

含水层除酚的研究

武汉工业大学 王允麒

武汉大学 汤怡群

【摘要】 本文通过过滤柱试验,在详细地研究了人工配制的含苯酚污水经石英砂层渗滤的除酚效果的基础上,建立了石英砂层除酚的数学模型,并经工程实例验证表明:该模型不仅客观地表达了石英砂层的除酚规律,还真实地反映了含水层的除酚情况。从而解决了以受微量酚污染河水为主要补给的河床与傍河水源井设计中的井水含酚浓度预测问题。文章还对石英砂层与含水层的除酚机制进行了探讨。

【Abstract】 The mathematic model for phenol-removing is set up based on the filter column testing and analysis of the phenol-removing effect of the sewage containing phenol through percolation of quartz-sand-layer. And it is proved that this model reflects the phenol-removing regularity not only of quartz-sand-layer objectively, but also of aquifer truthfully by engineering practice. It can be used in the predication of the phenol concentration in the design of those wells which are built on the river bed or riverside. The phenol-removing mechanism of quartz-sand-layer and aquifer is also discussed in this paper.

一、前言

河水污染是目前世界面临的严重环境问题之一。河水的污染,不仅影响到环境生态的平衡,特别是它作为被广泛利用的饮用水源,还直接关系到人们的身体健康。据对河水水质进行监测的报导,城市河水污染物中除三氮为主要污染物外,其它尚有酚、氰、砷、汞、铬等。可见,酚在河水污染物中位居前列,因而它对饮用河水水源污染的危害早已引起人们极大的关注。

从监测资料及笔者的调查测定结果来看,受污染的饮用河水水源中,含酚浓度在大多数情况下小于 0.01mg/L ,即为微量,且系含酚工业废水排放、农药使用等所致。对饮用水中微量酚的去除,一般有臭氧氧化法、活性炭吸附法等。但这些方法由于费用较高,目前我国尚难以普遍推广。为此,笔者试图采用从河流水体岸边或底部的含水层中截取河床渗透水的“诱渗”^[1]取水方式来去除饮用河水水源中的微量酚。但受酚污染河水从脱离河流水体进入含水层,到离开含水层进入井为止的在含水层内的渗滤过程中,酚随河水沿含水层渗滤的迁移性如

何,即可否被含水层阻滞而去除?

然而迄今为止,国内尚未见到有关上述课题的试验研究报导,国外的可用资料却极少。因此,笔者从1983年以来,对石英砂层与含水层除酚进行了一系列的试验研究。本文主要介绍试验研究的概况与结果。我们对这一课题还在继续作试验,估计2~3年后会有新的进展。本文作为阶段性研究成果先予以发表。

二、试验装置及概况

1. 试验装置

在实验室条件下,我们对由两种不同试验用水配制的含苯酚污水经石英砂层渗滤的除酚效果及其影响因素进行了试验研究。试验渗滤装置如图1所示。它系一根 $\phi 140\text{mm}$ 的有机玻璃管柱,其高度可按需要调整。模型侧面设有供渗滤水取样的短管嘴A。管柱底板上钻有 $\phi 10\text{mm}$ 的圆孔,其孔隙率为25%,其上覆盖尼龙网,以防石英砂流失。管柱中装填粒径为 $0.5\sim 1.2\text{mm}$ 的石英砂。

2. 试验概况

试验分两阶段进行。第一阶段试验的试验用水,是以长江为水源的武汉市自来水。

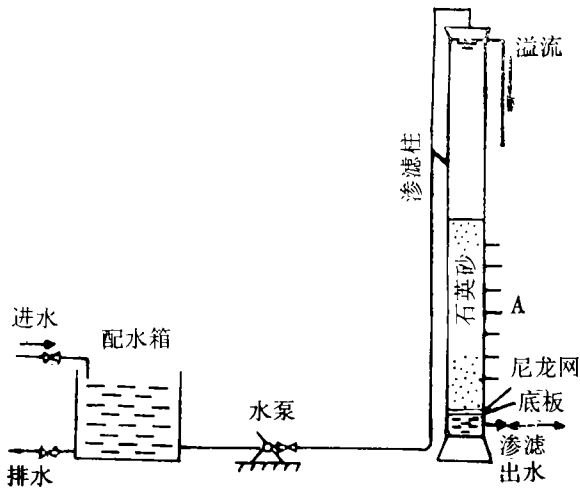


图1 试验装置示意图

试验时，向配水箱内的自来水中投加苯酚配制要求浓度的含苯酚污水，然后用水泵打入滤柱中进行石英砂层除酚试验。第一、二阶段试验的不同之处是：第一阶段的试验用水即上述自来水（简称单一试验用水），而第二阶段的试验用水则为上述自来水、生活污水、淘米水三者按2.5:1.5:0.5的比例配制的（简称混合试验用水）；第一、二阶段的试验数据是滤柱连续运行分别为5天和25天后才取进、出水样测得的。

在试验中取进、出水样作了酚、溶解氧、pH值及水温四个项目测定。另外还对滤柱中石英砂层表层的菌胶团、丝状菌、杆菌等进行了显微镜观测。

三、试验结果及分析

（一）试验结果

本试验就影响石英砂层除酚效果的因素共进行了125组数据的测定，现除摘录部分具有代表性的除酚成果示如图2外，还有测定结果是：第一、二阶段试验时的水温分别为23~24℃与12~15℃，pH为6.5~6.8，第一阶段试验时的进、出水溶解氧分别为7.36~7.76mg/L与7.1~7.66mg/L和第二阶段试验时的进、出水溶解氧分别为8.23~9.87mg/L与0.90~6.93mg/L。第一阶段

试验前期的进、出水溶解氧几乎一致，仅后期的出水溶解氧较之进水略低。而第二阶段试验开始于用显微镜观察发现滤柱中石英砂表层出现菌胶团之后，出水溶解氧比进水明显降低，最多低达90%。

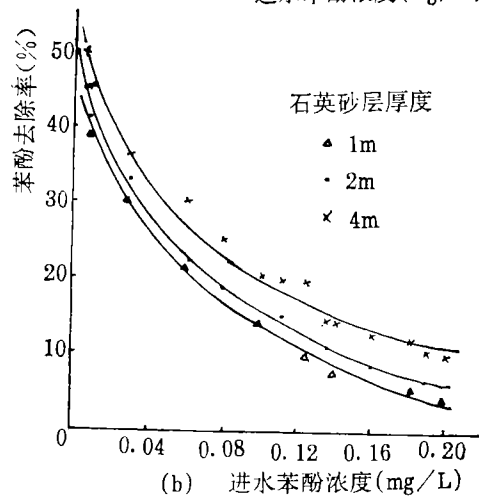
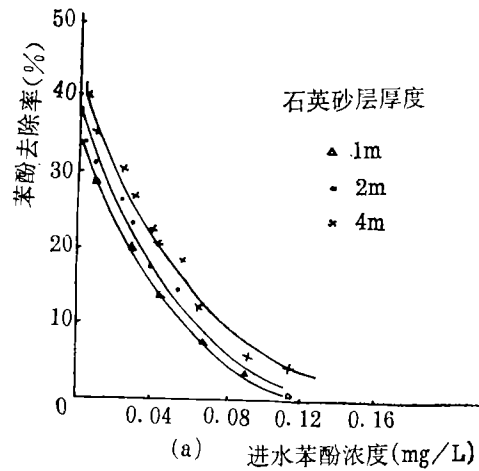


图2 进水苯酚浓度对石英砂层除酚效果的影响

(a) 第一阶段试验结果

(b) 第二阶段试验结果

（二）结果分析

根据滤柱试验结果对三种影响石英砂层除酚效果的因素作如下分析：

1. 进水苯酚浓度对苯酚去除率的影响

由图2可见，在所试验的任何苯酚浓度下，石英砂层均有一定的除酚效果，并随进

水苯酚浓度降低, 苯酚去除率呈显著升高。如在忽略试验连续时间这一影响因素的条件下, 当由单一与混合试验用水配制的进水苯酚浓度均自0.03mg/L降至0.008mg/L时, 经4m厚石英砂层渗滤后, 苯酚去除率分别从26.67%增大到35%和从36.67%增大到45%。

2. 石英砂层厚度对苯酚去除率的影响

在进水苯酚浓度、试验连续时间相同的条件下, 随着石英砂层增厚, 苯酚去除率也随之有所提高(见图3)。如在连续试验的第6天, 由单一试验用水配制的进水苯酚浓度为0.03mg/L条件下, 分别经1m、2m、4m厚石英砂层渗滤后, 苯酚去除率相应为20%、23.33%、26.67%。

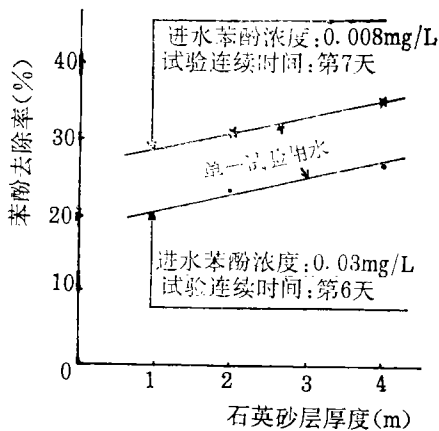


图3 苯酚去除率与石英砂层厚度的关系

不同厚度的石英砂层的除酚试验结果还表明, 当进水苯酚浓度较小(0.03mg/L以下)时, 苯酚的去除基本上都是在滤柱自上而下进水的上部1m石英砂层中完成的。

3. 试验连续时间对苯酚去除率的影响

在进水苯酚浓度、石英砂层厚度一定条件下的试验结果都证明, 苯酚去除率随试验连续时间延长而有所增大。如在进水苯酚浓度为0.008mg/L条件下, 当试验连续时间自第二阶段试验的第28天到第42天时, 经1m、2m、4m石英砂层渗滤后苯酚去除率相应分别由35.1%增大到38.75%及37%增大到

41.25%与40.8%增大到45%(见图4)。

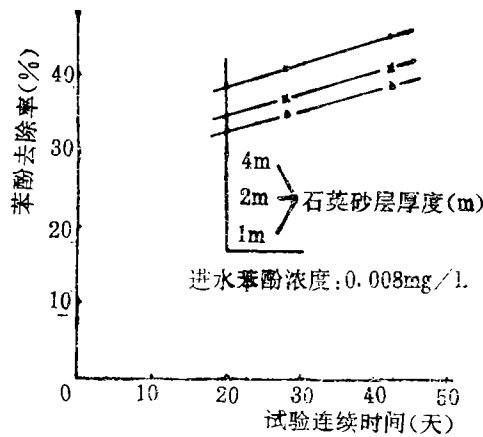


图4 苯酚去除率与试验连续时间的关系

由以上分析可看出, 进水苯酚浓度对苯酚去除率影响显著, 为主要影响因素, 而石英砂层厚度、试验连续时间对苯酚去除率亦有影响, 为次要影响因素。至于不同试验用水, 全部试验资料都证明, 它对苯酚去除率没有影响。

四、石英砂层除酚的数学模型

为建立一个与石英砂层实际除酚效果相吻合的数学模型, 必须弄清试验过程中酚的挥发究竟对试验结果有多大影响。据研究, 进水含酚量小于300mg/L时, 酚挥发量较少或极微^[2]。而本试验进水苯酚浓度均不超过0.2mg/L, 远远低于上述值。况且, 第一阶段试验时的水温也只23~24℃, 第二阶段试验时还下降到12~15℃, 故可不考虑酚的挥发对试验结果的影响。

基于前述对影响苯酚去除率因素的分析, 从动力学角度对石英砂层的物理、生物等的除酚规律的研究, 选择下式描述石英砂层的除酚情况:

$$P = KP_0^{\alpha} Z^{\beta} T^{\gamma} \quad (1)$$

式中 P ——出水苯酚浓度, mg/L;

K, α, β, γ ——常数及三参数的指数;

P_0 ——进水苯酚浓度, mg/L;

Z ——石英砂层厚度, m;

T ——试验连续时间, 天。

对试验数据进行数理统计计算后,得到下列公式:

$$P = 1.49 P_0^{1.11} Z^{-0.075} T^{-0.004} \quad (2)$$

式(2)即为本试验石英砂层除酚数学模型。

五、数学模型的验证与应用

那么式(2)是否符合含水层的实际?

下面引用三个工程实例进行验证。

实例1 湖北英山县某公司在河床上建有一座井底进水非完整河床渗井,其埋深为5.6m。在该井连续运行256天测得井周河水含酚浓度为0.002mg/L时,井水含酚浓度为0.0008mg/L。在该井连续运行466天测得井周河水含酚浓度为0.006mg/L时,井水含酚浓度为0.002mg/L。

那么受酚污染河水经井周河床含水层渗滤进入井内的除酚效果是否与式(2)相符?当井周河水含酚浓度已知时,为根据式(2)来预测井水含酚浓度,需知道垂直于河水渗滤方向的含水层厚度。显然,它等于河水自河底向下经河床含水层渗滤到进入井内为止的这段流程长度。而这可按如图5所示的河床渗井集水流网图确定。由该图可知,在河床渗井集水时,井周分布着河水自上而下渗漏的五个环形流带,任一流带中虚线所示流线长度即为该流带内垂直于河水渗滤方向的含水层平均厚度 \bar{Z}_i 。但自井外壁往外分布着的五个环形流带中的 \bar{Z}_i 是逐一增大的。所以井底进水河床渗井井周垂直于河水渗滤方向的含水层厚度可按下式计算:

$$Z_{\text{合}} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{Z}_i}{n} \quad (3)$$

式中 n ——井周集水流网的环形流带个数。

但按式(3)计算时,因需要绘制河床渗井集水流网而显得较烦杂。为简便起见,通过对各种不同埋深 h (见图5)条件下的井底进水非完整河床渗井集水流网分析,得到下列关系式:

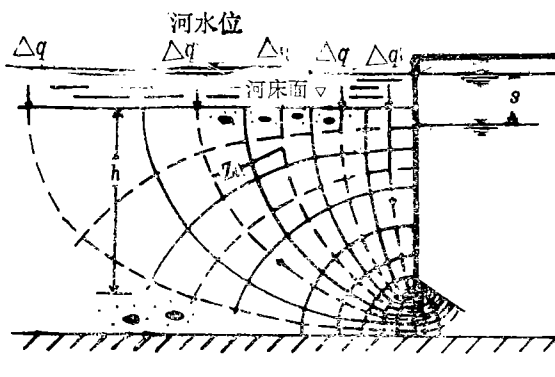


图5 河床渗井集水流网图

$$Z_{\text{合}} = 1.72h \quad (4)$$

按式(4)计算, $h=5.6\text{m}$ 时的 $Z_{\text{合}}=9.63\text{m}$ 。再把前述数据代入式(2),得

$$P_{T=256\text{天}} = 1.49 \times 0.002^{1.11} \times 9.63^{-0.075} \times 256^{-0.004} = 0.00075\text{mg/L}$$

$$P_{T=466\text{天}} = 1.49 \times 0.006^{1.11} \times 9.63^{-0.075} \times 466^{-0.004} = 0.0024\text{mg/L}$$

实例2 四川重庆市某造船厂在长江河床上建造的井底进水非完整河床渗井的埋深为5m。在该井自投产运行15天测得井周江水含酚浓度为0.018mg/L时,井水含酚浓度为0.012mg/L。

将 h 值代入式(4),求出 $Z_{\text{合}}=8.6\text{m}$ 后,再把上述数据代入式(2),得

$$P = 1.49 \times 0.018^{1.11} \times 8.6^{-0.075} \times 15^{-0.004} = 0.0114\text{mg/L}$$

实例3 美国吉彼龙站将按常规处理后的含酚浓度为0.0029mg/L的废水注入注水孔中。当注水孔投入运行一星期,分别测得在距注水孔45m与90m钻孔中的地下水含酚浓度为0.0016mg/L和0.0015mg/L^[8]。

由于注入水经注水孔进入含水层后,其水流方向便由垂直转为水平,所以垂直于注入水渗滤方向的含水层厚度便等于注水孔与观测孔间的距离,即 $Z_{\text{合}}$ 分别为45m与90m。

将以上数据代入式(2),得

$$P_{Z=45\text{m}} = 1.49 \times 0.0029^{1.11} \times 45^{-0.075} \times 7^{-0.004} = 0.00142\text{mg/L}$$

$$P_{z-90m} = 1.49 \times 0.0029^{1.11} \times 90^{-0.075} \\ \times 7^{-0.094} = 0.00135 \text{ mg/L}$$

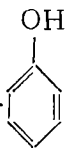
经对工程实例中井水含酚浓度实测值与按式(2)计算值进行比较,二者基本吻合,公式的精度大致在89%~95%左右,表明式(2)也真实地反映了含水层的除酚情况。

六、石英砂层与含水层的除酚机制探讨

为什么人工配制的含苯酚污水与受酚污染河水分别经石英砂层与含水层渗滤后的含酚浓度会降低?通过对滤柱试验资料及工程实例的分析研究,我们对此提出如下看法:

1. 石英砂层及含水层的颗粒表面对苯酚的吸附

粒径为0.5~1.2mm颗粒的石英砂层与由各种不同粒径颗粒构成的各种含水层不仅都具有巨大的表面积,而且颗粒的表面一般

带有负电荷^[4]。苯酚分子中的羟基

(-OH)中的O电负性为3.5,而H的电负性为2.1,因而羟基中O与H形成的共价键的共用电子便明显偏向O,致使O带部分负电荷,H则带部分正电荷。所以在颗粒表面的静电吸引作用下,苯酚分子便被颗粒表面所吸附。可见,在第一阶段试验及第二阶段试验刚开始的头几天与河床渗井等投产初期条件下,人工配制的含苯酚污水与受酚污染河水分别经石英砂层与含水层渗滤后含酚浓度的降低,即其去除机理,主要乃为颗粒表面的吸附作用所致。

2. 颗粒表面对苯酚吸附与微生物对苯酚吸附分解的联合作用

为什么石英砂层或含水层的除酚效率会随试验(或运行)连续时间的延长而提高呢?

据研究,大多数细菌的等电点位于pH值3~4^[5]。而水中细菌细胞表面电荷的性质系受pH值控制,即水的pH值低于细菌

等电点时,细菌细胞表面带正电荷,反之,则带负电荷。如上所述,试验时人工配制的含苯酚污水接近中性水,故细菌细胞表面带负电荷。然而正如前面所讨论的,苯酚分子中的羟基[-OH]中的H带有部分正电荷。这样H带有部分正电荷的苯酚分子,被细菌细胞表面的负电荷所吸引形成笔者简称的“类氢键”。细菌便是通过“类氢键”将酚吸附于自身表面,进而被吸收入体内进行分解的。因此,第一、二阶段试验的石英砂层除酚效率随试验延续时间延长而提高,开始于用显微镜观察发现石英砂层表层内的胶菌团、丝状菌、杆菌后的第二阶段试验的石英砂层除酚效率比第一阶段试验明显为高,就其去除机理,是微生物吸附分解起主导作用。

那么上述分析是否正确?这可从以下情况得到证实:第一阶段试验期间的进、出水溶解氧由前几期的几乎一致,渐变至后期的出水溶解氧较之进水略低,以及第二阶段试验期间的出水比进水溶解氧明显降低,且其降低值随试验时间的延长逐渐增大。因为这无疑是好氧微生物在分解酚的过程中消耗了溶解氧之故。

既然实验条件下的石英砂层与工程实例中的含水层的除酚情况都可用式(2)所示数学模型来描述,而其去除机理是否也一样?从观测可知,随河床渗井运行的延续,被井周河床含水层截留的下渗河水中的悬浮杂质虽绝大部分当即被河水冲走,但仍有极少量的会充填于自河底到井内为止的河水渗滤途径的含水层中。由于这种粒径接近或小于0.005mm的淤泥质充填物具有极巨大的表面积,所以它有比粒径为0.5~1.2mm的石英砂层及各种不同含水层强得多的吸附能力。当然,在井周河床表面上由被截留的下渗河水中的悬浮杂质缓慢地形成的生物膜,也能有效地使下渗河水中的酚被微生物吸附分解而去除,只不过这种作用进行得比第二

阶段试验期间要弱。

由此可见,从去除机理来看,在实验室条件下石英砂层随试验连续时间延长的除酚效率的提高,主要是微生物吸附分解作用逐渐增强的结果。而工程实例中含水层随生产运行连续时间延长的除酚效率的提高,则主要是颗粒表面吸附与微生物吸附分解作用逐渐增强所致。

七、结论

1. 经含水层渗滤去除湖北英山、四川重庆等地受污染河水中的微量酚,获得了良好效果。如英山某公司河床渗井运行466天时,含酚浓度为0.006mg/L的受污染河水经河床渗井井周河床含水层渗滤进入井后的井水含酚浓度降到了0.002mg/L,将酚去除近70%。

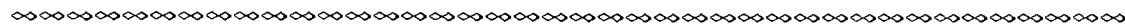
2. 通过滤柱试验建立起来的石英砂层除酚数学模型,可用于预测受酚污染河水经含水层渗滤进入井后的井水含酚浓度。

3. 试验表明,含水层去除受污染河水中的微量酚是颗粒表面吸附与微生物吸附分解综合作用的结果。

4. 当受微量酚污染河水经含水层渗滤进入井后,河床或傍河水源井的井水含酚浓度仍达不到0.002mg/L的国家生活饮用水水质标准的要求时,只需酌情投加0.0001~0.0003mg/L KMnO₄即可。

主要参考文献

- 1 JACOB BEAR. 《Hydraulics of Groundwater》. 1979
- 2 湖北建筑工业学院给水排水教研室. 几种工业废水处理. 中国建筑工业出版社. 1977.9.
- 3 Г. В. Богомолов, А. Х. Альтшуль, В. С. Усенко, М. О. Чабан, П. И. Яковенко, 《Искусственное Восполнение [Запасов Подземных Вод]》, Издательство "Наука" Москва, 1978
- 4 刘兆昌、朱琨编. 供水水文地质. 中国建筑工业出版社, 1987
- 5 М.Н. 罗特米斯特罗夫等. 水净化微生物学. 中国建筑工业出版社, 1983



(上接第55页)

K(A)——A导线的相对精度

.....

A DAO XIAN

X₁ }——A导线的点1坐标
Y₁ }

.....

B DAO XIAN

X₁ }——B导线的点3坐标
Y₁ }

.....

C DAO XIAN

X₁ }——C导线的点4坐标
Y₁ }

.....

※ YI ZHI SHU JU ※

Na——A导线的边数

.....

X_A }——点A的已知坐标
Y_A }

F_A——A导线的起始方位角

.....

※※ JIA JIAO ※
※ BIAN CHANG ※※

A A₁——A导线的观测角

A L₁——A导线的边长

.....

B A₁——B导线的观测角

B L₁——B导线的边长

.....

C A₁——C导线的观测角

C L₁——C导线的边长

.....

注:文章中的公式和算例摘自《测量学》(测绘出版社1979年版)。