

活性炭物化性质对吸附天然水体中有机污染物的影响

张婧怡^{1,2}, 石宝友^{1*}, 解建坤¹, 袁宏林², 王东升¹

(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. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要:研究了天然水体条件下 2 种合成有机污染物(SOC)甲基对硫磷(MP)和三氯乙烯(TCE)以及天然有机物(NOM)在 5 种粉末活性炭(PAC)上的吸附特性. 在对活性炭的物化特性进行全面表征的基础上, 利用相关分析方法揭示了 PAC 的物理和化学性质对天然水体中 SOC 类小分子有机污染物吸附的影响; 并利用高效体积排阻色谱法(HPSEC)研究了天然有机物(NOM)在 PAC 上吸附的分子量分级效应. 结果表明, 相对于表面化学性质而言, PAC 的物理性质(孔隙性质)是影响其吸附 2 类有机污染物的主要因素; PAC 对 SOC 类小分子有机污染物和表观相对分子质量(AMW) < 500 的 NOM 的吸附主要受 PAC 的微孔比表面积的影响, 而对 AMW 在 500 ~ 3 000 的 NOM 的吸附则受中孔比表面积和中孔孔径的共同影响.

关键词:粉末活性炭; 吸附; 甲基对硫磷; 三氯乙烯; 天然有机物; 表观相对分子质量; 高效体积排阻色谱

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)02-0494-07

Effect of Physico-Chemical Characteristics of Activated Carbon on the Adsorption of Organic Pollutants in Natural Water

ZHANG Jing-yi^{1,2}, SHI Bao-you¹, XIE Jian-kun¹, YUAN Hong-lin², WANG Dong-sheng¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Beijing 100085, China; 2. School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: In this paper, the adsorption characteristics of two synthetic organic compounds (SOCs), i. e., methyl parathion (MP) and trichloroethylene (TCE), and natural organic matter (NOM) on powdered activated carbons (PAC) in natural water were studied. On the basis of fully characterizing the physical and chemical characteristics of PAC, the effect of physical and chemical properties of PAC on the adsorption of low molecular weight SOC in natural water was studied by correlation analysis. The effect of molecular weight fractionation on the adsorption of NOM on PAC was investigated using high performance size exclusion chromatography (HPSEC). It was found that, compared to the surface chemistry, the physical property (pore properties) of PAC was the critical factor to determine its adsorption capacity of MP and TCE in natural water. The adsorption of the low molecular weight SOC and NOM with apparent molecular weight (AMW) < 500 on PAC was primarily impacted by the micropore surface area, and that of NOM with 500 < AMW < 3 000 was affected by the mesopore surface area combined with the mesopore size distribution.

Key words: powdered activated carbon (PAC); adsorption; methyl parathion (MP); trichloroethylene (TCE); natural organic matter (NOM); apparent molecular weight (AMW); high performance size exclusion chromatography (HPSEC)

水体中合成有机物(SOC)污染问题越来越严重, 这类有机物与水体中的天然有机物(NOM)一起形成复合污染体系对人体健康构成潜在威胁, 并对现行的水处理技术和工艺提出了巨大挑战^[1]. 可用于去除水中有机污染物的技术有吸附技术、高级氧化技术、生物技术以及膜分离技术等. 与其他技术相比, 活性炭(AC)吸附能够去除较为广谱的有机污染物, 运行操作简单且不易产生二次污染, 因此成为水处理中普遍采用的技术, 美国环保局(USEPA)更是将填充活性炭柱列为去除大多数法规限制有机污染物的最可行技术.

对于活性炭的吸附机制人们认识还非常有限. 一直以来, 水厂在选用活性炭时通常是以碘吸附值、亚甲基蓝吸附值以及 BET 比表面积作为活性炭的

评价指标; 然而, 简单地以这些参数作为实际应用过程中选择活性炭的标准是片面和不可靠的^[2]. 活性炭自身的物理化学性质、水体中的目标有机物和天然有机物(NOM)的性质都会对活性炭的吸附性能产生较大的影响^[3,4], 因此, 明确具体应用条件下有机污染物的分子结构性质与活性炭的物理化学性质之间的适配性是提高活性炭吸附效能的关键.

本研究选取了生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)中规定的 2 种有机污染物甲基对硫磷(MP)和

收稿日期: 2010-01-27; 修订日期: 2010-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(50878204, 20777081); 国家高技术研究发展计划(863)重点项目(2008AA06A414); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07421-004)

作者简介: 张婧怡(1985 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理, E-mail: zhangjyyk@126.com

* 通讯联系人, E-mail: byshi@rcees.ac.cn

三氯乙烯 (TCE) 作为表观相对分子质量 (apparent molecular weight, AMW) 较小的合成有机污染物代表,以北京密云水库水中的 NOM 作为具有广泛表观相对分子质量分布的有机物代表,选取 5 种不同物化性质的粉末活性炭 (PAC),分析了活性炭物理化学性质对不同类型有机污染物吸附的影响效应。

1 材料与方法

1.1 实验材料

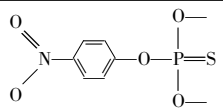
5 种 PAC:一种以椰壳纤维为原料实验室自制

(YK),各工艺参数均通过前期实验确定^[5]。

另 4 种为商品活性炭,包括 2 种煤质炭,编号为 JC 和 NX;一种木质炭 SL 和一种果壳炭 HN. 其中 JC 是某市水厂在用活性炭,NX 购自宁夏泰西活性炭厂,SL 购自日本三菱公司,HN 购自唐山华能活性炭厂。

2 种 SOC 类有机物:MP 和 TCE,均购自百灵威公司,其基本性质见表 1,从中可知,两者均为弱极性的小分子有机物,其中 MP 的相对分子质量大于 TCE,结构也较 TCE 更为复杂,但其极性小于 TCE。

表 1 MP 和 TCE 的基本理化性质
Table 1 Physical and chemical characteristics of MP and TCE

有机物	分子式	结构式	相对分子质量	沸点/℃	lgK _{ow}
甲基对硫磷 (MP)	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS		263. 13	158	3. 00
三氯乙烯 (TCE)	C ₂ HCl ₃		131. 39	86. 7	2. 42

1.2 PAC 的物化性质表征

PAC 颗粒粒径采用激光粒度分析仪 (Mastersizer 2000, 马尔文公司, 英国) 测定; 碘吸附值按照 GB/T 12496. 8-1999 测定^[6]; PAC 的比表面积与孔径分布利用比表面积及孔隙度自动分析仪 (Quadrascorb SI, 康塔公司, 美国) 测定, 采用 BET 法计算 PAC 总比表面积, T 方法计算微孔比表面积、中孔 (包括大孔) 比表面积和微孔孔容; PAC 表面含氧官能团含量利用 Boehm 滴定法测定计算^[7,8]。

1.3 天然水体基本水质测定

实验采用北京密云水库水作为原水, 其对应的 pH 值用 pH 计 (MP220, 米特勒公司, 瑞士) 测定, 溶解性有机碳 (DOC) 用总有机碳分析仪 (TOC-VCPH, 岛津公司, 日本) 测定, UV₂₅₄ 用分光光度计 (UV-VIS 8500, 上海天美科学仪器有限公司, 中国) 测定, 浊度用浊度仪 (2100P, 哈希公司, 美国) 测定。

1.4 NOM 的表征

NOM 化学分级采用树脂吸附法^[9], 利用 Amberlite XAD-8 和 Amberlite XAD-4 树脂将 NOM 分为 5 个部分, 分别为: 憎水碱、憎水中性物质、憎水酸、弱憎水酸和亲水性物质。

NOM 表观相对分子质量分布利用高效液相体积排阻色谱法 (HPSEC) 测定。表观相对分子质量是指以聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 和丙酮做标准样品, 利用高效液相色谱仪 (Waters 1525, Waters, 美国) 和

凝胶色谱柱 (Shodex PROTEIN KW-802. 5, Shoko, 日本) 进行测定, 测定前水样经 0. 22 μm 滤膜过滤, UV 检测器检测波长为 254 nm。

1.5 MP、TCE 的吸附平衡实验

吸附平衡实验用密云水库水配水, 采用序批式实验的方法进行, 密云水库水使用前经 0. 45 μm 滤膜过滤。准确移取密云水库水 40 mL 于样品瓶中, 分别配成不同初始浓度的 MP 和 TCE 溶液。将一定量的 PAC 投入超纯水中, 超声 1 h 左右, 配成一定浓度的 PAC 浆液, 移取浆液 PAC 于水样中进行吸附实验。对于 MP 的吸附实验, 5 种 PAC 投加量均为 10 mg/L; 对于 TCE 的吸附实验, 5 种 PAC 投加量均为 20 mg/L (PAC 投加量参考水厂实际 PAC 投加量, 且 PAC 浆液移取量分别为 40 μL 和 80 μL, 其对原水浓度的影响可以忽略)。投炭后快速用有聚四氟乙烯衬垫的盖子将样品瓶密封, 置于恒温振荡器中振荡 12 h (预实验表明此时间足以保证吸附达到平衡), 转速为 200 r/min, 温度为 25℃, 12 h 后取出样品, 立即用 0. 45 μm 滤膜过滤掉水样中的活性炭, 滤膜产生的吸附误差用空白实验扣除。用高效液相色谱仪 (HPLC-1525, Waters, 美国) 测定滤后水样中的 MP 含量, 色谱柱为 Waters 公司 C18 分离柱, 流动相为 V(乙腈)/V(纯水) = 70/30, 流速为 1 mL/min, 检测波长为 210 nm; 用正己烷萃取滤后水样中的 TCE, 然后用气相色谱仪 (Aglient 6890N, Agilent, 美

国)测定上层有机相中 TCE 含量,进样口温度为 150℃,流量为 39.9 mL/min,分流比为 50:1,检测器温度为 280℃,补偿气流为 60 mL/min. 每组实验均重复 3 遍.

2 结果与讨论

2.1 PAC 的物化性质

表 2 列出了 5 种 PAC 的常见物理化学性质.

表 2 5 种 PAC 的物理化学性质

Table 2 Physical and chemical characteristics of five PACs

PAC 性质参数	YK	SL	JC	NX	HN
颗粒粒径/ μm	13.96	20.35	23.04	25.14	22.03
碘吸附值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	1 140	1 100	1 000	1 026	955
BET 比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	1 493	1 088	807.3	923.6	1 162
微孔比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	1 331	1 023	780.6	886.8	1 037
中孔比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	162.3	64.8	26.8	36.8	125.4
总孔容/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0.779 4	0.736 6	0.552 4	0.595 5	0.683
微孔孔容/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0.621 8	0.605 6	0.490 2	0.516 2	0.499 9
中孔孔容/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0.157 6	0.131 0	0.062 2	0.079 3	0.183 1
平均孔径/ nm	2.09	2.71	2.77	2.58	2.35
表面酸性含氧官能团含量/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	羧基	1.55	1.52	1.40	1.45
	酚基	0.325	0.040	0.340	0.250
	内酯基	— ¹⁾	—	0.040	0.025
表面碱性含氧官能团含量/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	1.57	1.70	1.96	1.75	1.44

1) “—”表示未检测出

由表 2 数据可知,自制 YK 炭具有最发达的孔隙结构,其 BET 比表面积、微孔比表面积、中孔比表面积、总孔容和微孔孔容均最大,但其颗粒粒径和平均孔径都比其他 4 种炭要小. 5 种 PAC 的表面酸性和碱性含氧官能团含量都在相同的数量级内,其中,YK 炭的表面酸性含氧官能团含量最高,而 JC 炭的表面碱性含氧官能团含量最高.

2.2 密云水库水的性质

密云水库水基本水质测定结果见表 3,原水 NOM 的化学分级结果见图 1,原水 NOM 的表观相对分子质量分布见图 2.

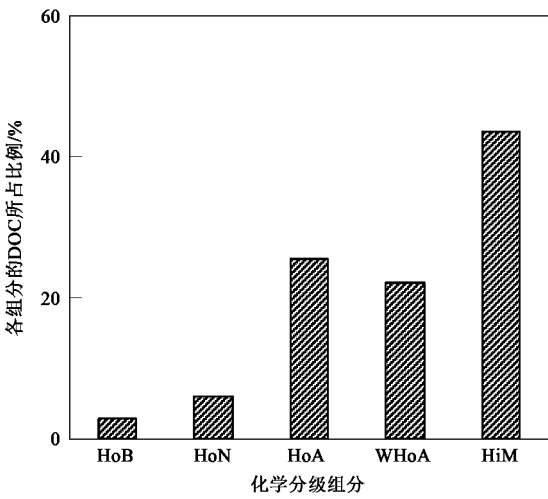
表 3 密云水库水基本水质测定结果

Table 3 General properties of raw water from Miyun Reservoir

pH	DOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	UV ₂₅₄ / cm^{-1}	浊度/NTU
8.08	2.02	0.0268	0.22

由表 3 可知,密云水库水表现为弱碱性,浊度很低,有机物含量相对较低,说明其水质保护较好. 由图 1 可知,密云水库水 NOM 中亲水性物质含量占总量的 42% 左右,憎水性物质含量占总量的 58% 左右,其中憎水酸和弱憎水酸含量较多,憎水碱和憎水中性物质含量较少. 通常 PAC 的表面为憎水性,因此憎水性 NOM 容易接近 PAC 表面发生吸附.

由图 2 可知,密云水库水中 NOM 的表观相对分子质量范围大多在 100 ~ 3 000 之间,主要分布于 170、



HoB. 憎水碱;HoN. 憎水中性物质;HoA. 憎水酸;
WHoA. 弱憎水酸;HiM. 亲水性物质

图 1 密云水库水 NOM 化学分级结果

Fig. 1 Chemical fractions of NOM in raw water from Miyun Reservoir

220、700、1 200、1 600 左右,另外还有少量 NOM 分布于 10 000 ~ 30 000 之间. 不同表观相对分子质量的 NOM 会进入 PAC 不同孔径的孔隙发生吸附.

2.3 PAC 物理和化学性质对其吸附 MP 和 TCE 的影响

5 种 PAC 分别对以密云水库水配水的 MP 和 TCE 的吸附等温线如图 3 所示,从中可知,5 种 PAC

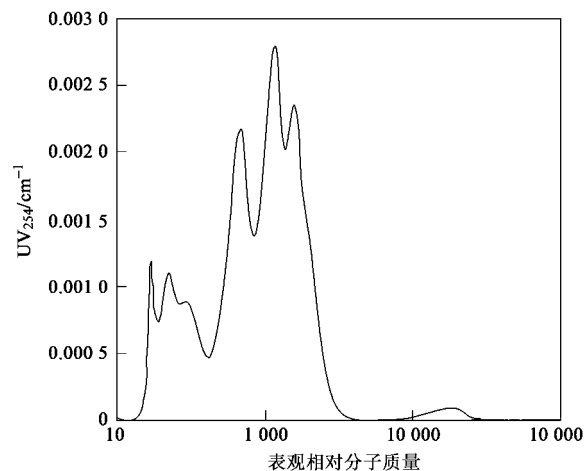


图2 密云水库水 NOM 表观相对分子质量分布
Fig.2 Distribution of apparent molecular weight of NOM in raw water from Miyun Reservoir

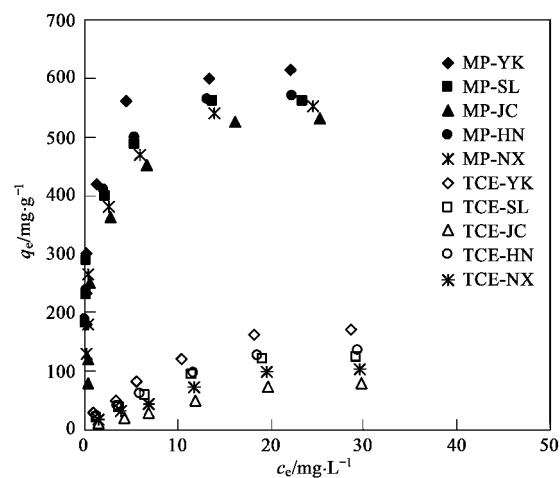


图3 5 种 PAC 对密云水库水中 MP 和 TCE 的吸附等温线
Fig.3 Adsorption isotherms of MP and TCE on five PACs in the raw water from Miyun Reservoir

对 2 种 SOC 吸附量的大小顺序均为:YK 炭 > HN 炭 > SL 炭 > NX 炭 > JC 炭,这种吸附性能的差异是由 5 种 PAC 的物理和化学性质的差异所造成。

为确定 PAC 的物理性质对其吸附 MP 和 TCE 的影响,以初始浓度均为 20 mg/L 时的 MP 和 TCE 的平衡吸附量分别与 PAC 的 BET 比表面积、微孔比表面积、中孔比表面积、总孔容、微孔孔容、中孔孔容、平均孔径和碘值做线性回归分析,相关系数见表 4。

由表 4 可知,PAC 对 MP 和 TCE 的吸附量与比表面积类参数的相关性最好,其次是孔容类参数,与其它常规指标参数的相关性较差。这表明 2 种小分

子有机污染物的吸附是与活性炭表面位相结合的吸附而不是填充活性炭孔隙的吸附。从比表面积类参数进一步来看,MP 和 TCE 的吸附量与 PAC 的微孔比表面积的相关性比与 BET 比表面积和中孔比表面积的相关性都好,表明 MP 和 TCE 优先吸附在了微孔的比表面上。并且从表 2 可知,YK 炭、SL 炭、JC 炭、NX 炭和 HN 炭的微孔比表面积占各自 BET 比表面积的比例分别为 89.1%、94.0%、96.7%、96.0% 和 89.2%,而中孔比表面积所占比例却很小,因此可以认为在本实验研究的条件下,PAC 对 MP 和 TCE 的吸附性能主要取决于 PAC 的微孔比表面积,其次是 BET 比表面积。经验证,在其他初始浓度条件下相关性依然成立,在此不再赘述。

表 4 PAC 物理性质与其对 MP、TCE 吸附能力的相关性
Table 4 Correlation between physical characteristics of PAC and adsorption capacities of MP and TCE on PAC

PAC 物理性质	R^2 (MP)	R^2 (TCE)
BET 比表面积	0.94	0.92
微孔比表面积	0.99	0.97
中孔比表面积	0.88	0.87
总孔容	0.88	0.87
微孔孔容	0.59	0.54
中孔孔容	0.65	0.69
平均孔径	0.74	0.75
碘吸附值	0.59	0.51

另外,常规指标碘吸附值与 MP、TCE 吸附量相关性较差是由于碘分子与 MP、TCE 分子性质不同所致,这进一步表明了用碘吸附剂这样的常规参数作为评价活性炭吸附性能的指标是不可靠的。在给水厂实际运行中,可将微孔比表面积作为评价 PAC 去除小分子有机污染物的主要指标。

为确定 PAC 的化学性质对其吸附 MP 和 TCE 的影响,分别用 5 种 PAC 表面酸、碱性含氧官能团的含量与其对密云水库水中初始浓度均为 20 mg/L 时的 MP 和 TCE 的平衡吸附量做相关性分析,相关系数见表 5。由已有报道可知^[10],表面酸性含氧官能团越多,PAC 对极性物质的吸附能力越强;表面碱性含氧官能团越多,PAC 对非极性物质的吸附能力越强。但由表 5 可知,MP 和 TCE 的吸附量与酸性含氧官能团含量和碱性含氧官能团含量都没有明显的相关性,这说明 PAC 化学性质的差异对其吸附弱极性 SOC 类有机污染物的影响没有物理性质明显,此结论与其他报道相一致^[11,12],这进一步表明,PAC 的物理性质(尤其是微孔比表面积)是影响其吸附弱极性 SOC 有机污染物的主要因素。因此,以下只

探讨 PAC 物理(孔隙)性质的影响,不再考虑其化学性质的影响.

表 5 PAC 化学性质与其对 MP、TCE 吸附能力的相关性

Table 5 Correlation between chemical characteristics of PAC and adsorption capacities of MP and TCE on PAC

PAC 化学性质	R^2 (MP)	R^2 (TCE)
表面酸性含氧官能团的含量	0.532 8	0.510 0
表面碱性含氧官能团的含量	0.569 9	0.666 0

2. 4 PAC 物理(孔隙)性质对其吸附 NOM 的影响

在天然水体中,由于 NOM 的组成十分复杂,并且分子量范围分布很广,因此其在 PAC 上的吸附行为也较为复杂,其吸附特性不仅与 PAC 的性质有关,还与其自身的表观相对分子质量分布和化学特性有关^[13].

为了便于考察 PAC 的孔隙特征对其吸附 NOM 的影响,选取孔隙性质差别较大的 YK 炭与 JC 炭进行了对比研究.将这 2 种 PAC 分别加入密云水库水中进行吸附实验,吸附后的水样用 HPSEC 进行分析,考察了 NOM 在 2 种 PAC 不同投炭量下吸附前后的表观相对分子质量(以下均简称分子量)分布情况,结果见图 4 和图 5.

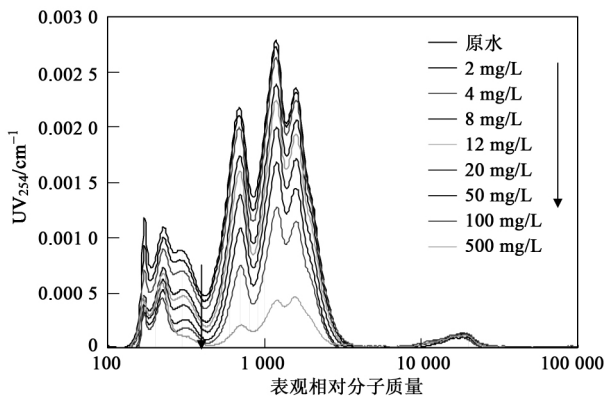


图 4 YK 炭不同投炭量下吸附前后密云水库水中 NOM 的表观相对分子质量分布

Fig.4 AMW distribution of NOM in raw water from Miyun Reservoir before and after adsorption at different dosages of PAC YK

2 种 PAC 在低投炭量(2、4 mg/L)下,分子量分布曲线的前 3 个峰($100 < AMW < 500$)有明显下降,而后 3 个峰几乎没有下降,即分子量 < 500 的小分子 NOM 被 PAC 吸附,分子量 > 500 的大分子 NOM 几乎没有发生吸附.由表 2 可知,2 种 PAC 的孔隙结构均以微孔为主,中孔数量较少,所以在低投炭量下,PAC 提供的比表面积绝大部分是可供小分子 NOM 进入的微孔的比表面积,从而导致小分子

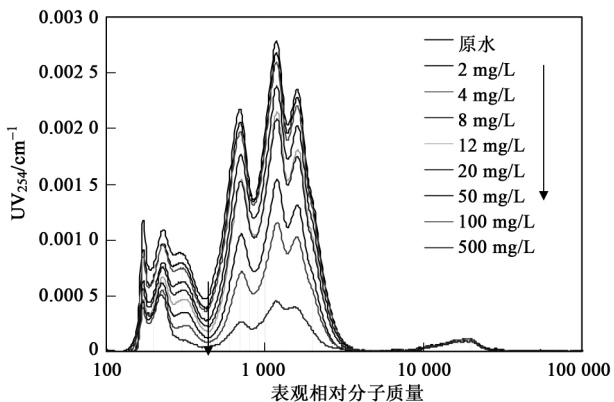


图 5 JC 炭不同投炭量下吸附前后密云水库水中 NOM 的表观相对分子质量分布

Fig.5 AMW distribution of NOM in raw water from Miyun Reservoir before and after adsorption at different dosages of PAC JC

NOM 被 PAC 吸附,而可供大分子 NOM 进入的中孔的比表面积小,从而导致大分子 NOM 极少被 PAC 吸附.随着投炭量的增加,后 3 个峰的下降趋势逐渐增加,即分子量在 $500 \sim 3\,000$ 的大分子 NOM 在 PAC 上的吸附量逐渐增加,这是由于 PAC 提供的比表面积中可供大分子 NOM 进入的中孔的比表面积逐渐增加所导致.这说明,分子量 < 500 的小分子 NOM 的吸附主要在 PAC 的微孔中进行,而分子量 > 500 的大分子 NOM 的吸附只能在 PAC 的中孔中进行,这与 Li 等^[13]的报道结论相一致.

但是,对比图 4 和图 5 可以发现,在相同投炭量下,YK 炭的前 2 个峰均低于 JC 炭前 2 个峰,而 YK 炭的后 3 个峰却高于 JC 炭后 3 个峰,表明 YK 炭对小分子 NOM 的吸附能力高于 JC 炭,而其对大分子 NOM 的吸附能力却小于 JC 炭.这是由 2 种 PAC 孔隙结构和 NOM 分子量的差异所导致.对于小分子 NOM 很好解释,由表 2 可知,YK 炭中可供小分子 NOM 进入的微孔比表面积大于 JC 炭,所以 YK 炭对小分子 NOM 的吸附能力高于 JC 炭.对于大分子 NOM,YK 炭中的中孔比表面积大于 JC 炭,以此推理,YK 炭对大分子 NOM 的吸附能力应该大于 JC 炭,而这与实验结果相悖,所以此时还需要从 2 种 PAC 的中孔孔径分布的差异来解释.YK 炭和 JC 炭基于 BJH 模型的中孔孔径分布见图 6,2 种 PAC 的中孔孔隙结构有所区别, $< 3\text{ nm}$ 的中孔数量 YK 炭比 JC 炭多,而 $> 3\text{ nm}$ 的中孔数量 JC 炭却比 YK 炭多, $> 10\text{ nm}$ 的中孔数量两者相差不多.由此可见,大分子 NOM 的吸附主要是在 $> 3\text{ nm}$ 的中孔中进行,JC 炭比 YK 炭对大分子 NOM 的吸附能力高正

是由于其 >3 nm 的中孔数量多于 YK 炭所导致. YK 炭中含有更多 <3 nm 的中孔,虽然这部分中孔为 YK 炭提供了较大的中孔比表面积,但由于其孔径较小,大分子 NOM 无法进入其中.

由以上分析可知,PAC 对分子量在 $500 \sim 3\,000$ 的大分子有机污染物的吸附受中孔比表面积和中孔孔径分布的共同影响, >3 nm 的中孔比表面积决定了 PAC 对此分子量范围的大分子有机污染物的吸附能力,而 PAC 微孔比表面积则决定了 PAC 对分子量 <500 的小分子有机污染物的吸附能力.

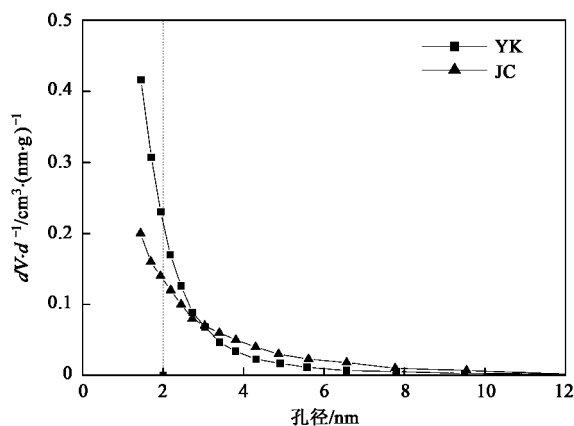


图 6 YK 炭与 JC 炭基于 BJH 模型的中孔孔径分布

Fig. 6 Mesopore size distribution of PAC YK and JC based on BJH theory

为了考察极限情况下 2 种 PAC 对 NOM 的吸附,对 2 种 PAC 在极高投炭量 (2 g/L) 下吸附前后的 NOM 分子量分布进行了比较,结果见图 7.

由图 7 可知,在极高投炭量下,YK 炭与 JC 炭的吸附量相差不大.这是由于虽然 YK 炭中可有效利用的中孔较少,但极高的投炭量却能够提供足够的有效中孔吸附水中的大分子 NOM.另外,在极高投炭量下,并不是水中所有 NOM 都可被吸附去除,当 2 种 PAC 的投炭量从 500 mg/L 增加到 $2\,000\text{ mg/L}$ 时,分子量为 $300 \sim 3\,000$ 的 NOM 基本上被完全吸附,但是 $100 \sim 300$ 的小分子 NOM 并没有随着投炭量的增大而继续被吸附,这是因为这部分 NOM 多是亲水性较强的小分子有机物,它们难于被 PAC 的憎水性表面吸附^[14].分子量在 $10\,000 \sim 30\,000$ 之间的 NOM 随着投炭量的增加几乎没有发生任何吸附,这是由于这部分超大分子量的 NOM 几乎无法进入 PAC 的任何孔隙所导致.

此外,对 2 种 PAC 在不同投炭量下吸附后密云水库水的 DOC 值也进行了测定,结果见图 8.在低

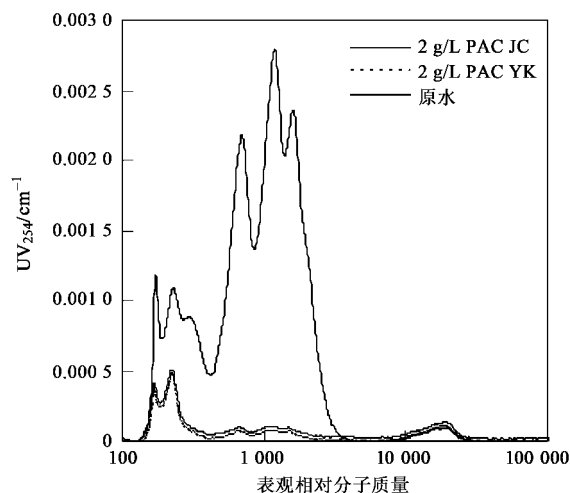


图 7 2 种 PAC 在极高投炭量下吸附前后密云水库水中 NOM 的表现相对分子量分布

Fig. 7 AMW distribution of NOM in raw water from Miyun Reservoir before and after adsorption at extremely high dosage of PAC YK and JC

投炭量下 YK 炭对 DOC 的去除率高于 JC 炭,这是由于此时 PAC 主要吸附小分子 NOM,而 YK 炭的孔隙结构更适于吸附小分子 NOM 所导致;随着投炭量的增加,JC 炭对 DOC 的去除率反超 YK 炭,这是由于此时大分子 NOM 在 PAC 上的吸附逐渐占优势,而 JC 炭的孔隙结构更适合于吸附大分子 NOM 所导致;在极高投炭量下二者对 DOC 的去除率趋于相同,这是由于此时 2 种 PAC 均达到对 NOM 的最大吸附所导致.难于被 PAC 吸附的亲水性小分子 NOM 占密云水库水中总 NOM 的 10% 左右.

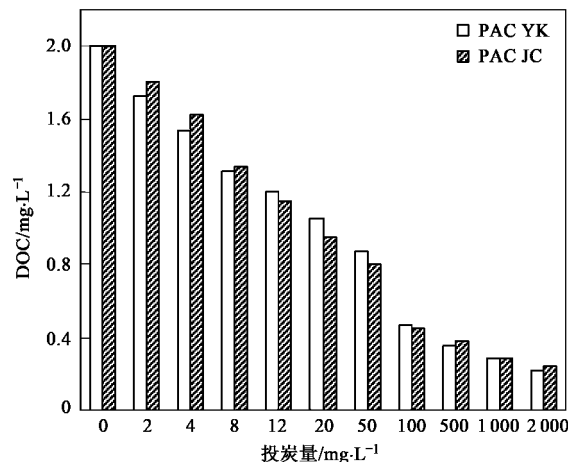


图 8 2 种 PAC 在不同投炭量下密云水库水的 DOC 变化

Fig. 8 DOC variation in raw water from Miyun Reservoir before and after adsorption at different dosages for PAC YK and JC

3 结论

(1) PAC 的物理性质(即孔隙性质)是影响其吸附 2 类有机污染物的主要因素. PAC 的微孔比表面积是影响其吸附 SOC 类小分子、弱极性有机污染物的主要因素,对吸附起决定性作用. PAC 对分子量 <500 的小分子 NOM 的吸附主要受 PAC 的微孔比表面积的影响,而对分子量在 500 ~ 3 000 的大分子 NOM 的吸附受中孔比表面积和中孔孔径分布的共同影响,孔径 >3 nm 的中孔的比表面积决定了 PAC 对此分子量范围的大分子 NOM 的吸附能力.

(2)在给水厂实际运行中,可根据目标有机物的分子量范围选择相应的指标来评价 PAC 对有机污染物的吸附去除性能. 本实验为活性炭的综合评价提供了一种参考方法.

参考文献:

- [1] 曲久辉. 饮用水安全保障技术原理[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [2] Chen G, Dussert B W, Suffet I H, *et al.* Evaluation of granular activated carbons for removal of methylisoborneol to below odor threshold concentration in drinking water[J]. *Water Research*, 1997, **31**(5): 1155-1163.
- [3] Pelekani C, Snoeyink V L. A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution[J]. *Carbon*, 2001, **39**: 25-37.
- [4] Pelekani C, Snoeyink V L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution[J]. *Carbon*, 2000, **38**: 1423-1436.
- [5] 解建坤, 岳钦艳, 于慧, 等. 污泥活性炭对活性艳红 K-2BP 染料的吸附特性研究[J]. *山东大学学报*, 2007, **42**(3): 64-70.
- [6] GB/T 12496. 8-1999, 木质活性炭试验方法碘吸附值的测定[S].
- [7] Babic B M, Milonjic S K, Polovina M J, *et al.* Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth[J]. *Carbon*, 1999, **37**: 477-481.
- [8] Boehm H P. Chemical identification of functional groups[J]. *Advances in Catalysis*, 1996, **16**: 179-274.
- [9] Wei Q S, Wang D S, Wei Q, *et al.* Size and resin fractionations of dissolved organic matter and trihalomethane precursors from four typical source waters in China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, **141**(1-3): 347-357.
- [10] 陈孝云, 林秀兰, 魏起华, 等. 活性炭表面化学改性及应用研究进展[J]. *科学技术与工程*, 2008, **8**(19): 5463-5467.
- [11] 高尚愚, 左宋林, 周建斌, 等. 几种活性炭的常规性质及孔隙性质的研究[J]. *林产化学与工业* 1999, **19**(1): 17-22.
- [12] 范延臻, 王宝贞. 活性炭表面化学[J]. *煤炭转化*, 2000, **23**(4): 26-30.
- [13] Li Q, Snoeyink V L, Mariñas B J, *et al.* Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds[J]. *Water Research*, 2003, **37**: 773-784.
- [14] Li Q L, Snoeyink V L, Mariñas B J, *et al.* Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the role of PAC pore size distribution and NOM molecular weight[J]. *Water Research*, 2003, **37**: 4863-4872.