭的投加方法有湿投法和干投法两种。粉末炭的包装多为 25kg 或 20kg 袋装，投加时粉尘很大，必须采取防尘措施。

粉末活性炭的价格为 3000~4000 元/t。如按 4000 元/t 计，每 10mg/L 粉末炭投加量的药剂成本为 0.04 元/m³ (10mg/L 投加量)，应急处理中粉末炭的药剂成本哈尔滨市为 0.08-0.16 元/m³，哈尔滨气化厂为 0.20 元/m³。对于应急处理，此成本是完全可以接受的。

1.3.2 粉末炭吸附所需时间和投加量

粉末炭吸附需要一定的吸附时间，吸附过程可分为：快速吸附、基本平衡和完全平衡三个阶段。粉末炭对硝基苯吸附过程的试验表明，快速吸附阶段大约需要 30 分钟，可以达到约 70%~80% 的吸附容量；2 小时可以基本达到吸附平衡，达到最大吸附容量的 95% 以上。再继续延长吸附时间，吸附容量的增加很少。在松花江水污染事件之后所进行的补充试验中，详细测定了粉末活性炭的吸附速度，见图 3。

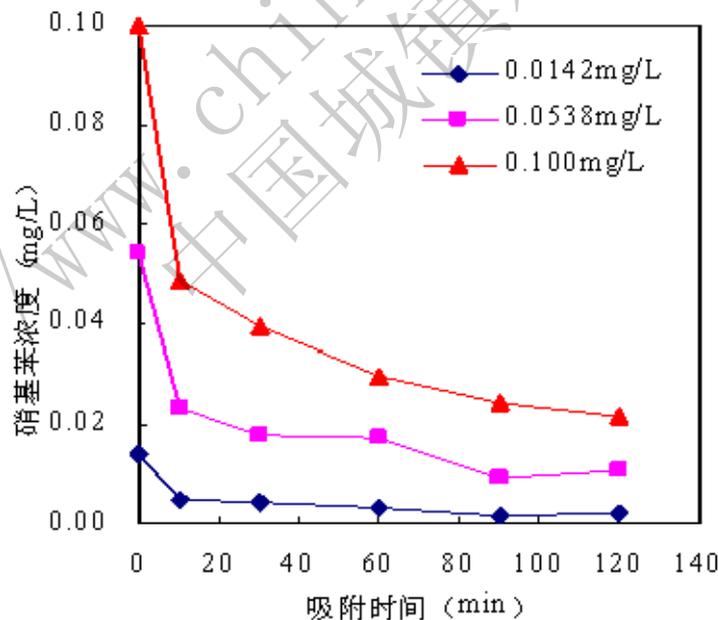


图 3 粉末活性炭对硝基苯的吸附速度试验

(松花江原水COD_{Mn}=4.0~5.8mg/L，硝基苯配水，粉末炭投加量 5mg/L)

因此，对于取水口与净水厂有一定距离的水厂，粉末炭应在取水口处提前投加，利用从取水口到净水厂的管道输送时间完成吸附过程，在水源水到达净水厂前实现对污染物的主要去除。哈尔滨市取水口至净水厂的输水时间有 1~2 小时，达连河的哈尔滨气化厂有 5~6 小时，粉末炭可以充分吸附，收到了很好的

去除效果。

对于取水口距净水厂距离很近，只能在水厂内混凝前投加粉末炭的情况，由于粉末炭的吸附时间短，并且与混凝剂形成矾花絮体后影响了粉末炭与水中污染物的接触，造成粉末炭的吸附能力发挥不足，因此在净水厂内投加粉末炭时必须加大投加量。

1.3.3 粉末炭的投加量

应急事故中粉末炭的投加量可以用烧杯试验确定。数据试验用水样应采用实际河水再配上目标污染物进行，由于水源水中存在多种有机物质，存在相互间的竞争吸附现象，对实际水样所需的粉末炭投加量要大于纯水配水所得的试验结果。图 4 为污染事件后详细补充试验所得到的松花江原水和纯水硝基苯配水的吸附等温线。

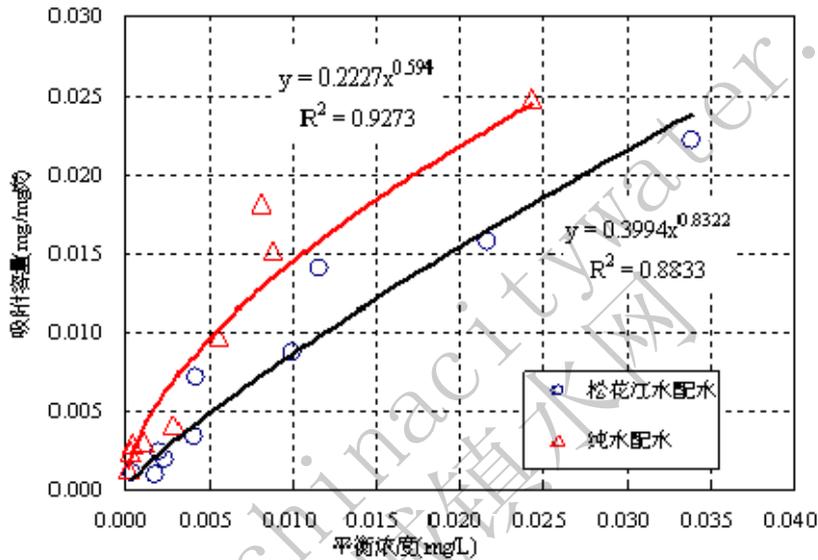


图 4 松花江水和纯水进行硝基苯配水的吸附等温线比较(吸附时间 2 小时)

根据所得吸附等温线公式数据，可以计算出各种去除任务条件下的粉末活性炭的理论用量。

例如，对于水源水硝基苯浓度 0.008mg/L，要求吸附后硝基苯浓度基本低于检出限 (<0.0005mg/L)，计算粉末炭投加量。对试验得到的吸附等温线： $q=0.3994C^{0.8322}$ ，代入平衡浓度条件，得到与硝基苯浓度 0.0005mg/L 对应的吸附容量为：

$$q = 0.3994 \times 0.0005^{0.8322} = 0.000715 \text{ mg/mg炭}$$

因此，所需的粉末炭投加量为：

$$\frac{C_0 - C_e}{q} = \frac{0.008 - 0.0005}{0.000715} = 10.5 \text{ mg/L}$$

又如，对于水源水硝基苯浓度 $C_0=0.050\text{mg/L}$ (约超标 2 倍)，采用粉末炭投加量 10mg/L，求吸附后的浓度。根据上图吸附等温线数据，可以得出吸附后的硝基苯浓度约为 0.005mg/L，相应的粉末炭吸附容量约为 0.0045mg/mg炭。

由于受后续的沉淀过滤对粉末炭去除能力的影响，粉末炭的投加量也不能无限大，实际中最大投加量不宜大于 80mg/L。对应于此投加量，可以计算出在进水硝基苯浓度超标 40 倍的条件下 ($C_0=0.017 \times (40+1)$)



=0.697mg/L)，吸附后的平衡浓度为 0.010mg/L（对应的吸附容量为 $q=(0.697-0.01)/80=0.0086\text{mg/L}$ ），距离水质标准尚有一定的安全余量。即，对于 80mg/L 的最大粉末炭投加量，可以承受的原水硝基苯最大超标倍数约为 40 倍。对于超标倍数再高的原水，单纯投加粉末炭的方法将无法应对。例如，对于超标 65 倍的原水，80mg/L 粉末炭投加量吸附后的硝基苯平衡浓度为 0.0175mg/L，超过水质标准。

对试验数据得到的粉末炭投加量，在实际应用中还要考虑其他因素，包括：吸附时间长短、水处理设备（沉淀池、滤池）对粉末炭的分离效率、投炭设备的计量与运行的稳定性、水源水质波动、处理后水质的安全余量等，因此必须采用充足的安全系数。根据以上所述的后期详细补充试验结果，在松花江水污染事件的城市供水应急处理中，哈尔滨和达连河当时所采用的粉末炭投加量留有了充分的余量，安全系数很大，在紧急条件下确保了应急处理的成功运行。

2 广东北江镉污染事件应急除镉技术

2.1 广东北江镉污染事件和应急除镉净水工程

《地表水环境质量标准》（GB3838—2002）中的 II 和 III 类水体和《生活饮用水水质卫生规范》（卫生部，2001）中对镉的浓度限值均为 0.005mg/L，建设部行业标准《城市供水水质标准》（CJ/T206-2005）中镉的浓度限值为 0.003mg/L。在本次广东北江镉污染事件中执行的标准为前两个标准，即镉浓度限值 0.005mg/L。

2005 年 12 月 5 日~14 日韶关冶炼厂在设备检修期间超标排放含镉废水，造成广东北江韶关段水体镉超标，15 日在北江高桥断面镉超标 10 倍，90km 污染河段中含镉 4.9 吨，扣除本底，多排入了 3.6 吨镉。北江上中游的韶关、英德等城市的饮用水水源受到污染，英德市南华水厂自 12 月 17 日已经停止自来水供应。北江中下游多个城市（清远、佛山、广州等）的水源也受到了严重威胁。广东省政府于 12 月 20 日公布了此次污染事件。

清华大学于 12 月 20 日下午 15 时接到建设部关于广东北江发生镉污染事件的电话通知后，立即确定了处理试验的研究方向，组织开展试验研究。本人作为建设部专家组的组长，当晚赶到广东省英德市现场，协助当地进行应对北江镉污染，保证城市安全供水的工作。经过一天两夜的连续试验研究（从 20 日 18 时至 22 日早 8 时，分别在清华大学实验室进行配水试验和在广东进行实际水样试验），专家组得出了水厂应急除镉净水可以采用弱碱性条件混凝处理的研究结果，于 22 日凌晨形成了保证城市安全供水的实施方案，并于当日上、下午向副省长、省长汇报，获批准并组织实施。实施方案的目标是在英德南华水厂紧急实施应急除镉净水工程，在水源水镉超标的条件下实现达标供水，以恢复该区域的居民生活供水，并为下游水源水可能受到镉污染的城市提供应急除镉净水技术的工程示范。

南华水厂是广东南华水泥有限公司所属水厂，水厂规模 1.5 万 m^3/d ，采用常规净水处理工艺，水厂设施简陋。在建设部专家组、广东省建设厅、南华水厂和众多技术支持单位（特别是广州市自来水公司）的共同奋战下，经过三个阶段的工作，即第一阶段的方案论证与水厂技术改造阶段（实验室试验、安装水厂加碱加酸设备、水处理系统试运行等），第二阶段的水厂设备修复与更新阶段（对水厂已失效的无阀滤池更换滤料、安装铁盐计量泵等），第三阶段的铝盐除镉与铁盐除镉对比运行阶段（南华水厂净水设施分为两个系列，分别采用铝盐和铁盐混凝剂平行运行，供下游采用不同种类混凝剂的水厂参考），南华水厂应急除镉净水工程取得了全面胜利。

在采用应急除镉净水工艺后，在进水镉浓度超标 3~4 倍条件下，处理后出水镉的浓度符合生活饮用水卫生规范的要求，并留有充足的安全余量。应急除镉净水工艺投入运行后，南华水厂对居民供水管网又进行了多天的冲洗（为减少停水对居民生活的影响，在水源污染出厂水镉超标期间，居民的饮水由水车拉附近地下水供给，但是水厂仍保持供水，以作为居民冲洗厕所等的生活用水，因此供水管网已被污染）。经广东省卫生监测部门对南华水厂出厂水及其管网水进行多次水质分析检测，各项水质指标均符合生活饮用水卫生规范。广东省政府决定从 2006 年 1 月 1 日 23 时起南华水厂正式恢复向居民供给生活饮用水。南华水厂应急除镉运行的水质监测结果见表 1 和表 2。

表1 广东省卫生监测部门水质全面分析检测结果中的主要指标

(取样时间: 2005年12月30日24时, 所测项目约40项, 所有检测结果均符合生活饮用水卫生规范的水质要求, 下表仅列出相关的主要指标)

检测项目	采样点测定结果				限值
	水源水	铝盐除镉工艺滤 后水	铁盐除镉工艺滤 后水	出厂水	
镉, mg/L	0.0192	0.000582	0.00164	0.00112	0.005
浊度, NTU	11	<1	<1	<1	不超过1NTU, 特殊情况不超过5NTU
色度, 度	18	<5	8	<5	不超过15度
pH值	7.22	7.70	7.74	7.71	6.5-8.5
铝, mg/L	0.082	0.057	0.010	0.026	0.2
铁, mg/L	0.108	<0.003	0.234	0.085	0.3
硫酸盐, mg/L	19.186	17.712	22.270	20.689	250
氯化物, mg/L	8.429	26.865	13.119	18.605	250
溶解性总固体, mg/L	64	92	70	134	1000
耗氧量(以O计), mg/L	1.66	1.029	1.19	1.11	3
砷, mg/L	0.0121	0.0039	0.0017	0.0020	0.05
铬(六价), mg/L	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.05
汞, mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
硒, mg/L	<0.00025	<0.00025	<0.00025	<0.00025	0.01
锰, mg/L	0.041	<0.001	0.016	0.008	0.1
铜, mg/L	0.006	0.005	0.003	0.005	1.0
锌, mg/L	0.2636	<0.01	0.015	0.0125	1.0
铅, mg/L	0.00603	<0.0001	0.00896	<0.0001	0.01
余氯, mg/L				1.0	30分钟接触时间后 不小于0.3mg/L

表2 英德市环保局对水中镉浓度的分析检测结果

采样时间	采样点镉浓度测定结果 (mg/L)				备注
	水源水	铝盐除镉工艺 滤后水	铁盐除镉工艺 滤后水	出厂水	
1月1日14:30	0.019	0.0010	0.0022	0.0016	铝盐40mg/L, 铁盐0.03ml/L 混凝条件pH=9.0

1月1日 21:30	0.018	0.0006	0.0010	0.0010	
1月2日 10:50	0.018	0.0009	0.0012	0.0011	
1月2日 19:45	0.017	0.0010	0.0013	0.0011	
1月3日 10:00	0.014	0.0008	0.0013	0.0014	
1月3日 16:10	0.013	<0.0005	<0.0005	<0.0005	
1月5日 12:00	0.010	<0.0005	<0.0005	<0.0005	铝盐投量减至 20mg/L
1月6日 15:00	0.0062	<0.0005	0.0010	0.0006	铝盐投量减至 13mg/L, 加碱量减少
1月8日 9:00	0.0040	<0.0005	0.0013	0.0011	铝盐投量减至 10mg/L 加碱量减少
1月14日	约 0.002			约 0.001	停止加碱应急除镉运行

现将有关应急除镉净水工艺的技术要点总结如下。

2.2 应急除镉净水工艺的原理

水中镉以二价离子形式存在，饮用水常规处理工艺对镉的去除作用有限，活性炭吸附对高浓度的镉也无效。

单纯提高混凝剂投加量并不能提高对镉的去除效果。表3为12月20日晚首先进行的不同混凝剂投加量试验的除镉效果，由表可见，对于确定种类的混凝剂，加大投加量并不能改善除镉效果。

根据镉离子在碱性条件下可以形成难溶的氢氧化镉和碳酸镉沉淀物，使镉离子溶解性大幅降低的特性，我们在12月20日下午得到镉污染事件的消息后，就立即确定了处理方向应是在碱性条件下进行混凝除镉。表4和表5为20日晚至21日凌晨5时进行的不同pH值条件除镉效果的原始数据，紧急试验得出了在弱碱性条件下混凝可以获得很好除镉效果的初步结论。试验表明，对于事件中镉超标6~8倍的水源水（镉浓度0.0035~0.045mg/L），在铁盐混凝剂FeCl₃投加量20mg/L(以分子量计)，或聚合氯化铝投加量50mg/L(以商品重计)的条件下：pH=7.5时，去除率约50%；pH=8.0时，去除率80%以上，但出水不达标，含镉0.005-0.01mg/L；pH=8.5时，出水达标，含镉0.002-0.003mg/L；pH=9.0，出水镉<0.001mg/L。

表3 不同混凝剂投加量的除镉效果
(初始镉浓度 0.042mg/L, pH=7.7)

		投加量 mg/L	10	20	30	40	50
FeCl ₃	Cd (mg/L)		0.0176	0.0169	0.0176	0.0175	0.0175
	去除率%		58.1	59.8	58.1	58.3	58.3
聚合氯化铝	Cd (mg/L)		0.022	0.0172	0.0159	0.0136	
	去除率%		47.6	59.0	62.1	67.6	
Al ₂ (SO ₄) ₃	Cd (mg/L)		0.0286	0.0262	0.0266	0.0283	0.0268
	去除率%		31.9	37.6	36.7	32.6	36.2

表4 FeCl₃混凝剂在不同pH值下的除镉效果
(FeCl₃投加量 20mg/L)

反应后 pH		5.81	6.83	7.44	8.49	9.59	10.61
原水不调浊度, 初始镉浓度 0.042mg/L	Cd (mg/L)	0.0409	0.0279	0.0213	0.0027	<0.001	<0.001
	去除率%	2.6	33.6	49.3	93.6	>97.6	>97.6
原水配浊度 100NTU, 初始镉浓度 0.032mg/L	Cd (mg/L)	0.0356	0.0238	0.0145	0.0022	<0.001	<0.001
	去除率%	15.2	43.3	65.5	94.8	>96.9	>96.9

表 5 聚合氯化铝混凝剂在不同 pH 值下的除镉效果
(聚合氯化铝投加量 50mg/L, 初始镉浓度为 0.042mg/L)

反应后 pH	6.08	6.64	7.05	7.71	8.0	8.81
Cd (mg/L)	0.038	0.0294	0.024	0.0103	0.0053	<0.001
去除率%	9.5	30.0	42.9	75.5	87.4	>97.6

注：以上表中混凝剂的投加量，FeCl₃和Al₂(SO₄)₃以分子式计，聚合氯化铝以商品重计。

由此，确定了采用弱碱性条件混凝处理的应急除镉技术路线，即：根据碱性条件下镉离子溶解性大幅降低的特性，首先加碱把源水调成弱碱性，要求混凝反应的 pH 值控制在 9.0 左右，在弱碱性条件下进行混凝、沉淀、过滤的净水处理，以矾花絮体吸附去除水中的镉；再在滤池出水处加酸，把 pH 值调回到 7.5-7.8（生活饮用水标准的 pH 值范围为 6.5-8.5），满足生活饮用水的 pH 要求。

2.3 应急除镉净水工艺的技术要点

2.3.1 水厂净水工艺所需改动

对于如下常规净水工艺：水源水→取水泵房→快速混合→絮凝反应池→沉淀池→滤池→清水池→供水泵房→管网，弱碱性混凝除镉工艺所需改动是：

1. 在混凝之前加碱

加碱点可设在混凝剂投加点之前或同时投加。经试验验证，碱液先投加和与混凝剂同时投加的效果相同，但碱液不得事先与混凝剂混合，以免与混凝药剂产生不利反应。

为了准确控制加碱量，现场必须加装在线pH计，根据pH计测定结果调整加碱计量泵。注意，对于要求控制pH的化学沉淀混凝处理，pH的理论控制点是指混凝反应之后，而不是在投加混凝剂之前，以确保对污染物的化学沉淀去除效果。南华水厂加碱计量泵设在取水泵房处，在线pH计设置在反应池前（混凝剂加药点前），再用便携式pH计根据沉后水或滤后水要求确定前设在在线pH计的控制值。控制加碱的在线pH计也可以设在反应池出水处，以精确控制所要求的pH值，但因加碱点与反应池出水之间存在水流时间差，调整加碱量的难度加大。

2. 滤后水回调pH值

由于碱性条件混凝处理滤后出水为碱性，需要在滤池出水进入清水池前加入酸回调pH，加酸点应设在加氯点之前，以免影响消毒效果（碱性条件下，氯化消毒效果降低）。因此需要在滤池出水管（渠）中增设加酸点，在清水池进水干管处增设在线pH计，由在线pH计控制加酸计量泵的加量，把进入清水池的pH值调整到预设的 7.5~7.8 范围之内。

2.3.2 混凝剂种类

试验结果表明，混凝剂种类对除镉效果影响不大，只要有效控制pH值，铝盐、铁盐混凝剂均可达到满意除镉效果。在南华水厂应急除镉工程中进行了聚合氯化铝和聚合硫酸铁的平行对比运行。

铝盐工艺出水水质好，沉淀池出水的镉浓度和浊度低，水质清澈，滤池负荷低。铁盐工艺出水水质略差于铝盐工艺，原因是该厂反应池的反应条件不理想（孔室反应池），沉淀池出水浊度较高。建议采用铁盐时使用助凝剂，以提高混凝效果。



由于混凝剂消耗碱度，特别是酸度较高的液体聚合硫酸铁药剂，加入混凝剂后pH值的下降幅度较大，必须准确控制混凝剂的投加量。在南华水厂的运行中，加入聚合氯化铝后水的pH值下降幅度在0.3~0.4，加入聚合硫酸铁的pH值下降幅度在0.5~0.6。其中，在反应过程中的降低约占三分之二，沉淀过滤过程约占三分之一。实际降低值与原水水质和混凝剂种类及投加量有关。

2.3.3 混凝除镉处理的pH控制条件

对于混凝除镉净水工艺，滤后出水pH值的控制目标设在9.0左右。在南华水厂的运行中，水源水加碱后pH值控制在9.50，铝盐系统滤后水实际pH值在9.0~9.2，铁盐系统滤后水实际pH值在8.8~8.9（注：因该水厂采用同一个加碱系统，对铝盐铁盐两个系统无法分别调整加碱量）。在此运行条件下，铝盐除镉工艺出水镉离子浓度在0.001mg/L以下，实际值在<0.0005~0.009mg/L之间；出水铝离子浓度小于0.1mg/L，一般在0.05mg/L左右。铁盐除镉工艺出水镉离子浓度在0.001~0.002mg/L之间，略高于铝盐工艺。

该工艺对滤后水的pH控制要求较高。试验表明，如果滤后水的pH值低于8.5，因为镉的溶解性增强使去除率下降，可能造成出水镉浓度超标。对于采用铝盐混凝剂的除镉系统，还必须控制滤后水pH值不得大于9.5，否则因为铝盐混凝剂在较高pH值条件下会产生溶于水的偏铝酸根，铝的溶解性增加，可能会产生滤后水铝超标问题（饮用水标准铝的限值为0.2mg/L）。

2.3.4 pH调整药剂

调整pH的碱性药剂可以采用氢氧化钠（烧碱）、石灰或碳酸钠（纯碱）。调整pH的酸性药剂可以采用硫酸或盐酸。因是饮用水处理，必须采用饮用水处理级或食品级的酸碱药剂。碱性药剂中，氢氧化钠可采用液体药剂，便于投加和精确控制，劳动强度小，价格适中，因此推荐在应急处理中采用。石灰虽然最便宜，但沉渣多，投加劳动强度大，不便自动控制。纯碱的价格较高，除特殊情况外，一般不采用。与盐酸相比，硫酸的有效浓度高，价格便宜，腐蚀性低，为优选的酸性药剂。

在英德水厂应急除镉工程中，所用药剂为：食品级30%NaOH碱液、食品级31%盐酸（因现场急需，当时未购到食品级硫酸）。加碱加酸的药剂费用为0.03元/m³。30%NaOH碱液在温度约为5℃时会有结晶析出，造成加碱泵堵塞。如在气温较低的条件使用，需要对加碱系统进行保温。

2.3.5 水源水镉只略为超标的混凝除镉工艺

对于水源水镉严重超标（数倍）的水样，根据在南华水厂进行的实验室烧杯试验结果，如果水样的加碱量较少（预调pH值在9.0以下），对于较高聚合硫酸铁投加量的水样，沉后水的pH值可直接降低到8.5以下，其中部分水样的镉离子浓度也可以达标，并且该处理后水已经满足饮用水的pH要求，不需再加酸回调pH值，可以简化处理工艺。但是，由于该反应条件处于有效除镉pH范围的边缘处，处理效果极不稳定，加碱量略少或者混凝剂投量略高都将使pH值过度下降，造成出水镉超标。因此该工艺条件除镉处理的保证率较低，如采用需特别谨慎。

对于水源水镉超标不严重，最大超标倍数在0.5倍以下的水厂，可以采用只少量加碱不再加酸的混凝除镉工艺。例如，北江中游的清远市，污染团2006年1月7日至22日流经该市，水源水中镉最大浓度0.0067mg/L，清远市自来水厂只是在部分时段少量加碱，使滤后水的pH值控制在8.0左右，这样处理后不需加酸回调pH值，滤后水镉浓度在0.001~0.004mg/L，平均为0.003mg/L。在北江下游的佛山市自来水公司的实验室试验和中试中，也研究了只少量加碱不再加酸的混凝工艺，并采用了高铁助凝剂提高混凝效果，试验结果出水镉可以达标。

2006年1月4日，湖南省湘江株洲长沙段发生了类似的镉污染事件，株洲冶炼厂含镉废水排入湘江，湘潭、长沙两市水厂水源水质收到不同程度污染。根据广东北江应急除镉净水工程的经验，湘潭市和长沙市的自来水厂在混凝前投加石灰，以提高除镉效果，有效应对了水污染事件。

在认真总结松花江和北江水污染事件城市供水应急处理技术的基础上，在建设部的领导下，我们正在开展更为广泛的系统研究，以建立可以应对各类污染物的城市供水应急处理技术。根据污染物及其应急处理的技术特性，我们把有关应急处理技术分为以下四类：

- (1) 应对可吸附有机污染物的活性炭吸附技术；
- (2) 应对金属非金属污染物的化学沉淀技术；



- (3) 应对可氧化污染物的化学氧化技术;
- (4) 应对微生物污染的强化消毒技术。

目前我们正在编制《应对水源突发性污染事故的城市供水应急处理技术导则》，包括对各种污染物的建议应急处理技术和基本控制参数，以及所需的主要应急处理设施，希望能够为我国的城市供水应急系统建设提供技术支持。

<http://www.chinacitywater.org>
中国城镇水网