

颗粒活性炭吸附工艺对水体中甲基叔丁基醚的去除

胡娟¹, 黄流雅¹, 刘诺¹, 张巍¹, 刘友良², 应维琪^{1*} (1.华东理工大学环境工程系, 上海 200237; 2.上海兴长活性炭有限公司, 上海 201803)

摘要: 通过批式平衡实验考察了各种材质活性炭对 MTBE 的最大吸附容量以及吸附的影响因素. 结果表明各活性炭的吸附能力依次为 JHBG1>JHBG2>GCN830>F300>YK>Bamboo, 其中 2 种国产竹炭 JHBG1 和 JHBG2 对低浓度污染的地下水处理时的理论耗炭量分别为 0.14 和 0.18g/L; 水体中天然有机物对 MTBE 有一定的竞争吸附, 丹宁酸值较大的活性炭比较有利于地下水中 MTBE 的去除. 采用连续流的微型快速穿透实验(MCRB)考察了活性炭的吸附容量利用率, 结果证明活性炭吸附可以作为一种有效的地下水中 MTBE 的去除工艺, 这为 MTBE 污染场地的异位修复提供一个实际可行的参考.

关键词: 甲基叔丁基醚; 活性炭; 吸附容量; 微型快速穿透; 天然有机物

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2011)10-1637-07

Granular activated carbon adsorption technology for removal of MTBE. HU Juan¹, HUANG Liu-ya¹, LIU Nuo¹, ZHANG Wei¹, LIU You-liang², YING Wei-chi^{1*} (1.School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2.Shanghai Xingchang Activated Carbon Corporation Limited, Shanghai 201803, China). *China Environmental Science*, 2011,31(10): 1637~1643

Abstract: Methy tert-butyl ether (MTBE), a popular organic solvent and gasoline additive, has become a common groundwater pollutant. Numerous isotherm runs were conducted to evaluate the effects of contact time, initial MTBE concentration, raw material/activation, and solution composition on the adsorptive capacity of granular activated carbon (GAC) for MTBE. The adsorption capacity of the carbons employed was in the order of JHBG1>JHBG2>GCN830>F300>YK>Bamboo. JHBG1 and JHBG2 had the lower consumption amount of activated carbon (0.14 and 0.18g/L) among the six carbon samples during the treatment of low-concentration contaminated groundwater. The adsorption capacity utilization rate from micro column rapid breakthrough technique shows that the GAC adsorption was practical for removing a small quantity of MTBE from groundwater and could provide significant guidance for ectopic remediation for contaminated water.

Key words: methy tert-butyl ether; activated carbon; adsorption capacity; micro rapid breakthrough; natural organic matters

甲基叔丁基醚(MTBE)是一种无铅汽油添加剂,主要用于改善汽油性能和促进汽油完全燃烧.截至2003年,MTBE在世界范围内的年消费量大约是2.4亿升^[1],在美国城市地下水井常被检出物质中列第二位^[2].由于MTBE具有较高水溶性(20℃下溶解度为51000mg/L),一经渗透就会向水体中迅速扩散,造成水体大面积的污染.另外,由于MTBE的自然衰减很慢且与土壤的结合性较差^[3],残留在地下水体中可形成持久危害.研究表明,在美国欧洲等地区禁用后很长时间,MTBE仍残留在水源里^[4].美国城市地下水中MTBE的

检出率为27%,浓度基本小于3mg/L^[5].

我国目前尚未有系统的MTBE污染监测报告,但就当前我国汽油中MTBE添加量仍持续走高的现状来看^[6],这势必会带来严重的地下水污染.根据MTBE扩散模型,未来市政供水系统肯定会受到影响^[7].吸附工艺作为一种快速有效的方法经常被应用于各种水质处理过程中.有较多研

收稿日期: 2011-01-08

基金项目: 上海市重点学科建设项目(B506); 国家“863”项目(2007AA06Z331)

* 责任作者, 教授, wcying@ecust.edu.cn

研究者采用各种吸附材料对 MTBE 的水相吸附进行了研究,如硅藻土^[8],膨胀珍珠岩^[9],污泥^[10],沸石^[11-12],树脂^[12-13],活性炭^[14-15]等。

活性炭由于其巨大的比表面积和丰富的孔径结构,在去除水体中的微量有机物方面得以广泛应用,但是对活性炭吸附 MTBE 的应用研究大都局限在较少的活性炭样品,并且仅通过常规的吸附容量实验及连续流穿透实验来获得 MTBE 吸附数据,耗时又耗力^[16-17]。

本研究采用 4 项指标测试方法获得各活性炭的指标数据,并通过采用批式容量实验及连续流快速穿透实验,将活性炭基本性能指标(苯酚值,丹宁酸值)与对有机物的吸附性能建立对应关系,达到通过常规指标数据评估活性炭对有机污染物相对吸附的能力。对比不同材质的国内外常用炭型对低浓度 MTBE 的吸附容量结果并考察不同水质对活性炭吸附去除 MTBE 的功效影响。本研究还探讨了 MTBE 初始浓度和平衡时间对 MTBE 吸附的影响,并考察水体中共存的天然有机物对 MTBE 吸附的影响,以期提出经济可行的实际应用工艺提供基础实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

甲基叔丁基醚(色谱纯,上海阿拉丁试剂有限公司); GCN 830(椰壳材质,美国 Norit 公司),F300(煤质,Calgon 公司),bamboo(竹质),YK(椰壳,来自上海兴长活性炭厂),JHGB1, JHGB2(竹质,福建金湖活性炭有限公司)。地下水取自上海浦东某处地下水(TOC<8.8mg/L);上海自来水源自黄浦江原水,经水厂混凝过滤消毒后,水体中分子直径在 3016~3982 的有机物占 60%, 800~1800 的占 27%^[18]。本研究中去氯自来水为快速通过中型活性炭柱过滤去除余氯后的自来水(TOC<4.5mg/L);纯水(实验室自行制备,TOC<0.4mg/L)。

自制旋转摇床(5r/min);4041/KSM2 型电动咖啡研磨机(德国 BrAun 公司);ES-810 型计量泵(易威奇泵业);Agilent 7890 气相色谱(美国安捷伦公司);吹扫捕集器(美国 Tarkmar 公司);毛细管

柱 DB-35MS(30m×0.32mm×0.25μm)(美国安捷伦公司)。

1.2 MTBE 检测方法

采用吹扫捕集前处理与气相色谱结合(purge and trap + GC FID)的分析方法检测水体中较低的 MTBE 浓度。吹扫捕集条件:吹扫时间 5min,吹扫流速 60mL/min,样品传送温度 140℃,解析时间 2min,解析温度 250℃,解析流速 300mL/min。气相色谱条件:氢火焰离子化检测器(FID)温度 250℃,进样口 300℃。分流比 1:1,H₂流量 40mL/min,空气流量 400mL/min,柱温 50℃保持 1min 后以 15℃/min 升温至 100℃保持 3min,出峰时间在 3.8min 处。该方法检测下限为 10μg/L 左右,采用外标法对 MTBE 进行标线测定,获得的标线为 $y=x/10841$ (y 为 MTBE 浓度, x 为 GC 峰面积),线性相关系数 $R^2=0.9991$,满足低浓度 MTBE 检测需要。

1.3 MTBE 吸附等温线

1) 炭样预处理:咖啡研磨机将活性炭样品快速打碎成粉末状,筛取 180~325 目的活性炭颗粒用去离子水清洗至洗炭水 pH 值无明显变化,105℃干燥 12h 后存放在干燥器内备用。

2) 称取一定质量活性炭,加入目标水样配制成炭泥,在搅拌混匀状态下吸取适当体积,添加至 42mL 吸附反应瓶中,用目标水样补足至 5mL。

3) 配制高浓度 MTBE 储备液:吸取一定体积的储备液稀释成所需浓度,添加 37mL 至吸附反应瓶中,用内衬聚四氟乙烯膜的瓶盖旋紧后置于自制滚动旋转摇床中成轴向滚动;达到平衡后静置使炭样沉淀,取上层样品快速通过 0.45μm 水相系过滤头过滤后送入检测系统测得 MTBE 浓度。

4) 对剩余浓度(C_f ,mg/L)和单位质量活性炭的吸附容量以 Freundlich 吸附模式进行拟合,以双对数坐标图显示实验数据和拟合线并获得吸附模型基本参数。

吸附容量由式(1)计算:

$$X/M = (C_0 - C_f) \times V/M \quad (1)$$

式中: X/M 为吸附容量,mg/g; C_0 为起始浓度,mg/L; C_f 为平衡浓度,mg/L; V 为样品体积,L; M 为实验

样品中的用炭量,g.

X/M 和 C_f 的关系采用 Freundlich 吸附模式表达^[17-18]:

$$X/M = K C_f^{1/n} \quad (2)$$

吸附等温线均在室温 20~25℃ 下获得;反应 pH 值均为所采用水样的原始 pH 值(纯水:7.0,去氯自来水:6.5~7.0,地下水:6.5~7.5)

1.4 快速穿透曲线(MCRB)

称取一定量活性炭(120~180 目),填装到不锈钢微型穿透柱中,下端以玻璃棉衬托,上端以玻璃珠填充至满.调节计量泵流速,确定穿透装置的空床停留时间(EBCT)在设定值(进水 MTBE 浓度 C_{in} 为 1.0 mg/L 左右),用 40mL 的气相色谱瓶采集出水并测定其 MTBE 浓度(C_t),以床体积数为横坐标, C/C_{in} 为纵坐标绘制穿透曲线.

2 结果与讨论

2.1 接触时间对 MTBE 吸附容量的影响

在进行有机物吸附容量实验时,若吸附过程未达到充足接触时间而使吸附得以平衡,测得的活性炭吸附容量就会小于其最大吸附容量,不利于充分评价活性炭的吸附性能^[19].首先以 YK 炭为例,探讨不同接触时间 2,20 和 24h 下对 MTBE 的吸附情况.

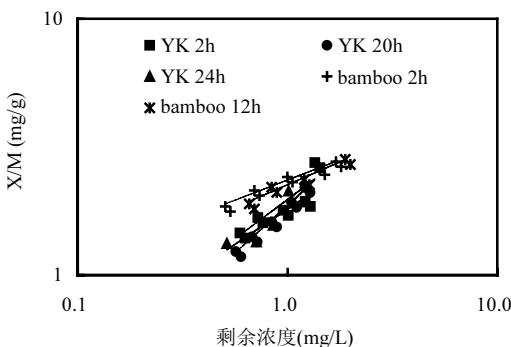


图 1 不同接触时间下的活性炭吸附等温线
Fig.1 Adsorption isotherms at different contact time

由图 1 可以看出,不同接触时间下 YK 炭 3 条吸附等温线基本重合,表明在 MTBE 剩余浓度相同时,活性炭的吸附能力基本相同.为了进一步

验证上述结论,选取竹制活性炭 bamboo 用同样方法进行吸附平衡实验,吸附时间分别采用 2,12h. 结果表明不同接触时间下,平衡浓度达到 1mg/L 时,活性炭的吸附容量误差在 5%以内,其 2 条吸附等温线也基本重合.这是由于 MTBE 是一种分子量仅为 88.4 的小分子醚类有机化合物,分子直径约为 0.62nm^[19],空间位阻很小,可快速进入活性炭微孔中而完成吸附过程,因此 2h 的接触时间即可充分达到吸附平衡.

2.1 初始浓度对 MTBE 吸附容量的影响

在 0.5,1,2mg/L 的 MTBE 初始浓度下,考察纯水中不同材质活性炭的吸附容量,结果见图 2.

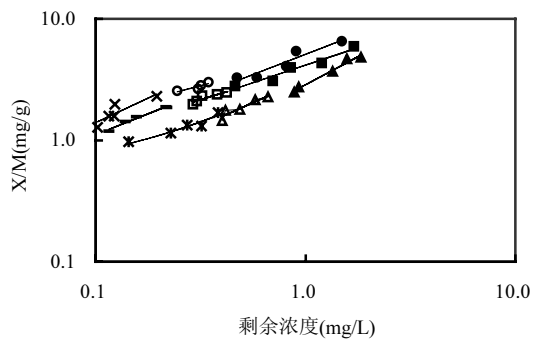


图 2 不同初始浓度下的活性炭吸附等温线
Fig.2 Adsorption isotherms of different initial

Concentration
 ×GCN830 C_0 =2mg/L ○GCN830 C_0 =1mg/L ●GCN830 C_0 =0.5mg/L
 *bamboo C_0 =2mg/L △bamboo C_0 =1mg/L ▲bamboo C_0 =0.5mg/L
 -F300 C_0 =2mg/L □F300 C_0 =1mg/L ■F300 C_0 =0.5mg/L

由图 2 可见,各种活性炭在不同初始浓度下达到相同平衡浓度范围时获得的吸附容量基本相同,可见 MTBE 初始浓度对活性炭的吸附容量影响不大.另外,将不同初始浓度下获得的吸附容量数据和剩余浓度作图,可以通过 Freundlich 吸附等温模型的拟合,线性相关系数(R^2)均可达 0.9976 以上.

2.3 活性炭基本指标对 MTBE 吸附的指示作用

活化方式和材质不同的活性炭对 MTBE 的吸附能力具有明显差异,实验考察了 6 种不同材质不同活化方式的活性炭对 MTBE 的吸附容量.图 3 为各活性炭的 Freundlich 吸附等温线.在相同进水浓度下,各活性炭对 MTBE 的吸附能力依

次为 JHBG1>JHBG2>GCN830>F300>YK>Bamboo (表 1).

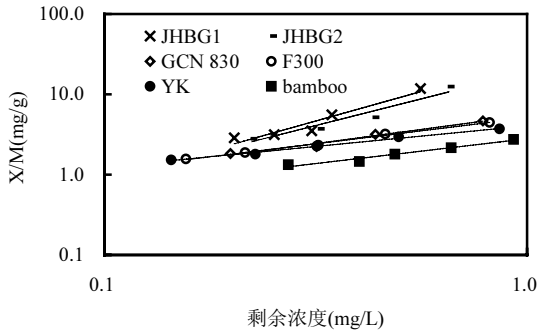


图 3 6 种不同活性炭的吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherms of MTBE for 6 GACs

表 1 各活性炭吸附性能指标及 MTBE 吸附容量估算
Table 1 Four indicators of 5 carbons and estimation of MTBE adsorption capacity

指标	JHBG1	JHBG2	GCN 830	YK	F300	bamboo
苯酚值 ^a	195	184	116	110	103	94
丹宁酸值 ^b	20	24	13	13	27	20
纯水吸附量 ^c	15.5	9.2	5.4	5.1	4.1	2.8
自来水吸附量 ^c	5.8	5.1	4.1	3.1	3.0	2.6
地下水吸附量 ^c	7.1	5.5	2.8	2.4	3.1	2.7
最小耗炭量(g/L) ^d	0.14	0.18	0.35	0.41	0.33	0.37

注: a平衡质量浓度为20mg/L的溶液中,1g活性炭所吸附的苯酚量,mg/g; b平衡质量浓度为2mg/L的溶液里,1g活性炭所吸附的丹宁酸量,mg/g; c 根据纯水,自来水和井水中的Freundlich吸附等温线计算,mg/g; d 处理进水浓度为1mg/L井水时的最小耗炭量(=1/井水中吸附容量)

不同的原材料对于活性炭的吸附性能和孔径分布有很大影响.由于获得孔径分布数据既耗时又耗力,在实际应用中可以以吸附性能指标值的大小判断活性炭对不同分子大小有机物的相对吸附容量顺序,简便快捷地初选出性能较好的活性炭^[20].由表 1 可见,各炭型对 MTBE 的吸附容量都随着苯酚值的降低而降低,苯酚值的大小可以直接反映出各活性炭对 MTBE 吸附性能的优劣.这是因为苯酚分子量为 94.2,与 MTBE 分子量非常接近;另外苯酚分子直径^[21]与 MTBE 分子直径均为 0.62nm,且两者均为极性分子,因此苯酚值作为一种常用的

活性炭性能指标值,可以很好地表征不同活性炭对 MTBE 的吸附能力.同样,作为小分子有机污染物的代表之一,三氯乙烯在活性炭上的吸附容量也可以完全有苯酚值大小来表征^[22],这为判断活性炭对小分子有机物吸附能力提供了一个快捷准确的判断依据.

另外,根据活性炭吸附容量数据,可初步估算出颗粒活性炭处理工艺的活性炭最小耗量.由表 1 可见,处理 MTBE 进水浓度为 1mg/L 的地下水时,两种国产竹炭 JHBG1 和 JHBG2 的最小理论耗炭量分别为 0.14,0.18g/L,表现出了优良的吸附性能.

2.4 水体中天然有机物对 MTBE 的竞争吸附

地下水含较多的天然有机物(NOM),这是一类自然水体中由于动植物的分解而形成的具有不确定分子量的化合物,基本都是中大型分子.一般地下水中有有机物分子量在 5000~10000 的占 45%左右^[23].本研究通过不同活性炭在超纯水、去氯自来水和地下水中的吸附容量实验,观察不同水质中 MTBE 的吸附容量变化,并通过计算进水浓度为 1mg/L 时各水质下活性炭对 MTBE 的吸附量加以考量.

从表 1 数据看出,去氯自来水和地下水中各活性炭的吸附量均较纯水有明显下降.纯水将水中导电介质、不离解胶体物质和有机物全部去除至很低,电阻率接近 18.3MΩ·cm 极限值.因此,在几乎没有其他物质竞争吸附的条件下,纯水中获得的吸附量是活性炭对 MTBE 的最大吸附容量.去氯自来水和地下水体中天然有机物的存在都不同程度降低了 MTBE 在活性炭上的吸附量.但去氯自来水中及地下水中各活性炭对 MTBE 吸附量的大小顺序并未发生改变,始终与在纯水中获得的吸附量次序保持一致.

比较同一活性炭分别在去氯自来水和地下水中的吸附量发现,在 TOC 较高的地下水中,除椰壳材质的 GCN830 及 YK 在地下水中的吸附容量明显小于其在去氯自来水中吸附量以外,竹质炭(bamboo, JHBG1, JHBG2)和煤质炭(F300)在地下水中的吸附容量反而大于 TOC 较低的自来水中的吸附量.

相对于地下水,去氯自来水中的有机物主要分布在分子量相对较小的范围内,此范围有机物易与MTBE形成竞争吸附,占据活性炭中大孔径;而活性炭中大孔一般是有机物被吸附进入活性炭微小孔的门户^[24],地下水有机物分子量分布范围较大,且区间有机物没有较小分子有机物的亲水性强^[25-26],因此很容易吸附在大孔径中,形成堵塞,由此阻挡了4000~800分子量分布区间的有机物吸附,反而限制了这些物质与MTBE的竞争吸附几率,导致部分活性炭在地下水中的吸附容量高于自来水中的。

丹宁酸值可表征活性炭上孔径大于 2.8nm 的孔径数量^[20],以此来表示活性炭对中大分子有机物的吸附能力.由表 1 可见 GCN830 和 YK 的丹宁酸值明显小于其他活性炭.这两种活性炭大孔径比例很少,很容易在发挥吸附作用的初期就被地下水环境下有机物堵塞,加之其孔径少,在去氯自来水中与有机物的竞争吸附作用也不显著,因此在去氯自来水中的吸附容量高于地下水中的.而丹宁酸值较高的活性炭中大孔径比例较高,与去氯自来水里中大分子有机物的竞争吸附作用显著,造成了自来水中 MTBE 吸附容量反而低于较高 TOC 的地下水.因此,丹宁酸值可用来指示地下水中各活性炭对 MTBE 的吸附能力,快速简便地判断出在地下水环境中有利于 MTBE 吸附的活性炭炭型。

2.5 微型快速穿透实验

在应用 GAC 处理时,由于活性炭塔空床停留时间(EBCT)等操作条件的限制,活性炭的吸附容量无法完全体现.必需通过连续流穿透实验来估计在实际处理时的活性炭吸附容量利用率.微型快速穿透实验(MCRB)是本研究室提出的一种便捷、快速及环境友好的活性炭测试方法.采用 120~180 目的活性炭和小于 10s 的较短的空床停留时间(EBCT),大大缩短了穿透实验所需的时间,可以在普通的环境实验室中进行.由于炭量少,压力大,它可以迅速达到穿透,克服了传统小型柱实验耗时耗材的缺点^[27].根据穿透实验结果可筛选出最佳炭型,确定活性炭吸附技术是否能够达到处理要求,并估算其处理成本.图 4 和图 5 为初始

浓度 1mg/L 时 EBCT 分别为 10s 和 5s 左右各活性炭在去氯自来水和地下水中的快速穿透曲线.

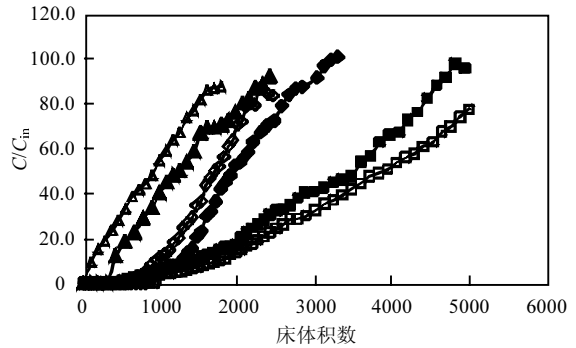


图 4 MTBE 快速穿透曲线(EBCT=10s)

Fig.4 Breakthrough curves of MTBE in different water (EBCT=10s)

注:图中实心点和空心点分别为在地下水和去氯自来水中获得

- GCN830,EBCT= 10.17s —◇— F300,EBCT= 10.06s
- GCN830,EBCT= 9.82s —◆— F300,EBCT= 9.87s
- ▲— bamboo,EBCT= 10.1s —△— bamboo,EBCT= 10.1s

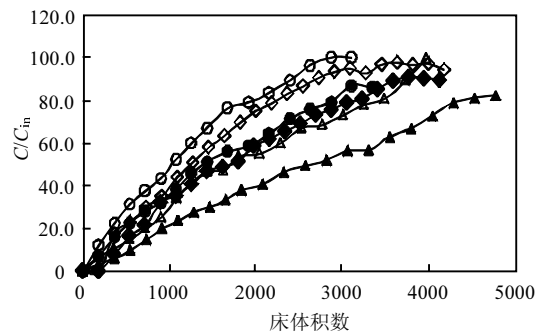


图 5 MTBE 快速穿透曲线(EBCT=5s)

Fig.5 Breakthrough curves of MTBE in different water(EBCT=5s)

注:图中实心点和空心点分别为在地下水和去氯自来水中获得

- △— JHBG1,EBCT= 5.00s —▲— JHBG1,EBCT= 4.91s
- ◇— JHBG2,EBCT= 5.03s —◆— JHBG2,EBCT= 5.03s
- bamboo,EBCT= 5.00s —○— bamboo,EBCT= 4.96s

从图 4 可见,去氯自来水中各活性炭对 MTBE 的吸附性能顺序与平衡容量实验中体现的顺序一致,为 GCN830>F300>bamboo;在地下水中的吸附性能也与吸附容量实验中一致,这印证了前文中苯酚值可准确指示各活性炭相对吸附能力的结论.另外,F300 和 bamboo 在去氯自来水中先行发生穿透,而 GCN830 在地下水中先发生穿透也说明了在连续流状态下,丹宁酸值仍可

准确的指示地下水中各活性炭吸附小分子有机物的相对处理能力.图 5 为三种竹质活性炭分别在较短的 EBCT 下在去氯自来水和地下水中的快速连续流穿透曲线.结果表明这 3 种丹宁酸值较大的竹质活性炭在去氯自来水中比在地下水中更易发生穿透.竹炭目前作为一种环保型材料,由于其来源广泛且可再生性强^[28],更适合于应用于地下水微污染的处理过程.

由表 2 数据可见,在快速穿透实验中,丹宁酸值较大的活性炭对地下水中 MTBE 的吸附容量

利用率大于自来水中的,这与吸附容量试验结果一致.在 MTBE 刚刚可以检出时,丹宁酸值偏大的活性炭吸附容量利用率较低;但随着床体积数的增大,其吸附容量利用逐渐增大,在 $C_t/C_{in}=0.5$ 时,竹炭等吸附容量利用率明显增大;可以看到, JHBG1 及 JHBG2 在 EBCT 缩短一半,运行结束时其吸附容量利用率远高于国外成熟商业炭 GCN830 和 F300 原利用率的 50%,这说明处理地下水中 MTBE 时,采用丹宁酸值较大的活性炭是具有优势的.

表 2 MCRB 运行效果计算汇总

Table 2 Summary of MTBE breakthrough curves

MCRB 柱	MTBE _{in} (mg/L)	EBCT (s)	流速 (mL/min)	炭量 (g)	进水 MTBE ^a (mg)	去除率 ^b	MTBE 去除量 ^c (mg)	MTBE 吸附容量 ^d (mg)	吸附容量利用率 ^e (%)	
									$C_t/C_{in}=0.02$	$C_t/C_{in}=0.50$
GCN 830 ^f	1.083	9.82	2.4	0.4006	1.94	0.77	1.49	1.65	14.76	70.90
GCN 830 ^g	1.149	10.17	2.2	0.4026	2.11	0.65	1.37	1.97	17.25	66.17
F300 ^f	1.080	9.82	4.2	0.5008	2.15	0.63	1.35	1.50	31.22	62.27
F300 ^g	1.111	10.04	4.6	0.5009	2.15	0.70	1.51	1.54	30.64	66.74
bamboo ^f	1.061	10.10	3.5	0.4001	1.42	0.53	0.75	1.03	4.20	43.65
bamboo ^g	1.082	10.10	3.5	0.3994	1.37	0.67	0.92	1.11	5.00	65.67
JHBG1 ^f	1.113	4.91	6.0	0.4004	2.60	0.56	1.46	2.33	4.20	35.70
JHBG1 ^g	1.117	5.00	6.6	0.3999	2.89	0.63	1.82	2.84	1.50	47.44
JHBG2 ^f	1.111	5.03	8.2	0.4004	2.37	0.36	0.85	2.06	1.01	28.40
JHBG2 ^g	1.328	5.03	8.6	0.3009	3.19	0.58	1.85	2.18	2.50	49.64
bamboo ^f	1.290	4.96	5.7	0.4002	2.54	0.34	0.86	1.03	2.80	56.40
bamboo ^g	1.328	5.00	6.1	0.3996	2.79	0.45	1.26	1.11	4.20	69.21

注: a. MTBE 进水总量 = (EBCT × 床体积 × MTBE_{in} × 流速) / (60 × 1000); b. 去除率 = 穿透曲线上部面积 / 运行完成时的总面积; c. MTBE 去除量 = MTBE 进水总量 × 去除率; d. MTBE 吸附容量 = 炭量 × 进水浓度 (MTBE_{in}) 时的吸附容量 (由 Freundlich 吸附等温线估算); e. 吸附容量利用率 = 浓度为 C 时的 MTBE 去除量 / MTBE 吸附容量 × 100%; f. 自来水中测得数据; g. 地下水中测得数据

3 结论

3.1 在不同较低初始浓度下获得的 Freundlich 吸附等温线相差很小,因此低浓度范围内 MTBE 初始浓度对活性炭吸附容量无显著影响.

3.2 MTBE 属于小分子有机污染物,液固间传质较快,2h 内达到吸附平衡.

3.3 苯酚值的大小可准确预测不同活性炭对 MTBE 的吸附性能优劣;纯水中各活性炭对 MTBE 的吸附能力最大.自来水和地下水中所含的 NOM 均会不同程度的降低活性炭对 MTBE

的吸附能力.

3.4 批式平衡实验证明丹宁酸值作为一项常用活性炭指标,可以很好的指示不同水环境下各活性炭对 MTBE 的相对吸附能力大小;快速穿透实验曲线进一步验证了丹宁酸值较大的活性炭更适合地下水中 MTBE 的去除.

3.5 自来水和地下水中所含 NOM 的分子直径分布差异造成各活性炭对 MTBE 的吸附能力在不同水环境下有所差异;中大孔径比例较大的活性炭受自来水里中大有机物的竞争吸附影响较大,中大孔径较小的活性炭受地下水中大型有机

物的堵塞作用影响较大。

参考文献:

- [1] 施劲松. MTBE 供需现状及其前景展望 [J]. 当代石油石化, 2003,11(7):23-27.
- [2] 于晓章.汽油添加剂甲基叔丁基醚(MTBE)对环境的危害性 [J]. 生态科学, 2003,22(3):257-260.
- [3] Schirmer M, Barker J F. A study of the long-term MTBE attenuation in the Borden aquifer, Ontario, Canada [J]. Ground Water Monitoring and Remediation, 1998,18(2):113-122.
- [4] Squillace P J, Zngorski J S, Wilber W G et al. Preliminary assessment of the occurrence and possible source of MTBE in groundwater in the united states, 1993-1994 [J]. Environmental Science and Technology, 1996,30(5):1721-1730.
- [5] Squillace P J, Moran M, Lapham W, et al. Volatile organic compounds in untreated ambient groundwater of the United States,1985-1995 [J]. Environmental Science and Technology, 1999,33(23):4176-4187.
- [6] 钱伯章. MTBE 的需求动向和替代措施 [J]. 当代化工, 2001,(4):227-229.
- [7] Lemke L D, Cypher J A. Postaudit evaluation of conceptual model uncertainty for a glacial aquifer groundwater flow and contaminant transport model [J]. Hydrogeology Journal, 2010,18: 945-958.
- [8] Aivaliotia M, Vamvasakisa I, Gidarakos E. BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010,178(1-3):136-143.
- [9] Lyew D, Guiotb S R, Monota F, et al. Comparison of different support materials for their capacity to immobilize *Mycobacterium* austroafricanum IFP 2012 and to adsorb MTBE [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, 40(6):1524-1530.
- [10] Sun P T, Salanitro J P, Tang W T. Fate and biokinetics of methyl-t-butyl ether in activated sludge systems and its engineering significance [C]// 51 Industrial waste conference, 1997, 507-524.
- [11] Anderson M A. Removal of MTBE and other organic contaminants from water by sorption to high silica zeolites [J]. Environ. Sci. Technol., 2000,34(4):725-727.
- [12] Hung H W, Lin T F. Adsorption of MTBE from contaminated water by carbonaceous resins and mordenite zeolite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,135(1-3):210-217.
- [13] Annesini M C, Gironi F, Monticelli M B. Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds [J]. Water Research, 2000,34(11):2989-2996.
- [14] Detlef R U K, Matsu Y, Snoeyink V L. Predicting the capacity of powdered activated carbon for trace organic compounds in natural waters [J]. Environmental Science and Technology, 1998,32(11): 1694-1698.
- [15] Stouffer M R. Carbon optimized activated carbons for MTBE removal in POU-POE systems—coconut versus coal [J]. Water Conditioning and Purification, 2001,35:34-36.
- [16] Tom C S, Medhi W, Suffet M. Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water [J]. Water Research, 2003,37(2): 375-385.
- [17] Sutherland J, Kekobad J, Adams C. Treatability of alternative fuel oxygenates using advanced oxidation, air stripping, and carbon adsorption [J]. Journal of Environmental Engineering, 2005,(5): 623-631.
- [18] 高乃云,李富生,汤浅晶,等.上海源水中 DOM 的分子质量及去除特性 [J]. 中国给水排水, 2001,17(12):13-18.
- [19] 李冰璟.吸附和生物降解在活性炭塔中去除进水中 MTBE 的研究 [D]. 上海:华东理工大学, 2010.
- [20] 张 巍,应维琪,常启刚,等.水处理活性炭吸附性能指标的表征与应用 [J]. 中国环境科学, 2007,27(3):289-294.
- [21] Ulker B, Batchimeg G, Halil D, et al. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH [J]. Energy Conversion and Management, 2010,51(2):235-240.
- [22] Huang L Y, Yang Z D, Li B J, et al. Granular activated carbon adsorption process for removing trichloroethylene from groundwater [J]. AIChE Journal, 2010,57(2):542-550.
- [23] 袁 东.膜法深度处理地下水工艺中有机物分子量分布规律研究 [J]. 膜科学与技术, 2008,28(4):35-42.
- [24] Patricia A Q, Li L, Detlef R U. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter [J]. Water Research, 2005,39(8):1663-1673.
- [25] Li Q, Snoeyink V L, Marin, B J, et al. Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds [J]. Water Research, 2003,37(4):773-784.
- [26] Li Q, Snoeyink, V L, Marin, B J, et al. Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight [J]. Water Research, 2003,37(20):4863-4872.
- [27] 常启刚,应维琪,张 巍,等.活性炭应用测试新技术—微型快速穿透实验 [J]. 中国环境科学, 2006,26(3):275-279.
- [28] 张齐生.重视竹材化学利用,开发竹炭应用技术 [J]. 竹子研究汇刊, 2001,20(3):34-40.

作者简介: 胡 娟(1985-),女,甘肃天水人,华东理工大学环境工程系博士研究生,主要从事地下水中微污染有机物的处理.发表论文 1 篇.