

阙付有, 曾抗美, 李旭东. 2008. ACF 吸附法处理苯酚泄漏造成的河流突发污染事故模拟研究[J]. 环境科学学报, 28(12): 2554 - 2561

Que F Y, Zeng K M, Li X D. 2008. Removal of phenol from a river by adsorption onto activated carbon fiber (ACF)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28(12): 2554 - 2561

# ACF 吸附法处理苯酚泄漏造成的河流突发污染事故模拟研究

阙付有, 曾抗美, 李旭东\*

中国科学院成都生物研究所, 成都 610041

收稿日期: 2008-01-05 修回日期: 2008-04-24 录用日期: 2008-08-22

**摘要:** 环境突发污染事故给人民生活、经济发展和生态环境造成重大影响, 研究污染物泄漏造成的河流污染的应急处理方法十分必要. 实验以苯酚为研究对象, 选用吸附容量大、密度与水接近的活性炭纤维 (ACF) 为吸附剂, 在自制的河流模型中, 研究了 ACF 对苯酚进行吸附的过程, 考察了吸附剂投加量、苯酚浓度、吸附剂比表面积、吸附剂投加方式、水流速度与水质等对吸附速率与吸附效果的影响. 实验结果表明, ACF 能以较快的速率吸附苯酚; ACF 投加量是影响吸附速率最重要的因素, 当 ACF 投加质量之比为 1:2:4 时, 吸附速率常数之比近似为 1:2:4; 苯酚浓度对吸附速率的影响显著, 苯酚浓度较低时吸附速率较高, 苯酚初始浓度为  $7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 经过 86min 的吸附, 苯酚浓度可以达到地表水 V 类水中挥发酚的限值要求 ( $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ); 在吸附 11min 左右追加适量的 ACF, 能够明显提高吸附速率; 河水流速和水质对吸附速率影响不大; 在实际河水中, ACF 对苯酚的吸附过程与在模拟河水中相似, 吸附效果显著.

**关键词:** 河流; 突发污染事故; 应急处理; 活性炭纤维; 苯酚; 吸附

文章编号: 0253-2468(2008)12-2554-08 中图分类号: X507 文献标识码: A

## Removal of phenol from a river by adsorption onto activated carbon fiber (ACF)

QUE Fuyou, ZENG Kangmei, LI Xudong\*

Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041

Received 5 January 2008; received in revised form 24 April 2008; accepted 22 August 2008

**Abstract:** Unexpected environmental pollution accidents pose significant impacts to human life, economic development and the ecological environment. The study of emergency control of accidental pollutant discharge into rivers is extremely necessary. In the experiments, phenol was selected as a representative pollutant and activated carbon fiber (ACF) was selected as the adsorbent because it has a strong adsorption capacity and a similar density to water. In the constructed river model, the effects of ACF dosage, phenol concentration, ACF surface area, method of ACF addition, water flow rate and water quality on the adsorption were investigated. The experimental results showed that ACF adsorbed phenol quickly and effectively. The ACF dosage was the most important factor that affected the adsorption ratio. When the ACF dosage ratio was 1:2:4, the constants of adsorption rate was approximately 1:2:4. The effect of phenol concentrations on the adsorption rate was notable. Faster adsorption rates were achieved at low phenol concentrations. The phenol concentration reached the Category V limit for volatile phenol in surface water ( $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) after 86 minutes of adsorption from an initial phenol concentration of  $7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . After 11 minutes of adsorption, certain amount of ACF was added and the adsorption rate improved significantly. River flow rate and water quality have little effect on the adsorption rate. The adsorption results obtained in actual river water were comparable with those in simulated river water.

**Keywords:** river; pollution accidents; emergency control; ACF; phenol; adsorption

### 1 引言 (Introduction)

近年来, 我国频发重大突发性环境污染事故,

平均每年逾 2000 次. 经济损失 2000 年为 17808 万元, 2004 年增加到 36366 万元 (国家统计局, 2007). 这些事故中影响最大的是沱江水污染事件和松花

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) (No. 2007AA06A409); 四川省科技支撑项目 (No. 07SG005-001)

Supported by the High-Tech Research and Development Program of China (No. 2007AA06A409) and the Sichuan Scientific and Technological Support Program (No. 07SG005-001)

作者简介: 阙付有 (1982—), 男, E-mail: quefy@126.com; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: lixd@cib.ac.cn

Biography: QUE Fuyou (1982—), male, E-mail: quefy@126.com; \* Corresponding author, E-mail: lixd@cib.ac.cn

江污染事件,给下游人民的生活、生产带来巨大影响.因此,在采取有效措施预防污染事故发生的同时,如何处理已经发生的污染事故,以最快的速度将污染物从受污染的天然水中去除,缩小污染范围,减轻污染程度,成为十分重要的研究课题.

目前关于河流突发污染事故应急处理的报道,较多为采用数学模拟方法研究污染物在水中的迁移转化规律和污染风险预测(潘旭海等,2004;Panaitescu *et al.*,2007;David *et al.*,2007;Nina *et al.*,2007;Elisa *et al.*,2007;Vanem *et al.*,2007),有少量专利研究了防止污染物进入环境的技术和材料(Moore,1997;Hayduk *et al.*,2005;李明阳,2006),而对于应急处理技术较为系统的研究尚少见报道.

河流水污染应急处理的特点,一是要快速有效,二是要操作简便.吸附是常见的去除水中溶解性污染物的有效方法,具有吸附剂来源广、效果明显、操作简便等优点(Wirtz *et al.*,2007).用吸附法去除污水中污染物已有较多报道(韩严和等,2006;汪昆平等,2005;Yang *et al.*,2004),但由于河水在水流特性、水质特征方面与污水处理有较大差异,因此,探索吸附法去除河水中污染物的有关规律仍然十分必要.

本文以苯酚为代表性污染物,以活性炭纤维(ACF)为吸附剂,在自制的河流模型中研究了活性炭纤维对苯酚的吸附过程,考察了吸附剂加入量、苯酚浓度、吸附剂投加方式、比表面积、水流速度、河水水质等对吸附过程的影响,提出了不同 ACF 投加量时的吸附动力学模型,以期为河流中苯酚类污染物的应急处理提供理论依据,也对河流突发污染事故应急处理的研究方法进行一些探讨.

## 2 实验材料与方法(Materials and methods)

### 2.1 实验方法

#### 2.1.1 河流模型 模拟河流由有机玻璃制成,分上

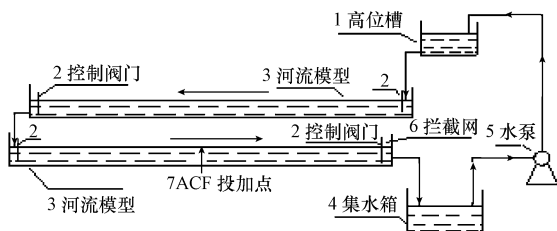


图 1 模拟河流示意图

Fig. 1 Diagram of the simulated river (1. High slot; 2. Valve; 3. River Model; 4. Set water tanks; 5. Pump; 6. Network; 7. ACF addition point)

下两段,各长 5m,共 10m.水槽宽度为 0.25m,高度为 0.2m.模拟河流如图 1 所示.图中,箭头表示水流动方向;控制阀门用于控制水深和流速;回收 ACF 时,在 6 处加拦截网.

#### 2.1.2 实验方法

1)代表性污染物的确定:苯酚是一种有毒有机物,在动植物体内累积到一定程度后会产生毒害甚至致命的作用(敖燕辉等,2006).含酚废水来源广泛,炼油厂、石油化工厂、焦化厂、树脂厂等都会在生产中产生浓度较高的含酚废水.含酚废水一旦进入天然水体,可能对人体健康和生态环境带来很大危害.因此,论文选择苯酚作为代表性污染物.

2)吸附剂种类的确定:用吸附法去除河水中污染物的难点之一,是如何保证吸附剂与污染物之间有足够的接触时间.为了达到这一目的,本研究选择密度与水接近、能够随水一起流动、且易于回收的吸附剂.

活性炭是应用广泛的吸附剂,具有产品种类多、吸附容量大、吸附效果好的优点,但颗粒活性炭大多不能在水中悬浮,且难于回收.经过比较,本研究选择活性炭纤维作为吸附剂.活性炭纤维有较大的比表面积和吸附容量,且密度与水接近,易于回收.

3)实验方法:①在图 1 所示模拟河流中加入自来水 400L,开启泵,使水在模拟河流内流动,水流速度  $V=0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,水的温度  $t=24\sim 20^\circ\text{C}$ ,pH 为 7.8~8.2,电导率  $=196\sim 218\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (如无特别说明,以下实验条件相同);在考察水质对吸附过程影响时,按 2.1.3 节所示方法调整水质;②按预定要求在水中加入配制的苯酚溶液,并使苯酚随水一起流动几分钟,确保苯酚在水中混合均匀;③取样检测苯酚浓度或其它水质指标,作为初始水质;④在图示 7 处投加定量的 ACF,ACF 随水一起流动;⑤在预定时间取样检测苯酚浓度;⑥在吸附达到预定要求后,在 6 处加网拦截回收 ACF.

2.1.3 天然水水质模拟 河水中的天然有机物、悬浮物和各种离子可能对吸附过程产生影响.论文以腐殖酸代表天然水中的有机物,以高岭土代表悬浮物,以钙代表水中硬度.

先将腐殖酸溶解于 pH 为 10 的自来水中,去除沉淀物,自来水稀释,用盐酸或氢氧化钠溶液调整溶液 pH 到 8.0 左右,取样测定有机物浓度(以  $\text{COD}_c$  表征),然后根据需要加入定量溶液到模拟河

流中。

筛选可悬浮在水中的高岭土(粒径为60~120目),在自来水中混合均匀,取样测定悬浮物浓度(以浊度表征),然后根据需要加入定量悬浊液到模拟河流中。

将定量氯化钙溶解于自来水中,取样测定硬度,然后根据需要加入定量溶液到模拟河流中。

2.1.4 实际河水吸附过程 河水取自成都市附近某河流,河流主要功能为非接触性娱乐用水。河水取回后,沉淀12h,取上清液作为实验用水。河水主要水质指标为:硬度19度,pH为7.9~8.5,COD<sub>Cr</sub> 35mg·L<sup>-1</sup>,浊度80度,电导率294μS·cm<sup>-1</sup>。

## 2.2 主要检测指标与分析方法

主要监测指标:1.苯酚;2. COD<sub>Cr</sub>;3.浊度;4.硬度;各指标的检测方法都为国家标准方法(国家环保局,1998)。

## 2.3 实验材料及仪器

2.3.1 活性炭纤维 活性炭纤维(ACF)由辽宁森鑫活性炭厂生产,比表面积1200 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>(总孔容积1.155cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>,平均孔半径1.05nm,其中30~1.5nm占14.20%;1.5~1.0nm占29.25%,1.0~0.5nm占56.55%)和1400 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>;市售ACF为(长×宽×厚)2m×1m×0.004m。实验中,将ACF剪切为0.005m×0.005m的小块。

2.3.2 主要试剂 苯酚、腐殖酸、氯化钙均为市售分析纯试剂。高岭土为市售实验试剂。

2.3.3 主要仪器 752型紫外分光光度计(上海奥普勒有限公司);50-20-7 LW型太平洋无堵塞排污泵(上海太平洋制泵有限公司);pH计(上海雷磁仪器厂);ZXF-6自动吸附仪(西北化工研究院)。

## 3 实验结果(Results)

### 3.1 污染物浓度对吸附过程的影响分析

污染物浓度是表征污染程度的重要指标,也是影响吸附过程的主要因素。苯酚浓度对吸附过程的影响如图2所示。由图2可见,苯酚浓度对吸附过程有显著影响,初始浓度越低,吸附速度越快。当吸附时间为26min时,苯酚去除率分别为51.74%(A),72.01%(B)和84.45%(C);当吸附时间为86min时,三者的去除率为69.19%(A),95.25%(B)和99.38%(C),对应的苯酚浓度分别为0.043mg·L<sup>-1</sup>,0.672mg·L<sup>-1</sup>和6.357mg·L<sup>-1</sup>。可见苯酚初始浓度为7mg·L<sup>-1</sup>时,经过86min的吸附,苯酚浓度

可以达到地表水V类水中挥发酚的限值要求(0.1mg·L<sup>-1</sup>)。

另一方面,经过86min的吸附,3种浓度下的吸附量分别为2792mg(C),5384mg(B)和5736mg(A),即苯酚初始浓度越高,被吸附的总量越高。

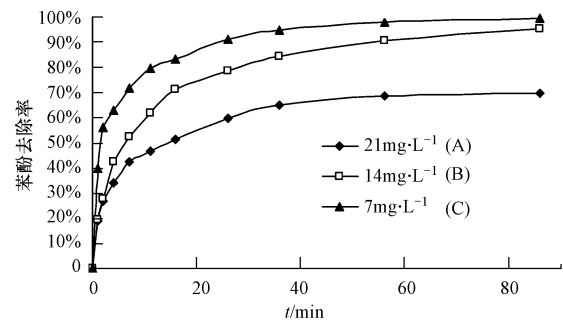


图2 苯酚浓度对吸附过程的影响(ACF 120g)

Fig. 2 Effect of phenol concentration on the adsorption process (ACF 120 g)

由上述结果可见,一方面苯酚浓度越高,传质推动力越大,相同时间的吸附量越大;另一方面,ACF的量相对于苯酚的量越大(苯酚浓度越低时),ACF上可供结合的点位越多,吸附速率越快,越有利于尽快达到预定的水质目标。

### 3.2 吸附材料及投加方式对吸附过程的影响

3.2.1 ACF投加量对吸附过程的影响分析 ACF投加量是影响吸附过程的主要因素之一。ACF投加量对吸附过程的影响如图3所示。从图中可以看出,ACF投加量对吸附速率的影响十分显著。投加30g ACF时(ACF投加量与泄漏苯酚总量之比 $\alpha$ 为5.36g·g<sup>-1</sup>),苯酚去除率在第11min时为28.82%,在第7min时ACF吸附速率开始减缓;投加60g ACF时( $\alpha$ 为10.71g·g<sup>-1</sup>),第11min时的去除率为47.75%,吸附速率在第11min时有减缓的趋势;投加120g ACF时( $\alpha$ 为21.43g·g<sup>-1</sup>),第11min时的去除率为61.85%,吸附速率在第26min时变缓。可见在其它条件相同时,ACF加入量越大,吸附速度越快。86min时,3种投加量时苯酚的去除率分别为40.31%(A),66.50%(B)和95.25%(C),对应的苯酚的总吸附量分别为2250mg(A),3763mg(B)和5383mg(C)。

以图3为基础,得到吸附速率最快的前26min内,投加不同ACF量时,苯酚浓度与时间的关系。如图4,相应的速率方程如式(1)~式(3)。

30g ACF:

$$C = C_0 e^{-0.015t} \quad K_1 = 0.0150 \text{ min}^{-1} \quad R_1^2 = 0.6526 \quad (1)$$

60g ACF:

$$C = C_0 e^{-0.0279t} \quad K_2 = 0.0279 \text{ min}^{-1} \quad R_2^2 = 0.7177 \quad (2)$$

120g ACF:

$$C = C_0 e^{-0.0574t} \quad K_3 = 0.0574 \text{ min}^{-1} \quad R_3^2 = 0.9384 \quad (3)$$

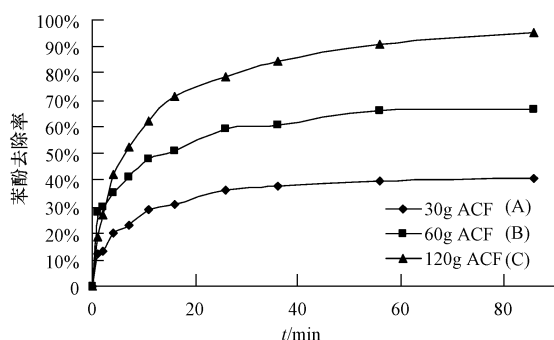


图3 ACF 投加量对吸附过程的影响(苯酚浓度  $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Fig. 3 Effect of ACF quantity on the adsorption process (phenol concentration  $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

由图4和式(1)~式(3)可知, ACF 投加质量对吸附速率的影响十分显著, 吸附速率常数随投加量的增加几乎成正比例增大, 即, 当 ACF 质量比为  $W_1:W_2:W_3 = 1:2:4$ , 有速率常数比  $K_1:K_2:K_3 \approx 1:2:4$ . 可见, 在应急处理时, 增大吸附剂投加量是快速降低污染物浓度、缩小污染范围最重要的措施.

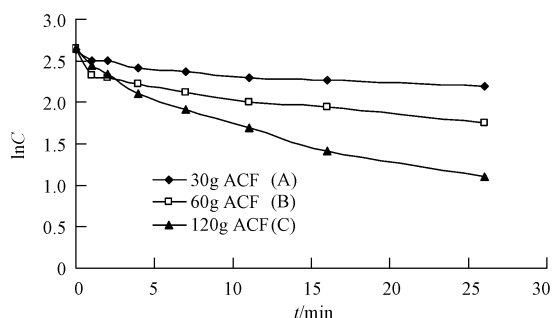


图4 不同质量 ACF 的  $\ln C-t$  曲线(苯酚浓度  $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Fig. 4  $\ln C$  versus time for different ACF dosages (phenol concentration  $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

3.2.2 ACF 投加方式对吸附过程的影响分析 由前述实验结果可知, ACF 投加量与苯酚浓度对吸附过程影响很大. 由于苯酚浓度随时间而不断降低, 使得吸附推动力会不断下降, 为了保持吸附速率, 同时提高吸附剂的利用率, 考察了 ACF 投加方式对

吸附过程的影响.

在保持 ACF 总投加量一定的条件下 ( $120 \text{ g}$ ), 将 ACF 的投加方式由一次性投加改为多次投加, 即改为两次投加, 每次投加  $60 \text{ g}$ ; 4 次投加, 每次投加  $30 \text{ g}$ ; 8 次投加, 每次投加  $15 \text{ g}$ . 不同投加方式的实验结果如图 5 所示.

由图 5 可见, 采用两次投加方式时, 在第一次投加  $7 \text{ min}$  左右, 吸附速率开始减缓, 在  $4 \sim 26 \text{ min}$ , 吸附效果明显低于一次性投加方式. 在  $26 \text{ min}$  再次加入  $60 \text{ g}$  ACF 后, 吸附速率快速上升, 在  $52 \text{ min}$  的时候逐渐赶上并略为超过了一次性投加方式的吸附率.

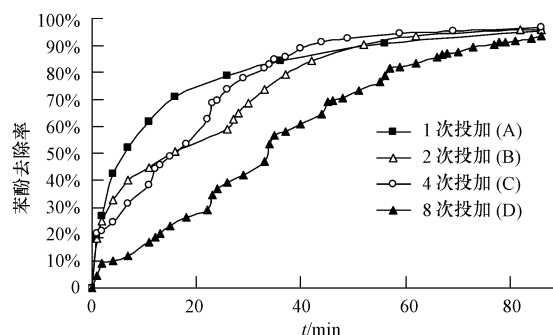


图5 ACF 投加方式对吸附的影响(苯酚浓度  $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Fig. 5 Effect of ACF addition method on the adsorption (phenol concentration  $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

采用 4 次投加方式时, 吸附速率在第  $11 \text{ min}$  左右开始减缓, 此时追加第 2 批 ACF, 第 3 批和第 4 批 ACF 分别在  $22, 33 \text{ min}$  时追加. 从整个吸附过程来看, 在第  $1 \text{ min}$  到第  $34 \text{ min}$  之间, 吸附效果低于一次性投加方式; 在第 3 次投加后 (第  $22 \text{ min}$ ), 吸附速率明显快于一次性投加方式, 在  $52 \text{ min}$  的时候逐渐赶上并略微超过了一次性投加方式的吸附率.

采用 8 次投加方式时, 每次投加后对吸附速率的影响不显著, 总吸附速率明显降低.

以苯酚去除率达到  $90\%$  为基准, 比较上述投加方式的处理效果: 一次投加方式需要  $57 \text{ min}$ , 二次投加方式需要  $52 \text{ min}$  (时间提前  $8.8\%$ ), 4 次投加方式只要  $40 \text{ min}$  (较一次投加时间提前  $29.8\%$ ), 而 8 次投加方式需要  $78 \text{ min}$  (较一次投加时间延后  $38.6\%$ ).

产生这样的现象, 主要是因为单次 ACF 的投加量和 ACF 与苯酚的接触时间均会影响对苯酚的吸附速率和吸附效果. 经计算, 8 次投加时, 单次投加的 ACF 的质量与污染物接触时间乘积的总和较前 3 种投加方式大大减少, 所以, 总吸附速率显著降低.

由图 2 和图 3 可见,吸附 11min 后,吸附速率有比较明显的降低,为了加快苯酚去除的速率,在一次性投加 120g ACF 11min 后,再次在原投加点分别追加 ACF 30g 和 60g(相当于苯酚泄漏 11min 后,污染团流过了 0.33km),实验结果图 6 所示。

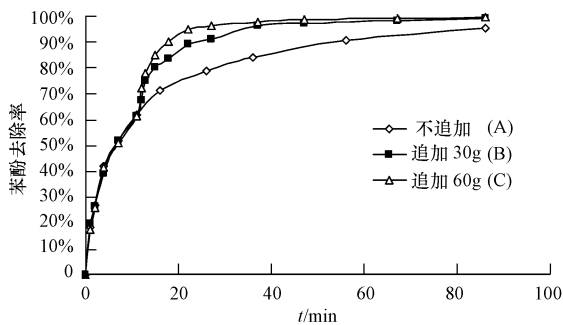


图 6 ACF 追加对吸附的影响(苯酚浓度  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig. 6 Impact of additional ACF (added at 11 min) on the adsorption(phenol concentration  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

由图 6 可见,当追加 ACF 后,吸附速率显著提升.以苯酚去除率达到 91% 所需的时间为例,不追加 ACF 时,需要 56min;追加 30g 时需要 37min(时间缩短 34%);追加 60g 时只要 19min(时间缩短 68%).由此可知,追加 ACF 大大加快了污染物的去除速率.产生这一现象的主要原因,一是在于加大了 ACF 与残留苯酚的质量比,二是由于苯酚到达新投加活性炭吸附活性点的路径较原有活性炭更短。

由上述结果可见,虽然二次和四次投加可在后阶段使苯酚去除率有所提高,但从尽快去除污染物的角度看,仍然是一次性投加较好,但在吸附一定时间后再次加入适量 ACF,可使去除速率进一步提高。

3.2.3 ACF 比表面积对吸附效果的影响 比表面积是表征 ACF 吸附性能的重要指标.也是关系污染物吸附速率和效果的重要因素.ACF 比表面积对吸附过程的影响如图 7 所示。

由图 7 可见,比表面积为  $1400 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  的 ACF 的吸附速率比  $1200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  的吸附速度更快.在 16min 时,比表面积为  $1400 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  的 ACF 对苯酚去除率为 82.74%,而比表面积  $1200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  的去除率为 71.07%.随着时间的增加,两者的差距有减小的趋势,吸附时间为 86min 时, $1200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  ACF 的吸附率为 95.25%, $1400 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  ACF 的吸附率为 97.38%.可见在实验条件下,ACF 的比表面积主要影响吸附速率.从提高吸附速率的角度看,较高的比表面积

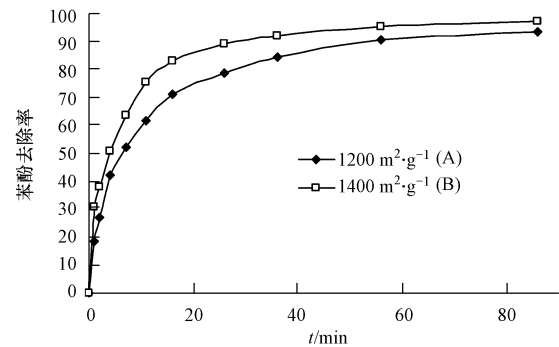


图 7 不同比表面积 ACF 对吸附的影响(ACF120g,苯酚浓度  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig. 7 Effect of specific surface area on the adsorption process (ACF 120g, phenol concentration  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

有利于更快地吸附污染物。

3.3 河流水力水质条件对吸附过程的影响分析

3.3.1 水流速度对吸附速率的影响分析 水流速度影响污染团的迁移速度,也影响液固两相间的传质.实验条件下流速对吸附过程的影响如图 8 所示。

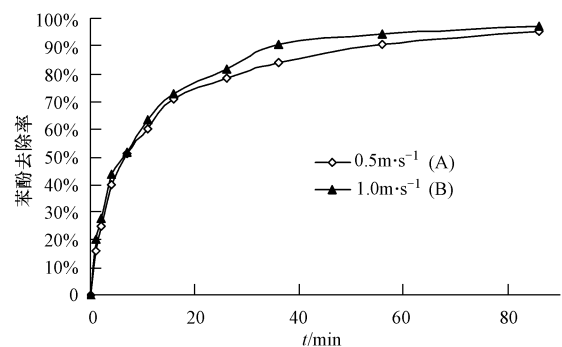


图 8 水流速度对吸附的影响(ACF120g,苯酚浓度  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig. 8 Effect of water velocity on the adsorption (ACF 120 g, phenol concentration  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

从图 8 可以看出,在吸附的前 11min 内,不同流速下苯酚的吸附速率比较接近,可能这时苯酚浓度较高,ACF 上吸附点位较多,吸附速率均较快;随着吸附时间的增加,较高流速时的苯酚去除率有增大的趋势.在 26~56min,两流速条件下的苯酚去除率有一定差异.由于实验室条件下,集水箱、高位槽和连接管道有一定混合作用,会干扰模拟河流中水流速度对 ACF 吸附效果的影响.因此在实际河流中,水流速度的影响可能比本实验结果要大些。

3.3.2 河水中天然有机物对吸附过程影响分析 河流中含有腐殖酸类天然有机物,可能对苯酚吸附

过程的影响. 水中腐殖酸对吸附过程的影响如图 9 所示.

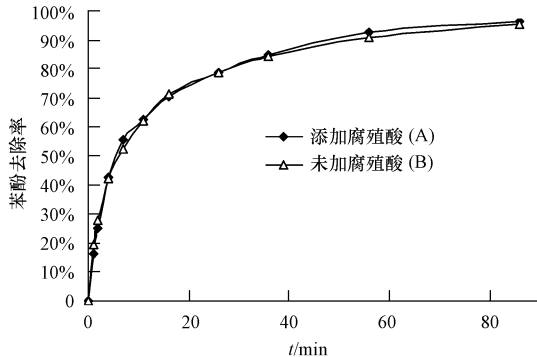


图 9 腐殖酸对吸附的影响 (ACF120g, 苯酚浓度  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )  
Fig. 9 Effect of humic acid on the adsorption (ACF 120 g, phenol concentration  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

图中, 未加腐殖酸条件下的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为  $9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 添加腐殖酸条件下模拟河水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 如图 9 可见, 腐殖酸对吸附过程几乎没有影响. 这可能是因为腐殖酸为复杂大分子物质, 分子量分布在几千~10 万以上 (黄君礼, 2003; 曾抗美等, 2003;), 大大超过苯酚的分子量. 而实验所用 ACF 中微孔的比例占 85% 以上, 使腐殖酸不能进入 ACF 的孔内. 考虑到天然水中有机物多为富里酸, 其分子量较腐殖酸小, 且具有苯环结构, 因此, 这类有机物对苯酚吸附的影响还有待进一步研究.

3.3.3 悬浮物对吸附速率的影响分析 天然水中通常存在悬浮物, 浊度可表征水中悬浮物浓度的高低. 实验条件下悬浮物对 ACF 吸附效果的影响如图 10 所示.

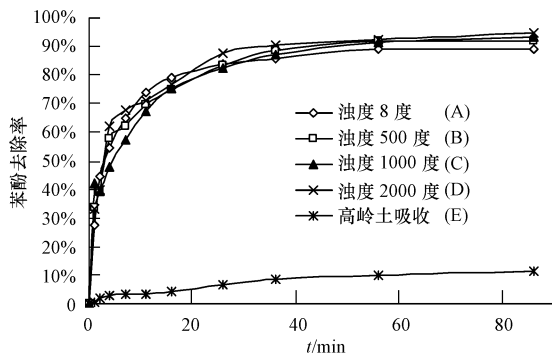


图 10 浊度对吸附的影响 (ACF120g, 苯酚浓度  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )  
Fig. 10 Effect of turbidity on the adsorption (ACF 120 g, phenol concentration  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

由图 10 可以看出, 随着浊度的增大, 苯酚去除

率有所增大. 在前 4min 内, 各条件下的苯酚去除率几乎没有差异; 吸附 86min 时, 不同浊度条件下苯酚的去除率分别为 89.3% (A)、92.0% (B)、93.4% (C) 和 95.0% (D), 即苯酚去除率有随浊度增大而增加的趋势, 这说明高岭土对苯酚有一定吸附作用.

为了进一步考察高岭土对苯酚的吸附效果, 在水中只加入高岭土 (浊度 1000 度)、不加 ACF 的条件下考察苯酚浓度的变化, 结果如图 10 所示. 图中, 高岭土对苯酚的去除率随时间缓慢增加,

但比 ACF 吸附的去除率要小很多, 86min 后苯酚的去除率仅为 11.25%. 这说明, 高岭土对苯酚有一定吸附能力, 但较 ACF 弱得多. 因此, 可以认为河水中粘土类悬浮物对 ACF 吸附苯酚没有显著影响.

3.3.4 硬度对吸附速率的影响分析 由于地质条件不同, 河水硬度的存在较大差异. 不同硬度条件下 ACF 对苯酚的吸附过程如图 11 所示.

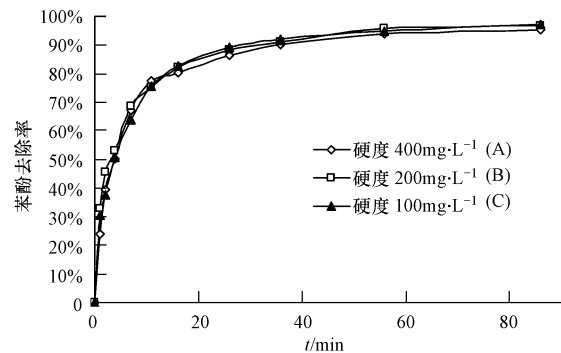


图 11 硬度对吸附的影响 (ACF120g, 苯酚浓度  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )  
Fig. 11 Effect of hardness on the adsorption (ACF 120 g, phenol concentration  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

从图 11 可以看出, 当水硬度 (以  $\text{CaO}$  计) 从  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 整个吸附过程中, 随着水硬度的增加, ACF 吸附率有轻微的减少. 第 26min 时, 苯酚去除率分别为: 86.56%、88.22% 和 88.97%. 经过 86min 的吸附, 苯酚去除率分别为 97.38% (A)、96.91% (B) 和 95.51% (C). 因此, 可以认为, 水的硬度对 ACF 吸附苯酚影响不显著.

由上述讨论可知, 河水中的腐殖酸、浊度和硬度对 ACF 吸附苯酚过程的影响均不显著, 这在一定程度上说明, 这种方法适用的水质范围较宽, 比较适合用于该类污染物泄漏造成的河流污染的应急处理.

3.3.5 实际河水中 ACF 对苯酚的吸附过程 以天然河水为实验对象, 按前述方法加入苯酚和 ACF,

考察 ACF 对苯酚的吸附过程. 河水水质如前所述, 对照的模拟河水主要水质指标为: 硬度 8 度, pH 为 7.8 ~ 8.2,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$   $6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 浊度 12 度, 电导率  $202\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

如图 12 可知, 在实际河水中, 苯酚去除率的变化过程与模拟用水相似, 吸附效果显著. 处理相同时间, 实际河水中的苯酚去除率比模拟水中的稍低. 这可能是因为实际河水中的天然有机物比腐殖酸更容易被 ACF 吸附(实际河水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  较模拟河水高近 6 倍), 与苯酚之间存在竞争吸附. 从总体上看, 在实际河流中用 ACF 吸附泄漏的苯酚类污染物具有可行性.

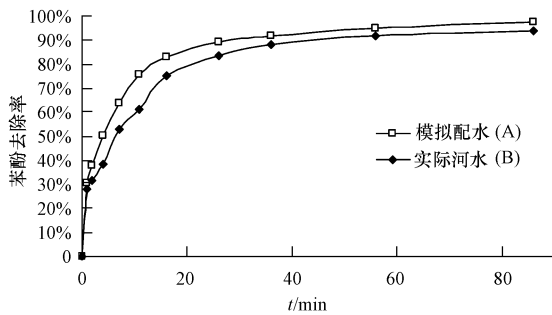


图 12 实际河水中的 ACF 吸附过程 (ACF120g, 苯酚浓度  $14\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig. 12 Adsorption process of ACF in actual river water (ACF 120 g, phenol concentration  $14\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

### 3.4 ACF 的回收

吸附剂的回收是应急处理的重要环节. 由于 ACF 比表面积大, 密度与水很接近, 可悬浮在水中, 并随水流动, 因而, 比较容易回收. 实验中, 在达到预定实验目标后, 在模拟河流中加网拦截, 回收吸附过后的 ACF, 从而达到将苯酚从河水里分离出来的目的.

## 4 讨论 (Discussion)

如何使实验条件尽可能接近实际情况, 是论文在设计实验方案时面临的主要困难. 本研究以四川沱江某段河流为原型, 采用河工模型理论进行计算, 按比例缩小, 确定出河流模型的几何尺寸. 该方法虽然具有一定的科学性, 但仍与实际情况存在差异. 由于污染问题的特殊性, 要想在实际河流中进行这类实验基本上是不可能的 (哪怕是小河流), 而在实验室进行研究, 如何对河流进行模拟是一个值得进一步探讨的课题.

论文采用随水流动的 ACF 投加方式能保证污

染物与吸附材料的充分接触, 提高 ACF 的利用率 (Srihari *et al.*, 2007). 设计水流速度为  $0.5\sim 1.0\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 吸附时间为 86min, 污染团迁移距离为 2.58 ~ 5.16km. 在此时间距离范围内, 污染物去除率几乎都在 93.4% 以上, 最高可达 99.4% (苯酚浓度为  $7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). 对于河流突发事件的应急处理, 该效果是可以接受的.

由上述实验结果可知, 在用吸附法对河水中泄漏的溶解性污染物进行应急处理时, 应根据污染物性质选用比表面积大、密度与水接近的吸附剂; 投加足量的吸附剂是提高应急处理速率和效果最显著有效的措施.

由于污染物泄漏导致的河流污染的应急处理尚处于探索阶段, 在实验方法、处理技术、相关材料与设备等各方面, 都有很多问题值得进一步研究.

## 5 结论 (Conclusions)

- 1) ACF 能以较快的速率吸附苯酚, 吸附效果显著.
- 2) ACF 投加量是影响吸附速率最重要的因素, 当 ACF 投加量之比为 1:2:4 时, 吸附速率常数之比近似为 1:2:4.
- 3) 苯酚浓度对吸附过程影响显著, 浓度较低时去除速率较快; 实验条件下, 苯酚初始浓度为  $7\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 120g ACF 吸附 86min 后其浓度低于地表水 V 类水中挥发酚浓度限值.
- 4) 分批投加 ACF 能够明显提高吸附速率.
- 5) ACF 的比表面积对苯酚的吸附过程影响比较显著, 比表面积较高时吸附速率较快.
- 6) 水流速度以及水中的天然有机物、浊度、硬度不是影响 ACF 吸附苯酚速率的主要因素.

**责任作者简介:** 李旭东 (1963—), 男. 现为中国科学院成都生物研究所副所长、研究员、博士生导师、所学术委员会副主任, 中国科学院研究生院教授、享受国务院政府津贴的专家. 长期从事环境工程、环境评价、微生物菌剂、环保技术装备开发和产业化的研发工作. 在国内外学术期刊上发表论文 40 余篇, 专著 1 部, 培养研究生 20 人, 拥有国家专利 12 项. 是国家“863”水污染控制技术与治理工程重大科技专项“高效优良及生物处理系统中微生物种群的优化调控”和“特效菌污染物降解机制研究及组合菌剂产品研制”课题首席科学家.

### References:

Ao Y H, Xu J J, Shen X W, *et al.* 2006. Study on photocatalytic

- degradation of phenol using TiO<sub>2</sub> coated activated carbon[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 26(7):1111—1115 (in Chinese)
- Cheng Y H, Shih C, Chyuang S. 2007. Development of accident dose consequences simulation software for nuclear emergency response applications[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 49:1—10
- David F B, William E D. 2007. Application of a quantitative risk assessment method to emergency response planning[J]. *Computers & Operations Research*, 34:1243—1265
- Elisa C, Francesco D'Alberti, Francesco D'Amati. 2007. The GIS-based Safe Air View software for the concentration assessment of radioactive pollutants after an accidental release[J]. *Science of The Total Environment*, 373(1):32—42
- Han Y H, Quan X, Zhao H M, *et al.* 2006. Kinetics of enhanced adsorption by polarization for organic pollutants on activated carbon fiber[J]. *Environmental Science*, 27(6):1111—1116 (in Chinese)
- Hayduk M, Bertram G, Walker D. 2005. Dispenser for dispensing polyurethane packaging foam comprises manifold with two dispense material passageways leading to mixing module and two swivel fittings with castellated free ends for connection with dispense material sources [P]. US, B29B-007/74, WO2005090037-A1. 2005-09-25
- Huan J L. 2003. Fulvic acid chloride formation of chloroform reaction course[J]. *Environmental Chemistry*, 10(6):1—11 (in Chinese)
- Yang J, Jia J, Liao J. 2004. Removal of fulvic acid from water electrochemically using active carbon fiber electrode[J]. *Water Research*, 38(20):4353—4360
- Kiranoudis C T, Kourniotis S P, Christolis M, *et al.* 2002. An operational centre for managing major chemical industrial accidents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 89(2-3):141—161
- Li M Y. 2006. Prevents the enterprise to suddenly arise pollution incident's installment along the river [P]. CN, CN1814927, 200610200181.8. 2006-08-09 (in Chinese)
- Moore T L. 1997. Hydrophilic polyol useful in polyurethane foams e. g. for nappies — comprises e. g. propylene oxide and butylene oxide or their mixtures in specific weight ratio, and polyol with specific hydroxyl content [P]. US, C08G-018/48, WO9723545-A1. 1997-07-03
- National Statistics Bureau. 2006. China statistical annual-2006 [OL]. CN: 2008-3-10, <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2006/indexch.htm> (in Chinese)
- Panaitecu M D, Li J, Panaitecu S D. 2007. Simulation of the cumulative effects of chemical spills using a spatial temporal dynamics analysis algorithm [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 149(3):707—719
- Pan X H, Jiang J C. 2004. Real-time environment risk analysis for accident release of hazardous materials around tank area[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 24(3):539—544 (in Chinese)
- Srihari V, Das A. 2007. Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm studies [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 61(1):1—10
- State Environmental Protection Administration. 1998. Wastewater monitoring and analysis methods (3rd edition) [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1135—1138 (in Chinese)
- Vanem E, Endresen Q, Skjong R, *et al.* 2007. Cost-effectiveness criteria for marine oil spill preventive measures [J]. *Reliability Engineering & System Safety*, 15(1):1—15
- Wang K P, Qi R, Zhang Y, *et al.* 2005. Adsorption Performance of Haloacetic Acids onto 5 GACs from Water [J]. *Environmental Science*, 26(3):96—99 (in Chinese)
- Wessberg N, Molarius R, Sepp I J, *et al.* 2007. Environmental risk analysis for accidental emissions [J]. *J Chem Health Safety*, (27):1—8
- Wirtz K W, Baumberger N, Adam S, *et al.* 2007. Oil spill impact minimization under uncertainty: Evaluating contingency simulations of the Prestige accident [J]. *Ecological Economics*, 61(2-3):417—428
- Zeng K M, Lee N W, Xiao F, *et al.* 2003. The technique and kinetics to remove dissolved humic acids in drinking water by multi-electrodes of granular activated carbon [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 4(3):31—35 (in Chinese)
- 中文参考文献:**
- 敖燕辉,徐晶晶,沈迅伟,等. 2006. 负载型活性炭/TiO<sub>2</sub> 光催化降解苯酚的研究[J]. *环境科学学报*, 26(7):1111—1115
- 国家环保局. 1998. 水和废水监测分析方法(第3版) [M]北京: 中国环境科学出版社, 1135—1138
- 国家统计局. 2006. 中国统计年鉴-2006 [OL]. 中国, 2008-3-10, <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2006/indexch.htm>
- 韩严和,全燮,赵慧敏,等. 2006. 电增强活性炭纤维吸附有机污染物的动力学研究[J]. *环境科学*, 27(6):1111—1116
- 黄君礼. 2003. 氯化黄腐酸形成氯仿的反应历程 [J]. *环境化学*, 10(6):1—11
- 李明阳. 2006. 防止沿江企业突发污染事故的装置 [P]. 中国, CN1814927, 200610200181.8. 2006-08-09
- 潘旭海,蒋军成. 2004. 危险品罐区突发性泄漏事故实时环境风险模拟分析[J]. *环境科学学报*, 24(3):539—544
- 汪昆平,齐嵘,张昱,等. 2005. 5种颗粒活性炭对水中卤乙酸的等温吸附试验[J]. *环境科学*, 26(3):96—99
- 曾抗美,李乃稳,肖芳,等. 2003. 活性炭多维电极法去除水中腐殖酸过程与宏观动力学研究 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 4(3):31—35