

去除痕量邻苯二甲酸酯的活性炭选型与试验研究

曹 龙, 张朝升, 陈秋丽, 程 乐
(广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510006)

摘 要: 为了提高饮水厂对微污染水体中邻苯二甲酸酯(PAEs)的去除效果,以活性炭为吸附剂,进行活性炭选型和炭柱吸附PAEs试验。结果表明,木质炭、煤质炭、果壳炭的吸附行为均符合Freundlich经验模型。当果壳炭投加量为8 g/L时,对邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)的去除率均达到100%,对邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)的吸附容量分别为14.712和5.143 $\mu\text{g/g}$,高于煤质炭和木质炭的相应值。动态吸附试验中,果壳炭对4种PAEs的去除率均在85%以上,平衡浓度低于0.5 $\mu\text{g/L}$ 。在PAEs进水浓度为5~20 $\mu\text{g/L}$ 条件下进行果壳活性炭柱吸附试验,发现该深度处理工艺对PAEs的去除效果均满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求,且在去除率和吸附稳定性上优于常规水处理工艺。

关键词: 微污染水; 邻苯二甲酸酯; 活性炭; 吸附性能

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)07-0051-05

Activated Carbon Selection and Experimental Study for Trace Phthalates Removal

CAO Long, ZHANG Chao-sheng, CHEN Qiu-li, CHENG Le
(School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: To improve the removal of phthalic acid ester (PAEs) from micro-polluted water, the activated carbon was used as an adsorbent in an experiment which focused on activated carbon selection and carbon column adsorption of PAEs. The results showed that the adsorption behavior of three activated carbons, namely charcoal, coal charcoal, and shell charcoal, was consistent with the Freundlich empirical model. When the dose of shell charcoal was 8 g/L, the removal rate of dibutyl phthalate (DBP) and di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) reached 100%, and the adsorption capacity on dimethyl dicarbonate (DMP) and diethyl phthalate (DEP) was 14.712 $\mu\text{g/g}$ and 5.143 $\mu\text{g/g}$, respectively, which were higher than the corresponding removal rates of coal charcoal and charcoal. The removal rates of shell charcoal on the four PAEs were more than 85%, and the equilibrium concentrations were less than 0.5 $\mu\text{g/L}$. The carbon column adsorption experiment was performed with the PAEs influent concentration of 5~20 $\mu\text{g/L}$. The removal efficiency of PAEs by the advanced treatment of activated carbon met the *Standard for Drinking Water Quality* (GB 5749-2006), and was superior to the conventional water treatment

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21477027); 广东省科技计划项目(2012B030800005、2014A020216048、2014A020216049); 广州大学珠江三角洲水质安全与保护省部共建教育部重点实验室开放基金资助项目(ZSJ201602)

通信作者: 张朝升 E-mail: gdzcs@126.com

process in terms of removal efficiency and adsorption stability.

Key words: micro-polluted water; PAEs; activated carbon; adsorption capacity

邻苯二甲酸酯(PAEs),可作为软化剂和增塑剂,由于PAEs与塑料分子以氢键或范德华力连接,所以其容易泄漏到环境中。目前对PAEs的研究多集中在现状分布、分析检测等方面^[1,2],而对微污染水体中PAEs的吸附去除研究较少。

GZ市7家市政水厂的水源水、出厂水及管网末端出水均检出邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP),且所测水样的DBP均超标。另外,该市部分河段水体中也检测到了邻苯二甲酸二甲酯(DMP)。由于活性炭在给水深度处理工艺中应用广泛,因此笔者拟采用活性炭为吸附剂,以DMP、DEP、DBP、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)为吸附质,对比煤质炭、木质炭、果壳炭对PAEs的吸附容量和吸附速率,优选出吸附效果较好的活性炭。在不同PAEs浓度下,进行炭柱吸附试验,验证所选炭种对PAEs的吸附性能并对比常规水处理工艺对PAEs的去除效果,旨在为水厂去除微污染水体中的PAEs提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 主要仪器与装置

试验仪器:空气恒温振荡仪、抽滤装置、无油真空泵、固相萃取仪、LC-18固相萃取柱、氮吹仪、液相色谱检测仪、Milli-Q超纯水系统、超声波仪。原水箱为不锈钢材质,尺寸为550 mm×550 mm×360 mm。活性炭滤柱内径为150 mm,高为2 m,填料层高为800 mm,承托层高为100 mm。在原水箱及炭柱出水口处分别设取样口,炭柱装置见图1。

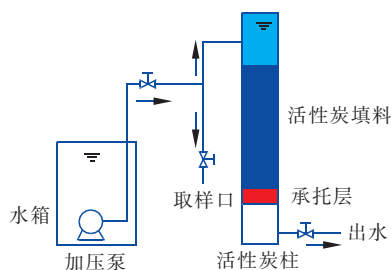


图1 炭柱装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

1.2 试验材料

木质炭、煤质炭及果壳炭的吸附特性见表1。使用前对3种活性炭进行活化预处理,并研磨至

200目,以缩短活性炭的平衡吸附时间,并将处理后的活性炭存入密闭容器中备用。

表1 活性炭吸附特性

Tab.1 Adsorption characteristics of different activated carbons

项 目	苯酚值	碘值	亚甲蓝值	单宁酸值
木质炭	92	966	253	27.1
煤质炭	75.9	1 076	311	42.3
果壳炭	113.2	1 018	288	103.5

mg·g⁻¹

试验药剂:DMP(99.5%)、DEP(99.5%)、DBP(99.5%)、DEHP(99.5%)、高纯氮气(99.99%)。流动相为甲醇(色谱纯),使用前经超声波仪脱气。DMP、DEP、DBP、DEHP的测定详见文献[2]。

1.3 吸附等温线试验

将1 mg的DMP、DEP、DBP、DEHP放入容量瓶中,用甲醇定容至1 L,此时PAEs的浓度为1 mg/L。向锥形瓶中加入100 mL的PAEs溶液,每种活性炭分别称取0、0.1、0.2、0.5、0.8、1.0 g加入锥形瓶中,密封,在25℃、150 r/min条件下振荡2 h。反应结束后,水样依次经过过滤、抽滤、固相萃取、氮吹等过程,并检测DMP、DEP、DBP、DEHP浓度。

由于Freundlich吸附等温模型适用于对低浓度物质的吸附行为,符合活性炭表面能不均匀特点^[3],故选择此模型进行试验数据拟合。

1.4 动态吸附试验

根据等温线试验优选炭种并确定最佳投加量,对优选的活性炭进行动态吸附试验。向锥形瓶中加入250 mL浓度为100 μg/L的PAEs溶液,再加入优选的活性炭,保持上述温度和振荡条件,取样时间分别为10、30、60、120、240、360 min,测定PAEs浓度。

1.5 炭柱吸附试验

在25℃条件下,使PAEs浓度依次为5、10、20 μg/L的原水经加压泵打入活性炭柱,控制进水速度为125 L/h,活性炭空床停留时间为15 min^[2]。工艺运行平稳后,在水箱及炭柱出水口取样,测定不同进水浓度下活性炭对PAEs的吸附效果。

2 结果与讨论

2.1 活性炭的性能

当活性炭投量为0.1~1.0 g时,木质炭及果壳

炭对 DBP 的去除率均达到 100%,与刘辉等的研究结果相似^[4];煤质炭在 0.1 和 0.2 g 投加量条件下, DBP 的平衡浓度分别为 2.457、0.639 $\mu\text{g/L}$,其余投加量下, DBP 的平衡浓度均为零,故未绘制活性炭对 DBP 的吸附等温线。煤质炭、木质炭、果壳炭对 DMP、DEP、DEHP 的吸附等温线如图 2 所示。

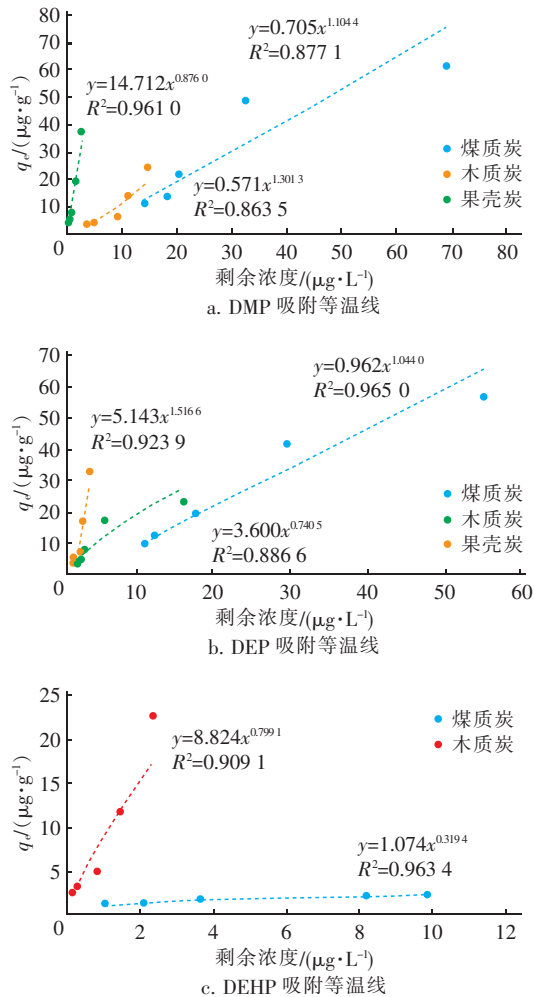


图 2 木质炭、煤质炭、果壳炭对 DMP、DEP、DEHP 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isothermal curve of charcoal, coal charcoal and shell charcoal for DMP, DEP and DEHP

由图 2 可知,3 种活性炭对 DMP、DEP、DEHP 的吸附相关系数 R^2 均大于 0.850,因此 3 种活性炭的吸附行为符合 Freundlich 经验模型。活性炭的 K 值越高表示反应越容易进行,对于 DMP,吸附容量由大到小为:果壳炭(14.712 $\mu\text{g/g}$) > 煤质炭(0.705 $\mu\text{g/g}$) > 木质炭(0.572 $\mu\text{g/g}$);对于 DEP,吸附容量由大到小为:果壳炭(5.143 $\mu\text{g/g}$) > 木质炭(3.600 $\mu\text{g/g}$) > 煤质炭(0.962 $\mu\text{g/g}$);对于 DEHP,吸附容

量由大到小为:果壳炭 > 木质炭(8.824 $\mu\text{g/g}$) > 煤质炭(1.074 $\mu\text{g/g}$)。分析等温线模型发现,活性炭对 PAEs 的吸附容量强弱顺序为 DBP > DEHP > DEP > DMP,这是由于分子质量大、溶解度低的物质更容易被活性炭吸附,如 DBP、DEHP 的分子质量相对较大,溶解度远低于 DMP、DEP,所以 DBP、DEHP 更容易被活性炭吸附。煤质炭对 PAEs 的去除效果最差,果壳炭的 Freundlich 参数 $1/n$ 值均大于 0.5,故 PAEs 容易被果壳炭吸附。

分析 3 种活性炭在不同投加量下对 PAEs 的实际吸附率,发现投加量为 8 g/L 时,3 种活性炭对 PAEs 的去除率基本稳定,继续投加活性炭对吸附效果无显著影响。这是由于水体中 PAEs 被吸附,浓度减少到一定程度后,活性炭吸附动力不足,吸附过程达到动态平衡状态。3 种炭对 PAEs 的稳定吸附率见表 2,可知果壳炭对 4 种 PAEs 的稳定吸附率均高于煤质炭及木质炭。

表 2 最佳投量时(8 g/L)活性炭对 PAEs 的吸附率

Tab. 2 Adsorption rate of PAEs by the best amount of charcoal (8 g/L)

项 目	吸附率排序
DMP	果壳炭(93%) > 煤质炭(90.8%) > 木质炭(89.2%)
DEP	果壳炭(97.2%) > 木质炭(95.5%) > 煤质炭(89.5%)
DBP	果壳炭(100%) = 木质炭(100%) = 煤质炭(100%)
DEHP	果壳炭(100%) > 木质炭(98.9%) > 煤质炭(82.7%)

对果壳炭进行动态吸附试验,选取果壳炭投量为 8 g/L,结果如图 3 所示。可知,果壳炭对 4 种 PAEs 物质的去除效果均较好,在反应初期阶段,4 种物质的去除率均达到 85% 以上,其中 DMP、DEP、DBP 的去除率超过了 90%。DEP、DBP 在 30 min 后基本达到吸附平衡,且平衡浓度低于 1 $\mu\text{g/L}$,去除率约为 100%。DMP、DEHP 两种物质的平衡浓度在吸附中后期均低于 1 $\mu\text{g/L}$,吸附时间超过 120 min 后,各种 PAEs 物质基本都达到吸附平衡,平衡浓度均低于 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。总体上看,果壳炭对 4 种 PAEs 的吸附趋势相似且都能在较短的时间内达到吸附平衡。Dastgheib 等认为,当活性炭平均孔径的大小与有机物分子直径的大小相近时,活性炭对有机物的去除效果最好。活性炭孔径分为微孔、中孔、大孔,果壳炭作为一种非极性吸附剂,表面的炭孔多为微孔,孔直径约为 5 ~ 15 μm ,比表面积能达到 1 500

m^2/g ,易吸附 DMP、DEP、DBP、DEHP 这类弱极性小分子物质,因此果壳炭对 PAEs 的饱和吸附量大于煤质炭和木质炭。

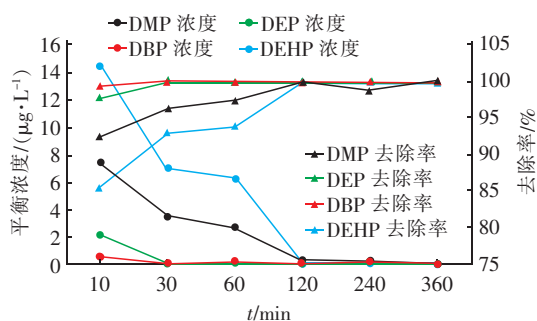


图3 动态吸附试验结果

Fig. 3 Results of dynamic adsorption test

2.2 活性炭柱吸附试验

果壳活性炭柱对 DMP、DEP、DBP、DEHP 的去除效果如图4所示。

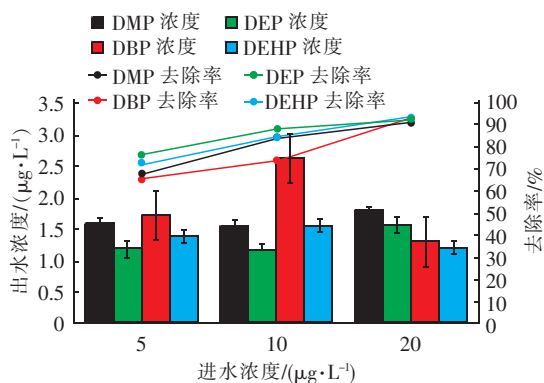


图4 果壳活性炭柱对 PAEs 的去除效果

Fig. 4 Removal effect of shell activated carbon column on PAEs

由图4可以看出,当 PAEs 进水浓度为 $5 \mu\text{g}/\text{L}$ 时,活性炭柱对 DMP、DEP、DBP、DEHP 的去除率分别为 67.8%、76.2%、65.5%、72.4%,PAEs 出水浓度为 $1.19 \sim 1.73 \mu\text{g}/\text{L}$;当 PAEs 进水浓度为 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ 时,对 DMP、DEP、DEHP 的去除率基本达到 85% 以上,PAEs 出水浓度为 $1.56 \sim 2.63 \mu\text{g}/\text{L}$;当 PAEs 进水浓度为 $20 \mu\text{g}/\text{L}$ 时,PAEs 出水浓度为 $1.202 \sim 1.795 \mu\text{g}/\text{L}$,对 DMP、DEP、DBP、DEHP 的去除率分别为 91%、92.2%、93.5%、94%,相较于 $5 \mu\text{g}/\text{L}$ 进水,去除率分别提高了 23.2%、16%、28%、21.6%,对 PAEs 去除效果较好,这与孟晓东的研究结论一致^[5]。

3 种进水浓度下,果壳活性炭柱对 DEP、DEHP 的去除效果优于 DMP、DBP,且 DMP、DEHP 与 DBP

的出水浓度满足《生活饮用水卫生标准》。在低进水浓度下,果壳炭柱对 DMP、DEP、DBP、DEHP 的去除率超过 65%。在中高进水浓度下,果壳炭柱对 DMP、DEP、DEHP 的去除率基本达到 85% 以上,说明在微污染浓度范围内,果壳活性炭柱对中高浓度的 PAEs 具有更强的去除能力。常规水处理工艺:混凝—沉淀—过滤—消毒对 PAEs 的去除效果表明^[6~10],常规工艺对中低浓度的 DMP 去除效果良好,去除率达到 95% 以上;对 DBP(中浓度)、DEHP 的去除率偏低,维持在 52.5%~78.1%,而 DEP、DBP(低浓度)的出水浓度反而比进水高,这可能是由于给水系统污染及部分设备管道中的 PAEs 成分泄漏造成的^[9]。目前,常规给水处理工艺主要是通过 PAEs 附着在水中胶体表面而发生共沉淀作用来实现对 PAEs 的去除,因此处理效果不佳。

对比活性炭柱吸附与常规工艺处理效果可知,在稳定性及去除率上,活性炭深度处理工艺对 PAEs 的去除优于常规水处理工艺,体现了果壳炭对 PAEs 物质的高效吸附性和广泛适应性。

3 结论

① 吸附等温线试验表明,果壳炭对 DMP、DEP 的吸附容量分别为 14.712 、 $5.143 \mu\text{g}/\text{g}$,优于煤质炭和木质炭,Freundlich 经验模型能很好地拟合果壳炭对 PAEs 的吸附行为。在动态吸附试验中,果壳炭对 4 种 PAEs 物质的去除率均在 85% 以上,吸附时间超过 120 min 后,4 种 PAEs 浓度皆低于 $0.5 \mu\text{g}/\text{L}$,去除效果优良而且稳定。

② 当 PAEs 进水浓度为 5、10、20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时,4 种 PAEs 物质的果壳炭柱出水浓度均低于 $2.70 \mu\text{g}/\text{L}$,符合国家标准,体现了果壳炭对 PAEs 物质良好的适应性。DMP、DEP、DBP、DEHP 的去除率随进水浓度的升高而增加,且在水体微污染条件下,果壳活性炭柱对中高浓度的 PAEs 物质具有更强的吸附性能。

③ 果壳炭经济、技术条件良好,且果壳活性炭柱深度处理工艺对 PAEs 物质的去除效果优于常规水处理工艺,因此水厂工艺升级改造时,可考虑将活性炭深度处理工艺与常规水处理工艺相结合。

参考文献:

- [1] 王凡,沙玉娟,夏星辉,等. 长江武汉段水体邻苯二甲酸酯分布特征研究[J]. 环境科学,2008,29(5):1163

- 1169.
- Wang Fan, Sha Yujuan, Xia Xinghui, *et al.* Distribution characteristics of phthalic acid esters in the Wuhan Section of the Yangtze River[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(5):1163-1169 (in Chinese).
- [2] 刘宏英,陈秋丽,张朝升,等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定水中三种邻苯二甲酸酯[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(8):122-126, 130.
- Liu Hongying, Chen Qiuli, Zhang Chaosheng, *et al.* Simultaneous determination of three phthalic acid esters in water by high performance liquid chromatography with solid phase extraction[J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(8):122-126, 130 (in Chinese).
- [3] 商菲. 活性炭吸附水中 N-DBPs 前体物的特性研究[D]. 上海:上海电力学院, 2013.
- Shang Fei. Adsorption Characteristics of the Precursors of N-DBPs in Drinking Water by Activated Carbon[D]. Shanghai: Shanghai University of Electric Power, 2013 (in Chinese).
- [4] 刘辉,方战强,曾宝强,等. 4种活性炭吸附典型内分泌干扰物 DBP 的特性[J]. *华南师范大学学报:自然科学版*, 2008, (4):87-93.
- Liu Hui, Fang Zhanqiang, Zeng Baoqiang, *et al.* Characteristic of typical endocrine disruptor DBP adsorbed using four different activated carbons[J]. *Journal of South China Normal University: Natural Science Edition*, 2008, (4):87-93 (in Chinese).
- [5] 孟晓东. 炭质吸附剂原位治理污染底泥技术研究[D]. 北京:北京交通大学, 2016.
- Meng Xiaodong. Study on the Technology of In-situ Remediation by Carbon Adsorbent of Contaminated Sediment[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2016 (in Chinese).
- [6] 林明利,崔福义,赵志伟,等. 城市给水厂应对原水发生邻苯二甲酸酯污染的处理技术及处理效能[J]. *化工学报*, 2010, 61(12):3279-3289.
- Lin Mingli, Cui Fuyi, Zhao Zhiwei, *et al.* Treatment technology and efficiency of water works for coping with pollution of phthalate esters in raw water[J]. *CIESC Journal*, 2010, 61(12):3279-3289 (in Chinese).
- [7] 邵晓玲,马军,文刚. 松花江流域某自来水厂中内分泌干扰物的调查[J]. *环境科学*, 2008, 29(10):2723-2728.
- Shao Xiaoling, Ma Jun, Wen Gang. Investigation of endocrine disrupting chemicals in a drinking water work located in Songhua River Basin[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(10):2723-2728 (in Chinese).
- [8] 陆洋,袁东星,邓永智. 九龙江水源水及其出厂水邻苯二甲酸酯污染调查[J]. *环境与健康杂志*, 2007, 24(9):703-705.
- Lu Yang, Yuan Dongxing, Deng Yongzhi. Investigation of Jiulong River water source pollution by phthalates[J]. *Journal of Environment and Health*, 2007, 24(9):703-705 (in Chinese).
- [9] 李玲,田晓梅,张霞,等. 宁夏地区饮用水中4种邻苯二甲酸酯类污染现状研究[J]. *环境与健康杂志*, 2010, 27(11):984-986.
- Li Ling, Tian Xiaomei, Zhang Xia, *et al.* Investigation of phthalates pollution in drinking water in Ningxia[J]. *Journal of Environment and Health*, 2010, 27(11):984-986 (in Chinese).
- [10] 马晓雁,高乃云,李青松,等. 黄浦江原水及水处理过程中内分泌干扰物状况调查[J]. *中国给水排水*, 2006, 22(19):1-4.
- Ma Xiaoyan, Gao Naiyun, Li Qingsong, *et al.* Investigation of several endocrine disrupting chemicals in Huangpu River and water treatment units of a waterworks[J]. *China Water & Wastewater*, 2006, 22(19):1-4 (in Chinese).



作者简介:曹龙(1994-),男,湖南郴州人,硕士研究生,主要研究方向为水处理理论与技术。

E-mail:592237939@qq.com

收稿日期:2017-10-12