饮用水源地突发苯酚污染的应急处理中试研究

陈芳艳¹,王春玲¹,王新刚¹,唐玉斌¹,吕锡武²,张 东³

(1.江苏科技大学生物与环境工程学院,江苏镇江 212018;

2.东南大学环境工程系 江苏 南京 210096; 3.上海市城市水资源开发利用国家工程中心 上海 200050)

摘 要:以黄浦江饮用水源地取水口突发苯酚污染的应急处理技术研究为背景 模拟黄浦江边某原水厂的工艺建立中试装置 ,分别采用高锰酸钾氧化、活性炭吸附及活性炭吸附与高锰酸钾氧化联用技术对突发苯酚污染进行消减试验研究。针对不同的苯酚污染程度 ,确定了适宜的工艺和相应的药剂投加量。结果表明 ,当原水中苯酚质量浓度低于50 μ g·L¹ 时 ,只需在原水厂前池投加适量的高锰酸钾或活性炭 ,即可使苯酚消减至超标倍数在 10 倍以下。当原水中苯酚质量浓度在 50~500 μ g·L¹ 时 ,需采用活性炭吸附与高锰酸钾氧化联用技术使酚消减 ,在前池投加 $10~50~{\rm mg\cdot L^1}$ 活性炭 ,同时在调压池投加 $2~{\rm mg\cdot L^1}$ 高锰酸钾 ,可使出水苯酚超标倍数低于 $25~{\rm Ge}$ 。当原水中苯酚质量浓度趋于或超过 $500~{\rm \mug\cdot L^1}$ 时 ,在前池投加 $50~{\rm mg\cdot L^1}$ 活性炭 ,同时在调压池投加 $2~{\rm mg\cdot L^1}$ 高锰酸钾 ,出水苯酚超标倍数仍在 $25~{\rm Ge}$ 以上。

关键词 苯酚 高锰酸钾 活性碳 炊用水源 突发污染 应急处理

中图分类号:TU991.25

文献标识码:A

文章编号:1000-3770(2011)08-0095-005

目前,我国已进入环境污染事故尤其是重大突 发性的环境化学污染事故的高发期。据统计 2001~ 2004 年发生污染事故 3988 起 平均每年约 1000 起[1]。 尤其是因企业违法排污和排污事故而引发的重大水 污染事件接连发生 严重破坏了水域环境 污染了饮 用水源。据报道,中国600多个城市都不同程度的存 在水源污染和水源地安全问题四。黄浦江上游水源 地现有取水口的取水总规模 622 万 m3·d-1,约占上 海市供水量的80%。但近年来,黄浦江各类突发污 染事故频繁发生,已经对上海城市供水安全构成了 严重威胁。因此,如何快速、有效地处理突发性水源 地污染事故已成为亟待解决的问题。目前 对饮用水 突发性污染应急处理技术的研究主要围绕着强化自 来水厂常规给水处理工艺对突发污染物的处理能力 而开展的 强化措施主要是原水进入混凝池之前 采 用活性炭吸附、高锰酸钾氧化、臭氧氧化等措施对原 水进行预吸附或预氧化以提高对突发污染物的去除 效果[3-5]。然而预吸附或预氧化对混凝的强化程度有 限 ,当突发性污染物浓度高时 ,单纯依靠强化水厂的 处理,难以将污染物浓度降低至达到饮用水水质标 准 须关闭水厂 停止供水。

以苯酚为代表的挥发酚类化合物,是一类高毒性物质,具有"三致"作用,已被国家环保总局列入"水中优先控制污染物黑名单" 它存在于很多种化工企业的生产废水中,在受污水体中检出率和超标率很高。本研究针对黄浦江水源地取水口可能突发的酚污染,研究在取水口水源水调节、增压过程中使酚类污染物得到消减,从而降低自来水厂的处理负荷,使水厂的出水易于达标。针对不同的苯酚污染程度,确定了适宜的工艺和相应的药剂投加量,为水源地取水口突发性酚污染的应急技术方案的建立提供依据。

1 试验部分

1.1 试验仪器与试剂

722型可见分光光度计 ;苯酚、高锰酸钾、4-氨基安替比林、铁氰化钾、三氯甲烷均为分析纯 ;粉末活性炭为工业纯的竹炭 ,由上海松浦原水厂提供。

1.2 试验装置

中试试验装置如图 1 所示。

收稿日期 2010-10-26

基金项目 国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06A412)

作者简介 陈芳艳(1967-),女,硕士 教授,研究方向为水污染控制技术, E-mail catchen1029@sohu.com

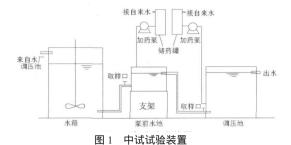


Fig.1 The experimental equipment of pilot test

中试装置是模拟黄浦江某原水厂的工艺流程设计的。该原水厂从黄浦江江心取水口取水 经泵站前池(简称前池)、调压池后,由管道输送到自来水厂。中试装置由原水水箱、前池、调压池、机械搅拌装置和曝气装置组成。模拟原水厂工艺条件,设计前池停留时间 3 min,调压池停留时间 17 min,试验过程中在调压池曝气 曝气量为 50 L·min⁻¹。

1.3 原水水质

试验用水为松浦大桥取水口处的黄浦江水 ,试验期间水质为:水温 $29\sim33$ \mathbb{C} ,pH 为 $7.2\sim7.4$,浊度 $16\sim30$ NTU , 高锰酸盐指数 $5.5\sim6.4$ mg·L¹ ,氨氮质量浓度 $0.67\sim2.1$ mg·L¹ ,色度 $18\sim21$ 倍。

1.4 试验方法

试验模拟的苯酚污染水平分别为生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)中苯酚的最高允许浓度(2 μ g·L⁻¹)的 25 倍、125 倍和 250 倍 ,即苯酚的质量浓度水平为别为 50、250、500 μ g·L⁻¹。

配置一定浓度的苯酚原液 用计量泵打入水箱,使水箱中苯酚质量浓度为 50、250、500 μg·L¹。粉末活性炭浆液或氧化剂溶液由储药罐经计量泵打入前池或调压池(单独使用氧化剂或活性炭时,在前池进水口投药,当氧化剂与活性炭联合使用时,在前池进水口投加活性炭,在调压池进水口投加氧化剂)。对每个浓度水平的苯酚,改变活性炭或氧化剂的投加量进行试验,每个工况下运行 3 h,每间隔 0.5 h 分别从前池和调压池出水口取样测定苯酚浓度。

1.5 分析方法

苯酚浓度采用 4- 氨基安替比林氯仿萃取分光 光度法测定^[7]。

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾对苯酚的氧化效果

考虑到高锰酸钾的投加量大于 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 ,会导致原水色度增加及饮用水中锰离子含量超标。故本试验中高锰酸钾投加量不超过 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。高锰酸

钾对苯酚的氧化效果见图 2。

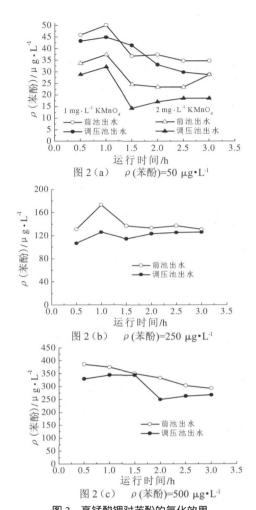


图 2 高锰酸钾对苯酚的氧化效果 Fig.2 Removal efficiency of phenol by potassium permanganate oxidation

由图 2(a) 可见 苯酚初始质量浓度为 $50 \mu g \cdot L^{-1}$, 投加 1 mg·L-1 的高锰酸钾时,调压池出水苯酚平均 质量浓度为 36.8 μg·L1, 苯酚总去除效率只有 26.3% ;当高锰酸钾投加量增大至 2 mg·L1时 ,前池 出水苯酚平均质量浓度为 28.5 µg·L1, 去除率提高 为 43.0%;调压池出水苯酚平均质量浓度为 21.6 μg·L⁻¹ 超标 10.8 倍 苯酚总去除率为 56.9%。其中 前池去除的苯酚量占苯酚总去除量的 76%左右。由 图 2(b) 可见 ,当苯酚初始质量浓度为 250 μg·L⁻¹ , 投加 2 mg·L-1 高锰酸钾时, 前池出水苯酚平均质量 浓度为 140.4 µg·L⁻¹ ,去除率为 43.9% ,调压池出水 苯酚平均质量浓度为 120.2 μg·L-1 超标 60 倍 苯酚 总去除率为 51.9%。其中前池去除的苯酚量占苯酚 去除总量的 85%。由图 2(c) 可见 , 当苯酚初始质量 浓度为 500 μg·L-1 ,投加 2 mg·L-1 高锰酸钾时 ,前池 出水苯酚平均质量浓度为 339.9 μg·L⁻¹,平均去除率 为 32.0%,调压池出水苯酚平均质量浓度为 299.2 $\mu g \cdot L^{-1}$ 超标约 150 倍。苯酚总去除率为 40.2% 其中前池去除的苯酚量占苯酚去除总量的 76%。

由以上试验结果可以看出,前池去除的苯酚量占苯酚去除总量的 76%以上。实际上前池的水力停留时间只有 3 min,调压池的水力停留时间为 17 min,这说明高锰酸钾对黄浦江水中苯酚的氧化速度较快 随着苯酚在前池被去除 进入调压池的苯酚和高锰酸钾的浓度均大大降低,调压池对去除苯酚所起的作用较小。因此 在实际工程应用中 应采取有效措施提高调压池对苯酚的去除效果,如可以在调压池内投加活性炭,形成高锰酸钾氧化 - 活性炭吸附联合工艺 提高苯酚的去除效率 或者在调压池投放悬浮填料进行挂膜,利用生物膜的作用使苯酚在调压池内进一步得到去除。

由图 2 还可以看出,运行过程中,前池和调压池出水中苯酚质量浓度波动较大,这说明采用高锰酸钾氧化对苯酚的去除效果受水质波动的影响比较明显。曲久辉等人¹⁸研究指出,地表水中浑浊度是影响高锰酸钾去除苯酚的重要因素,苯酚的去除效率随浑浊度增加明显降低。此外,水中高锰酸盐指数也是影响氧化效果的重要因素。

采用高锰酸钾氧化法在原水厂对突发性苯酚污染进行消减时,针对不同程度的苯酚污染所应投加的高锰酸钾量及相应的消减效果见表 1。

表 1 高锰酸钾的参考投加量及相应的消减效果
Tab.1 Dosage of potassium permanganate and removal efficiency of phenol

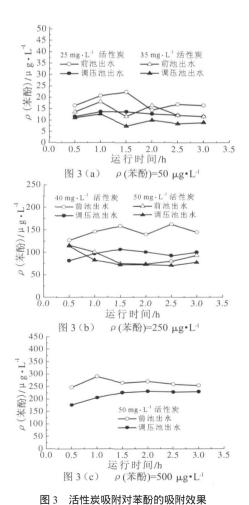
本酚污 倍数 /		锰酸钾投 量/mg・L ⁻¹	出水苯酚超 倍数 / 倍	示 消减效率 /%
<25		1~2	<10	> 60
25~1	25	2	$10 \sim 60$	50
125~2	250	2	$60 \sim 150$	40~50
>250)	2	>150	<40

2.2 活性炭对苯酚的吸附去除效果

称取一定量粉末活性炭,将其加入储药罐中进行搅拌 配成一定浓度的炭浆 然后经计量泵将炭浆打入前池 运行过程中 不断对储药罐中的炭浆进行搅拌 以保证炭浆均匀。考虑到粉末活性碳的投加量大于 50 mg·L¹时 ,会引起原水黑浊 ,给自来水厂的后续处理带来难度。因此粉末活性炭的投加量不超过 50 mg·L¹。不同活性炭投加量条件下的运行效果见图 3。

由图 3 (a) 可以看出,当苯酚质量浓度为 50 $\mu g \cdot L^{-1}$ 、活性炭投加量为 25 $m g \cdot L^{-1}$ 时,前池出水平

均苯酚质量浓度为 17.9 μg·L⁻¹, 苯酚去除率达 64.3% ,调压池出水苯酚平均质量浓度为 12.6 μg·L⁻¹ , 超标约 6.3 倍 苯酚总去除效率为 74.9%。当活性炭 投加量增大至 35 mg·L1时 前池出水苯酚平均质量 浓度为 13.9 μg·L⁻¹ ,平均去除率提高至 72.2% ;调压 池出水苯酚平均质量浓度为 9.7 μg·L-1, 超标约 5 倍。苯酚总去除率为80.6%。由此可见活性炭的适 宜投加量为 25~35 mg·L-1 出水中苯酚质量浓度只 超标 $5\sim6$ 倍,可在自来水厂进一步被去除至达标。 由图 3(b) 可以看出, 当苯酚初始质量浓度为 250 μg·L¹,投加 40 mg·L¹活性炭时,前池出水苯酚平 均质量浓度为 146.3 µg·L⁻¹, 苯酚去除率为 41.5%, 调压池出水苯酚平均质量浓度为 $96.2~\mu g \cdot L^{-1}$, 超标 约 48 倍。苯酚总去除率为 61.5%。当活性炭投加量增 大至 50 mg·L1时,前池内苯酚去除率提高至 64.1% 苯酚总去除率提高至 69.6%。因此当苯酚浓 质量度为 250 μg·L⁻¹ 时 ,活性炭的适宜投加量为 50 mg·L¹ ,出水苯酚质量浓度为 75.2 μg·L¹ ,超标约 38



Removal efficiency of phenol by activated carbon adsorption

倍。由图 3(c) 可以看出 ,当苯酚初始质量浓度为 $500~\mu g \cdot L^{-1}$,活性炭投加量达到最大允许投加量 $50~m g \cdot L^{-1}$,此时 ,前池出水苯酚平均质量浓度为 $263.8~\mu g \cdot L^{-1}$,平均去除率为 47.2% ,调压池出水苯酚平均质量浓度为 $215.7~\mu g \cdot L^{-1}$,超标约 110~倍。苯酚总去除率为 56.9%。

由此可见,采用活性炭吸附消减苯酚时,前池内苯酚的去除量占苯酚去除总量的 80%以上,调压池未能充分发挥作用,因此在实际应用过程中,可以在调压池投加氧化剂进一步提高苯酚去除效果。

由图 3 还可看出,运行过程中苯酚出水质量浓度波动较小,这是因为活性炭极性很弱,对水中无机物和溶解性小分子有机物几乎没有吸附作用。因此,水质的波动对活性炭吸附消减苯酚的效果影响较小。

由以上讨论可知,采用活性炭吸附法在原水厂 对突发性苯酚污染进行消减时,对于不同污染水平 所应投加的活性炭量及相应的消减效果见表 2。

表 2 活性炭的参考投加量及相应的消减效果

Tab.2 Dosage of activated carbon and removal efficiency of phenol

苯酚污染 倍数 / 倍	活性炭投加 量 /mg·L ⁻¹	出水苯酚超标 倍数/倍	消减效率 /%
<25	25~35	0~5	>80
25~125	40~50	5~40	$60 \sim 90$
125~250	50	40~110	50~60
>250	50	>110	<50

2.3 活性碳与高锰酸钾联用对苯酚的去除效果

由 2.1 节及 2.2 节的讨论可知 ,当取水口原水中 苯酚质量浓度低于 50 μg·L1时 ,只要在原水厂前池 投加适宜的高锰酸钾或活性炭,既可将苯酚质量浓 度消减到 10 μg·L1 以下 易于在自来水厂进一步被 消减至到达到生活饮用水水质标准。而当原水中苯 酚质量浓度为 250 μg·L¹时 即使投加最大限量的高 锰酸钾(2 mg·L1)和最大限量的活性炭(50 mg·L1), 苯酚的出水质量浓度仍然高达 120.2 μg·L⁻¹ 或 75.2 μg·L¹,难以在水厂被消减至达标。因此 本研究采 用活性炭吸附与高锰酸钾氧化联用技术在原水厂对 高浓度苯酚进行消减。为了确定活性炭吸附与高锰 酸钾氧化的顺序 进行了小试试验。结果表明 在活 性炭和高锰酸钾投加量相同的条件下,先投加活性 炭后投加氧化剂时苯酚的消减效果明显高于先投加 高锰酸钾后投加活性炭以及同时投加活性炭和高锰 酸钾两种方式 因此中试时 在前池投加活性炭 在 调压池投加高锰酸钾。考虑到高锰酸钾的成本低于 活性炭,应最大限度发挥高锰酸钾的氧化作用以节 省活性炭用量。因此 将调压池高锰酸钾投加量固定

为最大允许投加量 2 mg·L¹, 改变前池内活性炭投加量进行试验,从调压池出水口取样测定苯酚质量浓度。运行效果见图 4。

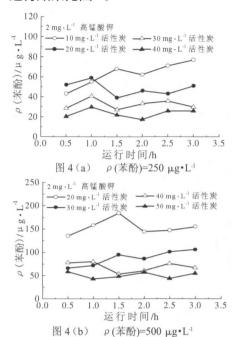


图 4 活性炭与高锰酸钾联用对苯酚的去除效果

Fig.4 Removal efficiency of phenol by activated carbon adsorption combined with KMnO₄ oxidation

由图 4 可以看出,随着前池内活性炭投加量的增大,出水苯酚质量浓度逐渐降低,当进水苯酚质量浓度为 250 μg·L¹,活性炭投加量为 40 mg·L¹时,出水苯酚的平均质量浓度已降为 23.4 μg·L¹,超标约 12 倍,该污染水平的苯酚可在自来水厂的后续处理中进一步被消减到达标 因此,采用活性炭吸附与高锰酸钾氧化组合工艺消减水源水苯酚污染时,适宜的方案是在前池投加活性炭 40 mg·L¹,在调压池投加高锰酸钾 2 mg·L¹,此时,苯酚去除率可达90.6%,与单独在前池投加 40 mg·L¹活性炭或 2 mg·L¹高锰酸钾时的去除率相比,分别提高 29.1%和 46.7%。

当进水苯酚质量浓度为 500 μg·L¹时,在前池投加 50 mg·L¹活性炭,调压池投加 2 mg·L¹高锰酸钾,出水苯酚平均质量浓度为 51 μg·L¹,去除率为89.8%,与单独在前池投加 50 mg·L¹活性炭或 2 mg·L¹高锰酸钾时的去除率相比,分别提高了32.9%和49.6%。但在活性炭和高锰酸钾的投加量均达到最大允许用量时,出水苯酚质量浓度仍超标 25 倍左右,需要自来水厂强化处理,才能达标。

采用活性炭吸附与高锰酸钾氧化联用技术消减 水源水苯酚污染时,活性炭与高锰酸钾的参考投加 量和效应的消减效果见表 3。

表 3 活性炭与高锰酸钾联用时的参考投加量 Tab.3 Dosage of activated carbon and activated carbon

苯酚超标 倍数/倍	活性炭投 加量 /mg·L ⁻¹	高锰酸钾投 加量 /mg·L ⁻¹		消减效率 /%
25~125	10~40	2	<12	> 90
125~250	$40 \sim 50$	2	$12 \sim 25$	$80 \sim 90$
>250	50	2	>25	< 90

3 结 论

当水源地取水口突发苯酚污染时,无需增加污水处理设施,可在原水厂采用高锰酸钾氧化法、活性炭吸附法及活性炭吸附与高锰酸钾氧化联用技术对水源水中的苯酚进行有效的消减。

为避免原水中锰离子含量超标及色度和浊度增大而导致自来水厂的后续处理难度增加,高锰酸钾投加量不超过 $2~\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,活性炭投加量不超过 $50~\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

当原水中苯酚质量浓度低于 $50~\mu g \cdot L^{-1}$ 时,在原水厂前池投加适量的高锰酸钾或活性炭,可将苯酚消减至超标倍数 10~ 倍以下,进入自来水厂后可进一步被去除,以达到生活饮用水水质标准。

当原水中苯酚质量浓度在 $50\sim500~\mu g \cdot L^{-1}$ 时,需采用活性炭吸附与高锰酸钾氧化联用技术使苯酚

消减。在前池投加 $10\sim50~\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 活性炭 同时在调压池投加 $2~\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高锰酸钾,可使出水苯酚超标倍数低于 25~倍。但当原水中苯酚质量浓度趋于或超过 $500~\text{\mug}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在前池投加 $50~\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 活性炭,同时在调压池投加 $2~\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高锰酸钾,出水苯酚超标倍数仍在 25~倍以上。

参考文献:

- [1] 傅金祥,王锋,李敬宝,等.应急处理苯胺污染水源水的粉末活性炭吸附工艺的研究[J].环境污染与防治,2007,29(8):689-692,703.
- [2] 阮仁良,张勇.黄浦江上游水源地突发性水污染事故应急处置预 案探讨[J].上海水务,2006,22(3):1-4,21.
- [3] 陈蓓蓓,高乃云,刘成,等.粉末活性炭去除原水中阿特拉津突发污染的研究[J].给水排水,2007,33(7):9-13.
- [4] 楚文海,高乃云,李青松,等.六氯苯污染源水的饮用水应急处理工艺研究[J].中国环境科学,2008,28(6):507-511.
- [5] 刘韵达,胡勇有,何向明,等.饮用水源突发挥发酚污染应急处理中试研究[J].环境科学学报,2008,28(12):2503-2508.
- [6] 李改云,鲁安怀,高翔,等.天然锰钾矿氧化降解水体中苯酚实验研究[J].岩石矿物学杂志,2003,22(2):162-166.
- [7] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M].4 版.北京:中国环境科学出版社,1989:252-260.
- [8] 曲久辉,李圭白.用高锰酸钾去除地表水中微量酚污染的强化方法[J].哈尔滨工业大学学报,1992,25(4):71-74.

PILOT STUDY ON EMERGENT TREATMENTS OF RAW WATER SUDDENLY POLLUTED BY PHENOLS IN DRINKING SOURCE

Chen Fangyan¹, Wang Chunling¹, Wang Xingang¹, Tang Yubin¹, Lv Xiwu², Zhang Dong³

(1.School of Biotechnology and Environmental Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212018, China; 2.Department of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China;

3.National Engineering Research Center of Urban Water Resources Development and Utilization, Shanghai 200050, China)

Abstract: Against the background of emergent treatment of phenol pollution occurred suddenly in water resource of Huang-pu river, a pliot equipment was set up by simulating the craft of a raw water plant in vicinity of Huang-pu river. Potassium permanganate oxidation, activated carbon adsorption & combination of potassium permanganate and activated carbon were employed to reduce phenol from sudden pollution. Process and dosage of potassium permanganate or activated carbon were determined for different level of phenol pollution. The results show that moderate dosage of potassium permanganate or activated carbon were added into adjusting tank ahead of pumping station, Phenol with concentration of less than 50 μ g·L¹ could be reduced to less than ten times of standard level. As the concentration of phenol ranged from 50 μ g·L¹ to 500 μ g·L¹, combination of potassium permanganate and activated carbon could be adopted to reduce phenol in raw water. When dosage of activated carbon added into adjusting tank ahead of pumping station and potassium permanganate added into pressure-regulating chamber were from 10 mg·L¹ to 50 mg·L¹ and 2 mg·L¹, respectively. Phenol could be decreased to less than 25 times of standard level. As the concentration of phenol was more than 500 μ g·L¹, dosage of activated carbon added into adjusting tank ahead of pumping station and potassium permanganate added into pressure-regulating chamber were 50 mg·L¹ and 2 mg·L¹, respectively. Phenol was only reduced to more than 25 times of standard level.

Keywords: phenol; potassium permanganate; activated carbon; drinking water resource; sudden pollution; emergent treatment

依法取水,合理用水,节约用水