

苯胺污染水源水的粉末活性炭应急技术研究

甘世新¹, 李伟光^{1, 2}, 王广智¹, 郜玉楠¹, 赵丽娜³

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090 2. 城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心, 哈尔滨 150090 3. 黑龙江省哈尔滨水文局, 哈尔滨 150010)

摘要: 针对水源水可能发生的苯胺突发性污染, 试验以松花江水为原水, 采用粉末活性炭(PAC)研究了苯胺污染的应急处理技术. 通过静态等温吸附试验, 比较了 4 种 PAC 对苯胺的吸附效果, 其中 3[#] 炭对苯胺的去除能力最强, 其吸附等温线方程为 $X/m = 17.9 \cdot C^{0.394}$; 同时研究了温度、pH 值及 PAC 与二氧化氯联用对 PAC 吸附苯胺效果的影响.

关键词: 苯胺; 应急处理; 松花江; 粉末活性炭; 吸附

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1672-0946(2010)05-0528-04

Emergency treatment of aniline contamination in source water by PAC

GAN Shi-xin¹, LI Wei-guang^{1, 2}, WANG Guang-zhi¹, GAO Yu-nan¹, ZHAO Li-na³

(1. School of Municipal and Environmental Engineering Harbin Institute of Technology Harbin 150090 China 2. National Engineering Research Center of Urban Water Resources Harbin 150090 China 3. Harbin Bureau of Hydrology Harbin 150010 China)

Abstract In view of the possibility of aniline pollution accident existing in source water, experimental study on the application of powdered activated carbon (PAC) regarded as an emergency way to aniline pollution treatment is performed in this paper. Taking the water from Songhua River as raw water, comparing the aniline adsorption efficiency of four types of powdered activated carbon through static tests, 3[#] PAC can remove aniline pollutant with the best effect, and its adsorption isotherm equation is $X/m = 17.9 \cdot C^{0.394}$. The influence of temperature and pH value on the adsorption effect of PAC is researched simultaneously. Combination of PAC with chlorine dioxide is superior to the single use of PAC to absorb aniline.

Key words aniline; emergency treatment; Songhua River; powdered activated carbon; adsorption

苯胺是松花江检出的优先污染物质, 是我国水环境优先控制 68 种污染物之一. 苯胺广泛应用于染料、医药、橡胶、树脂、香料合成等化工企业, 苯胺泄露极易发生突发污染事件^[1-2], 可通过吸入、食入及皮肤接触而破坏人体血液循环系统, 引起中毒性损害. 投加粉末活性炭 (powder activated carbon, PAC) 做为在水源受到突发污染时, 一种水源

水质应急处理措施, 在国外很多水厂已有应用^[3], 我国也有利用 PAC 应急处理水污染的成功实例^[4-7]. PAC 具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积, 吸附性能良好, 同时 PAC 易与芳香族化合物形成受合体, 对芳香族化合物有很强的吸附能力^[8]. 因此当水源突发苯胺污染事件时, 可以考虑采用投加粉末活性炭的应急处理技术. 本研究以松花江水

收稿日期: 2010-02-21.
基金项目: “十一五”国家科技支撑计划 (2006BAJ08B09).
作者简介: 甘世新 (1983-), 男, 硕士, 研究方向: 饮用水及废水深度处理; 李伟光 (1962-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 饮用水及废水深度处理.

为原水, 根据沿松花江某市自来水厂的处理工艺研究突发苯胺污染事件的 PAC 应急处理技术。

1 水厂工艺及原水水质

沿松花江某市自来水厂工艺流程如下: 松花江水→水库→水厂→网格絮凝池→斜板沉淀池→V 型滤池→清水池, 水厂日处理水量 2 5 万 t 输水管道 10 km, 水在管道中的流动时间约为 2 h 根据水厂的实际情况, PAC 投加点可以设在水库取水口处。

本试验用水为松花江原水, 试验时间为 2009 年 1~3 月, 试验期间原水水质见表 1。

表 1 原水水质情况

DOC /(mg·L ⁻¹)	浊度 /ntu	UV ₂₅₄ /(m ⁻¹)	θ/℃	pH 值
4.92~5.69	9.60~25.00	0.118~0.160	3.8~10	7.29~8.20

2 实验材料和方法

2.1 PAC 性能指标

本研究选用 4 种不同产地的木质粉末活性炭, 这 4 种 PAC 的性能指标见表 2。

表 2 试验所用 4 种 PAC 的特征参数

编号	碘值 /(mg·g ⁻¹)	亚甲基蓝值 /(mg·g ⁻¹)	粒度 / (过 200 目, %)	水分 /%	灰分 /%
1 [#]	900	135	89.2	10	9
2 [#]	900	160	90	10	10
3 [#]	935	165	91	5	9.1
4 [#]	870	155	90	5	11

2.2 实验仪器

ZR-2 六联混凝试验搅拌机、HZQ-F 全温振荡培养箱、T6 新世纪紫外可见分光光度计。

2.3 苯胺测定方法

《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 中规定饮用水地表水源地苯胺的限值是 0.1 mg/L, 本研究中采用 N-(1-萘基)乙二胺偶氮光度法测定苯胺质量浓度, 该方法具有试剂稳定、精密度和准确度好的优点, 本方法的检出质量浓度为 0.03 mg/L。

3 结果与分析

3.1 PAC 吸附等温线试验

向一系列含有苯胺质量浓度为 11.8 mg/L 的 200 mL 原水中分别投加 0.4 6 8 12 16 20 26 mg 的 1[#] PAC, 置于全温振荡培养箱, 以 110 r/min 振荡 48 h 然后用 0.45 μm 微孔滤膜抽滤去除 PAC

后测定残余苯胺质量浓度, 分别以 2[#]、3[#]、4[#] PAC 代替 1[#] PAC 重复上述试验, 对试验结果分别进行 Freundlich 模型和 Langmuir 模型拟合, 结果如图 1、2。

1) Freundlich 吸附等温线模型:

$$q_e = \frac{X}{m} = K \cdot C^n.$$

方程取对数得:

$$\log \frac{X}{m} = \log K + \frac{1}{n} \lg C.$$

2) Langmuir 吸附等温线模型:

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}.$$

线性化公式为:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{a_L}{K_L} + \frac{1}{K_L} \cdot \frac{1}{C_e}.$$

其中: X/m 为单位质量量活性炭对苯胺达到平衡时的吸附量, mg/g; C 为活性炭吸附后溶液中苯胺处于平衡状况下的剩余质量浓度, mg/L。

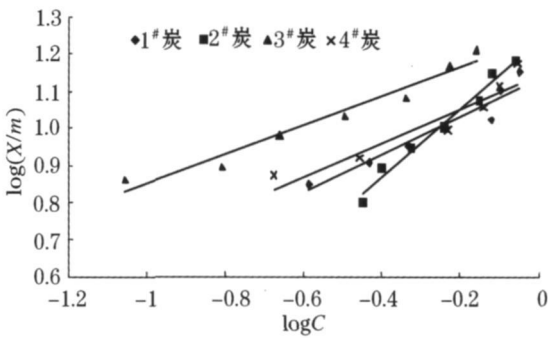


图 1 Freundlich 吸附等温线

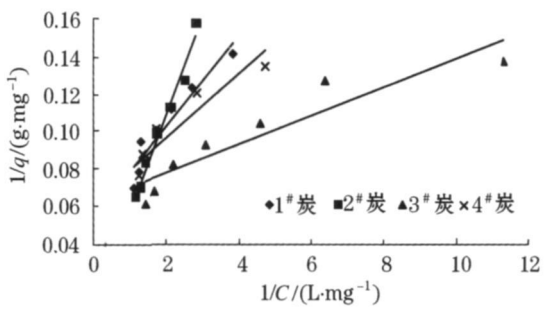


图 2 Langmuir 吸附等温线

由图 1、2 可知: 4 种 PAC 对苯胺吸附等温线的 Freundlich 吸附模型和 Langmuir 吸附模型的参数见表 3。

表 3 两种吸附模型的参数

PAC 种类	等温线模型	参数	R^2
1 [#]	Freundlich	$\lg K = 1.14, 1/n = 0.519$	0.921
	Langmuir	$\alpha_L K_L = 0.024, 1/\alpha_L = 0.054$	0.910
2 [#]	Freundlich	$\lg K = 1.23, 1/n = 0.920$	0.980
	Langmuir	$\alpha_L K_L = 0.051, 1/\alpha_L = 0.007$	0.975
3 [#]	Freundlich	$\lg K = 1.25, 1/n = 0.394$	0.957
	Langmuir	$\alpha_L K_L = 0.008, 1/\alpha_L = 0.063$	0.859
4 [#]	Freundlich	$\lg K = 1.14, 1/n = 0.457$	0.917
	Langmuir	$\alpha_L K_L = 0.017, 1/\alpha_L = 0.063$	0.795

由表 3 可知: Freundlich 模型的相关度大于 Langmuir 模型的相关度, 故 4 种 PAC 吸附苯胺更符合 Freundlich 吸附模型, 以 Freundlich 吸附模型做为选择炭种的依据.

Freundlich 对数方程中直线的截距为 $\lg K$, 斜率为 $1/n$. K 值越大, 活性炭的吸附容量越大. $1/n$ 表示随着吸附质质量浓度的增加吸附容量增加的速度, 通常 $1/n$ 在 $0.1 \sim 0.5$ 时容易吸附, 当 $1/n > 2$ 时难以吸附. 利用 K 和 $1/n$ 2 个常数, 可以比较不同活性炭的吸附特性^[9]. 由上述拟合方程可知: 4 种 PAC 的 $\lg K$ 值分别为: 1.14、1.23、1.25、1.14, $1/n$ 分别为: 0.519、0.920、0.394、0.457, 其中 3[#] PAC 的 $\lg K$ 值最大为 1.25, 则 K 值为 17.9, 且 3[#] 炭的 $1/n$ 值为 0.394 在 $0.1 \sim 0.5$ 的范围内. 综上可知 3[#] 炭的 K 值和 $1/n$ 较适宜, 对苯胺表现出良好的吸附效果和相对稳定性. 其吸附等温线方程为 $X/m = 17.9 \cdot C^{0.394}$.

3.2 pH 值对苯胺吸附效果的影响

pH 值影响溶质的离解状况和溶解性, 氢离子和氢氧根离子会干扰其他溶质的吸附, 而且会改变吸附剂表面的荷电特性, 从而影响吸附容量.

用氢氧化钠溶液和盐酸溶液调节 pH 值分别为 2.5、3.6、4.6、6.7、5.9, 分析溶液 pH 值对 PAC 吸附苯胺效果的影响. 其中混合液苯胺质量浓度为 0.58 mg/L, 3[#] PAC 投加量为 60 mg/L, 六联搅拌器的转速为 100 r/min, 吸附时间为 60 min, 之后通过 0.45 μm 滤膜抽滤使得固液分离, 测滤液中苯胺质量浓度, 试验用 PAC 为 3[#] PAC, 结果如图 3.

由图 3 中可知, 在 pH 值小于 4.6 时, 苯胺的去除效果随着 pH 值的增加显著提高. pH 值为 2.5 时苯胺的去除率仅为: 21.19%, 当 pH 值为 4.6 时, 苯胺的去除率升高到了 70.67%, 去除率提高了 49.48%. 当 $pH \geq 4.6$ 时, PAC 对苯胺的平均去除率为 68.91%, 始终维持在较高的水平.

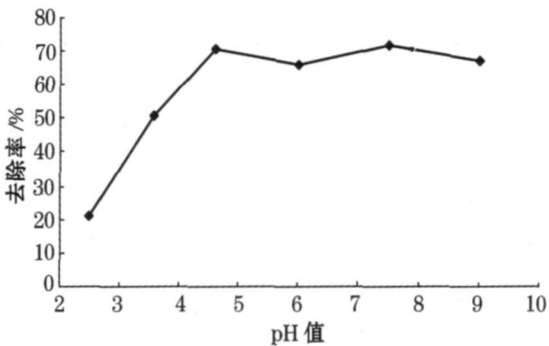


图 3 pH 值对 PAC 吸附效果的影响

由此可知 pH 值等于 4.6 时, 苯胺的去除效果基本达到最高水平; 当 pH 值大于 4.6 时, 苯胺的去除效果随 pH 值的增加变化不明显. 这是因为苯胺的一级解离常数 $pK_b = 9.4$, 故当溶液 pH 值大于 4.6 时, 溶液中苯胺主要以分子形态存在, pH 值小于 4.6 时溶液中苯胺主要以离子形态存在. 而 PAC 对极性小的分子形态的有机物的吸附效果要优于极性大的离子形态的有机物.

3.3 二氧化氯与 PAC 联用对苯胺的去除

二氧化氯作为氧化剂, 在我国饮用水处理过程中的应用时间虽然不长, 但已表现出良好应用前景. 二氧化氯本身对有机物的直接去除能力不强, 但它可有机物改性, 提高后续常规处理工艺的效果^[10]. 二氧化氯在氧化过程中具有很高的选择性, 它与有机物 (如酚类、腐殖质等) 主要发生氧化反应而非取代反应, 并能有效破坏水体中的微量有机污染物.^[11]

原水苯胺质量浓度超标 12.8 倍, 二氧化氯投加质量浓度: 0.85 mg/L, 二氧化氯的投加时间分别取在 3[#] PAC 投加前 15 min 和 PAC 同时投加及在 PAC 投加后 15 min 投加 (分别记为: 15 min, 0 min, -15 min), PAC 的吸附时间为 30 min, 水力条件 $G = 100 S^{-1}$. 试验结果如图 4 和表 4.

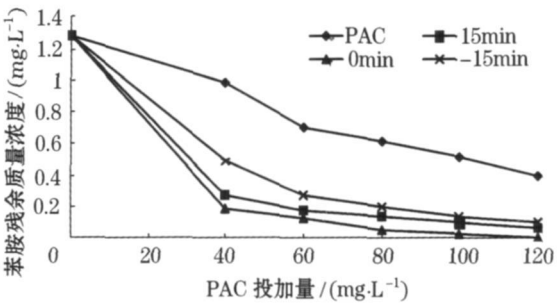


图 4 二氧化氯与 PAC 联用对苯胺的去除

表 4 去除率提高值 (%)

	PAC 投加量 (mg• L ⁻¹)					均值
	40	60	80	100	120	
15 m in	54.81	40.98	37.79	33.00	25.01	38.32
0 m in	62.26	44.70	43.64	38.32	29.80	43.74
- 15 m in	38.84	32.99	32.47	29.81	21.82	31.19

(注: 表中数据为二氧化氯与 PAC 联用与 PAC 单独吸附时相比苯胺去除率的提高值)

由图 4 和表 4 可知: 二氧化氯和 PAC 联合作用对苯胺的去除效果要明显优于单独使用 PAC 吸附的去效果。二氧化氯和 PAC 同时投加对苯胺的去除效果最佳, 而三种投加方式中二氧化氯在 PAC 吸附 15 m in 后投加对苯胺的去除效果提高程度最差。故在实际应急处理中应选择二氧化氯和 PAC 同时投加的投加方式。

3.4 工艺模拟

以松花江原水为试验配水, 使原水中苯胺质量浓度分别超标 12.8 倍和 5.8 倍。通过实验室小试装置来模拟水厂的工艺流程, 通过测定沉后水和滤后水的苯胺质量浓度、出水浊度及 UV₂₅₄ 指标来验证所选应急参数的安全性特征。

表 5 工艺模拟结果

出水检测指标		高质量浓度超标			低质量浓度超标		
		原水	沉后水	滤后水	原水	沉后水	滤后水
苯胺质量浓度 /(mg• L ⁻¹)	PAC 单独吸附	1.28	0.50	0.09	0.58	0.21	0.03
	二氧化氯 + PAC	1.28	0.12	—	0.58	0.06	—
浊度 /ntu	PAC 单独吸附	15.3	0.88	0.29	15.3	0.83	0.15
	二氧化氯 + PAC	15.3	0.43	0.18	15.3	0.33	0.12
UV ₂₅₄ /(cm ⁻¹)	PAC 单独吸附	0.116	0.026	0.016	0.114	0.028	0.013
	二氧化氯 + PAC	0.116	0.027	0.011	0.114	0.026	0.008

由表 5 可知: 在苯胺高质量浓度和低质量浓度超标的情况下, 在模拟工艺的滤后水中苯胺质量浓度均低于《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 中规定饮用水地表水源地苯胺的限值 0.1 mg/L。对比可知: 二氧化氯与 PAC 联用技术对苯胺的去效果明显优于 PAC 单独吸附技术。

由表 5 可知: 在苯胺超标 12.8 倍、5.8 倍的情况下, 在模拟工艺的试验条件下, 沉后水的浊度均小于 1 ntu, 满足《饮用水卫生标准》(GB 5947-2006) 中对饮用水浊度的要求。同时, 原水中 UV₂₅₄ 指标, 在沉后水和滤后水出水中大大降低。以 PAC 单独吸附为例, 在苯胺超标 12.8 倍时, UV₂₅₄ 在沉后水和滤后水中的去除率分别为 77.59% 和 86.21%; 在苯胺超标 5.8 倍时, UV₂₅₄ 在沉后水和滤后水中的去除率分别 75.44% 和 88.60%。

4 结 论

1) 通过比较 4 种 PAC 的对苯胺的等温吸附试

验参数如下: 通过机械搅拌来模拟原水在输水管道中的流动状态, G 值取 100S⁻¹, PAC 吸附时间取 30 m in, PAC 的投加量对应原水苯胺不同超标倍数分别取 100 mg/L 和 60 mg/L。混凝剂选用聚合氯化铝, 投加量为 40 mg/L, 混凝反应条件: 120 r/m in 中速搅拌 10 m in, 50 r/m in 慢速搅拌 10 m in, 沉淀 15 m in。采用炭砂滤柱模拟水厂过滤工程, 其中滤柱中砾石层高 8 cm, 石英砂层高 15 cm, 颗粒活性炭层高 15 cm, 控制滤速为 15 m/h。同时进行二氧化氯与 PAC 联用技术的工艺模拟进行对比, 二氧化氯投加质量浓度为 0.85 mg/L, 采用和 PAC 同时投加的方式进行投加。具体试验结果见表 5。

验线, 结果表明: 3) PAC 的 K 值最大, 同时 1/n 在 0.1~0.5 范围内容易吸附, 对苯胺的吸附效果和稳定性最好。

2) 温度对 PAC 吸附苯胺的效果有一定影响, 随着温度的升高, PAC 对苯胺的吸附效果有下降趋势, 但提高 PAC 投加量可以弱化温度对其吸附效果的影响。

3) 溶液 pH 值小于 4.6 时, PAC 吸附对苯胺的去除率较低; 当 pH 值大于 4.6 时, PAC 吸附对苯胺的去除率维持在较高水平。

4) 二氧化氯和 PAC 联合作用对苯胺的去除效果要明显优于单独使用 PAC 吸附的去除效果, 二氧化氯和 PAC 同时投加对苯胺的去除效果最佳。

5) 通过模拟水厂工艺的小试试验验证, 针对苯胺突发污染的应急技术的参数是安全可靠的。在实际应急处理中可根据具体情况采用较为合理的

(下转 560 页)

定材料的物理特性. 因此, 可以通过不断的改变加载物料的介电特性, 记录通过 HFSS 仿真得到的谐振频率和品质因数来获得物料密度变化与谐振腔谐振参数变化的关系, 从而推求出物料密度与谐振腔谐振参数的函数关系.

4 结 语

采用同轴谐振腔技术在线测量物料密度具有稳定性高和可操作性强的特点. 本文采用 HFSS 仿真技术对同轴谐振腔的磁耦合环结构参数进行优化, 得出了较优的结构尺寸. 以粉末硅为实物模型, 对加载物料后的同轴谐振腔模型进行仿真, 仿真结果表明加载物料前后, 同轴谐振腔的谐振频率变化明显, 具有较强的分辨力, 适合应用于物料密度测量, 物料密度和同轴谐振腔谐振参数的关系需通过具体实验得出.

参考文献:

[1] 陈世勇. 微波在线密度检测技术的研究及应用 [D]. 重庆:

重庆大学, 2002

[2] 董树义. 微波测量技术 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1990
[3] 张淑娥, 李舒毅. 微波谐振腔湿度测量同轴环耦合设计与实现 [J]. 国外电子器件, 2008 11 6– 8.
[4] 刘鹏宇, 张玉虎, 沈海根. 基于 HFSS 设计同轴腔滤波器 [J]. 电子器件, 2007 30(2): 430– 432.
[5] 廖承恩, 陈达章. 微波技术基础 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1979
[6] 顾茂章. 微波技术 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1989.
[7] 姜 宇. 基于微波同轴谐振腔物料水分测量若干关键技术研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006
[8] 闫润卿. 微波技术基础 [M]. 3 版. 北京: 北京理工大学出版社, 2004
[9] 姜 宇, 曹 军, 杨国辉. $\text{IA} - \text{BP}$ 算法在谐振腔物料水分测量中的应用 [J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2006 22 (2): 71– 75.

(上接 531 页)

技术组合. 通过延长 PAC 的吸附时间或增大 PAC 投量, 均可以提高苯胺的去除效果. 另外预氧化和 PAC 联用技术可以大大提高苯胺的去除率. 在实际处理中应根据应急水厂的实际情况及供水安全性和经济性原则来确定最佳的应急方案.

参考文献:

[1] 王东红, 原盛广, 马 梅, 等. 饮用水中有毒污染物的筛查和健康风险评价 [J]. 环境科学学报, 2007, 27 (12): 1937 – 1943
[2] 翟平阳, 刘玉平, 倪艳芳, 等. 松花江水中优先污染物的筛选研究 [J]. 北方环境, 2000, 3: 19– 21
[3] CHEN G, DUSSERT B W, SUFFET I H. Evaluation of granular activated carbons removal of methylisoborneol to below odor threshold concentration in drinking water [J]. Water Research, 1997 31(5): 1155– 1163.
[4] 崔福义, 李伟光, 张 悦, 等. 哈尔滨气化厂 (达连河) 供水系统应对硝基苯污染的措施与效果 [J]. 给水排水, 2006 32

(6): 13– 17.

[5] 崔福义. 城市给水厂应对突发性水源水质污染技术措施的思考 [J]. 给水排水, 2006, 32(7): 7– 9.
[6] 陈忠林, 马 军, 李圭白, 等. 受硝基苯污染松花江原水的应急工艺研究 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(13): 1– 5
[7] 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– 9.
[8] LI L, QUNLVAN 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
[9] 赵志伟, 崔福义, 张震宇, 等. 粉末活性炭吸附去除水源水中硝基苯的优选试验 [J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2007, 23(1): 134– 137
[10] 张金松. 饮用水二氧化氯净化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
[11] 张晓彦, 王广智, 李伟光, 等. 生物增强活性炭滤池的反冲洗方式研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2009, 25(2): 146– 149