

活性炭对卤代苯甲醚类臭味物质的吸附特性

徐斌^{1,2}, 周晓阳^{1,2}, 卢泳珊^{1,2}, 张天阳^{1,2}, 唐玉霖^{1,2}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 探究了椰壳酸洗活性炭、椰壳水洗活性炭、煤质活性炭、果壳活性炭、木质活性炭等对2,4,6-三氯苯甲醚(2,4,6-trichloroanisole, 2,4,6-TCA)和2,4,6-三溴苯甲醚(2,4,6-tribromoanisole, 2,4,6-TBA)的吸附等温线和吸附动力学。研究发现5种活性炭均可有效吸附卤代苯甲醚, 吸附等温线都能较好拟合Freundlich模型($R^2 > 0.97$)。其中果壳活性炭和椰壳活性炭吸附效果较好, 果壳活性炭对2,4,6-TCA的吸附常数(K_F)最大, 为11.90, 椰壳酸洗活性炭对2,4,6-TBA的吸附常数(K_F)最大, 为9.47。五种活性炭的吸附过程均符合拟二级动力学模型($R^2 > 0.97$), 椰壳水洗活性炭对2,4,6-TCA的吸附最快, 椰壳酸洗活性炭对2,4,6-TBA的吸附最快。以椰壳酸洗活性炭为研究对象, 探究其吸附机制和主要影响因素, 结果表明内扩散是主要限速步骤, 化学吸附是主要吸附机制, 初始底物浓度和溶解有机物对吸附效果影响较大。

关键词: 饮用水; 卤代苯甲醚; 臭味; 活性炭; 吸附

中图分类号: X524

文献标志码: A

Adsorption of Odorous Compound Haloanisoles by Activated Carbon

XU Bin^{1,2}, ZHOU Xiaoyang^{1,2}, LU Yongshan^{1,2}, ZHANG Tianyang^{1,2}, TANG Yulin^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Five types of commonly used granular activated carbon (coconut shell pickling, coconut shell water washing, coal, fruit shell, wood activated carbon) were selected to study the adsorption isotherm and adsorption kinetics of 2,4,6-trichloroanisole (2,4,6-TCA) and 2,4,6-tribromoanisole (2,4,6-TBA). Results show that all the used activated carbon can effectively

adsorb halogenated anisole and the adsorption isotherms are well fitted to Freundlich model ($R^2 > 0.97$). The fruit shell activated carbon and coconut shell activated carbon perform better. Fruit shell activated carbon has the maximum adsorption capacity (K_F) for 2,4,6-TCA, while coconut shell pickling activated carbon possesses the maximum K_F for 2,4,6-TBA. The adsorption processes are consistent with the pseudo-second-order kinetics model ($R^2 > 0.97$). The adsorption rate of 2,4,6-TCA on coconut shell washing activated carbon is the fastest, and the adsorption rate of 2,4,6-TBA on pickled coconut shell activated carbon is the fastest. The adsorption mechanism and main influencing factors of coconut shell pickling activated carbon are studied. The results show that the internal diffusion is the main rate-limiting step, chemical adsorption is the main adsorption mechanism, and the concentration of initial substrate and dissolved organic matter have a great influence on the adsorption efficiency.

Key words: drinking water; haloanisoles; odor; activated carbon; adsorption

近年来, 饮用水的臭味问题引起了广泛关注。卤代苯甲醚是一类嗅阈值低, 具有土霉味的物质。Alfredo等对西班牙饮用水厂进行了研究, 发现原水中不存在这种物质时, 出厂水中仍可检测到总浓度为 $8.13 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的卤代苯甲醚。研究表明其形成途径主要是: ①卤代酚的生物甲基化; ②苯甲醚经氯化消毒过程生成^[1]。卤代苯甲醚嗅阈值较低, 极易引起饮用水异嗅问题。如2,4,6-三氯苯甲醚(2,4,6-TCA)的嗅阈值为 $0.03 \sim 4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, Chen等人在龙头水中检出其平均浓度为 $51.77 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[2]; 2,4,6-三溴苯甲醚(2,4,6-TBA)的嗅阈值仅为 $0.03 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,

收稿日期: 2021-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(51778444, 51808222); 中央高校基本科研业务费专项资金(22120200270, 22120210074)

第一作者: 徐斌(1976—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为饮用水安全保障技术。

E-mail: tjwenwu@tongji.edu.cn

通信作者: 张天阳(1990—), 男, 副研究员, 工学博士, 主要研究方向为饮用水微污染物控制技术。

E-mail: tianyang1815@126.com



论文
拓展
介绍

Diaz 等人在龙头水中检出其平均浓度为 $0.24 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ [3-5], 均存在嗅味风险。目前针对卤代苯甲醚主要集中在紫外高级氧化($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ [6], UV/PS [7])、催化臭氧化 [8] 等途径, 然而这些方式在供水管网末端控制中具有局限性。

活性炭吸附是去除污染物的高效手段, 也在家用净水器中得到广泛运用, 但不同活性炭吸附卤代苯甲醚的效果尚不明晰。本研究选择市面上常用的5种颗粒活性炭: 椰壳酸洗活性炭、椰壳水洗活性炭、煤质活性炭、果壳活性炭、木质活性炭作为吸附剂, 以水中常见的2,4,6-TCA、2,4,6-TBA为吸附质, 探究其吸附等温线和吸附动力学, 旨在分析不同活性炭吸附卤代苯甲醚的效能, 为活性炭滤芯材料的

选择提供参考。选取吸附效果较好的活性炭, 进一步研究吸附机理及影响因素, 为活性炭去除卤代苯甲醚的控制方法提供理论基础。

1 实验部分

1.1 实验试剂与材料

实验中所用5种颗粒活性炭性能参数见表1。使用前先用16目和32目的筛网筛取, 使颗粒活性炭粒径范围为 $0.5 \sim 1 \text{ mm}$, 将其用超纯水清洗至水无浮尘后浸泡24 h, 最后放入烘箱(105°C)烘干待使用。

表1 5种颗粒活性炭的物理化学参数

Tab.1 Physical and chemical parameters of activated carbon

	碘值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	亚甲基蓝值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	平均孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	氧元素含量/ %
椰壳酸洗活性炭	1 204	210	1 008.65	2.438	0.701	7.09
椰壳水洗活性炭	899	254	842.29	3.522	0.578	4.96
煤质活性炭	976	150	756.28	7.045	0.323	13.18
果壳活性炭	958	233	988.97	4.129	0.441	9.33
木质活性炭	242	78	477.06	7.657	0.208	7.30

实验所使用的嗅味物质标准品2,4,6-TCA和2,4,6-TBA购自美国Sigma-Aldrich公司。正己烷(n -Hexane)(色谱级, $\geq 98.0\%$ (GC))购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。腐殖酸(HA)购自国际腐殖酸协会(International Humic Substances Society, IHSS)。实验所用的无机试剂包括次氯酸钠(NaOCl , 5%有效氯)购自Sigma-Aldrich公司, 磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , $\geq 99\%$)、磷酸氢二钾(K_2HPO_4 , $\geq 99\%$)、氢氧化钠(NaOH , $\geq 98\%$)等均为分析纯或优级纯试剂, 购自国药集团化学试剂有限公司。实验中所有试剂和样品选用Milli-Q(Millipore, Bedford, MA, USA)制备的超纯水配制。

1.2 实验步骤

1.2.1 活性炭对卤代苯甲醚吸附等温线的测定

将配制好的卤代苯甲醚($1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)加至若干个250 mL三角烧杯中, 加入不同质量活性炭, 使其质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 塞上瓶塞并缠上密封带以防止嗅味物质挥发。将其置于恒温摇床中, 设定温度为 25°C , 振荡频率为150rpm。待吸附24h后, 取样并用 $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤, 测定卤代苯甲醚的浓度。

1.2.2 活性炭对卤代苯甲醚吸附速率的测定

将配制好的卤代苯甲醚($1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)加至250 mL三角烧杯中, 加入活性炭使其质量浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将其置于恒温摇床中, 设定温度为 25°C , 振荡频率为150rpm。在不同时间点取出测定卤代苯甲醚的浓度。

1.3 分析方法

当卤代苯甲醚浓度较大时选取正己烷为萃取剂进行富集(LLE) [9], 当卤代苯甲醚浓度低于 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时采用固相微萃取(SPME)富集, SPME膜为DVB/CAR/PDMS材质(Spelco, USA)。取10 mL溶液于透明小瓶中, 加入无水硫酸钠1g, 设定萃取温度 4°C , 搅拌速度240rpm, 萃取时间25min。

采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Shimadzu, Japan)检测, 试验分析中采用HP-5毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, $0.25 \mu\text{m}$, J&W, USA)分离柱, 载气为高纯氮($\geq 99.999\%$)。设定进样口温度为 250°C , 检测器温度为 230°C , 柱温起始 45°C 保持4min, 升温速度 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 125°C , 保持20 min, $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 165°C , $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 240°C 后保持1min, $30^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 280°C , 保持10min。

2 结果与讨论

2.1 不同活性炭对卤代苯甲醚类嗅味物质的吸附等温线

在恒温条件下,溶质分子达到吸附平衡时,其在两相中的浓度的关系曲线称为吸附等温线。研究五种颗粒活性炭对2,4,6-TCA、2,4,6-TBA的吸附等温线,以探明不同活性炭的吸附容量性能。目前研究中,活性炭的吸附过程主要可以通过Langmuir和Freundlich两种吸附模型拟合。

Langmuir方程是基于假设推导出的理论公式。假设吸附剂表面是均匀的,吸附是单分子层吸附,被吸附的分子在吸附剂表面不再移动和转移,被吸附的分子间的相互作用可以忽略。Langmuir方程如下:

$$q_e = \frac{Q^0 b c_e}{1 + b c_e} \quad (1)$$

式中: q_e 代表单位吸附剂的吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e 为平衡时液相质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); Q^0 为单分子层吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); b 为吸附常数($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)。

Freundlich吸附公式是一个经验公式。一般来说,活性炭表面具有不均匀性,并不能达到Langmuir的理想状态,Freundlich吸附模型能更好地描述吸附过程,Freundlich方程如下:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (2)$$

式中: q_e 为单位吸附剂的吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e 为平衡时液相质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K 和 $1/n$ 为吸附常数。

使用5种颗粒活性炭分别对2,4,6-TCA和2,4,6-TBA进行了等温吸附实验。如图1a所示,椰壳酸洗活性炭、果壳活性炭对2,4,6-TCA的吸附性能较好,椰壳水洗活性炭次之,而煤质活性炭和木质活性炭吸附性能较差。选用Langmuir及Freundlich吸附模型对数据进行拟合,拟合结果显示,Langmuir模型的相关性系数 R^2 为0.933 4~0.984 5, Freundlich模型的 R^2 为0.973 9~0.990 8,整体而言用Freundlich模型描述更准确。Freundlich模型拟合的 K_F 值与卤代苯甲醚吸附容量相关,拟合 K_F 值大小顺序为:果壳(11.90)>椰壳酸洗(11.30)>椰壳水洗(9.49)>煤质(4.73)>木质(1.63)。从 $1/n$ 值来看,果壳、椰壳酸洗活性炭拟合模型的 $1/n$ 均小于0.5,说明该活性炭在高低苯甲醚底物浓度下均可进行有效吸附。如图1b所示,椰壳酸洗和果壳活性炭对2,4,6-TBA吸附效果较好。Langmuir模型和Freundlich模型仍能较好拟合其吸附等温线,且Freundlich模型的拟合度更高, R^2 均达到0.95以上。从 K_F 值来看,其大小顺序为:椰壳酸洗(9.47)>果壳(8.91)>椰壳水洗(6.74)>煤质(5.21)>木质(2.59)。果壳、椰壳酸洗活性炭拟合模型的 $1/n$ 也均小于0.5。

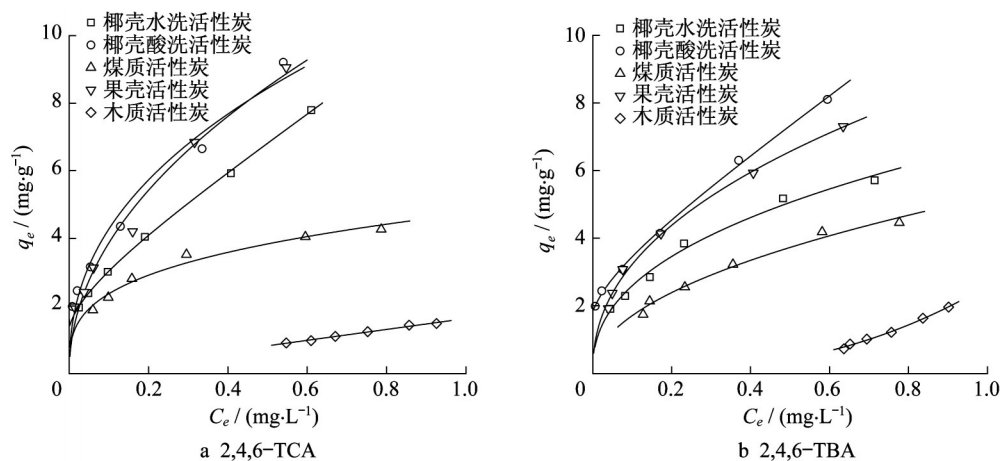


图1 不同活性炭对卤代苯甲醚的吸附等温线

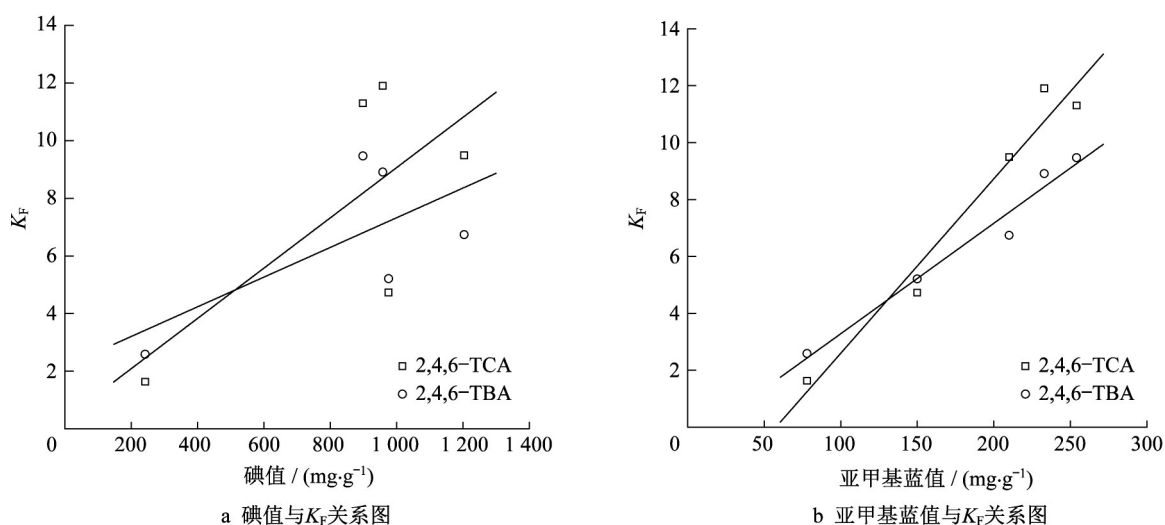
Fig.1 Adsorption isotherms of haloanisoles by different activated carbon

对 K_F 值与活性炭性质参数进行相关性拟合,如图2所示。拟合结果表明,碘值与各活性炭吸附两种卤代苯甲醚的 K_F 相关性较弱, R^2 分别为0.336 9(2,4,6-TCA),0.254 1(2,4,6-TBA)。而亚甲基蓝值与 K_F 相关性显著, R^2 分别为0.951 2(2,4,6-TCA),0.9600(2,4,6-TBA),说明亚甲基蓝值对活

性炭吸附苯甲醚效果影响显著,呈正相关。

2.2 不同活性炭对卤代苯甲醚类嗅味物质的吸附动力学模型

吸附动力学应用最广泛的为拟一级和拟二级动力学模型,吸附速率可以别由一阶反应速率方程和二阶反应速率方程确定。

图2 活性炭性质参数与 K_F 的线性拟合Fig.2 Linear Fitting of Parameters and K_F

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

其中, q_e 是吸附平衡时单位吸附剂的吸附容量(mg/g), q_t 是时间为 t 时单位吸附剂的吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), $k_1(\text{min}^{-1})$ 、 $k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 分别代表拟一级、拟二级反应速率常数。

使用5种颗粒活性炭分别对卤代苯甲醚进行吸附动力学实验,以 q_t 为纵坐标、时间为横坐标,进行动力学模型拟合,结果如图3所示。由图3a可知,在16h时接近吸附饱和。椰壳水洗、椰壳酸洗、果壳、煤质活性炭对2,4,6-TCA的吸附容量较高,而木质活性炭的吸附容量相对较低,这和前述研究中Freundlich模型的拟合结果较吻合。5种活性炭对

2,4,6-TCA的吸附速率用拟一级、拟二级动力学模型均能较好的拟合,其中拟二级动力学模型的 R^2 达到了0.98以上。不同种类活性炭的拟二级反应速率常数 k_2 值依次为:椰壳水洗(0.003 41)>椰壳酸洗(0.003 38)>果壳(0.003 14)>煤质(0.003 08)>木质(0.002 41)。5种活性炭对2,4,6-TBA的吸附速率用拟一级、拟二级动力学模型均能较好的拟合,其中拟二级动力学模型的 R^2 达到了0.97以上。各活性炭的拟二级反应速率常数 k_2 值依次为:椰壳酸洗(0.003 16)>果壳(0.002 97)>煤质(0.002 77)>椰壳水洗(0.002 59)>木质(0.002 17)。因此,从吸附动力学来看,为了能使净水器在同样时间内吸附更多卤代苯甲醚类臭味物质,宜选取椰壳酸洗活性炭或者果壳活性炭作为滤芯材料。

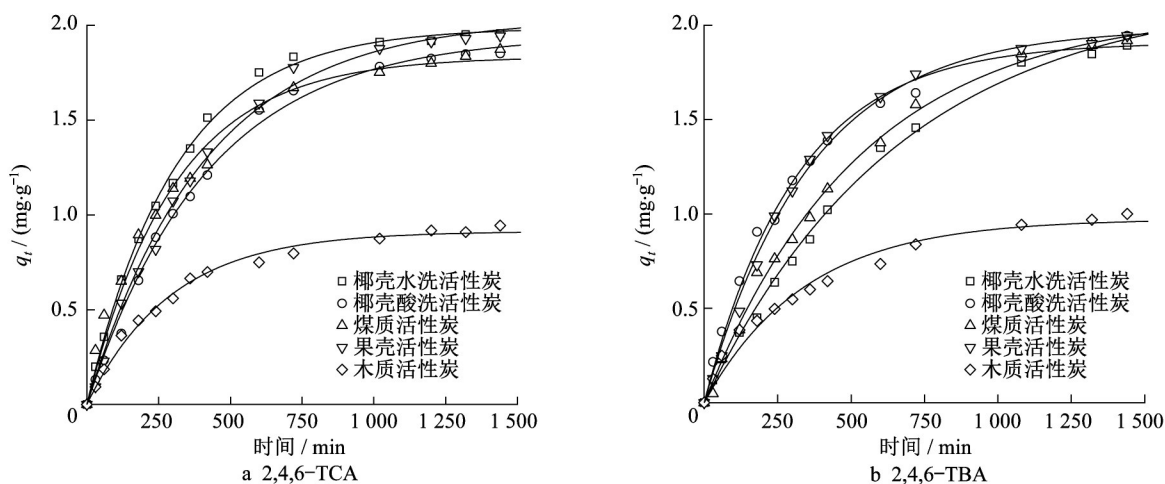


图3 不同活性炭对卤代苯甲醚的吸附动力学曲线

Fig.3 Adsorption kinetics of haloanisoles by different activated carbon

拟二级动力学模型能较好地拟合吸附过程,这表明化学吸附是其主要吸附机制。扩散-化学吸附模型应用于描述吸附质在活性炭表面的化学吸附,其表达式如下。

$$\frac{t^{1/2}}{q_t} = \frac{1}{K_{DC}} + \frac{1}{q_e} t^{1/2} \quad (5)$$

式中, K_{DC} 代表扩散-化学吸附速率常数。

取吸附效果较好的椰壳酸洗活性炭进行分析,以 $t^{1/2}$ 为横坐标, $t^{1/2}/q_t$ 为纵坐标,进行扩散-化学吸附模型拟合,结果如图4所示。椰壳酸洗活性炭对2,4,6-TCA、2,4,6-TBA的曲线中均出现明显的拐点,在拐点之后,与扩散-化学吸附模型的拟合度较好, R^2 值达0.99以上。拟合结果表明,活性炭吸附卤代苯甲醚可分为两个阶段:吸附初始阶段,表面扩散是吸附的主要过程,在此过程中,吸附质的吸附和解吸同时发生。当在第一阶段达到平衡后,化学吸附是活性炭吸附卤代苯甲醚的主要机制^[10]。

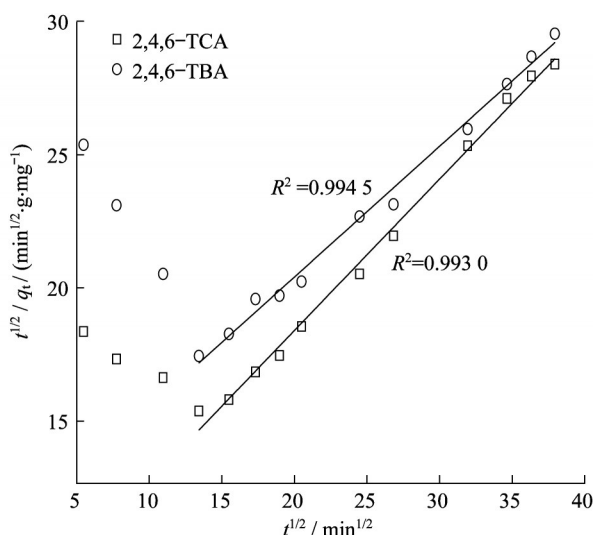


图4 扩散-化学吸附模型

Fig.4 Diffusion-chemisorption model

2.3 活性炭吸附卤代苯甲醚类嗅味物质过程中的吸附限速分析

本节以椰壳酸洗活性炭吸附2,4,6-TCA、2,4,6-TBA过程为对象,对吸附机理进行探究。为了验证吸附过程的限速步骤是薄膜扩散还是颗粒内扩散,引入Boyd方程预测^[11],其方程如下:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n^2 B_t}}{n^2} \quad (6)$$

F 为 t 时刻吸附质的固相浓度与吸附平衡时的固相浓度之比,计算如下:

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (7)$$

式中: q_t 和 q_e 分别是在时间 t 和达到平衡时的吸附量,用拟二级动力学模型计算 q_e 值。

B_t 是关于 F 的函数^[12],即

$$B_t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3} \right)^2} \right)^2 \quad (F < 0.85) \quad (8)$$

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (F > 0.85) \quad (9)$$

根据Boyd模型,如果 B_t 和 t 之间的关系是线性的并且通过原点,则可以推断出内部扩散是限速步骤。否则,薄膜扩散才是限速步骤。如图5所示,对椰壳活性炭的 B_t 和 t 之间的相关性进行拟合,二者之间呈线性关系,且直线通过原点, $R^2 > 0.97$,这表明粒子内扩散可能是卤代苯甲醚吸附的限速步骤。

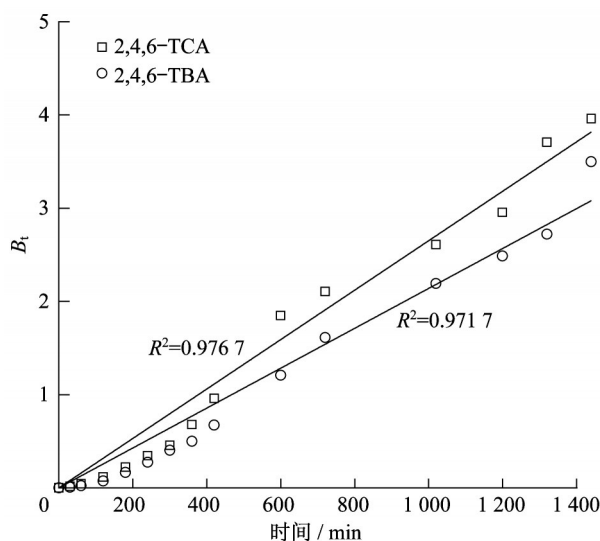


图5 Boyd动力学模型

Fig.5 Boyd kinetic model

2.4 活性炭吸附卤代苯甲醚类嗅味物质的关键影响因素分析

为了研究不同条件下活性炭的吸附效果优劣,以吸附效能较好的椰壳酸洗活性炭为研究对象,探究了温度、嗅味物质初始浓度以及水质背景等因素对吸附效率的影响。在探究温度的影响时,控制其他条件不变,将反应温度分别设置为15℃、25℃和35℃。结果发现,随着反应温度从15℃升高到35℃,椰壳酸洗活性炭吸附2,4,6-TCA、2,4,6-TBA的速率略有提升,但变化幅度较小。温度对活性炭吸附2,4,6-TCA、2,4,6-TBA的影响不大。

2.4.1 嗅味物质初始浓度的影响

饮用水中卤代苯甲醚的浓度水平会随季节、输送管网(距离、材质)等因素的变化而存在差异。为

了研究吸附质初始浓度对椰壳酸洗活性炭吸附的影响,本实验中,吸附体系中活性炭质量浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,用 10 mM 磷酸盐缓冲液调节溶液 $\text{pH} = 7$,温度为 25°C ,卤代苯甲醚的质量浓度分别为 500 、 $1\,000$ 、 $2\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,相隔一定时间取出一个三角烧杯,测其卤代苯甲醚的浓度,如图6所示。随着卤代苯甲醚的质量浓度从 $500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $2\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,椰壳酸洗活性炭吸附 2,4,6-TCA、2,4,6-TBA 的速率越快, $500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,2,4,6-TCA 的吸附速率常数 k_2 分别为 $3.11 \times$

10^{-3} 、 3.38×10^{-3} 、 3.89×10^{-3} ,2,4,6-TBA 的吸附速率常数 k_2 分别为 3.03×10^{-3} 、 3.16×10^{-3} 、 4.07×10^{-3} 。达到吸附饱和状态时,各质量浓度下 2,4,6-TCA、2,4,6-TBA 的去除率均大于 98% 。为了进一步验证吸附质在痕量条件下的吸附效果,本研究对 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 级别的卤代苯甲醚进行探究,结果如图6c所示。吸附 1 min 时,卤代苯甲醚的吸附去除率达到了约 80% ,这说明饮用水中极低质量浓度的卤代苯甲醚能通过活性炭的吸附快速去除,活性炭吸附是控制去除卤代苯甲醚的有效方式。

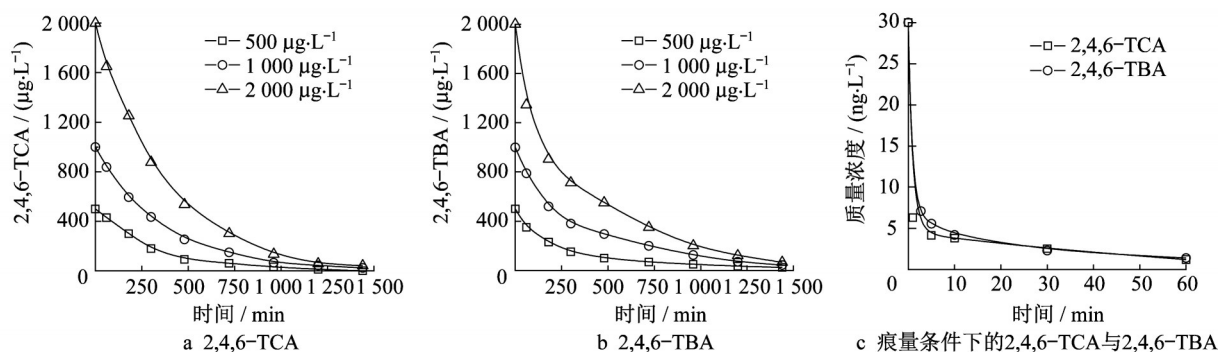


图6 嗅味物质初始质量浓度对吸附的影响

Fig.6 Effect of odor compound initial mass concentration on adsorption

2.4.2 水质背景的影响

为了研究不同水质条件对椰壳酸洗活性炭吸附卤代苯甲醚的影响,分别在管网末梢自来水、腐殖酸 ($3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、自由氯 ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 以及其他卤代苯甲醚 ($1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 等水质背景下单独开展实验,控制初始卤代苯甲醚的浓度为 $1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,活性炭质量浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 7,温度为 25°C ,相隔一定时间取出三角烧杯,测其卤代苯甲醚的浓度,如图7

所示。影响最为显著的是腐殖酸 ($3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 背景,2,4,6-TCA 和 2,4,6-TBA 的 k_2 分别为 2.21×10^{-3} 和 2.08×10^{-3} ,比在超纯水背景下分别下降了 34.6% 和 34.2% ,抑制作用明显。研究表明,NOM与嗅味物质会产生吸附竞争,水中的有机物会与卤代苯甲醚竞争活性炭的吸附点位,因此DOC浓度越高,对活性炭吸附卤代苯甲醚的抑制作用越大。而当水中存在其他卤代苯甲醚条件下,对2,4,6-TCA和2,

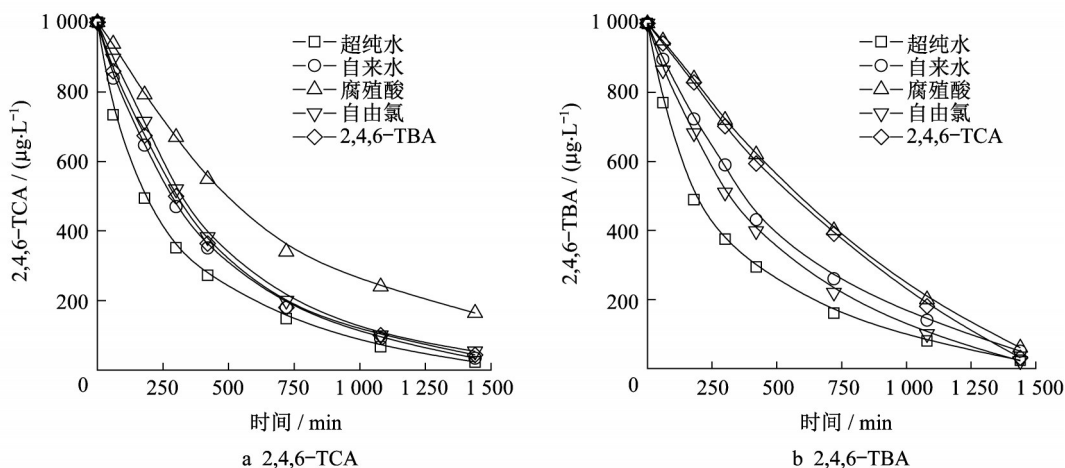


图7 水质背景对吸附的影响

Fig.7 Effect of water background on adsorption

4,6-TBA的影响作用不相同,其中对吸附2,4,6-TCA的影响较弱,而对吸附2,4,6-TBA的影响较大。这可能是因为椰壳酸洗活性炭对2,4,6-TCA的吸附性能优于2,4,6-TBA。

3 结论

所选5种的活性炭均可有效地吸附卤代苯甲醚。吸附等温线能很好地拟合Freundlich模型($R^2 > 0.97$)。不同活性炭对2,4,6-TCA的吸附效果优劣顺序为:果壳>椰壳酸洗>椰壳水洗>煤质>木质;活性炭对2,4,6-TBA的吸附效果优劣顺序为:椰壳酸洗>果壳>椰壳水洗>煤质>木质。活性炭的亚甲基蓝值与Freundlich模型中的 K_F 呈显著正相关性。活性炭对卤代苯甲醚的吸附动力学模型较好地符合拟二级动力学模型($R^2 > 0.97$),各活性炭吸附2,4,6-TCA的速率大小为:椰壳水洗>椰壳酸洗>果壳>煤质>木质;各活性炭吸附2,4,6-TBA的速率大小为:椰壳酸洗>果壳>煤质>椰壳水洗>木质。基于吸附等温线和吸附动力学模型,为有效去除卤代苯甲醚类嗅味物质,提升饮用水感官质量,建议选取亚甲基蓝值较高的活性炭作为家用净水器滤芯,尤其可以考虑果壳、椰壳酸洗活性炭。

在椰壳酸洗活性炭吸附卤代苯甲醚过程中,内扩散是主要限速步骤,化学吸附是主要吸附机制。吸附底物起始浓度越高,吸附速率越大。溶解有机物对活性炭吸附卤代苯甲醚的影响最大,腐殖酸水质背景下,2,4,6-TCA和2,4,6-TBA的降解速率分别下降了34.6%和34.2%,吸附抑制作用明显。

作者贡献说明:

徐斌:模型分析;
周晓阳:论文撰写;
卢泳珊:实验开展;
张天阳:方案设计;
唐玉霖:论文修订。

参考文献:

- [1] GE F, ZHU L, CHEN H. Effects of pH on the chlorination process of phenols in drinking water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1): 99.
- [2] CHEN X C, LUO Q, YUAN S G, *et al.* Simultaneous determination of ten taste and odor compounds in drinking water by solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(11): 2313.
- [3] ZHANG K J, ZHOU X Y, ZHANG T Q, *et al.* Kinetics and mechanisms of formation of earthy and musty odor compounds: Chloroanisoles during: water chlorination [J]. *Chemosphere*, 2016, 163: 366.
- [4] ZHANG N, XU B, QIF, *et al.* The occurrence of haloanisoles as an emerging odorant in municipal tap water of typical cities in China[J]. *Water Research*, 2016, 98: 242.
- [5] DIAZ A, FABRELLAS C, VENTURA F. Determination of the odor threshold concentrations of chlorobrominated anisoles in water [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(2): 383.
- [6] ZHU H, JIA R, SUN S, *et al.* Elimination of trichloroanisoles by UV/H₂O₂: kinetics, degradation mechanism, water matrix effects and toxicity assessment [J]. *Chemosphere*, 2019, 230: 258.
- [7] LUO C, JIANG J, MA J, *et al.* Oxidation of the odorous compound 2,4,6-trichloroanisole by UV activated persulfate: kinetics, products, and pathways [J]. *Water Research*, 2016, 96: 12.
- [8] PETER A, VON Gunten U. Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(2): 626.
- [9] SHIN H S, AHN H S. Simple, rapid, and sensitive determination of odorous compounds in water by GC-MS[J]. *Chromatographia*, 2004, 59(1): 107.
- [10] QIAN H, LIN Y L, XU B, *et al.* Adsorption of haloforms onto GACs: effects of adsorbent properties and adsorption mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 849.
- [11] BOYD G S J, ADAMSON A. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites; the separation of the yttrium group rare earth [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1947, 69(69): 2800.
- [12] REICHENBERG D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. kinetics of exchange [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1953, 75(3): 589.