

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第11期

Vol.34 No.11

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京不同污染事件期间气溶胶光学特性 施禅臻, 于兴娜, 周斌, 项磊, 聂皓浩 (4139)

秋季渤海、北黄海大气气溶胶中水溶性离子组成特性与来源分析 张岩, 张洪海, 杨桂朋 (4146)

中国北部湾地区夏季大气碳气溶胶的空间分布特征 杨毅红, 陶俊, 高健, 李雄, 施展, 韩保新, 谢文彰, 曹军骥 (4152)

改进的大气 CO₂、CH₄、N₂O、CO 在线观测 FTIR 系统 夏玲君, 刘立新, 周凌晔, 方双喜, 王红阳, 张振波 (4159)

长沙市郊大气 CH₄ 浓度变化特征 刘鲁宁, 王迎红, 徐小娟, 王卫东, 王跃思 (4165)

麦草及其烟尘中正构烷烃的组成 刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹 (4171)

过二硫酸盐降解碱液吸收的甲硫醇恶臭 杨世迎, 王雷雷, 冯琳玉, 赵腊娟, 石超 (4178)

污泥堆肥及其土地利用全过程的温室气体与氨气排放特征 钟佳, 魏源送, 赵振凤, 应梅娟, 周国胜, 熊建军, 刘培财, 葛振, 丁刚强 (4186)

长江口滨岸及近海水体中胶体的分布和理化性质研究 顾丽军, 杨毅, 刘敏, 聂明华, 李涛, 侯立军 (4195)

海河流域主要河口区域沉积物中重金属空间分异及生态风险评价 吕书丛, 张洪, 单保庆, 李立青 (4204)

汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征 东口朋宽, 史江红, 张晖, 刘晓薇 (4211)

基于 L-THIA 模型的市桥河流域非点源氮磷负荷分析 李凯, 曾凡棠, 房怀阳, 林澍 (4218)

合流制排水系统雨天溢流污染 CMB 法源解析 戴梅红, 李田, 张伟 (4226)

微藻脂肪酸在中国近海缺氧海水-沉积物界面中的降解模拟研究 随伟伟, 丁海兵, 杨桂朋, 陆小兰, 李文娟, 孙立群 (4231)

太湖两种水生植物群落对沉积物中氮素的影响 马久远, 王国祥, 李振国, 许宽, 周锋, 张佳 (4240)

表面流人工湿地中硫丹的去除规律研究 秦晶, 高甫威, 谢慧君 (4251)

带菌盐藻对不同形态砷的富集和转化研究 王亚, 张春华, 王淑, 申连玉, 葛滢 (4257)

镧改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究 李佳, 林建伟, 詹艳慧 (4266)

底栖动物扰动对河床渗透性的影响研究 任朝亮, 宋进喜, 杨小刚, 薛健 (4275)

铜绿微囊藻胞内物消毒副产物生成: 氯化化和溴化比较 田川, 郭婷婷, 刘锐平, William Jefferson, 刘会娟, 曲久辉 (4282)

天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析 徐磊, 俞文正, 梁亮, 王彤 (4290)

DOM 纳滤膜污染及对膜截留卡马西平性能的影响 丰桂珍, 董秉直 (4295)

零价铁去除废水中的汞 周欣, 张进忠, 邱昕凯, 王定勇 (4304)

Fe₃O₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 对水中 2,4-D 的催化还原脱氯研究 周红艺, 梁思, 曹思思, 雷双健 (4311)

不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究 李政剑, 石宝友, 王东升 (4319)

氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用 郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 方巧, 杨孟娟, 王虹 (4325)

改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究 吴艳, 罗汉金, 王侯, 张子龙, 王灿, 王雨微 (4333)

经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题 朱健, 吴庆定, 王平, 李科林, 雷明婧, 张伟丽 (4341)

硝酸盐对矿化垃圾中兼/厌氧甲烷氧化的影响 刘妍妍, 龙焰, 尹华, 叶锦韶, 何宝燕, 张娜 (4349)

硫酸盐/氨的厌氧生物转化试验研究 张丽, 黄勇, 袁怡, 李祥, 刘福鑫 (4356)

硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究 袁怡, 黄勇, 李祥, 张春蕾, 张丽, 潘杨, 刘福鑫 (4362)

UASB 系统低 pH 运行时对产氢性能的分析 赵健慧, 张百惠, 李宁, 王兵, 李永峰 (4370)

响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价 李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 孙德智 (4376)

高浓度氨氮胁迫对纤细裸藻的毒性效应 刘炎, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (4386)

NAPLs 污染物垂向指流迁移分形表征中图像处理的影响研究 李慧颖, 杜晓明, 杨宾, 伍斌, 徐竹, 史怡, 房吉敦, 李发生 (4392)

近 50 年浙江省耕作土壤有机质和酸碱度的变化特征 章明奎, 常跃畅 (4399)

浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨 黄春雷, 宋明义, 魏迎春 (4405)

黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征 孙文广, 甘卓亭, 孙志高, 李丽丽, 孙景宽, 孙万龙, 牟晓杰, 王玲玲 (4411)

崇明岛土壤中 MCCPs 的污染水平、组成与来源研究 孙阳昭, 王学彤, 张媛, 孙延枫, 李梅, 马中 (4420)

福建戴云山山脉土壤有机氯农药残留及空间分布特征 瞿程凯, 祁士华, 张莉, 黄焕芳, 张家泉, 张原, 杨丹, 刘红霞, 陈伟 (4427)

电子垃圾拆解地周边土壤中二噁英和二噁英类多氯联苯的浓度水平 邵科, 尹文华, 朱国华, 巩宏平, 周欣, 王玲, 刘劲松 (4434)

外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其生物有效性 蔡荟梅, 彭传燧, 陈静, 侯如燕, 宛晓春 (4440)

丛枝菌根真菌在不同类型煤矸石山植被恢复中的作用 赵仁鑫, 郭伟, 付瑞英, 赵文静, 郭江源, 毕娜, 张君 (4447)

丛枝菌根真菌在矿区生态环境修复中应用及其作用效果 李少朋, 毕银丽, 孔维平, 王瑾, 余海洋 (4455)

超积累植物垂序商陆 (*Phytolacca americana* L.) 吸收锰机制的初步探讨 徐向华, 李仁英, 刘翠英, 施积炎, 林佳 (4460)

Shewanella oneidensis MR-1 对硫化汞的生物利用性研究 陈艳, 王卉, 司友斌 (4466)

基于我国西南地区儿童行为模式的 IEUBK 模型本地化研究 蒋宝, 崔晓勇 (4473)

不同结构有机磷在(氢)氧化铝表面的吸附与解吸特征 柳飞, 张延一, 严玉鹏, 刘凡, 谭文峰, 刘名茗, 冯雄汉 (4482)

煤中铁元素赋存状态的超声逐级化学提取研究 熊金钰, 李寒旭, 董众兵, 张颂, 钱宁波, 武成利 (4490)

植物对纳米颗粒的吸收、转运及毒性效应 杨新萍, 赵方杰 (4495)

《环境科学》征订启事 (4239) 《环境科学》征稿简则 (4369) 信息 (4225, 4265, 4303, 4375)

不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究

李政剑, 石宝友*, 王东升

(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)

摘要: 以吸附去除微污染水中天然有机物(natural organic matter, NOM)为目标,考察了粉末活性炭(PAC)在 10~100 μm 内的粒径变化对其吸附性能的影响,并探讨了 PAC 粒径变化对不同相对分子质量 NOM 组分的分级吸附特性. 3 种不同粒径的 PAC 由市售 PAC 经过研磨筛分获得,按照中值粒径(d_{50})从小到大依次为: PAC-1 (19 μm)、PAC-2 (46 μm) 和 PAC-3 (76 μm). 吸附实验结果表明,无论对模拟水样还是实际微污染水体中的 NOM,随着 PAC 粒径的减小,PAC 对 NOM 的吸附容量和吸附速率都显著提高. 小粒径 PAC 吸附速率的增加一方面是由于粒径减小导致的有效吸附位点的增加,另一方面粒径减小也使得吸附质分子到达活性炭表面吸附位点的距离减小;而吸附容量的增加主要是由于粒径较小的 PAC 具有更大的外层比表面积和中孔孔容,有效减弱了相对分子质量大的 NOM 对活性炭的孔阻塞效应. 此外,PAC 粒径减小能显著增强其对天然水体中相对分子质量大于 2 000 的有机物组分的吸附,而对相对分子质量小于 800 的有机物组分的吸附影响相对较小.

关键词: 活性炭; 吸附; 粒径效应; 天然有机物; 相对分子质量

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)11-4319-06

Comparative Study on Adsorption Behaviors of Natural Organic Matter by Powered Activated Carbons with Different Particle Sizes

LI Zheng-jian, SHI Bao-you, WANG Dong-sheng

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The effect of powered activated carbon (PAC) particle size in the range of 10-100 μm on the adsorption of natural organic matter (NOM) in micro-polluted water was investigated, and the adsorption fractionation characteristics in terms of relative molecular mass distribution changes were evaluated. Three PACs with different median particle diameters were obtained through grinding and sieving of a commercial PAC product: PAC-1 (19 μm), PAC-2 (46 μm), and PAC-3 (76 μm). The adsorption results showed that with the decrease of particle size, the adsorption properties (both adsorption capacity and adsorption rate) of PAC for NOM in both simulated and real micro-polluted water were significantly enhanced. The faster adsorption rate of PAC with smaller particles was attributed to its more available adsorption sites and shorter diffusion distance for adsorbate molecules. The larger adsorption capacity of smaller particle PACs was mainly due to their greater specific external surface area per unit mass and higher mesopore volume, as the pore blockage effect from large relative molecular mass NOM was alleviated. For micro-polluted water sample, the decrease of PAC particle size significantly enhanced the adsorption of organic matter fractions with relative molecular mass > 2 000, but had no notable improvement for that with relative molecular mass < 800.

Key words: powered activated carbon; adsorption; particle size effect; NOM; relative molecular mass

微污染水体是指受到有机物污染且部分水质指标超过《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) III 类水体标准的水^[1]. 微污染水体中的有机物是一个复杂的混合物体系,它的成分包括腐殖质类(腐殖酸和富里酸)和微生物代谢产物类的天然有机物(NOM)以及其它人工合成的有机污染物. 伴随工业污染和水土流失的加剧,尤其是在发展中国家,水源水中溶解性有机物(DOM)的含量逐渐升高,其成分也越来越复杂,水质安全受到严重威胁^[2,3]. 有研究表明,在水处理过程中,DOM 能与氯消毒剂反应产生有害消毒副产物,如三卤甲烷(THMs)等“三

致”物质^[4,5]. 同时,水进入管网后,未被去除的 DOM 能被微生物所利用,导致微生物大量繁殖,引发饮用水生物安全问题^[6,7]. 因此,能否有效去除水体中的 NOM 是给水处理的一项重要挑战.

活性炭对水中有机污染物具有较高吸附效率且使用方便,在提高水质方面有明显的优越性^[8]. 因

收稿日期: 2013-03-18; 修订日期: 2013-04-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(50878204,511178450); 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2011CB933704)

作者简介: 李政剑(1988~),男,硕士研究生,主要研究方向为微界面水质过程, E-mail: kevinenjoyjob@163.com

* 通讯联系人, E-mail: byshi@cees.ac.cn

此,活性炭吸附成为去除水中有机污染物的有效方法之一^[9]. 研究表明,粒径大小显著影响活性炭的吸附能力,且随着活性炭粒径的减小,其吸附效率显著增强^[10~12]. 最近, Matsui 等^[13] 制得中值粒径(d_{50})为 700 nm 的超细活性炭 (SPAC), 并且证实了吸附水体 NOM 时, SPAC 比常规粉末活性炭 (PAC) 具有更高的吸附容量^[14].

有机物相对分子质量分布可以反映水中某一类有机物的特性,是提高水处理过程中对有机物去除规律认知的重要依据^[15,16]. Newcombe 等^[17] 指出,活性炭对 DOM 的吸附受 DOM 组分相对分子质量大小与活性炭孔径匹配性的影响. 微污染水中有机物化学组成复杂且相对分子质量分布广泛,不仅含有腐殖酸类憎水性酸物质,还含有共轭结构的小分子富里酸类物质、大分子的生物代谢类产物和具有苯环结构的类蛋白质^[18]. 文献^[19,20] 指出我国微污染水体中除大分子的憎水性有机质外,亲水性物质和小分子量有机物含量较多,且常规工艺对这些有机物去除效果较差. 因此,关于 PAC 粒径大小、孔径分布与微污染水源水中有机物的相对分子质量大小之间的适配关系有必要进行深入研究. 高效体积排阻色谱法 (HPSEC) 可检测具有 UV 吸收特性的 NOM 组分的相对分子质量分布; 该方法由于其预处理过程简单,需样量小,重现性好,灵敏度高优点而得到广泛应用^[21]. Chow 等^[22] 提出并运用一种分峰技术,将 HPSEC 谱图中相互交错的峰分解成若干个独立的峰,即将 DOM 分离成若干个具有特定相对分子质量的物理分级组分,实现了 HPSEC 的定量化功能,从而为水源水中 DOM 特性的表征提供了重要的定量信息.

本研究采用实验室配水和从北京市清河所取的水样为实验用水,分析了粒径在 10 ~ 100 μm 内的 3 种不同粒径 PAC 的吸附动力学和热力学特性; 通过 HPSEC 表征吸附前后清河水质中有机物的组成变化,深入探讨了不同粒径 PAC 对水体天然有机物相对分子质量的分级吸附特性,以期优化 PAC 在水处理工程中的应用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究所用 PAC 属于煤基活性炭,购自山西某活性炭厂. 使用行星式球磨机 (争先 QM-3SP2J, 南京大学仪器厂) 研磨 12 h, 然后分别用 240 目和 500 目的分级筛筛分, 得到 3 种中值粒径 (d_{50}) 分别为

19、46 和 76 μm 的粉末活性炭,依次记为 PAC-1、PAC-2 和 PAC-3. 3 种 PAC 分别加入超纯水,超声 1 h, 配成 25 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的储备液. PAC 粒径的改变能一定程度上影响其 BET 比表面积和孔容^[10], 具体表现为: 与 PAC-3 相比, PAC-2 和 PAC-1 的 BET 比表面积分别增加了 8.3%、19.1%, 总孔容分别增加了 9.3% 和 21.6%. 本研究所用 PAC 主要以二级微孔 ($<2\text{ nm}$) 和中孔 ($2\text{ nm} < d < 50\text{ nm}$) 为主.

选用化学性质稳定且相对分子质量有较大差异的腐殖酸 (Sigma-Aldrich, USA)、富里酸 (康满林化工, 南京, 纯度 $>97\%$)、牛血清蛋白 (Genview, USA, 纯度 $>99\%$) 为模式化合物, 按一定比例 (1:1:4, 以 TOC 计, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶于去离子水, 配成模拟水样. 清河是北京城区北部重要的排水和景观河道, 同时也是一条灌溉输水河道, 是典型的微污染水体^[23]. 以清河水作为原水, 经 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜过滤后, 得到实验所需的水样. 两种水样均置于低温下保存, 水样基本性质见表 1.

其它化学试剂均为分析纯.

表 1 水样基本性质

Table 1 Main water quality parameters of test waters

水样	pH	TOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	UV ₂₅₄ / cm^{-1}	SUVA ¹⁾ / $\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$
模拟水样	7.64	9.50	0.191	2.01
清河水质	8.10	2.37	0.092	3.88

1) SUVA: 比紫外吸收值, 即单位浓度 DOC ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的紫外吸收值 (m^{-1}), 此处紫外光波长为 254 nm

1.2 PAC 和 NOM 表征

PAC 的粒径分布采用激光粒度分析仪 (Mastersizer 2000, Malvern, UK) 进行测定; 使用比表面积及孔隙度自动分析仪 (Quantachrome, USA) 测定 PAC 的比表面积与孔径分布, 并用 BET-法计算 PAC 的总比表面积, T-方法计算微孔比表面积、中孔 (包括大孔) 比表面积和孔容.

pH 值用 pH 计 (MP220, Mettler, Swidish) 测定, 溶解性有机碳 (DOC) 用总有机碳分析仪 (TOC-VCPH, Shimadzu, Japan) 测定, UV₂₅₄ 采用紫外-可见分光光度计 (U-2910, Hitachi, Japan) 测定.

本研究中 NOM 的相对分子质量分布采用高效体积排阻色谱法 (Waters 2487, Dual λ Absorbance detector, Shodex KW 802.5 column, Shoko, Japan) 测定, 0.005 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液和 0.001 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钠作为流动相, 流速为 0.8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, Peak fitting 软件 (Version 4.0, Systat Software Inc.)

用来分析重叠的峰以及各个峰的峰面积. 进样前, 水样经 0.22 μm 的醋酸纤维滤膜过滤.

1.3 吸附实验

吸附动力学实验: 投加 PAC 前先将 PAC 储备液超声 1 h, 然后在均匀搅拌状态下投加. 分别移取 25 mL 水样于 40 mL 的玻璃样品瓶中, 然后加入 200 μL 的 PAC 储备液 (相当于 PAC 投加量 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 迅速用带有硅胶衬垫的盖子将样品瓶密封, 置于恒温振荡器中振荡, 转速为 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 每组实验设 3 个平行. 于不同的时间点取样, 水样用 0.22 μm 的醋酸纤维滤膜过滤, 滤膜产生的吸附误差用空白实验扣除.

吸附热力学实验: 固定吸附时间为 24 h, 活性炭投量分别为 20、50、80、100、150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下振荡吸附. 其他操作同动力学实验.

1.4 吸附模型

本研究采用吸附速率和吸附容量两个指标来评价 3 种 PAC 对水样中 NOM 的吸附效果. 分别采用伪二级动力学模型 (Pseudo Second Order Equation) 和弗洛德里希模型 (Freundlich Equation) 对 3 种 PAC 的吸附动力学曲线和吸附等温线进行拟合^[24]. 其中, 伪二级动力学方程可用式(1)表示:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1)$$

式中, k_2 是吸附动力学常数 [$\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$], q_e 和 q_t 分别是平衡时和 t 时刻活性炭对目标污染物的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). 同时, 弗洛德里希方程可用式(2)表示:

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

式中, q_e 是平衡吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), c_e 是溶液中目标污染物的平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K_F 是弗洛德里希

吸附常数 [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{1/n}$], 而 $1/n$ 反映目标污染物在活性炭上吸附的难易程度.

2 结果与讨论

2.1 不同粒径 PAC 对模拟水样中 NOM 的吸附

3 种粒径 PAC 对模拟水样中 NOM 的吸附动力学和吸附等温线如图 1 所示. 图 1(a) 的吸附动力学曲线显示, 粒径最小的 PAC-1 对 NOM 的吸附最快, PAC-2 次之, PAC-3 吸附最慢. 同时还发现, 在 PAC 投加量 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的情况下, 3 种 PAC 对水中 NOM 的去除率都不高. 当吸附时间 24 h 时, PAC-1、PAC-2 和 PAC-3 对 NOM 的吸附效率分别为 51.2%、45.5% 和 36.8%, 水中的剩余 TOC 仍有 48% 以上; 根据图 1(b) 的吸附等温线, 当活性炭投量为 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PAC-1、PAC-2 和 PAC-3 对水样中 NOM 的吸附率分别只有 36.8%、34.0% 和 28.0%. 水样中 NOM 较低的去除率与模拟水样中富里酸和牛血清蛋白相对较高的亲水性有关^[25].

为进一步揭示粒径改变对 PAC 吸附 NOM 的影响效应, 分别用伪一级动力学方程、伪二级动力学方程和朗格缪尔方程、弗洛德里希方程对上述吸附数据进行拟合, 发现伪二级动力学方程和弗洛德里希方程能较好地拟合吸附数据, 拟合参数见表 2. 总体而言, PAC 粒径减小使其对水中 NOM 的吸附速率和吸附容量增加. 对该模拟水样, PAC-1 的吸附速率常数 k_2 较 PAC-2 和 PAC-3 增加了 20% 左右, 弗洛德里希常数 K_F 较 PAC-2 增加了 9.7%, 较 PAC-3 增大了大约 9 倍. 由此可见, PAC 粒径的改变会显著影响其对水体中 NOM 的吸附效能. 导致吸附速率增大的原因, 一方面是由于水相中 NOM 到达 PAC 孔隙的距离减小, 使得单位时间到达活性炭表面吸附位点的有机物增多; 另一方面研磨过程

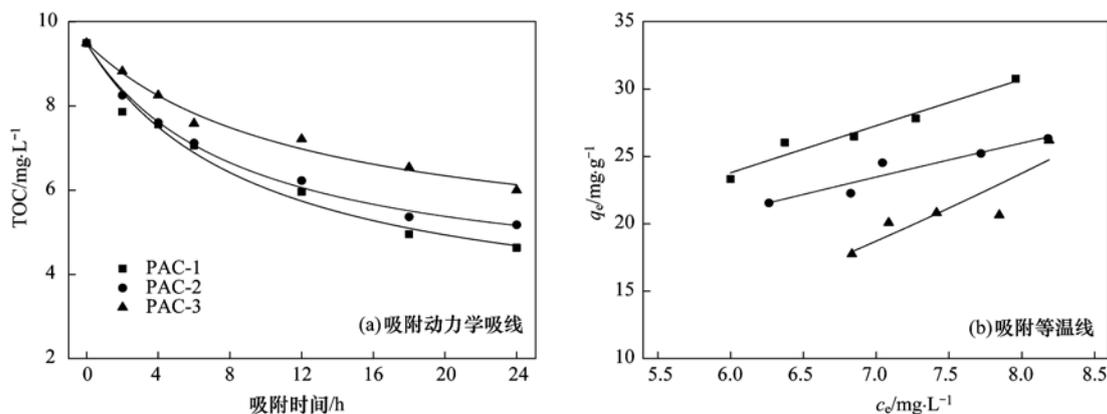


图 1 3 种 PAC 对模拟水样中 NOM 的吸附动力学曲线和吸附等温线

Fig. 1 Adsorption kinetic and isotherm curves of NOM in simulated water onto three PACs

中新暴露的吸附位点增多,使得单位时间内 PAC 可吸附的有机物增多. PAC 研磨前后,其孔容和比表面积大约有 20% 的增加;但这并不足以解释粒径对 PAC 吸附容量的影响. Ando 等^[14]认为 PAC 粒径的

减小会使其外比表面积 (external surface area per unit mass) 成倍的增加,从而有效降低了相对分子质量较大的有机物对活性炭造成的孔阻塞效应,使得粒径较小的 PAC 吸附容量显著增加.

表 2 3 种 PAC 对模拟水样中 NOM 的吸附动力学和热力学拟合参数

Table 2 Adsorption kinetic and isotherm fitting parameters of three PACs in simulated water

PAC	伪二级动力学方程			弗洛德里希方程		
	R^2	$k_2/g \cdot (mg \cdot h)^{-1}$	$q_e/mg \cdot g^{-1}$	R^2	$K_F/mg \cdot g^{-1} \cdot (mg \cdot L^{-1})^{1/n}$	$1/n$
PAC-1	0.994 7	0.019 9	62.89	0.876 7	5.308 7	0.764 0
PAC-2	0.978 6	0.015 8	67.89	0.937 9	4.837 3	0.889 0
PAC-3	0.982 4	0.016 0	50.86	0.712 6	0.582 0	1.783 7

2.2 不同粒径 PAC 对天然水体中 NOM 的分级吸附

PAC 粒径对其吸附性能的影响效应在吸附清河天然水中 NOM 时表现得更为明显(以 TOC 表征的数据此处略去),这也再次证明了 PAC 粒径减小有助于增强 PAC 对水体中 NOM 的吸附性能. 但由于实际水体中 NOM 的组成十分复杂,并且相对分子质量范围分布很广,因此其在 PAC 上的吸附行为也较为复杂^[26]. 本研究以清河水样为例,探讨了不同粒径 PAC 对不同相对分子质量有机物的吸附特性. 清河水样相对分子质量分布见图 2. 从中可知,原水 NOM 相对分子质量主要集中在 600 ~ 6 000,利用 Peakfit 软件对原水相对分子质量分布进行积分拟合分析,发现原水主要由 5 个峰叠加形成,相对分子质量分别为 500 (Peak 1)、1 100 (Peak 2)、1 600 (Peak 3)、2 600 (Peak 4)、4 000 (Peak 5); 其对应的质量分数分别为 24.3%、29.6%、18.1%、12.1%、15.9%. 由此可见,原水主要以中小分子物质(小于 5 000)为主^[27],其质量分数占到 90% 以上;大分子物质相对较少.

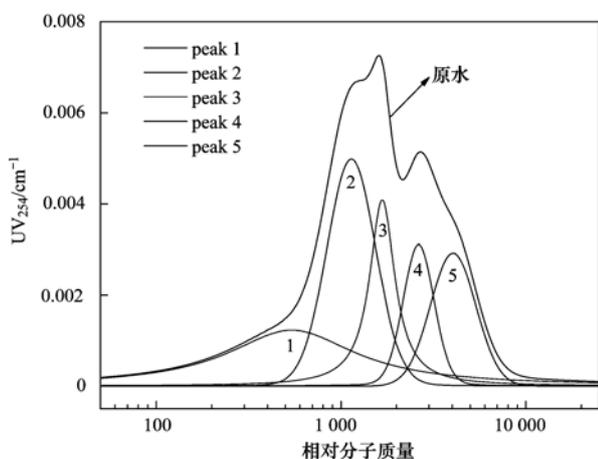


图 2 清河水样 NOM 相对分子质量分布

Fig. 2 Distribution of relative molecular mass of NOM in the water sample from Qinghe River

不同吸附时间、不同活性炭投加量条件下,吸附前、后原水中 NOM 的相对分子质量分布如图 3 所示. 不难看出,在不同吸附时间内,PAC 对相对分子质量小于 800 的物质去除最快,其次是相对分子质量在 800 ~ 3 000 的物质,最后是相对分子质量在 4 000 以上的物质;在吸附的前 2 h,不同分子量段的有机物均有显著下降,且 3 种 PAC 对相对分子质量大于 4 000 的物质去除效果相近. 此后的时间,PAC-2、PAC-3 的吸附速度逐渐变缓,而 PAC-1 依然保持了较快的去除速率,并且随着吸附时间的延长,相对分子质量在 800 ~ 2 000 的物质不再有明显变化;在整个吸附时间内,3 种不同粒径活性炭之间吸附性能的差异主要体现在对相对分子质量大于 2 000 物质的吸附上,粒径的减小有助于增强其对于相对较大分子量物质的吸附. 在不同活性炭投加量条件下,随着活性炭投量的增加,原水中有机物含量均匀下降,且呈现一定的相关性($r^2 > 0.9$); 相比其他两种活性炭,粒径较小的活性炭 PAC-1 具有更高的吸附效率. 同样的,对本研究水样而言,PAC 投量的增加对于吸附相对分子质量大于 2 000 物质的加强作用更为明显.

总体来讲,不同粒径 PAC 对相对分子质量较小的有机物均有较好去除,而对相对分子质量相对较大的有机物去除效果稍差. 在本研究中,粒径最大的 PAC-3 对 NOM 的吸附效果最差,这一方面可能是由于 PAC-3 相对于 PAC-1 有效吸附位点相对较少^[28],另一方面可能是对 PAC-3 而言,大分子物质造成的孔阻效应更加严重^[29]. Li 等^[30]研究认为,天然水体中的大分子有机物通过堵塞活性炭的微孔和一部分中孔可以显著减弱小分子有机物的吸附效果,而孔阻效应的程度则由水中有机物相对分子质量分布和活性炭孔径大小共同决定. 一般而言,一定尺寸的吸附质分子不能进入比其直径小的孔隙,

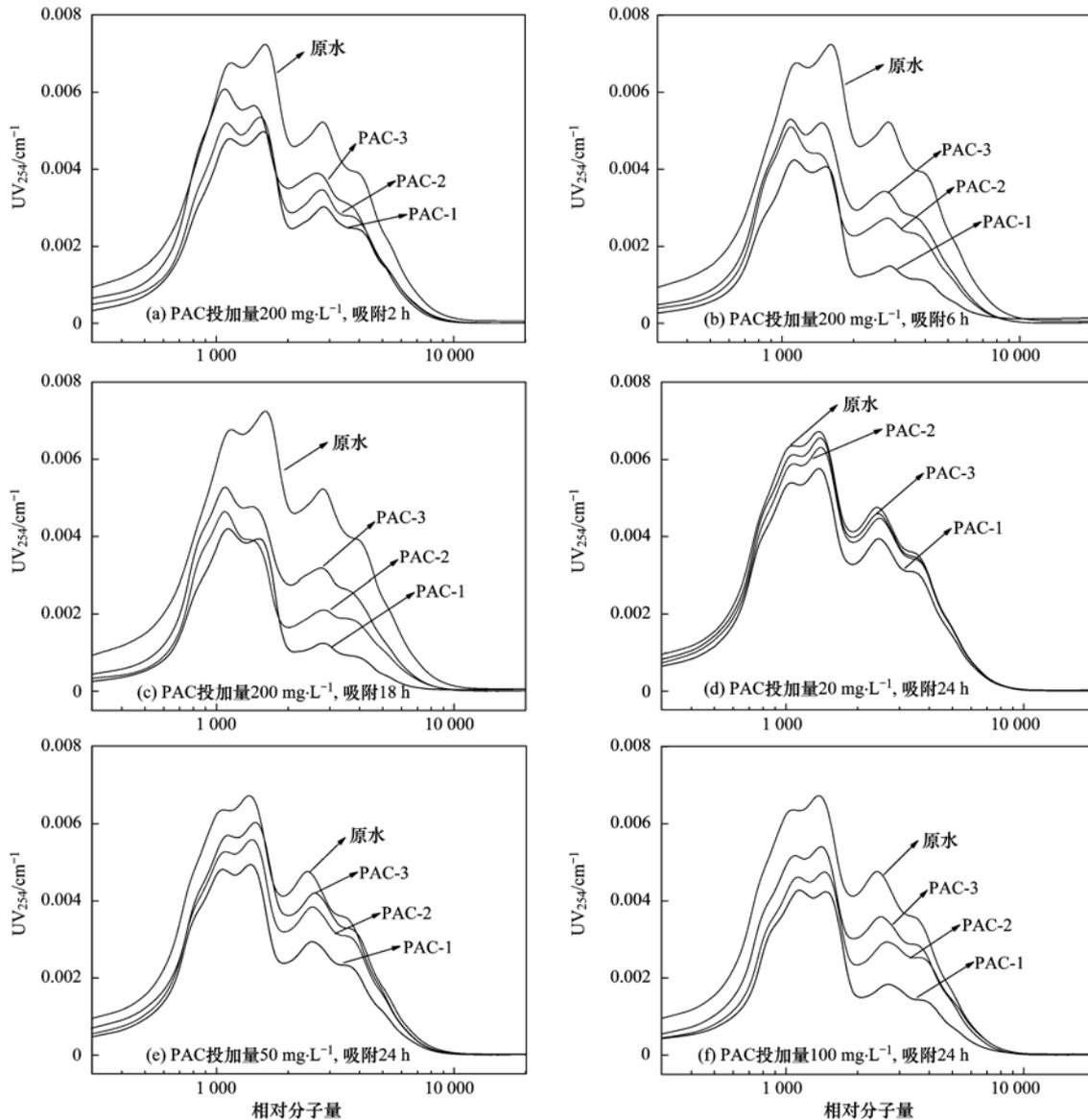


图3 不同吸附条件下清河水样中 NOM 相对分子质量分布

Fig. 3 Relative molecular mass distribution of NOM in Qinghe River water under different adsorption conditions

根据孔阻效应,当吸附质分子直径是孔径的 $1/2 \sim 1/10$ 时,吸附质分子可以进入相应的孔隙. 相对分子质量为3 000 的有机物分子在水溶液中的尺寸在 1.98 nm 左右,可被活性炭的二级微孔和中孔较好地吸附;分子量在3 000以上的有机物可能堵塞活性炭的二级微孔. 粒径较小的 PAC-1 具有较大的中孔孔容和较多的可利用外比表面积,所以对较大相对分子质量的有机物吸附时孔阻效应相对较弱.

3 结论

(1) PAC 粒径减小有助于提高其对微污染水中 NOM 的吸附速率和吸附容量,伪二级动力学方程和弗洛德里希方程可以很好地描述不同粒径活性炭对

NOM 的吸附过程;水中 NOM 相对分子质量分布是影响 PAC 对其吸附效率的关键因素. 在本研究条件下,PAC 粒径的减小对吸附相对分子质量较小(小于 800)的有机物组分的吸附容量影响较小,但能显著增强 PAC 对相对分子质量较大(大于 2 000)有机物组分的吸附. 粒径较小的 PAC 具有相对较大的中孔孔容和显著增加的外比表面积,不仅增加了有效吸附位且大大降低了相对分子质量大的有机物组分造成的活性炭孔阻塞效应.

(2) 实际应用 PAC 去除微污染水体中 NOM 时,应综合考虑 NOM 的化学特性和相对分子质量分布、PAC 的粒径、投加量和吸附时间等因素,实现对水中有机物的优化去除.

参考文献:

- [1] 贺瑞敏, 朱亮, 谢曙光. 微污染水源水处理技术现状及发展[J]. 陕西环境, 2003, **10**(1): 2-3.
- [2] Frimmel F H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1998, **35**(1-3): 201-216.
- [3] Wang D S, King L N, Xie J K, *et al.* Application of advanced characterization techniques to assess DOM treatability of micro-polluted and un-polluted drinking source waters in China [J]. Chemosphere, 2010, **81**(1): 39-45.
- [4] Korshin G V, Benjamin M M, Sletteh R S. Adsorption of natural organic matter (NOM) on iron oxide: effects on NOM composition and formation of organo-halide compounds during chlorination [J]. Water Research, 1997, **31**(7): 1643-1650.
- [5] Crump K S, Guess H A. Drinking water and cancer: review of recent epidemiological findings and assessment of risks [J]. Annual Review of Public Health, 1982, **3**: 339-357.
- [6] LeChevallier M W, Babcock T M, Lee R G. Examination and characterization of distribution system Biofilms [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1987, **53**(12): 2714-2724.
- [7] 孙慧芳, 石宝友, 王东升. 供水管网内壁生物膜的特征及其对水质的影响 [J]. 中国给水排水, 2011, **27**(21): 40-45.
- [8] 范瑾初. 饮用水处理中粉末活性炭应用研究 [J]. 中国给水排水, 1997, **13**(2): 7-9.
- [9] Newcombe G, Cook D. Influences on the removal of tastes and odours by PAC [J]. Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua, 2002, **51**: 463-474.
- [10] 李政剑, 石宝友, 苏宇, 等. 粉末活性炭粒径对水中非吸附动力学的影响效应研究 [J]. 环境科学学报, 2013, **33**(1): 67-72.
- [11] Müller B R. Effect of particle size and surface area on the adsorption of albumin-bonded bilirubin on activated carbon [J]. Carbon, 2010, **48**(12): 3607-3615.
- [12] Raposo F, De La Rubia M A, Borja R. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in Batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **165**(1-3): 291-299.
- [13] Matsui Y, Hasegawa H, Ohno K, *et al.* Effects of super-powdered activated carbon pretreatment on coagulation and trans-membrane pressure buildup during microfiltration [J]. Water Research, 2009, **43**(20): 5160-5170.
- [14] Ando N, Matsui Y, Kurotobi R, *et al.* Comparison of natural organic matter adsorption capacities of super-powdered activated carbon and powdered activated Carbon [J]. Water Research, 2010, **44**(14): 4127-4136.
- [15] Amy G L, Kuo C J, Sierka R A. Ozonation of humic substances: effects on molecular weight distributions of organic carbon and trihalomethane formation potential [J]. Ozone: Science and Engineering, 1988, **10**(1): 39-54.
- [16] 李爽, 张晓健, 范晓军, 等. 水源水中不同分子量区间有机物的分布及控制对策 [J]. 环境科学学报, 2003, **23**(3): 327-331.
- [17] Newcombe G, Drikas M, Hayes R. Influence of characterized natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol [J]. Water Research, 1997, **31**(5): 1065-1073.
- [18] 魏群山, 罗专溪, 陈强, 等. 天然水体溶解性有机物(DOM)分级组分对典型城市源污染的荧光响应 [J]. 环境科学研究, 2010, **23**(10): 1229-1235.
- [19] 乔春光, 魏群山, 王东升, 等. 典型南方水源溶解性有机物分子量分布变化及去除特性 [J]. 环境科学学报, 2007, **27**(2): 195-200.
- [20] 杨海红, 魏群山, 王东升, 等. 不同水体溶解性有机物的混凝去除特性 [J]. 环境科学学报, 2007, **27**(12): 1951-1956.
- [21] Her N, Amy G, McKnight D, *et al.* Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection [J]. Water Research, 2003, **37**(17): 4295-4303.
- [22] Chow C W K, Fabris R, van Leeuwen J, *et al.* Assessing natural organic matter treatability using high performance size exclusion chromatography [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(17): 6683-6689.
- [23] 李柱. 清河水环境状况和治理对策 [J]. 北京水务, 2006, (2): 1-3.
- [24] Mall I D, Srivastava V C, Agarwal N K, *et al.* Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses [J]. Chemosphere, 2005, **61**(4): 492-501.
- [25] 魏守强, 刘瑛, 史敬伟, 等. 混凝及其与粉末活性炭联用去除水中腐殖酸的研究 [J]. 当代化工, 2003, **32**(4): 204-207.
- [26] 张婧怡, 石宝友, 解建坤, 等. 活性炭物化性质对吸附天然水体中有机污染物的影响 [J]. 环境科学, 2011, **32**(2): 494-500.
- [27] Lyko S, Wintgens T, Al-Halbouni D, *et al.* Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor-characterisation of foulants and operational performance [J]. Journal of Membrane Science, 2008, **317**(1-2): 78-87.
- [28] Najm I N, Snoeyink V L, Suidan M T, *et al.* Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC [J]. Journal of American Water Works Association, 1990, **82**(1): 65-72.
- [29] Li Q L, Snoeyink V L, Marinãs B J, *et al.* Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight [J]. Water Research, 2003, **37**(20): 4863-4872.
- [30] Li Q L, Snoeyink V L, Mariãas B J, *et al.* Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds [J]. Water Research, 2003, **37**(4): 773-784.

CONTENTS

Aerosol Optical Properties During Different Air-Pollution Episodes over Beijing	SHI Chan-zhen, YU Xing-na, ZHOU Bin, <i>et al.</i> (4139)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Aerosol Ions over the Bohai Sea and the North Yellow Sea in Autumn	ZHANG Yan, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (4146)
Spatial Distribution Characteristics of Carbonaceous Aerosol During Summer in Beibu Gulf Zone, China	YANG Yi-hong, TAO Jun, GAO Jian, <i>et al.</i> (4152)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Greenhouse Gas by an Improved FTIR	XIA Ling-jun, LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (4159)
Distribution of CH ₄ in the Suburb of Changsha City, China	LIU Lu-ning, WANG Ying-hong, XU Xiao-juan, <i>et al.</i> (4165)
Chemical Composition of <i>n</i> -Alkanes in Wheat Straw and Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (4171)
Degradation of the Absorbed Methyl Mercaptan by Persulfate in Alkaline Solution	YANG Shi-ying, WANG Lei-lei, FENG Lin-yu, <i>et al.</i> (4178)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from the Full Process of Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHONG Jia, WEI Yuan-song, ZHAO Zhen-feng, <i>et al.</i> (4186)
Distribution and Physicochemical Properties of Aquatic Colloids in the Yangtze Estuarine and Coastal Ecosystem	GU Li-jun, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4195)
Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Estuaries Surface Sediments from the Haihe River Basin LÜ Shu-cong, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4204)
Distribution of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate in Water and the Sediment in Fenhe River, Shanxi Province	Higashiguchi Tomohiro, SHI Jiang-hong, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4211)
Analysis on Nitrogen and Phosphorus Loading of Non-point Sources in Shiqiao River Watershed Based on L-THIA Model	LI Kai, ZENG Fan-tang, FANG Huai-yang, <i>et al.</i> (4218)
Pollutant Source Apportionment of Combined Sewer Overflows Using Chemical Mass Balance Method	DAI Mei-hong, LI Tian, ZHANG Wei (4226)
Simulated Study of Algal Fatty Acid Degradation in Hypoxia Seawater-Sediment Interface Along China Coastal Area	SUI Wei-wei, DING Hai-bing, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4231)
Influence of Two Different Species of Aquatic Plant Communities on the Concentration of Various Nitrogen Forms in Sediment of Lake Taihu MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (4240)
Study on Removal Rule of Endosulfan in Surface Flow Constructed Wetland	QIN Jing, GAO Fu-wei, XIE Hui-jun (4251)
Accumulation and Transformation of Different Arsenic Species in Nonaxenic <i>Dunaliella salina</i>	WANG Ya, ZHANG Chun-hua, WANG Shu, <i>et al.</i> (4257)
Evaluation of <i>in situ</i> Capping with Lanthanum-Modified Zeolite to Control Phosphate and Ammonium Release from Sediments in Heavily Polluted River LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (4266)
Effects of Invertebrate Bioturbation on Vertical Hydraulic Conductivity of Streambed for a River	REN Chao-liang, SONG Jin-xi, YANG Xiao-gang, <i>et al.</i> (4275)
Formation of Disinfection By-products by <i>Microcystis aeruginosa</i> Intracellular Organic Matter; Comparison Between Chlorination and Bromination TIAN Chuan, GUO Ting-ting, LIU Rui-ping, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Natural Organic Matter on Coagulation Efficiency and Characterization of the Floes Formed	XU Lei, YU Wen-zheng, LIANG Liang, <i>et al.</i> (4290)
DOM Membrane Fouling and Effects on Rejection Behaviors of NF Membranes	FENG Gui-zhen, DONG Bing-zhi (4295)
Removal of Hg in Wastewater by Zero-Valent Iron	ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, QIU Xin-kai, <i>et al.</i> (4304)
Catalytic Dechlorination of 2,4-D in Aqueous Solution by Fe ₃ O ₄ -Stabilized Nanoscale Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, LIANG Si, ZENG Si-si, <i>et al.</i> (4311)
Comparative Study on Adsorption Behaviors of Natural Organic Matter by Powered Activated Carbons with Different Particle Sizes	LI Zheng-jian, SHI Bao-you, WANG Dong-sheng (4319)
Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Chloride (CPC)-Modified Activated Carbon as the Adsorbent	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4325)
Adsorption Properties of Modified Graphene for Methylene Blue Removal from Wastewater	WU Yan, LUO Han-jin, WANG Hou, <i>et al.</i> (4333)
Application of Classical Isothermal Adsorption Models in Heavy Metal Ions/Diatomite System and Related Problems	ZHU Jian, WU Qing-ding, WANG Ping, <i>et al.</i> (4341)
Effects of Nitrate on Anoxic/Anaerobic Oxidation of Methane in the Aged Refuse	LIU Yan-yan, LONG Yan, YIN Hua, <i>et al.</i> (4349)
Study on the Biotransformation of Sulfate and Ammonia in Anaerobic Conditions	ZHANG Li, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4356)
Characteristics of Sulfate Reduction-Ammonia Oxidation Reaction	YUAN Yi, HUANG Yong, LI Xiang, <i>et al.</i> (4362)
Analysis of Hydrogen-production Performance in a UASB System at Low pH	ZHAO Jian-hui, ZHANG Bai-hui, LI Ning, <i>et al.</i> (4370)
Preparation of Red Mud Loaded Co Catalysts; Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Activity Evaluation	LI Hua-nan, XU Bing-bing, QI Fei, <i>et al.</i> (4376)
Toxic Effects of High Concentrations of Ammonia on <i>Euglena gracilis</i>	LIU Yan, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (4386)
Influence of Image Process on Fractal Morphology Characterization of NAPLs Vertical Fingering Flow	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4392)
Changing Characteristics of Organic Matter and pH of Cultivated Soils in Zhejiang Province over the Last 50 Years	ZHANG Ming-kui, CHANG Yue-chang (4399)
Study on Selenium Contents of Typical Selenium-rich Soil in the Middle Area of Zhejiang and Its Influencing Factors	HUANG Chun-lei, SONG Ming-yi, WEI Ying-chun (4405)
Spatial Distribution Characteristics of Fe and Mn Contents in the New-born Coastal Marshes in the Yellow River Estuary	SUN Wen-guang, GAN Zhuo-ting, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (4411)
Level, Composition and Sources of Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Chongming Island	SUN Yang-zhao, WANG Xue-tong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4420)
Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Soil from Daiyun Mountain Range in Fujian, China	QU Cheng-kai, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (4427)
Levels of PCDD/Fs and Dioxin-Like PCBs in Soils Near E-Waste Dismantling Sites	SHAO Ke, YIN Wen-hua, ZHU Guo-hua, <i>et al.</i> (4434)
Chemical Form Changes of Exogenous Water Solution Fluoride and Bioavailability in Tea Garden Soil	CAI Hui-mei, PENG Chuan-yi, CHEN Jing, <i>et al.</i> (4440)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Vegetation Restoration of Different Types of Coal Mine Spoil Banks	ZHAO Ren-xin, GUO Wei, FU Rui-ying, <i>et al.</i> (4447)
Effects of the Arbuscular Mycorrhizal Fungi on Environmental Phytoremediation in Coal Mine Areas	LI Shao-peng, BI Yin-li, KONG Wei-ping, <i>et al.</i> (4455)
Preliminary Analysis of Manganese Uptake Mechanism in the Hyperaccumulator <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LI Ren-ying, LIU Cui-ying, <i>et al.</i> (4460)
Research on the Bioaccessibility of HgS by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	CHEN Yan, WANG Hui, SI You-bin (4466)
Study on IEUBK Model Localization Based on Behavior Parameters of Children from Southwestern China	JIANG Bao, CUI Xiao-yong (4473)
Sorption and Desorption Characteristics of Different Structures of Organic Phosphorus onto Aluminum (Oxyhydr)Oxides	LIU Fei, ZHANG Yan-yi, YAN Yu-peng, <i>et al.</i> (4482)
Study on the Occurrence of Ferrum in Coal by Ultrasound-assisted Sequential Chemical Extraction	XIONG Jin-yu, LI Han-xu, DONG Zhong-bing, <i>et al.</i> (4490)
A Review of Uptake, Translocation and Phytotoxicity of Engineered Nanoparticles in Plants	YANG Xin-ping, ZHAO Fang-Jie (4495)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年11月15日 34卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 11 Nov. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行