**铁盐去除地下水中砷的应用研究[[1]](#footnote-1)**

王晓晨1，闵浩2

（1.上海洁壤环保科技有限公司，上海 201615；

2.上海精文绿化艺术发展股份有限公司 上海200052）

**摘要：**针对某工业企业地下水砷污染，采用抽出+沉淀-絮凝法进行修复处理。考察了不同混凝剂对地下水中砷的去除效果，并针对色度较大地下水提出解决方案。结果表明：采用0.06 mol/L的氯化铁处理后的地下水中砷的去除率为90.15-92.40%；针对色度较大地下水，采用1.5%过硫酸氢钾进行预处理，色度去除率达99%。满足验收标准。

**关键词：**地下水修复；砷；沉淀-絮凝法；色度

**Research on the Application of ferric salt in the removal of arsenic from groundwater**

Wang Xiaochen1,Min Hao2

(1.Shanghai Jierang Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shanghai 201615；

2. Shanghai Jingwen Greening Art Development Co., Ltd., Shanghai 200052)

**Abstract**：The method of extraction and sedimentation flocculation was used to solve the arsenic pollution of groundwater in an industrial enterprise. The removal effects of different coagulants on arsenic in groundwater were investigated, and the problem of groundwater with large chroma was solved. The results showed that the removal rates of arsenic in the groundwater treated with 0.06 mol/L FeCl3 were 90.15-92.40%,and for the groundwater samples with large chroma in this project, 1.5% potassium persulfate were used for pretreatment, and the chroma removal rate was 99%. The results meet acceptance criteria.

**Keywords**：*groundwater remediation; arsenic; precipitation flocculation; chroma*

重金属砷（As）是一级致癌物，被公认为是毒性级别最高的污染物质之一[1]。自然界中As受环境中温度、酸碱度、氧化还原电位和离子种类等因素的影响以不同形态存在，主要包括四种：As3-、As0、As3+和As5+[2]。不同形态的As其毒性也存在较大差异，例如：无机As的毒性高于有机As的毒性，As3+的毒性高于As5+的毒性[3]。地下水中的As具有毒性大、分布广、隐蔽性强等特点，不仅能直接被农作物富集，而且能污染周边水环境[4]。摄取含As超标的食物、饮用水或长期暴露在含As环境中，容易造成急性或慢性中毒，甚至诱发皮肤癌和肺癌。因此，地下水中的As污染修复问题亟待解决[5-6]。

目前，地下水As的修复技术主要有原位氧化技术、抽出处理、生物修复技术和可渗透反应墙技术等[7]。其中抽出处理由于无二次污染并且成本较低，工程中应用较为普遍。抽出后的地下水处理方法包括沉淀-絮凝法、氧化还原法、生物法、离子交换法、吸附法和膜分离技术。本研究采用地下水抽出+沉淀-絮凝法进行场地污染地下水的修复。常用的混凝剂有Al2(SO4)3、FeCl3、FeSO4等，其中铁盐除As效率高达90%以上，主要通过其水解产物和As之间的吸附与络合作用形成络合物，再通过絮凝沉淀的方式去除，即使改变价态依然可以继续吸附As，且生态安全、廉价高效[8-9]。

# 1 项目概况

## 1.1 场地情况

上海某废弃工业企业，经前期初步调查、详细调查以及风险评估，地下水中As的致癌风险超过可接受水平，且pH值偏高。根据相关规定，须对场地地下水进行修复。

本场地修复后的地下水纳管排放，验收标准须同时满足《污水综合排放标准》（DB 31/199-2018）与风险评估报告确定的修复目标值（127 µg/L）。地下水原水检测结果和验收标准见表1所示。

**表1 地下水原水检测结果及验收标准**

| **项目** | | **As（µg/L）** | **pH** | **色度（倍）** | **CODCr（mg/L）** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 检测数据 | 区域1 | 490-520 | 9.42-9.73 | 150-190 | 67-86 |
| 区域2 | 464-501 | 9.24-9.80 | 1000-1100 | 88-105 |
| 验收标准\* | | 50 | 6.5-8.5 | 64 | 400 |

注：验收标准参考《污水综合排放标准》和修复目标值。

根据现场实地勘察，主要污染地块被分为两个区域，经实验室检测，区域1和区域2的As、pH相差不大，主要区别为区域2的色度和CODCr高于区域1。

## 1.2 水文地质条件

场地土层结构特征主要由填土层、粉质粘土层和淤泥质粉质粘土层构成。表层杂填土含有碎石、砖块，埋深至地面以下1.5-1.8 m；粉质粘土层为灰黄色或褐黄色，饱和，可塑；淤泥质黏土层为灰色，饱和，流塑。场地内地下水稳定水位对应的吴淞高程为2.221-3.074 m，场地内浅层地下水主要受到场地东侧地表水影响，同时考虑大气降水的影响。

## 1.3 修复技术

本项目采用抽出+沉淀-絮凝法进行地下水修复，考察污染地下水的修复效果。以硫酸铁（Fe2(SO4)3）和氯化铁（FeCl3）作为混凝剂，通过铁盐与As反应生成稳定和安全的FeAsO4晶态，以及水解Fe(OH)3胶体的压缩双电层、吸附架桥、网捕等作用形成沉淀，将目标污染物As予以去除。

# 2 实验室小试

## 2.1测定方法

地下水中As采用电感耦合等离子体质谱法进行测定[10]，pH值采用玻璃电极法进行测定，色度采用稀释倍数法进行测定，CODCr采用重铬酸钾法进行测定。

## 2.2 区域1地下水小试试验

### 2.2.1 地下水预处理

由表1可知，区域1地下水色度较小，采用氢氧化钙（Ca(OH)2）进行预处理。取地下水样品1 L于烧杯中，投加1‰Ca(OH)2，用玻璃棒进行搅拌约1 min，静置10 min，取上清液进行小试试验。预处理后地下水的检测结果见表2。

**表2 预处理后地下水检测结果**

| **编号** | **As（µg/L）** | **pH** | **色度（倍）** | **CODCr（mg/L）** |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 367.5 | 11.9 | 27 | 78 |

区域1地下水中色度由原来的190倍降至27倍，重金属As降低了约25%，由于Ca(OH)2呈碱性，pH升至11.9。

### 2.2.2 不同混凝剂对比试验

混凝剂Fe2(SO4)3和FeCl3投加浓度设置为0.02、0.04、0.06和0.08 mol/L等4个水平，用玻璃棒快速搅拌5 min，再投加1‰聚丙烯酰胺（PAM）2滴，缓慢搅拌1 min，静置10 min。取上清液检测其pH值，最后用1 mol/L柠檬酸将pH调节至6.5~8.5范围内，检测As浓度，同时做平行实验。不同混凝剂以及不同投药浓度条件下As的检测浓度结果如图1所示。



**图1 不同混凝剂对比试验结果**

从图1可知，随着两种铁盐投加量的增加，As的浓度均呈下降趋势，两种混凝剂均对As的去除具有明显效果。对比两种混凝剂的去除效果，可以看出投加FeCl3的地下水中As的浓度明显低于投加同浓度Fe2(SO4)3地下水中As的浓度，说明FeCl3具有更好的修复效果。As排放标准为50 µg/L，上述试验中仅FeCl3投加0.06 mol/L和0.08mol/L的结果达标，且投加量为0.08 mol/L时，As浓度下降趋势趋于平稳，从达标性和经济性考虑，最佳投药量为0.06 mol/L的FeCl3，其As的去除率约为92.40%。

## 2.3 区域2地下水小试试验

区域2的地下水色度较大，2.2章节的方法不能满足纳管排放标准中对色度的要求。因此，该区域地下水须要做进一步试验。根据历史资料分析，区域2为该工业企业生产车间的原料仓库，里面存放润滑油、切削液等偏碱性有机液体。初步判断地下水中可能含有润滑油、切削液等有机物导致色度较大，且经Ca(OH)2预处理效果不理想。本研究投加氧化剂将大分子有机物中不饱和键断裂，破坏其发色基团从而降低其色度，再投加混凝剂和助凝剂进行混凝沉淀予以去除污染物。

结合2.2章节试验结果，以0.06 mol/L和0.08 mol/L FeCl3作为混凝剂，以不同投加量的过硫酸钠、过硫酸氢钾作为氧化剂，通过投加不同的比例进行正交试验，考察不同组合对色度的去除率以及出水As的影响。色度的试验结果如图2所示，As的修复效果如图3和图4所示。

|  |
| --- |
| **（1）** |

**（2）  
图2 区域2地下水色度试验检测结果**

如图2（1）所示，随着过硫酸钠投加量的增加，地下水色度去除率逐渐增加，当投加量为3.0%时，不同投加浓度的FeCl3对色度的去除提升均趋于平稳。其色度最大去除率组合为0.08 mol/L FeCl3和3.0%的过硫酸钠，处理后废水色度为300倍，无法满足《污水综合排放标准》（DB 31/199-2018）中色度的要求（64倍）。

如图2（2）所示，随着过硫酸氢钾投加量的增加，地下水色度去除率逐渐增加。当投加量为1.5%时，0.06 mol/L和0.08 mol/L FeCl3投加量的色度去除率均为99%，处理后废水色度分别为10倍和8倍。试验结果表明，当过硫酸氢钾投加量为1.5%时，满足《污水综合排放标准》（DB31/199-2018）中色度的要求（64倍）。



**图3 区域2地下水As浓度试验检测结果（FeCl3 0.06 mol/L）**



**图4 区域2地下水As浓度试验检测结果（FeCl3 0.08 mol/L）**

由图3和图4可知，地下水中As的浓度与氧化剂投加种类和投加量无明显关系，As的去除主要受混凝剂FeCl3投加量的影响，且0.06 mol/L和0.08 mol/L均可达到验收标准（50 μg/L）。

针对区域2的地下水，从达标性和经济性考虑，选择的0.06 mol/L的FeCl3和1.5%的过硫酸氢钾为最佳投药方案，该条件下As和色度的去除率分别约为90.15%和99%。

# 3 现场试验

根据实验室小试结果，选择的混凝剂为FeCl3，设计现场试验，进一步验证FeCl3对该场地地下水As的修复效果。现场采用的修复模式为抽出处理，中试区域面积约为50 m2，施工流程包括：建井、洗井、监测稳定水位、抽提、记录抽提水量和水位变化，最后计算本场地浅层含水层抽提的影响半径为2.5 m。

现场试验将2个区域部分地下水分别抽提至支架水池，按照小试试验的方案进行药剂投加，验证现场试验的稳定性和可行性，现场试验的结果如表3所示。

**表3 地下水中试结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **编号** | **pH** | **As（μg/L）** | **色度**  **（倍）** | **CODCr（mg/L）** | **悬浮物（mg/L）** |
| 区域1 | 6.76 | 2.9 | 20 | 28 | 16 |
| 区域2 | 7.52 | 1.2 | 15 | 6 | 22 |

中试结果表明，区域1地下水可采用Ca(OH)2进行预处理，再投加0.06 mol/L FeCl3作为混凝剂进行该区域地下水的修复，最后用柠檬酸调节出水的pH。区域2地下水首先采用1.5%的过硫酸氢钾进行氧化，再投加0.06 mol/L FeCl3作为混凝剂进行该区域地下水的修复。上述方法可以有效降低地下水中目标污染物As的含量、pH值和色度，达到验收标准。

# 4 结论与建议

（1）FeCl3作为混凝剂，对于污染地下水As的修复具有更好的修复效果，并且可以更有效地降低原水的pH值。

（2）针对含有复杂有机物的地下水，可投加适量的氧化剂，有助于将大分子有机物中不饱和键断裂，破坏其发色基团从而降低其色度。

（3）地下水中As的形态、吸附解析和迁移转化会受到酸碱度、氧化还原条件以及阴离子种类等因素的影响。因此，在今后的研究和工程施工过程中，可针对不同污染场地地下水的理化条件，设计修复方案，推进地下水As污染修复工程的发展。

# 参考文献

[1]张丽萍.地下水原位除砷实验研究[D].武汉:中国地质大学,2014.

[2]金阳,姜月华,李云.地下水砷污染研究进展[J].地下水,2015,37(1):67-69.

[3]Guo Huaming, Zhang Yang, Jia Yongfeng, et al. Dynamic behaviors of water levels and arsenic concentration in shallow groundwater from the Hetao Basin, Inner Mongolia[J].Journal of Geochemical Exploration,2013,315:130-140.

[4]张迪.原位高砷地下水环境下铁氧化物矿物吸附态砷的释放特征及机理[D].北京:中国地质大学,2018.

[5]李桂娥,郝峰焱.水体中砷离子去除方法综述[J].中国资源综合利用,2019(7)：91-93.

[6]Li Xun, Zhu Xing, Qi Xianjin, et al. Pyrolysis of arsenic-bearing gypsum sludge being substituted for calcium flux in smelting process[J].Journal of Analytical & Applied Pyrolysis,2018,(130):19-28.

[7]郑伟,梅浩,陈敬仁.原位化学氧化技术在地下水修复工程中的应用[J].资源节约与环保,2018,203(10):37-39.

[8]Phillips D.H, Van Nooten T. Bastiaens L. et al. Ten year performance evaluation of a field-scale zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater[J].Environmental Science&Technology,2010,44(10):3861-3869.

[9]徐艳,吴万富,史德强,等.含铁吸附、絮凝剂在水资源砷污染治理中的应用进展[J].云南民族大学学报:自然科学版,2015,24(6):453-459.

[10]王东,胡珊.全自动石墨消解电感耦合等离子质谱法测定土壤中的重金属[J].中国资源综合利用,2018(4):27-28.

1. **作者简介：**王晓晨（1993-），女，山东德州人，硕士研究生，主要从事土壤及地下水修复研究。 [↑](#footnote-ref-1)