

松花江水源粉末活性炭去除硝基苯的试验研究

张振宇¹, 崔福义¹, 黄鹏飞², 赵志伟¹, 吕春梅¹, 韩雪东³

(1 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090;
2 浦华控股有限公司, 北京 100084; 3 哈尔滨气化厂, 哈尔滨 154854)

摘 要: 针对受硝基苯污染的松花江水, 研究了应用粉末活性炭去除硝基苯的技术参数. 试验结果表明, 针对受污染的松花江水, 唐山产木质 PAC 对硝基苯的吸附速度最快, 吸附容量也最大; 其具体投加参数为: 硝基苯超标 5 ~ 15 倍时投加 30 mg/L 的 PAC, 15 ~ 40 倍时投加 50 mg/L 的 PAC, 吸附时间 2 h 以上; 硝基苯超标大于 50 倍时, PAC 的投量 80 mg/L, 吸附时间不低于 2 h. 应用 PAC 的生产性试验结果表明, 出水硝基苯含量低于国家标准, 并且具有很高的稳定性.

关键词: 松花江水源; 粉末活性炭; 硝基苯; 最优炭种; 投加量; 吸附时间

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1672 - 0946(2008)06 - 0672 - 06

Experimental investigation of PAC against source of Songhua river polluted by nitrobenzene

ZHANG Zhen-yu¹, CUI Fu-yi¹, HUANG Peng-fei², ZHAO Zhi-wei¹, LV Chun-mei¹, HAN Xue-dong³

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Thunip Holdings Co Ltd, Beijing 100084, China; 3. Harbin Gasification Factory, Harbin 154854, China)

Abstract: Powdered activated carbon (PAC) is employed to adsorb nitrobenzene from polluted Songhua river and the technical parameters are studied. Results show that the xyloid PAC produced in Tangshan presents the fastest adsorption rate and the maximum adsorption capacity to nitrobenzene. The optimum parameters are presented below: the dosage of PAC is 30 mg/L when the concentration of nitrobenzene exceeds the national standard for 5 ~ 15 times, and 50 mg/L when the concentration of nitrobenzene exceeds the national standard for 15 ~ 40 times, both with an adsorption time of over 2 h; the dosage of PAC is 80 mg/L when the concentration of nitrobenzene exceeds the national standard for more than 50 times with an adsorption time of no shorter than 2 h. The results of full-scale experiment show that the nitrobenzene concentration in the effluent meets the national standard with a highly stable value.

Key words: water resource of Songhua river; powdered activated carbon (PAC); nitrobenzene; optimum type of activated carbon; dosage; adsorption time

2005 年 11 月, 吉林石化公司化工车间爆炸事件, 导致松花江水源受到严重污染, 吉林松原监测断面检测数据表明硝基苯(地表水环境质量标准

GB3838—2002 对集中式生活饮用水地表水源中硝基苯质量浓度标准限制为 ≤ 0.017 mg/L) 超标 103 倍, 哈尔滨段和佳木斯段硝基苯质量浓度也分别超

收稿日期: 2008 - 05 - 14

基金项目: 国家科技部受硝基苯污染强化处理应急技术之水源水预处理及混凝沉淀强化与优化(2006BA618A).

作者简介: 张振宇(1978 -), 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 饮用水处理及系统集成.

标 50 倍和 15 倍. 突发性水污染事件的爆发对于城市供水行业提出了严峻的考验,如何正确有效的应对并减轻突发性水污染事件对城市生活与工业生产危害已日益引起水处理工作者的重视.

活性炭是饮用水处理中最常用的技术之一. 自 20 世纪 30 年代起,欧美各国即在给水处理中广泛应用粉末活性炭 (Powder Activated Carbon,简称 PAC)去除水中的嗅味. 而作为一种水源水质应急处理措施,在水源受到突发污染时,应急投加 PAC,在国外很多水厂已有应用^[1]. 活性炭具有发达的孔隙结构,吸附性能良好^[2],实践结果证明,投加 PAC 可有效去除水中的有机物,控制给水厂出水的色度、嗅味等指标^[3-5]. 由于苯活性炭容易与芳香族化合物形成给受体复体 (donor - acceptor complex),当芳环中有 NO₂ 类取代基时,这种给受作用还会加强,因此活性炭对水中硝基苯具有非常强的吸附作用^[6]. 因而选择 PAC 作为第一道安全屏障,进行硝基苯的吸附,将使投资省、并且效果好,有很好的技术经济效益. 但若 PAC 投加不当,吸附能力往往得不到充分发挥^[7]. 本研究通过静态试验从技术经济上进行了 PAC 炭种的优选,并确定了 PAC 的最佳投加量、不同硝基苯超标倍数条件下 PAC 的最佳投加量,最后以水厂生产性试验研究了 PAC 对硝基苯的去处效率.

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验采用的 PAC,根据其材质和生产产地的不同共分为 4 种,1[#]、2[#]、3[#]为木质炭,4[#]炭为媒质炭.

1.2 试验方法

1.2.1 PAC 的吸附等温线

取一系列具塞三角瓶,精确称取不同量的 PAC,依次放入细口瓶,使 PAC 质量浓度成梯度系列,加入 200 mL 水样,盖好盖子,在 25 °C 恒温摇床中振荡,振荡速度 120 r/min,在电热恒温振荡培养箱中振荡 48 h,以保证吸附完全. 取出后,用 0.45 μm 的微孔滤膜滤除 PAC,测定硝基苯. 通过吸附等温线试验,能表明所需 PAC 的近似吸附容量.

1.2.2 PAC 的吸附速度试验

取一系列具塞三角瓶,精确称取等量 PAC,依次放入细口瓶,加入 200 mL 水样,盖好盖子,在 25 °C 恒温摇床中振荡,振荡速度 120 r/min,在不同时间取出. 取出后,用 0.45 μm 的微孔滤膜滤除

PAC,测定硝基苯.

1.2.3 硝基苯的测定

PAC 对有机物的吸附受水中盐分的影响明显^[8],且水中的天然有机物 (NOM)和人工合成有机物 (SOC)对 PAC 的吸附存在着竞争作用, PAC 对 SOC 的吸附受水中 NOM 质量浓度的影响也非常明显^[9]. 因此试验用原水选用不含硝基苯的松花江水,以保证数据的准确性. 硝基苯用蒸馏水配置成 100 mg/L 的原液,将原液按照计算好的用量加入到试验用松花江水中,配置成不同硝基苯超标倍数的试验用水. 硝基苯的测定采用以下方法:

- 1) 将待测水样先通过微滤膜过滤,弃去滤出水样前 50 mL,取中间滤后水样 50 mL;
- 2) 加 5 g 无水硫酸钠 (Na₂SO₄) 和 1 mL 正己烷,萃取 3 min,静止 5 min 待测;
- 3) 采用安捷伦 6890 型气相色谱仪,色谱柱为 HP-5 型,尺寸为 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm,采用 ECD 监测器,监测器温度 280 °C,气化温度 240 °C.

2 试验结果与分析

2.1 最优炭种选择

基于水厂运行的连续性,松花江水中硝基苯类物质的去除应做到既要速度快,又要效率高. 因此,利用吸附容量和吸附速度试验,从 4 种备选 PAC 中选择适用于松花江水源处理的最佳 PAC 炭种.

2.1.1 吸附平衡

不同硝基苯质量浓度条件下,四种试验用 PAC 的 Fredunlich 吸附等温线^[10-11]分别如图 1、2 所示.

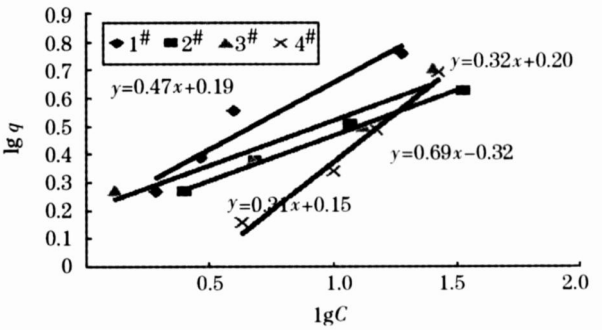


图 1 硝基苯超标 4.6 倍时不同 PAC 的吸附容量

由图 1 可见,3[#]木质活性炭的截距最大,即对硝基苯吸附容量最大. 木质炭吸附效果优于媒质炭,在低硝基苯质量浓度条件下,木质活性炭的优势更为明显.

2.1.2 吸附速度

取一系列具塞三角瓶,精确称取等量 PAC,依次放入细口瓶,加入 200 mL 水样,盖好盖子,在 25 °C 恒温摇床中振荡,振荡速度 120 r/min,在不同时间取出. 取出后,用 0.45 μm 的微孔滤膜滤除

不同硝基苯质量浓度条件下,4种试验用 PAC 的吸附速度分别如图 3、4 所示。

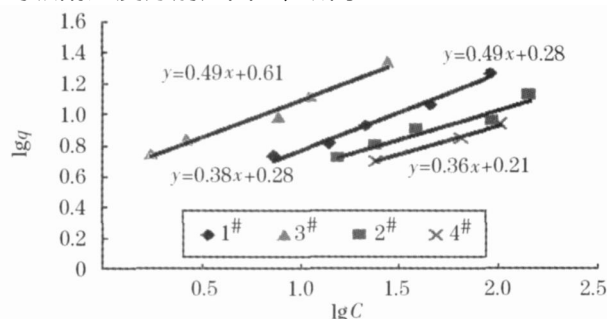


图 2 硝基苯超标 16.0 倍时不同 PAC 的吸附容量

由图 3、4 可见,当硝基苯质量浓度超标 3 倍时(图 3),或当硝基苯质量浓度提高到超标 15 倍时(图 4),4 种试验用 PAC 的吸附平衡硝基苯质量浓度随时间变化趋势基本一致,前 10 min 的吸附速度最快,然后趋于稳定,30 min 后 PAC 对硝基苯的吸附效果不再明显。由图 4 可知,吸附速度最高是 3# 木质 PAC。

以上试验研究结果表明,3# 木质 PAC 具有在相同质量浓度硝基苯情况下最高的吸附容量和吸附速度,因此 3# 炭应为松花江水中硝基苯吸附去除所采用的活性炭。

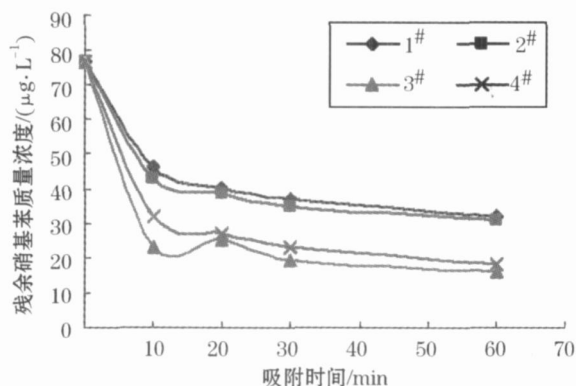


图 3 硝基苯超标 3.0 倍时不同 PAC 的吸附速度

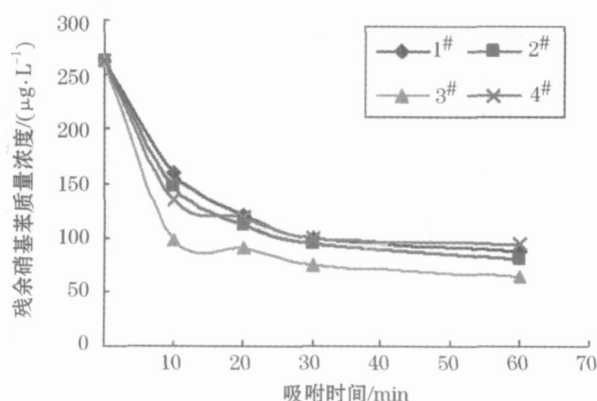


图 4 硝基苯超标 15 倍时不同 PAC 的吸附速度

2.2 PAC 的投加参数

在优选活性炭的基础之上,考查在硝基苯不同超标倍数条件下,唐山产木质 PAC 的吸附性能,确定在硝基苯不同超标倍数条件下, PAC 的最佳投加量和最佳吸附时间等技术参数,为生产服务。本试验结合水厂硝基苯的超标情况,采用 PAC 投加量分别为 20、30、40、50、80 mg/L,对应吸附时间分别为 30、60、120、180 min 试验过程中采用的水力条件 G(速度梯度)值为 100 s^{-1} ,不同吸附时间对应的 GT 值分别为 1.8×10^5 、 3.6×10^5 、 7.2×10^5 、 1.08×10^6 。为了指导生产运行,并保证饮用水的安全,本试验研究的硝基苯质量浓度分别为其超标倍数为 5、10、15、20、25、30、40、50 倍,其具体结果分别如图 5~12 所示。

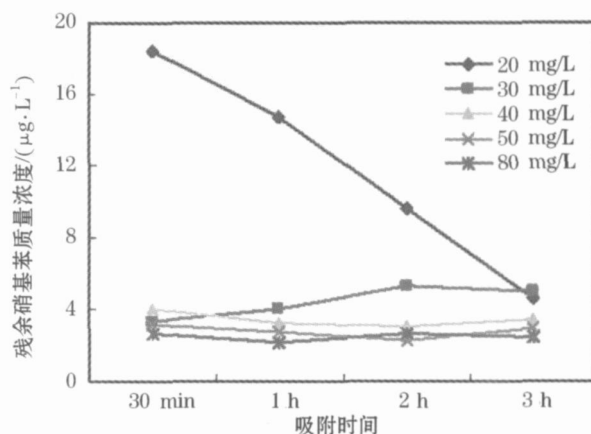


图 5 硝基苯超标 5 倍 PAC 吸附效果

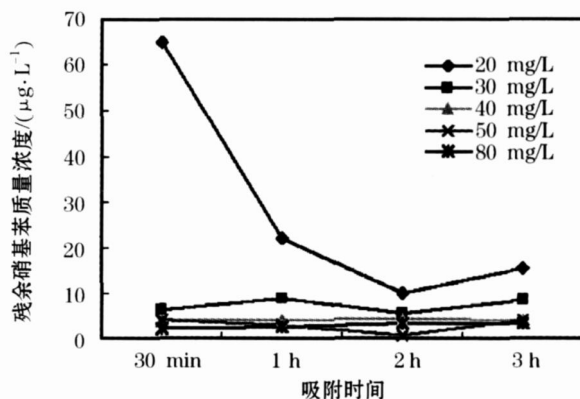


图 6 硝基苯超标 10 倍 PAC 吸附效果

如图 5、6 所示,当硝基苯超标 5~10 倍时, PAC 投量达到 30 mg/L 即可在 30 min 内实现出水达标。而当 PAC 投量为 20 mg/L 时,需要延长 PAC 的吸附时间为 2 h,才可保证出水中硝基苯的质量浓度低于标准值 $17 \mu\text{g/L}$ 。如图 7、8 所示,当硝基

苯含量超标 15 ~ 20 倍时, PAC 投量在 40 mg/L 以上时的吸附效果明显好于其投量为 20 mg/L 和 30 mg/L 时的情况. PAC 投量在 40 mg/L 以上时, 在 30 min 内即可将硝基苯含量降至 10 $\mu\text{g/L}$ 以下. 而 PAC 投量在 20 mg/L 和 30 mg/L 时, 吸附时间需长达 3 h, 才能实现出水达标, 原因可能是 PAC 的投量少, 很快就会达到硝基苯的吸附平衡, 且随吸附时间的延长, 吸附效果不再明显. 如图 9 ~ 12 所示, 当硝基苯质量浓度超标 25 倍以上时, PAC 投量需要达到 50 mg/L 以上才能实现出水水质达标. 而当硝基苯超标 50 倍时, 吸附时间延长到 2 h 且 PAC 投量也相应增加到 80 mg/L, 才可实现出水中硝基苯在标准限值以下.

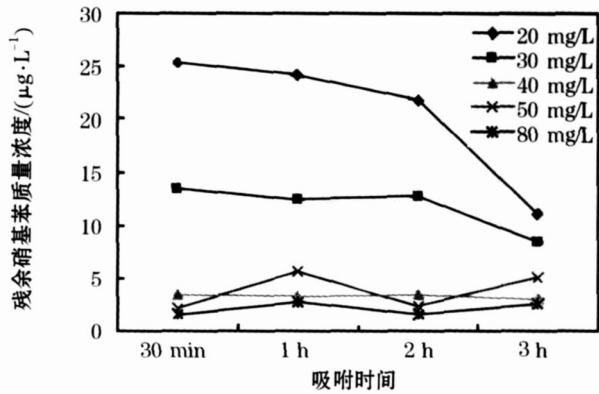


图 7 硝基苯超标 15 倍 PAC 吸附效果

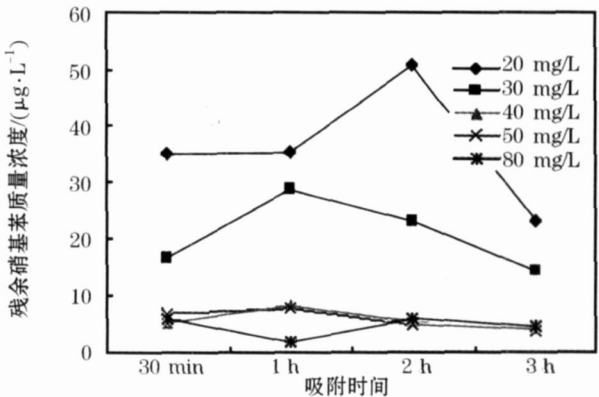


图 8 硝基苯超标 20 倍 PAC 吸附效果

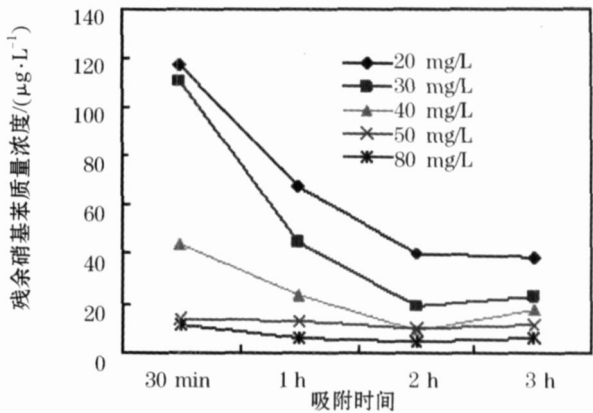


图 9 硝基苯超标 25 倍 PAC 吸附效果

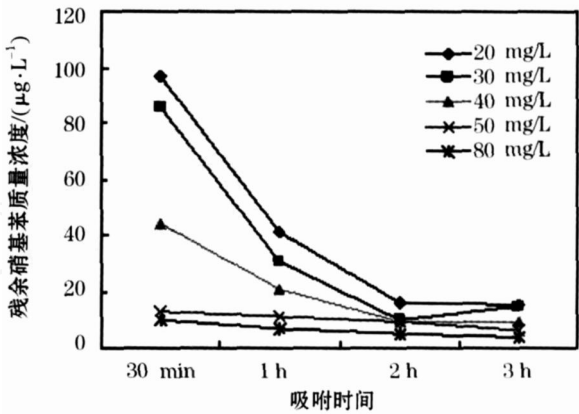


图 10 硝基苯超标 30 倍 PAC 吸附效果

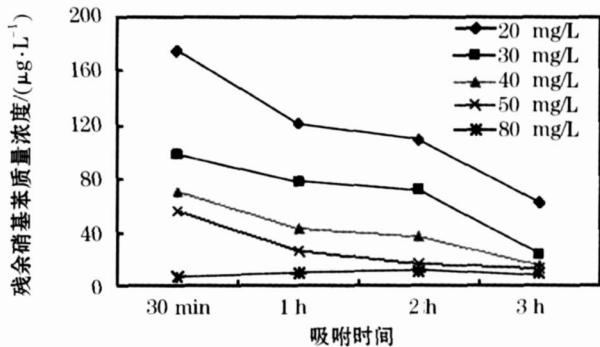


图 11 硝基苯超标 40 倍 PAC 吸附效果

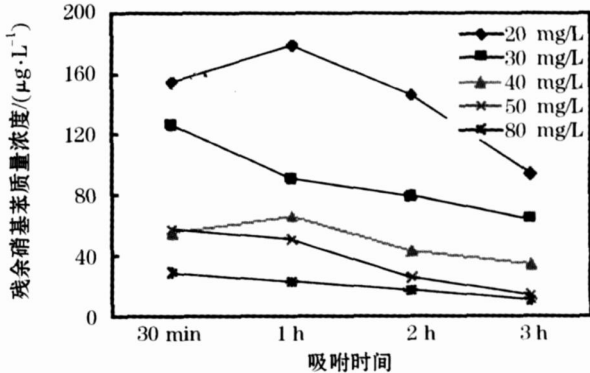


图 12 硝基苯超标 50 倍 PAC 吸附效果

综上所述,随硝基苯质量浓度的增加,满足出水中硝基苯质量浓度达标的 PAC 的投加量也相应增加,或者延长 PAC 的吸附时间.同时,研究结果表明 2 h 可以作为最佳的 PAC 吸附时间,因为 2 h 后 PAC 对硝基苯的吸附速率明显变小,接近于零,达到吸附平衡,甚至出现负速率.当水中硝基苯超标倍数较低 (5 ~ 15 倍) 时,30 mg/L 的 PAC 投加量基本可以实现出水达标,而当水中硝基苯超标倍数较高 (20 ~ 50 倍) 时,50 mg/L 的 PAC 投加量基本可以实现出水达标,因而应根据水源水中不同的硝基苯含量采用最大 PAC 投加量,以保证可以实现出水达标满足饮用水要求.

2.3 生产试验效果

本试验在达连河气化厂自备水厂进行了 PAC 吸附去除硝基苯的生产性试验研究.达连河气化厂自备水厂以松花江水为水源,采用机械搅拌混凝、斜板沉淀和普通快滤池过滤的传统给水处理工艺,日处理水量为 10 000 m³.在应用 PAC 技术时,通常将 PAC 投加在一级泵站吸水井,或混合池,或絮凝池起端,或砂滤池前端等位置^[12].在生产试验中^[13],在该水厂的取水口处投加 PAC,至水厂混凝前的稳压井需要 5 h,从而为 PAC 对硝基苯的去除提供了充足的吸附时间,其 PAC 投量分别为 30、40、50 mg/L,试验结果分别如图 13 ~ 15 所示.

由图 13 可见,当源水硝基苯质量浓度为超标 5 倍以下时, PAC 投量选择为 30 mg/L,此时硝基苯的去除率约为 95%,这与图 5 所示的结果是基本一致的.而由图 14 可见,当源水硝基苯质量浓度为超标倍数在 10 倍左右时, PAC 投量选择为 40 mg/L,此时硝基苯的平均去除率为 94%,这比图 6 所示的吸附时间为 2 h 时所获得的硝基苯的去除率仅降低了 3%.由图 15 可见,当源水硝基苯质量浓度继续升高到超标倍数为 5 ~ 15 倍时, PAC 投量增大到了 50 mg/L,此时硝基苯的平均去除率为 95%,这比图 7 所示的吸附时间为 2 h 时所获得的硝基苯的去除率仅降低了 2%.生产性试验中得出的硝基苯的去除效率和静态试验的结果大致相同^[14],这说明静态试验得出的硝基苯不同超标倍数下的投炭量和吸附事件的结论是正确的.但是由于静态试验和生产性试验的操作条件不同,比如水温和水力条件等等,因此实际生产中硝基苯的去除率要低 2% ~ 3%.

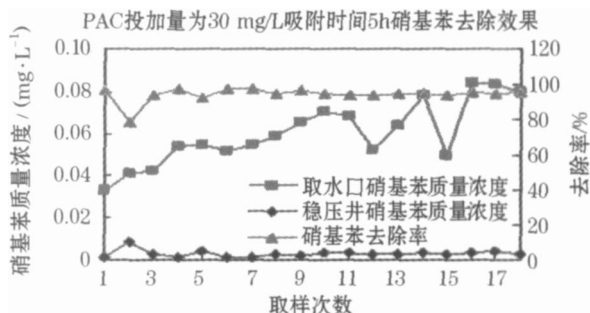


图 13 硝基苯超标 5 倍以下时的生产性试验

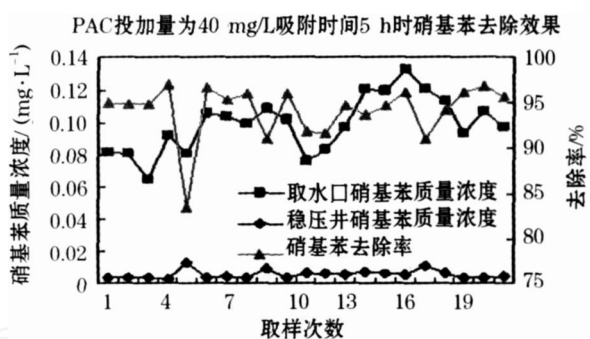


图 14 硝基苯超标 5 倍 - 10 倍时的生产性试验

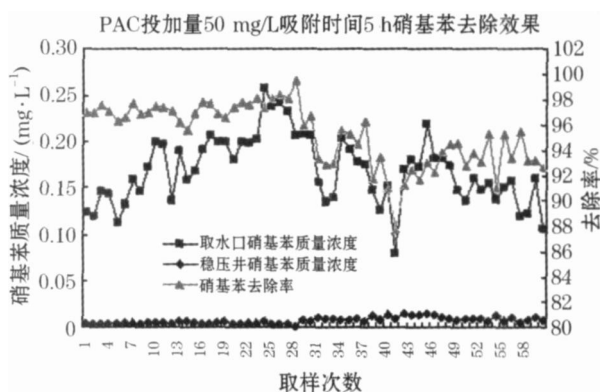


图 15 硝基苯超标 5 倍到 15 倍时的生产性试验

还可以看出,虽然取水口的硝基苯质量浓度波动性大,但在投加 PAC 之后出水的硝基苯质量浓度始终保持在较低的水平,均低于国家对地表水中硝基苯的限值.根据静态试验结论进行的生产性试验表明,投加 PAC 对水中硝基苯的去除具有很好的效果和很高的稳定性.

3 结 论

- 1) 针对松花江水污染中硝基苯的去除来说,选择唐山产木质 PAC 对硝基苯的吸附速度最快,而且在硝基苯不同超标倍数下的吸附容量也最大;
- 2) 静态试验得出了硝基苯不同超标倍数下的 PAC 最佳投加量和最佳吸附时间,分别为:硝基苯

超标 5 ~ 15 倍时投加 30 mg/L 的 PAC, 15 ~ 40 倍时投加 50 mg/L 的 PAC 吸附时间保证在 2 h 以上便可以保证出水硝基苯质量浓度低于标准限制,硝基苯超标大于 50 倍时,应增加 PAC 的投量至 80 mg/L,同时吸附时间不低于 2 h 才能保证出水硝基苯质量浓度满足要求;

3)达连河气化厂自备水厂的生产性试验证明,静态试验中得出的硝基苯去除效率与生产性试验结果相当,说明静态实验结果对指导生产运行是可靠的,且 PAC 对水中硝基苯的去除具有很高的稳定性.

参考文献:

[1] CHEN G,DUSSERT B W, SUFFET I H. Evaluation of granular activated carbons for removal of methylisobomeol to below odor threshold concentration in drinking water [J]. Water Research, 1997, 31 (5): 1155 - 1163

[2] HSU L Y, TENG H. Influence of difference chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal fuel [J]. Proc Tech , 2000 , 64 (2): 155 - 171

[3] 岳舜琳. 提高自来水水质的策略 [J]. 中国给水排水, 1999, 15 (5): 42 - 45

[4] N COLETT L, ROTT U. Recirculation of powdered activated carbon for the adsorption of dyes in municipal wastewater treatment plants [J]. Water Science and Technology, 1999, 40 (1): 191 - 198

[5] GAYLE N,DAV D C. Influences on the removal of tastes and odours by PAC [J]. Water Supply and Technology, 2002, 51 (8): 56 - 60.

[6] L I L, QU NLVAN P A. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution [J]. Carbon, 2002, 40 (12) : 2085 - 2100.

[7] 范瑾初. 饮用水处理中粉末活性炭应用研究 [J]. 中国给水排水, 1997, 13 (2): 7 ~ 9.

[8] DUAN J,W LSON F. Adsorption of humic acid by powdered activated carbon in saline water conditions [J]. Desalination, 2002, 151 (1): 53 - 66

[9] YOSH IH IKO M, YOSH IIAKA F. Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption [J]. Water Research, 2003, 37 (18): 4413 - 4424

[10] 立本 英机,安部 郁夫. 活性炭的应用技术 - 其维持管理及存在问题 [M]. 高尚愚,译. 南京:东南大学出版社, 2002

[11] 兰淑澄. 活性炭水处理技术 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1991.

[12] 范瑾初,钱庆玲. 粉末活性炭悬浮吸附技术研究 [J]. 给水排水, 1998, 24 (11): 12 - 15.

[13] 黄丽坤,王广智,李俊生,等. 生物增强活性炭技术处理微污染源水的研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报:自然科学版, 2008, 24 (4): 417 - 422.

[14] 傅金祥,王 锋,由 昆,等. 粉末活性炭吸附工艺应急处理苯酚污染 [J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版, 2008, 24 (4): 633 - 636.

(上接 644 页)

[8] 宋 华,包永明,张红梅,等. 核桃楸叶提取液对肿瘤细胞的抑制作用 [J]. 大连轻工业学院学报, 2001, 20 (2): 109.

[9] MICHELLE T, PAULSEN, MATS LJUNGMAN. The natural toxin juglone causes degradation of p53 and induces rapid H2AX phosphorylation and cell death in human fibroblasts [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2005, 209: 1 - 9.

[10] CHAO S H, GREENLEAF A L, PRICE D H. Juglone, an inhibitor of the peptidyl 3/ prolyl isomerase Pin1, also directly blocks transcription [J]. Nucleic Acids Res, 2001, 29: 767 - 773.

[11] LJUNGMAN M, LANE D P. Opinion: transcription - guarding the genome by sensing DNA damage [J]. Nat Rev Cancer, 2004, 4: 727 - 737.

[12] RYO A, L DU Y C, LU K P, et al Prolyl isomerase Pin1: a catalyst for oncogenesis and a potential therapeutic target in cancer [J]. Cell Sci, 2003, 116 (5): 773 - 783

[13] HENNIG L,CHR ISTENER C, KIP PNGM, et al Selective inactivation of parvulin - like peptidyl - prolyl cis/trans isomerases by juglone [J]. Biochemistry, 1998, 37 (17): 59553 - 59560.

[14] SARDR IJ E,BO IKADERA MA, SARDR J . Neoadjuvant chemo-

therapy in cervieal Cancer: a new trend[J]. Curr Op in Obstet Gynecol, 2005, 17: 43 - 47.

[15] WU J, KOU W, GAO M T, et al Preliminary studies on effects of the derivative of D - amine - glucose in inhibiting growth of HepG - 2 and inducing its apoptosis [J]. Chin J Cancer Prey Trea, 2005, 16 (12): 1223 - 1227.

[16] HENGARTNER M O. The biochemistry of apoptosis[J]. Nature, 2000, 407(6805): 770 - 776

[17] UL M I P, ZOL W, FABBR IF, et al Cellular basis of antiproliferative and anti tumor activity of the novel camptothecin derivative, gimatecan, in bladder carcinoma models [J]. Neoplasia, 2005, 7 (2): 152 - 161.

[18] TOLIS C, PETRS G J, FERREIRA C G, et al Cell cycle disturbances and apoptosis induced by topotecan and gemcitabine on human lung cancer cell lines [J]. European Journal of Cancer, 1999, 35 (5): 796 - 807.

[19] 喻智勇,王曙光,郑秀海,等. 三氧化二砷对胆管癌细胞增殖和凋亡的影响 [J]. 重庆医学, 2003, 32 (6): 710.

[20] 汲晨锋,肖 凤. 青龙衣多糖对 S₁₈₀小鼠红细胞膜组分的影响 [J]. 哈尔滨商业大学学报:自然科学版, 2008, 24 (4): 391 - 395.