

突发性酚污染事故处理方法

韩洪军¹, 韩伟慧^{1,2}, 马文成¹, 王丽彩¹, 马春艳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, han13946003379@163.com;
2. 中冶南方工程技术有限公司, 430223 武汉)

摘要: 为应对日益增加的水体突发性污染事故, 研究了活性炭、活性炭纤维、膨润土和粉煤灰的吸附性能及吸附时间、温度等吸附条件对活性炭吸附酚性能的影响. 结果表明: 活性炭最适合做应急吸附材料, 吸附时间最好在 60 min 以上; 活性炭投加量增加, 去除率先迅速上升, 后趋于平缓; 苯酚初始质量浓度增加, 去除率略有下降. 当河流中发生突发性酚污染事故时, 可设置活性炭拦截吸附网.

关键词: 突发性污染事故; 酚; 活性炭; 吸附法

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2011)10-0029-04

Research on treatment method of sudden phenol pollution accident

HAN Hong-jun¹, HAN Wei-hui^{1,2}, MA Wen-cheng¹, WANG Li-cai¹, MA Chun-yan¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, han13946003379@163.com; 2. WISDRI Engineering & Research Incorporation Limited Company, 430223 Wuhan, China)

Abstract: In response to sudden phenol pollution accidents, the adsorption performance of activated carbon, carbon fiber, bentonite and fly ash were studied, and the effects of the adsorption time and temperature conditions on activated carbon were studied too. The results indicates that the activated carbon is the most appropriate adsorption material. The adsorption time should be preferably more than 60 min. With the dosage of activated carbon increasing, the removal rate rise rapidly, and then flatten. With the phenol initial concentration increasing, the removal rate decreased slightly. When the sudden phenol pollution accidents occurred in the river, the activated carbon interception and adsorption nets should be set.

Key words: sudden pollution accident; phenol; activated carbon; adsorption process

近年来,随着焦化、造纸和石油工业的迅速发展,产生了大量含酚废水^[1]. 一旦这些企业发生爆炸、泄漏等事件,将会引起突发性酚污染事故,给环境带来严重污染.

对突发性毒性有机废水处理的常用方法包括物理法、化学法、物理化学法和生物法等^[2]. 吸附法是利用吸附剂将废水中的酚类物质吸附从而达到净化废水的一种方法,目前常用的吸附剂有活性炭^[3]、膨润土^[4]、粉煤灰^[5]等. 本文主要研究利

用吸附法应对突发性酚污染事故.

1 实验

1.1 实验试剂、仪器与分析方法

试剂: 粒状活性炭(粒径约为 120 目,属木质活性炭,使用前烘干 24 h); 活性炭纤维(烘干后使用); 膨润土(烘干磨碎后使用); 粉煤灰; 苯酚,分析纯; 盐酸; 氢氧化钠; 4-氨基安替比林溶液. 仪器: TU-1810 紫外可见分光光度计、SHA-C 型往复式水浴恒温振荡器、HI221 型台式酸度计、FA(N) 型电子天平、DHG-9070A 恒温鼓风干燥箱. 分析方法: 4-氨基安替比林萃取法测苯酚.

1.2 实验水质

所用苯酚模拟废水用苯酚和去离子水配制.

收稿日期: 2010-05-15.

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA06A411); 国家专项经费资助项目(2008ZX07207); 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2010DX05).

作者简介: 韩洪军(1955—),男,教授,博士生导师.

1.3 实验方法

取一定体积的模拟废水于碘量瓶中,加入一定量的吸附材料,放入往复式水浴恒温振荡器中振荡一定时间,取出碘量瓶,静置,取上清液,用TU-1810紫外可见分光光度计在510 nm处测定苯酚的吸光度,根据所作标准曲线方程求出废水中苯酚平衡质量浓度,从而计算吸附材料对苯酚的吸附量和去除率。

2 结果与讨论

2.1 不同吸附材料的影响

分别称取一定质量的活性炭、活性炭纤维、膨润土和粉煤灰,放入250 mL碘量瓶中,并加入100 mL质量浓度为10 mg/L的苯酚溶液,放入恒温振荡器中,调节温度使其恒定在25℃,振荡速率为90 r/min。充分吸附24 h后,测定上清液中剩余苯酚质量浓度,并计算相应的吸附量,绘制吸附等温线。见图1~4。

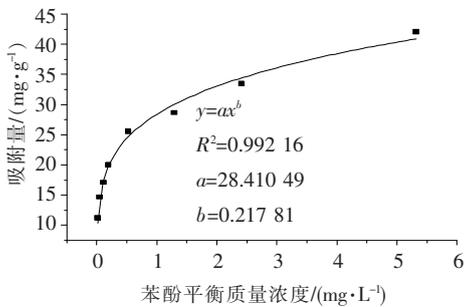


图1 活性炭纤维吸附性能曲线

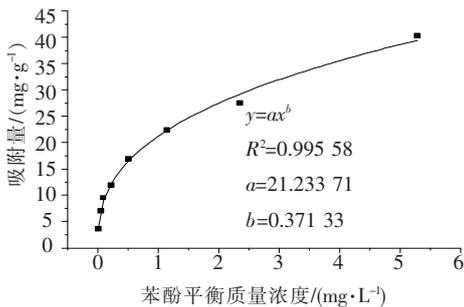


图2 活性炭吸附性能曲线

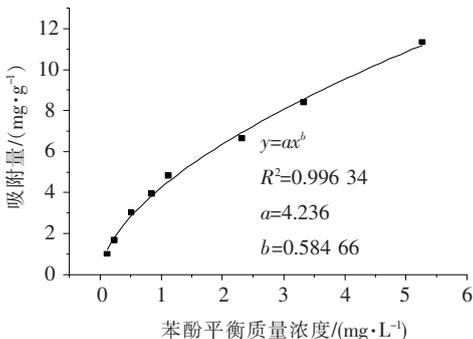


图3 膨润土吸附性能曲线

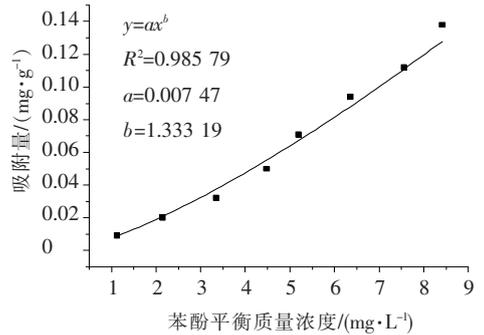


图4 粉煤灰吸附性能曲线

从图中可以看出,这几种吸附材料对苯酚的吸附性能曲线均符合弗兰德里希(Freundlich)吸附等温式,其数学模型为

$$q = k\rho^{1/n}$$

式中: ρ 为平衡质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q 为吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k 和 $1/n$ 为吸附常数。 $1/n$ 值与吸附强度有关, $1/n$ 值越小,吸附性能越好。而 k 值与吸附容量有关, k 越大,吸附容量越大^[6]。

通过回归分析知,这几种物质的吸附等温式及相关系数见表1。可以看出,活性炭纤维和活性炭的 k 较大,即吸附容量较大,而 $1/n$ 较少,说明吸附性能较好;膨润土次之;粉煤灰的吸附性能较差。所以,在应急处理时,建议选择吸附性能较好的活性炭类材料。活性炭与活性炭纤维性能相差不多,而活性炭纤维价格较高(约为活性炭的5~10倍),用于大量应急使用时较为困难,所以,选定活性炭作为应急吸附材料。

表1 吸附等温式系数

吸附材料	吸附等温式	k	$1/n$
活性炭纤维	$q = 28.410\rho^{0.218}$	28.410	0.218
活性炭	$q = 21.234\rho^{0.371}$	21.234	0.371
膨润土	$q = 4.236\rho^{0.585}$	4.236	0.585
粉煤灰	$q = 0.007\rho^{1.333}$	0.007	1.333

由活性炭的吸附等温式可知,当苯酚的平衡质量浓度在0.1 mg/L(国家地表水水质评价标准《GBGB3838-2002》中允许限值)时,活性炭的吸附容量约为9.04 mg/g;当苯酚平衡质量浓度在0.002 mg/L(国家生活饮用水水质标准中允许限值)时,活性炭的吸附容量约为2.12 mg/g。

2.2 吸附时间的影响

在碘量瓶中加入质量浓度为0.80 mg/L的苯酚模拟废水100 mL,再加入60 mg/L活性炭,调节恒温振荡器的温度为25℃,振荡速率为90 r/min,振荡10、20、30、40、50、60、90、120 min后,静止分层,测定其上清液中剩余苯酚的质量浓度^[7],如图5所示。可以看出,初始的吸附速率较快,活性炭对苯酚的快速吸附时间约为20 min,即

能达到其吸附容量的 80% 以上;吸附时间约为 40 min,即能达到其吸附容量的 90% 以上;吸附时间超过 60 min 后,对苯酚的去除效果基本不变,此时吸附达到饱和.这是因为活性炭对苯酚的吸附主要是物理吸附^[8],被活性炭吸附的苯酚堵塞了活性炭的孔隙,活性炭表面的活性位点也随之减少,其对苯酚的吸附量也逐渐减少.因此,活性炭对苯酚的吸附时间最好能够达到 60 min.本试验的吸附时间采用 60 min.

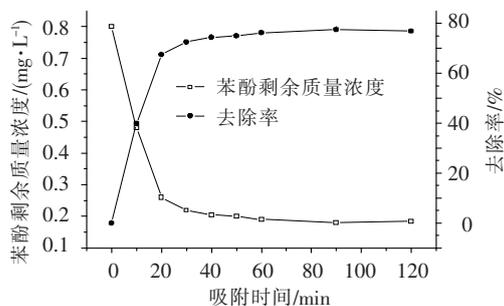


图 5 吸附时间对苯酚去除效果的影响

2.3 活性炭投加量的影响

在碘量瓶中加入质量浓度为 0.80 mg/L 的苯酚模拟废水 100 mL,加入活性炭的质量浓度为 10、20、30、40、50、60、80、100、120、140、160 mg/L,调节恒温振荡器的温度为 25 ℃,振荡速率为 90 r/min,振荡 1 h 后,静止分层,测定其上清液,实验结果见图 6.可以看出,投加量对处理效果有很大影响.随着活性炭投加量的增加,苯酚的去除率先是迅速上升,然后逐渐趋于平缓.这是因为当原水中苯酚的质量浓度一定时,初始活性炭不足,吸附量很快达到饱和,去除率不高.而随着活性炭加入量的增多,可供吸附的活性炭位点增多,活性炭上吸附的苯酚绝对量增加,吸附去除率也随之升高.但按照吸附平衡规律 $q = kp^{1/n}$,随着平衡质量浓度的降低,活性炭吸附容量也随之降低,所以,当活性炭的投加达到一定量时,活性炭吸附逐渐趋于平衡,去除率也趋于平缓.

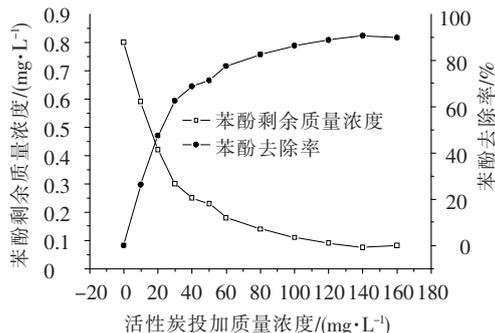


图 6 活性炭投加量对苯酚去除效果的影响

当苯酚的原始质量浓度为 0.80 mg/L 时,最佳投加质量浓度为 120 mg/L,此时水样中苯酚的

剩余质量浓度已经远低于国家地表水水质评价标准的限值 0.1 mg/L.说明投加活性炭进行苯酚水污染的应急处理是有效可行的.在实际应急处理的应用中,其投加量应该根据污染的情况而定.

2.4 苯酚质量浓度的影响

在碘量瓶中加入质量浓度为 0.08、0.16、0.4、0.80、1.60、2.40、3.20、4.00 mg/L 的苯酚模拟废水 100 mL,再加入质量浓度为 60 mg/L 的活性炭,调节恒温振荡器的温度为 25 ℃,振荡速率为 90 r/min,振荡 1 h 后,静止分层,测定其上清液,实验结果见图 7.可以看出,苯酚初始质量浓度在 0.08 ~ 1.60 mg/L 内,经过 1 h 的吸附处理,吸附去除率均可达 76.25% 以上.但苯酚初始质量浓度大于 1.60 mg/L 时,苯酚的吸附去除率开始下降,从 76.0% 下降到 72.9%.随着苯酚初始质量浓度的增加,活性炭对苯酚的吸附去除率呈下降趋势,但变化并不显著.

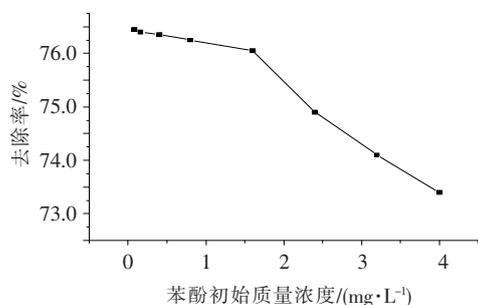


图 7 苯酚初始质量浓度对吸附效果的影响

3 活性炭拦截吸附网

当突发性污染事故发生时,对已经泄漏到水体中的污染物,可以选择活性炭为吸附剂进行处理,以减少污染物质量浓度.具体可设置活性炭拦截吸附网.其形式见图 8.

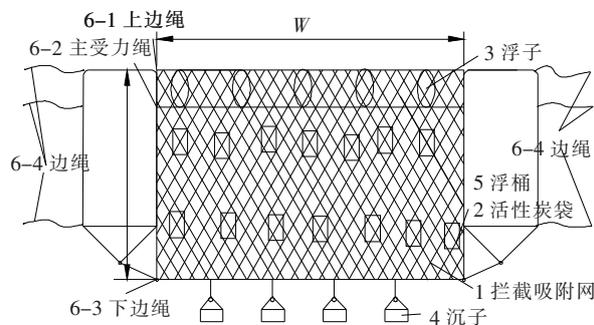


图 8 活性炭拦截吸附网

《地表水环境质量标准》规定地表水中挥发酚质量浓度应低于 0.1 mg/L,国家水质标准中尚无总酚的标准,因此,按水中总酚质量浓度应低于 0.1 mg/L 考虑.而 2007 年松花江硝基苯污染事故发生时,到达哈尔滨市最高超标 33 倍^[9].以

此为借鉴,假设总酚质量浓度超标 50 倍考虑,即水体中酚质量浓度达 5 mg/L. 事实上,当突发性酚污染事故发生时,所含污染物的质量浓度和种类也可能有所不同,有的比苯酚的吸附性能好,有些则不如苯酚的吸附性能,且各种有机物之间还存在一定的竞争. 按苯酚的吸附性能粗略估算,活性炭用量计算如下.

根据活性炭吸附等温式 $q = 21.234\rho^{0.371}$. 知:当平衡质量浓度为 0.1 mg/L 时,吸附量 q 为 9.04 mg/g;当平衡质量浓度为 5.0 mg/L 时, q 为 38.58 mg/g;考虑到质量浓度变化对吸附量的影响,取其平均值为 23.81 mg/g. 则当水中初始酚质量浓度为 5 mg/L,欲降低到 0.1 mg/L,单位体积水需要投加的活性炭量

$$m = \frac{\rho_0 - \rho_c}{q} = \frac{4.9}{23.81} = 0.206 \text{ kg/m}^3.$$

假设每 1 000 m 设置一组活性炭拦截吸附网,为保证水流对下游河床不产生较大的冲刷,应满足拦截后的水流速度 $v_{\text{实}} \leq 1.2v$,即过水面积 $S_{\text{实}} \geq 1/1.2 S = 0.833 S$,则活性炭所占面积 $S_c \leq S - 0.833S = 0.167S$,取 $S_c = 0.16S$.

活性炭拦截吸附网单位面积活性炭堆积厚度

$$H = \frac{m \times L \times S}{\rho \times 0.16S} = \frac{0.206 \times 1\,000}{450 \times 0.16} = 2.86 \text{ m}.$$

而活性炭的密度为 0.35 ~ 0.55 g/cm³,取均值 $\rho = 0.45 \text{ g/cm}^3 = 450 \text{ kg/m}^3$. 每袋活性炭厚度约 0.3 ~ 0.5 m,取均值 0.4 m,需活性炭约 7 袋. 为保证安全,乘以 1.5 安全系数,则可设置 10 袋.

因此,当水体中酚污染物超标 50 倍时,可于每 1 000 m 处设置一组活性炭拦截吸附网,而每 10 张网为一组. 活性炭所占面积为吸附网面积的 16%,每袋活性炭厚约 0.4 m. 由小船牵引活性炭拦截吸附网,随污染带共同移动,拦截吸附去除水体中的酚污染物. 试验中取 1 000 mm × 1 000 mm 的活性炭拦截吸附网在中煤龙化哈尔滨煤化工有限公司排放含酚废水的明渠内进行吸附试验,实验装置运行了 12 h,活性炭对苯酚的吸附去除率为 60% ~ 70%,效果良好.

实际应用中,活性炭拦截吸附网上活性炭的质量浓度和布置距离可根据现场试验调整决定.

4 结 论

1) 活性炭、活性炭纤维、膨润土和粉煤灰的吸附性能均符合 Freundlich 吸附等温式,其中活性炭的吸附性能较好且价格相对低廉,宜作为应

急吸附材料,其吸附等温式为 $q = 21.234\rho^{0.371}$.

2) 活性炭对苯酚的吸附时间最好达 60 min; 15 ~ 25 °C 时处理效果最好;活性炭投加量增加,去除率先迅速上升,然后逐渐趋于平缓;苯酚初始质量浓度增加,去除率呈下降趋势,但变化不显著.

3) 当河流中发生突发性酚污染事故时,可以在水体中设置活性炭拦截吸附网. 当水体中酚污染物超标 50 倍时,可于每 1 000 m 处设置一组 (10 张) 活性炭拦截吸附网,由小船牵引随污染带共同移动. 实际应用中,活性炭的质量浓度和布置可以根据现场试验而调整.

参 考 文 献:

- [1] 杨凤. 生物活性炭处理苯酚废水的试验研究[D]. 南京: 河海大学, 2007.
- [2] 张洪杰, 徐向舟, 张兴文. 突发性水污染事故有机废水处理技术研究进展[J]. 水资源与水工程学报, 2009, 20(5): 67-71.
- [3] LING Yanzhu. The study of distribution and fate of nitrobenzene in a water/sediment microcosm[J]. Chemosphere, 2007, 69: 1579-1585.
- [4] ZHU Lizhong, KEN Xiaogang, YU Shaobin. Use of cetyltrimethylammonium bromide bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(21): 374-378.
- [5] HUI Li, DE Longxu. The future resources for eco-building materials: II. fly ash and coal waste[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 24(4): 667-672.
- [6] 傅金祥, 王锋, 由昆, 等. 粉末活性炭吸附工艺应急处理苯酚污染[J]. 沈阳建筑大学学报, 2008, 24(4): 633-636.
- [7] 杨凯. 活性炭对对苯二酚的吸附试验研究[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(3): 62-64.
- [8] HUGUES H, HERVE G, HERVE S. Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC)[J]. Water Research, 2008, 42(6/7): 1635-1643.
- [9] 陈忠林, 马军, 李圭白, 等. 受硝基苯污染松花江原水的应急处理工艺研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(13): 1-5.

(编辑 刘 彤)