

论述与研究

颗粒活性炭吸附去除黄浦江原水中有机物的研究

王福连¹, 高乃云¹, 徐斌¹, 曾文慧¹, 赵建夫¹, 乐林生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. 上海自来水市
北有限公司, 上海 200082)

摘要: 采用超滤膜法分析了黄浦江原水和水厂常规工艺处理出水中有机物的分子质量(MW)分布以及颗粒活性炭(GAC)在不同吸附阶段吸附去除不同分子质量有机物的性能。试验结果表明,黄浦江原水及常规工艺出水中的溶解性有机物(DOC)以小分子为主,并主要集中在MW为10~30 ku和MW<1 ku的区间;活性炭吸附出水中的溶解性有机物仍然主要集中在小分子区间;吸附初期的活性炭对有机物的去除能力较强,其中对COD_{Mn}的去除率>83%,对UV₂₅₄的去除率>90%;随着通水倍数的增大则活性炭的吸附能力逐渐下降,当通水倍数达到6 590.9时,对COD_{Mn}和UV₂₅₄的去除率都只有25%左右;活性炭吸附的各个阶段对小分子有机物的去除率均较高,而对大分子有机物的去除率则较低,从吸附初期到吸附后期,对小分子有机物的去除率高出对大分子有机物的去除率,其百分比从10%增大到30%。

关键词: 颗粒活性炭; 黄浦江原水; 有机物; 分子质量分布; DOC; UV₂₅₄**中图分类号:** TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2006)11-0001-05

Removal of Organics with Different Molecular Weights from Huangpu River Raw Water by Granular Activated Carbon Adsorption

WANG Fu-lian¹, GAO Nai-yun¹, XU Bin¹, ZENG Wen-hui¹,
ZHAO Jian-fu¹, LE Lin-sheng²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Municipal Waterworks Shibe Co. Ltd., Shanghai 200082, China)

Abstract: Variations of molecular weight (MW) distribution of dissolved organics in Huangpu River before and after the conventional process treatment, and the removal efficiencies of the organic matter with different molecular weights during different adsorbing stages by GAC were studied by ultrafiltration membrane technique. The results show that the dissolved organics in Huangpu River before and after the conventional treatment have mainly small molecular weight with 10~30 ku and MW<1 ku; the dissolved organics in the effluent have also mainly small molecular weights. The removal ability of activated carbon adsorption is higher in the beginning, the removal efficiency of COD_{Mn} is more than 83%, and that of UV₂₅₄ is more than 90%. As water flow increases, the adsorption ability falls down gradually, and

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目(2003BA808A17)

the removal efficiency of COD_{Mn} and UV_{254} is only about 25% in the last period. The removal efficiency for micromolecular organics is higher than that for macromolecular organics. The difference of removal efficiency between the micromolecular organics and the macromolecular organics increases from 10% to 30% during the experiment.

Key words: granular activated carbon; Huangpu River raw water; organics; molecular weight distribution; DOC; UV_{254}

近年来随着工业污染和水土流失的加剧,原水中的有机物含量逐渐提高,其成分也越来越复杂。据报道,黄浦江水中已检测出700多种有机物^[1],其水质仅达Ⅲ~Ⅳ类水体标准。黄浦江水中的溶解性有机物主要集中在小分子质量区间^[2],而溶解性有机物的去除是水处理领域的研究热点之一,因为水体中致病和有毒化学物质如消毒副产物等均与溶解性有机物密切相关^[3,4]。

目前混凝、沉淀、过滤和消毒的常规处理工艺对有机物的去除率较低,活性炭则因其优异的吸附特性而成为饮用水深度处理中迄今为止最经济、有效的方法。国内部分学者就不同原水中有机物的分子质量分布(MW)以及不同工艺对各分子质量区间有机物的去除情况进行了研究,但有关活性炭吸附去除不同分子质量区间有机物的研究则不多见。为此,采用超滤膜法对常规工艺处理出水 and 活性炭吸附出水中有机物的分子质量分布进行了对比研究。

1 试验装置与方法

1.1 黄浦江原水水质

黄浦江是上海市的主要水源(占水厂原水供应量的70%左右),但它的有机污染十分严重,其水中有机物分子质量分布的变化是湖泊和工业、生活污水共同影响的结果。试验期间黄浦江原水的水质情况如表1所示。

表1 黄浦江原水水质

Tab.1 Water quality of Huangpu River

项目	水温/ ℃	浊度/ NTU	pH	COD_{Mn} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	UV_{254} / cm^{-1}	氨氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	亚硝酸盐氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
最大值	32.3	105.0	7.43	8.64	0.213	0.562	0.056
最小值	27.0	27.9	7.08	5.70	0.142	0.327	0.003
平均值	29.7	55.9	7.27	6.86	0.173	0.404	0.013

1.2 滤后水水质

试验期间活性炭柱进水即黄浦江上游原水经混

凝、沉淀和砂滤处理出水的水质如表2所示。

表2 活性炭柱进水水质

Tab.2 Influent quality of GAC column

项目	水温/ ℃	浊度/ NTU	pH	COD_{Mn} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	UV_{254} / cm^{-1}	氨氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	亚硝酸盐氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
最大值	32.3	1.39	7.47	5.77	0.178	0.284	0.009
最小值	27.0	0.21	7.01	3.72	0.107	0.025	0
平均值	29.7	0.44	7.23	4.65	0.136	0.166	0.001

1.3 工艺流程

工艺流程如图1所示。

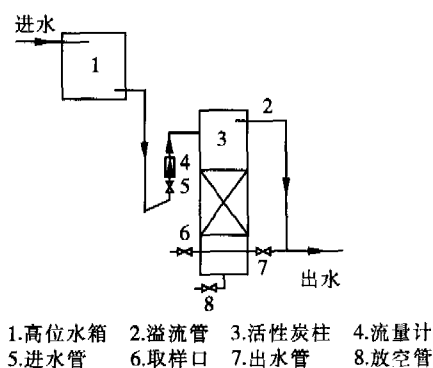


图1 工艺流程

Fig.1 Flow chart of process

1.4 分子质量分布的测定

有机物的分子质量分布采用超滤膜法测定。超滤器的容积为300 mL,过滤面积为 $3.32 \times 10^{-3} \text{ m}^2$,所使用的膜为改性醋酸纤维素膜(浸泡在超纯水中并置于4℃冰箱内保存待用)。膜过滤采用平行法,即水样用0.45 μm微滤膜过滤后,分别通过截留分子质量为30、10、3、1 ku的超滤膜,测定过滤液的DOC和 UV_{254} ,以差减法得到各分子质量区间的有机物含量。

1.5 分析项目及仪器

pH值采用SevenMulti型pH/电导率/离子测试仪测定;浊度采用2100N浊度仪测定;DO采用便携式溶解氧分析仪测定;TOC采用岛津TOC-VCPH

测定仪测定;UV₂₅₄采用 UV-755B 紫外分光光度仪测定。

2 试验结果与讨论

2.1 黄浦江原水中有机物的分子质量分布

黄浦江原水中有机物的分子质量分布如图 2 所示。

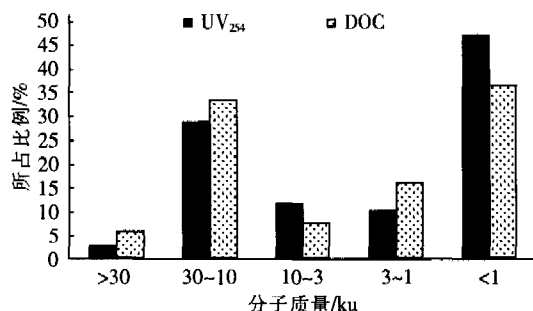


图 2 黄浦江原水中溶解性有机物的分子质量分布

Fig. 2 MW distribution of dissolved organics in

Huangpu River raw water

从图 2 可以看出,DOC 和 UV₂₅₄ 在表征有机物含量方面表现出较好的相关性,黄浦江原水中的有机物主要集中在 MW 为 10~30 ku 和 MW <1 ku 的区间,其中 MW 为 10~30 ku 的 DOC 和 UV₂₅₄ 分别占 33.59% 和 28.95%,MW <1 ku 的 DOC 和 UV₂₅₄ 分别占 36.61% 和 46.84%。由此可知,黄浦江原水中的溶解性有机物主要由小分子质量有机物组成,这与董秉直等人的研究结果相一致^[2]。

2.2 滤后水中有机物的分子质量分布

常规处理工艺出水中有机物的分子质量分布如图 3 所示。

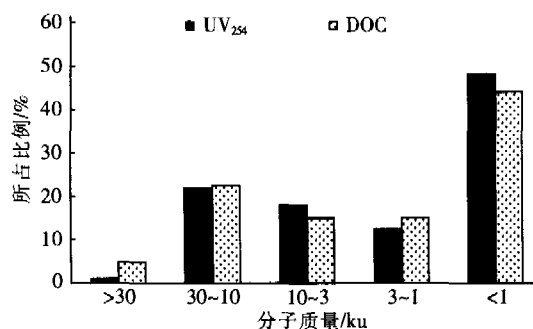


图 3 试验进水中的有机物分子质量分布

Fig. 3 MW distribution of organics in test influent

由图 3 可以看出,常规处理工艺出水中的有机物仍主要分布在小分子质量区间,其中 MW 为 10~30 ku 的 DOC 和 UV₂₅₄ 分别占 22.50% 和 21.79%,MW <1 ku 的 DOC 和 UV₂₅₄ 分别占 43.87% 和

48.13%。常规处理工艺对 MW >30、(10~30)、(3~10)、(1~3) ku 和 MW <1 ku 有机物的去除率分别为 80%、21.82%、40.91%、5.26%、14.16%,可见混凝、沉淀、过滤等常规处理工艺只能有效去除大分子质量的有机物,对小分子质量有机物的去除率则较低。从图 2 可知,黄浦江原水中的有机物主要分布在小分子质量区间,而常规工艺对小分子有机物的去除率不高,这就使得常规工艺对有机物的总体去除率不高,且出水中小分子有机物仍占主体。

2.3 活性炭吸附对 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的去除

COD_{Mn} 反映了水中具有还原性并能够被高锰酸钾氧化的物质,它既包括有机物也包括无机物;UV₂₅₄ 主要反映了具有芳香环或双键结构的这类有机污染物,一般包括腐殖酸和富里酸类物质,可作为三卤甲烷前体物和生成潜能 (THMPFs) 的良好替代参数。活性炭具有发达的孔隙结构,对有机物具有良好的吸附去除效果 (见图 4): 在吸附初期对 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的去除率均较高,其中对 COD_{Mn} 的去除率 >83%,对 UV₂₅₄ 的去除率 >90%;随着通水倍数 (通水量与炭床体积之比) 的增加则活性炭的吸附能力逐渐下降,对有机物的去除率逐渐降低,在后期对 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的去除率都只有 25% 左右。因此,当去除率降低到一定程度后就应该对活性炭进行再生,以保证其吸附效果。从图 4 还可知活性炭吸附对 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的去除具有较好的相关性,可相互结合来判断对有机物的去除效果。

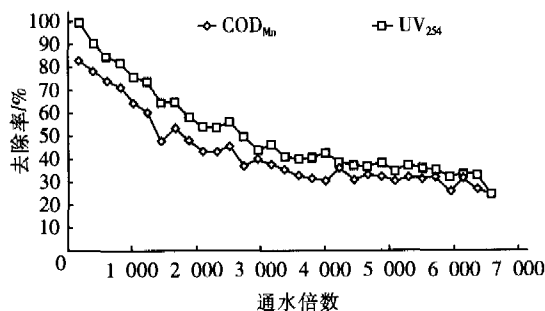


图 4 对 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的去除率随通水倍数的变化

Fig. 4 Variation of COD_{Mn} and UV₂₅₄ removal efficiency by GAC adsorption with flux

2.4 炭柱出水中有机物的分子质量分布

活性炭柱出水中有机物的分子质量分布如图 5、6 所示。

由图 5、6 可知,出水的 DOC 和 UV₂₅₄ 值具有较好的相关性。滤后水经活性炭吸附后溶解性有机物

仍主要分布在小分子质量的区间,其中 10~30 ku 和 1 ku 以下的两个区间占绝大部分(所占比例之和 >60%)。对比图 3 和图 5、6 可知,滤后水经活性炭吸附后 MW < 1 ku 的 DOC 和 UV₂₅₄ 所占比例有所降低,而在其他区间则均有不同程度的升高,故可推知活性炭对小分子质量区间有机物的去除效果较大分子质量区间的好。此外,随着吸附的进行(即通水倍数的增加),出水中 MW < 1 ku 的有机物所占比例的减少量逐渐下降,而其他区间所占比例则有所提高,如在吸附初期, MW < 1 ku 的 UV₂₅₄ 所占比例从 48.13% 减少为 33.33%,减少量约为 15%,而在吸附后期仅降至 44.05%,减少量仅为 4%;此间 MW > 30 ku 的 UV₂₅₄ 所占比例从 0.86% 分别增大为 3.70% 和 1.19%,可见活性炭的吸附能力随着吸附时间的延长在逐渐降低,这与图 4 的结果相符。

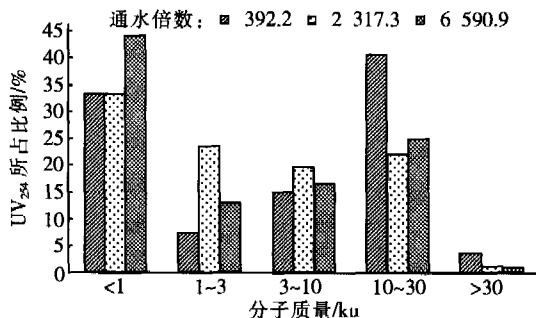


图 5 炭柱出水中 UV₂₅₄ 的分子质量分布

Fig. 5 MW distribution of UV₂₅₄ in GAC column effluent

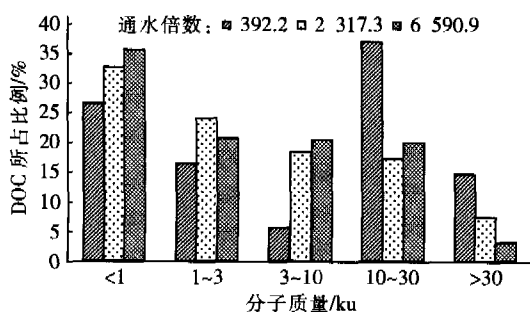


图 6 炭柱出水中 DOC 的分子质量分布

Fig. 6 MW distribution of DOC in GAC column effluent

2.5 活性炭对不同分子质量有机物的去除率

活性炭吸附去除有机物的情况如图 7、8 所示。

从图 7、8 可以看出,在吸附初期对有机物的去除率较高,其中对 DOC 的去除率 > 60%,最高可达 89.21%,对 UV₂₅₄ 的去除率在各分子质量分布区间都高于 69.23%;在活性炭吸附中期,对有机物的去

除率仍然很高,其中对 DOC 去除率的最大值达到了 61.73%,对 UV₂₅₄ 的去除率除了 MW > 30 ku 的为零外,其他的都高于 36%,最大去除率达到了 68.42%;在活性炭吸附后期,对有机物的去除率较低,其中对 DOC 去除率的最大值只有 33.51%,对 UV₂₅₄ 去除率的最大值仅为 45%,对于 MW > 30 ku 的 UV₂₅₄ 的去除率为零,这是由于滤后水中 MW > 30 ku 的 UV₂₅₄ 仅为 0.001 cm⁻¹,检测时可能存在仪器误差。另一方面,从图 7 和图 8 还可以看出,活性炭的初期吸附对小分子质量区间有机物的去除率较其他区间的一般高 10%~20%,这在中、后期体现得更明显,对小分子有机物的去除率比其他区间的有机物分别高出 20% 和 30% 左右。

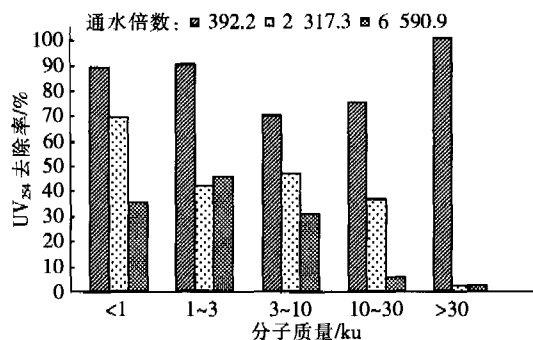


图 7 不同通水倍数下活性炭对 UV₂₅₄ 的去除率

Fig. 7 Removal rate of UV₂₅₄ by GAC under different fluxes

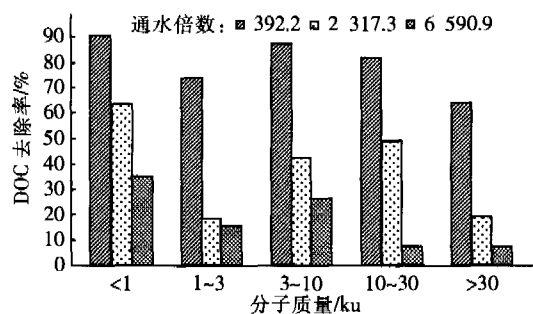


图 8 不同通水倍数下活性炭对 DOC 的去除率

Fig. 8 Removal rate of DOC by GAC under different fluxes

综上所述,随着活性炭对水中杂质的不断吸附,其吸附能力逐渐下降,在进水水质相差不大的情况下,对 DOC 的去除率由 89.21% 下降到 33.51%,对 UV₂₅₄ 的去除率由 89.47% 下降到 45.00%;活性炭对小分子质量区间有机物的去除率比大分子质量区间的高,即活性炭吸附去除的杂质主要集中在小分子质量区间,而黄浦江水中的有机物以小分子为主,因此活性炭在处理黄浦江原水方面具有较好的

应用前景。

3 去除有机物的机理分析

活性炭对有机物的吸附去除主要是依靠活性炭发达的孔隙结构和巨大的比表面积,这两者是决定活性炭吸附性能的重要因素。在活性炭吸附初期,活性炭的吸附孔道通畅,孔隙率较大,孔隙流速及水流剪力均较小,对吸附颗粒与活性炭之间的粘附力影响较小,有机物颗粒可以很容易地进入到孔隙中,因而对溶解性有机物的去除率很高。随着吸附的进行,活性炭孔隙吸附的杂质增多,通道堵塞,孔隙率减小,水流通过活性炭孔隙的速度变大,从而使得水流剪切力逐渐增大,杂质与活性炭的结合力变小,以致后面吸附的颗粒很容易从吸附表面脱落,这和滤池中滤料的性能相似;另一方面,活性炭吸附孔隙被杂质填充后,由于没有吸附空间而无法继续吸附水中的杂质,因此对有机物的去除能力也有所下降。

吸附作用发生在吸附剂与吸附质的界面上,主要是在吸附剂的孔隙中进行。因此,活性炭的孔径分布状况决定了其对吸附质的选择性吸附能力。活性炭孔隙发达,微孔占所有孔隙的绝大多数(达到 95% 以上),只有粒径较小的杂质才能顺利进入活性炭的吸附孔隙而得以去除。张晓健提出有机物分子质量与分子平均直径的关系为: $d = 1.33 M^{1/3}$,由此可计算出分子质量为 1、3、10 和 30 ku 的有机物的平均直径分别为 1.3、1.9、2.9 和 4.1 nm。按照立体效应,活性炭吸附的分子直径大约是孔道直径的 1/2 ~ 1/10。根据液相吸附质分子在活性炭不同吸附孔内分布的研究结果,活性炭内起吸附作用的孔直径(D)是吸附质分子直径(d)的 1.7 ~ 21 倍,最佳吸附范围是 $D/d = 1.7 \sim 6$,因此可推知吸附分子质量 < 3 000 u 的有机物的最佳活性炭孔径为 3.2 ~ 11.4 nm。活性炭的吸附量不仅与微孔的比表面积有关,还与吸附的动力学因素有关,也就是说如果吸附质不能顺利到达吸附微孔,即使有再大的微孔比表面积也不会使吸附效果很好。据报道,当吸附质的直径大于孔道直径的 1/3 以上时,吸附质的运动将受阻,即吸附质不能到达吸附微孔表面,也就达不到吸附去除的目的。还有资料显示,活性炭吸附量的高低与过渡孔的多少有关,只有小分子有机物才能顺利通过过渡孔道到达吸附微孔而得以去除。因此,活性炭吸附对有机物的去除主要集中在小分子质量区间,这弥补了常规处理工艺对低分子质量区

间有机物去除率较低的不足,是很好的饮用水深度处理工艺。

4 结论

① 黄浦江原水中的溶解性有机物以小分子物质为主,大部分在 MW 为 10 ~ 30 ku 和 MW < 1 ku 这两个区间。

② 常规工艺对黄浦江原水中的小分子有机物去除率不高,其出水中的溶解性有机物主要集中在小分子质量区间,而 GAC 吸附出水中的有机物也以小分子为主。

③ GAC 对有机物的吸附去除率较高,吸附性能随着吸附时间的延长而有所下降,从初期到中期的去除率下降幅度不大,而从中期到后期的变化幅度较大,这与活性炭的结构和吸附性能相关。

④ GAC 吸附去除的有机物主要集中在小分子质量区间,从吸附初期到吸附后期,对小分子有机物的吸附去除率高出对大分子有机物的吸附去除率,其百分比从 10% 增大到 30%。

参考文献:

- [1] 高乃云,李富生. 上海源水中 DOM 的分子质量及去除特性[J]. 中国给水排水,2001,17(12):13-17.
- [2] 董秉直,曹达文,范瑾初,等. 黄浦江水源的溶解性有机物分子量分布变化的特点[J]. 环境科学学报,2001,21(5):553-556.
- [3] Chang C N. Influence of molecular weight distribution of organic substances on the removal efficiency of DBPs in a conventional water treatment plant[J]. Water Sci Technol,2000,41(10-11):43-49.
- [4] Zhou Qunhui, Stehen E Cabaniss. Consideration in the use of high-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) for determining molecular weights of aquatic humic substances[J]. Water Res,2000,34(14):3505-3514.

作者简介:王福连(1981-),女,广西贺州人,硕士研究生,研究方向为饮用水处理技术。

电话:(021)65901128

E-mail:wangfulian_4700@163.com

通讯地址:200433 上海市武东路100号同济大学沪东校区 2* 筒子楼 208 室

责任作者:高乃云

收稿日期:2006-01-23