

预氯化/粉炭工艺对原水藻源风险的控制效能

徐斌¹, 谢向弛¹, 夏樱², 周晓阳¹, 何欢¹, 孙东晓³, 张天阳¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海城投原水有限公司, 上海 200125;

3. 中铁上海工程局集团市政环保工程有限公司, 上海 201906)

摘要: 选用了 5 种粉末活性炭, 开展与预氯化联用的粉末活性炭种类优选和与氯的交互影响研究。结果表明, 5 种粉末活性炭均可有效吸附三氯甲烷, 吸附速率变化均符合拟二级动力学规律, 回归相关系数均大于 0.99, 木质活性炭 ($k=0.419\ 12$) 和椰壳活性炭 I ($k=0.386\ 93$) 吸附效果最好。余氯的存在会降低粉末活性炭对三氯甲烷的吸附速率, 但未改变各粉末活性炭吸附效果的优劣顺序。在原水背景下, 椰壳活性炭 I 和木质活性炭对 2-甲基异丙醇 (2-MIB) 去除效率在 60% 以上, 对土臭素 (GSM) 去除效率在 90% 以上, 对三卤甲烷吸附效率最高 (28%)。尽管加氯会减低活性炭的吸附效率, 但是其不影响不同炭型吸附的优劣顺序, 木质活性炭和椰壳活性炭 I 的效果依然最佳, 煤质活性炭表现较差。将粉末活性炭性质与三氯甲烷、臭味物质的去除性能进行相关性分析发现, 平均孔径、碘值、亚甲基蓝值和总孔容积的相关性较为显著, 平均孔径的相关系数最高, 在比选优质粉末活性炭时可以将平均孔径作为重要参考因素。

关键词: 原水; 预氯化; 粉末活性炭; 臭味; 消毒副产物

中图分类号: X524

文献标志码: A

Efficiency of Pre-chlorination/ Powdered Carbon Process in Controlling Algal Risks in Raw Water

XU Bin¹, XIE Xiangchi¹, XIA Ying², ZHOU Xiaoyang¹,
HE Huan¹, SUN Dongxiao³, ZHANG Tianyang¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Chengtuo Raw Water Co. Ltd., Shanghai 200125, China; 3. Municipal Environmental Protection Engineering Co. Ltd. of CERC Shanghai Group, Shanghai 201906, China)

Abstract: Five powdered activated carbons (PACs) were selected to carry out the study on the preference of powdered

activated carbons for use in conjunction with pre-chlorination. The results show that all five powdered activated carbons can effectively adsorb trichloromethane, and the changes of adsorption rate are in accordance with the proposed second-order kinetic law, and the regression correlation coefficients are all greater than 0.99, with the best adsorption effect of wood activated carbon ($k=0.419\ 12$) and coconut shell activated carbon I ($k=0.386\ 93$). The presence of residual chlorine decreased the rate of adsorption of trichloromethane by powdered charcoal, but it did not change the order of superiority of the adsorption effect of each powdered activated carbon. In raw water background, coconut shell activated carbon I and wood activated carbon had more than 60% removal efficiency for 2-methylisopropanol (2-MIB), more than 90% for Geosmin (GSM), and the highest adsorption efficiency for trihalomethanes (28±5%). In the combined chlorine-powdered activated carbon process, the order of the advantages and disadvantages of the different activated carbon types did not change, with wood activated carbon and coconut shell activated carbon I remaining the most effective, and coal activated carbon performing poorly. Correlation analysis of powder carbon properties with the removal performance of trichloromethane and olfactory substances found that the correlation of average pore size, iodine value, methylene blue value and total pore volume was more significant, and the correlation coefficient of average pore size was the highest, and the average pore size can be taken as an important reference factor in the comparison of high-quality powdered activated carbon.

Key words: raw water; pre-chlorination; powdered activated carbon; odorous substances; disinfection by-products

收稿日期: 2023-08-09

基金项目: 国家自然科学基金(52270010); 国家重点研发计划(2021YFC3201303); 上海市青年科技启明星项目(22QC1400500)

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

E-mail: tianyang1815@126.com



论文
拓展
介绍

饮用水安全是关乎人民健康的重大民生问题。近年来,我国湖库水体富营养化引起的季节性藻类爆发的问题仍然较为突出,原水厂常用预氯化工艺进行藻类污染防控,以保护原水管渠不受藻类增殖的影响,确保原水管渠供水能力,并同时减轻下游受水水厂制水负担,使后续水处理工艺可以发挥更好的作用。然而,常规预氧化除藻导致的藻源有机物释放和消毒副产物产生等水质问题普遍存在,给水厂稳定运行和供水水质保障带来严峻挑战^[1-2]。据报道,藻细胞释放的藻源有机物中的溶解态氮可促进含氮消毒副产物的形成^[3],而 Kim 等人发现传统预氯化工艺对 GSM 和 2-MIB 的去除率仅为 11.5% 和 20.7%^[4]。因此探索经济高效的预处理工艺,实现原水中藻及其衍生问题的协同处理,保障受水水厂的出水稳定达标,是水处理领域需要重点关注和研究的热点之一。

预氯化-粉末活性炭组合工艺是实现原水藻及其衍生风险原位控制的有效技术方法^[5],可应对原水因藻类、突发污染等引起的异嗅、致嗅有机物升高等问题,其中的粉末活性炭吸附被证明是处理水中嗅味、藻毒素等有害物质的有效手段,其吸附技术简便、成本低、吸附速度快,对短期及突发性水质污染吸附控制能力强,被美国 EPA 指定为去除该类化合物的最可行技术^[6]。然而,现预氯化-粉末活性炭组合工艺仍存在应用时粉末活性炭种类挑选困难、联用时不同粉末活性炭对嗅味与副产物的控制效能了解欠缺,不同粉末活性炭吸附效果受氯化拮抗影响的大小不明等实际问题,给预氯化-粉末活性炭组合工艺在实际原水中的应用带来了困难。为此,本论文围绕预氯化-粉末活性炭组合工艺在大型水库原水除藻过程中其衍生风险的协同控制,系统开展了预氯化-粉末活性炭组合工艺对藻源消毒副产

物生成与嗅味释放控制以及粉末活性炭种类对组合工艺运行效果影响等的研究。研究结果可探明活性炭种类对预氯化-粉末活性炭组合工艺消毒副产物生成以及嗅味物质释放的影响,确定氯对不同活性炭吸附的拮抗性强弱,明晰活性炭的吸附效果对其性能参数的依赖性,为水源水中藻类的强化控制、藻源消毒副产物和嗅味的高效去除提供有效的技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

实验所用氯化副产物标准样品为 551A 混标,包括三氯甲烷(CF)、二氯一溴甲烷(BDCM)、三溴甲烷(BF)、一氯二溴甲烷(DBCM)等 11 种。以上标准物质均购自于美国 Sigma-Aldrich 公司。实验所用典型藻源嗅味物质标准品为混标,包括 2-甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM),购自美国 Sigma-Aldrich 公司。实验所用粉末活性炭均购自绿之原炭厂,其相关性能参数详见表 1,使用前放入烘箱烘干。试验所用次氯酸钠溶液购自美国 Sigma-Aldrich 公司,并用 DPD 法标定其有效氯浓度。甲基叔丁基醚(MtBE)萃取剂购于美国 Fisher 公司。其余无机试剂包括氢氧化钠(NaOH, $\geq 98\%$)、磷酸氢二钾($K_2HPO_4 \geq 99\%$)、磷酸二氢钾($KH_2PO_4 \geq 99\%$)、硫代硫酸钠($Na_2S_2O_5 \geq 99\%$)、氯化钠(NaCl $\geq 99\%$)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。实际原水来自中国东部某城市水库。试验中所有样品及试剂均用 Milli-Q 水机(Millipore, Bedford, MA, USA)制备的超纯水配制。

表 1 粉末活性炭的物理化学参数

Tab.1 Physical and chemical parameters of PAC

活性炭种类	碘值 / ($mg \cdot g^{-1}$)	亚甲基蓝值 / ($mg \cdot g^{-1}$)	BET 比表面积 / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	平均孔径 / nm	总孔容积 / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	氧元素含量 / %
1# 木质粉末活性炭	971	206	1 002.39	3.72	0.94	7.37
2# 煤质粉末活性炭	749	87	741.59	2.07	0.38	7.36
3# 椰壳粉末活性炭 I	953	207	1 011.49	3.61	0.92	8.85
4# 椰壳粉末活性炭 II	1 144	255	1 668.43	3.01	1.25	12.71
5# 椰壳粉末活性炭 III	696	120	732.37	2.15	0.39	6.22

1.2 试验方法

1.2.1 预氯化过程中藻源嗅味释放与副产物生成特性研究

在 1 L 经遮光处理的玻璃锥形瓶中装入原水

400 mL,往水中加入次氯酸钠溶液以使体系中理论总氯浓度为 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,使用磁力搅拌器使反应体系均匀,在 0、5、20、40、60、90、120、180、300、480 min 时取出样品 30 mL 用于测定水质参数,评价实际水

体预氯化过程中藻源臭味释放与消毒副产物生成的情况。每个样品测试3次,取平均值绘制结果图,其中图1误差棒指示臭味副产物偏差,图2误差棒指示3种三卤甲烷偏差之和。

1.2.2 粉末活性炭联用对预氯化过程中消毒副产物的去除效能研究

将配制好的三氯甲烷加至250 mL三角烧杯中,分别加入5种粉末活性炭 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,塞上瓶塞并用密封带密封。将其置于恒温摇床中,振荡频率为 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,在吸附10、15、30、60、90、120和240 min后取样并用 $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤,测定三氯甲烷的浓度,以解析粉末活性炭对三氯甲烷的吸附性能。探究氯对吸附动力学的影响时,先加入氯 $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,再重复上述步骤,测得在加氯背景下不同粉末活性炭对三氯甲烷的吸附动力学。而在探究粉末活性炭在实际水体中对三卤甲烷的吸附效能研究时,将配置好的原水分装至若干个锥形瓶中,一组先加入 $0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯反应15 min后分别加入5种粉末活性炭各 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,另一组只加入5种粉末活性炭各 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温摇床中反应1.2 h,取出样品测定水质参数,评价在实际水体中不同粉末活

性炭的吸附效能以及抗氯干扰能力。每个样品测试3次,取平均值绘制结果图,其中图4误差棒指示3种三卤甲烷偏差之和。

1.2.3 粉末活性炭联用对预氯化过程中藻源臭味的协同吸附效能研究

向原水中加入2-MIB和GSM的标液,使其浓度分别为 $150 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $135 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。再重复1.2.2粉末活性炭在实际水体中对三卤甲烷的吸附效能研究的步骤。每个样品测试3次,取平均值绘制结果图。

1.3 分析方法

1.3.1 消毒副产物检测分析方法

参照EPA551.1,检测三卤甲烷(THMs)等消毒副产物。向10 mL水样中加入2 mL萃取剂MtBE,以2400 rpm的转速振荡4 min后,静置10 min以上直至分层明显,取0.75 mL上层有机相于1.5 mL棕色小瓶中,用配备电子捕获检测器(ECD)的气相色谱仪(GC)检测。定量采用外标法,所用外标为551A混标,根据配置的梯度标准品浓度和对应的响应面积绘制标准曲线,测样时根据响应面积来计算浓度。其分析条件见表2。

表2 消毒副产物的检测方法

Tab.2 Detection methods of DBPs

进样方式	进样流量	载气	进样口温度	色谱柱温度	检测器温度
分流进样	$32.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	N_2	$120\text{ }^\circ\text{C}$	$35\text{ }^\circ\text{C}$ 保持3min,以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $50\text{ }^\circ\text{C}$,再以 $30\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,保持10 min	$290\text{ }^\circ\text{C}$

1.3.2 藻源臭味物质检测分析方法

本研究采用固相微萃取(SPME)法对其进行富集。富集步骤为:①取10 mL水样于15 mL安培瓶中。②加入搅拌磁子和2 g经马弗炉 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后的NaCl。③盖上专用瓶盖和垫片密封样品瓶。4.

放上固相微萃取装置的加热板,保持转速为400 rpm,待水样温度稳定在 $70\text{ }^\circ\text{C}$,插入萃取膜萃取25 min。富集完成后,迅速插入GC-MS中10 min,进行检测。其具体检测参数如表3所示。

表3 臭味物质的GC检测方法

Tab.3 GC detection method for odorous substances

物质名称	定性离子	定量离子	柱温参数	进样口参数	检测器参数
GSM	112,125	112	$40\text{ }^\circ\text{C}$ 保持3min,以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $165\text{ }^\circ\text{C}$,再以 $30\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,保持3 min	$250\text{ }^\circ\text{C}$;不分流进样	离子源温度 $230\text{ }^\circ\text{C}$,接口温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$
2-MIB	95,107,135	95			

2 结果与讨论

2.1 预氯化过程中藻源臭味释放与副产物生成特性研究

为探究在实际原水条件下藻源臭味的释放规律与副产物的生成特性,并与后面粉末活性炭吸附效能形成对比,遂进行原水的单独氯化实验。

如图1所示,2-MIB和GSM这两种臭味物质在预氯化前后均出现含量升高的情况,分别从0 min时刻的 $12 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至480 min时刻的 $98 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,并且在20 min时即达到较高水平,说明使用 $0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的次氯酸钠对原水进行预氯化可在20 min内使藻细胞内部的臭味物质几乎释放完毕。

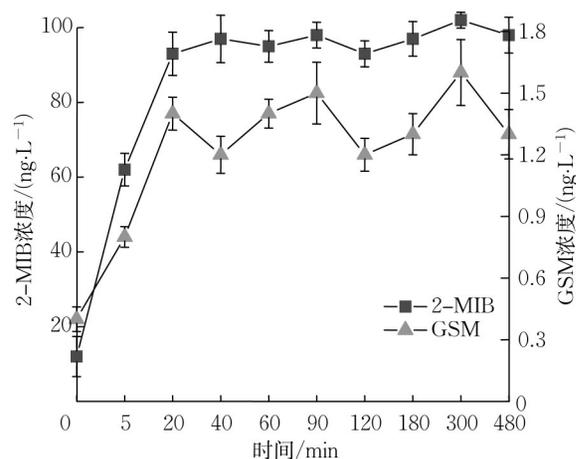


图1 加氯后水中2-MIB和GSM浓度随时间的变化

Fig.1 Changes in 2-MIB and GSM concentrations in water with time after chlorination

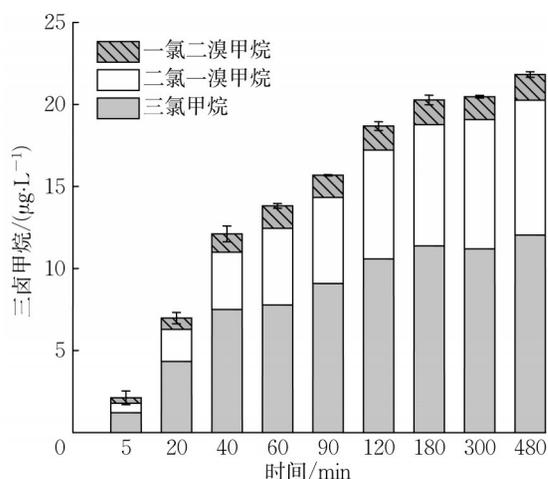


图2 加氯后水中三卤甲烷随时间的变化

Fig.2 Changes in THMs in water with time after chlorination

而从图2可发现在预氯化过程中随着时间的推移,3种三卤甲烷的含量均随着时间的推移而逐渐升高,且86%的三卤甲烷在前120 min便已生成。因此结合前文藻源臭味的释放情况,对于原水输水管线较长的水厂,由于绝大部分臭味物质和消毒副产物会在120 min内便释放完毕或形成,因此需要通过技术手段减少原水预氯化过程中藻细胞破裂释放的臭味物质以及藻源有机物形成的消毒副产物。

2.2 粉末活性炭联用对预氯化过程中消毒副产物的去除效能研究

预氯化会引起消毒副产物的问题,而粉末活性炭常用来吸附污染物,降低水体污染风险。因此,在粉末活性炭与氯联用的组合工艺中,粉末活性炭吸附消毒副产物的效率是评价整个水处理性能优劣的

重要指标。粉末活性炭的吸附性能常用吸附动力学来表征。吸附动力学分析可以判定不同种类粉末活性炭对吸附质的吸附平衡时间和吸附速率,可以直观地评价其吸附性能。在原水预氯化过程中,三氯甲烷是主要的副产物类型。因此本节将选取三氯甲烷为吸附质来探究粉末活性炭的吸附动力学。同时,在组合工艺中,次氯酸钠会不可避免地干扰粉末活性炭对污染物的吸附,因此粉末活性炭在加氯背景下的吸附动力学也有重要的研究价值。

2.2.1 单独粉末活性炭对三氯甲烷的吸附动力学

在吸附动力学研究中,拟二级动力学模型被广泛运用^[7],计算如下:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2 \quad (1)$$

式中: $k_1(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 是拟二级反应速率常数, q_e 是吸附达到平衡时单位吸附剂的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t 是时间 t 时单位吸附剂的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。经过积分变换,式(1)可以转换为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_1 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

研究了5种粉末活性炭对三氯甲烷的吸附动力学。以 t 时单位吸附剂的吸附量 q_t 为纵坐标,以吸附时间为横坐标,进行动力学模型拟合,拟合结果如表4和图3所示。

表4 活性炭吸附三氯甲烷的动力学模型

Tab.4 Model constants for adsorption kinetics of CF

粉末活性炭类型	拟二级动力学模型	
	$k_1/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
1# 木质粉末活性炭	0.419 12	0.999 82
2# 煤质粉末活性炭	0.129 15	0.999 73
3# 椰壳粉末活性炭 I	0.386 93	0.999 61
4# 椰壳粉末活性炭 II	0.229 35	0.999 63
5# 椰壳粉末活性炭 III	0.205 87	0.999 19

观察5种不同粉末活性炭的拟二级动力学反应速率常数 k_1 可知,不同粉末活性炭类型对三氯甲烷的吸附效果有所差异,木质活性炭和椰壳活性炭 I 吸附速率最快,其反应速率常数 k_1 分别为0.419 12和0.386 93,煤质活性炭吸附速率最慢,各炭型优劣顺序为木质活性炭>椰壳活性炭 I>椰壳活性炭 II>椰壳活性炭 III>煤质活性炭。从吸附平衡来看,各炭型均在60 min内达到吸附平衡,接近吸附饱和,其中煤质活性炭的吸附容量远小于其他炭型。

2.2.2 加氯背景下粉末活性炭对三氯甲烷的吸附动力学

次氯酸钠会影响粉末活性炭对污染物的吸附效

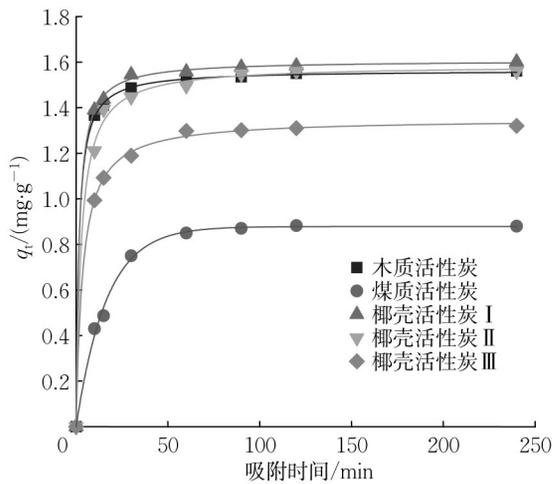


图3 粉末活性炭对三氯甲烷的吸附动力学

Fig.3 Adsorption kinetics of PAC for CF

能^[8-9]。为探究不同粉末活性炭类型对次氯酸钠的抗干扰能力,本研究开展了加氯背景下粉末活性炭对三氯甲烷的吸附动力学。同样地,采用拟二级动力学方程来进行拟合,拟合结果如表5所示。

表5 在加氯背景下活性炭吸附三氯甲烷的动力学模型
Tab.5 Model constants for adsorption kinetics of CF under chlorine

活性炭类型	拟二级动力学模型	
	K_1 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
1# 木质粉末活性炭	0.290 17	0.998 70
2# 煤质粉末活性炭	0.123 57	0.998 39
3# 椰壳粉末活性炭 I	0.250 10	0.999 59
4# 椰壳粉末活性炭 II	0.193 63	0.997 67
5# 椰壳粉末活性炭 III	0.094 77	0.996 35

从表5中可以看到,加氯背景下,粉末活性炭对三氯甲烷的吸附过程能很好地拟合拟二级动力学方程。观察5种不同粉末活性炭在加氯背景下的拟二级动力学反应速率常数 k_1 可知,木质活性炭和椰壳活性炭 I 吸附速率最快,其反应速率常数 k_1 分别为0.290 17和0.250 10,煤质活性炭和椰壳活性炭 III 吸附速率最慢,各炭型优劣顺序为木质活性炭>椰壳活性炭 I >椰壳活性炭 II >椰壳活性炭 III >煤质活性炭。相比较单独粉末活性炭,加氯后各粉末活性炭的优劣顺序无明显变化。这可能与各粉末活性炭本身的吸附效率以及氯炭比有关。一方面,各炭型的物化性质差异显著,主导着各炭型的吸附效率优劣。另一方面,本实验所选氯:炭的浓度比(Cl_2 :8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, C:100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)是模拟实际运用中的比例(Cl_2 :0.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, C:10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),在氯碳投加比例较低的情况下,氯不足以改变粉末活性炭的表面性

质,氯的竞争吸附也不会改变对目标污染物的优劣顺序。

2.2.3 粉末活性炭在实际水体中对三卤甲烷的吸附效能

图4展示了在原水背景下,不同粉末活性炭与氯组合工艺中的三卤甲烷情况,可以看出单独加氯三卤甲烷产率最高,浓度为15.39 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,三卤甲烷总和为0.25。粉末活性炭的加入有效降低了三卤甲烷浓度,不同粉末活性炭对三卤甲烷的吸附效果优劣排序为椰壳活性炭 I \approx 木质活性炭>椰壳活性炭 II >椰壳活性炭 III >煤质活性炭,这与2.2.2节的实验结果一致,木质活性炭和椰壳活性炭 I 吸附效果最好,三卤甲烷浓度降低了28%左右,三卤甲烷比值总和均为0.18。在实际水体背景下,氯炭投加比为0.8:10时,预氯化也未改变粉末活性炭吸附三卤甲烷的相对优劣顺序。

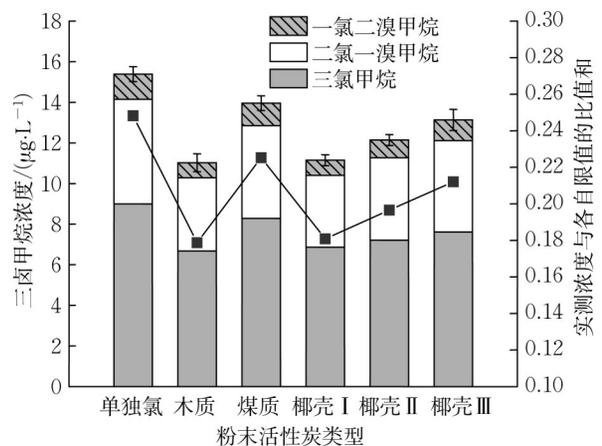


图4 不同粉末活性炭与氯组合工艺下的三卤甲烷去除情况
Fig.4 Removal of THMs by chlorine and different PACs combination processes

2.3 粉末活性炭联用对预氯化过程中藻源嗅味的协同吸附效能研究

探究了不同粉末活性炭在实际原水背景下对嗅味物质的吸附效能。图5展示了在原水背景下,不同粉末活性炭与氯组合工艺中对2-MIB和GSM的去除情况。单独粉末活性炭能有效吸附2-MIB,对2-MIB的吸附效果优劣顺序为木质活性炭 \approx 椰壳活性炭 I >椰壳活性炭 II >煤质活性炭 II >椰壳活性炭 III >煤质活性炭。木质活性炭和椰壳活性炭 I 对2-MIB去除效率最好,在60%以上,煤质活性炭的效果最差,仅为17.88%。郭晓鸣的研究也发现,木质粉末活性炭对嗅味物质去除效果最优,投加20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 粉末活性炭反应30 min即可吸附90%的

GSM和2-MIB^[10]。而在氯粉炭组合工艺中,对2-MIB吸附效果优劣顺序为椰壳活性炭Ⅰ≈木质活性炭>椰壳活性炭Ⅱ>椰壳活性炭Ⅲ>煤质活性炭Ⅰ。与单独粉末活性炭相比,氯-粉末活性炭组合工艺对2-MIB的去除率都有所下降,其中木质活性炭的嗅味去除率下降最大,为14.3%。但是总体而言,氯对粉末活性炭吸附嗅味物质影响较小,在嗅味浓度较高时,可以通过加大粉末活性炭投加量等方式来消除这种影响。

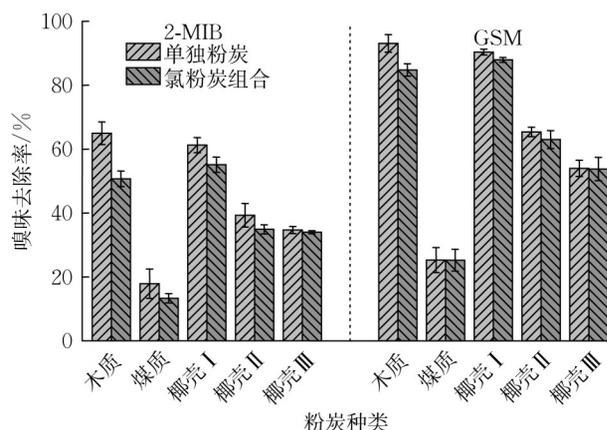


图5 不同粉末活性炭与氯组合工艺下的嗅味物质去除情况
Fig.5 Removal of odorant by chlorine and different PACs combination processes

粉末活性炭同样能有效吸附GSM,单独粉末活性炭对GSM的吸附效果优劣顺序为木质活性炭≈椰壳活性炭Ⅰ>椰壳活性炭Ⅱ>椰壳活性炭Ⅲ>煤质活性炭。木质活性炭和椰壳活性炭Ⅰ对GSM去除效率最好,在90%以上,煤质活性炭的效果最差。在组合工艺中,对GSM吸附效果优劣顺序为椰壳活性炭Ⅰ≈木质活性炭>椰壳活性炭Ⅱ>椰壳活性炭Ⅲ>煤质活性炭。与单独粉末活性炭相比,氯/粉末活性炭组合工艺对GSM的去除率都有所下降,同样木质活性炭的嗅味去除率下降最大,为8.3%。相较于2-MIB,GSM的去除率受氯干扰的影响略小一些。加氯对木质活性炭的影响较大,这可能与它本身的去除率较高有关,加氯几乎不会影响粉末活性炭吸附嗅味物质的优劣顺序,仍以木质活性炭、椰壳活性炭Ⅰ表现最好,煤质活性炭表现最差。

2.4 粉末活性炭性质对消毒副产物和嗅味去除的影响

影响粉末活性炭吸附效果的因素主要分为活性炭性质、吸附质性质及吸附环境条件等,其中又以粉末活性炭性质为主导。前文研究表明,不同种类的粉末活性炭对消毒副产物、嗅味物质的吸附过程都

表现出不一样的性能。为了深入探究粉末活性炭性质对吸附性能的影响,本节将对粉末活性炭物化性质中的碘值、亚甲基蓝值、平均孔径、孔容、BET比表面积、氧元素含量等与吸附性能的相关性进行探究,为优选粉末活性炭提供参考依据。

2.4.1 活性炭性质对吸附三氯甲烷的影响

将 $q_e \cdot k_1$ 表示的初始吸附速率与各炭型的物化性质进行线性拟合,探究活性炭性质对其吸附性能的影响,所得结果见表6。由表6可知,初始吸附速率与碘值、亚甲基蓝值、平均孔径、总孔容积相关性较好,均呈正相关。BET比表面积、氧元素含量相关性较弱,均低于0.1。平均孔径、碘值、亚甲基蓝值和总孔容积与吸附性能的相关性较为显著,值得注意的是平均孔径的相关系数达到了0.8291。

表6 $q_e \cdot k_1$ 与活性炭性质参数拟合相关系数 R^2

Tab.6 Correlation coefficient between parameters and $q_e \cdot k_1$

碘值	亚甲基蓝值	BET比表面积	平均孔径	总孔容积	氧元素含量
0.3873	0.6184	0.0404	0.8291	0.4405	0.0458

2.4.2 活性炭性质对吸附嗅味物质的影响

为探究粉末活性炭性质对其吸附嗅味物质效率的影响,现将粉末活性炭性质与嗅味物质去除率进行相关性分析如表7。

表7 2-MIB和GSM的去除率与活性炭性质参数拟合相关系数 R^2

Tab.7 Correlation coefficient between parameters and removal rate of 2-MIB and GSM

物质名称	碘值	亚甲基蓝值	BET比表面积	平均孔径	总孔容积	氧元素含量
MIB	0.2277	0.4637	0.0533	0.8029	0.3385	0.0104
GSM	0.3810	0.6024	0.1287	0.9254	0.4954	0.0463

与吸附三氯甲烷的相关性分析结果一致,平均孔径与2-MIB($R^2=0.8029$)和GSM去除率($R^2=0.9254$)的相关性较好。另外,亚甲基蓝值、总孔容积与GSM去除率的相关系数分别为0.6024、0.4954,与2-MIB去除率的相关系数分别为0.4637、0.3385,其它指标相关性较弱。与粉末活性炭对嗅味物质和消毒副产物的吸附效率相关性显著的指标都与中孔的发达程度相关。平均孔径与吸附效率的相关性最强,木质活性炭的平均孔径是煤质活性炭的1.8倍,吸附效率可能受中孔数量影响较大。另外,碘值可以反应活性炭的微孔发达程度,以及对小分子物质的吸附能力。亚甲基蓝的分子直径比碘

大,对其吸附值可以反应粉末活性炭的中孔数量。亚甲基蓝值比碘值的相关性更强,这也说明中孔数量对粉末活性炭吸附效率的重要性。前人研究表明,孔径对活性炭吸附特性影响显著。Biniak 等人研究发现,活性炭孔径(D)与吸附质动力学直径(d)的相对大小关系决定了能否发生吸附以及吸附的效率高低^[11]。一般认为,微孔是活性炭的主要吸附位点,因此微孔吸附量对吸附性质至关重要,在比选优质粉末活性炭时可以将平均孔径作为重要参考因素。

3 结论

(1)所选5种粉末活性炭均可有效吸附三氯甲烷,其中木质粉末活性炭和椰壳粉末活性炭 I 吸附效果最好,煤质粉末活性炭效果较差。吸附过程符合拟二级动力学,相关系数 >0.99 。加氯后降低了各粉末活性炭的吸附速率,但是没有改变各粉末活性炭的优劣顺序。

(2)在原水背景下,椰壳活性炭 I 和木质活性炭对 2-MIB 去除效率在 60% 以上,对 GSM 去除效率在 90% 以上,对三卤甲烷吸附效率最高(28%)。

(3)在加氯条件下,不同炭型吸附的优劣顺序与不加氯条件一样,木质活性炭和椰壳活性炭 I 的效果依然最佳,煤质活性炭表现较差。尽管加氯会降低臭味物质的吸附速率,但影响不大,降幅在 15% 以内。

(4)将粉末活性炭性质与三氯甲烷、臭味物质的去除性能进行相关性分析发现,平均孔径、碘值、亚甲基蓝值和总孔容积的相关性较为显著,平均孔径的相关系数最高,在比选优质粉末活性炭时可以将平均孔径作为重要参考因素。

作者贡献声明:

徐斌:提供思路与研究支持;
 谢向弛:实验开展与论文撰写;
 夏樱:采样方案制定;
 周晓阳:样品检测与数据分析;
 何欢:论文修改指导;
 孙东晓:工程设计与应用指导;
 张天阳:实验方案总体设计与指导。

参考文献:

- [1] KEIJOLA A M, HIMBERG K, ESALA A L, *et al.* Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: Laboratory and pilot-scale experiments [J]. *Toxicity Assessment*, 1988, 3(5): 643.
- [2] HIMBERG K, KEIJOLA A M, HIISVIRTA L, *et al.* The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from microcystis and oscillatoria cyanobacteria: A laboratory study [J]. *Water Research*, 1989, 23(8): 979.
- [3] GAO N, ZHU M, ZHOU S, *et al.* Characteristics of disinfection by-products formation from algae organic matters in the process of chlorination [J]. *Journal of South China University of Technology. Natural Science Edition*, 2014, 42(5):48.
- [4] KIM Y, LEE Y, GEE C S, *et al.* Treatment of taste and odor causing substances in drinking water [J]. *Water Science and Technology*, 1997, 35(8):29.
- [5] ZHENG Z X, LIN Y L, FANG, *et al.* Removal of algae and algogenic odor compounds via combined pre-chlorination and powdered activated carbon adsorption for source water pretreatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 304:122365
- [6] PONTIUS F W. Complying with future water regulations [J]. *American Water Works Association*, 1999, 91(3):46.
- [7] YANG X Y, AL-DURI B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon [J]. *Journal of Colloid and Interface and Interface Science*, 2005, 287(1):25.
- [8] 应滋栋, 张斌, 张飞鸿. 影响活性炭除氯效果的相关因素 [J]. *中国血液净化*, 2015, 14(3):186.
YING Zidong, ZHANG Bin, ZHANG Feihong, *et al.* Application of coupled plasma filtration adsorption in patients with severe sepsis [J]. *Chinese Journal of Blood Purification*, 2015, 14(3): 186.
- [9] 李学艳, 沈吉敏, 马军, 等. 预氯化对粉末活性炭吸附水中 2-MIB 的影响 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2008(6):874.
LI Xueyan, SHEN Jimin, MA Jun, *et al.* Influence of prechlorination on powdered activated carbon adsorption of 2-MIB from water [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2008, (6): 874.
- [10] 郭晓鸣. 水库水中典型臭味物质的水厂工艺控制技术研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2018.
GUO Xiaoming. Technologies in drinking water treatment plant for taste and odor compounds control from reservoirs [D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2018.
- [11] BINIAK S, PAKULA M, SZYMANSKI G, *et al.* Effect of activated carbon surface oxygen- and/or nitrogen-containing groups on adsorption of copper(II) ions from aqueous solution [J]. *Langmuir*, 1999, 18(15):6117.