

· 城镇给排水 ·

采用活性炭强化常规处理原水突发油类污染的研究

陈蓓蓓¹ 高乃云¹ 尚亚波² 刘成¹ 黄诚² 秦祖群² 姚娟娟¹

(1 同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092; 2 镇江市自来水公司, 镇江 212001)

摘要 中试研究表明, 常规处理(混凝—沉淀—过滤)可以将含油约为 10 mg/L 的原水处理达标, 并且除油率不受混凝剂投加量的影响。油污染浓度为 7.2~18 mg/L 的原水经混凝沉淀去除的效率基本相同。20 mg/L 的油污染仅通过常规处理无法达标, 需采用投加粉末活性炭(PAC)的强化混凝或颗粒活性炭(GAC)的强化过滤, 即投加 40 mg/L 的 PAC, 或在过滤阶段铺 40 cm GAC 层的炭砂滤柱。KMnO₄ 和 Cl₂ 的预氧化对除油效果无影响。

关键词 石油 突发污染 水处理 常规工艺 PAC GAC

Study on activated carbon enhanced conventional water purification against emergent oil pollution of raw water

Chen Beibei¹, Gao Naiyun¹, Shang Yabo², Liu Cheng¹,

Huang Cheng², Qin Zuqun², Yao Juanjuan¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Zhenjiang Water Company, Zhenjiang 212001, China)

Abstract: Pilot experiment indicated that the conventional water purification processes of coagulation-sedimentation-filtration could get normal outflow quite enough to meet the requirement of water quality standard in time when the oil concentration in the raw water was 10 mg/L around. In this case the oil purification is not correlated to the coagulant dose. However, even when the oil content fallen in range of 7.2 to 18 mg/L, normal outlet water could be gotten by the routine coagulation-sedimentation process. When oil content increased to 20 mg/L or more, the conventional process gone to incapable, so the PAC enhanced coagulation or GAC enhanced filtration has to be needed. If 40 mg/L PAC was added, the sedimentation outflow was eligible. In case when PAC enhancement was absent, the sedimentation outflow was eligible when a GAC layer with depth of 40 cm was added to the filter. Preoxidation of KMnO₄ or Cl₂ had no influence on oil removal.

Keywords: Petroleum; Emergent pollution; Water purification; Conventional treatment process; PAC; GAC

0 前言

长江是横贯中国东西水上运输的大动脉, 其发达的航运业极大地促进了国民经济的发展, 但也给

长江水域和周围环境造成了污染和破坏。长江各污染事故中最突出的就是油污染, 油污染产生的原因主要是船舶污染。船舶主辅机的运转, 每天都产生大量的污水油污。部分船舶不按规定处理和储存这些污水油污, 任意将其排入江中, 对水质造成污染; 船舶在油码头、锚地因装卸作业操作不当或疏忽大意, 会将石油及其制品溢漏入江, 长江干线平均每年因交通事

江苏省科技厅社会发展计划(BS006039); “十一五”国家科技支撑计划资助项目(2006BAJ08B06); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA101130, 2004AA649410)。

故而沉没的船只就有 200 余艘,这些沉船往往都带有未用完的燃料油。若按每艘 0.5 t 计算,则长江每年因沉船而造成的油污就有 100 多吨;另外油轮如发生碰撞、爆炸等事故,则极易造成大规模的溢油,近几年来这类溢油事故在长江干线每年发生 4~5 起。虽然此类污染发生的偶然性比较大,但造成的危害不可低估^[1]。

石油中的芳香烃类物质对人体的毒性较大,尤其是以双环和 3 环为代表的多环芳烃毒性更大。现已确认多环芳烃类物质(其中苯并芘)具有较强的致癌作用^[2]。通过呼吸、与皮肤黏膜接触、食用含污染物的食物等途径均有将石油类污染物引入人体的可能。石油类污染物可影响人体多种器官的正常功能,引起皮肤、肺、膀胱及阴囊癌症以及接触性皮炎、皮肤过敏、色素沉积、痤疮等症状^[3]。

本文以一种重要的石油产品——柴油作为研究对象,针对其突发污染的油浓度 5~20 mg/L 进行中试,并以《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定的石油类总量 0.3 mg/L 作为检验出水达标与否的指标。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

采用如图 1 所示的中试装置进行试验。

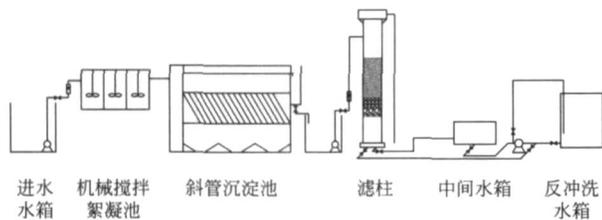


图 1 中试工艺流程

中试设备由进水水箱、机械搅拌絮凝池、斜管沉淀池、滤柱等组成,设计产水量为 1 m³/h。柴油按一定比例与水混合后由计量泵泵入进水水箱,进水水箱设有搅拌器,转速约为 200 r/min,以保证柴油和原水充分混合。1.2 m × 0.4 m × 0.7 m 的机械搅拌絮凝池分为三级,絮凝桨板转速一级为 200 r/min,二级为 60 r/min,三级为 30 r/min。斜管沉淀池尺寸为 2.5 m × 1 m × 1.4 m,斜管长度为 0.5 m。沉后水进入高 2.5 m、直径 30 cm 的滤柱过滤,滤料采用粒径为 0.5~1.2 mm 的石英砂,厚度

为 65 cm,滤速保持在 8.5 m/h 左右。改造滤柱后,石英砂层厚度减为 40 cm,其上铺有粒径为 15 目的柱状活性炭层 40 cm。

1.2 试验材料和仪器

柴油,木质粉末活性炭(上海国药集团),柱状活性炭 Z15(山西新华活性炭厂),oil 460 型红外分光测油仪(华夏科创公司)。

1.3 原水水质

试验用水为镇江段长江原水,试验期间长江原水物化性质见表 1。

表 1 长江原水物化性质

水温/	浊度/NTU	pH	COD _{Mn} /mg/L
8.3~16.2	11.3~78.1	6.6~7.56	1.76~2.88

1.4 试验方法

将柴油按一定比例与水混合后用计量泵打入进水水箱。以改变混凝剂和粉末活性炭的投加量等条件为运行工况,每一工况运行稳定后,连续测定 7~8 h 工艺出水的浊度、COD_{Mn}、油浓度等指标。

柴油的浓度采用红外分光光度法测定,比色皿吸收光程 4 cm。取水样体积 500 mL,加 2.5 mL 硫酸酸化,用四氯化碳萃取 3 min,静止数分钟后取四氯化碳层,定容体积 50 mL。

2 结果与讨论

2.1 常规处理的除油效果

在原水油污染约为 10 mg/L 且混凝剂聚硫酸铁投加量为 10 mg/L(以 Fe 计)时,沉淀后的平均除油率就达 95.4%,经过滤后,出水油浓度平均为 0.193 mg/L,达到水质标准(见图 2)。混凝沉淀有如此好的处理效果,可从两方面解释:首先,油类粘性比较大,易附着在器壁上,同时它是憎水性物质,密度又比水小,极易漂浮于水的表面。在不加任何药剂的情况下,从进水水箱到沉淀池出口,水中油浓度的变化见表 2,其平均损失为 47.1%。这种损失一是因为油类粘附在容器内壁、斜管等表面上造成的;二是因为沉淀池出水孔在液面下 2 cm,在沉淀池内上浮到水面的油不能随水流出而形成油膜。混凝沉淀的烧杯试验中,上述两因素影响皆可忽略,相同初始油浓度及混凝剂投加量下,沉淀后油类去除率为 81.6%,因此单纯混凝沉淀的效果也是相当可观的。这就需从混凝沉淀的机理来解释,因为油在

水中存在的状态有 3 种, 即当油的粒径大于 100 μm 时浮于水面, 在 10~100 μm 时悬浮于水内, 小于 10 μm 则稳定分散于水中, 这 3 种状态就是通常所讲的不溶、可溶和乳化^[4]。配制的含油原水在机械搅拌的情况下, 油与水充分混合, 存在于水中的大多是可溶状态的油, 10~100 μm 的微粒是易于被混凝去除的。另外, 油滴在水中的零电荷点 $\text{pH}^0 = 2 \sim 5$ ^[5], 在试验原水 $\text{pH} = 6.6 \sim 7.56$ 时带负电, 通过与混凝剂聚硫酸铁带正电的水解产物发生吸附电性中和形成不溶化合物而得以沉降去除。

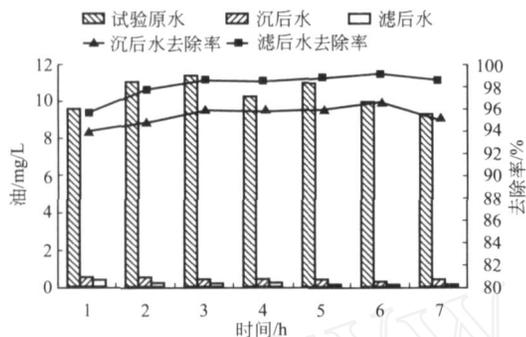


图2 常规工艺对油的去除

表2 水通过中试装置时的油损失

时间/h	1	2	3	4	5	6	7
原水油浓度 / mg/L	18.273	17.574	17.808	20.625	17.545	18.884	18.552
沉后水油浓度 / mg/L	11.526	10.763	8.025	9.812	8.193	10.42	9.494
系统损失 / %	36.9	38.8	54.9	52.4	53.3	44.8	48.8

油类污染可造成 COD_{Mn} 明显增大, 在长江原水 COD_{Mn} 为 2 mg/L 的情况下, 10 mg/L 的油污染使 COD_{Mn} 增至 3 mg/L 以上, 见图 3。经过混凝沉淀后, COD_{Mn} 趋于正常, 这也从侧面反映出油污染得到有效去除。

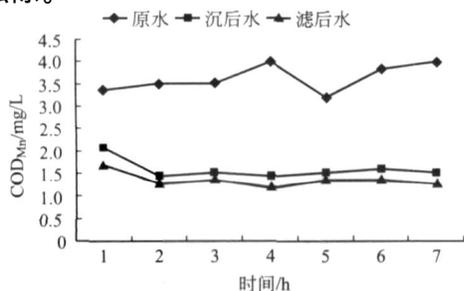


图3 常规工艺对 COD_{Mn} 的去除

混凝剂的投加量是影响混凝效果的主要因素之一, 在初始油浓度为 10 mg/L 左右时, 聚硫酸铁不同投加量 (以 Fe 计) 下, 沉淀水油类去除率几乎相同, 见图 4。从与浊度去除效果的对比来看, 在不同混凝剂投加量下, 除油比除浊的效果稳定, 并且在混凝剂投加量分别为 5 mg/L、10 mg/L 和 20 mg/L 时, 油类均比浊度的去除效果更好。原因可能是油滴粒径大, 混凝对油的去除更易于对水中胶体微粒的去除, 另外含油滴的絮体不易沉降也造成沉后水浊度偏大。因此, 在水源发生此类油污染时, 强化混凝的作用只是降低出水浊度, 并不能降低出水油浓度。

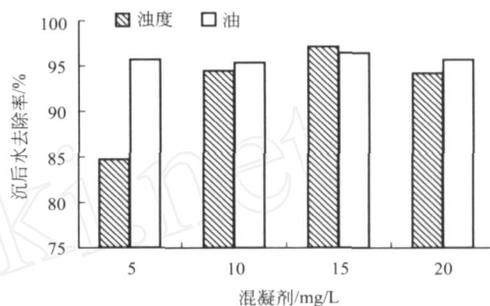


图4 混凝剂投加量对除浊和除油的影响效果对比

为了考察混凝沉淀对不同初始油浓度的去除效果, 在混凝剂投加量为 10 mg/L 时, 选择 4 种初始油浓度的原水进行试验。如图 5 所示, 4 种情况下, 沉后水的油去除率相近, 初始油浓度为 7.2 mg/L 时平均去除率最低, 为 93.8%; 初始油浓度为 14.9 mg/L 时平均去除率最高, 为 96.3%。在各初始油浓度下, 沉后水油浓度均在 0.3 mg/L 以上, 因此, 仅通过混凝沉淀无法使被污染的水达标, 需要后续工艺的进一步处理。

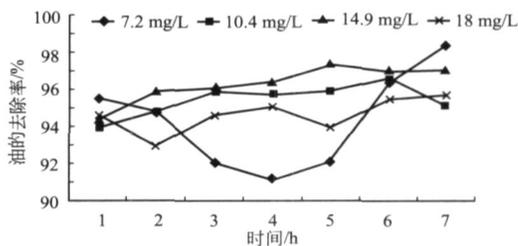


图5 混凝沉淀对不同初始油浓度的去除效果

2.2 活性炭对除油的作用

活性炭是多孔吸附剂, 有巨大的比表面积。活性炭分为粉末活性炭 (PAC) 和颗粒活性炭 (GAC)。

研究表明,水中溶解度越低,憎水性越强的物质(如油类)越易于被活性炭吸附。取几只广口烧杯,每只加入 1 L 原水与 1 滴柴油(油浓度约 10 mg/L),并加入一定量的 PAC 或 GAC,连续搅拌 24 h 待活性炭完全沉淀后取样,得出一系列吸附平衡点,见图 6,用 Freundlich 吸附等温线模型拟合,见式(1)。

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (1)$$

式中 q_e —— 吸附容量, mg/g;

C_e —— 平衡浓度, mg/L;

K, n —— 常数, K 主要与吸附容量有关, n 与吸附强度有关^[6]。

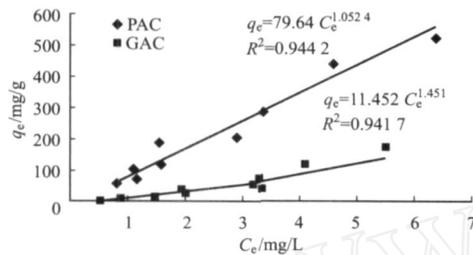


图 6 PAC 与 GAC 的 Freundlich 吸附等温线模型

$1/n$ 越大,表明该活性炭越适合于高浓度污染物的吸附,污染物浓度低时吸附性差, K 越大,表明该活性炭越适合于低浓度污染物的吸附。相同平衡浓度下, PAC 对柴油的吸附容量要远大于 GAC 的吸附容量,与 Ayotamuno^[7] 等人研究结果一致,这是因为 PAC 比表面积大,其与污染物接触面积大,有利于吸附。

2.2.1 粉末活性炭对除油的作用

粉末活性炭一般在混凝前投加,与原水接触的时间越长越好。本试验中粉末活性炭的投加位置在进水水箱,由于受进水水箱体积所限,粉末活性炭与原水最多接触 20 min 就进行混凝,因此活性炭的吸附容量得不到有效利用,另外活性炭中起主要吸附作用的微孔直径 < 2 nm,其尺寸排斥降低了活性炭对大颗粒油滴的吸附。在初始油浓度约为 20 mg/L,混凝剂投加量为 15 mg/L 时,各种 PAC 投加量的沉后水油浓度变化见图 7,在低浓度的 PAC 投加量 10 mg/L 和 20 mg/L 下,运行的前几个小时里,沉后水油浓度甚至比不加 PAC 时还要高。投加 PAC 后,沉后水出水浓度稳定较慢,至少需要 4 h, PAC 为 10 mg/L 和 30 mg/L 时,甚至在 4 h 后还有

大幅下降的趋势。在 PAC 投加量为 40 mg/L 时,稳定状态下沉淀池出水油浓度小于 0.3 mg/L,因此为确保安全,40 mg/L 应为最佳 PAC 投加量。

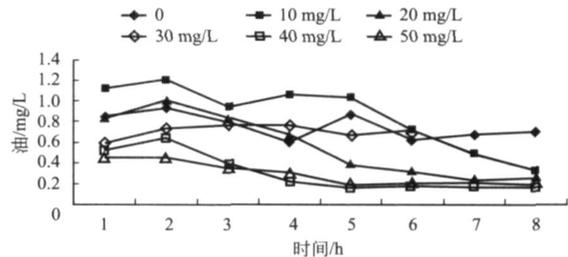


图 7 各 PAC 投加量下沉后水油浓度的变化

在这几种工况下,笔者收集了沉淀池出水孔以上的表层水进行测定,结果发现 PAC 投加量为 0 ~ 50 mg/L 时表层水油浓度平均分别为 0.78 mg/L、0.708 mg/L、0.687 mg/L、2.73 mg/L、0.493 mg/L、0.594 mg/L,除 2.73 mg/L 明显高于沉后水之外(可能是误差所致),其他工况的表层水均与沉后水油浓度相当,这就说明,油类主要是被混凝沉淀去除的,未去除的油并没有形成大量油膜浮于沉淀池表面。

2.2.2 颗粒活性炭柱对除油的作用

颗粒活性炭层的铺设能进一步去除沉后水中的石油。如图 8 所示,砂滤柱的出水油浓度随进水油浓度的变化而变化,在一定的进水油浓度时,由于砂滤料的吸附脱附作用显著,滤后水的油浓度也会上下波动。而炭砂滤柱的处理效果受进水油浓度的影响较小,本试验中沉后水油浓度在 0.16 ~ 1.262 mg/L,经炭砂滤柱过滤后油浓度稳定在 0.042 ~ 0.121 mg/L,从而达到水质标准。

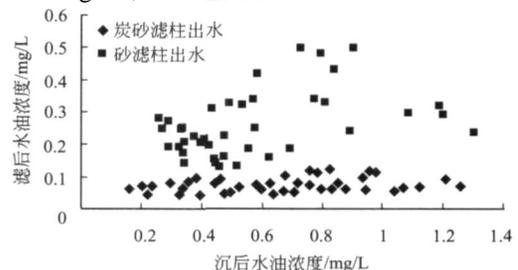


图 8 砂滤柱与炭砂滤柱除油效果对比

2.3 预氧化对除油的影响

石油类物质化学性质稳定,其组分中的烷烃、环烷烃、芳烃对强酸、强碱和一般的氧化剂如 $KMnO_4$ 和 Cl_2 等都有很强的稳定性^[8],所以 $KMnO_4$ 或 Cl_2

的预氧化并不能使油类被氧化去除。预氧化的另一个作用是通过破坏胶体表面的水化膜,促进胶体的聚合沉淀,达到助凝的目的。这只是针对于亲水性有机物而言,因为亲水有机物的聚集稳定性通常都是胶体表面的水化膜起主要作用。由于憎水性有机物在水中很不稳定,预氧化几乎对油类无任何助凝作用(见图9),但预氧化也不会造成油类去除率的下降。

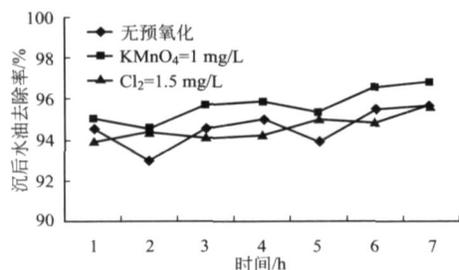


图9 预氧化对混凝除油的影响

3 结论

根据中试得出,原水中 10 mg/L 左右的油污染仅用常规工艺就能使出水达标,并且不受混凝剂投加量的影响。混凝沉淀对 7.2 ~ 18 mg/L 初始浓度的含油原水去除率基本相同,对于 20 mg/L 左右的高浓度污染,仅用常规工艺无法达到水质标准,需要采用 PAC 或 GAC 辅助去除。在保证出水安全的情况下,最佳 PAC 投加量应为 40 mg/L,后续则无需使用 GAC 柱。若将滤柱改造为铺有 40 cm GAC 的炭砂滤柱,因其对沉淀水有较好的去除效果,所以

之前无须投加 PAC。此外高锰酸钾预氧化和预氯化对油污的去除基本无影响。

参考文献

- 胡承兵. 长江干线船舶防污工作的现状、存在的问题及对策. 交通环保, 2000, 21(1): 24 ~ 28
- 朱艳吉, 王宝辉, 盖翠萍. 石油类污染物的环境行为及其对环境的影响. 化工时刊, 2006, 20(9): 66 ~ 69
- 史红星, 黄廷林. 黄土地区土壤对石油类污染物吸附特性的实验研究. 环境科学与技术, 2002, 25(3): 10 ~ 12
- 史永松. 浅谈地表水中石油类监测的质量控制. 甘肃环境研究与监测, 2003, 16(4): 334 ~ 335
- 许保玖, 安鼎年. 给水处理理论与设计. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992. 110
- Hladik M L, Roberts A L, Bouwer E J. Removal of neutral chloroacetamide herbicide degradates during simulated unit processes for drinking water treatment. Wat Res, 2005, 39(20): 5033 ~ 5044
- Ayotamuno M J, Kogbara R B, Ogaji S O T, et al. Petroleum contaminated ground-water: Remediation using activated carbon. Applied Energy, 2006, 83(11): 1258 ~ 1264
- 韩长绵, 姜永年, 杨世丕. 水中石油烃污染的特点及监测分析中的若干问题. 环境科学与技术, 1988, 11(3): 20 ~ 22

☎电话: 13611746284

E-mail: gaonaiyun@mail.tongji.edu.cn

收稿日期: 2007-07-23

修回日期: 2008-01-16

2008 年太原将新建扩建三座污水处理厂

太原市污水排放量为 64.02 万 m³/d, 仅有 65% 得到处理, 而再生水回用率也仅有 10% 左右。2008 年太原将投资两亿多元, 新建城南污水处理厂, 改扩建杨家堡污水处理厂和河西北中部污水处理厂, 并完成晋阳雨洪水泵站的续建和平阳路雨水泵站的异地建设。新建的城南污水处理厂, 服务范围北起南沙河, 南到南环高速, 西起体育路、汾河东岸, 服务面积 78 km², 服务人口 77 万, 一期工程竣工后可处理污水 10 万 m³/d, 工程全部竣工后处理能力提升为 20 万 m³/d。改建的河西北中部污水处理厂, 目前服务面积 35 km², 处理量为 7.5 万 m³/d。扩建后, 将引入污泥处置、消毒、除臭等深度处理设施, 处理能力将提升为 16 万 m³/d, 处理后出水将由现在的《城镇污水处

理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 一级 B 提升至一级 A 的标准。对河西北中部污水处理厂的深度处理改造, 还将建设配套管网约 20 km, 使其回用水量达到 12 万 m³/d, 供应太原一电厂冷却用水和长风商务区绿化、景观用水。杨家堡污水处理厂升级改造和污水综合利用工程, 将解决汾河景区南延后的景观用水, 经深度处理后的再生水量可达 8 万 m³/d, 将沿着汾河景区敷设的 12 km 的输水管道, 用于汾河景区、城南地区的绿化、景观补水。

这些工程的实施, 可使太原供水量总体上基本上保持稳定, 实现增产不增水的目标, 同时, 污水处理率将由目前的 65% 增至 90% 以上, 而再生水回用率也达到 50%。

(通讯员 王兆强)