

不同材质粉末炭对三氯乙醛及其前体物的吸附效能

程 乐¹, 蔡广强^{2,3}, 张金松^{1,2,3}, 黄河洵², 刘嘉祺²

(1. 广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510006; 2. 深圳市水务<集团>有限公司, 广东 深圳 518031; 3. 哈尔滨工业大学<深圳>土木与环境工程学院 深圳市水资源利用与环境污染控制重点实验室, 广东 深圳 518055)

摘 要: 为了提高饮用水水质安全保障水平, 分别以三氯乙醛(CH)水溶液和南方某水库水为研究对象, 考察了木质、煤质和椰壳等 3 种粉末活性炭(PAC)对 CH 及其前体物的控制效果, 并采用三维荧光光谱(3D-EEM)对水中的溶解性有机物(DOM)进行表征。结果表明, 3 种 PAC 对 CH 均有良好吸附作用, 最优投加量为 60 mg/L, 去除率分别为 77.46%、78.22% 和 81.36%; 3 种 PAC 在反应初期(0~0.25 h)对 CH 的吸附速率最快, 吸附 1.0 h 后 PAC 吸附趋于饱和状态; 椰壳 PAC 对 CH 前体物的去除效果稍优于木质和煤质 PAC, 最优投加量为 30 mg/L, 此时去除率为 61.39%, 而木质和煤质 PAC 最优投加量均为 50 mg/L, 相应的去除率分别为 62.22% 和 58.06%。3D-EEM 分析显示, PAC 主要通过吸附水中的芳香性蛋白质类有机物和微生物代谢产物来控制三氯乙醛生成势(CHFP)。

关键词: 粉末活性炭; 三氯乙醛; 前体物; 吸附; 三维荧光光谱

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)09-0036-06

Adsorption Efficiency of Chloral Hydrate and Its Precursors by Powdered Activated Carbon with Different Materials

CHENG Le¹, CAI Guang-qiang^{2,3}, ZHANG Jin-song^{1,2,3}, HUANG He-xun²,
LIU Jia-qi²

(1. College of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Shenzhen Water Affairs <Group> Co. Ltd., Shenzhen 518031, China; 3. Key Laboratory of Water Resource Utilization and Environmental Pollution Control in Shenzhen, School of Civil and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology <Shenzhen>, Shenzhen 518055, China)

Abstract: In order to improve the quality safety guarantee level of drinking water, removal of chloral hydrate (CH) and its precursors by the powdered activated carbon (PAC) of wood, coal and coconut shell were studied for CH aqueous solution and water from a southern reservoir, and the dissolved organic matter (DOM) in the water was characterized by three-dimensional fluorescence spectroscopy (3D-EEM). The results showed that all three kinds of PAC had good adsorption effect on CH, and the optimal dosage was 60 mg/L, with removal rates of 77.46%, 78.22% and 81.36%, respectively. The adsorption rate of the three kinds of PAC to CH was the fastest at the initial stage of adsorption reaction

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07406-004)

通信作者: 蔡广强 E-mail: guangqiangcai@163.com; 张金松 E-mail: zhangjinsong@waterchina.com

(0–0.25 h), and PAC adsorption tended to be saturated after the adsorption reaction time reached 1.0 h. In addition, the removal effect of coconut shell PAC on CH precursors was slightly better than that of wood and coal PAC, and the removal rate reached 61.39% under the dosage of 30 mg/L. While the optimal dosage of wood and coal PAC was 50 mg/L, the removal rates were 62.22% and 58.06% respectively. Moreover, 3D-EEM analysis indicated that why chloral hydrate formation potential (CHFP) was controlled by PAC adsorption was the removal of aromatic protein and microbial product in the water.

Key words: powdered activated carbon; chloral hydrate; precursor; adsorption; 3D-EEM

消毒是保障饮用水安全的重要手段,但消毒剂可与水中天然有机物(NOM)反应生成具有“三致”效应的消毒副产物(DBPs)^[1–2]。卤乙醛是含量仅次于三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)的DBPs,但其毒性更高,其中三氯乙醛(CH)是检出率和检出浓度最高的卤乙醛^[3–5]。目前,我国对饮用水中CH的限值为10 µg/L,低于发达国家日本和澳大利亚对饮用水中CH的规定(分别为20和100 µg/L)。而我国南方地区常年高温多雨,水体面源污染和藻类暴发频繁,CH具有较高的风险水平,亟需一种简单可靠的CH去除工艺,以保障供水安全。

粉末活性炭(PAC)作为水处理中用途非常广泛的一种吸附剂,具有高效、经济和灵活等优点,对水体中的天然有机物和合成有机物有良好的吸附性能,特别是在水体突发性污染应急处理方面效果突出^[6]。由于PAC种类繁多,不同材质PAC的比表面积、孔隙结构和表面官能团均存在一定差异,导致其对目标吸附物的去除效果也不尽相同。有研究^[7]发现,椰壳和果壳PAC对THMs的吸附性能优于原煤PAC,而果壳和原煤PAC对腐殖酸的去除效果更佳。傅学敏等^[8]研究了PAC、膨润土和硅藻土对CH及其前体物的吸附效果,发现PAC拥有较好的控制性能,最高去除率分别达到了86.86%和75.21%。然而,目前缺乏不同材质的PAC对CH及其前体物的控制对比研究。

为此,以CH水溶液和南方某水库水为研究对象,分析木质、煤质、椰壳等3种不同材质PAC对CH及其前体物的吸附效果,并运用3D-EEM对水中DOM的组分结构进行表征,以便更好地为CH风险控制提供理论依据和技术指导,保障饮用水供水安全。

1 试验材料与方法

1.1 试验试剂

试验过程中所用试剂均为优级纯化学试剂,所

用水来自NANOpure超纯水系统。木质PAC:100~200目,碘值为850 mg/g;煤质PAC:100~200目,碘值为800 mg/g;椰壳PAC:100~200目,碘值为950 mg/g。三氯乙醛为分析纯AR,250 g,氯化物≤0.005%,含量≥99.50%。氯储备液(1 000 mg/L,以Cl₂计)采用有效氯大于5%的次氯酸钠溶液配制而成。0.01 mol/L的磷酸缓冲溶液(pH值=7)由氢氧化钠和磷酸二氢钾配制而成。

1.2 试验方法

1.2.1 PAC投加量对去除三氯乙醛的影响

将浓度为50 µg/L的CH溶液100 mL置于锥形瓶中,分别投加3种PAC(木质、煤质和椰壳),浓度为0、10、20、30、40、50、60和100 mg/L,在恒温(25 °C)摇床上振荡2.0 h,频率为120 r/min。之后立即用0.45 µm玻璃纤维滤膜过滤,并上机检测。

1.2.2 吸附时间对去除三氯乙醛的影响

将浓度为50 µg/L的CH溶液100 mL置于锥形瓶中,分别投加60 mg/L的3种PAC,在恒温(25 °C)摇床上振荡,频率为120 r/min,振荡时间分别为0、0.25、0.5、0.75、1.0、1.5和2.0 h。之后立即用0.45 µm玻璃纤维滤膜过滤,并上机检测。

1.2.3 PAC投加量对去除三氯乙醛前体物的影响

在1.5 L原水中分别投加3种PAC,其浓度分别为0、10、20、30、40、50和60 mg/L,采用六联搅拌器进行搅拌,搅拌时间为30 min,转速为200 r/min,沉淀20 min后取上清液,用0.45 µm玻璃纤维滤膜过滤,经CH生成势(CHFP)培养后检测CH浓度。

1.3 分析方法

1.3.1 CH生成势的测定

CH生成势(CHFP)采用7 d的生成量来表征。将水样pH值调节在7.0±0.2,取水样于琥珀色玻璃瓶中,加入磷酸缓冲液和适量的氯,放入恒温培养箱(25 °C)中培养7 d,培养完成后测量其余氯值在3~5 mg/L,用硫代硫酸钠终止反应,检测水样在培

养反应前后的 CH 浓度,其差值即为 CHFP。

1.3.2 三氯乙醛浓度分析

CH 在强碱条件下容易转化生成三氯甲烷,因此通过加入足量 10 mg/L 的 NaOH 溶液,测定加碱前后三氯甲烷的浓度差,即为水样中的 CH 浓度。CH 检测仪器为 7890A 气相色谱,柱箱温度设置为 30 ℃,保持 5 min 之后,以 10 ℃/min 升温到 200 ℃,然后保持 2 min;载气柱流量为 1 mL/min,进样口温度为 220 ℃,检测温度为 230 ℃,顶空进样加热温度为 50 ℃,加热振动 40 min,仪器压力保持在 10 psi(1 psi 约为 6.895 kPa)左右。

1.3.3 三维荧光分析

采用日立 F-7000 荧光光谱仪对水样中的 DOM 进行表征,发射波长(E_m)为 280~500 nm,间隔为 2 nm;激发波长(E_x)为 200~400 nm,间隔为 5 nm,扫描速度为 1 200 nm/min。

根据相关研究^[9] DOM 三维荧光光谱可划分为 5 个区域,其中 I 区: $E_m < 330$ nm、 $E_x < 250$ nm,表征类芳香性蛋白质类物质;II 区: 330 nm $< E_m < 380$ nm、 $E_x < 250$ nm,表征类芳香性蛋白质类有机物;III 区: $E_m > 380$ nm、 $E_x < 250$ nm,表征富里酸类物质;IV 区: $E_m < 380$ nm、 $E_x > 250$ nm,表征微生物代谢产物;V 区: $E_m > 380$ nm、 $E_x > 250$ nm,表征腐殖酸类物质。对荧光光谱采用荧光体积积分法(FRI)进行积分计算。

2 结果与讨论

2.1 不同材质 PAC 对三氯乙醛的去除

2.1.1 PAC 投加量对去除三氯乙醛的影响

不同 PAC 投加量下,对 CH 的去除效果见图 1。

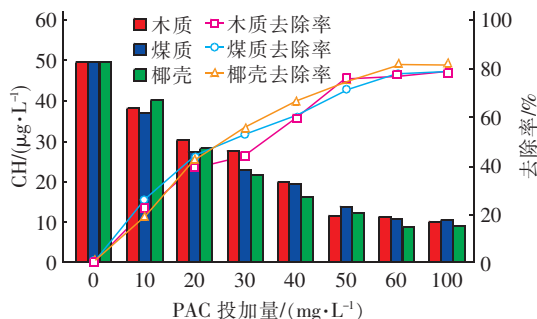


图1 PAC 投加量对去除 CH 的影响

Fig.1 Effect of PAC dosages on removal of CH

3 种 PAC 对 CH 具有较好的吸附效果,CH 去除率均随着 PAC 投加量的增大而上升,但当投加量达到 60 mg/L 时,对 CH 的吸附趋于平衡,此时木质、

煤质和椰壳 PAC 对 CH 的去除率分别为 77.46%、78.22% 和 81.36%。3 种 PAC 对 CH 的控制效能基本相当,均适用于水质 CH 超标应急处理,但椰壳 PAC 的吸附性能稍强于木质和煤质 PAC。相关研究^[10-11]表明,椰壳活性炭是微孔吸附剂,微孔容积偏大,因而更容易吸附小分子有机物,而 CH 的相对分子质量仅为 147.38,是分子质量极小的有机物。

2.1.2 吸附时间对去除三氯乙醛的影响

在 PAC 投加量为 60 mg/L 的条件下,考察吸附时间对 3 种 PAC 去除 CH 的效果,结果如图 2 所示。3 种 PAC(木质、煤质和椰壳)在反应初期(0~0.25 h)对 CH 的吸附速率最快,去除率分别达到 45.54%、46.28% 和 51.34%。这可能是由于该水样中只存在 CH 分子,没有其他吸附质与 CH 进行竞争吸附,从而导致 PAC 对 CH 的吸附速率较快。随着吸附时间的延长,3 种 PAC 对 CH 的吸附效果逐渐趋于平缓,当吸附反应时间达到 1.0 h 之后,对 CH 基本达到吸附平衡,去除率分别为 79.58%、76.32%、82.02%。

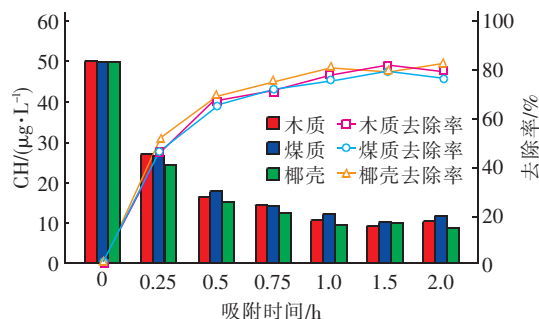


图2 吸附时间对去除 CH 的影响

Fig.2 Effect of adsorption time on removal of CH

2.2 不同材质 PAC 对三氯乙醛前体物的去除

2.2.1 木质 PAC 对三氯乙醛前体物的去除

木质 PAC 对 CHFP 的去除效果如图 3 所示。当 PAC 投加量为 0~20 mg/L 时,对 CH 前体物的去除效果显著提升,继续增大投加量则去除效果逐渐放缓。在低投加量下,吸附总比表面积相对有限,木质 PAC 会优先吸附分子质量较小的有机物,随着投加量的增大,才逐渐吸附大分子有机物,从而表现出去除率先快后慢的趋势^[12]。当木质 PAC 投加量为 50 mg/L 时,对 CH 前体物的去除率达到最大值为 62.22%。木质 PAC 的微孔和中孔结构较为丰富,有利于吸附质在孔隙中的迁移,加快其内扩散速率^[13],从而更加充分地吸附 CH 前体物。

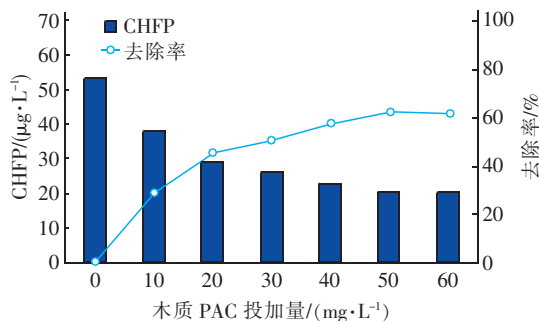


图3 木质 PAC 投加量对去除 CHFP 的影响

Fig. 3 Effect of wood PAC dosages on removal of CHFP

2.2.2 煤质 PAC 对三氯乙醛前体物的去除

煤质 PAC 投加量对去除 CH 前体物的影响如图 4 所示。随着煤质 PAC 投加量的增大,对 CHFP 的去除率也呈缓慢上升趋势,当投加量为 60 mg/L 时其去除率达到峰值为 59.91%,然而相比于 50 mg/L 投加量时的 58.06%,仅提高了 1.85%,考虑到经济性等因素,确定煤质 PAC 的最优投加量为 50 mg/L。赵振业等^[14]研究发现,煤质 PAC 的比表面积、孔隙结构均不及木质 PAC,且孔隙分布相对不均匀。此外,由于原水中有多种有机物共存,非吸附质与吸附质之间形成竞争吸附,会一定程度上占据煤质 PAC 的吸附位点,从而削弱对目标吸附物的控制效果^[15]。因而煤质 PAC 对 CH 前体物的整体吸附性能稍弱于木质 PAC。

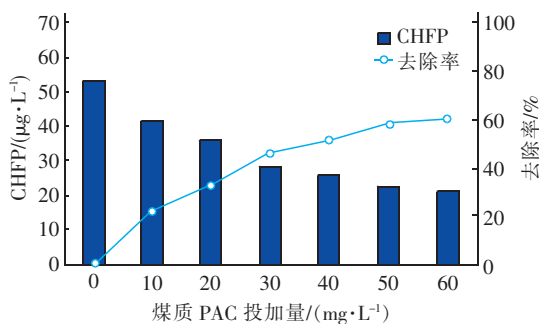


图4 煤质 PAC 投加量对去除 CHFP 的影响

Fig. 4 Effect of coal PAC dosages on removal of CHFP

2.2.3 椰壳 PAC 对三氯乙醛前体物的去除

椰壳 PAC 投加量对去除 CH 前体物的影响如图 5 所示。可知其对 CH 前体物具有较好的去除作用,在投加量为 30 mg/L 时去除率就达到了 61.39%;而继续加大投量,对 CHFP 的去除率几乎保持不变。相比于木质和煤质 PAC,椰壳 PAC 的微孔结构较为丰富,而活性炭的主要吸附位点附着在其表面的微孔上,孔径越小则越有利于对吸附质的

吸附,故椰壳 PAC 对 CH 前体物的吸附效果更佳。

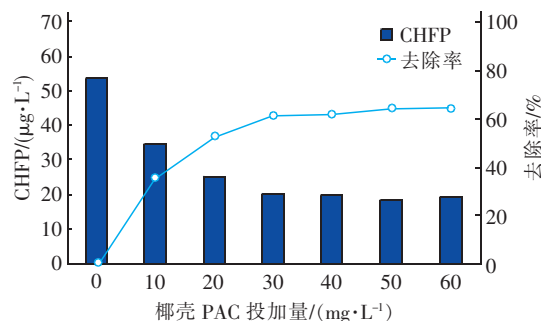


图5 椰壳 PAC 投加量对去除 CHFP 的影响

Fig. 5 Effect of coconut shell PAC dosages on removal of CHFP

2.2.4 粉末活性炭吸附 DOM 的荧光光谱

为进一步研究 PAC 对水中 DOM 不同组分有机物的去除机制,取原水及在 PAC 投量为 50 mg/L 条件下吸附后的水样进行三维荧光光谱分析,结果如图 6 所示。

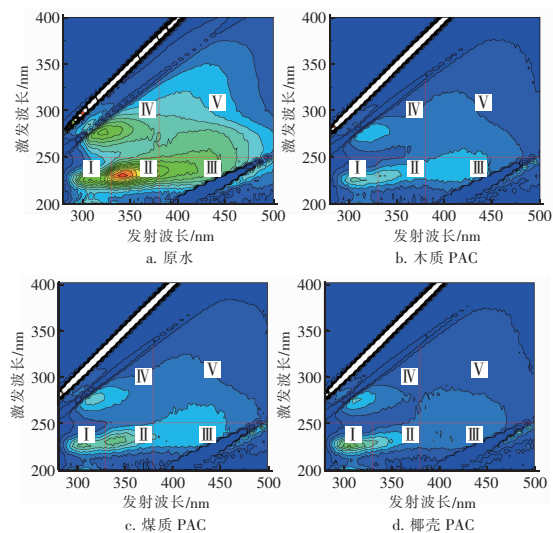


图6 不同水样中 DOM 的三维荧光光谱

Fig. 6 3D-EEM fluorescence spectra of DOM in different water samples

由图 6(a)可知, I、II 和 IV 区域有明显的特征峰形成,表明原水中的 DOM 主要为微生物代谢产物和芳香性蛋白质类有机物,而此类物质是 CH 的主要前体物质^[16]。3 种 PAC 对各区域的峰强削减呈差异化效果,特别是对 I、II 和 IV 区物质的去除尤为显著;木质和椰壳 PAC 分别对 I 和 II 区有机物的吸附效果略强于煤质 PAC。这是由于煤质活性炭表面上的酸性官能团偏多,导致其亲水性较强,从而阻碍目标吸附物进入煤质 PAC 内部孔道^[17]。此

外,对比原水可知,3种PAC出水的荧光光谱中其他区域并没有明显特征峰生成,由此可以判断,投加PAC只是通过简单物理化学作用直接予以去除,吸附过程并未形成中间产物。

3种PAC对DOM都有不同程度的削减效果,而椰壳PAC对DOM的整体去除效果最佳,其中对I、II和IV区物质的去除率分别为48.53%、76.58%和78.74%(见图7)。这也与椰壳PAC对CH前体物的去除效果比木质和煤质PAC好相吻合。活性炭吸附水体中的有机物具有一定的选择性,被吸附分子与吸附剂孔径二者需要相互匹配,才能表现出其吸附性能,而椰壳PAC因其发达的微孔孔隙结构,能最大限度地吸附CH前体物。

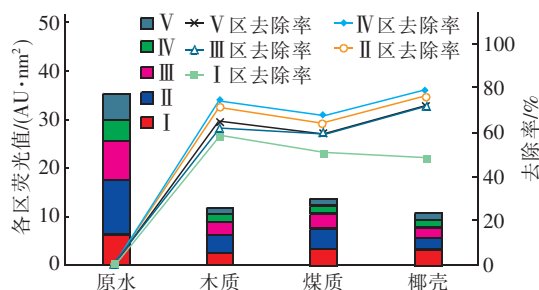


图7 不同水样中DOM的各区荧光体积分布

Fig.7 Fluorescence volume distribution of DOM in different water samples

综上所述,3种PAC对CH前体物均具有良好的吸附效果,但椰壳PAC在低投加量(30 mg/L)时就达到了较好的控制效果,优于木质和煤质PAC。通过3D-EEM分析,PAC主要通过吸附水体中的芳香性蛋白质类有机物和微生物代谢产物来控制CHFP,这与Xia等^[18]的研究结果相一致。

3 结论

① 木质、煤质和椰壳等3种PAC对CH都有良好的吸附效果,最优投加量均为60 mg/L,此时去除率分别为77.46%、78.22%和81.36%;在3种PAC的投加量均为60 mg/L条件下,CH在反应初期(0~0.25 h)的吸附降解最快,去除率分别达到45.54%、46.28%和51.34%,当吸附时间为1.0 h后,吸附反应达到平衡,对CH的最大去除率分别为79.58%、76.32%、82.02%。

② 3种PAC对CH前体物的整体吸附性能相差不大,但椰壳PAC对CH前体物的去除效果稍优于木质和煤质PAC,在30 mg/L投加量下去除率就

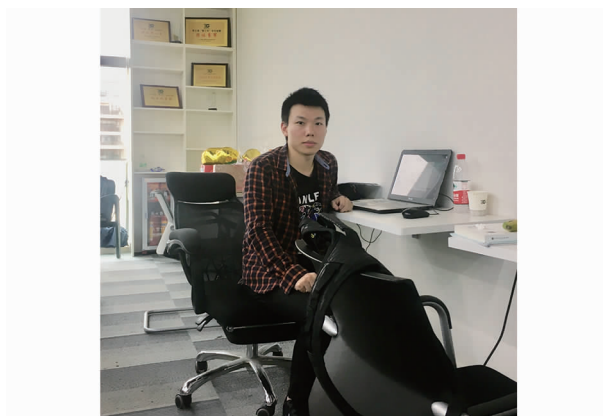
达到了61.39%,而木质和煤质PAC的最佳投加量均为50 mg/L,去除率分别为62.22%和58.06%。

③ 通过3D-EEM分析,PAC主要通过吸附水体中的芳香性蛋白质类有机物和微生物代谢产物来控制CHFP。

参考文献:

- [1] Ballmaier D, Epe B. DNA damage by bromate; mechanism and consequences[J]. Toxicology, 2006, 221(2/3): 166-171.
- [2] Wang W Y, Ye B X, Yang L S, et al. Risk assessment on disinfection by-products of drinking water of different water sources and disinfection processes[J]. Environ Int, 2007, 33(2): 219-225.
- [3] Dabrowska A, Nawrocki J. Controversies about the occurrence of chloral hydrate in drinking water[J]. Water Res, 2009, 43(8): 2201-2208.
- [4] Jeong C H, Postigo C, Richardson S, et al. The occurrence and comparative toxicity of haloacetaldehyde disinfection byproducts in drinking water[J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(23): 13749-13759.
- [5] Richardson S D, Postigo C. Drinking Water Disinfection By-products[M]. Berlin: Springer, 2011.
- [6] 刘百仓, 韩帮军, 马军, 等. 粉末活性炭吸附去除松花江原水中有有机物的研究[J]. 中国给水排水, 2008, 24(21): 38-41.
Liu Baicang, Han Bangjun, Ma Jun, et al. Removal of organic pollutants from raw water of Songhua River by powdered activated carbon[J]. China Water & Wasterwater, 2008, 24(21): 38-41 (in Chinese).
- [7] 李冰璟, 张巍, 刘婉冬, 等. 去除饮用水中三卤甲烷和腐殖酸的活性炭选型方法[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(4): 48-51.
Li Bingjing, Zhang Wei, Liu Wandong, et al. Selection of activated carbon for removing THMs and humic acid from water[J]. Environmental Pollution & Control, 2008, 30(4): 48-51 (in Chinese).
- [8] 傅学敏, 刘丽君, 蔡广强, 等. 不同吸附剂对三氯乙醛及其前体物的去除[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 4837-4841.
Fu Xuemin, Liu Lijun, Cai Guangqiang, et al. Removal of chloral hydrate and its precursors by different adsorbent[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(9): 4837-4841 (in Chinese).
- [9] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence

- excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(24): 5701 – 5710.
- [10] 孙飞,高继慧,朱玉雯,等. 典型炭材料微观结构及 SO₂ 吸附机理研究 [J]. *工程热物理学报*, 2012, 33(6): 1085 – 1089.
Sun Fei, Gao Jihui, Zhu Yuwen, *et al.* Microstructure and SO₂ adsorption mechanism of typical carbonaceous materials [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2012, 33(6): 1085 – 1089 (in Chinese).
- [11] 刘冰,余国忠,古励,等. 混凝和活性炭吸附去除微污染源水源水中 DON 的研究 [J]. *环境科学*, 2013, 34(4): 1392 – 1401.
Liu Bing, Yu Guozhong, Gu Li, *et al.* Removal of DON in micro-polluted raw water by coagulation and adsorption using activated carbon [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4): 1392 – 1401 (in Chinese).
- [12] 张婧怡,石宝友,解建坤,等. 活性炭物化性质对吸附天然水体中有机污染物的影响 [J]. *环境科学*, 2011, 32(2): 494 – 500.
Zhang Jingyi, Shi Baoyou, Xie Jiankun, *et al.* Effect of physico-chemical characteristics of activated carbon on the adsorption of organic pollutants in natural water [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(2): 494 – 500 (in Chinese).
- [13] 刘伟,李立清,姚小龙,等. 活性炭孔隙结构在其丙酮吸附中的作用 [J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2012, 43(4): 1574 – 1583.
Liu Wei, Li Liqing, Yao Xiaolong, *et al.* Role of pore structure of activated carbon in adsorption for acetone [J]. *Journal of Central South University: Nature Science Edition*, 2012, 43(4): 1574 – 1583 (in Chinese).
- [14] 赵振业,章诗芳,孙伟,等. 粉末活性炭吸附性能对比研究 [J]. *水处理技术*, 2005, 31(8): 18 – 20.
Zhao Zhenye, Zhang Shifang, Sun Wei, *et al.* Comparative study on adsorptive properties of powder activated carbon [J]. *Technology of Water Treatment*, 2005, 31(8): 18 – 20 (in Chinese).
- [15] Zoschke K, Engel C, Börmick H, *et al.* Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol onto powdered activated carbon at non-equilibrium conditions: influence of NOM and process modelling [J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4544 – 4550.
- [16] 蔡广强,刘丽君,张金松,等. 水合三氯乙醛前体物的分子量分布和荧光特性 [J]. *净水技术*, 2014, 33(5): 17 – 23.
Cai Guangqiang, Liu Lijun, Zhang Jinsong, *et al.* Molecular weight distribution and fluorescence characteristics of precursor of chloral hydrate [J]. *Water Purification Technology*, 2014, 33(5): 17 – 23 (in Chinese).
- [17] Angel Menendez J, Xia B, Phillips J, *et al.* On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: Microcalorimetric, electrochemical, and thermal desorption probes [J]. *Langmuir*, 1997, 13(13): 3414 – 3421.
- [18] Xia S J, Liu Y N, Li X, *et al.* Drinking water production by ultrafiltration of Songhuajiang River with PAC adsorption [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(5): 536 – 539.



作者简介:程乐(1991 –),男,湖北咸宁人,硕士研究生,主要从事饮用水安全保障技术研究。

E-mail: 496121547@qq.com

收稿日期: 2018 – 09 – 20