粉末炭吸附处理给水厂原水突发乙苯污染研究

林明利[1,2],赵志伟[1,2],崔福义[1,2],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, 150090 哈尔滨, hhdxlml@163.com;
2. 哈尔滨工业大学 城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心, 150090 哈尔滨)

摘 要: 为提高城市给水厂应对原水突发乙苯污染的应急处理能力,进行粉末炭(PAC)对水中乙苯的吸附效能研究.通过小试,考察了常规工艺对水中乙苯的去除效果,测定了粉末炭(PAC)对水中乙苯的吸附等温线和吸附动力学曲线.在此基础上,建立了 PAC 投量与乙苯初始质量浓度和吸附时间之间的数学模型,并通过 PAC 吸附小试进行了验证.结果表明:常规工艺难以有效去除水中乙苯,向原水投加 PAC 可快速去除水中乙苯,可作为给水厂应对原水突发乙苯污染的一种有效应急处理技术.

关键词: 乙苯;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:** 0367-6234(2012)02-0048-04

Powdered activated carbon adsorption for water works to cope with the sudden pollution of ethylbenzene in raw water

LIN Ming-li[1,2], ZHAO Zhi-wei[1,2], CUI Fu-yi[1,2], NIU Chang[1], WANG Yan[1]

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, hhdxlml@163.com; National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: In order to improve waterworks' ability of emergency response to ethylbenzene pollution, the efficiency of ethylbenzene adsorption onto PAC was experimentally studied. Bench experiments were conducted to estimate the removal of chlorbenzene by conventional water treatment process and to determine isotherm and kinetics for ethylbenzene adsorption onto powdered activated carbon (PAC). A theoretical formula of PAC dose with initial concentration of ethylbenzene and adsorption time was established and verified by experimental results. The results show that it is difficult for conventional water treatment process to remove ethylbenzene effectively; PAC can adsorb ethylbenzene in raw water rapidly with 80% and 95% of the equilibrium adsorption capacity at 5 min and 30 min, respectively; PAC adsorption is an effective emergency drinking water treatment technology for water works to cope with ethylbenzene sudden pollution in raw water.

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

乙苯是一种挥发性有机化合物(VOCs),对人体有潜在致癌性[1-2],是美国 EPA 公布的优先控制有机物之一.乙苯是生产苯乙烯的重要原料,也常用作油漆稀释剂、燃料添加剂和半导体工业用溶剂,广泛存在于油漆、涂料和油墨等化工行业排放的废水中[2-3],是水源水突发水质污染的重要风险物质之一,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乙苯污染的技术措施主要有吹脱法[4]和粉末炭(PAC)吸附法[5],其中吹脱法具有对乙苯去除率高、不引入新的污染、不影响后续水处理单元正常运行等优点,对于具有吹脱装置的水厂来说是一种优先技术选择,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

收稿日期: 2010-11-22.
基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2008AA06A414).
作者简介: 林明利(1983—),男,博士研究生;
崔福义(1958—),男,教授,博士生导师.

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乙苯污染的一种有效措施[7],但目前针对 PAC 吸附去除原水中乙苯的研究少有报道. 本文以生活饮用水卫生标准所规定的乙苯限值 0.3 mg · L^{-1} 为处理后标准,在原水乙苯不同超标含量的情况下进行了 PAC 吸附小试研究,为给水厂应对原水突发乙苯污染的应急处理工艺选择提供参考.

1　实　验

取北方某水厂原水,浊度为 0.98 NTU,高锰酸钾指数为 3.55 mg · L^{-1},用 0.45 μm 滤膜过滤后,置于 4 ℃暗处备用. 将色谱纯乙苯溶于水中,配成一定质量浓度的乙苯使用液. 水中乙苯质量浓度采用吹扫捕集 - 气质联机法测定. PAC 选用木质和煤质炭各一种,其物理化学性质参见文献[8].

实验方案:1)在六联搅拌机上开展氯苯混凝沉淀实验;2)模拟水厂常规工艺运行;3)测定氯苯吸附等温线和吸附动力学曲线;4)进行原水中不同乙苯质量浓度情况下的 PAC 吸附效能研究.

2　结果与讨论

2.1　模拟常规工艺对原水中乙苯的去除效果

模拟常规工艺,包括混凝沉淀过滤,发现含有乙苯的原水经砂滤后,质量浓度基本不变,说明砂滤对水中乙苯基本无去除作用;混凝沉淀本身对水中乙苯几乎无去除效果,小试中乙苯质量浓度的降低主要是由快速搅拌过程中乙苯的挥发造成的. 分析认为混凝、沉淀和过滤主要去除了相对分子质量在 10 000 以上的有机物[9-10],对乙苯此类相对分子质量为 106.16 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乙苯污染,需研发能有效地应对原水突发乙苯污染的水处理设备和工艺.

2.2　PAC 对水中乙苯的吸附效能

2.2.1　吸附等温线

修正的 Freundlich 吸附等温式为

$$q_e = K\left(\frac{1\,000\rho_e}{D}\right)^n. \qquad (1)$$

其中:q_e 为平衡吸附量, mg · g^{-1}; K、n 均为常数; ρ_e 为吸附后乙苯的平衡质量浓度, mg · L^{-1}; D 是 PAC 投量, mg · L^{-1}.

采用式(1)对吸附等温线进行拟合[11],乙苯初始质量浓度为 3.38 mg · L^{-1},温度为 25 ℃, pH = 7.7,拟合结果如图 1 所示,由图可知,修正的 Freundlich 吸附等温式能很好地拟合吸附实验的数据,相关系数均大于 0.96,在实验中乙苯平衡质量浓度范围内,木质炭对水中乙苯的平衡吸附量高于煤质炭,这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.

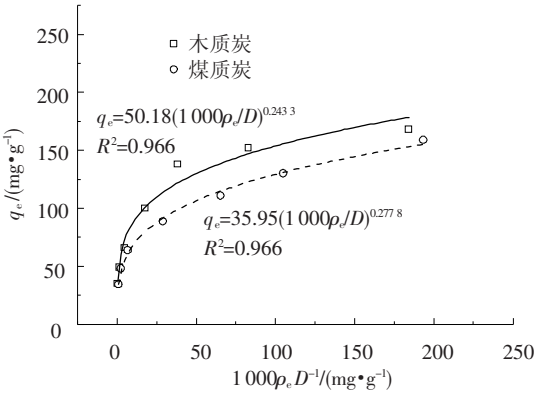

图 1　PAC 对原水中乙苯的吸附等温线

2.2.2　吸附动力学曲线

假二级动力学模型为

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

其中:k 为吸附常数;q_t 为 t 时刻 PAC 对乙苯的吸附量, mg · L^{-1}; $q_t = [1\,000(\rho_0 - \rho_t)]/D$, ρ_0、ρ_t 分别为溶液中乙苯的初始质量浓度和 t 时刻质量浓度.

采用式(2)对 PAC 吸附原水中乙苯的吸附动力学曲线进行拟合[12],乙苯初始质量浓度为 4.49 mg · L^{-1}, PAC 质量浓度为 50 mg · L^{-1},温度为 25 ℃,拟合结果如图 2 和表 1 所示,可见,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,木质炭对水中乙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. PAC 可实现对水中乙苯快速吸附去除,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 95% 以上. 因此为了充分利用 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.

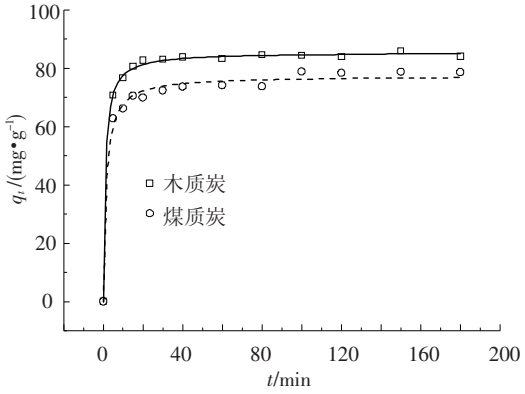

图 2　PAC 对原水中乙苯吸附速率曲线

表 1　PAC 对原水中乙苯吸附参数

PAC	q_e /(mg · g^{-1})	k/(g · mg^{-1} · min^{-1})	R^2
木质炭	85.43	0.001 4	0.999
煤质炭	77.36	0.009 1	0.991

2.2.3　乙苯初始质量浓度与 PAC 投量和吸附时间的关系

为使 PAC 吸附后水质达标,应使水中乙苯质量浓度 $\rho_e < 0.3$ mg · L^{-1},即

$$q_e = K\left(\frac{1\,000\rho_e}{D}\right)^n < K\left(\frac{300}{D}\right)^n. \tag{3}$$

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

$$q_t < \frac{K^2(300/D)^{2n}kt}{1 + K(300/D)^n kt}. \tag{4}$$

即

$$\frac{1\,000(\rho_0 - \rho_t)}{D} < \frac{K^2(300/D)^{2n}kt}{1 + K(300/D)^n kt}. \tag{5}$$

为使吸附 t 时间后水质达标,要求 $\rho_t < 0.3$ mg · L^{-1},代入式(5)可得出原水突发乙苯污染情况下乙苯初始质量浓度与 PAC 投量和吸附时间的关系为

$$\rho_0 < \frac{K^2 D(300/D)^{2n}kt}{1\,000[1 + K(300/D)^n kt]} + 0.3. \tag{6}$$

将 2.2.1 和 2.2.2 节中得出的吸附等温线和吸附动力学参数带入式(6),可以计算出将原水中乙苯质量浓度降低至 0.3 mg · L^{-1} 以下,不同 PAC 投量在不同吸附时间下所能处理的原水中乙苯的最大质量浓度. 当吸附时间为 30 min 时,要将原水处理达标(乙苯质量浓度小于 0.3 mg · L^{-1}),不同 PAC 投量所能处理的乙苯质量浓度计算值如表 2 所示,其中 ρ_1、ρ_2 分别为用木质炭和煤质炭处理原水时的乙苯的质量浓度.

表 2　不同 PAC 投量能处理的原水中乙苯的质量浓度

mg · L^{-1}

ρ (PAC)	ρ_1	ρ_2
100	6.58	4.84
90	6.10	4.51
80	5.61	4.18
70	5.11	3.83
60	4.59	3.47
50	4.04	3.08
40	3.46	2.68
30	2.85	2.24
20	2.18	1.76
10	1.42	1.19

2.2.4　实验验证

为验证表 1 的模型计算结果,进行原水中乙苯的 PAC 吸附小试实验,实验结果如表 3 所示. 根据表 3,由内插法可确定要将原水中乙苯质量浓度降至国标以内,不同投炭量所能处理的原水中乙苯的最大质量浓度,吸附时间为 30 min 时,不同 PAC 投量所能处理的原水中乙苯的最大质量浓度实验结果,如表 4 所示. 对比表 2 和表 4 可知,式(6)对较大投量的 PAC 所能处理的原水中乙苯最大质量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(6)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(乙苯平衡质量浓度较大)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.

综合表 2、4,可以提出不同污染水平下能够有效应对突发乙苯污染所需的 PAC 建议投量,结果如表 5 所示.

表 3　不同投量的 PAC 吸附前后原水中乙苯质量浓度

mg · L^{-1}

ρ (PAC)	ρ_1		ρ_2	
	吸附前	吸附后	吸附前	吸附后
100	7.06	0.23	4.49	0.216
	6.77	0.16	3.81	0.20
80	6.30	0.25	3.87	0.46
	5.09	0.16	3.06	0.25
60	5.14	0.28	2.89	0.25
	4.54	0.25	2.25	0.20
40	3.88	0.38	2.13	0.33
	2.89	0.23	1.74	0.22
20	2.43	0.55	1.32	0.40
	1.86	0.36	0.94	0.23

表 4　不同 PAC 投量吸附原水中乙苯的质量浓度　mg · L^{-1}

ρ (PAC)	ρ_1	ρ_2
100	6.7	4.5
80	5.7	3.5
60	4.5	2.9
40	2.9	1.7
20	1.5	1.0

表 5　原水中乙苯不同污染时所需的 PAC 建议投量

mg · L^{-1}

ρ(乙苯)	ρ (PAC)	
	木质炭	煤质炭
6.7	100	×
5.7	80	×
4.5	60	100
3.0	40	60
1.5	20	40
1.0	20	20

注:× 表示不建议投加此种粉末炭.

3 结　论

1)仅通过常规工艺难以有效去除水中乙苯污染,向原水中投加 PAC 进行吸附,可有效应对原水突发乙苯污染.

2)PAC 可快速吸附去除水中乙苯,5 min 吸附量可达到平衡吸附量的 80% 以上,30 min 吸附量可达 95% 以上. 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.

3)实际发生污染时,模型预测值可作为 PAC 投加量的初步参考值,具体投加量还需结合具体水质进行实验修正.

参考文献:

[1] International Agency for Research on Cancer. Evaluation of carcinogenic risks to humans: Report of World Health Organization[R]. Lyon: WHO, 2000.

[2] HENDERSON L, BRUSICK D, RATPAN F, *et al.* A review of the genotoxicity of ethylbenzene[J]. Mutation Research, 2007, 635(2/3): 81 – 89.

[3] SU F, LU C, HU S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010,353(1):83 – 91.

[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: 111 – 112.

[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.

[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.

[8] 林明利, 崔福义, 殷晓桃, 等. 应对突发氯苯污染的粉末炭吸附工艺实验研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2011 (5): 132 – 136.

[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.

[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.

[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.

(编辑　魏希柱)

(上接第 42 页)

[4] 夏圣骥, 李圭白, 张军, 等. 混凝/超滤去除地表水中颗粒物[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(10): 1567 – 1660.

[5] SUN Lihua, LI Xing, ZHANG Guoyu, *et al.* The substitution of sand filtration by immersed-UF for surface water treatment: pilot-scale studies [J]. Water Science & Technology, 2009, 69(9): 2337 – 2343.

[6] 沈裘昌. 谈以超滤技术为核心的组合处理工艺[J]. 给水排水, 2010, 36(3): 1.

[7] 黄明珠, 曹国栋, 李冬梅, 等. 佛山新城区优质水厂设计与运行分析[J]. 给水排水, 2008, 34(3): 12 – 16.

[8] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[9] LIANG Heng, YANG Yanling, GONG Weijia, *et al.* Effect of pretreatment by permanganate/chlorine on algae fouling control for ultrafiltration(UF) membrane system [J]. Desalination, 2008, 222: 74 – 80.

[10] 杨玉楠, 李文兰, 吴舜泽, 等. 膜法处理工艺去除微污染有机物的对比研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34(6): 780 – 783.

[11] HUANG Haiou, YOUNG T A, JACANGELO J G. Unified membrane fouling index for low pressure membrane filtration of natural waters: principles and methodology [J]. Environment Science & Technology, 2008, 42(3): 714 – 720.

[12] HOWE K J, CLARK M M. Effect of coagulation pretreatment on membrane filtration performance [J]. Journal of America Water Works Association, 2006, 98(4): 133 – 146.

[13] HOWE K J, MARWAH A, CHIU K P, *et al.* Effect of coagulation on the size of MF and UF membrane foulants [J]. Environment Science & Technology, 2006, 40(24): 7908 – 7913.

(编辑　刘　彤)