

臭氧-活性炭工艺对饮用水中邻苯二甲酸酯的去除

刘军¹, 王珂², 贾瑞宝², 王占生¹ (1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: liujun99@mails.tsinghua.edu.cn; 2. 济南市自来水公司, 济南 250012)

摘要:通过对臭氧-活性炭工艺和活性炭吸附等温线的研究,探讨了臭氧-活性炭工艺去除饮用水中微量邻苯二甲酸酯(Phthalate Esters, PAEs)的可行性.邻苯二甲酸二甲酯(Dimethyl Phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(Diethyl Phthalate, DEP)和邻苯二甲酸二丁酯(Dibutyl Phthalate, DBP)被选作目标物质.研究发现臭氧氧化能去除 40% 以上的 DMP、DEP 和 DBP;活性炭对 DMP、DEP 和 DBP 有很好的去除效果,在空床停留时间(Empty Bed Contact Time, EBCT) 4~12 min 条件下能完全去除水中未被臭氧氧化的 DMP、DEP 和 DBP;吸附等温线的数据可以用 Freundlich 公式拟合,并被用来估算活性炭的饱和时间.实验证明臭氧-活性炭工艺是去除饮用水中微量邻苯二甲酸酯的有效方法.

关键词:邻苯二甲酸酯类;臭氧-活性炭工艺;饮用水消毒处理

中图分类号:XU991.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)04-04-0077

Removal of Phthalate Esters from Drinking Water Using Ozone GAC Process

Liu Jun¹, Wang Ke², Jia Ruibao², Wang Zhansheng¹ (1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Jinan Water Supply Company, Jinan 250012, China)

Abstract: This study investigated the feasibility of using ozone-GAC process to remove phthalate esters from drinking water through a batch-scale study and adsorption isotherms. Dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP) and dibutyl phthalate (DBP) were selected as the representative of phthalate esters. Results indicated that ozonation remove more than 40% DMP, DEP and DBP, GAC absorbed all the DMP, DEP and DBP that had not been oxidized by ozone at the condition of the Empty Bed Contact Time (EBCT) from 4 minutes to 12 minutes. The isotherms for GAC were successful correlated by Freundlich equation, and the date was used to estimate GAC service time. The results indicated that ozone-GAC process is a feasible way to remove DMP, DEP and DBP from drinking water.

Keywords: phthalate esters; ozone-GAC technique; drinking water disinfection

邻苯二甲酸酯是一种广泛使用的增塑剂,是一类重要的全球性有机污染物^[1].最近研究发现一些 PAEs 表现出雌激素或抗雄激素作用^[2], DBP 的摄入量应限制在 $66 \mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 婴儿对 PAEs 总摄入量可能会超过这个标准^[3]. PAEs 在饮用水和水源水中频频被检出^[4~8], 饮用水常规处理工艺对 PAEs 的去除率很低, 水源水和出厂水中均能检测出 DEP 和 DBP^[9], 有时甚至出厂水中 PAEs 的浓度超过水源水^[10].由于饮用水常规处理工艺对 PAEs 的去除效率有限,迫切需要采用新的工艺,以保证饮用水安全.

活性炭(GAC)吸附是完善常规处理工艺以

去除水中有机污染物最成熟有效的方法之一,在活性炭吸附前投加臭氧,将容易堵塞活性炭微孔的大分子有机物氧化成小分子有机物,有利于活性炭吸附,在活性炭中的微生物也可以降解被活性炭吸附的有机物,延长活性炭的运行周期^[11].从 PAEs 本身性质而言,它的水解和光解的速率较慢,生物降解被认为是最重要的降解途径^[12].从理论上分析,臭氧-活性炭工艺能充分发挥臭氧氧化和活性炭吸附及生物降解作用,能有效去除水中 PAEs.目前国内尚没有

基金项目:水利部重大科技项目资助(9550610400-05-03)
作者简介:刘军(1971~),男,博士生,主要从事饮用水深度处理研究.

收稿日期:2002-06-21;修订日期:2002-09-20

专门研究饮用水处理工艺对邻苯二甲酸酯去除的报道,本文主要是研究臭氧-活性炭工艺对 PAEs 的去除效果,并推测活性炭的饱和时间,验证工艺的可行性并提出合适的运行参数.

1 试验装置和分析方法

1.1 试验装置

臭氧-活性炭工艺:石英砂过滤柱高 3 m,内径 100 mm,滤料层厚度为 0.7 m,承托层厚 0.2 m.臭氧接触柱高 3 m(水柱高 2.4 m),内径 100 mm.活性炭柱高 3 m,内径 100 mm,活性炭层厚 1 m,承托层厚 0.2 m.臭氧发生器以氧气为气源,在氧气流量为 1 L/min 时,臭氧浓度为 18 mg/L,臭氧通过钛板微孔扩散器进入水中. PAEs 按一定的浓度加入原水.流程中石英砂过滤柱采用微絮凝直接过滤,作为预处理单元,用来模拟饮用水常规处理工艺.实验装置及流程见图 1.

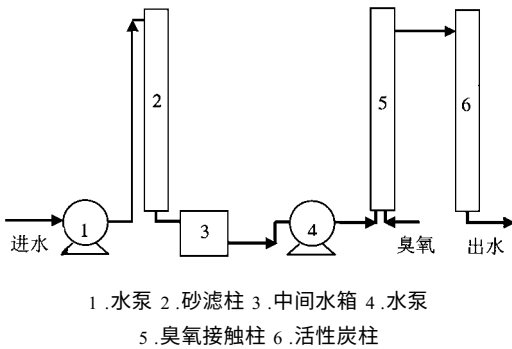


图 1 实验装置及流程图

Fig.1 Schematic diagram of experiment system

吸附等温线:用经过 GAC 吸附的自来水来配制 2 mg/L 的 DMP、DEP 和 DBP 溶液.在 250 mL 的磨口瓶中装入 DMP、DEP 或 DBP 溶液 200 mL,加入一定质量的 ZF15 活性炭,放入 20℃ 的恒温震荡水浴,平衡时间 5 h,达到平衡后溶液通过 0.45 μm 滤膜过滤后直接进行固相萃取.

1.2 分析方法和药剂

高效液相色谱采用 WatersTM 600 控制器, WatersTM 600 高压输液泵, WatersTM 486 紫外可见光检测器, Nova-Pak C₁₈ 色谱柱(3.9 mm × 150 mm),填料粒径为 5 μm.样品预处理用固相

萃取(SPE),定量测定用等度条件洗脱,流动相为水和甲醇,流量 1 mL/min,检测波长 $\lambda = 224$ nm,人工进样 10 μL,定量检测下限为 1 μg/L.水样前处理采用固相萃取法(SPE),SPE 小柱为济南普利环境工程中心研制的 C₁₈小柱,内装 C₁₈填料 500 mg.甲醇为优级纯,正己烷、氯化钠、硫酸、乙酸乙酯为分析纯,纯水用 Milli-Q 高纯水. PAEs 购自 Chemservice,其中 DMP 含量大于 99.5%,DEP 含量大于 99%,DBP 含量大于 99.5%.

2 结果与讨论

2.1 臭氧氧化

臭氧投加量分别为 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L, 8 mg/L 和 10 mg/L,并保持臭氧接触时间 15 min,测定出水中的 DMP、DEP 和 DBP 的浓度,算出不同臭氧投加量下的去除率,臭氧投加量对去除率的影响见图 2.由图 2 可以看出:随着臭氧投加量的增加,DMP、DEP 和 DBP 的去除率也随之增加,但增加的幅度有限.如 DEP 的去除率在臭氧投加量为 2 mg/L 时为 40%,臭氧投加量增加到 6 mg/L 时,去除率为 60%,臭氧投加量由 6 mg/L 增加到 10 mg/L 时,去除率仅增加到 63%.这说明在低臭氧浓度下,臭氧浓度是氧化反应速率的控制因素,而随着浓度增加,它的影响减弱.由此可见臭氧的投加量有一定的限值,由图 2 可见臭氧浓度在 6 mg/L 以上后作用效果变化不大,投加量应控制在 6 mg/L 以下.

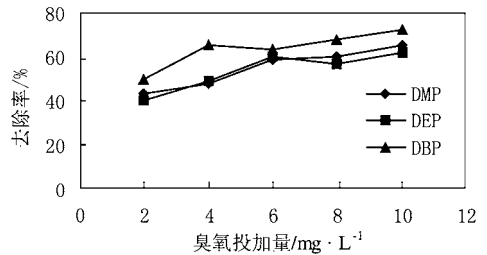


图 2 臭氧投加量对去除率的影响

Fig.2 Effect of ozone dose on removal efficiency

控制不同的流速,使臭氧接触时间为 10 min,12.5 min,15 min,22.5 min 和 30 min,并保持臭氧投加量为 6 mg/L,测定出水中 DMP、

DEP 和 DBP 的浓度,得出其去除率,臭氧接触时间对去除率的影响(见图 3)。由图 3 可以看出:随着接触时间的增加,去除率随之增加,去除率增加到一定程度后,增加的趋势变缓。接触时间对去除率的影响与臭氧接触柱为汽水同向流有关,在开始接触时,臭氧浓度和 PAEs 浓度最高,反应推动力最大,反应速率快;随着反应的进行,臭氧浓度和 PAEs 浓度逐步降低,反应速率逐步降低,虽然总的去除率在增加,但增加的趋势逐步降低,过长的接触时间对去除率增加作用不大。如 DBP 的去除率在臭氧接触时间为 10 min 时,去除率为 40%,臭氧接触时间增加至 15 min 时,去除率增加到 63%,当臭氧接触时间由 15 min 增加到 30 min 时,去除率仅由 63%增加到 70%,说明比较合适的臭氧接触时间为 15 min。

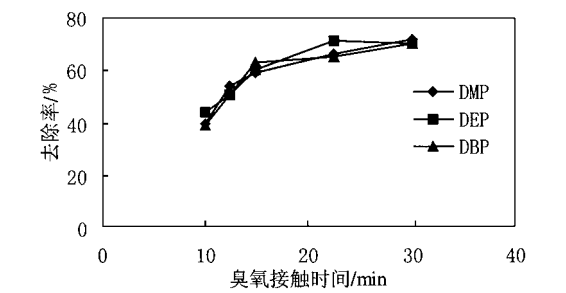


图 3 臭氧接触时间对去除率的影响
Fig.3 Effect of ozone contact time on elimination efficiency

2.2 活性炭吸附

关闭臭氧发生器,测定臭氧接触柱出水,当其进出水 PAEs 浓度均为 200 μg/L 时,进行活性炭吸附工艺实验。调节进水流速,使其在活性炭柱中的空床停留时间(EBCT)为 4 ~ 12 min,测定出水中 PAEs 浓度,发现 DMP、DEP 和 DBP 均不能测出。在 EBCT 为 6 min 和 12 min 时,沿活性炭柱离炭层表面 15 cm,30 cm,50cm 和出水口取样,发现 DMP、DEP 和 DBP 炭层厚度超过 30 cm 已不能测出,说明活性炭吸附工艺能完全去除水中 DMP、DEP 和 DBP。

确定活性炭饱和时间在工程设计和使用中,有重大作用,可以通过生产性实验、中试、RSSCT(Rapid Small-Scale Column Test)法和吸

附等温线法,考虑到实验费用和时间,在本实验中采用吸附等温线法估算活性炭饱和时间。实验数据运用 Freundlich 公式拟合:

$$q = Kc^{1/n}$$

(1)

式中, q 为单位重量吸附剂吸附的吸附质的量 (mg/g); c 为平衡浓度 (mg/L); K 为常数; n 为常数。

ZJ-15 活性炭对 DMP、DEP 和 DBP 吸附等温线经 Freundlich 公式拟合后,结果见表 1。平衡浓度(c_e)为 200 μg/L 时的吸附容量(q_e)也列于表 1。

表 1 Freundlich 公式对吸附等温线数据拟合结果
Table 1 Isotherm simulated by Freundlich equation

吸附剂	吸附质	Freundlich			$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
		K	$1/n$	R^2	
GAC	DMP	215	0.4334	0.966	106.99
GAC	DEP	202	0.3143	0.8965	121.98
GAC	DBP	838	0.7387	0.8957	254.02

由表 1 可以看出:活性炭对 PAEs 的吸附容量较高,在平衡浓度 200 μg/L 时,吸附容量在 100 mg/g 以上,同时发现活性炭对 PAEs 的吸附容量为 DBP > DEP > DMP,这与吸附质的性质有关,DMP 的分子量为 199.4,在水中的溶解度为 5220 mg/L;DEP 的分子量为 222.2,在水中的溶解度为 591 mg/L;DBP 的分子量为 278.4,在水中的溶解度为 9.9 mg/L^[13]。对于同类物质,分子量越大,在水中的溶解度越低,越容易被活性炭吸附。本实验中活性炭总重约 4000g,平均进水流量为 80 L/h,如果 DMP 进水浓度为 200 μg/L,活性炭的饱和时间约为 1100d。应该指出,在实际运行过程中,由于有多种物质竞争吸附,活性炭的饱和时间会缩短,但同时在活性炭中有微生物的生物降解作用,活性炭的饱和时间可能会延长,由吸附等温线推测的活性炭饱和时间不可能与实际运行时的饱和时间完全一致,可以作初步设计时参考。

2.3 臭氧-活性炭工艺

为了测定臭氧-活性炭工艺对 DMP、DEP 和 DBP 的去除效果,进行了进水浓度为 200 μg/L,臭氧投加量为 2 ~ 10 mg/L,臭氧接触时

间 10 ~ 30 min 相应的活性炭空床留时间为 4 ~ 12 min 的一系列实验,部分结果见表 2。由表 2 可以看出,同单独臭氧氧化实验结果一样,臭氧氧化不能完全去除水中的 PAEs,在实验条件下,去除率为 40 % ~ 72 %,说明臭氧氧化不是臭氧-活性炭工艺去除 PAEs 的主要过程。有实验^[14]表明,在臭氧氧化去除水中 90 % 农药的情况下,对 PAEs 的去除率为 40 % 左右。活性炭吸附柱进水的 DMP、DEP 和 DBP 浓度为 56 ~ 128 $\mu\text{g/L}$,出水中 DMP、DEP 和 DBP 均不能测出,同单独的活性炭吸附工艺效果相同;沿活性炭柱离炭层表面 15cm、30cm、50cm 和出水口取样,发现 DMP、DEP 和 DBP 在离炭表面 30cm 后已不能测出,结果也与单独的活性炭吸附工艺相同,说明活性炭吸附是臭氧-活性炭工艺的主要单元。

表 2 臭氧-活性炭工艺的去除效果

Table 2 Ozone-GAC process to remove phthalate esters					
污染物	臭氧投加量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	臭氧接触时间/ min	活性炭 EBCT/ min	臭氧柱出水浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	活性炭柱出水浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
DMP	2	15	6.25	114	未检出
DEP	2	15	6.25	120	未检出
DBP	2	15	6.25	101	未检出
DMP	2	10	4	128	未检出
DMP	6	30	12	56	未检出
DEP	6	30	12	61	未检出

对比臭氧-活性炭工艺和活性炭吸附工艺,发现两者均能完全去除饮用水中微量的 PAEs。在实验中没有详细研究臭氧氧化的中间产物,但对臭氧-活性炭工艺和活性炭吸附工艺出水进行 GC/MS 分析,发现两者水质基本相同,说明臭氧氧化产生的中间产物可以被活性炭吸附去除。从实际应用角度而言,单独的活性炭吸附工艺可以完全去除水中的 PAEs,但增加臭氧氧化后对水中其它污染物,如农药、消毒副产物前体物等去除效果好,而且可将大分子的腐殖酸分解成小分子有机物,延长活性炭饱和时间,与活性炭吸附工艺有取长补短的作用,所以要去除水中微量 PAEs 的同时对其它污染物也有较好去除效果时,推荐采用臭氧-活性炭工艺。

3 结论

(1) 在实验条件下,臭氧氧化不能完全去

除水中 DMP、DEP 和 DBP,去除率为 40 % ~ 72 %。

(2) 活性炭对水中 DMP、DEP 和 DBP 有较大的吸附容量,活性炭吸附工艺能完全去除水中的 DMP、DEP 和 DBP。

(3) 臭氧-活性炭工艺能完全去除水中的 DMP、DEP 和 DBP,活性炭吸附是该工艺去除 DMP、DEP 和 DBP 的最主要单元。

参考文献:

1 Bauer M J, Herrmann R. Estimation of the Environmental Contamination by Phthalic Acid Esters Leaching from Household Wasters. The Science of the Total Environment, 1997, 208(1,2): 49 ~ 57.

2 Richard M Sharpe. Hormones and Testis Development and the Possible Adverse Effects of Environmental Chemicals. Toxicology Letters, 2001, 120(2): 221 ~ 232.

3 Foster P M D, Cattley R C, Mylchreest E. Effects of Di-n-butyl phthalate(DBP) on male reproductive development in the rat: implications for human risk assessment. Food and Chemical Toxicology, 2000, 38(1): 97 ~ 99.

4 Charles A Staples, Thomas F Parkerton, Dennis R Peterson. A risk assessment of selected phthalate esters in North American and Western European surface waters. Chemosphere, 2000, 40(8): 885 ~ 891.

5 李桂祥,黄跃武.漓江桂林段酞酸酯类污染调查.环境监测管理与技术,1995,10,20 ~ 21.

6 Matteo Vitali. Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources ——a site study in Italy. Environment international, 1997, 23(3): 337 ~ 347.

7 李田等.城市自来水光催化氧化深度净化效果.环境科学学报,1998,18(2): 167 ~ 171.

8 戴树桂,张东梅,张仁江等.环境水样中邻苯二甲酸酯固相膜萃取预富集方法.中国环境科学,2000,20(2): 146 ~ 149.

9 田怀军.某市饮用水源水、出厂水中有机污染物 GC/MS 定性分析.现代预防医学,1999,26(2),133 ~ 136.

10 吴平谷,韩关根,王惠华等.饮用水中邻苯二甲酸酯类的调查.环境与健康杂志,1999,16(6):338 ~ 339.

11 Philip C Singer. Assessing Ozonation Research Needs in Water Treatment. Journal of American Water Workers Associations, 1990,82(10): 78 ~ 88.

12 叶常明.环境中的邻苯二甲酸酯.环境科学进展,1993,1(2): 36 ~ 47.

13 Ian Cousins, Donald Mackay. Correlating the physical-chemical properties of Phthalate Esters using the ‘ Three Solubility’ Approach. Chemosphere, 2000, 41(9): 1389 ~ 1399.

14 Kang Joor-wun, Oh Sung-Min. Effect of Ozonation for treatment of micropollutants present in Drinking Water Source. Water Science and Technology, 1997, 36(12): 299 ~ 307.