

## 论述与研究

## 硝基苯污染源水的粉末活性炭处理技术研究

王生辉<sup>1</sup>, 张晓健<sup>1</sup>, 李勇<sup>1</sup>, 刘尧<sup>1</sup>, 陈超<sup>1</sup>,王洋<sup>1</sup>, 牛璋彬<sup>1</sup>, 赵晓声<sup>2</sup>

(1. 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 长沙有色冶金设计研究院, 湖南长沙 410011)

**摘要:** 研究了粉末活性炭吸附硝基苯的性能, 结果表明粉末活性炭对硝基苯具有良好的吸附去除能力, 可有效应对源水的硝基苯污染, 保障供水安全。此外, 还考察了源水中有机物、温度、混凝工艺等对粉末活性炭吸附去除硝基苯性能的影响, 并提出了在源水受到硝基苯污染时的粉末活性炭应急处理工艺。

**关键词:** 硝基苯; 粉末活性炭; 吸附; 饮用水处理

**中图分类号:** TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2007)01-0001-05

## Study on Powdered Activated Carbon for Treatment of Source Water Polluted by Nitrobenzene

WANG Sheng-hui<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-jian<sup>1</sup>, LI Yong<sup>1</sup>, LIU Yao<sup>1</sup>, CHEN Chao<sup>1</sup>,  
WANG Yang<sup>1</sup>, NIU Zhang-bin<sup>1</sup>, ZHAO Xiao-sheng<sup>2</sup>

(1. Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Changsha Engineering and Research Institute of Nonferrous Metallurgy, Changsha 410011, China)

**Abstract:** The nitrobenzene adsorption performance of powdered activated carbon (PAC) was studied. The results indicate that nitrobenzene can be effectively adsorbed by PAC. The application of PAC technology can ensure drinking water safety while the source water is polluted by nitrobenzene. Furthermore, the effects of organic matter, temperature, coagulation on the adsorption abilities of PAC were discussed. The process of applying PAC to treat source water polluted by nitrobenzene was put forward.

**Key words:** nitrobenzene; powdered activated carbon; adsorption; drinking water treatment

硝基苯类有机物及其在环境中的转化物大多是国际公认的危险化学品, 能够引起多种疾病<sup>[1,2]</sup>。我国《地表水环境质量标准》(GB 8383—2002)规定集中式生活饮用水地表水源水的硝基苯浓度限值为0.017 mg/L。

活性炭的应用已经有80多年的历史, 是水处理中最常用的吸附剂, 但是针对硝基苯污染水处理的

研究较少, 仅有的相关研究也大多是针对高浓度硝基苯废水。因此, 研究硝基苯污染源水的活性炭安全供水技术具有重要的现实意义。

### 1 材料和方法

#### 1.1 仪器和试剂

7790-402型六联搅拌机, HZQ-F160恒温振荡器, HP6890型气相色谱仪, 02A-A0型数显台式

干燥箱,FW-200 型高速万能粉碎机,0.45 μm 混合纤维素滤膜。

硝基苯:分析纯;去离子水:实验室用水等级,TOC < 0.1 mg/L;松花江原水:浊度为 10 ~ 50 NTU, COD<sub>Mn</sub> 为 4.0 ~ 6.0 mg/L,取水后 2 h 内进行试验; FJ074 粉末活性炭,其有关指标如表 1 所示。

表 1 FJ074 粉末活性炭的有关指标

Tab. 1 Basic data of FJ047 PAC

项目	灰分/%	水分/%	碘值/ (mg · g <sup>-1</sup> )	亚甲蓝 值/(mg · g <sup>-1</sup> )	粒度 (200 目)/%
木质 PAC	≤10	≤8	≥900	≥105	≥90
煤质 PAC	≤12	≤8	≥1 020	≥200	≥90

### 1.2 试验方法

将粉末活性炭(PAC)置于恒温干燥箱中于 105 °C 下干燥 2 h 后用去离子水配制成 1.00 g/L 的炭浆;将配好的 1 L 硝基苯污染水样置于六联搅拌机上,用移液管加入一定量的炭浆后开始计时;取样后用真空过滤器将粉末活性炭从水中迅速分离出来,然后用气相色谱测定分离后水样的硝基苯浓度。

### 1.3 硝基苯的测定方法

硝基苯浓度采用气相色谱与电子捕获检测器联用(GC/ECD)的方法测定,具体步骤为:用容量瓶量取待测水样 50 mL,加入 1.0 mL 正己烷,5.0 g 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,振荡 3 min 后静置 1 min,用微量进样器移取 1 μL 有机相溶液,注入气相色谱仪进行检测。

由于硝基苯为弱挥发性物质,在抽滤待测水样时会加大硝基苯的挥发,造成测定值低于真实值,故需用式(1)或式(2)进行校正(试验所得,所用原水浊度为 37.5 NTU, COD<sub>Mn</sub> 为 6.0 mg/L)。

$$C_1 = 1.1089C' + 0.0005 \quad (1)$$

$$C_2 = 1.1504C' + 0.0016 \quad (2)$$

式中  $C_1$ ——去离子水所配水样的硝基苯浓度, mg/L

$C_2$ ——原水所配水样的硝基苯浓度, mg/L

$C'$ ——测定的硝基苯浓度, mg/L

## 2 结果和分析

### 2.1 对硝基苯的吸附去除性能

#### 2.1.1 对硝基苯的吸附速率

在理想(去离子水配水)及实际情况下(原水配水)PAC 对硝基苯的吸附过程如图 1 所示。

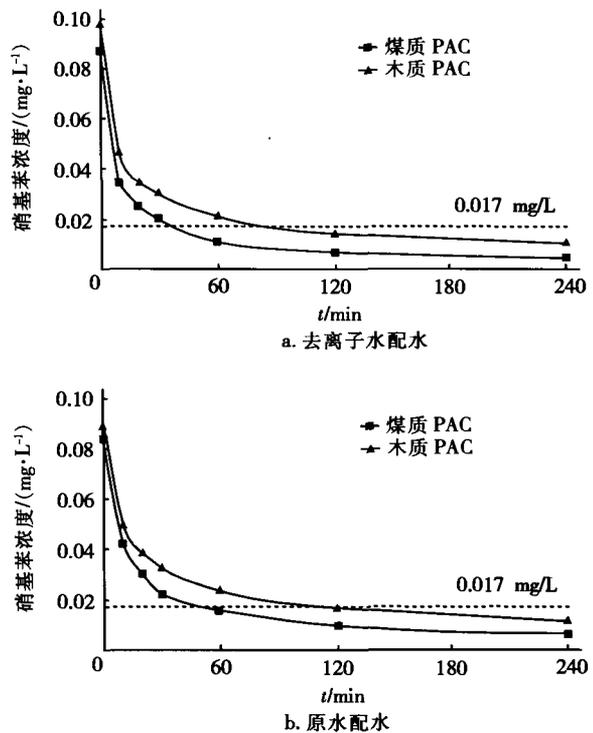


图 1 PAC(10 mg/L)对硝基苯的吸附过程曲线

Fig. 1 Adsorption process of PAC to nitrobenzene

由图 1 可以看出,在两种配水下,粉末活性炭对硝基苯均有很好的吸附去除效果。当原水中的硝基苯浓度为我国集中式供水水源标准的 5 倍时,投加 10 mg/L 的粉末活性炭吸附 2 h 便可使硝基苯浓度降到水源水标准值以下。

整体看来,粉末活性炭吸附硝基苯的过程大致分成三个阶段:0 ~ 30 min 是快速吸附期,硝基苯浓度下降很快,在此期间活性炭对硝基苯的吸附能力可以发挥 70% 左右;30 ~ 120 min 是减速吸附期,此间吸附速率逐渐变慢,至 120 min 时活性炭对硝基苯的吸附能力可以发挥 90% 以上;120 min 以后是平衡吸附期,硝基苯浓度随着时间的延长变化不大。

#### 2.1.2 对硝基苯的吸附容量

由 2.1.1 节所得结果并结合工程应用的需要,取 120 min 为粉末活性炭吸附硝基苯的吸附平衡时间,通过试验得到了 16 °C 时粉末活性炭对硝基苯的吸附等温线。结果显示,粉末活性炭对硝基苯的吸附符合弗兰德利希经验公式,其中在原水配水下,木质及煤质粉末活性炭对硝基苯的吸附等温线可分别拟合为:

$$q_e = 0.086 1 c_e^{0.6089}, R^2 = 0.970 6 \quad (3)$$

$$q_e = 0.091 8 c_e^{0.5492}, R^2 = 0.969 2 \quad (4)$$

式中  $q_e$ ——吸附平衡时单位质量活性炭所吸附的硝基苯质量,mg/mg

$c_e$ ——吸附平衡时水样中的硝基苯浓度,mg/L

根据式(3)、(4)可计算在一定的原水硝基苯浓度和吸附平衡浓度下,所需的 PAC 投加量。由上述试验结果可知,煤质 PAC 和木质 PAC 吸附硝基苯的性能差异不大,由于煤质 PAC 的价格较低,考虑到工程中的应用,以下试验采用煤质 PAC 进行。

### 2.2 原水中有有机物对 PAC 吸附硝基苯的影响

在粉末活性炭投量为 5 mg/L、水温为 16 °C、原水 COD<sub>Mn</sub> 为 4.00 ~ 5.84 mg/L 的条件下,考察了有机物对 PAC 吸附硝基苯的影响,结果见图 2 和图 3。

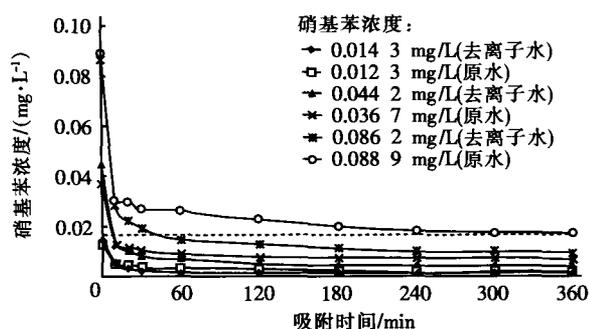


图2 原水及去离子水配水的吸附过程比较

Fig. 2 Comparison of adsorption process between raw water and de-ionized water

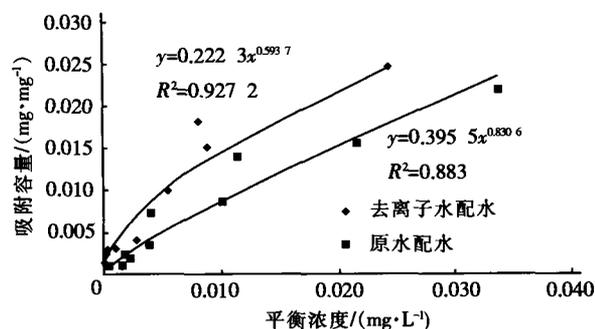


图3 原水及去离子水配水的吸附容量比较

Fig. 3 Comparison of adsorption capability between raw water and de-ionized water

由图 2 可以看出,有机物的存在降低了对硝基苯的去除速率,延长了达到吸附平衡的时间。两种

配水下,最初 10 min 内的吸附速率差别不明显,之后原水配水的吸附速率明显降低,总吸附能力下降。从图 3 可以看出,在相同的温度下,原水配水的吸附等温线明显低于去离子水的,且平衡浓度低时的影响较大。产生上述现象的原因是:有机物与硝基苯之间存在竞争吸附作用,由于有机物的浓度较硝基苯的高得多,因而会占据相当的活性炭吸附位点,使得活性炭对硝基苯的吸附容量下降<sup>[3]</sup>。

由于不同源水的有机物含量和成分存在差异,因此在现场确定粉末活性炭投加量时需考虑源水水质对吸附的影响,在条件允许的情况下要通过试验来确定粉末活性炭的投加量。

### 2.3 温度对 PAC 吸附硝基苯性能的影响

不同温度下的吸附过程曲线和吸附等温线分别如图 4 和图 5 所示(以去离子水配制水样)。

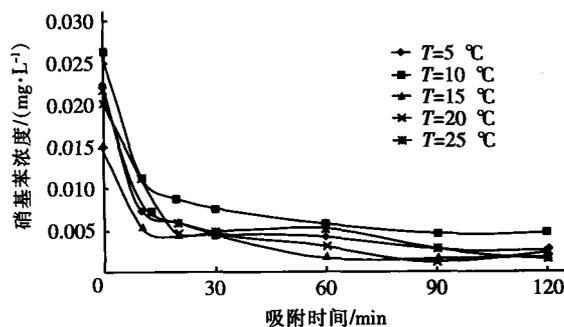


图4 温度对 PAC 吸附硝基苯过程的影响

Fig. 4 Effect of temperature on adsorption process of PAC to nitrobenzene

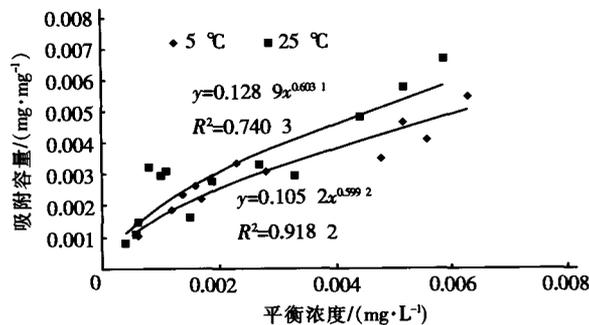


图5 常温和低温时的吸附容量比较

Fig. 5 Comparison of adsorption capability between normal and low temperature

由图 4 可以看出,在 5 ~ 25 °C 时温度对粉末活性炭吸附硝基苯的动力学无明显影响。由图 5 可

知,高温时(25℃)的吸附等温线略高于低温(5℃)的,但相同平衡浓度下的吸附容量相差在10%之内。因此,当温度为5~25℃时其对粉末活性炭吸附硝基苯性能的影响不明显。

#### 2.4 混凝工艺对PAC吸附硝基苯性能的影响

采用六联搅拌机模拟混凝工艺的混合、絮凝、沉淀过程。混凝工艺的搅拌方式为:300 r/min下搅拌1 min,60 r/min下搅拌5 min,45 r/min下搅拌5 min,25 r/min下搅拌5 min;静置沉淀为30 min。

在复合铝铁(有效成分以铝计为6.76%)投量为60 mg/L、改性活化硅酸(助凝剂)投量为6 mg/L、PAC投量为5 mg/L并采用混凝工艺搅拌方式下,混凝对活性炭吸附硝基苯性能的影响如图6所示;在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)投量为10 mg/L(以Fe计)、PAC投量为5 mg/L时,不同搅拌方式下混凝对活性炭吸附硝基苯性能的影响如图7所示。

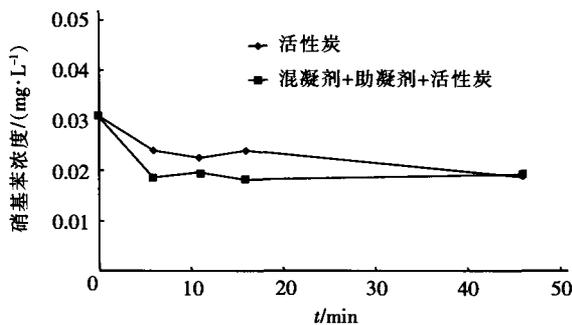


图6 相同搅拌方式下混凝对活性炭吸附硝基苯性能的影响

Fig.6 Effect of coagulation on PAC adsorption ability in same stirring condition

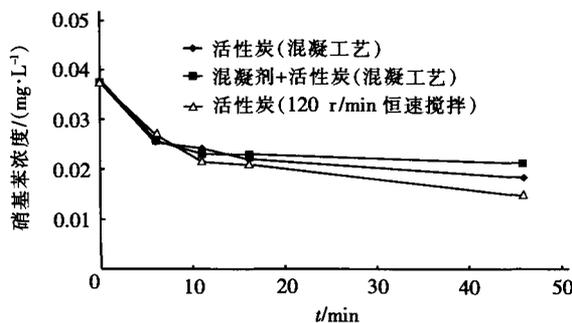


图7 不同搅拌方式下混凝对PAC吸附硝基苯性能的影响

Fig.7 Effect of coagulation on PAC adsorption ability in different stirring condition

由图6和图7可以看出,在混凝工艺的搅拌方式下,与混凝剂(或同时加入助凝剂)同时投加的活性炭对硝基苯的吸附性能与不投加混凝剂(和助凝剂)的相差不大,说明混凝所形成的矾花对活性炭吸附硝基苯的传质影响不明显,对其吸附能力影响不大。

对于混凝之后的沉淀阶段而言,在投加混凝剂(或同时投加助凝剂)的情况下PAC对硝基苯的去除能力稍弱于未投加混凝剂(和助凝剂)的,这是由于在沉淀过程中矾花包裹了粉末活性炭并沉降至反应器底部,使得粉末活性炭与水流主体脱离,基本失去了继续吸附硝基苯的能力。

### 3 粉末活性炭工艺的应用

#### 3.1 投加点的选择

##### ① 取水口投加粉末活性炭

当取水口与水厂有一定距离时,可以在取水口投加粉末活性炭,利用原水在管道内的输送时间来完成活性炭对污染物的吸附去除过程。当原水进入水厂后通过混凝、沉淀、过滤常规工艺去除粉末活性炭。

在取水口投加粉末活性炭,如投量适当则可使进入水厂的硝基苯浓度低于我国集中式生活饮用水之地表水源水的标准值(甚至检不出),因此当水源受到硝基苯污染时,在取水口投加粉末活性炭可作为优先考虑的应急措施。

在取水口投加粉末活性炭的主要限制因素是取水口与净水厂之间的距离,这个距离最好能满足1~2 h的输水时间,如输水时间<30 min,则应增加粉末炭的投量。

##### ② 水厂内投加粉末活性炭

水厂内投加粉末活性炭可以在混合设备中进行,与混凝剂同时投加并利用混合絮凝时间与硝基苯接触,达到吸附去除污染物的目的。吸附了污染物的粉末活性炭可以在沉淀、过滤单元去除。

水厂内投加粉末活性炭可以作为不能在取水口投加粉末活性炭的一种替代措施。混凝工艺本身对粉末活性炭吸附硝基苯的速度没有明显影响,但混合絮凝时间较短(一般都在半小时之内),致使粉末活性炭不能完全发挥对硝基苯的吸附能力,因而在实际使用中可以考虑增大粉末活性炭的投量(一般

为取水口投量的1.5倍以上)。

### 3.2 粉末活性炭的投加量

由于不同原水中的有机物含量不同,对活性炭吸附硝基苯的影响也会有所差异,因此最好通过现场试验确定粉末活性炭的投加量,如没有条件进行现场试验,可参照前文所述的吸附等温线近似计算或利用表2数据选取适宜的粉末活性炭投加量。

表2 不同超标倍数下的PAC建议投加量

Tab.2 Proposed PAC dosage at different multiples over standard concentration

超标倍数/倍	不同目标平衡浓度下的PAC投加量/(mg·L <sup>-1</sup> )					工程建议投加量/(mg·L <sup>-1</sup> )
	0.001 mg/L	0.002 mg/L	0.005 mg/L	0.008 5 mg/L	0.017 mg/L	
1	16.0	10.6	5.8	3.8		10
5	48.9	33.1	19.4	14.0	8.7	20
10	90.0	61.2	36.3	26.7	17.4	35
15		89.3	53.4	39.4	26.0	40
20			70.4	52.0	34.7	50
25			87.4	64.8	43.4	60
30			104.4	77.5	52.1	70
40				102.9	69.4	80
>40	PAC吸附难以达到安全供水要求,建议考虑其他技术					
注:所得数据为取水口(距水厂输水时间≥1h)投加量;如需水厂内投加,则按其1.5倍以上计算。						

### 3.3 经济分析

当源水的硝基苯浓度达到0.100 mg/L(超过国家水源水标准5倍)时,在吸附时间可以达到1h以上的情况下,粉末活性炭的建议投加量为20 mg/L,则成本约0.08元/m<sup>3</sup>(粉末活性炭按4000元/t计)。清华大学张彭义、尹菁菁的研究表明,使用相对比较经济的高级氧化法——VUV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>法处理硝基苯浓度为0.050 mg/L的地表水时,使出水硝基苯浓度达到国家集中供水水源水标准的成本是0.498元/m<sup>3</sup>。可见,在源水受到硝基苯污染时采用粉末活性炭工艺处理具有较好的经济性。

### 4 结论

① 粉末活性炭对硝基苯有很好的吸附能力,在源水受到硝基苯污染时,利用粉末活性炭工艺处

理可有效去除硝基苯污染物,能保障供水安全。

② 在投加粉末活性炭后的初始30 min内其对硝基苯具有很快的吸附速率,约可以发挥70%的吸附能力;之后吸附速率逐渐下降,到120 min时基本达到吸附平衡。

③ 粉末活性炭对硝基苯的吸附符合弗兰德利希经验公式。

④ 水中的有机物对粉末活性炭吸附去除硝基苯存在竞争吸附作用,降低了粉末活性炭对硝基苯的吸附能力。

⑤ 在5~25℃时温度对粉末活性炭吸附硝基苯的影响不大,混凝工艺本身对粉末活性炭吸附硝基苯性能的影响较小。

⑥ 当源水受到硝基苯污染时,对于取水口距净水厂有一段距离的水厂,应优先考虑在取水口投加粉末活性炭,如不具备此条件,可考虑在水厂内将粉末活性炭与混凝剂同时投加,并相应提高投加量。

### 参考文献:

- [1] Adkins R L. Nitrobenzene and nitrotoluene [A]. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4ed [C]. New York: Wiley Interscience, 1994.
- [2] 钱易,汤鸿霄,文湘华,等. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理(下卷:难降解有机物) [M]. 北京:中国环境科学出版社,2000.
- [3] Yoshihiko Matsui, Yoshitaka Fukuda, Takanobu Inoue, et al. Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption [J]. Water Res, 2003, 37(18): 4413 - 4424.

作者简介:王生辉(1979-),男,河南武陟人,硕士研究生,研究方向为给水处理理论和技术。

电话:(010)62781779

E-mail:wang-sh04@mails.tsinghua.edu.cn

收稿日期:2006-09-14