

水中天然有机物对粉末活性炭吸附 2-MIB 的影响

李学艳¹ 高乃云¹ 沈吉敏² 马 军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 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室,哈尔滨 150090)

摘要 粉末活性炭(PAC)对 2-MIB 的吸附过程更接近于 Freundlich 吸附等温模式。用树脂富集方法将松花江水中的天然有机物(NOM)分为憎水性酸(HOA)、憎水性碱(HOB)、憎水中性物(HON)、亲水酸(HIA)、亲水碱(HIB)、亲水中性物(HIN)等六类,原水中有机碳的回收率为 84.7% (以 TOC 计)。不同组分 NOM 不同程度地降低了 PAC 的吸附容量。以松花江水为本底,利用等背景化合物模式进行试验,结果表明,活性炭的吸附容量与 2-MIB 初始浓度成正比。利用 HSDM 模型能很好地预测 PAC 吸附松花江原水中 2-MIB 的动力学过程,在 PAC 投加量适当的情况下,吸附时间为 4 h 时的吸附量占吸附平衡总量的 70%左右,与实测结果接近。

关键词 PAC 2-甲基异莰醇(2-MIB) 水源水 天然有机物

Effect of NOM on PAC absorption of 2-MIB from raw water

Li Xueyan¹, Gao Naiyun¹, Shen Jimin², Ma Jun²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University,

Shanghai 200092, China; 2. State Key Lab of Urban Water Resource and Environment,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract :The model of Freundlich equation matches the PAC adsorption process of 2-MIB better than other equations. Natural organic matters(NOM) from Songhua River were classified by resin enrichment technique into six species, including hydrophobic acid (HOA), hydrophobic base (HOB), hydrophobic neutral (HON), hydrophilic acid (HIA), hydrophilic base (HIB) and hydrophilic neutral (HIN), and the recycling rate of TOC from raw water was about 84.7%. The experiment results showed that each kind of NOM from water will reduce the PAC adsorption capacity. Taking raw water from Songhua River as the background, the simulation results showed that PAC adsorption capacity was linear to the initial concentration of 2-MIB. The HSDM model was also employed to predict the dynamic process of the adsorption of 2-MIB by PAC. The modeling results showed that the adsorption capacity at 4 hours was about 70% of that at adsorption equilibrium if the appropriate PAC dosage was charged, which matched the measured results very well.

Keywords : PAC; 2-MIB; Raw water; NOM

臭味已成为世界各国给水处理中普遍存在的一个问题,日益引起人们的重视^[1,2]。2-甲基异莰醇

(2-methylisoborneol, 2-MIB)是水体中最常见的臭味物质之一。特别是富营养水体中,当藻类繁殖时会产生大量土霉味物质^[3,4]。水体中 2-MIB 浓度达到 ng/L 级时,会引起浓重的土霉味,使人感到不悦。而其分子含有叔醇结构,很难被一般的氧化剂氧化去除,常规水处理工艺也不能有效地去除这些

国家“十一五”科技支撑计划(2006BAJ08B06;2007BAC26B03);
上海市科委重点科技项目(072312001);中国博士后基金
(20080430685)。

臭味物质。

活性炭吸附技术过程简便、成本较低,被美国 EPA 指定为去除该类化合物的最可行技术^[5]。活性炭具有发达的孔隙结构、巨大的比表面积(500 ~ 1 500 m²/g)及丰富的活性基团,倾向于将有机物吸附在表面。另一方面,2-MIB 等致臭微量有机物具有疏水性。因此,活性炭具有优异的去水中 2-MIB 的效能,而本底有机质(水源中主要是天然有机物,NOM)是主要的影响因素。本文以松花江原水中 NOM 配水进行试验,考察 PAC 对 2-MIB 的吸附过程,并利用吸附理论进行验证,预测存在 NOM 本底的原水中 2-MIB 浓度与 PAC 投量之间的关系。

1 试验与方法

1.1 试剂与材料

2-MIB (Sigma, USA) 采用去离子水配制。储备液浓度为 25 mg/L,使用时根据需要进行稀释。试验中 pH 采用 0.1 mmol/L 的磷酸盐缓冲溶液调节。

0.45 μm 膜组件,Amberlite XAD-8 树脂,Amberlite XAD-4 树脂,D001 阳离子交换树脂,Doullite A-7 阴离子交换树脂。树脂纯化或再生后,XAD-4、XAD-8 保存在色谱纯的甲醇中。D001、A-7 储存在去离子水中。

1.2 PAC 吸附过程

吸附平衡试验:取若干个 250 mL 带磨口塞的棕色玻璃瓶,装入同浓度的 2-MIB 水样,然后再分别放入不同质量的活性炭,盖好瓶塞,固定于摇床中振荡,使活性炭均匀分布于水样中,控制温度(20 ± 2),平衡 5 d 后,水样过 0.45 μm 膜过滤后测定 2-MIB 浓度变化。

吸附动力学试验:采用 4 L 带取样口的棕色玻璃瓶,试验温度为(20 ± 2)。

1.3 分析方法

2-MIB 浓度用 GC-FID 进行测定,测定方法见文献[6],该方法检测限为 0.05 μg/L,对系列浓度的 2-MIB 水溶液进行的加标回收率为 96% ~ 108%。PAC 的比表面积、孔径分布、吸附等温线等参数性质表征利用 ASAP 比表面积和孔径分析仪(ASAP 2020, Micromeritics Co., USA)进行测定,

PAC 的表面官能团利用 FTIR (Spectrum 1B, PE, USA) 进行测定,扫描范围 800 ~ 4 000 nm。总有机碳(TOC)用日本岛津公司的 TOC-V_{CPN} 分析仪测定,NOM 及其分离组分含量均以 TOC 来表征。UV₂₅₄ 用日本岛津公司 UV-2550 型紫外可见光计进行测定。相对分子质量分布用日本岛津公司的 LC-10A DVPHPLC 进行测定,凝胶色谱柱为 Bond-*agel*TM E-125,流动相采用去离子水 (MilliQ, Ail-rich),通过磷酸缓冲溶液(1.39 g/L Na₂HPO₄ + 0.73 g/L KH₂PO₄) 和 0.1 mol/L NaCl 进行 pH 和离子强度的调节,样品测定之前经 0.45 μm 的滤膜过滤,进样量为 200 μL,紫外检测器设定波长为 254 nm。

2 结果与讨论

2.1 NOM 的分离与表征

按疏水性和酸碱性划分,用树脂富集分离方法将水源水中的 NOM 分为憎水性酸(HOA)、憎水性碱(HOB)、憎水中性物(HON)、亲水酸(HIA)、亲水碱(HIB)、亲水中性物(HIN) 6 类^[7]。原水 TOC 为 3.91 mg/L,浊度 1.99 NTU, CaCO₃ 总硬度 76.4 mg/L, [Ca²⁺] = 29.2 mg/L, pH = 7.2, 色度为 28 度。共计富集 10³ L 水,最后出水 TOC 为 0.65 mg/L, TOC 回收率为 84.7%。从表 1 可见, HOA 和 HON 是松花江水的主要有机成分,分别占有机物总量的 42.1% 和 31.9%; HIB 和 HIN 次之,分别占 11.4% 和 10.7%; HOB 与 HIA 的含量最少,分别占 2.1% 和 1.8%。

表 1 松花江水中不同组分 NOM 的特征参数

参数名称	HIA	HIB	HIN	HOA	HOB	HON
W/W/%	1.8	11.4	10.7	42.1	2.1	31.9
TOC/mg/L	182	142.4	132.6	240.8	73.8	428
UV ₂₅₄ /TOC	0.021 5	0.015 3	0.021 5	0.033 2	0.013 1	0.046 1

2.2 不同组分 NOM 对 PAC 吸附 2-MIB 的影响

前期的试验^[8]表明,在不同水质条件下, PAC 对 2-MIB 吸附 24 ~ 48 h 基本达到了平衡。但一些文献^[9]指出 PAC 对水体中微量有机物的吸附平衡时间一般为 4 ~ 7 d,也有研究者^[10]假设 3 d 已达到平衡,根据预备试验结果,确定本次试验吸附接触时间为 5 d。图 1a 是不同 NOM 组分时 PAC 吸附水中 2-MIB 的等温线。图 1b 和图 1c 是分别用

Freundlich 和 Langmuir 吸附模型对本次试验吸附等温曲线进行拟合的结果。拟合模型参数如表 2 所示。可以看出 Freundlich 和 Langmuir 吸附模型都较适合于 PAC 对 2-MIB 吸附过程的描述,从相关系数 R^2 来看 Freundlich 等温吸附模型更佳。汪昆平等^[11]对活性炭吸附二氯乙酸和三氯乙酸的特性进行了研究,发现吸附等温曲线更适合于 Langmuir 等温吸附模型。这说明影响活性炭吸附的因素不仅与吸附剂种类有关,还与被吸附物质有较大的关系。

从试验结果来看,不同组分的 NOM 都会降低 PAC 的吸附容量。相对来说 HIN 对 PAC 吸附去除

表 2 PAC 吸附 2-MIB 吸附等温线拟合的参数

NOM 类别	Freundlich 吸附等温模型			Langmuir 吸附等温模型		
	$1/n$	$k/(\mu\text{g/g}) / (\mu\text{g/L})$	R^2	a	b	R^2
no NOM	0.565	0.484	0.993	0.078 6	4.129	0.990
HIN	0.786	0.209	0.983	0.023 8	6.698	0.976
HIB	1.314	0.050	0.990	- 0.018 7	- 4.478	0.989
HIA	3.984	0.000 032 9	0.990	- 0.049 4	- 0.500	0.973
HON	4.762	0.000 003 3	0.997	- 0.051 0	- 0.380	0.984
HOB	2.092	0.003	0.977	- 0.030 3	- 1.105	0.990
HOA	1.572	0.445	0.992	- 0.035 3	- 3.968	0.995

2-MIB 的影响较小, $1/n$ 的变化不大,而相对含量较多的 HON 组分对 PAC 吸附容量影响最大,其次是 HIA。NOM 分类主要是依据它们的疏水性和酸碱性来确定的,活性炭主要体现为疏水性,但活性炭表面含有一些极性亲水性的含氧基团,如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等,亲水性的 NOM 也能依靠本身的酸碱基团与活性炭表面的基团进行结合,在活性炭表面占据活性炭的吸附位置,进而“封锁”了活性炭的吸附位,从而降低 2-MIB 被吸附的量。从相对分子质量来看,疏水性 NOM 的相对分子质量总体要小得多,这样在与 2-MIB 进行竞争吸附过程中也容易扩散到活性炭孔结构中,加之它们的浓度要比 2-MIB 浓度大得多,这样的体系使得 2-MIB 就很难被 PAC 所吸附。对于以松花江原水为本底时,与纯水中相比,吸附效果有所下降,但与 NOM 单独作用的影响规律不太一致,这可能是没有考虑实际水体中的无机离子等因素的影响,因为无机离子可以影响 PAC 的吸附性能,同时也从形态等方面影响 NOM,从而影响 NOM 被 PAC 吸附的能力。

2.3 PAC 对实际水体 2-MIB 的吸附能力

前面试验是利用去离子水配水得到的结果,但实际水体中的成分比较复杂,在实际确定吸附时间、活性炭投加量方面需要以实际水体的试验数据为基础。

在实际水体中,一些有机物本底比预吸附的目标物浓度要大得多,因此利用 PAC 吸附去除一些微量污染物,如 2-MIB,必须考虑水体本底的因素,研究高有机本底的吸附模型主要有假想模式^[12]和等

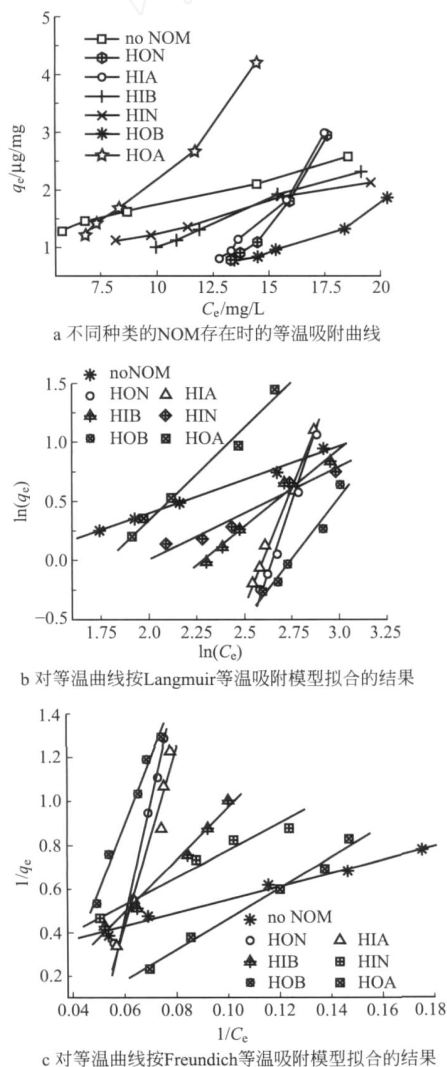


图 1 NOM 的存在对 PAC 吸附 2-MIB 等温吸附曲线的影响

背景化合物理论模型模式^[13]两种。

假想模式是以理想吸附溶液理论 (IAST) 为基础。

$$C_i = \frac{q_i}{N} \left[\frac{\sum_{j=1}^N n_j q_j}{\sum_{j=1}^N q_j} \right]^{n_i} \quad (1)$$

式中 q_i ——某单一物质在吸附质表面的负荷；

q_j ——吸附剂的总表面负荷；

C_i ——某单一吸附质在系统中的浓度；

$k_i, 1/n_i$ ——某一组分 i 的 Freundlich 等温吸附方程常数。

等背景化合物模式 (EBC) 是将假想模式中的若干个假想的组分看成单一的背景化合物。在等背景化合物模式中, 整个吸附系统被考虑成非线性的微量有机物 (如 2-MIB) 与背景化合物的双溶液竞争吸附系统, 同时把溶液看成理想吸附溶液, 微量有机物则以非线性的 Freundlich 等温吸附模型表示。等背景化合物模式可用双溶质吸附方程表示:

$$C_{1,0} - q_1 C_c - \frac{q_1}{q_1 + q_2} \left(\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_1 k_1} \right)^{n_1} = 0 \quad (2)$$

$$C_{2,0} - q_2 C_c - \frac{q_2}{q_1 + q_2} \left(\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_2 k_2} \right)^{n_2} = 0 \quad (3)$$

式中 C_c ——活性炭投加量, mg/L;

$C_{i,0}$ ——吸附质 i 的初始浓度;

q_i ——吸附质 i 的固相平衡浓度 ($i = 1, 2$)。

化合物 1 表示微量有机物 (如 2-MIB), 化合物 2 表示等背景化合物。但 $k_2, 1/n_2, C_{2,0}$ 的求解较为困难, 可以通过假设: q_2 浓度远远大于 q_1 ; Freundlich 等温吸附非常指数 $1/n_1$ 和 $1/n_2$ 类似, 当活性炭足够时 EBC 的液相平衡浓度可以忽略, 则式 (2) 和式 (3) 经过推导可以得到下式:

$$\ln C_{1,eq} / C_{1,0} = -n_1 \ln C_c + b' \quad (4)$$

式中 $C_{1,eq}$ ——化合物 1 吸附平衡浓度。

通过式 (4) 可以进行 PAC 对原水中 2-MIB 吸附容量的预测。用实际松花江水为原水进行试验。2-MIB 初始浓度不同, 分别投加不同量粉末活性炭。根据 $[2-MIB]_0 = 25 \mu\text{g/L}$ 时测定数据, 利用式 (4), 计算得到 $n_1 = 0.4311, b' = -0.1254$, 再利用式 (4)

对 PAC 吸附原水中的 2-MIB 进行预测, 预测结果与实测结果的比较见表 3。利用表 3 数据, 以 $[2-MIB]_0$ 与 Q_e (PAC 平衡吸附容量) 作图 (见图 2), 对不同 PAC 投量的吸附容量进行拟合, 除了 PAC 投量为 2.5 mg/L 时偏低, 致使线性拟合相关吸附偏低外, 其他几组拟合直线与实测结果非常接近, 基本符合活性炭的吸附量与微量有机物初始浓度成正比的关系。

表 3 PAC 对松花江水体 2-MIB 吸附能力预测 (C_e / C_0)

$C_c / \text{mg/L}$	预测 [2-MIB] ₀ = 15 $\mu\text{g/L}$	实测			
		[2-MIB] ₀ = 10 $\mu\text{g/L}$	[2-MIB] ₀ = 25 $\mu\text{g/L}$	[2-MIB] ₀ = 40 $\mu\text{g/L}$	
2.5	0.75	0.77	0.78	0.76	
5.0	0.63	0.65	0.64	0.66	
10	0.41	0.39	0.43	0.40	
12.5	0.33	0.31	0.36	0.31	
15	0.27	0.27	0.30	0.26	

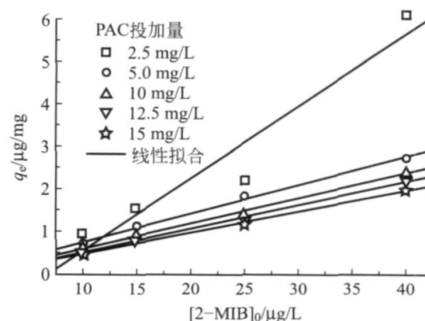


图 2 不同 2-MIB 初始浓度与 PAC 吸附容量的线性拟合

2.4 PAC 对实际水体中 2-MIB 的吸附动力学

在实际给水厂中, 活性炭的接触时间一般较短, 一次吸附容量比平衡吸附量要低得多。因此实际应用过程需要考虑吸附动力学。对于固液吸附的动力学模式中均匀表面扩散模型 (HSDM) 应用于粉末活性炭的吸附动力学较为理想^[14]。

假设 PAC 外形为规则的球形, 表面均一; 被吸附物质的分子从吸附剂的外表面开始扩散, 并沿空隙表面达到吸附位置, 忽略溶液到吸附剂外膜阻力、穿过固液膜的阻力及其吸附速率限制阻力。利用 Fick's 第一扩散定律求得活性炭颗粒内部不同位置的表面浓度, 利用上述模型求解系统中液相浓度随时间改变的变化量。

在传输过程中,活性物质依靠体系的浓度梯度由吸附剂的外部扩散到吸附剂的内部;在封闭体系中,活性物质减少的量会等于吸附剂表面增加的量,这个体系质量平衡可写成如下方程式:

$$\frac{dC}{dt}V = -m \frac{dq_{avg}}{dt} \quad (5)$$

式中 C ——液相中吸附质(2-MIB)的浓度;

V ——液体体积;

t ——吸附时间;

m ——活性炭质量;

q_{avg} ——吸附到活性炭表面的平均吸附质量

$$\left(q_{avg} = \frac{3}{a^3} \int_0^a (r, t) r^2 dr \right), q(r, t) \text{ 为活性炭内部的表面浓度, } a \text{ 为活性炭颗粒平均半径。}$$

根据上面假设,根据 Freundlich 等温吸附模型及菲克定律可以得到:

$$q(r, 0) = 0, 0 \leq r \leq a, t = 0$$

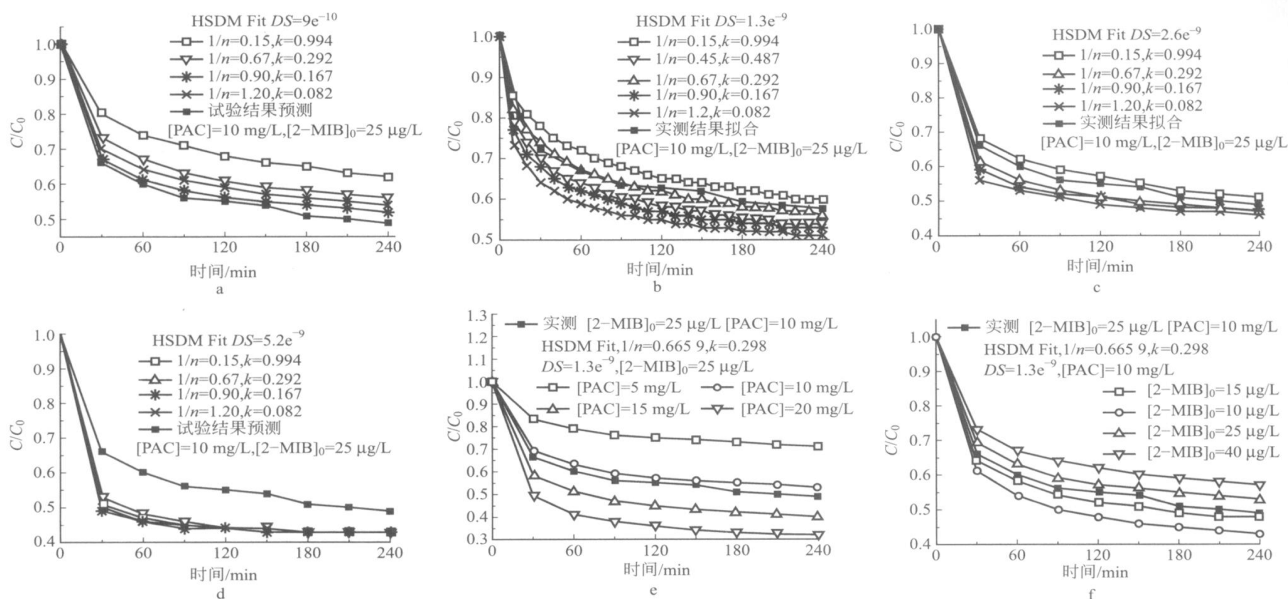
$$q(r = R, t) = kC(r = R, t)^{1/n}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \quad (6)$$

式(6)可以用计算机程序^[15]进行求解。利用

HSDM 模型预测不同活性炭投加量的吸附动力学曲线,首先利用等温吸附试验数据以及几组实际的吸附动力学曲线, K 和 $1/n$ 利用等温吸附曲线按 Freundlich 方程式求解。但是表面扩散系数很难得出,需要用试差法进行求解。利用试验测定的数据,反复使用 F 方程,假定 $1/n$ 在 0.1~1 之间变化,改变不同 $1/n$,求出相应 k ,验证不同扩散系数,利用 HSDM 模拟出与实际测试最符合的吸附动力学曲线,结果如图 3 所示。

从图 3a 可以看出 $1/n$ 偏大或偏小时,预测结果都偏离实测值,相当于扩散系数 DS 就小, DS 反映的是 PAC 与吸附质的亲和力的性质,比较图 3a~f 可以看出 DS 越大,理论吸附效果越好,实际上, DS 与吸附剂的特性有直接关系。当然实际应用需要很多试验来验证和修正各个参数,因为 HSDM 模型有很多假设在实际中是不可能的,如 PAC 表面结构是均一的颗粒,大小孔径分布等都是是一致的,从前面的 PAC 的表征可以看出, PAC 的粒度差别很大的,孔径分布的范围也很宽,同时上面的假设也没有考虑到水质变化的影响。实际给水厂需要一系列现场试验以确定 PAC 的投量、接触时间,也要考虑氯化等因素的影响。



a-d 为改变不同扩散系数 DS 求得适宜的 Freundlich 等温吸附式的常数 $1/n$ 和 k ; e 为利用前面的 DS , 验证不同 PAC 投加量对模型的适用范围; f 为利用前面的 DS , 验证模型对不同浓度范围 2-MIB 的吸附能力。

图 3 HSDM 预测 PAC 对 2-MIB 吸附动力学

3 结论

松花江水中的天然有机物分为憎水性酸(HOA)、憎水性碱(HOB)、憎水中性物(HON)、亲水酸(HIA)、亲水碱(HIB)、亲水中性物(HIN) 6类,HOA和HON是原水的主要有机成分,HIB和HIN次之,HOB与HIA的含量最少。

不同组分NOM都降低PAC的吸附容量,但不同组分降低程度不一样。相对来说HIN对PAC吸附去除2-MIB影响较小,而相对含量较多的HON组分对PAC吸附容量影响最大,其次是HIA。

以松花江水为本底,利用等背景化合物模式考察PAC吸附2-MIB的能力,并预测PAC对原水中2-MIB的吸附能力,预测与实测结果基本符合 $q_{C_{2,0}}/C_C$,即在不同初始浓度微量有机物的情况下,活性炭的吸附量与微量有机物初始浓度成正比。

利用HSDM模型能很好预测PAC吸附松花江(配水)原水中2-MIB的动力学过程,拟合与实测结果都表明,在合理的PAC投加量的情况下,4h的吸附量占平衡吸附总量的70%左右。

参考文献

- 1 Medsker L L, Jenkins D, Thomas J F. Odorous compounds in natural water: 2-exo-hydroxy-2-methyl-bornane, the major odorous compound produced by several actinomycetes. *Environment Science Technology*, 1969, 3(6): 476 ~ 477
- 2 王占生, 刘文君. 微污染源饮用水处理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999. 174 ~ 184
- 3 Lin T F, Wong J Y, Kao H P. Correlation of musty odor and 2-MIB in two drinking water treatment plants in South Taiwan. *The Science of the Total Environment*, 2002, 289(1): 225 ~ 235
- 4 Zaitlin B, Watson S B. Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: Myths, tenets and truths. *Water Research*, 2006, 40(9): 1741 ~ 1753
- 5 Fontious F W. Complying with future water regulations. *Journal of American Water Works Association*, 1999, 91(3): 46 ~ 58
- 6 李学艳, 陈忠林, 沈吉敏. 固相萃取-气质联机测定水中嗅味物质 2-甲基异莰醇和土霉素. *中国环境监测*, 2006, 2: 23 ~ 26
- 7 Thurman E M, Malclom R L. Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances. *Environment Science Technology*, 1981, 15(4): 463 ~ 466
- 8 李学艳, 沈吉敏, 马军, 等. 预氯化对粉末活性炭吸附水中 2-MIB的影响. *哈尔滨工业大学学报*, 2008, 40(6): 874 ~ 879
- 9 赵振业. 粉末活性炭吸附性能的比较. *水处理技术*, 2005, 31(8): 18 ~ 20
- 10 Wei C. Adsorption of Dissolved Natural Organic Matter by Modified Activated Carbons. *Water Research*, 2005, 39(11): 2281 ~ 2290
- 11 汪昆平, 张昱, 齐嵘, 等. 活性炭表面含氧官能团对水中卤乙酸吸附去除的影响. *化工学报*, 2006, 56(7): 1659 ~ 1663
- 12 Crittenden J C, Luft P, Hand D W. Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria in Background Mixtures of Unknown Composition. *Water Research*, 1985, 19(12): 1537 ~ 1548
- 13 Najm I N, Snoeyink V, Richard L I. Effect of Initial Concentration of a SOC in Natural Water on its Adsorption by Activated Carbon. *Journal of American Water Works Association*, 1991, 83(8): 57 ~ 63
- 14 Najm I N. Mathematical Modeling of PAC Adsorption Process. *Journal of American Water Works Association*, 1996, 88(10): 79 ~ 89
- 15 刘家玲. 预氯化程序对粉状活性炭吸附 2-MIB 之影响:[学位论文]. 中国台湾: 国立成功大学, 2001. 151 ~ 157

2 通讯处: 200092 上海市四平路 1239 号同济大学环境科学与工程学院 212

电话: 15921524774

E-mail: lxyhit@sina.com

收稿日期: 2008-04-02

修回日期: 2008-08-20

江西启动鄱阳湖生态经济区建设

江西省正式启动鄱阳湖生态经济区建设,第一批共 45 个县(市)污水处理厂同时开工,将于 2009 年 9 月 30 日前竣工并投入运行。

据测算,江西省 80 个县(市)污水处理设施建成运营后,按照 70 %的污水处理率,每年可以减少 COD 排放量 6.3 万 t,减少 BOD 排放量 4 万 t,这将大大改善整个鄱阳湖流域生态环境。鄱阳湖生态经济区建设的目标是,力争用 15 ~ 20 年时间,将鄱阳湖流域建设成科学发展的生态经济体系、永续利用的自然资源保障体系、城乡协调的人居环境体系、丰富多彩的生态文化体系、繁荣稳定的生态社会体系,实现经济又好又快发展,确保鄱阳湖水质和环鄱阳湖城市空气质量按功能区达到国家标准,确保长江中下游生态安全。