突发氯苯污染的粉末活性炭吸附应急处理

孙兴滨[1,2],钱宏达[1],林明利[2],崔福义[2]

(1. 东北林业大学 环境科学系,哈尔滨 150040; 2. 哈尔滨工业大学 市政与环境工程学院,哈尔滨 150090)

摘 要: 以PAC对氯苯的吸附性能及机理为研究对象. 并建立了液液微萃取气相色谱快速测定水中氯苯方法,研究了两种PAC对水中氯苯的吸附动力学和吸附等温线,并采用了相应的模型对实验数据进行拟合,筛选出了合适的数学模型,同时考察了pH值、温度、离子强度对PAC吸附水中氯苯的影响结果表明PAC可以实现对水中氯苯的快速吸附,15 min对氯苯的吸附即可达标,Freundlich吸附等温式对吸附等温线实验数据拟合效果较好; 水中pH值在PAC等电位点附近时,PAC对氯苯的吸附量较高; PAC对氯苯吸附是一放热过程,低温有利于PAC对氯苯的吸附; 高离子强度时PAC对氯苯的吸附量较大.

关键词: 氯苯; 突发污染; 应急处理; 粉末活性炭; 吸附; PAC

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-0946(2012)03-0286-04

Study on emergency treatment of powdered activated carbon absorption of sudden pollution of chlorobenzene

SUN Xing-bin[1,2], QIAN Hong-da[1], LIN Ming-li[1], CUI Fu-yi[2]

(1. Department of Environmental Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;
2School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Based on the establishment of method of determining chlorobenzene in water by liquid micro-extraction associated with gas chromatography and analysis on the adsorption kinetics and isotherms of chllorobenzene were conducted in water with 2 types of PAC. The optimal mathematical models were selected through the models used to fit the experiment data. At the same time, the effect of pH, temperature, ionic strength, on chlorobenzne adsorption on PAC was studied. The results showed that the rate of adsorption of chlorobenzene on PAC in water was so rapid that can satisfy the water quality sandard in 15 min. The adsorption isotherm can be fitted well with Freundlich model. PAC had a large adsorption capacity of chlorobenzene when the pH value of water was closed to the isoelectric point of itself or the ionic strength was high enough in water. The adsorption of chlorobenzene on PAC was an thermic process. Temperature was conducive to PAC adsorption of chlorobenzene; high ionic strength when the PAC adsorption of large amount of chlorobenzene.

Key words: chlorobenzene; sudden pollution; emergency treatment; powered activated carbon; adsorption; PAC

氯苯是一种挥发性人工合成有机化合物,其相 对分子质量为112.56,为无色或浅黄色液体,具有

收稿日期: 2011-08-06.
基金项目: 环保公益性行业科研专项经费(200909055,200909028); 国家高技术研究发展计划项目(2008AA06414).
作者简介: 孙兴滨(1970-),男,副教授,研究方向: 水污染控制.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

味苦杏仁味,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. 主要用于生产医药、农药、油漆、染料橡胶助剂等; 有机合成的吸收剂和中间体,作为制造苯酚、一硝基氯苯、二硝基氯苯、苦味酸等的原料,还常用作溶剂,广泛存在于纺织、制药、洗衣、钢铁等行业排放的废水中,是城市水源水突发水质污染的重要风险污染物质之一[1]. 氯苯是一种非离子化、憎水性强、含苯环结构的、容易在活性炭上吸附的挥发性有机物,其在生活饮用水卫生标准(GB5749 – 2006) 中的限值为 0.3 mg/L. 由氯苯的物理化学性质可知,活性炭吸附是去除饮用水中的有机污染物的有效方法之一[2]. PAC 吸附法具有设备投资省,价格便宜,吸附速度快,对短期及突发性水质污染适应能力强等优点,但投加后无法回收和再生利用[3]. 在水处理中,PAC 常作为一种有效的吸附剂吸附去除水中非离子化、憎水性强、含苯环结构的有机物污染物. 通过投加 PAC 进行应急处理试验研究证明投加 PAC 是十分有效的应急措施[4]. 因此有必要研究给水厂应对水源水突发氯苯污染的应急处理技术,为实际水厂运行提供技术依据,这对保证城市供水安全有着重要的意义.

1　实验材料和方法

1.1　试剂与仪器

氯苯检测及分析试剂: 二硫化碳,氯化钠分析纯,400 ℃烘干 4 h,无水硫酸钠,400 ℃烘干 4 h. 氯苯检测及分析仪器: 氯苯检测采用气相色谱法(Agilent 6890N,自动进样) ,FID 检测器及化学工作站,色谱柱 HP5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) .

1.2　样品预处理

水样经 0.45 μm 混合纤维滤膜过滤(滤膜经沸水煮 20 min,浸入超纯水中保存) ,分离出水中 PAC,弃去初始 10 mL 滤液,以减小因氯苯在滤膜上的吸附造成的误差. 取后续滤液立即进行样品预处理,气相色谱测定氯苯质量浓度.

采用二硫化碳作为萃取剂,进行液液萃取: 向 20 mL 后续滤液中加入 0.6 g 氯化钠,充分振荡至氯化钠溶解后加入 1 mL 二硫化碳充分振荡 3 min,静止后弃去上层水相后,加入足量无水硫酸钠脱去有机相水分,用洁净玻璃管吸取有机相转移至载有内插管的安捷伦小瓶中,至气相色谱分析.

1.3　色谱分析条件

色谱柱初温 50 ℃,气流量 0.8 mL/min,维持 7 min,然后快速升温至 300 ℃,时间为 5min,氯苯保留时间 5.375 min.

2　结果与讨论

2.1　吸附动力学

北京炭和河南炭在去离子水中吸附氯苯的动力学实验,条件是氯苯质量浓度 3.12 mg/L,温度 25 ℃,pH 值为 7.0 PAC 质量浓度 48.98 mg/L. 从图 1 可以看出木质炭相比于煤质炭对氯苯的吸附效果较好,从整体趋势上,随着氯苯和活性炭接触时间的增长,氯苯的质量浓度逐渐降低,根据 GB5749—2006 中氯苯允许质量浓度 0.3 mg/L,木质炭处理水达到标准需要时间 10 min,但是煤质炭处理水达到标准却需要 60 min,大大超过了一般给水厂应急活性炭 30 min 以内的吸附时间.

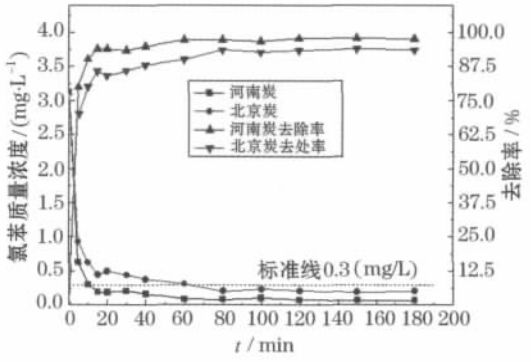

图 1　两种炭在去离子水中的吸附动力学曲线

北京炭和河南炭在原水中的吸附,条件是氯苯质量浓度 3.32 mg/L 温度 25 ℃,pH 值 7.0 PAC 质量浓度 48.98 mg/L. 从图 2 可以看出,在对原水的去除上可以看见河南炭在 15 min 以内就将氯苯吸收到了允许质量浓度以下,效果很好,但是反观北京炭,甚至吸附 3 h 都不能到允许质量浓度以下,效果非常不好. 对比在去离子水中吸附 60 min 达标,主要原因是活性炭吸附了水中的天然有机物,天然有机物直接占据活性炭吸附位,或者堵塞

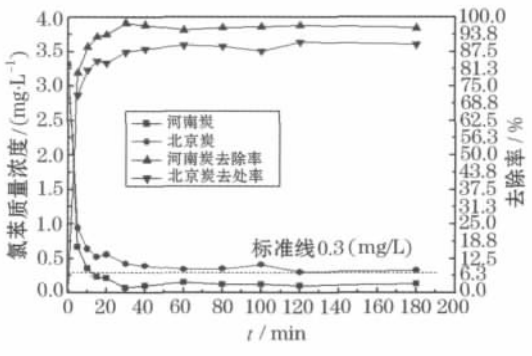

图 2　两种炭在原水中的吸附动力学曲线

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

活性炭的表面孔径,形成竞争吸附,导致对氯苯的吸附能力下降.

2.2 吸附等温线

朗格谬公式:最基本的吸附理论,假设吸附质在吸附剂固体表面是单分子层吸附,表面上各个吸附位置分布均匀,发生吸附时晗变相同:

$$q = q_m \frac{bp}{1+p}$$

其中:b 为吸附常数,其大小代表固体表面吸附能力的强弱程度;q_m 为吸附剂的最大吸附容量;q 为平衡吸附量;p 为溶液中吸附质的质量浓度,mg/L.

弗来德里希(Freundlich)等温式从不均匀表面出发,并假设吸附热随着表面覆盖度的增加而呈指数下降得到的,也可以由多重位置的 Langmuir 模型导出其公式为:

$$q_e = kC_e^{1/n}$$

其中:q_e 为吸附剂的吸附负荷吸附质(mg)/吸附剂(g);k 为常数;C_e 为溶液中吸附质的质量浓度(mg/L).

弗兰德里希公式和朗格谬公式拟合河南炭在不同温度下的吸附等温线见图3、4,表1,2.从两个公式对河南炭在去离子水中对氯苯的吸附等温线拟合来看,弗兰德里希公式拟合效果更好,因为吸附是放热反应,因此在低温时,吸附效果更好,k 值反应的是吸附容量的大小,从 k 值可以看出,随着温度的降低,k 值逐渐增大,温度对河南炭影响很大,图4中也很好的反应了这一点.因此对北京炭的拟合只采用了弗兰德里希公式(见图5).

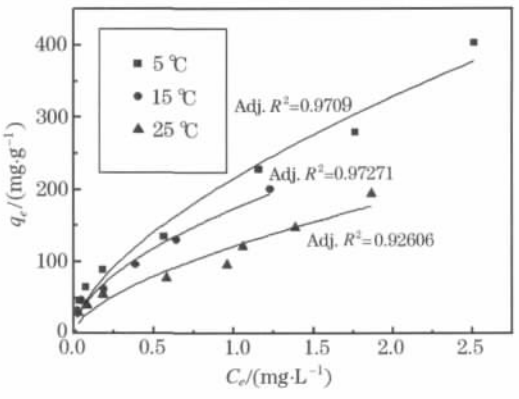

图3 弗兰德里希公式拟合河南炭的吸附等温线

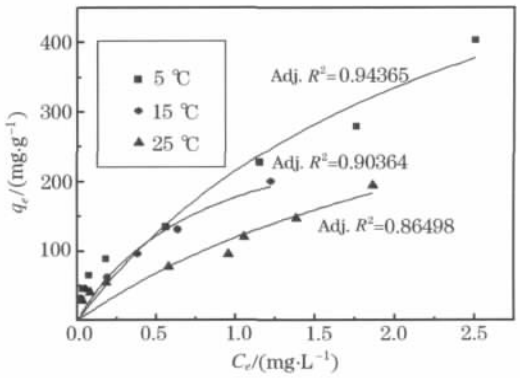

图4 朗格谬公式拟合河南炭的吸附等温线

表1 弗兰德里希公式拟合河南炭不同温度吸附等温线参数

θ/℃	k	$1/n$	Adj. R^2
5	215.678 51	0.610 37	0.970 92
15	173.501 79	0.546 85	0.972 71
25	121.475 24	0.605 43	0.926 06

表2 朗格谬公式拟合河南炭不同温度吸附等温线参数

θ/℃	q_m	b	Adj. R^2
5	757.015 21	2.516 26	0.943 65
15	322.330 05	0.817 89	0.903 64
25	483.741 41	3.049 08	0.864 98

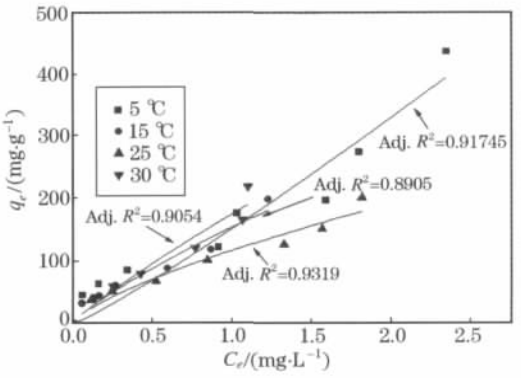

图5 弗兰德里希公式拟合北京炭的吸附等温线

θ/℃	k	$1/n$	Adj. R^2
5	151.847 59	1.122 89	0.890 58
15	154.430 54	0.803 07	0.917 45
25	117.174 23	0.720 97	0.931 9
35	175.390 91	0.865 24	0.905 41

2.3 影响因素

2.3.1 pH 值

以河南炭为吸附剂,研究了 pH 值对河南炭吸

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

附水中氯苯的影响,结果如图 6 所示. pH 值是影响活性炭吸附性能的重要影响因素之一. 由图 6 可知,相对于 7 < pH 值 < 8 的范围内,在 pH 值较高(pH 值 > 8) 和较低(pH 值 < 7) 区域内粉末炭对水中氯苯的吸附效能有所降低,氯苯的吸附去除率由最高的 91% 下降到最低的 85%. 氯苯是一种非离子化的憎水性极性小分子有机物,其在水中主要以分子形态存在,且其存在形态受 pH 值影响较小,pH 值对 PAC 吸附氯苯的影响主要是由于 pH 值影响了 PAC 的表面化学性质. 河南炭 A 的等电位点是 7.94,因此 pH 值在 7 ~ 8 的范围内,PAC 表面 zeta 电位较小(在 0 附近) ,PAC 表面吸附位点与氯苯(极性) 排斥力较小,因此 PAC 对氯苯的吸附去除率较高,而在较高 pH 值和较低 pH 值范围内,活性炭 A 的表面 zeta 电位均较低(负值) 或较高(正值) ,活性炭表面吸附位点与氯苯(极性) 排斥力较大,因而活性炭对氯苯的吸附去除率较低.

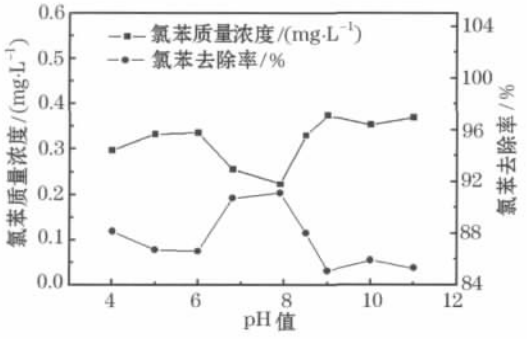

图 6　pH 值对 PAC 吸附水中氯苯的影响

2.3.2　温度

以河南炭为吸附剂,研究了温度对 PAC 吸附水中氯苯的影响,结果如图 7 所示. 由图 7 可知,温度对 PAC 吸附水中氯苯的影响较大. 在 0 ~ 30 ℃范围内 PAC 对氯苯的吸附量随着温度的升高而降低,可见,PAC 对水中氯苯的吸附是放热过程,因此低温下有利于 PAC 对水中氯苯的吸附.

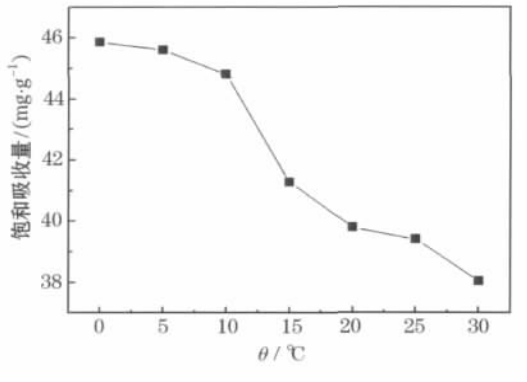

图 7　温度对 PAC 吸附水中氯苯的影响

2.3.3　离子强度

以河南炭为吸附剂,研究了离子强度对活性炭吸附水中氯苯的影响,结果如图 8 所示. 由图 8 可知,随着无水硫酸钠投量的增加,水中离子强度逐渐增大,PAC 对水中氯苯的吸附量逐渐升高. 可见,水中离子强度越高越有利于 PAC 对氯苯的吸附. 一般情况下,高离子强度环境中,疏水作用占主导,低离子强度时,静电作用占优势[8]. 水中高离子强度时,活性炭表面和氯苯的疏水性增强,利于氯苯在粉末炭上的吸附.

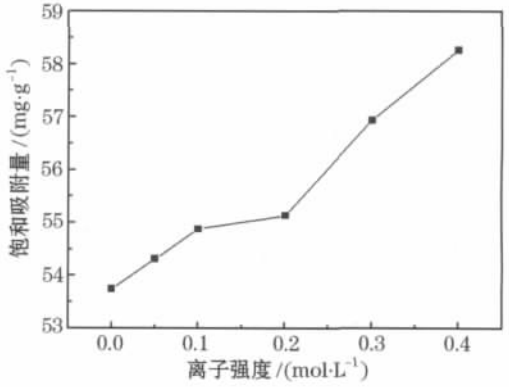

图 8　离子强度对 PAC 吸附水中氯苯的影响

3　结　论

本文通过对水中氯苯的检测方法,PAC 水中氯苯吸附性能研究得出如下结论:

1) 建立了液液微萃取气相色谱快速检测水中氯苯的方法. 与标准检测方法相比,该方法所需水样和萃取溶剂少,预处理过程简便快捷,检测限、精密度和回收率均满足实验要求.

2) 通过实验证明活性炭可以实现对水中氯苯的快速吸附,15 min 即可吸附氯苯并且达到标准.

3) pH 值主要通过影响活性炭表面化学性质能影响 PAC 对水中氯苯的吸附效能. 使水中 pH 值在 PAC 等电位点附近时,PAC 对氯苯的吸附量较高,能够更好的吸附氯苯,使氯苯质量浓度下降.

4) 在 0 ~ 30 ℃范围内活性炭对氯苯的吸附量随着温度的升高而降低, PAC 对水中氯苯的吸附是一种放热过程,低温下有更利于 PAC 对水中氯苯的吸附,因此,在 0 ~ 30 ℃温度条件下 PAC 对氯苯的吸附效率更高.

(下转 303 页)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

相比加权观测融合 UKF 滤波器并没有改变原观测方程的维数,故计算量明显小于集中式观测融合 UKF 滤波器. 且加权观测融合 UKF 滤波器具有全局最优性.

参考文献:

[1] JULIER S J, UHLMANN J K, DURRANT - WHYTE H F. A new approach for filtering nonlinear system [C] //Proceedings of the American Control Conference, Seattle, 1995: 1628 - 1632.

[2] 潘　泉, 杨　峰, 叶　亮,等. 一类非线性滤波器—UKF 综述 [J]. 控制与决策, 2005, 20(5): 481 - 489.

[3] JAZWINSKI A H. Stochastic processes and filtering theory [M]. San Diego, CA: Academic, 1970.

[4] SORENSON H W. Kalman filtering: theory and application [M]. Piscataway, NJ: IEEE, 1985.

[5] ARULAMPALAM S, MASKELL S, GORDON N, *et al*. A tutorial on particle filters for online nonlinear/non - Gaussian Bayesian tracking [J]. IEEE Transactions on Signal Processing, 2002, 50(2): 174 - 188.

[6] 杨小军, 潘　泉, 王　睿,等. 粒子滤波进展与展望 [J]. 控制理论与应用, 2006, 23(2): 261 - 266.

[7] 邓自立. 信息融合滤波理论及其应用 [M]. 哈尔滨哈尔滨工业大学出版社, 2007: 356 - 397.

[8] JULIER S J, UHLMANN J K. Unscented filter and nonlinear estimation [J]. Proceedings of the IEEE, 2004, 92(3): 401 - 402.

[9] 李　丹, 刘建业, 熊　智,等. 应用联邦自适应 UKF 的卫星多传感器数据融合 [J]. 应用科学学报, 2009, 27(4): 359 - 364.

[10] 彭志专, 冯金富, 钟咏兵,等. 基于 IMM - PF 的分布式估计融合算法 [J]. 控制与决策, 2007, 23(7): 837 - 840

[11] ROY S, ILTIS R A. Decentralized linear estimation in correlated measurement noise [J]. IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems, 1991, 27(6): 939 - 94.

[12] KITAGAWA G. Non - Gaussian state space modeling of time series [C] //Proceedings of the 26th Conference on decision and Control. Los Angeles, 1987: 1700 - 1705.

[13] GORDON N, SALMOND D J, SMITH A F M. Novel approach to nonlinear and non - gaussian bayesian state estimation [J]. IEEE Proceedings on Radar and Signal Processing, 1993, 140(2): 107 - 113.

[14] X Rong Li, Zhao Zhanlue. Relative error measures for evaluation of estimation algorithms [C] // 7th International Conference on Information Fusion, Philadelphia, 2005: 211 - 218.

(上接 289 页)

参考文献:

[1] 江泉观, 纪云晶, 常元旭. 环境化学毒物防治手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 577 - 579.

[2] 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.

[3] 王　琳, 王宝祯. 饮用水深度处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[4] 傅金祥, 王　锋, 李敬国, 等. 应急处理苯胺污染水源水的粉末活性炭吸附工艺的研究 [J]. 环境污染与防治, 2007, 29(8): 689 - 703.

[5] 李　丽. 不同级分腐殖酸的分子结构特征及其对菲的吸附行为的影响 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2003.

(上接 294 页)

[4] 龚　琦, 杜邵龙, 董声雄. 小截留分子量共混超滤膜的研究 [J]. 吉林化工学院学报, 2001, 3(18): 5 - 8.

[5] 杨玉芬, 陈清如. 纳米材料的基本特征与纳米科技的发展 [J]. 中国粉体技术, 2002, 8(3): 22 - 27.

[6] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2006: 40 - 45.

[7] 李光亮. 有机硅高分子化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 85 - 92.

[8] 车春波. 沉淀法处理离子交换树脂再生废水的研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2010: 26(3): 291 - 294.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net