

5 种颗粒活性炭对水中卤乙酸的等温吸附试验

汪昆平^{1,2}, 齐嵘¹, 张昱¹, 杨敏^{1*}, 邓荣森²

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

摘要:通过等温吸附实验,考察了 5 种不同类颗粒活性炭(GAC)对消毒副产物卤乙酸(HAAs)中致癌风险较高的二氯乙酸、三氯乙酸的吸附行为。结果表明:二氯乙酸、三氯乙酸的吸附行为符合 Langmuir 等温式;进口活性炭 A 对二氯乙酸饱和吸附量是 3 种国产活性炭的 4.4~5.7 倍,是另一种进口活性炭 B 的 3.8 倍;对三氯乙酸的饱和吸附量是 3 种国产活性炭的 4.0~5.4 倍,是另一种进口活性炭 B 的 2.6 倍。针对进口活性炭 A 开展的进一步研究结果表明,二氯乙酸、三氯乙酸 2 组分的相对吸附量与 2 组分的相对浓度成正比关系,二氯乙酸吸附容量变化对平衡浓度的敏感程度不如三氯乙酸。

关键词:饮用水;卤乙酸;颗粒活性炭;等温吸附;水处理

中图分类号:TU991.2;X520.5 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2005)03-0096-04

Adsorption Performance of Haloacetic Acids onto 5 GACs from Water

WANG Kun-ping^{1,2}, QI Rong¹, ZHANG Yu¹, YANG Ming¹, DENG Rong-sen²

(1. Key Lab. of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Faculty of Urban Construction & Environmental Engineering of Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Adsorption performance of 5 GACs were compared on two abundant haloacetic acids (HAAs) as disinfection by-products (dichloroacetic acid and trichloroacetic acid). The adsorption behaviours of the two HAAs were well correlated with Langmuir equation. When the two HAAs co-existed, trichloroacetic acid tended to be adsorbed more easily. The adsorption capacity of a foreign GAC-A for dichloroacetic acid was 4.4~5.7 times that of domestic GACs, and 3.8 times that of another foreign GAC-B, while the adsorption capacity of a foreign GAC-A for trichloroacetic acid was 4.0~5.4 times that of domestic GACs, and 2.6 times that of another foreign GAC-B. The equilibrium study of competitive adsorption between dichloroacetic acid and trichloroacetic acid on GAC-A demonstrates that the relative adsorption capacity of HAAs has a linear increase with their relative equilibrium concentration. The adsorption capacity for trichloroacetic acid is sensitive to changes at its equilibrium concentration greater than that for dichloroacetic acid.

Key words: drinking water; GAC; HAAs; haloacetic acids; isothermal adsorption; water treatment

卤乙酸(Haloacetic Acids, HAAs)是一类具有很高致癌风险的非挥发性消毒副产物^[1],绝大部分是在自来水厂消毒工艺阶段,通过氯与水中有机物反应生成^[2]。欧美等发达国家对饮用水中 HAAs 已有严格的浓度限制标准^[3]。但在我国,其分析方法、环境调查、处理技术等方面的研究还处于起步阶段,有关卤乙酸类消毒副产物的饮用水水质规范还未出台。在目前水源水质不断恶化的情况下,如何去除饮用水中卤乙酸类消毒副产物、消除其潜在健康危害已引起普遍关注。

可以用于卤乙酸消毒副产物去除的方法主要有高级氧化、活性炭吸附、膜分离等技术^[4~6],相比之下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(BAT)^[7]。活性炭具有很大的比表面积,但比表面积相同的活性炭可能具有不同的表面物理化学特征和

孔结构,从而具有不同的吸附容量。活性炭吸附的合理设计需要以活性炭的表征、选择以及所选活性炭对目标物的吸附容量等方面研究为基础。至今为止,有关活性炭的研究主要是针对非极性物质的,对卤乙酸一类的极性物质吸附去除的研究较少,国内仅有针对特定活性炭的粉末活性炭静态吸附试验研究报告^[5]。

美国水厂协会(AWWA)研究基金会关于消毒副产物致癌风险的研究报告指出,在常见的 5 种卤乙酸中,一氯乙酸、一溴乙酸、二溴乙酸单位致癌风险较低,卤乙酸的致癌风险主要是由二氯乙酸

收稿日期:2004-06-21;修订日期:2004-07-08

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2002AA601120);中国科学院知识创新项目(KACX1-01)

作者简介:汪昆平(1969~),男,博士生,主要研究方向为安全饮用水水质检测及保障理论与技术。

* 通讯联系人:yangmin@mail.rcees.ac.cn

(Dichloroacetic Acid, DCAA)、三氯乙酸(Frichloroacetic Acid, TCAA)构成^[8].美国国家环保局制定有关消毒副产物法规时曾采用报告中的相应数据.本研究以 DCAA、TCAA 作为目标物,考察了 5 种不同产地的 GAC 对消毒副产物 DCAA、TCAA 的静态吸附性能及其差异,以及用常规物化性能参数表征 GAC 对 HAAs 吸附性能的可能性,为实际水处理应用提供基础.

1 材料与方法

1.1 活性炭

5 种 GAC 中 A、B 分别为进口破碎活性炭,C、D 为国产破碎炭,E 为国产柱状炭,其常规物理化学性能参数如表 1.

GAC 在实验前用纯水清洗,并浸泡 12 h.然后在 150 ℃条件下烘 3 h.

表 1 5 种 GAC 常规物理化学性能参数
Table 1 Physical and chemical properties of 5 GACs

GAC	堆密度 ρ / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	粒径范围 / mesh	硬度 / %	碘值 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	亚甲基蓝值 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
A	480	12 ~ 40	93	1110	200
B	470 ~ 620	12 ~ 41	90	850	200
C	470	12 ~ 40	95	960	185
D	500	12 ~ 40	95	950	190
E	450 ~ 530	10 ~ 20	90	800	180

1.2 卤乙酸

试验水溶液由 DCAA、TCAA 纯品配制.DCAA、TCAA 纯品纯度 > 99 %,比利时 Acros Organics 公司产品.

1.3 其它试剂

甲基叔丁基醚(MTBE)、甲醇(Mechanol):进口色谱纯,美国 Fisher Chemicals 公司产品.

1,2-二溴丙烷:纯度 > 99 %,比利时 Acros Organics 公司产品.

浓硫酸:优级纯,北京化工厂产品.
碳酸氢钠:分析纯,北京化工厂产品.
硫酸钠:分析纯,天津塘沽邓中化工厂产品.
水:高纯水,电阻率 18 M Ω .

1.4 HAAs 分析测试方法

采用液-液微萃取、酸化甲醇衍生化毛细管柱气相色谱法^[9,10].仪器采用气相色谱-质谱联用仪 HP6890GC/5973 MSD;毛细管柱:HP-5 MS(60 m $\times$ 0.25 mm,膜厚 0.25 μm);程序升温:35 ℃保持 10 min,2 ℃/min 到 65 ℃,保持 5 min.进样口温度:200 ℃;检测器温度:280 ℃.数据采集、分析使用 HP

MSD ChemStation.

1.5 GAC 对 HAAs 的等温吸附实验

等温吸附实验条件:分别进行 HAAs 的单组分和混合组分条件下的等温吸附试验.根据预试验,在本试验研究中,A、B 2 种 GAC 取量为 1.000 g,其余 GAC 取量为 2.000 g.

过程:在一系列 150 mL 磨口锥形瓶中,加入一定量的 GAC 和 100 mL 不同浓度的 HAAs 溶液,加塞后,在 25 ℃下恒温振荡 24 h(转速:190 r/min)至吸附平衡,溶液用 0.45 μm 滤膜过滤,最后将滤后水溶液进行 HAAs 浓度分析.

2 结果与讨论

2.1 DCAA 单组分吸附等温线

DCAA 和 TCAA 的单组分等温吸附试验结果如图 1 和 2 所示.可以看出,A 炭在 DCAA 和 TCAA 的吸附能力上远高于国产活性炭,也比另一进口活性炭 B 高出许多.3 种国产活性炭无论其碳型如何均差别不大.

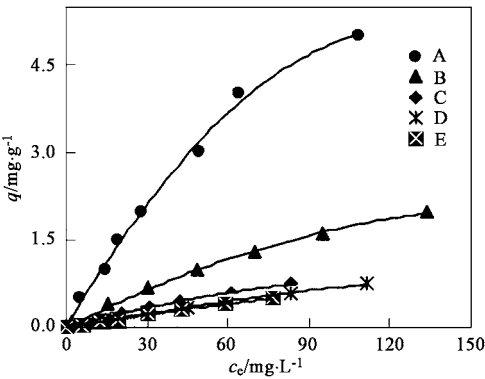


图 1 DCAA 单组分吸附等温线
Fig. 1 DCAA single-solute isotherms

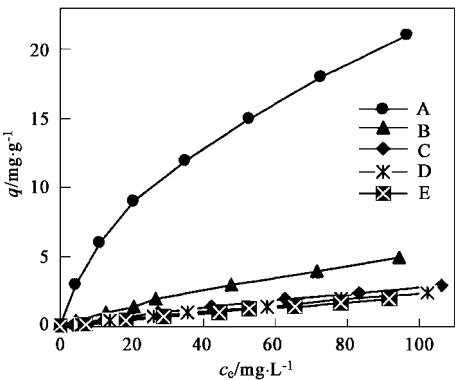


图 2 TCAA 单组分吸附等温线
Fig. 2 TCAA single-solute isotherms

当按 Langmuir 模型：

$$q = q_0 bc_e / (1 + bc_e)$$

进行吸附等温线拟合时，得模型参数如表 4.

表 4 DCAA、TCAA 单组分溶液 Langmuir 吸附模型参数

Table 4 Langmuir parameters for single-solute DCAA and TCAA isotherms

GAC	DCAA				TCAA			
	q_0	b	拟合系数	R^2	q_0	b	拟合系数	R^2
A	7.26	0.0132	0.963		24.81	0.0297	0.988	
B	1.89	0.0221	0.990		9.53	0.0095	0.986	
C	1.54	0.0096	0.970		7.16	0.0049	0.966	
D	1.27	0.0087	0.969		4.57	0.0110	0.987	
E	1.67	0.0051	0.970		6.30	0.0047	0.970	

表中 q_0 为饱和吸附容量； b 为 1/2 饱和吸附量处平衡浓度倒数.对于 DCAA,A 炭的饱和吸附容量是 B 炭的 3.8 倍,C、E 炭的 4.4 ~ 5.7 倍;对于 TCAA,A 炭的饱和吸附容量是 B 炭的 2.6 倍,C、E 炭的 4.0 ~ 5.4 倍.

2.2 DCAA、TCAA 混合组分吸附等温线

2.2.1 DCAA、TCAA 组成比例相同的混合溶液

根据单组分等温吸附试验结果,按 DCAA、TCAA 组成比例 1: 4 配制 HAAs 混合组分溶液,等温吸附实验结果如图 3、图 4 所示.与单组分溶液相比,GAC 对混合溶液中 DCAA 和 TCAA 的吸附量有所下降,表明 2 组分在吸附位点上存在竞争.

当按 Langmuir 模型(模型方程同前)进行吸附等温线拟合时,得模型参数如表 5.

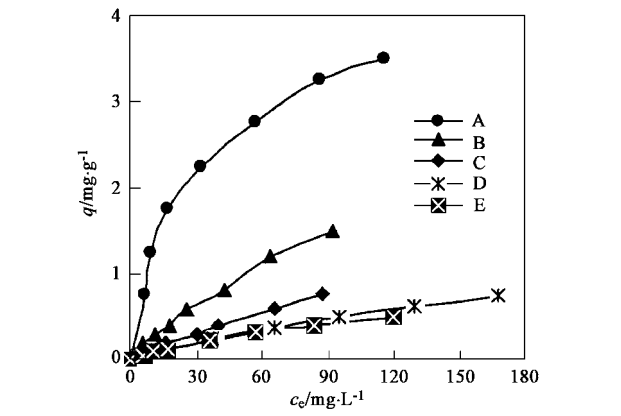


图 3 双组分溶液 DCAA 组分吸附等温线

Fig.3 DCAA adsorption isotherms in the presence of TCAA

从表 5 可见,与单组分相比,双组分溶液中 DCAA 组分的饱和吸附量下降幅度为 5.2 % ~ 55.4 %;TCAA 组分的饱和吸附量下降幅度为 4.9 % ~ 28.7 %.

表 5 DCAA 和 TCAA 混合溶液 Langmuir 吸附模型参数

Table 5 Langmuir parameters for DCAA and TCAA isotherms with the bicomponent solution

GAC	DCAA				TCAA			
	q_0	b	拟合系数	R^2	q_0	b	拟合系数	R^2
A	4.66	0.0312	0.970		17.70	0.0407	0.988	
B	1.74	0.0201	0.976		8.85	0.0101	0.981	
C	1.46	0.0093	0.964		6.81	0.0064	0.986	
D	0.87	0.0113	0.985		4.23	0.0127	0.964	
E	0.74	0.0124	0.969		5.95	0.0050	0.988	

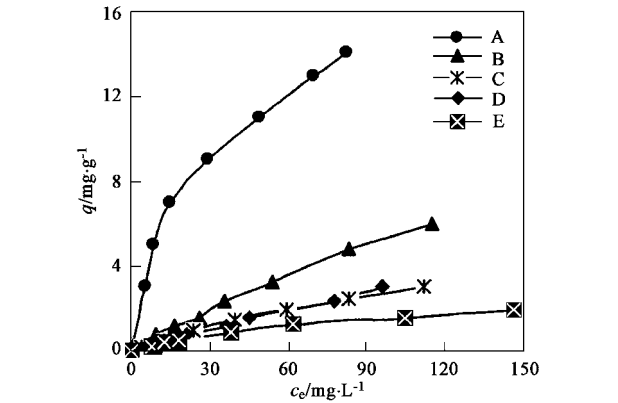


图 4 双组分溶液 TCAA 组分吸附等温线

Fig.4 TCAA adsorption isotherms in the presence of DCAA

从表 1 中表征 GAC 的 5 种常规物理化学参数看,A 炭具有最高的碘值和亚甲兰值,但也只是比其他炭的值高出 20 %左右,这并不能说明为什么 A 炭在 HAAs 的吸附能力上要高于其它炭的 2.6 ~ 5.7 倍.而且,吸附容量大于国产炭的 B 炭虽然在亚甲兰值上高于国产炭(200 mg/g),其碘值反而低于 2 种国产炭(850 mg/g).因此,用常规活性炭物化指标不能表征活性炭对 HAAs 的吸附特性,今后需要从 GAC 表面物理化学性质和孔结构等方面研究 HAAs 吸附特点,用以指导活性炭的选择物化参数.

2.2.2 DCAA、TCAA 组成比例不同的混合溶液

为了进一步揭示 DCAA、TCAA 竞争吸附关系,以颗粒活性炭 A 进行如下试验.选定 TCAA 3 个浓度水平(30、90、150 mg/L),在每个 TCAA 浓度水平下,确立 DCAA 一系列不同浓度(8 ~ 50 μ g/L)配制 HAAs 混合溶液,按前述方法进行等温吸附实验.结果如图 5 所示,可见,随着溶液 TCAA 浓度增加,DCAA 吸附容量减小.

以 2 个组分的吸附量之比 q_D/q_T 与其溶液浓度之比 c_{eD}/c_{eT} 作图,结果如图 6 所示.可见,在 HAAs 混合组分溶液的 GAC 吸附中,DCAA、TCAA 组分的相对吸附量 q_D/q_T 与 2 组分的相对浓度

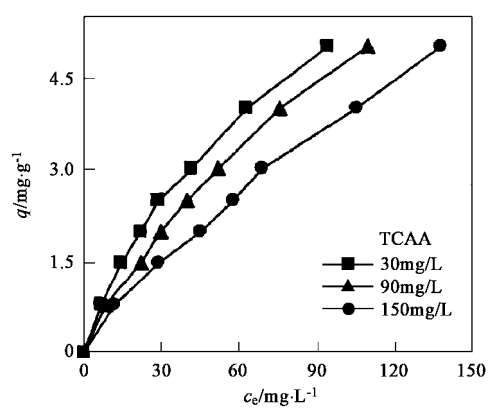


图 5 不同 TCAA 浓度下 DCAA 吸附等温线
Fig. 5 Isotherms of DCAA adsorption on GAC-A with TCAA at various concentrations

c_{eD}/c_{eT} 成正比关系,与 Langmuir 多组分溶液吸附模型描述的情况一致^[11].图 6 中斜率小于 1,表明 DCAA 吸附容量变化对平衡浓度的敏感程度不如 TCAA.

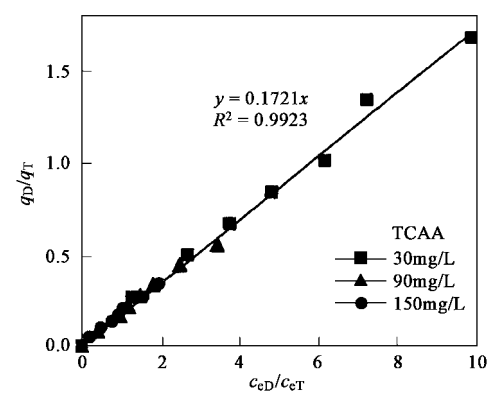


图 6 HAAs 相对吸附量与相对浓度变化关系
Fig. 6 Change of the relative adsorption capacity for DCAA with its relative equilibrium concentration

3 结论

(1) 不管是单组分吸附或混合组分溶液吸附,5 种 GAC 对 TCAA 和 DCAA 的吸附符合 Langmuir 等温式,而且, GAC 对 TCAA 的吸附容量高于 DCAA.

(2) 在单组分溶液中, A 炭对 DCAA 的饱和吸附容量是 B 炭的 3.8 倍、C、E 炭的 4.4 ~ 5.7 倍; A 炭对 TCAA 的饱和吸附容量是 B 炭的 2.6 倍、C、E 炭的 4.0 ~ 5.4 倍.

(3) GAC 常规物理化学性能参数不能完全表征其对 HAAs 的吸附性能.

(4) DCAA、TCAA 组分的相对吸附量与 2 组分的相对浓度成正比关系,与 Langmuir 多组分溶液吸附模型描述的情况一致, DCAA 吸附容量变化对平衡浓度的敏感程度不如 TCAA.

参考文献:

[1] Nicholas John Ashbolt. Risk analysis of drinking water microbial contamination versus disinfection by-products (DBPs) [J]. Toxicology, 2004 ,198(1-3) :255 ~ 262 .
[2] Rehan Sadiq , Manuel J Rodriguez. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review[J]. Science of the Total Environment , 2004 ,321(1-3) :21 ~ 46 .
[3] U.S. EPA. Disinfectants and disinfection by products. National Primary Drinking Water Regulations: Final Rule[J]. Federal Register, 1998 ,63(241) :69390 .
[4] 李来胜,祝万鹏,李中和. 催化臭氧化去除水中卤乙酸的研究 [J]. 上海环境科学, 2002 ,21(5) :282 ~ 284 .
[5] 曹莉莉,张晓健,王占生,等. 饮用水处理中活性炭吸附卤乙酸的特性[J]. 环境科学, 1999 ,20(5) :72 ~ 75 .
[6] Sangyoun Lee , Jaewon Cho. Comparison of Ceramic and Polymeric Membranes for Natural Organic Matter Removal[J]. Desalination, 2004 ,160(3) :223 ~ 232 .
[7] Pontious F W. Complying with future water regulations[J]. J A W W A, 1999 ,91(3) :46 ~ 58 .
[8] Bull R J , Kopfler S W , Daniel P A , et al. Health Effects and Occurrence of Disinfectants and Disinfection by-Products . American Water Works Association Research Foundation and American Water Works Association , Denver , CO . USA , 2001 .
[9] Xie Y. Analyzing Haloacetic Acids Using Gas Chromatography/ Mass Spectrometry[J]. Wat. Res. , 2001 ,35(6) :1599 ~ 1602 .
[10] U.S. EPA Method 552. 3 (EPA 815-B-03-002). Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Microextraction. Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detection[S].
[11] 沈忠,王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京:化学工业出版社, 1997. 199 ~ 201 .