

pH对粉末活性炭去除有机物的影响

陈艳¹ 董秉直¹ 詹俊英² 范瑾初¹

(1 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2 江西省景德镇市建筑设计院, 景德镇 333000)

摘要 粉末活性炭去除水中有机物的效果受水的 pH 影响较大。降低水的 pH, 可显著提高粉末活性炭去除有机物的效果。对于黄浦江水, 当 pH 为 5.5, 粉末活性炭投加量为 40 mg/L 时, DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率分别达到 43.8% 和 36.2%。

关键词 粉末活性炭 最佳 pH 有机物去除率

The effect of pH on removal of organic substance by powdered activated carbon

Chen Yan¹, Dong Bing-zhi¹, Zhan Jun-ying², Fan Jin-chu¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Jingdezhen Architectural Design Institute, Jingdezhen 333000, China)

Abstract: The pH effect on the removal of organic substance from raw water by powdered activated carbon (PAC) is investigated. The decreased pH could remove organics more effectively. For the Huangpu River water, at PAC 40 mg/L and pH 5.5, the optimum removal rates of DOC and UV₂₅₄ are 43.8% and 36.2% respectively.

Keywords: Powdered activated carbon; Optimal pH; Removal rate of organic substance

当水源受到污染时,特别是水源受到季节变化或突发性污染时,投加粉末活性炭是一种灵活、简便的去除有机物的有效措施。影响粉末活性炭处理效果的因素较多,其中受水的 pH 影响较大。本文根据试验,提出 pH 对粉末活性炭吸附有机物的影响程度并从理论上加以分析。

1 试验内容与方法

1.1 原水水质

以 2002 年 3 月的黄浦江上游水为试验用水。原水的 DOC 为 6.14 mg/L, UV₂₅₄ 为 0.096 cm⁻¹, 浊度为 30 NTU, pH 为 7.18, 水温为 5℃。

1.2 粉末活性炭试验

选用上海活性炭厂生产的木质炭 13 mL 作为试验用的粉末活性炭。在先前的研究中,已证明木质炭 13 mL 对黄浦江水有很好的吸附作用^[1]。通过烧杯搅拌试验,探讨在不同 pH 下投加粉末活性炭去除水中溶解性有机物的效果。用电子天平称取一定量的粉末活性炭,加入少许超纯水,用玻棒搅

动,使之充分混合,然后投加到 1 L 水样中,快速搅拌 5 min(转速 120 r/min),然后慢速搅拌 25 min(转速 30 r/min),混合液用 0.45 μm 微滤膜过滤后,用于测定过滤液的 DOC, UV₂₅₄ 和有机物分子量分布试验。

1.3 有机物的相对分子量分布

采用美国某公司超滤膜进行有机物相对分子量分布的测定,膜材质为改性醋酸纤维素,相对分子质量为 30×10³, 10×10³, 3×10³ 和 1 000。超滤器由中国科学院上海原子核研究所膜分离技术研究开发中心提供,超滤器的有效容积为 300 mL,有效过滤面积为 3.32×10⁻³ m²。压力驱动为高纯氮气,过滤压力为 0.1 MPa。

2 试验结果与讨论

2.1 粉末活性炭吸附等温试验

取一系列细口瓶,每瓶中有水样 200 mL,加入粉末活性炭使浓度分别为 12.5 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L, 250 mg/L, 300

mg/L, 400 mg/L。恒温 25 ℃, 振荡频率为 120 次/min, 在电热恒温振荡培养箱中振荡 48 h。用 0.45 μm 微滤膜过滤后, 测定过滤液的 TOC 和 UV₂₅₄。

不同 pH 下的吸附等温线见图 1。采用 Freundlich 经验公式得到了不同 pH 下的吸附等温式, 见表 1。

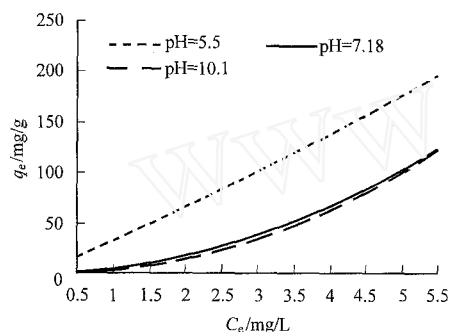


图 1 粉末活性炭吸附等温线

表 1 不同 pH 下的吸附等温式

pH	吸附等温式	R ²
5.5	$q_e = 30.712 \times C_e^{1.0881}$	0.8183
7.18	$q_e = 4.4343 \times C_e^{1.9484}$	0.9308
10.1	$q_e = 2.8346 \times C_e^{2.2147}$	0.9072

从表 1 可以看出, 活性炭的吸附容量随原水 pH 的减小而增加, 特别是在酸性条件下, 吸附容量大大增加; 而吸附速度随着 pH 的减小而减小。

2.2 粉末活性炭吸附速度试验

调节水样的 pH, 投加 40 mg/L 的粉末活性炭, 六联搅拌机的转速为 30 r/min。在不同的时间取样后, 用 0.45 μm 的微滤膜过滤, 测定过滤液的 DOC, 结果见图 2。吸附时间为 30 min 时, pH 为 5.5, 7.18 和 10.1 时的 DOC 去除率分别为 44.5%, 47.8% 和 36.1%, 相对于吸附时间 120 min 时的 46%, 50% 和 34.3%, 可知 30 min 时的吸附基本达到了平衡。

2.3 不同 pH 下黄浦江水的溶解性有机物分子质量分布

为了探讨 pH 对粉末活性炭吸附有机物的影响, 应首先了解不同 pH 下, 黄浦江水中有有机物的分子质量分布。

董秉直等人研究结果表明, 黄浦江水中的溶解性有机物尺寸受季节影响较大, 且主要由小分子质量的有机物组成^[2]。进一步了解 pH 对黄浦江水的

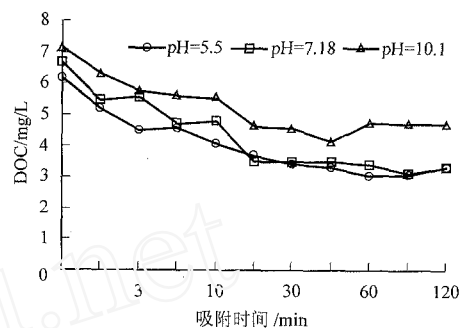


图 2 粉末活性炭的吸附速度

溶解性有机物分子质量分布的影响, 用 0.1 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 NaOH 将原水的 pH 分别调节为 5.50, 10.1, 原水 pH 为 7.18。

由图 3 可以看出, 水中的有机物浓度随 pH 的降低而降低。由图 4 和图 5 可知, 原水样 (pH 7.18) 中的 DOC 和 UV₂₅₄ 主要为相对分子质量小于 1 000 的有机物。在调节 pH 后, 有机物的分布仍然以小于 1 000 相对分子质量的为主, 而且随 pH 由低到高的变化, 小分子质量的有机物所占的比例随之增大。当水样为弱酸性时 (pH 为 5.50), 有机物在各分子质量区间的分布同原水 (pH 为 7.18) 时所占的比例大致相同, 但是有机物的绝对数量减少, 而且小分子质量有机物绝对数量减少较多。当水样为碱性时 (pH 为 10.10), 有机物的绝对数量较原水增加, 小分子质量有机物绝对数量增加显著, 且有机物尺寸大小集中在 <3 000 相对分子质量的区间内, 达到了 93% 以上。

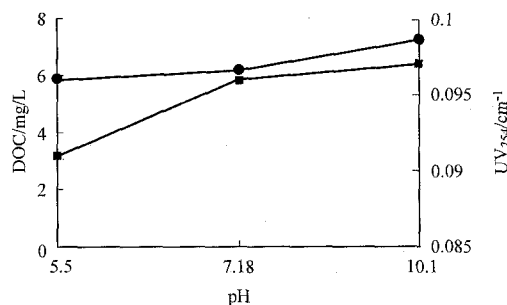


图 3 黄浦江水有机物随 pH 的变化

黄浦江水中有有机物分子质量分布是受湖泊水和工业生活污水共同影响的结果, 特别是小分子质量有机物主要受到太湖和淀山湖的影响^[2]。腐殖酸等有机物在水中往往黏附在悬浮无机颗粒表面, 形成“组合体”或“复合体”。pH 影响水中有机物的存在

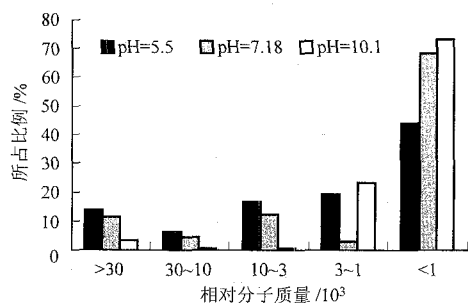
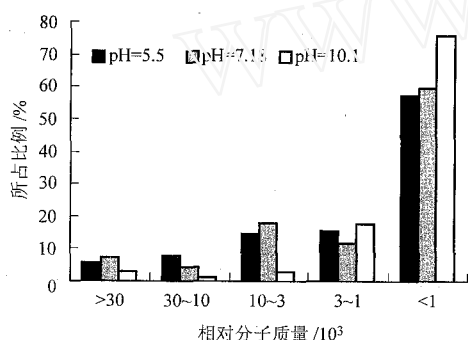


图4 不同 pH 时黄浦江水中 DOC 相对分子质量的分布

图5 不同 pH 时的黄浦江水中 UV₂₅₄ 相对分子质量的分布

形式,如羧酸在 $\text{pH} > 6$, 酚醛基官能团在 $\text{pH} > 8$ 时才离子化。在低 pH 情况下,腐殖酸上的羧酸被掩蔽或中和,腐殖酸处于低电荷密度,且为刚性的卷曲结构^[4,5],与悬浮颗粒结合紧密,“组合体”或“复合体”相互包卷结合,从而使小分子有机物绝对数量减少。

有研究发现,属湖泊水质的有机物,悬浮颗粒吸附水中有机物时, pH 对其相对分子质量大于 10×10^3 和相对分子质量在 $500 \sim 4\,000$ 的有机物吸附影响较大,而对相对分子质量小于 500 的有机物的吸附影响较小。对相对分子质量大于 500 的有机物其最大吸附量发生在弱酸性的范围($\text{pH} = 5 \sim 6.5$)^[3]。

本研究也证明了,对相对分子质量小于 1 000 的有机物,在弱酸条件下,悬浮颗粒对有机物吸附量较大且紧密,使得小分子有机物绝对数量减少。在高 pH 情况下,腐殖酸处于高电荷密度,使处于离子状态的小分子质量的有机物增多,且为松散的线形结构^[4,5],加上本试验用 NaOH 调节 pH,造成水样中存在大量的 Na^+ ,使得离子化的羧酸和酚醛基官能团和 Na^+ 络和,悬浮颗粒吸附有机物能力大大降低,小分子质量有机物绝对数量明显增加,且其它分子质量区间有机物数量也明显下降。

2.4 不同 pH 时粉末活性炭去除有机物在分子质

量分布上的特点

调节水样 pH,投加 40 mg/L 粉末活性炭搅拌 30 min 后,水中的有机物变化见图 6。由此可知,随着 pH 的下降,DOC 也随之下降,但对 UV_{254} 影响不大。相应的各分子量区间的有机物的分布如图 7 和图 8 所示。

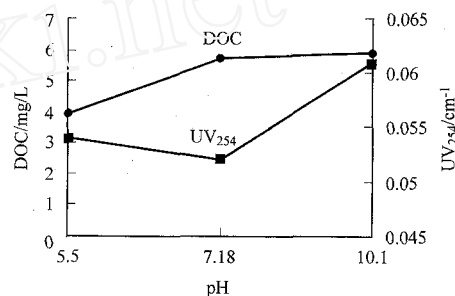


图6 pH 对粉末活性炭去除有机物的影响

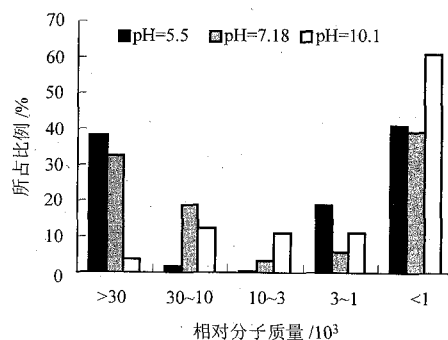
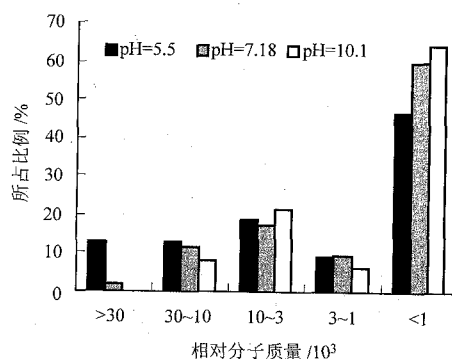


图7 不同 pH 时粉末活性炭去除 DOC 在相对分子质量区间的效果

图8 不同 pH 时粉末活性炭去除 UV₂₅₄ 在相对分子质量区间的效果

由图 7 和图 8 可以看出,投加粉末活性炭后,不同 pH 条件下,有机物的分布虽仍都以 $< 1\,000$ 相对分子质量为主。但小分子质量的有机物所占的比例降低,相对分子质量小于 1 000 的 UV_{254} 从 pH 为 5.5

时占 46.3%, pH 为 7.18 时占 59.6%, 到 pH 为 10.1 时占到 63.9%; 同样相对分子质量小于 1 000 的 DOC 从 pH 为 5.5 时占 40.8%, pH 为 7.18 时占 39.1%, 到 pH 为 10.1 时占到 60.8%。大分子质量区间所占的比例则明显上升。由此可知, 投加粉末活性炭后, 各分子质量区间的有机物绝对数量基本上在减少, 特别对小于 1 000 的小分子质量的有机物, 去除效果明显, 表明粉末活性炭优先吸附小分子质量的有机物。研究表明: 在弱酸条件下, 由于水中有机物的形态发生改变, 腐殖酸的负电性降低以及由亲水性向疏水性转化, 使得处于离子状态亲水性的小分子质量的有机物减少, 易被 PAC 吸附; 碱性加强时, 腐殖酸上的羧酸和酚醛基官能团离子化, 这使得腐殖酸的负电性增高, 以及亲水性更强, 难以被 PAC 吸附。

调节原水 pH 后, pH 为 5.50 时有机物的 UV_{254} 和 DOC 去除率分别达到 43.8% 和 36.2%; pH 为 7.18 时有机物的 UV_{254} 和 DOC 去除率分别为 45.8% 和 6.7%; pH 为 10.10 时有机物的 UV_{254} 和 DOC 去除率分别为 36.5% 和 3.9%。试验表明, 在中性或碱性条件下, 粉末活性炭去除 UV_{254} 的效果优于 DOC 的去除效果; 但在弱酸性条件下, 粉末活性炭去除 DOC 的效果大大提高, 这可能与在弱酸性条件下有机物的形态有关。

3 结论

(1) 黄浦江水中小分子质量有机物占多数, 且 pH 影响水中有机物分子质量分布。pH 由低到高, 小分子质量有机物所占比例增加。

(2) 投加粉末活性炭后, 不同 pH 下, 水中仍以相对分子质量小于 1 000 的小分子质量有机物为主, 但小分子质量有机物所占比例降低, 大分子质量有机物比例增加。这表明粉末活性炭去除小分子有机物效果明显。

(3) 粉末活性炭去除水中有机物受水的 pH 影响较大。在低 pH 下, 有机物去除效果较好; 在中性或碱性条件下, 粉末活性炭去除 UV_{254} 的效果远优于去除 DOC 的效果; 在弱酸性条件下, 粉末活性炭去除 DOC 效果大大提高。就去除黄浦江水中有机物来说, 调节 pH 为 5.5, PAC 投加量为 40 mg/L, DOC 和 UV_{254} 的去除率可分别达到 43.8% 和 36.2%。

参考文献

- 1 王荣昌. 粉末活性炭处理微污染水源水技术研究: [学位论文]. 上海: 同济大学, 1997
- 2 董秉直, 曹达文, 范瑾初. 黄浦江水源的溶解性有机物分子量分布变化的特点. 环境科学学报, 2001, 21(5): 553~556
- 3 E C Devitt, F Ducellier, P Cote, et al. Effects of natural organic matter causing matter and the raw water matrix on the rejection of atrazine by pressure-driven membrane. Wat Res, 1998, 32(9): 2563~2568
- 4 Michael R Collins, Gary L Amy, Cornelli Steelink. Molecular weight distribution, carboxylic acidity and humic substances content of aquatic organic matter. Implication for removal during water treatment. Envir Sci Technol, 1986, 20(10): 1028~1032
- 5 James A Davis, Rolf Gloor. Adsorption of dissolved organic in lake water by aluminum oxide: effect of molecular weight. Envir Sci Technol, 1981, 15(10): 1223~1229

○E-mail: dongbingzhi@online.sh.cn

修回日期: 2004-2-27

第四届世界水论坛将在墨西哥举行

墨西哥总统福克斯 3 月 22 日在“世界水日”纪念活动上宣布, 墨政府将于 2006 年 3 月在墨西哥城主办第四届世界水论坛。届时, 与会各国政府和专家将寻求保护水资源的战略和具体的应对行动。福克斯指出, 近百年来人口增长和工业发展造成人类对水的需求越来越大。与此同时, 严重的污染问题使水质恶化, 对人类健康造成危害。他说, 水是全人类的共同财富, 因此各国应一致行动, 共同关注、保护水资源, 解决水问题。

2006 年的世界水论坛的中心议题是, 在总结五大洲

保护和利用水资源方面取得的经验的基础上, 重点讨论和研究如何处理世界各地缺水和水卫生等问题, 并寻求实用、具体和低成本解决水问题的途径。

正在墨西哥城筹备第四届世界水论坛的官员和水问题专家们也强调, 水资源分布不平衡与人口和经济活动集中的矛盾为供水带来困难。各国应通过完善水法, 增加对水资源课题的研究和加强水利基础设施的投入, 合理有效使用水资源等来克服水危机。

(水 工)