

水源水中典型化学品突发污染的应急处理

陈蓓蓓¹, 高乃云^{1*}, 鲁文敏¹, 尚亚波², 秦祖群²

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 镇江市自来水公司, 镇江 212001)

摘要 针对被典型化学品双酚 A (BPA) 与邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) 污染原水的应急处理工艺进行了研究. 结果表明, 活性炭吸附可有效去除双酚 A 和 DEP. 拟二级动力学模型和 Elovich 模型较好地描述粉末活性炭对原水中 BPA 和 DEP 的吸附过程. 中试条件下, 50 mg/L 的粉末活性炭可分别将原水中浓度约为 500 $\mu\text{g/L}$ 的双酚 A 和 3.3 mg/L 的 DEP 处理达标. 炭砂滤柱对 2 种化学品的动态吸附表明, BPA 和 DEP 的去除率受它们初始浓度的影响较小, 在滤速为 5.1 ~ 15.3 m/h 的范围内 BPA 和 DEP 的去除率基本不受滤速的影响. 当同时采用粉末活性炭和炭砂滤柱工艺时, PAC 的吸附过程是去除污染的主要阶段. 炭砂滤柱可以作为粉末活性炭的有效补充保证一定的安全系数. KMnO_4 和 Cl_2 均不能氧化 DEP. 3 mg/L 的 KMnO_4 和 1.5 mg/L 的 Cl_2 可几乎完全氧化水中浓度为 850 $\mu\text{g/L}$ 的 BPA. BPA 的氯化产物和 KMnO_4 的氧化产物及其毒性有待于进一步研究. 1.5 mg/L 高锰酸钾和 PAC 联用对去除 DEP 无协同作用, 对去除 BPA 有促进作用.

关键词 水源水; 突发污染; 双酚 A; 邻苯二甲酸二乙酯; 活性炭; 预氧化

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)06- -

Study on Emergent Treatment of Source Water Contaminated by Representative Chemicals

CHEN Bei-bei¹, GAO Nai-yun¹, LU Wen-min¹, SHANG Ya-bo², QIN Zu-qun²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Zhenjiang Water Company, Zhenjiang 212001, China)

Abstract Emergent treatment of source water polluted by representative chemical bisphenol-A and Di-ethyl phthalate was researched. The results indicate that activated carbon adsorption could achieve high efficiencies to remove the two chemicals. The pseudo second-order adsorption kinetic model and Elovich kinetic model can be used to describe the powdered activated carbon (PAC) adsorption process of BPA and DEP in raw water. In pilot test, 50 mg/L PAC dosage can get the pollution concentration of 500 $\mu\text{g/L}$ BPA or 3.3 mg/L DEP comply with the requirement of water quality standard. The dynamic adsorption of carbon-sand filter was also studied, and removal efficiencies of BPA and DEP were hardly influenced by their original concentrations and the filtering velocity among 5.1-15.3 m/h of carbon-sand filter. When PAC adsorption was combined with carbon-sand filter, PAC adsorption contributes most to removing pollution, and carbon-sand filter as the supplement of PAC can strengthen safety. DEP can't be oxidized by KMnO_4 or Cl_2 , but 850 $\mu\text{g/L}$ BPA can be almost completely oxidized by 3 mg/L KMnO_4 and 1.5 mg/L Cl_2 . The oxidation products of BPA as well as their toxicity need further study. PAC adsorption combined with 1.5 mg/L KMnO_4 preoxidation can't improve the removal efficiency of DEP, but can improve BPA removal efficiency.

Key words source water; emergent pollution; bisphenol-A; Di-ethyl phthalate; activated carbon; preoxidation

邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) 为邻苯二甲酸酯类的一种, 美国环保局重点控制的污染物名单中包含 6 种邻苯二甲酸酯类化合物, 其中一种就是 DEP. DEP 具有广泛的工业应用, 它是作为溶剂用来制造工业产品的. 双酚 A (BPA) 是一种常用的化工原料, 全球范围的年产量约为 280 万 t, 在地表水中检出频率也较高^[1,2]. BPA 属低毒性化学物, 具有雌激素活性, 在人体内能起到干扰体内正常激素分泌的作用, 从而影响生殖功能, 导致恶性肿瘤的产生. 经研究发现, 双酚 A 影响高等动物多方面的生理代谢. 即使是低剂量 (相当于环境中的剂量) 染毒, 也会造成严重的损伤.

近年来, 由化学品引起的突发污染事件时有发生, 严重影响了社会生产和生活. 而水厂的常规处理

工艺去除效果极其有限. 芮旻等^[3]研究表明, 进水浓度为 200 ~ 300 $\mu\text{g/L}$ 条件下经过混凝、沉淀和砂滤后, BPA 的去除率分别仅为 25.38%. 田怀军等^[4]对以长江和嘉陵江为水源的 5 家自来水出厂水的检测表明, 出厂水中与对应的自来水厂的原水相比较, 出厂水和原水中检测到邻苯二甲酸酯类物质的种类一样, 而且浓度比原水浓度更高. 饮用水卫生标准 GB 5749-2006 规定水中双酚 A 和邻苯二甲酸二乙酯的

收稿日期: 2008-07-17; 修订日期: 2008-09-16

基金项目: 江苏省科技厅社会发展计划项目 (BS006039); “十一五”国家科技支撑计划项目 (2006BAJ08B06, 2007BAC26B03, 2006BAJ08B02)

作者简介: 陈蓓蓓 (1983 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水处理技术. E-mail: chenbeibei2001@163.com

* 通讯联系人. E-mail: gaonaiyun@mail.tongji.edu.cn

限值分别为 0.01 mg/L和 0.3 mg/L ,因此本研究设定双酚 A 和 DEP 的污染浓度分别为 0.5 ~ 1 mg/L和 3 mg/L左右 .

1 材料与方法

1.1 实验装置与仪器

TA6-2 程控混凝实验搅拌仪(武汉恒岭科技有限公司). 高效液相色谱仪(岛津 LC-2010 AHT),采用 shim-pack VP-ODS 色谱柱(250 mm × 4.6 mm i. d.)

表 1 BPA 与 DEP 的主要物化性质^{5 6]}

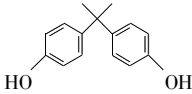
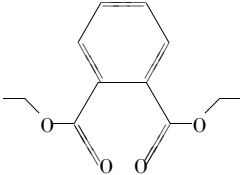
名称	结构式	分子式	相对分子质量	水中溶解度/mg·L ⁻¹	lg K _{ow}
双酚 A		C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228.3	120 ~ 300	3.4
邻苯二甲酸二乙酯		C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.2	591	2.47

表 2 实验水物化性质

水温/℃	浑浊度/NTU	pH	高锰酸盐指数/mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹
21 ~ 27.5	38 ~ 102	7.17 ~ 7.76	1.76 ~ 2.98	0.041 ~ 0.118

1.3 实验方法

双酚 A 测定的色谱条件为 :流动相为乙腈 :水 = 80:20 ;流动相流速 0.8 mL/min ;检测波长 224 nm ;进样量 10 μL ;分析时间 6 min(BPA 出峰时间 4.56 min). 邻苯二甲酸二乙酯测定的色谱条件为 :流动相为甲醇 :水 = 65:35 ;流动相流速 0.8 mL/min ;检测波长 240 nm ;柱温 35℃ ;进样量 10 μL ;分析时间 14 min (邻苯二甲酸二乙酯出峰时间 11.49 min).

小试试验采用烧杯试验的方法 ,将一系列

测定双酚 A 和 DEP. 粉末活性炭为分析纯(上海国药集团生产),山西新华活性炭厂生产的颗粒活性炭 ZJ15. 双酚 A 为化学纯(国药集团化学试剂有限公司),邻苯二甲酸二乙酯为分析纯(上海凌峰化学试剂有限公司). 液相色谱流动相——乙腈、甲醇为 HPLC 级(Sigma 公司),超纯水(Milli-Q).

1.2 双酚 A 和 DEP 的性质和原水水质

双酚 A 与 DEP 的主要物化性质见表 1. 实验采用长江镇江段原水为本底水 ,其水质见表 2.

1 000 mL配制有一定浓度污染物的水样 ,置于混凝试验搅拌仪上 ,投加一定浓度的氧化剂或粉末活性炭 ,以 300 r/min快速搅拌 20 min 后 ,投加适量混凝剂聚合硫酸铁 ,快速混合 1.5 min ,搅拌强度为 300 r/min. 一级混凝转速 80 r/min ,时间为 6 min ;二级混凝转速为 40 r/min ,时间为 9 min ;最后静沉 30 min . 取沉淀后上清液测定目标物质的浓度 .

中试设备由进水水箱、机械搅拌絮凝池、斜板沉淀池、滤柱等组成 ,见图 1. 设计产水量为 1 m³/h. 投

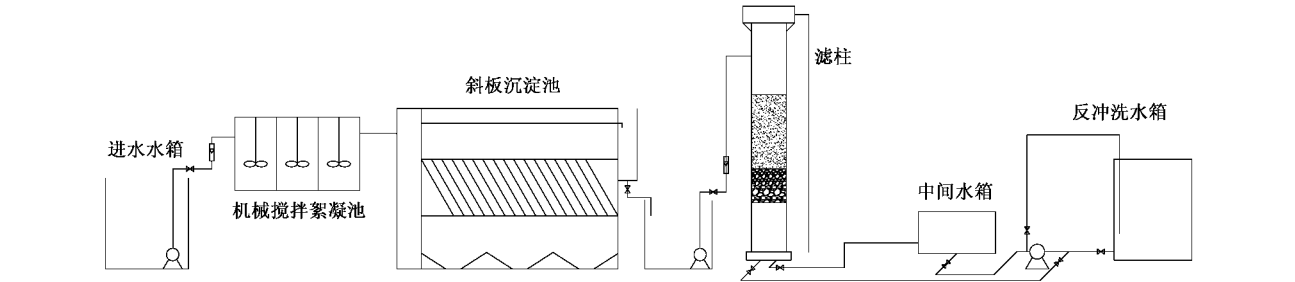


图 1 中试试验工艺流程示意

Fig.1 Flow diagram of process in the pilot test

加 PAC 时,活性炭配制成炭浆后由计量泵打至进水箱。进水箱设有搅拌器,转速约为 200 r/min,以保证活性炭等物质和原水充分混合而不沉降。1.2 m × 0.4 m × 0.7 m 的机械搅拌絮凝装置分为三级,一级絮凝桨板转速为 200 r/min,二级絮凝桨板转速为 60 r/min,三级絮凝桨板转速为 30 r/min。斜板沉淀池尺寸为 2.5 m × 1 m × 1.4 m,斜板长度为 0.5 m。沉淀水进入高为 2.5 m、直径为 30 cm 的滤柱过滤,滤料采用 15 目的颗粒活性炭和粒径为 0.5 ~ 1.2 mm 的石英砂,厚度均为 40 cm,滤速保持在 8.5 m/h 左右。每做完一个工况,滤柱都进行反冲洗。

2 结果与分析

2.1 粉末活性炭(PAC)

2.1.1 粉末活性炭对 BPA 与 DEP 的吸附速率

一般说来,粉末活性炭的吸附过程大致分成 3

个阶段 0 ~ 30 min 是快速吸附期,污染物浓度下降很快,在此期间活性炭对污染物的吸附能力可以发挥 70% 左右;30 ~ 120 min 是减速吸附期,此间吸附速率逐渐变慢,至 120 min 时活性炭对污染物的吸附能力可以发挥 90% 以上;120 min 以后是平衡吸附期,污染物浓度随时间的延长变化不大。因中试条件下原水与 PAC 接触时间有限(约为 20 min),所以本试验选取吸附阶段的前 120 min 进行研究。

如图 2 所示,PAC 对 BPA 和 DEP 的吸附量均随投炭量的增加而降低,由于 BPA 的初始浓度为 970 μg/L,DEP 的初始浓度为 4.7 mg/L,而活性炭的投加量相对较低,所以不易达到平衡状态。当 PAC 投量分别为 10 mg/L 和 20 mg/L 时,在原水中吸附 2 h 后还没有完全达到平衡,快速吸附阶段仍是前 30 min。原水中这 2 种物质在与 PAC 充分混合 20 min 后均可达到 70% ~ 80% 的吸附容量。

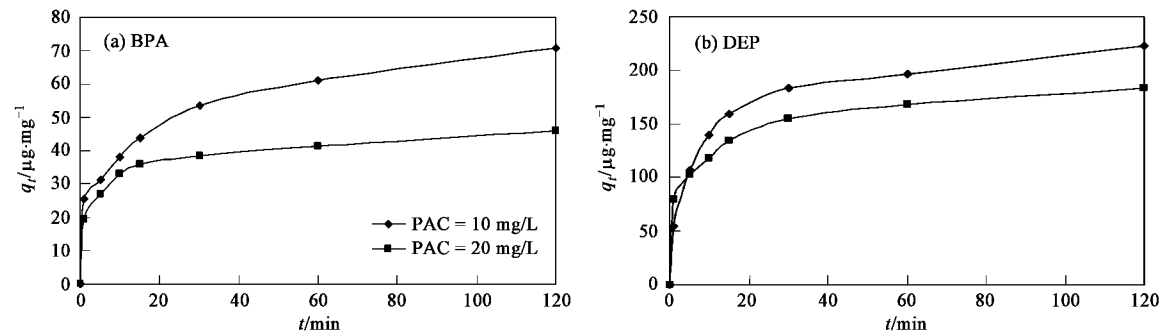


图 2 不同 PAC 投量下 BPA 和 DEP 的吸附曲线
Fig.2 Adsorption curves of BPA and DEP at different PAC dosage

动力学研究的目的是为了便于分析,找到以速率常数的形式来描述吸附过程的简单的数学模型。常见的模型有拟一级动力学模型和拟二级动力学模型,另有一种 Elovich 模型,它是把吸附过程描述为如大规模解体的扩散、表面扩散以及启动催化表面等一系列反应机制的^[7],广泛应用于液相吸附过程。

拟一级动力学模型:

ln(q_e - q_t) = lnq_e - k₁ t (1)

拟二级动力学模型

t / q_t = 1 / (k₂ q_e²) + t / q_e (2)

Elovich 模型

q_t = 1 / b ln(ab) + 1 / b ln t (3)

式中,q_e 为平衡时的固相浓度,μg/mg;q_t 为 t 时刻的固相浓度,μg/mg;k₁ 为拟一级动力学模型的速率常

数,min⁻¹;k₂ 为拟二级动力学模型的速率常数,mg(μg·min)⁻¹;t 为吸附时间,min;a、b 为 Elovich 模型常数。

由图 3、4 和表 3 可知,对于 BPA 与 DEP 来说,拟二级反应动力学模型和 Elovich 模型均能较好地拟合粉末活性炭对 BPA 和 DEP 的吸附过程,从相关性 r² 来看,拟合程度从大到小依次是拟二级动力学模型 > Elovich 模型 > 拟一级动力学模型。拟二级动力学模型可很好地描述 BPA 与 DEP 的整个吸附过程,说明活性炭对它们的吸附是以化学吸附为主^[8]。BPA 与 DEP 的吸附动力学速率常数 k₁、k₂ 均随活性炭投量的增加而增大,这表明活性炭投量越大,BPA 与 DEP 被吸附的速度越快,q_e 均随活性炭投量的增加而减小,这是因为活性炭投量增加而使 BPA 和 DEP 的平衡浓度减小,所以对应的 q_e 也减小。

2.1.2 粉末活性炭的投加量

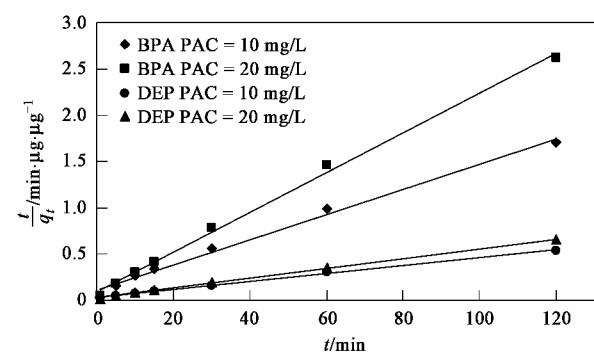


图3 不同 PAC 投量下 BPA 和 DEP 吸附速率拟二级动力学拟合曲线

Fig.3 The pseudo second-order adsorption kinetics curves of BPA and DEP at different PAC dosage

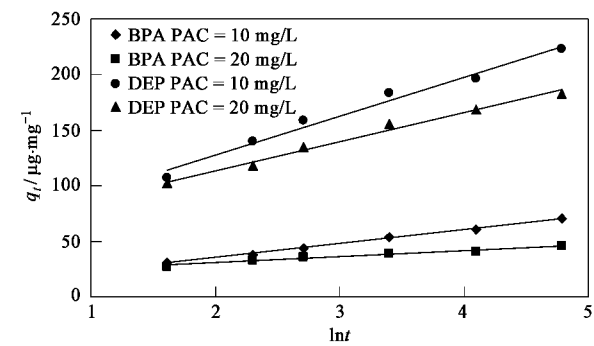


图4 不同 PAC 投量下 BPA 和 DEP 吸附速率 Elovich 模型拟合曲线

Fig.4 The Elovich model curves of BPA and DEP at different PAC dosage

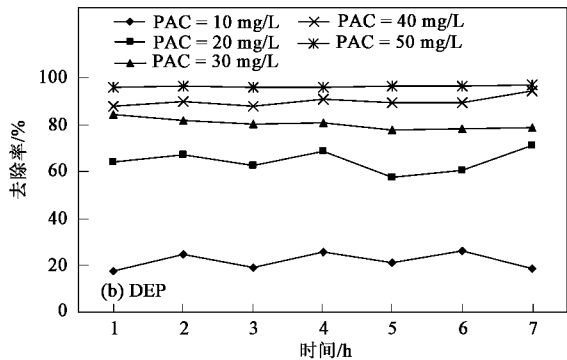
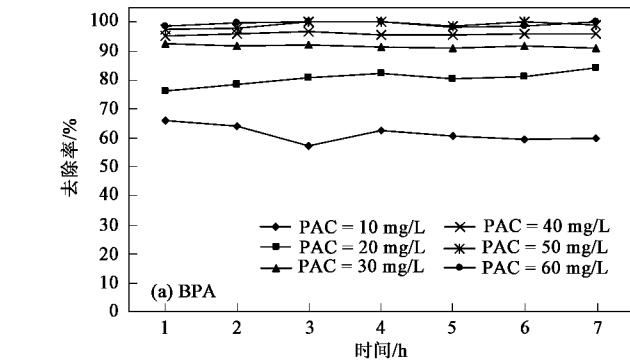


图5 PAC 各投量下沉淀水 BPA 和 DEP 的去除效果

Fig.5 Removal effect of BPA and DEP in the water from sedimentation at different PAC dosage

2.2 炭砂滤柱动态吸附

2.2.1 进水浓度的影响

中试的炭砂滤柱由 40 cm 的石英砂层和 40 cm 的颗粒炭层组成,滤速为 8.5 m/h。如图 6 所示,BPA 进水浓度为 21.2 ~ 501.8 μg/L 时,滤后水去除率平均

表 3 不同 PAC 投量下双酚 A 和 DEP 的动力学参数				
Table 3 Kinetic parameters for BPA and DEP at different PAC dosage				
参数	双酚 A		邻苯二甲酸二乙酯	
PAC 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	10	20	10	20
$q_e/\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	61.710 3	39.212 5	199.682 9	160.404 1
$k_1 \times 10^2/\text{min}^{-1}$	10.68	31.02	13.20	20.18
r^2	0.649 0	0.641 1	0.902 5	0.531 9
$q_e/\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	73.529 4	46.511 6	232.558 1	188.679 2
$k_2 \times 10^3/\text{mg} \cdot (\mu\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$	1.681	5.052	0.672	1.089
r^2	0.992 6	0.997 0	0.996 8	0.997 8
$a/\text{mg} \cdot (\mu\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$	28.000 9	196.739 4	179.341	275.971
$b/\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	0.079 6	0.182 4	0.028 5	0.038 4
r^2	0.997 7	0.969 9	0.980 4	0.987 3

当 BPA 初始浓度约为 500 μg/L 时,各 PAC 投量对它的去除率如图 5(a)所示。PAC 为 10 mg/L 时,沉淀水的去除率就为 61.4%,可见活性炭对 BPA 的去除效果较好。随着 PAC 浓度的增加,去除率缓慢增加,至 PAC 投量为 50 mg/L 时,沉淀水出水 BPA 浓度才降至 10 μg/L 以下,达到水质标准。60 mg/L 的投加量下,BPA 的去除率为 99.3%,仅比 50 mg/L 时增加了 0.3%。

当 DEP 的初始浓度约为 3.3 mg/L 时,各 PAC 投量对它的去除率如图 5(b)所示。由于 DEP 的初始浓度比 BPA 高,所以相同 PAC 投量下对它的去除率则比 BPA 低。若将沉淀水中 DEP 去除至 0.3 mg/L 以下,则 PAC 的投加量必须达到 50 mg/L,此时 PAC 对 DEP 的去除率约为 96.4%。

为 62.4%,BPA 浓度为 10.6 μg/L 时,出水浓度为 0。DEP 的进水浓度在 0.33 ~ 3.38 mg/L 时,滤柱对其去除效率在 69.8% ~ 73.4% 的范围内,只有 DEP 进水浓度为 0.12 mg/L 时,去除率才跃升至 82.8%。这种现象说明,当滤速恒定时,一定范围内污染物浓度对

出水去除率没有影响,并且由于 BPA 和 DEP 的分子量相近,结构相似,它们去除率都是在 60% ~ 70% 左右.只有当污染物浓度在 10 $\mu\text{g/L}$ 左右时,炭砂滤

柱基本可以全部去除,这是因为它们的浓度已经降低到可被直接去除的范围了.那么炭砂滤柱去除 BPA 和 DEP 的影响因素就只有滤层结构和滤速了.

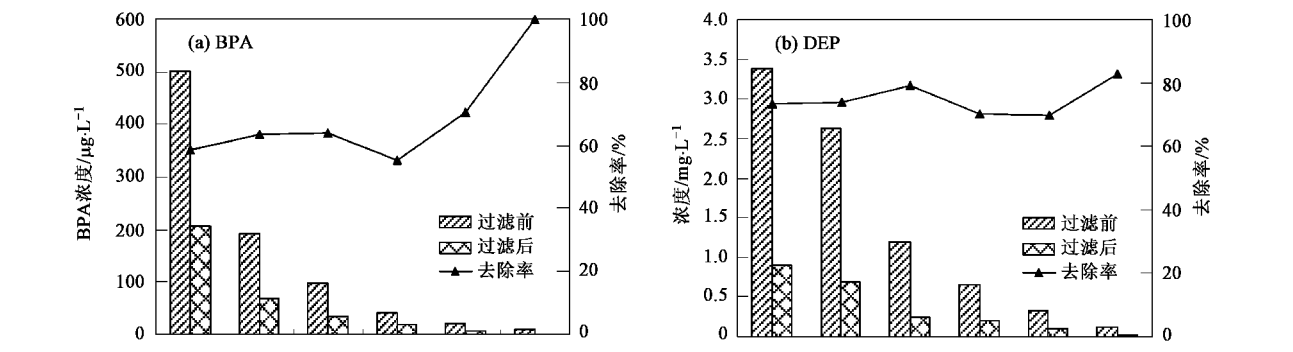


图 6 炭砂滤柱对各进水 BPA 和 DEP 的去除效果
Fig.6 Removal efficiencies of BPA and DEP by carbon-sand filter at different influent concentration

2.2.2 滤速的影响

从图 7 炭砂滤柱对这 2 种物质的去除效果看,当滤速在 1.5 ~ 5.1 m/h 的范围时,污染物的去除率随滤速的增大而有略微的下降,当滤速在 5.1 ~ 15.3 m/h 时,污染物的去除率均比较稳定,可以认为在常规水处理滤速 7 ~ 10 m/h 的范围内,滤速对炭砂滤柱去除污染的影响可以忽略.因此在使用炭砂过滤的

情况下,水厂不必通过降低滤速减少产量来去除污染.滤前 BPA 的浓度为 244 $\mu\text{g/L}$,滤后平均去除率为 59.6%.滤前 DEP 的浓度为 3.3 mg/L,炭砂滤柱的平均去除率为 76.2%,从 UV_{254} 的去除效果来看,DEP 所对应的水中 UV_{254} 的去除率也比 BPA 对应的高,原因可能是 BPA 中试时使用的旧炭不及 DEP 中试时更换的新炭去除效率高.

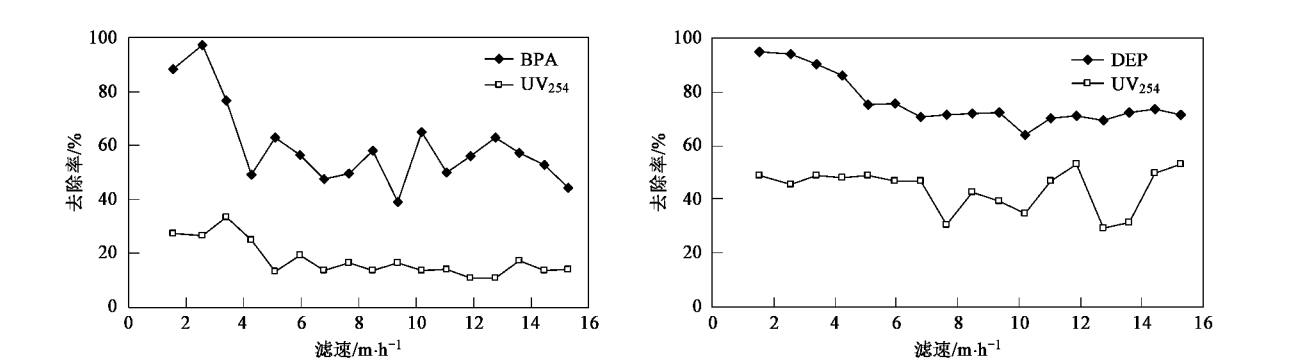


图 7 BPA、DEP 和 UV_{254} 随炭砂滤柱滤速变化的去除效果
Fig.7 BPA , DEP and UV_{254} removal efficiencies varying with filtering velocity of carbon-sand filter

2.3 粉末活性炭与炭砂滤柱联用

如图 8 所示,当原水 BPA 浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 时,污染原水与 40 mg/L 的 PAC 充分混合 20 min 后就达到 94.7% 的去除效果.混凝沉淀过程中 BPA 的去除率为 1.1%,通过炭砂滤柱后,滤后水的 BPA 浓度降至 7.5 $\mu\text{g/L}$,达到水质标准.

当 PAC 投量为 30 mg/L 时,各流程去除 DEP 的效果如图 9. DEP 初始浓度约为 3.3 mg/L,经与 PAC 在进水水箱混合 20 min 后,平均去除率达到

58.4%,沉淀后 DEP 的去除率增加至 80.4%,经过炭砂滤柱处理后,DEP 的浓度基本达标,平均为 0.196 mg/L,这说明 PAC 与炭砂滤柱的联合使用可以有效将 mg 级的 DEP 污染处理达标.

虽然 PAC 的去除部分在整个处理流程中占主要地位,但 GAC 层的去除部分也是不可忽略的,它起到抵御污染的最后屏障的作用.因此,GAC 层的存在不仅可以减少 PAC 的投加量节约成本,也可降低由 PAC 投量过大造成的混凝沉淀除浊的负担.

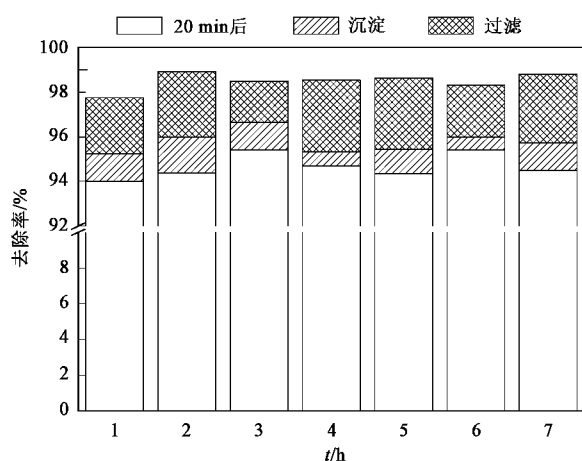


图 8 PAC = 40 mg/L时各流程出水 BPA 的去除效果

Fig. 8 Removal effect of BPA in treatment process when PAC dosage was 40 mg/L

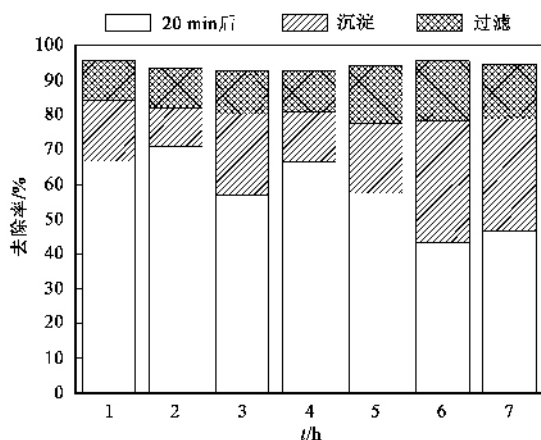


图 9 PAC = 30 mg/L时各流程出水 DEP 的去除效果

Fig. 9 Removal effect of DEP in treatment process when PAC dosage was 30 mg/L

2.4 预氧化

图 10(a) 为小试试验中, 初始浓度是 850 $\mu\text{g/L}$ 的 BPA 分别经高锰酸钾预氧化和预氯化后沉淀水的去除效果, 高锰酸钾投加量越大, BPA 的去除率就越高, 当 KMnO_4 投加量为 3 mg/L 时, BPA 的去除率可达 99.4%。至今未见有关 BPA 被 KMnO_4 氧化后所生成产物的报道, 因高锰酸钾易将苯酚及苯胺类化合物完全氧化降解成水和二氧化碳^[9], 而 BPA 的结构可以看成苯酚的复合体, 所以 BPA 有可能也是被高锰酸钾完全氧化降解, 若生成产物无毒, 则 KMnO_4 氧化将是一种去除 BPA 比较理想的方法, 这方面的研究有待于进一步开展。

预氯化时, BPA 的去除率并不随 Cl_2 投量的增

加而增大, 当投氯量为 1.5 mg/L 时, BPA 的去除率最高, 为 96.4%。Yamamoto 等^[10]对双酚 A 在水中的氯化进行了调查, 5 种双酚 A 产物在氯化的早期阶段形成, 它们是 2-氯双酚 A (MCBPA) 2,6-二氯双酚 A (2,6-D₂CBPA) 2,2'-二氯双酚 A (2,2'-D₂CBPA) 2,2',6-三氯双酚 A (T₃CBPA) 和 2,2',6,6'-四氯双酚 A (T₄CBPA)。几种氯代酚类化合物通过进一步氯化形成, 分别为 2,4,6-三氯酚 (T₃CP) 2,6-二氯-1,4-苯醌 (D₂CBQ) 2,6-二氯-1,4-对苯二酚 (D₂CHQ) $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$ 、 $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2$ 。对双酚 A 氯化产物的毒性鲜有报道, Körner 等^[11]经检测发现 T₄BBPA 的雌激素性是 17 β -雌二醇 5×10^{-6} 倍, 约是双酚 A 的 5×10^{-5} 倍。这一结果可以推测卤化双酚 A 的雌激素性质有所削弱。至于氯化双酚 A 的急性毒性, T₄CBPA 的 LD₅₀ 经口对大鼠和小鼠分别为 7 432 和 5 050 mg/kg , 虽然这些值都低于双酚 A (3 250 和 2 500 mg/kg), 但通过环境和生物积累这些物质氯化程度可能增加, 已经发现有其他氯化有机化合物生成。这些物质对人体的危害是存在的, 毒性还是有待于进一步研究。

图 10(b) 为初始浓度是 3.2 mg/L 的 DEP 分别经高锰酸钾预氧化和预氯化后沉淀水的去除效果, 在高锰酸钾和 Cl_2 各投量下 DEP 的最高去除率仅为 9.1%。显然, DEP 不能被高锰酸钾和 Cl_2 氧化。

2.5 高锰酸钾与 PAC 联用

中试试验结果表明, 因 KMnO_4 可以和 BPA 反应, 投加 KMnO_4 后, BPA 的去除率有显著增加, 当 BPA 初始浓度约为 500 $\mu\text{g/L}$ 时, KMnO_4 与 PAC 投量分别为 1.5 mg/L 和 30 mg/L 时, KMnO_4 与 PAC 联用后沉淀水去除率比单独 PAC 增加了 4.5%, 沉淀水浓度在 19.3 $\mu\text{g/L}$ 左右, 当 PAC 投量增至 40 mg/L 时, KMnO_4 与 PAC 联用后, 沉淀水 BPA 浓度降至 3.6 $\mu\text{g/L}$, 达到水质标准。虽然 BPA 已经达标, 但产物的浓度并不确定。

小试研究表明, KMnO_4 与 PAC 联用对去除邻苯二甲酸二乙酯而言, 似乎不存在协同作用, 当 KMnO_4 投加量为 1.5 mg/L 时, PAC 投量为 10 ~ 60 mg/L 下, 单独 PAC 的去除率均比 KMnO_4 与 PAC 同加时略高。可以理解为因 KMnO_4 并不能氧化 DEP, 而与原水中其它有还原作用的物质和 PAC 反应^[12], 生成的 MnO_2 并不能有效吸附污染物, 同时由于 PAC 的消耗也降低了对污染的去除率。

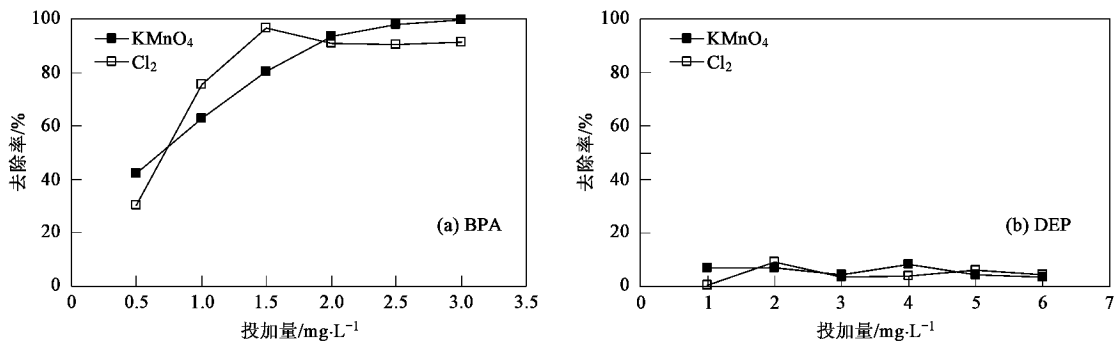


图 10 KMnO₄ 预氧化和预氯化对 BPA 和 DEP 的去除效果

Fig.10 Removal efficiencies of KMnO₄ preoxidation and prechlorination for BPA and DEP

3 结论

(1) 含 BPA 浓度为 970 μg/L 或 DEP 的浓度为 4.7 mg/L 的原水分别被 10 mg/L 和 20 mg/L 的 PAC 吸附 2 h 后并不能达到平衡,拟二级动力学模型和 Elovich 模型均可较好地拟合 BPA 和 DEP 的吸附过程。

(2) 中试研究表明,当 BPA 初始浓度约为 500 μg/L 时,PAC 投量至少为 50 mg/L 方可使沉淀水处理达标,当 DEP 的初始浓度约为 3.3 mg/L 时,PAC 的最佳投量也为 50 mg/L。

(3) 炭砂滤柱动态吸附研究表明,对 BPA 浓度为 21.2 ~ 501.8 μg/L 或 DEP 的浓度为 0.33 ~ 3.38 mg/L 的沉淀水而言,污染物的浓度对滤后水去除率没有影响,它们去除率都是在 60% ~ 70% 左右。当滤速在 5.1 ~ 15.3 m/h 的范围时,污染物的去除率受滤速的影响可以忽略。因此在使用炭砂过滤的情况下,水厂不必通过降低滤速或减少产量来去除污染。

(4) 当 PAC 与炭砂滤柱联合使用时,PAC 的投量可比无炭砂滤柱时略有减少,但 PAC 的去除部分仍在整个处理流程中占主要地位,GAC 层起到抵御污染的最后屏障的作用。

(5) DEP 不能被高锰酸钾和 Cl₂ 氧化,但 BPA 可被高锰酸钾和 Cl₂ 氧化,当 BPA 的初始浓度是 850 μg/L 时,去除率最高的 KMnO₄ 和 Cl₂ 投量分别是 3 mg/L 和 1.5 mg/L。BPA 经高锰酸钾与 Cl₂ 氧化的产物及其毒性有待进一步研究。

(6) KMnO₄ 与 PAC 联用对去除邻苯二甲酸二乙酯没有协同作用,但对 BPA 的去除有明显的提高,其机制及产物的研究有待开展。

参考文献:

[1] Kolpin D W , Furlong E T , Meyer M T , *et al.* Pharmaceuticals , hormones and other organic wastewater contaminants in U. S. streams , 1999-2000 : a national reconnaissance[J]. Environmental Science and Technology , 2002 , 36 (6) : 1202-1211 .

[2] Stackelberg P E , Furlong E T , Meyer M T , *et al.* Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant[J]. Science of the Total Environment , 2004 , 329 (1-3) : 99-113 .

[3] 芮雯 ,高乃云 ,徐斌 ,等 . 饮用水处理工艺去除两种典型内分泌干扰物的性能[J]. 给水排水 , 2006 , 32 (4) : 1-7 .

[4] 田怀军 ,张学奎 ,舒为群 ,等 . 长江、嘉陵江(重庆段)源水有机污染物的研究[J]. 长江流域资源与环境 , 2003 , 12 (2) : 118-123 .

[5] Tsai W T , Lai C W , Su T Y . Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents[J]. Journal of Hazardous Materials , 2006 , 134 (1-3) : 169-175 .

[6] Mohan S V , Shailaja S , Krishna M R , *et al.* Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon : A kinetic study[J]. Journal of Hazardous Materials , 2007 , 146 (1-2) : 278-282 .

[7] Valderrama C , Cortina J L , Farran A , *et al.* Kinetics of sorption of polyaromatic hydrocarbons onto granular activated carbon and Macronet hyper-cross-linked polymers (MN200) [J]. Journal of Colloid and Interface Science , 2007 , 310 (1) : 35-46 .

[8] Wan W S , Kamari N A , Koay Y J , *et al.* Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA bead[J]. International Journal of Biological Macromolecules , 2004 , 34 (3) : 155-161 .

[9] 田晓燕 ,陈丽君 ,刘海臣 ,等 . 饮用水水源高锰酸钾预氧化技术研究进展[J]. 吉林建筑工程学院学报 , 2006 , 23 (2) : 15-18 .

[10] Yamamoto T , Yasuhara A . Chlorination of bisphenol A in aqueous media : formation of chlorinated bisphenol A congeners and degradation to chlorinated phenolic compounds[J]. Chemosphere , 2002 , 46 (8) : 1215-1223 .

[11] Körner W , Hanf V , Schuller W , *et al.* Validation and application of a rapid in vitro assay for assessing the estrogenic potency of halogenated phenolic chemical[J]. Chemosphere , 1998 , 37 (9-12) : 2395-2407 .

[12] 姜成春 ,马军 ,王志军 ,等 . 高锰酸钾与粉末炭联用处理微污染源水[J]. 中国给水排水 , 2001 , 17 (3) : 12-15 .