应对突发氯苯污染的粉末炭吸附工艺实验研究

林明利[1]，崔福义[1]，殷晓桃[2]，赵志伟[1]，牛　畅[1]，汪　艳[1]
(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室，哈尔滨 150090；2. 泛华建设集团有限公司，北京 100176)

摘　要：考察了模拟常规工艺对水中氯苯的去除效能，测定了粉末炭(PAC)对原水中氯苯的吸附等温线和吸附动力学曲线，并采用 Freundlich 吸附等温式和假二级动力学模型进行拟合。结果表明，常规工艺难以有效去除水中氯苯；PAC 可快速地吸附水中氯苯，5 min 吸附量可达平衡吸附量的 80%以上，30 min 吸附量可达 98%以上。建立了 PAC 投量与氯苯初始浓度和吸附时间的关系式，并通过小试进行了验证，得出了吸附时间为 30 min 时，不同 PAC 投量所能处理的原水中氯苯最大浓度。

关键词：氯苯；粉末炭；应急供水工艺；突发污染；吸附
中图分类号：TU991.2　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1674-4764(2011)05-0132-05

Analysis of Powdered Activated Carbon Adsorption Process in Coping with Sudden Pollution of Chlorobenzene in Raw Water

LIN Ming-li[1], *CUI Fu-yi*[1], *YIN Xiao-tao*[2], *ZHAO Zhi-wei*[1], *NIU Chang*[1], *WANG Yan*[1]
(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, P. R. China;
2. Pan-China Construltion Group, Beijing 100176, P. R. China)

Abstract: Bench experiments were carried out to evaluate the removal of chlorobenzene in raw water by conventional water treatment process. And a batch system was applied to study the adsorption equilibrium and kinetics of chlorobenzene(CB) from raw water by powdered activated carbon(PAC). The experimental data obtained were mathematically modeled with Freundlich and pseudo-second-order kinetic model for the equilibrium isotherm and kinetics, respectively. It is shown that the conventional water treatment process can not remove chlorobenzene from water effectively. PAC can rapidly adsorb chlorobenzene with 80% and 98% of the equilibrium adsorption capacity at 5 min and 30 min, respectively. A theoretical formular was established to express the relation of PAC dose to the initial concentration of chlorobenzene and adsorption time, and it was verified by the results of bench experiments. The maximum concentration of chlorobenzene corresponding to different PAC dose was obtained with the adsorption time of 30 min.

Key words: chlorobenzene; powdered activated carbon(PAC); emergency water treatment process; sudden pollution; adsorption

氯苯是一种挥发性有机化合物(VOCs)，在人体内有蓄积作用，会抑制神经中枢，麻醉肌肉，是最优先控制的污染物之一[1-2]。氯苯是化工生产的重要原料，广泛存在于纺织、制药、洗衣、钢铁等行业排放的废水中[3]，是给水厂原水突发水质污染的重要风险污染物质之一，对城市供水安全构成了潜在威胁。目前给水厂应对原水突发氯苯污染的技术措施主要有吹脱法[4]和粉末炭(PAC)吸附法[5]，其中吹脱法具有对氯苯的去除率高、不引入新的污染、不影响后

收稿日期：2011-01-30
基金项目：国家 863 计划项目(2008AA06A414)；国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B09)
作者简介：林明利(1983-)，男，博士，主要从事饮用水应急处理技术，(E-mail)hhdxlml@163.com。
赵志伟(通讯作者)，男，副教授，主要从事饮用水处理技术研究，(E-mail)Hit zzw@163.com。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

续水处理单元正常运行等优点，对具有吹脱装置的水厂来说是一种好的技术选择，但吹脱出的废气需要收集处理，否则会造成大气污染，产生更大的危害；PAC 吸附法具有适用性和实效性强，响应快速，投加灵活、能够实现“关口前移”[6]等特点，被认为是大多数给水厂应对原水突发氯苯污染的一种有效措施[7]，但目前针对 PAC 吸附去除水中氯苯的研究少有报道。本文以《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)所规定的氯苯限值 0.3 mg/L 为处理后标准，在原水氯苯不同超标浓度的情况下进行了小试研究，为应急供水工艺参数选择提供参考。

1　实验材料与方法

1.1　实验用水

取哈尔滨磨盘山净水厂原水，经 0.45 μm 滤膜过滤后，置于 4℃暗处储存，作为实验用水。实验期间原水水质如表 1 所示。

表 1　实验期间原水水质

水温/℃	浊度/NTU	pH	COD_{Mn}/(mg·L^{-1})	总硬度/(mg·L^{-1})
11.5	0.98	7.7	3.55	34

1.2　氯苯

将分析纯氯苯(天津福辰化学试剂厂)直接溶于实验用水中，不添加任何有机溶剂，配成一定浓度的氯苯使用液。水样中氯苯浓度由吹扫捕集-气质联机测定。

1.3　PAC

实验采用木质和煤质 2 种 PAC，采用 Pelekani 等所述方法[8]测定 2 种 PAC 的物理化学性质，结果如表 2 所示。

表 2　2 种 PAC 物理化学参数

PAC	S_{BET}/(m^2·g^{-1})	$V_{总孔}$/(cm^3·g^{-1})	$V_{微孔}$/(cm^3·g^{-1})	D_{mean}/nm	等电位点	元素含量/%			
						C	H	O	N
木质炭	1 210	0.74	0.337	2.29	8.02	80.98	1.67	5.986	0.92
煤质炭	1 125	0.692	0.343	2.63	8.22	75.06	1.095	5.052	0.21

1.4　实验方案

1.4.1　模拟常规工艺对原水中氯苯的去除实验　混凝沉淀实验在六联搅拌机上进行，模拟水厂常规工艺运行。设置 A、B、C 3 个 1 L 烧杯，分别注入 1 L 相同氯苯浓度的原水，对其进行如表 3 所示操作。

表 3　操作方法

编号	A	B	C
操作	投加混凝剂，搅拌、静置、过滤	不投加混凝剂，搅拌、静置、过滤	不投加混凝剂，不搅拌，仅静置

注：混凝剂选用 $FeCl_3$，投量 20 mg/L(以 $FeCl_3·6H_2O$ 计)；搅拌、静置、过滤方法为：混凝剂投加后，先以 200 r/min 的转速快速混合 1min，再依次以 60、45、15 r/min 的转速分别反应 5 min，最后静置沉淀 30 min，然后分别将 A、B、C 各 0.5 L 上清液慢速注入 3 个洁净的石英砂滤柱(滤柱高 1 m，直径 5 cm)，取滤后液分析氯苯浓度。

1.4.2　吸附等温线　取一系列容积为 140 mL 的洁净小口玻璃瓶，加入不同质量的 PAC，然后注入 130 mL 氯苯使用液，加入数粒洁净玻璃珠，塞紧带有聚四氟乙烯隔膜的橡胶塞，置于 25℃水浴振荡器中，振荡速率为 180 r/min，振荡吸附 24 h 后取样分析。

1.4.3　吸附动力学　取容积为 140 mL 的小口玻璃瓶，注入 130 mL 氯苯使用液，放入数粒洁净玻璃珠，加入 3.9 mg PAC，置于 25℃水浴振荡器中，振荡速率为 180 r/min，在预定时间取样分析。

1.4.4　PAC 吸附原水中氯苯的小试实验　向不同氯苯浓度的原水中，投加不同量的 PAC，吸附 30 min后取样分析，其它操作与 1.4.2 同。

2　结果与讨论

2.1　模拟常规工艺对原水中氯苯的去除效果

模拟常规工艺包括混凝、沉淀和过滤，其对原水中氯苯的去除效果如图 1 所示。对比图 1 中 A、B、C 可知，含有氯苯的原水经砂滤后，浓度基本不变(C)，说明砂滤对水中氯苯基本无去除作用；混凝沉淀本身对水中氯苯几乎无去除效果，A、B 中氯苯浓度的降低主要是由于快速搅拌过程中氯苯的挥发所造成的。分析认为混凝、沉淀和过滤主要去除相对分子质量在10 000以上的有机物[9-10]，对氯苯此类相对分子质量为 112.56 的小分子有机物几乎无去除效果。因此，常规工艺无法应对原水突发氯苯污染，需研发储备能有效地应对原水突发氯苯污染的水处理设备和工艺。

2.2　PAC 对水中氯苯的吸附性能

2.2.1　吸附等温线　PAC 对原水中氯苯的吸附等温线如图 2 所示。采用修正的 Freundlich 吸附等温式(1)对吸附等温线进行拟合[11]，结果如表 4 和图 2 所示。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$q_e = K(\frac{1\ 000C_e}{D})^n \quad (1)$$

其中：q_e 为平衡吸附量，mg/g；K、n 均为常数；C_e 是吸附后氯苯的平衡浓度，mg/L；D 是 PAC 投量，mg/L。

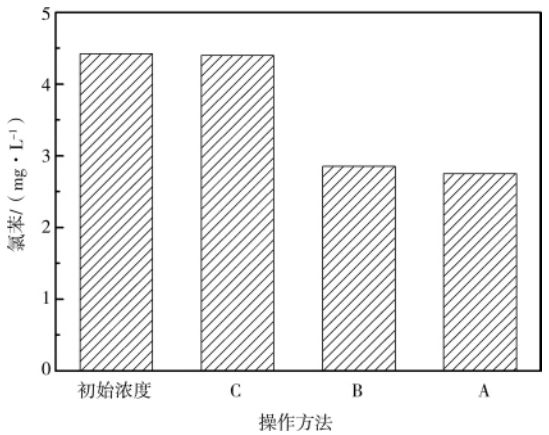


图1 常规工艺对原水中氯苯的去除效果
（A：混凝、沉淀和过滤后；B：搅拌静置过滤后；C：氯苯使用液经砂滤后）

表4 修正的 Freundlich 吸附等温式对实验数据的拟合结果

PAC	K/(mg·g^{-1})	n	R^2
木质炭	46.268	0.301 2	0.983 1
煤质炭	30.265	0.343 8	0.986

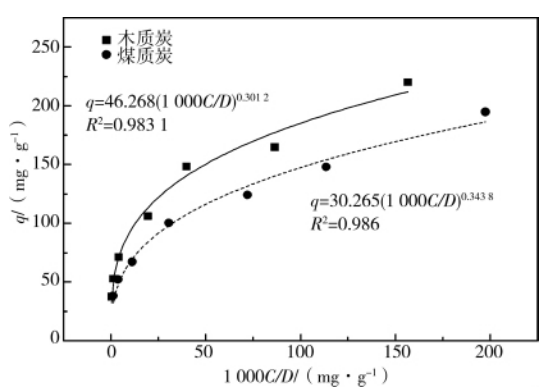


图2 PAC 对原水中氯苯的吸附等温线
（氯苯初始浓度：3.6 mg/L；温度：25℃；pH：7.7）

由表4和图2可知，修正的 Freundlich 吸附等温式能很好地拟合吸附实验数据（相关系数均大于0.98），在实验的氯苯平衡浓度范围内，木质炭对水中氯苯的平衡吸附量高于煤质炭，这可能是由于实验用的木质炭较煤质炭有着更大的比表面积和总孔容积。

2.2.2 吸附动力学曲线 PAC 对原水中氯苯的吸附动力学曲线如图3所示。采用假二级动力学模型（式(2)）对实验数据进行拟合[12-13]，结果如表5和图3所示。

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + kq_e t} \quad (2)$$

其中：k 是吸附常数；q_t 是 t 时刻 PAC 对氯苯的吸附量，mg/g，可由式(3)计算得出：

$$q_t = \frac{1\ 000(C_0 - C_t)}{D} \quad (3)$$

其中 C_0 和 C_t 分别是溶液中氯苯的初始浓度和 t 时刻浓度。

表5 假二级动力学模型的拟合结果

PAC	q_e/（mg·g^{-1}）	K/（g·mg^{-1}·min^{-1}）	R^2
木质炭	66.298 7	0.014 3 7	0.997 69
煤质炭	61.351 2	0.012 3 2	0.998 34

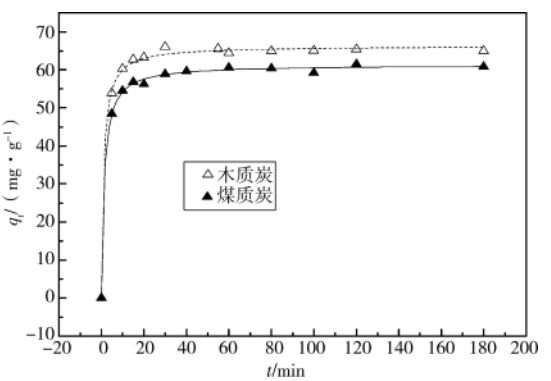


图3 PAC 对原水中氯苯吸附速率曲线
（氯苯初始浓度：3.3 mg/L；PAC：50 mg/L；pH：7.7；温度：25℃）

由表5和图3可知，假二级动力学模型能够很好地拟合实验数据（R^2 均大于0.99），木质炭对水中氯苯的平衡吸附量较煤质炭高，这与吸附等温线实验结果一致。5 min 吸附量即可达到平衡吸附量的80%以上，30 min 吸附量可达98%以上。因此，为充分利用 PAC 的吸附容量，PAC 投加点宜尽可能前移，以获得足够的吸附时间，建议在实际工程应用中应满足不少于30 min 的 PAC 吸附时间。

2.2.3 氯苯初始浓度与 PAC 投量和吸附时间的关系式 为使 PAC 吸附后水质达标，应使水中氯苯浓度 C_e<0.3 mg/L，因此

$$q_e = K(\frac{1\ 000C_e}{D})^n < K(\frac{300}{D})^n \quad (4)$$

在实际的 q_e 数值范围内，$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + kq_e t}$ 随 q_e 单调递增，因此当 C_e<0.3 mg/L 时，有

$$q_t < \frac{K^2(300/D)^{2n}kt}{1 + K(300/D)^n kt} \quad (5)$$

即

$$\frac{1\ 000(C_0 - C_t)}{D} < \frac{K^2(300/D)^{2n}kt}{1 + K(300/D)^n kt} \quad (6)$$

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为使吸附 t 时间后水质达标，则有 $C_t<0.3$ mg/L，代入式(6)可得出原水突发氯苯污染情况下氯苯初始浓度与 PAC 投量和吸附时间之间的关系式：

$$C_0 < \frac{K^2 D(300/D)^{2n} kt}{1\,000[1+K(300/D)^n kt]} + 0.3 \qquad (7)$$

将 2.2.1 和 2.2.2 中拟合出的吸附动力学和吸附等温线参数带入式(7)中，可以计算出欲将原水中氯苯浓度降低至 0.3 mg/L 以下，不同 PAC 投量在不同吸附时间下所能处理的原水中氯苯的最大浓度。当吸附时间为 30 min 时，要将原水处理达标(氯苯浓度小于 0.3 mg/L)，不同 PAC 投量所能处理的氯苯最大浓度如表 6 所示。

表 6　吸附时间为 30 min 时，不同 PAC 投量所能处理的原水中氯苯的最大浓度(计算值)

PAC/(mg·L^{-1})	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
氯苯(木质炭)/(mg·L^{-1})	6.52	6.08	5.63	5.16	4.67	4.16	3.61	3.01	2.35	1.57
氯苯(煤质炭)/(mg·L^{-1})	4.46	4.19	3.91	3.61	3.30	2.97	2.62	2.23	1.78	1.25

2.2.4　实验验证　为验证表 6 的预测结果，开展了原水中氯苯 PAC 吸附小试实验，结果如表 7 和表 8 所示。

表 7　不同投量的木质 PAC 吸附前后氯苯的浓度值

木质炭/(mg·L^{-1})	初始浓度/(mg·L^{-1})	PAC 吸附 30 min 后/(mg·L^{-1})	混凝沉淀过滤后/(mg·L^{-1})
100	8.48	0.42	0.26
	6.74	0.29	0.15
	6.01	0.24	0.16
80	6.72	0.48	0.26
	5.55	0.41	0.21
	4.38	0.26	0.16
60	5.60	0.64	0.43
	4.24	0.37	0.28
	3.25	0.20	0.15
40	3.71	0.52	0.39
	2.91	0.33	0.24
	1.75	0.14	0.09
20	2.71	0.61	0.43
	1.72	0.36	0.27
	1.15	0.20	0.11

表 8　不同投量的煤质 PAC 吸附前后氯苯的浓度值

木质炭/(mg·L^{-1})	初始浓度/(mg·L^{-1})	PAC 吸附 30 min 后/(mg·L^{-1})	混凝沉淀过滤后/(mg·L^{-1})
100	4.67	0.32	0.26
	4.02	0.24	0.18
80	3.76	0.34	0.24
	3.52	0.32	0.26
60	3.17	0.31	0.23
	2.36	0.22	0.16
40	2.32	0.48	0.36
	1.91	0.32	0.27
20	1.54	0.44	0.35
	0.97	0.30	0.23

根据表 7 和表 8 的结果，通过内插法确定欲将原水中氯苯浓度降低至 0.3 mg/L 以下时，不同投炭量所能处理的原水氯苯的最大浓度，结果如表 9 所示。对比表 6 和表 9 可知，式(7)对较大投量的 PAC 所能处理的原水中氯苯最大浓度的预测值较准确，对较小投量的 PAC 处理能力估计过大，分析认为式(7)是根据拟合得到的吸附等温式和动力学模型推导来的，而在 PAC 投量较小(氯苯平衡浓度较大)的情况下测得的实验数据(实验点)较少，且较分散，拟合出的模型预测值与实际存在一定偏差。

表 9　吸附 30 min 时，不同 PAC 投量所能处理的原水中氯苯的最大浓度(实验值)

PAC/(mg·L^{-1})	100	80	60	40	20
氯苯(木质炭)/(mg·L^{-1})	6.8	4.5	3.6	2.8	1.5
氯苯(煤质炭)/(mg·L^{-1})	4.5	3.4	3	1.8	0.9

综合表 6 和表 9，可以提出在原水中氯苯不同污染水平下，为有效应对突发氯苯污染所需的 PAC 投量(参考值)，结果如表 10 所示。

表 10　吸附 30 min 时，原水中氯苯不同污染水平下所需的 PAC 建议投量

氯苯/(mg·L^{-1})	6.8	4.5	3.6	2.8	1.5
PAC(木质炭)/(mg·L^{-1})	100	80	60	40	20
PAC(煤质炭)/(mg·L^{-1})	—	100	80	60	40

3　结　论

1)仅通过常规工艺难以去除水中氯苯污染，向原水投加 PAC 进行吸附可有效应对原水突发氯苯污染。

2)PAC 对水中氯苯具有很大的吸附速率，5 min吸附量可达到平衡吸附量的 80%以上，30 min 吸附量可达 98%以上。

3)PAC 投加点宜尽可能前移，以保证足够的吸附时间，建议实际工程应用中应满足不少于 30 min 的 PAC 吸附时间。

4)突发污染时，模型预测值仅作为 PAC 投加量

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的初步参考值，具体还需结合具体水质进行实验修正。

参考文献：

[1] FELTENS R, M GEL I, R DER-STOLINSKI C, et al. Chlorobenzene induces oxidative stress in human lung epithelial cells in vitro[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2010, 242(1): 100-108.

[2] PEIRANO W. Health Assessment Document for Chlorinated Benzenes [R]. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, D. C., 1985.

[3] ZHAO X K, YANG G P, WU P, et al. Study on adsorption of chlorobenzene on marine sediment[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 243(2): 273-279.

[4] BANSODE R R, LOSSO J N, MARSHALL W E, et al. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell-and almond shell-based granular activated carbons [J]. Bioresource Technology, 2003, 90(2): 175-184.

[5] 刘文君，张丽萍. 城镇供水应急技术手册[M]. 北京：中国建筑工业出版社，2007.

[6] 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.
CUI FU-YI. Thinking of drinking water treatment technology for water works of cities to cope with the sudden pollution in the source water[J]. Water and Wastewater Engineering, 2006, 32(7): 7-9.

[7] 崔福义. 城市供水应对突发性水质污染若干技术问题的思考[J]. 给水排水，2009，45(8)：1-3.
CUI FU-YI. Several thinking of drinking water treatment technology for water works of cities to cope with the sudden pollution in raw water[J]. Water and Wastewater Engineering, 2009, 45(8): 1-3.

[8] PELEKANI C, SNOEYINK V L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution[J]. Carbon, 2000, 38(10): 1423-1436.

[9] 陈蓓蓓，高乃云，刘成，等. 粉末活性炭去除原水中阿特拉津突发污染的研究[J]. 给水排水，2007，33(7)：9-13.
CHEN BEI-BEI, GAO NAI-YUN, LIU CHENG, et al. Study on removal of atrazine in source water by powdered activated carbon at burst pollution accident [J]. Water and Wastewater Engineering, 2007, 33(7): 9-13.

[10] 乔春光，魏群山，王东升，等. 典型南方水源溶解性有机物分子量分布变化及去除特性[J]. 环境科学学报，2007，27(2)：195-200.
QIAO CHUN-GUANG, WEI QUN-SHAN, WANG DONG-SHENG, et al. Molecular weight distribution and removal characters of DOM in the typical source water in south of China[J]. Journal of Environmental Science, 2007, 27(2): 195-200.

[11] LI F, YUASA A, EBIE K, et al. Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis[J]. Water Research, 2002, 36(18): 4592-4604.

[12] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34 (5): 451-465.

[13] KUMAR K V, SIVANESAN S. Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3): 721-726.

（编辑　王秀玲）

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net