

饮用水处理中活性炭吸附卤乙酸的特性

曹莉莉 张晓健 王占生 刘文君 李 爽 张素霞 姜 颖 吴卫革 金维荣

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084 Email: lilycao@263.net)

(北京市自来水公司第九水厂)

摘要 采用静态和动态试验研究了活性炭对卤乙酸的物理吸附特性. 静态试验表明: 在单吸附质条件下, 二氯乙酸和三氯乙酸的吸附等温线在低浓度区($c_e < 50 \mu\text{g/L}$) 表现为单层吸附, 在高浓度区表现为多层吸附. 活性炭对三氯乙酸的吸附能力高于二氯乙酸. 在饮用水处理常见的浓度范围内, 活性炭对三氯乙酸的吸附容量约为二氯乙酸的 2 倍. 在多吸附质条件下, 对三氯乙酸的吸附容量只略有降低, 对二氯乙酸的吸附容量则显著下降, 这与有机物的结构特性相符合. 动态试验表明: 在物理吸附作用下, 当进水中二氯乙酸与三氯乙酸的浓度相近时, 二氯乙酸为工艺的控制化合物. 当进水中二者浓度均为 $10 \mu\text{g/L}$ 时, 活性炭床的穿透时间最长分别为 1094d 和 462d. 现行水厂中运行的活性炭柱吸附饱和和分数在 92% 以上. 活性炭吸附是去除卤乙酸的有效途径.

关键词 饮用水, 卤乙酸, 颗粒活性炭, 吸附等温线.

Adsorption Characteristics of Haloacetic Acids by Activated Carbon in Drinking Water Treatment

Cao Lili Zhang Xiaojian Wang Zhansheng Liu Wenjun Li Shuang

(Dept. of Environ. Sci. & Eng., Tsinghua University, Beijing 100084, China Email: lilycao@263.net)

Zhang Suxia Jiang Ying Wu Weige Jin Weirong

(NO. 9 Water Works of Beijing)

Abstract Isotherm tests and column tests were made to study characteristics of adsorption of haloacetic acids (HAAs) by activated carbon. Isotherm tests show that single layer adsorption occurs at low concentration zone ($c_e < 50 \mu\text{g/L}$) under single component system for trichloroacetic acid (TCAA) and dichloroacetic acid (DCAA), while multiple layer adsorption occurs at higher concentration zone. Carbon adsorption capacity for TCAA is higher than for DCAA. In the concentration range usually met in drinking water treatment, adsorption capacity for TCAA is approximately twice as much as for DCAA. Under multicomponent system, adsorption capacity for TCAA drops slightly while the capacity for DCAA drops significantly. The above results consist with structure character of different organic compounds. Column tests show that DCAA is the controlling compound for GAC operation by physical adsorption when influent concentration of TCAA and DCAA are at the same level. When influent concentration of TCAA and DCAA both are $10 \mu\text{g/L}$, the exhaustive times for TCAA and DCAA of the GAC bed used in water treatment are no longer than 1094d and 462d, respectively. The operation efficiency of GAC column is very high and the saturation percent are all above 92%. GAC adsorption is an efficient way to remove HAAs in drinking water.

Keywords drinking water, HAAs, GAC, adsorption isotherm.

饮用水消毒过程中可产生三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs)、卤乙腈 (HANs) 等^[1] 有致癌作用的消毒副产物^[2]. 近年来研究表明, 饮用水中 HAAs 的含量虽低于 THMs, 但是某些种类 HAAs 的致癌风险却远高于 THMs^[3]. 因此, 饮用水中 HAAs 的控制是饮用水处理的一项重要任务^[4]. 饮用水中 HAAs 除

少量是由工业废水带入水源外, 绝大部分是由氯与水中有机物反应产生的. 去除饮用水中的卤乙酸, 对于预氯化已产生的 HAAs, 主要靠水处理工艺去除; 对于后氯化 and 补氯将产生的 HAAs, 则通过工艺去除其母体物, 减少生成的

曹莉莉: 女, 26 岁, 硕士研究生
收稿日期: 1998-11-06

可能性. 本文主要研究活性炭对已形成的 HAA_s 的物理吸附去除作用, 探讨活性炭对预氯化产生的 HAA_s 的控制能力.

1 研究方法与试验材料

(1) 试验用活性炭 采用目前国内水厂应用较多的山西太原新华化工厂生产的 ZJ-15 型炭, 其特性见文献[5].

(2) HAA_s 溶液配制 采用进口色谱纯的 HAA_s 试剂配制溶液, 配制用水为电阻率 18MΩ 的高纯水.

(3) HAA_s 测定方法 微量萃取气相色谱毛细柱法测定, 气相色谱仪型号为 HP5890 (测定方法另文发表).

(4) 活性炭对 HAA_s 的静态吸附特性测试 分别测定单吸附质和多吸附质条件下各 HAA_s 的吸附等温线, 考察和比较活性炭对各 HAA_s 的吸附能力, 确定实际给水处理活性炭吸附工艺的控制化合物. 测定 HAA_s 吸附等温线所用方法: 将活性炭磨成粉状, 使其 95% 能通过 325 目标准筛, 粉碎后的活性炭在 150℃ 下烘 3h. 投炭量按 HAA_s 去除率在 10% ~ 85% 之间选取. 每种 HAA_s 溶液的初始浓度为 80μg/L 左右, 温度 25℃, 摇床振荡时间 2h, 振荡后的溶液用 0.45μm 滤膜过滤, 过滤后水样进行 HAA_s 的测定.

(5) 活性炭对 HAA_s 的动态吸附特性测试 建立动态吸附柱, 对活性炭吸附 HAA_s 的动态过程进行测定, 作出炭层中 HAA_s 浓度沿高度变化曲线. 求出吸附带高度, 并由此算出水厂实际炭床的穿透时间. 动态柱试验条件: 活性炭吸附柱采用固定床, 进水含有 5 种 HAA_s (一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸), 每种 HAA_s 浓度在 80μg/L 左右. 柱直径 50mm, 炭层高度 600mm, 柱流量 295ml/min, 空床流速 9m/h (参考水厂实际流速), 接触时间 4min.

2 结果与分析

2.1 活性炭对 HAA_s 的吸附等温线

美国一项对消毒副产物的调查表明^[6]: 饮用水中 HAA_s 测定值的中值在不同季节的最大值为 21μg/L, 其中以二氯乙酸 (dichloroacetic acid, DCAA) 和三氯乙酸 (trichloroacetic acid, TCAA) 为主, 分别为 7.3μg/L 和 6.0μg/L; 在水中溴离子浓度较高的地区 (如沿海地区), 饮用水中的 HAA_s 则以二溴乙酸为主. 笔者对北京市管网的调查表明: 管网水中 HAA_s 只含有 DCAA 和 TCAA, 其浓度均在 20μg/L 以内. 因此, 以下活性炭对各种 HAA_s 吸附性能的讨论主要针对 DCAA 和 TCAA 进行, 其浓度在饮用水处理常见浓度区 (平衡浓度 $c_e < 50\mu\text{g/L}$) 内. 单吸附质条件下活性炭对 DCAA 和 TCAA 的吸附容量测定结果如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 当 $c_e < 50\mu\text{g/L}$ 时, 活性炭对 HAA_s 的吸附等温线与朗格谬尔曲线^[7] 比较接近, 基本表现为单层吸附; 当 $c_e > 50\mu\text{g/L}$ 时, 曲线明显上翘, 接近 BET 曲线^[7] 形状 (活性炭对 DCAA 的吸附等温线未测出上翘部分, 可能是因为投炭量不够小). 曲线上翘可能是由于 HAA_s 在高浓度时容易聚合在活性炭表面, 表现为多层吸附.

2.2 单吸附质条件下活性炭对 DCAA 与 TCAA 吸附容量的比较

由图 1 可以看出, 活性炭对 TCAA 和 DCAA 均有良好的吸附能力, 且对 TCAA 的吸附容量远高于 DCAA. $c_e = 0.08\mu\text{mol/L}$ (DCAA: 10.32μg/L, TCAA: 13.07μg/L) 时, 活性炭对 DCAA 的吸附容量为 1600μg/g (12.41μmol/g), 对 TCAA 的吸附容量为 3900μg/g (23.87μmol/g), 二者的摩尔比为 1:1.92 (质量比为 1:2.44); $c_e = 0.3\mu\text{mol/L}$ (DCAA: 38.68μg/L, TCAA: 49.02μg/L) 时, 二者的摩尔比为 1:2.37 (质量比为 1:3) (见图 2). 这里采用摩尔为单位进行比较, 是因为活性炭对 HAA_s 的吸附是通过与单个 HAA_s 分子相作用实现的, 其吸附的分子的数目即代表该种 HAA_s 对吸附位的占有能力, 即活性炭对它的吸附能力的大小, 而采用质量浓度进行比较不便直接反映这一点.

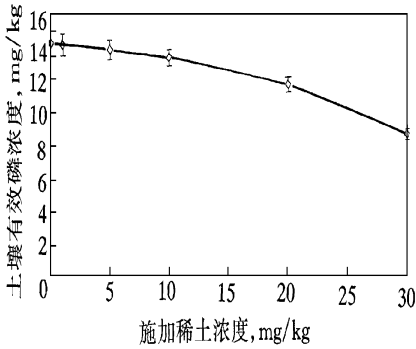


图1 单吸附质条件下 DCAA 与 TCAA 的吸附等温线

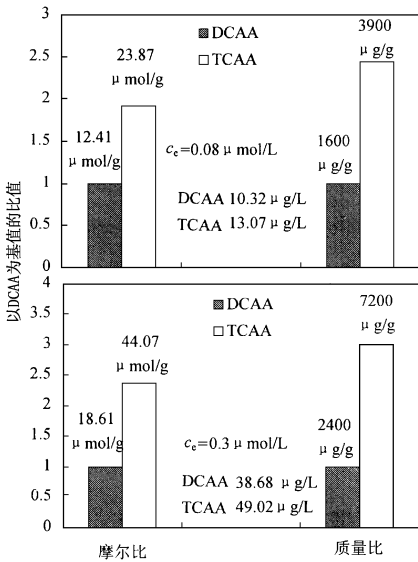


图2 单吸附质条件下 DCAA 和 TCAA 吸附容量比较

活性炭对 DCAA 和 TCAA 吸附能力的差异可由 2 者的分子结构(见图 3)得到解释。HAAs 是乙酸分子中的 α -碳原子上的氢原子被卤原子取代后形成的。其中, α -碳原子上有 2 个氢原子被氯原子取代, 为 DCAA; 有 3 个氢原子被氯原子取代, 为 TCAA。由于氯原子的强吸电子诱导效应, 使乙酸根离子的负电荷得到分散而稳定性增加, 极性减弱。引入的氯原子愈多, 极性就愈弱。因此, TCAA 比 DCAA 的极性弱。而活性炭为非极性吸附剂, 易吸附水中弱极性物质, 即容易吸附 TCAA, 因而活性炭对 TCAA 的吸附容量高于对 DCAA 的吸附容量。

2.3 多吸附质条件下, 活性炭对 DCAA、TCAA 吸附容量的比较

在实际水处理过程中, 几种 HAAs 通常是共存于水中。多吸附质条件下活性炭对 DCAA、TCAA 的吸附容量测定结果如图 4 所示。比较多吸附质(图 4)与单吸附质(图 1)条件下的吸附等温线可以看出, HAAs 之间存在竞争吸附现象。以 $c_e = 10 \mu\text{g/L}$ 为例, 单吸附质条件下, 活性炭对 DCAA、TCAA 的吸附量分别为 $1600 \mu\text{g/g}$ 和 $3750 \mu\text{g/g}$; 多吸附质条件下时, 活性炭对 TCAA 的吸附容量为 $3150 \mu\text{g/g}$, 降低较少, 而对 DCAA 的吸附量则降低为 $650 \mu\text{g/g}$ 。由此可见, 被吸附能力强的物质在竞争吸附情况下其吸附容量受影响较小, 而被吸附能力弱的物质其吸附容量则显著降低。

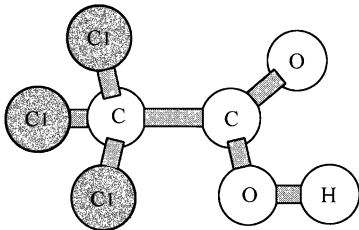


图3 TCAA 的分子结构

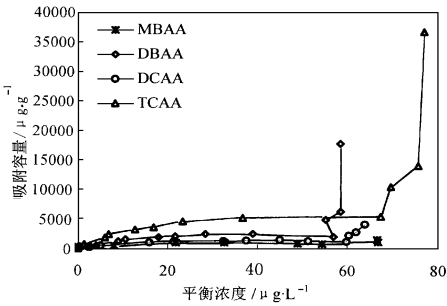


图4 多吸附质条件下 HAAs 的吸附等温线

2.4 活性炭工艺吸附 HAAs 设计运行中的控制化合物

单吸附质条件下, 活性炭对 TCAA 和 DCAA 的吸附容量之比在 2 倍左右; 多吸附质条件下, 由于竞争吸附的关系, 活性炭对 DCAA 的吸附容量进一步降低。饮用水处理炭床进水中 DCAA 和 TCAA 的含量之比会因水源、季节、预氯化操作条件等多种因素而变, 需根据实际情况对其监测, 从而确定特定操作条件下的主要控制化合物。对于一般情况下的进

水, DCAA 与 TCAA 含量之比相差不大, 出水中 DCAA 将先泄漏, 成为活性炭工艺设计运行中的控制化合物. 但对于 TCAA 含量远远高于 DCAA 的特殊情况, TCAA 则有可能成为吸附的控制化合物.

2.5 活性炭床的穿透时间及饱和分数

炭层中 HAA_s 浓度沿高度变化的测定结果见图 5, 由图 5 可以求出炭柱的工作层高度和吸附带饱和分数, 并进一步推算出实际炭床的穿透时间 t_b 以及炭床的饱和百分数.

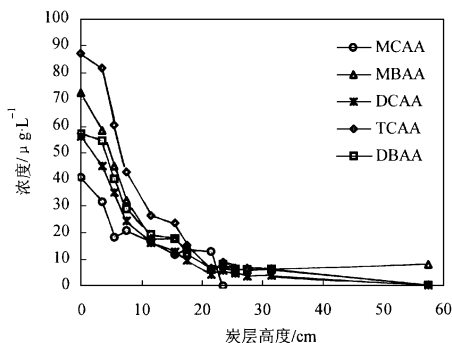


图 5 炭层中 HAA_s 浓度沿高度变化曲线

以某水厂为例, 其实际运行的活性炭柱长 1.5m, 空床流速 10m/h, 视密度 500kg/m³. 由图 1 可得: 进水浓度为 10μg/L 时, TCAA 和 DCAA 的吸附容量分别为 3750μg/g 和 1600μg/g; 由图 5 可得: TCAA 和 DCAA 的吸附带高度分别为 20cm 和 23cm, 吸附带饱和分数均为 0.5. 计算得到: TCAA 的穿透时间为 1094d, 炭柱饱和百分数为 93.3%; DCAA 的穿透时间为 462d, 炭柱饱和百分数为 92.3%^[7]. 显见, 在 DCAA 和 TCAA 进水浓度相同条件下, DCAA 为控制化合物. 同时也证明了活性炭对 HAA_s 的吸附速度很快, 吸附工作层很短, 炭层利用充分, 常用水厂炭层高度设计合理.

以上对活性炭床吸附 HAA_s 穿透特性的讨论都是基于进水中只含有 HAA_s, 且炭床对 HAA_s 的去除仅靠物理吸附作用. 在实际炭床运行中, 由于水中还含有多种有机物, 因此活性炭对 HAA_s 的吸附容量将下降, 炭床饱和时间将低于上述理论计算结果. 另一方面, 在实际运行中, 炭床中生长的微生物对 HAA_s 有一定的

生物去除作用, 使炭床饱和时间延长, 并使炭床在饱和后对 HAA_s 仍有一定的去除作用.

3 结论

(1) 活性炭对几种主要 HAA_s 的吸附等温线在 $c_e < 50\mu\text{g/L}$ 时表现为单层吸附, 接近于朗格缪尔曲线; 在 $c_e > 50\mu\text{g/L}$ 时, 曲线上翘, 表现为多层吸附, 接近 BET 曲线. 在单吸附质条件下, 活性炭对 TCAA 和 DCAA 均有良好的吸附能力, 且在饮用水处理所遇到的 HAA_s 浓度范围内, 对 TCAA 的吸附容量明显高于对 DCAA 的吸附容量.

(2) 在多吸附质条件下, HAA_s 之间存在着竞争吸附. TCAA 的吸附所受影响低于 DCAA, 其吸附容量较单吸附质时只略有下降, 而 DCAA 的吸附容量则有显著降低.

(3) 只考虑活性炭的物理吸附作用时, 在进水中 DCAA 和 TCAA 含量相当的情况下, 活性炭工艺去除水中 HAA_s 的控制化合物为 DCAA.

(4) 活性炭柱对 HAA_s 的吸附速率快, 炭柱的利用效率高, 在进水浓度均为 10μg/L 时, 靠物理吸附作用, DCAA 的穿透时间最长约为 1 年半, 而 TCAA 最长约为 3 年.

参 考 文 献

- Edward J Calabrese, Charles E Gilbert, Harris Pastides Eds. Safe Drinking Water Act. Amendments, Regulations and Standards. Chelsea, Mich.: Lewis Publishers, 1989. 61 ~ 64
- Crumphall K et al. Jacobs V A Eds. Environmental Impact and Health Effects. MI Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers Inc, 1983. 1481 ~ 1490
- Daniel Phillippe A and Meyerhofer Paul F. A Risk Assessment Approach to Selecting a Disinfection Byproduct Control Strategy. J. AWWA, 1992, Annual Conference Proceeding: 281 ~ 301
- Frederick W Pontinus. D-DBP Rule to Set Tight Standards. J. AWWA, 1993, 85(11): 22 ~ 30
- 兰淑澄. 活性炭水处理技术. 北京: 中国环境科学出版社, 1992 14
- Stuart W Krasner et al. The Occurrence of Disinfection Byproducts in US Drinking Water. J. AWWA, 1989, 81(8): 41 ~ 53
- 许保玖. 当代给水与废水处理原理. 北京: 高等教育出版社, 1990. 102 ~ 114