

文章编号: 1671-0444(2009)03-0346-05

突发性石油水污染的应急水处理技术^{*}

王 旭¹, 罗 彬³, 林 涛², 陈 卫²

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090;

2. 河海大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098;

3. 南京市自来水总公司, 江苏 南京 210002)

摘 要: 为了及时、有效地应对突发性石油水污染事件, 以石油类在水体中的存在形式、进入水厂污染原水中油微粒的赋存状态为切入点, 研究了常规混凝沉淀和粉末活性炭吸附技术对石油类的处理效果. 试验结果表明: 突发性石油泄露时, 石油类在水体中主要以漂浮油形式存在; 在进厂污染原水中, 油微粒主要以黏附态赋存, 所占比例在 60 % 以上; 水厂常规混凝工艺可处理的石油类最大质量浓度为 0.13 mg/L; 粉末活性炭对石油类的快速吸附时间为 10 min, 在粉末活性炭投加量为 30 mg/L 时, 石油类的最大可处理质量浓度为 2.1~2.6 mg/L.

关键词: 突发性石油水污染; 应急处理; 混凝沉淀; 粉末活性炭吸附

中图分类号: TU 991.27

文献标志码: A

Emergency Drinking Water Treatment against Petroleum Accidental Water Pollution

WANG Xu¹, LUO Bin³, LIN Tao², CHEN Wei²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin

Heilongjiang 150090, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing

Jiangsu 210098, China; 3. Nanjing Tap Water General Company, Nanjing Jiangsu 210002, China)

Abstract: The existing forms of petroleum and the occurrence states of oil particulates under accidental water pollution by petroleum were analyzed as starting points. The removal effects of coagulation-sedimentation and powdered activated carbon adsorption were studied. The results stated that the floating oil was the main existing form in the water when oil spilt. Adsorbed oils which accounted for above 60 % of the total oils deserved more attention under accidental water pollution by petroleum. The maximum mass concentration that could be treated by existing common process was 0.13 mg/L. The fast adsorption time of powdered activated carbon adsorption to petroleum was about 10 minutes. When adding 30 mg/L powdered activated carbon, the maximum mass concentration that can be treated was 2.1-2.6 mg/L.

Key words: petroleum accidental water pollution; emergency treatment; coagulation-sedimentation; powdered activated carbon adsorption

继 2005 年松花江水污染事件以来, 我国突发性水污染事件频频出现, 日益恶化的水环境使大多数

·收稿日期: 2008-07-08

基金项目: 江苏省社会发展基金项目(BS2006014); 国家大学生创新训练计划(N2007002)

作者简介: 王 旭(1985—), 男, 广东汕头人, 硕士研究生, 研究方向为废水处理生物质能源化控制与技术. E-mail: wangxu_office@163.com

城市水源地的安全面临严重威胁. 根据周克梅等^[1]的研究证实,石油类是南京市水源地潜在的突发性污染物之一. 含有石油类的水被饮用后,会对人体的肺、肠胃、肾、中枢神经系统和造血系统等造成严重的伤害. 此外,出厂水中含有的石油类有机物会在输水管网中为细菌提供基质,导致管网水中微生物的滋生,继而对人体健康构成潜在威胁. 水源一旦发生此类突发污染事件,采取有效的应急技术尤为重要.

结合我国的实际情况,突发性水污染时,粉末活性炭吸附技术是切实可行的水处理方法,这在松花江硝基苯污染事件中已成功的运用^[2]. 但目前还没有针对长江水源地石油突发污染进行粉末活性炭吸附的研究. 本文重点开展了粉末活性炭吸附除油技术的研究.

1 试验材料与方法

1.1 试验水样水质

本文采用南京段长江水为原水,通过混合配制定量的石油模拟受污染原水水样. 配制水样的浊度为 20~140 NTU, pH 值为 7.8~8.1,水温为 14~20,石油类质量浓度为 0.1~2.6 mg/L.

1.2 试验仪器

ZR4-6 型六联搅拌机;LSHZ-300 型恒温摇床;U-2600 紫外可见分光光度计;HACH2100P 便携式浊度仪;MP220 225 meters pH 计.

1.3 试验方法

试验采用的石油已经过挥发处理,配置含油水样时,将一定量的原油加入盛有原水的容器中,用搅拌器剧烈搅拌 1 h,最后静置 1 h. 用虹吸管吸取水面下 10 cm 深度的溶液,作为试验水样. 如果对其质量浓度有其他要求,可以通过加水进行稀释.

在六联搅拌机上进行混凝沉淀烧杯试验. 混凝条件为投加混凝剂以 400 r/min 的转速快搅 1 min,再依次以 150,100,50 r/min 分别搅拌 5 min,静置 30 min 后取上清液进行浊度、pH 值和石油类等相应的指标分析,研究常规混凝沉淀工艺和粉末活性炭吸附技术对石油类的去除效果及其影响因素.

由于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)并未规定饮用水中石油类的质量浓度,仅提出饮用水源水中石油类质量浓度为 0.3 mg/L,高于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中Ⅲ类水规定的 0.05 mg/L,因此,选择 0.05 mg/L 作为判别水

中石油类达标的限值.

2 试验结果与分析

2.1 石油类物质在水体中的存在形式

石油发生泄漏时会在水面迅速扩张,经过一系列迁移变化后,主要以漂浮油、乳化油和溶解油等形式存在,所占比例随着水体特性的变化而不同^[3]. 在盛有原水的烧杯中分别加入不同剂量的经过挥发处理的原油,快速搅拌 1 h,静置 1 h,吸取液面下 10 cm 处的溶液(避免取到漂浮油),测定石油类质量浓度(乳化油和溶解油,见表 1),分析其存在形式.

表 1 不同质量浓度下石油类的存在方式
Table 1 Existing forms of petroleum under different mass concentration

石油类质量 浓度/(mg·L ⁻¹)	乳化油、溶解油等 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	漂浮油 比例/%	乳化油、溶解油 比例/%
1.0	0.148	85.2	14.8
3.0	0.216	92.8	7.2
5.4	0.259	95.2	4.8
7.9	0.335	95.7	4.3

由表 1 可知,漂浮油所占的比例在 85.2%~95.7%之间,其他形式(乳化油、溶解油等)所占的比例(低于 14.8%)远小于漂浮油所占的比例,说明石油类在受污染水源中主要以漂浮油形式存在. 因此,应急处理时,可以通过在取水口附近布设以吸油棉等为介质的隔油栏去除漂浮油;而进入水厂的原水中主要是乳化油和溶解油,是应急水处理的主要对象.

2.2 受石油类污染水源水中油微粒的赋存状态

考虑到一年四季原水浊度的变化,配制不同浊度下的含油水样,恒温振荡 2 h 后虹吸取液面下水样用双层滤纸过滤,测定石油类质量浓度,分析乳化油和溶解油等油微粒在水体中的赋存规律.

试验水样因为悬浮物和胶体的存在,水中的油微粒以黏附态和游离态两种赋存态存在. 而对比水样由蒸馏水直接配制,其中不含有悬浮物和胶体,故对比水样中的油微粒全部以游离态的形式存在. 采用过滤法将对黏附在悬浮物和胶体上的石油类物质滤除,则模拟原水水样和对比水样滤除率间的差值即为黏附态油微粒所占的比例,结果见表 2.

表 2 不同原水浊度下的石油类赋存状态
Table 2 Occurrence states of oil particulates under different turbidity of raw water

浊度 /NTU	24. 3				49. 1				76. 3				102. 4			
石油类质量 浓度 /(mg ·L ⁻¹)	0. 4	0. 8	1. 2	1. 6	0. 4	0. 8	1. 2	1. 6	0. 4	0. 8	1. 2	1. 6	0. 4	0. 8	1. 2	1. 6
黏附态 /%	60. 3	61. 1	61. 7	61. 8	63. 7	64. 7	65. 4	65. 6	66. 5	68. 2	69. 7	70. 5	70. 2	71. 3	72. 1	73. 0
游离态 /%	39. 7	38. 9	38. 3	38. 2	36. 3	35. 3	34. 6	34. 4	33. 5	31. 8	30. 3	29. 5	29. 8	28. 7	27. 9	27. 0

由表 2 可知,突发性污染时,进入水厂的原水中游离态油微粒所占比例在 27 % ~ 39. 7 %之间,远低于黏附态形式所占的比例(大于 60 %);随着原水浊度的增加(24. 3 ~ 102. 3 NTU),油微粒黏附态所占的比例相应地增加(60. 3 % ~ 73. 0 %). 由此可见,在选用除油应急水处理技术时,必须以黏附态油微粒为主要去除对象,同时必须采取有效的技术

去除受污染水源水中的游离态油微粒.

2. 3 常规混凝工艺对石油的去除效果

配制不同质量浓度的含油水样,水样浊度 0 ~ 110 NTU,水温 15 ~ 20 ,试验选用聚合氯化铝(PAC)作为混凝剂,投药量取上元门水厂年平均值 10 mg/L,研究不同原水浊度下水厂常规混凝工艺对石油类的去除效果,结果见表 3.

表 3 常规混凝工艺对石油的去除效果
Table 3 Removal effects of coagulation-sedimentation on petroleum removal

原水浊度 /NTU	原水石油质量浓度 /(mg ·L ⁻¹)	0. 10	0. 13	0. 21	0. 63	1. 21	1. 84
蒸馏水样	出水石油质量浓度 /(mg ·L ⁻¹)	0. 098	0. 127	0. 206	0. 618	1. 188	1. 807
	去除率 /%	2. 1	2. 0	2. 1	1. 9	1. 8	1. 8
30. 3	出水石油质量浓度 /(mg ·L ⁻¹)	0. 040	0. 051	0. 092	0. 239	0. 453	0. 684
	去除率 /%	60. 5	60. 7	60. 9	62. 1	62. 6	62. 8
	备注	达标	达标	超标	超标	超标	超标
56. 4	出水石油质量浓度 /(mg ·L ⁻¹)	0. 039	0. 050	0. 082	0. 219	0. 407	0. 620
	去除率 /%	61. 1	60. 8	60. 8	65. 3	66. 4	66. 3
	备注	达标	达标	超标	超标	超标	超标
86. 6	出水石油质量浓度 /(mg ·L ⁻¹)	0. 034	0. 043	0. 069	0. 195	0. 365	0. 550
	去除率 /%	66. 4	66. 9	67. 3	69. 1	69. 8	70. 1
	备注	达标	达标	超标	超标	超标	超标
106. 1	出水石油质量浓度 /(mg ·L ⁻¹)	0. 031	0. 040	0. 063	0. 169	0. 317	0. 477
	去除率 /%	68. 7	68. 9	70. 2	73. 1	73. 8	74. 1
	备注	达标	达标	超标	超标	超标	超标

蒸馏水水样中几乎不含有悬浮物和胶体,油微粒是以游离态形式存在的,而原水水样中油微粒是以黏附态和游离态两种形式并存的. 由表 3 可知,常规混凝工艺对蒸馏水水样中石油的去除率仅为 1. 8 % ~ 2. 1 %,对游离态油微粒的去除效果甚微;随着原水浊度的变化(30. 3 ~ 106. 1 NTU),水厂常规混凝工艺对水中油微粒的去除率在 60. 5 % ~ 74. 1 %之间. 由 2. 2 节的研究结果可知,水中的黏附态油微粒所占比例在 60 %以上,由此可见,水厂常规混凝工艺的主要去除对象为水中以黏附态赋存的油微粒. 另外,从表 3 可以看出,水厂常规混凝工艺可处理的最大石油类质量浓度约为 0. 13 mg/L,处理能力有限.

2. 4 粉末活性炭吸附对石油类的去除效果

周克梅等^[4]通过煤质炭、木质炭和椰壳炭对有机污染物吸附性能进行研究,综合比较活性炭的吸

附性能和价格,认为投加煤质炭较为经济合理. 所以,本文采用煤质型粉末活性炭开展研究.

2. 4. 1 粉末活性炭对石油类的吸附时间

配制不同石油类质量浓度的试验水样,加入 20 mg/L 的粉末活性炭,恒温振荡吸附一定时间后取上清液用双层滤纸过滤,测定石油类质量浓度,结果见图 1.

由图 1 可知,粉末活性炭在吸附初期对石油类的吸附速率很大,随着吸附时间的延长,水中剩余石油类质量浓度迅速下降. 粉末活性炭对石油类的快速吸附阶段约为 10 min,此时粉末活性炭吸附容量达 75 %,当吸附时间达 30 min 时,粉末活性炭吸附容量在 99 %以上,基本达到吸附平衡状态. 继续延长吸附时间,剩余石油类质量浓度下降缓慢,粉末活性炭达到吸附饱和.

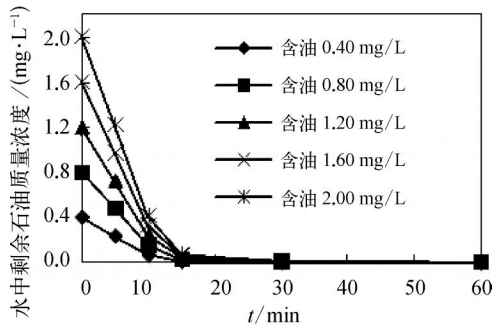


图1 粉末活性炭对石油的吸附时间

Fig. 1 Adsorption of petroleum by powdered activated carbon

2.4.2 粉末活性炭投加量对去除效果的影响

配制不同质量浓度的含油水样,加入不同量的粉末活性炭,恒温振荡吸附30 min后取上清液用双层滤纸过滤,测定石油类质量浓度,考察粉末活性炭投加量对去除效果的影响,结果见图2。

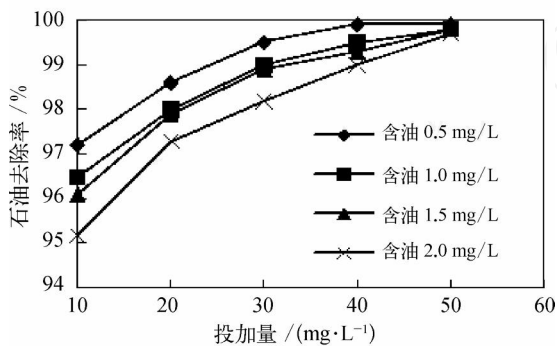


图2 粉末活性炭投加量对去除效果的影响

Fig. 2 Influence of powdered activated carbon dosage on petroleum removal

由图2可以看出,投加粉末活性炭后,石油类的去除率稳定在95%以上,且去除效果随投加量的增加而增加;当投炭量由10 mg/L增至30 mg/L时,石油类的去除率明显提高,而投炭量继续升高时,石油类的去除效果趋缓,当投炭量为50 mg/L时,石油类的去除率稳定在99%以上。所以,水厂在采用粉末活性炭进行应急处理时,可根据石油类的污染程度以及实际工艺情况,选择合适的粉末活性炭投加量。

2.4.3 粉末活性炭投加顺序对去除效果的影响

粉末活性炭的投加顺序直接决定其吸附时间的长短,这是采用粉末活性炭进行吸附除油过程中必须考虑的环节。配制不同质量浓度的含油水样,浊度56.6 NTU,水温15℃,聚合氯化铝投加量为10 mg/L,粉末活性炭投加量为30 mg/L,混凝时间16 min,考察粉末活性炭不同的投加顺序对去除效果的影响,结果如图3所示(投加点1~4表示粉末活

炭在混凝剂投加前30,20,15,5 min投加;投加点5表示粉末活性炭与混凝剂同时投加;投加点6,7表示粉末活性炭在混凝剂投加后6,11 min投加;投加点8表示只投加混凝剂)。

由图3表明,粉末活性炭在混凝剂投加前投加,随着粉末活性炭投加时间的后移,其对石油类的去除率呈明显的下降趋势,所以,粉末活性炭的投加时间越靠前,对石油类的去除效果越好。这主要是粉末活性炭在混凝剂投加前投加,能够确保粉末活性炭与原水的接触时间长,让其发挥更好的吸附性能,且较大程度避免与混凝剂竞争和被絮体包裹的影响,粉末活性炭吸附容量得到充分的利用。粉末活性炭与混凝剂同时投加,处理效果不佳,这主要是因为粉末活性炭参与了悬浮物絮凝,导致粉末活性炭未吸附就被絮体所包裹,降低了粉末活性炭的吸附效果^[5]。粉末活性炭在絮凝中段投加,一方面能够保证快速吸附的时间,另一方面可部分避免粉末活性炭与混凝剂的竞争(因此时絮凝体已黏附了大部分的石油类微粒),同时粉末活性炭大部分可能附着于絮凝体表面,而被包裹较少。

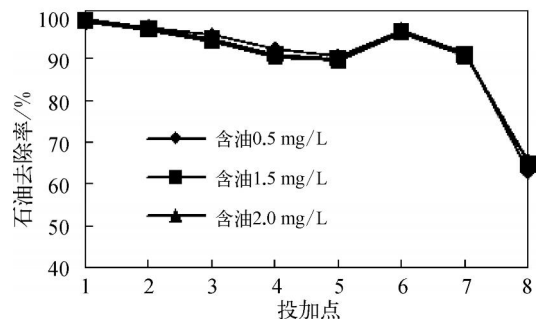


图3 粉末活性炭不同投加顺序对去除效果的影响

Fig. 3 Influence of powdered activated carbon dosing point on petroleum removal

所以,对于存在长距离输水管线(输水时间>30 min)的水厂,可选择在取水口投加粉末活性炭;而对于输水管线较短的水厂,可选择在混凝剂投加6 min后投加粉末活性炭。

2.4.4 粉末活性炭最大可处理石油类质量浓度

考虑水厂存在长距离输水管线和不存在长距离输水管线两种情况,确定粉末活性炭可处理的最大石油类质量浓度。配制不同质量浓度的含油试验水样,水样浊度55~60 NTU,水温15℃,聚合氯化铝投加量为10 mg/L,粉末活性炭投加量为30 mg/L,混凝时间16 min。工况1:粉末活性炭在混凝剂投加前30 min投加;工况2:粉末活性炭在混凝剂投加后6 min投加。试验结果见表4。

表 4 粉末活性炭可处理的石油类最大质量浓度试验

Table 4 Maximum petroleum concentration treatment test by powered activated carbon

工况	原水石油质量 浓度/(mg·L ⁻¹)	1.04	1.65	2.11	2.35	2.60
工况 1	出水石油质量	0.021	0.034	0.045	0.051	0.056
	浓度/(mg·L ⁻¹)					
	去除率/%	98.0	97.9	97.9	97.8	97.8
工况 2	出水石油质量	0.033	0.041	0.049	0.066	0.078
	浓度/(mg·L ⁻¹)					
	去除率/%	96.8	97.5	97.7	97.2	97.0

由表 4 可知,工况 1 下粉末活性炭吸附所能处理的石油类最大质量浓度为 2.35 mg/L,此时出水石油类质量浓度为 0.051 mg/L,去除率为 97.8%;工况 2 下粉末活性炭吸附所能处理的石油类最大质量浓度为 2.11 mg/L,此时出水石油类质量浓度为 0.049 mg/L,去除率为 97.7%。

3 结论

长江水源地突发性石油类泄露时,石油类在水源中主要以漂浮油方式存在,可以通过在取水口布设围油栏等应急措施进行污染控制;在进入水厂的水源水中,石油类微粒以黏附态和游离态形式赋存,其中黏附态占 60%以上。由此可见,在选用除油应急水处理技术时,必须以黏附态油微粒为主要去除对象,同时必须采取有效的技术来去除受污染水源水中的游离态油微粒;常规混凝工艺对黏态油微粒有较明显的去除效果,对游离态油微粒作用甚

微;水厂现有常规混凝沉淀工艺可处理的石油类最大质量浓度为 0.13 mg/L,该工艺适合于处理低浓度超标的石油类污染;粉末活性炭对石油类的快速吸附时间为 10 min,吸附 30 min 后石油类的吸附容量可达 99%以上;模拟静态吸附试验的结果表明,当粉末活性炭的投加量为 30 mg/L 时,选择合适的投加点,其可处理的石油类最大质量浓度为 2.1~2.3 mg/L,采用粉末活性炭吸附技术,能够应对高浓度超标的石油类污染,但是,在该技术的投产中应当考虑“平战结合”原则,节能、高效地应对石油类突发污染。

因研究工作时间有限,本文仅针对预测污染物中的突发性石油类污染去除进行了小试研究,建议在可能的条件下,结合生产性试验,对本文得到的成果及技术参数进一步验证和完善。

参 考 文 献

[1] 周克梅,陈卫,单国平,等. 南京长江水源地污染预测及应对措施研究[J]. 给水排水,2007,33(8): 36-39.

[2] 张晓健. 松花江和北江水污染事件中的城市供水应急处理技术[J]. 给水排水,2006,32(6): 6-12.

[3] 郭超. 水体沉积物中石油类污染物释放规律研究及王瑶水库沉积物污染状况调查[D]. 西安: 西安建筑科技大学环境与市政工程学院,2005.

[4] 周克梅,李维,陈志平,等. 投加粉末活性炭处理长江南京段微污染原水研究[J]. 中国给水排水,2007,23(2): 106-108.

[5] 蒋峰,范瑾初. 粉末活性炭应用研究[J]. 中国给水排水,1995,11(5): 4-8.