

饮用水源突发性柴油污染的吸附法应急处理模拟试验

刘学卿^{1,2}, 王新刚^{1,2}, 唐玉斌^{1,2}, 吕锡武², 申一尘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. 上海市城投原水有限公司, 上海 200081)

摘要 通过室内模拟实验, 研究了膨胀石墨对饮用水源水突发性柴油污染的应急消减性能。考察了振荡速率、水体 pH、膨胀石墨投加量和水温对吸附效果的影响, 测定了吸附等温线, 对吸附规律进行了探讨。结果表明, 膨胀石墨可快速高效地消减突发性柴油污染。在本研究条件下, 振荡速率、水体 pH 和水温对柴油的吸附无显著性影响。当膨胀石墨投加量为 5g/L 时, 历时 5s 即可将 1 000 mg/L 的柴油去除 97 % 以上。等温吸附规律可用 Freundlich 模型较好的拟合, 拟合得到的线性方程可为应急处理水源地突发柴油污染提供基础模型。

关键词 突发污染 柴油 膨胀石墨 吸附

中图分类号: TU991.2

文献标识码: B

文章编号: 1009-0177(2011)01-0015-05

Simulated Experiment of Emergency Treatment for Raw Water with Exfoliated Graphite Adsorption Process while the Accidental Diesel Oil Pollution of Drinking Water Source

Liu Xueqing^{1,2}, Wang Xingang^{1,2}, Tang Yubin^{1,2}, Lü Xiwu², Shen Yichen³

(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. Shanghai Chentou Raw Water Co., Ltd. Shanghai 200081, China)

Abstract Simulated experiments were performed in laboratory. Exfoliated graphite adsorption method was used as emergency treatment technology of drinking source water which was suddenly polluted by diesel oil. The effect of shaking time, pH, exfoliated graphite dosage and temperature on the adsorption were investigated. The adsorption isotherms were determined and the thermal adsorption law was also discussed. The results show that exfoliated graphite can diminish unexpected diesel oil pollution quickly and efficiently. Under this research conditions, shaking rate, pH and temperature have no influence on the adsorption. When exfoliated graphite dosage is 5g/L, the removal rate of diesel oil can reach more than 97 % during 5 s, with regard to 1 000 mg/L of diesel oil in water. The isothermal adsorption law can be well described by Freundlich model. The acquired linear equation may supply instrumental model to emergency treatment of drinking source water suddenly polluted by diesel oil.

Key words sudden pollution diesel oil exfoliated graphite adsorption

水源地具有航运、排洪、灌溉、渔业、调节气候等综合功能, 它被誉为城市发展的“动脉”, 更是城市居民生活及工业生产用水的主要水源。由于水源地周边经济发达, 污染因子较多, 因而水源地的突发性污染事件时有发生, 该类事件具有发生的突发性、不确定性、形式的多样性、迅速的扩散性以及长期的危害性等特点^[1-2], 一旦发生此类事件, 对水生生态环境和人类健康将构成严重威胁, 将使城市的生产和居民日常生活受到严重影响, 甚至可能触发

社会骚乱, 因此开展饮用水源地突发污染的修复研究具有重要意义。

据上海海事局调查显示, 突发性船舶溢油事故已成为中国水源地较为突出的风险源^[3] (如 2003 年发生于上海黄浦江的“8·5”特大船舶泄油事件^[4])。石油类污染物所含的稠环芳烃对生物呈剧毒性, 能通过生物富集和食物链的传递进一步加剧危害^[5]。柴油作为常见的溢油污染物, 短期内大量吸入可导致化学性肺炎^[5], 对人类健康的危害较大。因此, 对水源地突发性石油类污染必须设法快速地消减。当发生突发性溢油污染时, 通常先采用围油栏、吸油毡等物理方法清除大部分油污, 但原水中剩余油浓度依然较高, 为保证快速恢复正常供水, 必须采取化

[收稿日期] 2010-06-19

[基金项目] 国家“十一五”“八六三”高技术研究发展计划项目 (2008AA06A412)

[作者简介] 刘学卿 (1985-), 女, 在读硕士研究生。

学或物理化学方法进行快速高效地处理。

膨胀石墨作为一种以大、中型孔为主的新型碳材料^[6],对石油类污染物表现出很强的吸附性能。有研究表明,膨胀石墨对重油的最大吸附量可达 80 g/g^[7]。本研究以柴油为石油类的代表物,采用膨胀石墨吸附消减原水中的柴油,旨在为饮用水源的石油类突发性污染的应急处理提供基础数据和参考。

1 试验部分

1.1 仪器

FA2004N 电子天平(上海精密科学仪器有限公司);PHS-3C 型精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司);SHA-C 恒温振荡器(常州国华电器有限公司);751 紫外可见分光光度计(上海欣茂仪器有限公司);循环水式真空泵抽滤机(巩义市英峪予华仪器厂)。

1.2 材料

膨胀石墨(采用内蒙古兴和石墨矿生产的天然鳞片石墨经酸浸、水洗、干燥、高温膨化制得。膨胀度 250 mL/g,粒径小于 100 目);0# 柴油(市购,中国石化生产);硫酸(分析纯,上海化学试剂有限公司生产);氢氧化钠(分析纯,天津市化学试剂厂生产);正己烷(分析纯,江苏强盛化学试剂有限公司)。

1.3 试验方法

配制一系列不同浓度的柴油-蒸馏水混合液 100 mL,分别置于 250 mL 锥形瓶中,投加一定量的膨胀石墨,于恒温水浴振荡器中振荡一定时间,抽滤,将滤液倒入 250 mL 分液漏斗中,加入 50 mL 正己烷,振荡萃取 10 min,采用 751 紫外分光光度计,于 225 nm 波长处测定剩余柴油浓度。

平衡吸附量根据(1)式计算:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} = \frac{V(C_0 - C_e) \times 100}{1\ 000\ W} \quad (1)$$

式中 q_e 为平衡吸附量,mg/g; V 为溶液的体积,L; W 为吸附剂投加量,g; C_0 为柴油初始浓度,mg/L; C_e 为吸附后柴油的平衡浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 振荡时间对吸附效果的影响

配制 1 000 mg/L 柴油-蒸馏水混合液 100 mL(测得 pH=5.8),投加 0.5 g 膨胀石墨,在 90 r/min 的振荡速率下,考察 5 ℃(代表冬季水体温度)、15 ℃

(代表春、秋季水体温度)、25 ℃(代表夏季水体温度)下,膨胀石墨对水中柴油的吸附动力学数据,实验结果见表 1。

表 1 振荡时间对吸附效果的影响

Tab.1 Effect of Shaking Time on Adsorption of Diesel Oil

时间/s	去除率/%		
	5 ℃	15 ℃	25 ℃
5	97.24	97.21	97.14
15	98.95	96.89	97.22
30	99.00	98.89	98.28
60	99.07	98.81	98.60
300	98.85	98.82	98.64
600	98.72	98.08	97.96

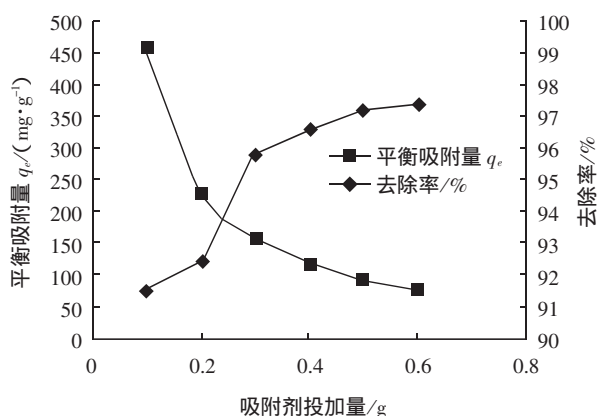
由表 1 可见,膨胀石墨对柴油具有很强的吸附能力。在三个温度下,历时 5 s,对于原水中初始浓度为 1 000 mg/L 的柴油,其去除率均高达 97 %以上,历时 15 s,吸附即可达到平衡,可见膨胀石墨适用于对突发性柴油污染原水的快速修复。

膨胀石墨是天然鳞片石墨经酸浸、水洗、干燥、高温膨化后的产物。虽经酸浸和高温膨化处理,膨胀石墨仍保留了天然鳞片石墨的非极性性质,因而膨胀石墨对非极性的柴油具有优良的亲和性;膨胀石墨具有蠕虫状的网络孔隙结构^[8],孔隙主要以大、中孔为主,其表面通常分布很多开放孔^[9],柴油可通过表面的开放孔迅速向内部孔隙扩散,而进入石墨内部孔隙的柴油,又可对石墨起到“柱撑”作用,使更多的柴油分子快速进入内部孔隙;第三,在实验中发现,膨胀石墨在水中振荡数秒后,会自行絮结成块,从而使石墨的蠕虫表面互相“搭接”产生更大的“贮油空腔”,网罗卷带更多的柴油分子。以上三点,正是膨胀石墨对柴油具有优异吸附性能的原因^[10-11]。

2.2 膨胀石墨投加量对吸附效果的影响

膨胀石墨投加量对吸附效果的影响试验结果见图 1。

由图 1 可见,当吸附剂投加量从 0.1 g/100 mL 增至 0.6 g/100 mL 时,柴油的去除率从 91.6 %上升到 97.4 %。膨胀石墨投加量从 0.2 g 增加到 0.3 g 时,去除率明显提高,此后曲线趋于平缓。由图 1 还可看出,投加 0.1 g/100 mL 的石墨,平衡吸附量高达 457.9 mg/g,此时吸附剂的利用率最高;而投加 0.5 g/100 mL 的石墨,平衡吸附量仅为 97.2 mg/g。因而从经济的角度来说,可选择投加 0.1 g/100 mL



$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0=500\text{ mg/L}$, $t=10\text{ min}$, 振荡速率 90 r/min , $\text{pH}=5.8$

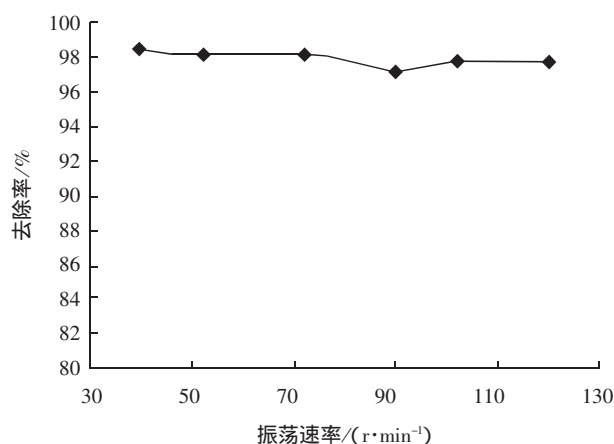
图1 膨胀石墨投加量的影响

Fig.1 Effect of Exfoliated Graphite Dose on Adsorption

的吸附剂量。但在此投加量下,对于柴油初始浓度为 500 mg/L 的受污染原水而言,残留油浓度为 42.1 mg/L ,远远超过《地表水环境质量标准》类水体对石油类污染物所规定的标准限值(0.05 mg/L)。当增大石墨投加量至 $0.5\text{ g}/100\text{ mL}$ 时,剩余柴油浓度可降至 14.1 mg/L 。可见,为避免残留的油污随原水进入给水厂,造成部分残油乳化^[12]给城市水厂带来技术上的困难,在应急处理水源地突发柴油污染事故时,应选择通过增大石墨投加量的手段来强化处理效果,或分别在取水口、输水渠道投加适量膨胀石墨,尽可能消减原水中的柴油浓度,以减轻水厂后续处理的负荷。

2.3 振荡速率对吸附效果的影响

振荡速率对吸附效果的影响见图2。



$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0=500\text{ mg/L}$, $t=10\text{ min}$, $W=0.5\text{ g}$, $\text{pH}=5.8$

图2 振荡速率的影响

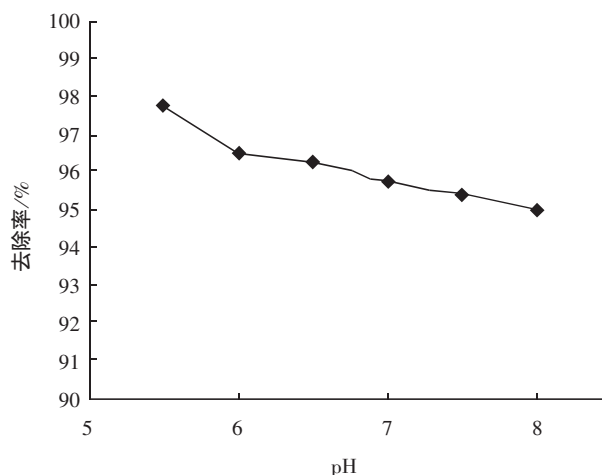
Fig.2 Effect of Shaking Rate on Adsorption

水体的晃动会直接影响到吸附剂在水中的扩散,进而影响污染物在吸附剂表面的吸附速率与效果。因而,考察振荡速率的影响至关重要。从图2可

以看出,采用膨胀石墨吸附法应急处理突发柴油污染时,水体的振荡速率对处理效果的影响不太显著,在各振荡速率下,柴油的去除率均在97%以上。这主要是由于膨胀石墨对柴油快速高效的吸附性能掩盖了振荡速率对去除效果的影响。但由图2可见,在低振荡速率下,膨胀石墨对柴油的去除效果略高,这主要是因为低速振荡下,膨胀石墨漂浮在水面的时间更长,与浮油有更多时间的接触。而振荡速率较高时,膨胀石墨在水力推动下很快下沉,与浮油接触时间较短,因而去除率略低。总而言之,因膨胀石墨对柴油的吸附在5s内即可达到平衡,振荡速率的影响可忽略不计。

2.4 水体pH值对吸附效果的影响

水体pH值的影响见图3。



$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0=500\text{ mg/L}$, $t=10\text{ min}$, 振荡速率 90 r/min , $W=0.5\text{ g}$

图3 pH值的影响

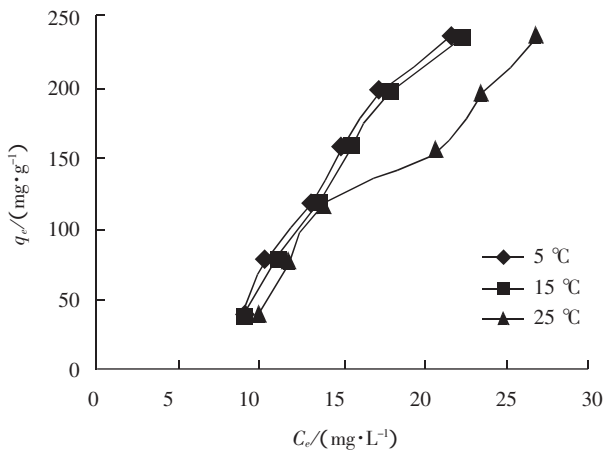
Fig.3 Effect of pH Values on Adsorption Efficiencies

由图3可知,当水体pH值从5.5变化到8时,膨胀石墨对柴油的去除率从97.8%降至95.0%,可见,偏酸性的水质更利于柴油在石墨表面的吸附,但在原水pH值变化的可能范围内,总体上吸附效率的变化并不显著,且能维持在较高的水平。

2.5 吸附等温线的测定

吸附等温线如图4。

由图4可见,随着柴油初始浓度的增加,平衡吸附量增大。当初始浓度较低时,膨胀石墨不能被完全利用,增大初始浓度,膨胀石墨的利用率提高,故平衡吸附量随初始浓度的提高而增大。由图4还可看出,温度升高,平衡吸附量略有下降,温度从 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,平衡吸附量从 196.5 mg/g 下降至 195.3 mg/g ,变化很小。这与膨胀石墨吸油的快速高效性有关。可见,在各个季节,膨胀石墨均可高效地应对



$t=20\text{ min}, W=0.5\text{ g}, \text{pH}=5.8, \text{振荡速率 } 90\text{ r/min}$

图4 不同温度下的吸附等温线

Fig.4 The Isotherms for Adsorption of Diesel Oil under Different Temperature

突发性柴油污染。

等温吸附方程对于饮用水源突发性污染的治理具有指导意义。常用的等温吸附方程有 Freundlich 和 Langmuir 方程。

Freundlich 等温吸附方程的线性表达式^[13]为：

$$\lg q_e = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (2)$$

(2) 式中 q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_e 为平衡浓度, mg/L; K, n 为经验常数。

将图 4 的数据用(2)式进行线性拟合, 得到线性相关性很好的直线(见图 5), 相关参数和吸附方程见表 2。

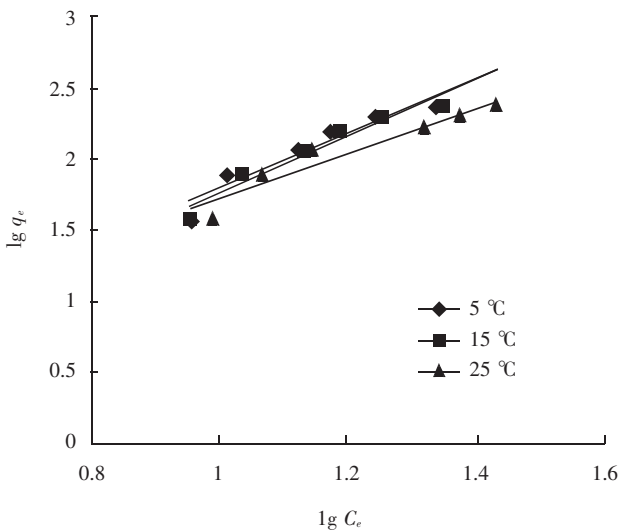


图5 按照 Freundlich 等温吸附模型拟合的结果

Fig.5 Fitted Result by Freundlich Model

由图 5 和表 2 可以看出, 膨胀石墨对柴油的等温吸附规律可由 Freundlich 模型较好的拟合。拟合

表 2 Freundlich 等温吸附模型拟合结果

Tab.2 Fitted Result for Freundlich Model

温度/℃	参 数			Freundlich 线性方程
	K	1/n	r	
5	0.681 4	1.954 1	0.959 9	$\lg q_e = 1.954 1 \lg C_e - 0.166 6$
15	0.609 3	1.982 4	0.968 1	$\lg q_e = 1.982 4 \lg C_e - 0.215 2$
25	1.391 2	1.574 6	0.954 2	$\lg q_e = 1.574 6 \lg C_e + 0.143 4$

得到的线性方程可为应急处理水源地突发柴油污染提供基础模型, 利用此模型可大致计算出在体积为 $V(\text{m}^3)$ 的原水遭受突发性柴油污染时, 要将 C_0 浓度的油污处理至 类水质标准所规定的石油类污染物标准限值以下时, 需要的膨胀石墨投加量 W 。

Langmuir 等温吸附模型的线性形式^[13]为：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (3)$$

(3) 式中 q_0 为最大吸附量, mg/g; b 为吸附常数, 其值与吸附能有关。按照 Langmuir 模式拟合的结果见图 6。

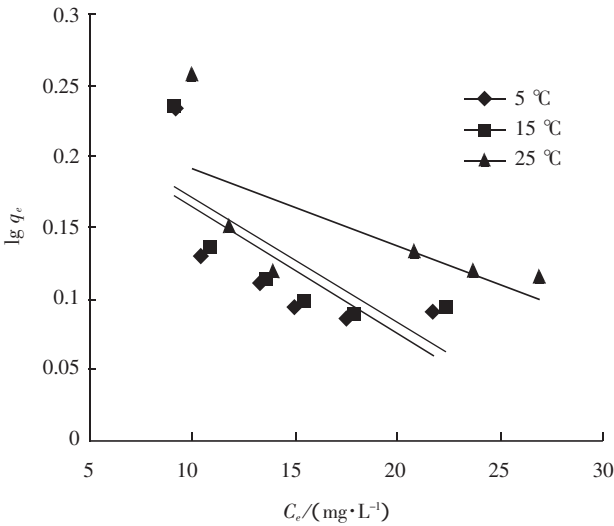


图6 Langmuir 等温吸附模型拟合结果

Fig.6 Fitted Result for Langmuir Model

由图 6 可见, 按照 Langmuir 等温吸附模型拟合得到的直线线性相关性较差, 5 °C、15 °C、25 °C 下的线性相关系数 r 分别为 0.744 0、0.765 9、0.668 4, 这证明采用 Langmuir 模式不能很好地描述膨胀石墨对柴油的吸附, 也证明膨胀石墨对柴油的吸附不是单分子层的。

3 结论

(1) 膨胀石墨对柴油具有快速高效的吸附性能, 当膨胀石墨投加量为 5 g/L 时, 历时 5 s 即可将

1 000 mg/L 的柴油去除 97 %以上。采用膨胀石墨吸附法应对突发性柴油污染符合原水应急处理所讲求的时效性原则。

(2) 由于膨胀石墨对柴油的吸附具有快速高效性,因而在本研究条件下,振荡速率、水体 pH 和水温对膨胀石墨吸附柴油无显著性影响。

(3) 膨胀石墨对柴油的吸附符合 Freundlich 等温吸附模型,线性相关性良好,但并不符合 Langmuir 等温吸附模型。

(4) 膨胀石墨应急处理突发性柴油污染不仅快速高效,而且安全环保,不造成二次污染,可作为突发性溢油污染的应急处理方案。

(5) 该试验结果来源于纯水加柴油配制水的试验,如用于实际的地面水水源水结果将有较大的差距。应进一步开展实际地表水源的突发性油污染处理工艺的对策措施研究。

参考文献

- [1] 于凤存,方国华,高玉琴.城市水源地突发性水污染事故思考[J].灾害学,2007,22(4):104-108.
- [2] 朱晓燕,吕锡武,刘武平,等.生物活性炭工艺去除长江原水中有

机成分的研究[J].净水技术,2009,28(6):40-43.

- [3] 邱凉.城市水源地突发污染事故风险源项辨识与分析[J].人民长江,2008,39(23):19-20.
- [4] 张勇,徐启新,杨凯,等.城市水源地突发性水污染事件研究述评[J].环境污染治理技术与设备,2006,7(12):1-4.
- [5] 谢观体,陆少鸣.石油类污染源水的应急处理工艺研究[J].工业用水与废水,2008,39(5):19-21.
- [6] 曹晓燕,魏淑伟,杨桂朋,等.膨胀石墨吸附重油的热力学研究[J].中国海洋大学学报,2008,38(1):103-106.
- [7] Toyoda M, Moriya K, Inagaki M. Recovery of heavy oil from heavy oil sorbed exfoliated graphite [J]. Journal of the Chemical Society of Japan, Chemistry and Industrial Chemistry, 2000, (3): 217-220.
- [8] 樊平,扈立新,岳学庆,等.膨胀石墨对水面浮油的吸附性能[J].中国粉体技术,2008,14(4):40-42.
- [9] 韦业,高林.膨胀石墨的多孔结构及其应用[J].长江大学学报(自然科学版),2008,5(1):173-175.
- [10] 曹晓燕,杨桂朋,李春玲,等.膨胀石墨的制备及其吸附性能[J].水处理技术,2007,33(1):95-99.
- [11] 刘淑芬,李冀辉.膨胀石墨与活性炭对几种工业油吸附性研究[J].四川大学学报(自然科学版),2005,42(6):1210-1212.
- [12] 孟建斌,陆少鸣,杨立.粉末活性炭应急处理水源石油类污染的试验研究[J].工业用水与废水,2008,39(6):22-25.
- [13] 唐玉斌,陈芳艳,张永锋.水污染控制工程[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2006.

(上接第 14 页)浓度无法进行人为控制,为控制水中溴酸盐的浓度,需要严格控制水厂臭氧投加量,此外,水中天然有机物和氨氮的浓度则取决于水源水的质量,一方面需加大力度控制水源地的保护,确保水源水质量的提高,从而降低水中天然有机物和氨氮的浓度,另一方面水中天然有机物和氨氮的存在也能够一定程度上降低出厂水中溴酸盐过高的风险。

参考文献

- [1] 孙丽娜,季民,刘卫华,等.活性炭及臭氧活性炭结合常规工艺处理微污染原水的效果比较[J].净水技术,2009,28(3):17-20,34.
- [2] Melnick R L. An alternative hypothesis on the role of chemically induced protein droplet nephropathy in renal carcinogenesis[J]. Regulatory Toxicol and Pharmacol. 1992,16(3):111-125.
- [3] GB 5749-2006,生活饮用水卫生标准[S].

- [4] 韩芝隆.概率论与数理统计[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [5] Urs von Gunten, Jurg Hoigne. Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions[J]. Environmental Science and Technology, 1994,28:1234-1342.
- [6] 尹军,张小雨,刘志生,等.含溴矿泉水臭氧氧化过程中溴酸盐的生成及控制[J].供水技术,2008,2(6):1-4.
- [7] Ron Hofmann, Robert C Andrews. Ammoniacal bromamines: a review of their influence on bromate formation during ozonation[J]. Water Research, 2001,35(3): 599-604.
- [8] 王祖琴,李田.含溴水臭氧氧化过程中溴酸盐的形成与控制[J].净水技术,2001,20(2):7-11.
- [9] 吴清平,孟凡亚,张菊梅.臭氧消毒中溴酸盐的形成、检测与控制[J].中国给水排水,2006,22(16):12-15.
- [10] SIDDQUI M S, AMY G L. Factors affecting DBP formation during ozone-bromide reactions[J]. Journal of the American Water Works Association, 1993,85(1):63-72.

取之思尽，用之思竭。