

【国家“863”高技术研究发展计划资助项目(2002AA601130)】

【国家科技攻关计划重大资助项目(2003BA808A17)】

饮用水强化处理技术

Strengthening Treatment Technology for Drinking Water

高乃云 严敏 乐林生 | 著

范瑾初 | 审



化学工业出版社

环境·能源出版中心

国家“863”高技术研究发展计划资助项目 (2002AA601130)

国家科技攻关计划重大资助项目 (2003BA808A17)

饮用水强化处理技术

高乃云 严 敏 乐林生 著
范瑾初 审

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

饮用水强化处理技术/高乃云, 严敏, 乐林生著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 5
ISBN 7-5025-6896-4

I. 饮… II. ①高…②严…③乐… III. 饮用水-水处理 IV. TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 031136 号

饮用水强化处理技术

高乃云 严 敏 乐林生 著

范瑾初 审

责任编辑: 管德存 邹 宁

责任校对: 王素芹

封面设计: 胡艳玮

*

化学工业出版社 出版发行
环境·能源出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

[http:// www. cip. com. cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 19 1/4 字数 472 千字

2005 年 6 月第 1 版 2005 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6896-4

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前言

饮用水水源的水质受到环境因素的影响渐趋恶化,已是全世界普遍存在的问题。与此同时,饮用水水质标准在经常修订,水质检验技术也在不断提高。世界上的一些机构和国家根据现实条件提出了新的水质标准,我国也不例外。

水源污染和饮用水水质标准经常修订之间的矛盾,必须由相适应的水处理技术来解决。而现有的常规处理难以满足日益提高的水质要求,特别是对于不易去除的污染物,很有必要采取一些强化处理技术。

饮用水处理技术处于不断发展之中,有些已积累了一定的经验,有些则需要继续研究探索,本书的目的在于介绍国内外加强饮用水处理的部分经验,其中包括同济大学的研究成果。全书共分五章。

粉末活性炭(PAC)可以去除常规处理所不能去除的有机物,早在20世纪欧洲一些国家就用以去除臭味,据现在的研究,PAC还可以去除三卤甲烷和致突变物等有毒有害物质。本书通过实例讨论PAC品种的选择、投加量和投加点的确定以及处理效果等问题。

石英砂变性滤料也称涂层滤料过滤技术。它是在载体如石英砂的表面涂以铁、铝的氧化物或氢氧化物,通过改变滤料表面的特性来加强过滤效果,这是十余年来提出的课题。因为增强了滤料表面的吸附作用,对浊度、水中金属(砷、锌、铜、铁、锰、镉、铬)和微生物(细菌、大肠菌、隐孢子虫)均有较好的去除效果,本书还介绍了变性滤料的制备方法。

臭氧氧化技术很早以前已经在欧洲水厂中应用以去除臭味、有机物和灭活细菌、病毒等,近年来我国也有少数水厂开始应用。本书介绍国内外应用臭氧的实践经验以及针对上海市水源所进行的预臭氧化试验。

生物活性炭过滤是通过滤池的吸附和生物降解作用,去除可生物降解有机物,降低色度、AOC、THMs、HAAs,去除氨氮、有害微生物和硝酸盐等并可减小配水系统中细菌再生长的可能性。本书也提及水厂应用深度氧化法(O_3/H_2O , UV/H_2O_2)的实例,以及臭氧氧化时的过滤效果比较。由于国内有些水厂已经或即将采用生物活性炭过滤技术,所以介绍了国外同类型水厂的水质实测情况。

配水管网的水质稳定性也是十余年来提出的课题,即经过消毒的出厂水在配水管网内又出现了细菌再生长的现象,本书就此叙述水质稳定性的测定指标和生物测定方法,其在水处理效果评价中的应用,配水系统中出现大肠菌的原因以及控制水质稳定性的方法。

鉴于我国的饮用水水质指标和发达国家水质指标的差距正在缩小,相信水处理技术和处理效果也能在不久的将来和国外并驾齐驱,本书作者虽然尽了很大努力,想在水处理技术方面提供有用的信息,对该领域的发展有所贡献,但是总感到赶不上科技发展的步伐,书中必然存在不足之处,希望与同行相互探讨并给予指正。

本书由高乃云(同济大学教授)、严敏(浙江工业大学教授)、乐林生(上海市自来水市

北有限公司总经理兼总工) 编著, 范瑾初(同济大学教授) 主审。参加本书内容试验研究的有金伟、殷娣娣、徐斌、芮旻、汪晶、王保奎、蔡云龙、张红专、汪力、伍海辉、苏定江、刘成、曾文慧、杨玲、牛章彬和栗永利等。感谢严煦世教授对本书写作的指导和提出的宝贵意见以及所做的贡献; 感谢国家高技术研究发展计划、上海市自来水市北有限公司、上海自来水闵行有限公司和镇江市自来水公司为本书所提供的研究条件。

目 录

第一章 饮用水粉末活性炭强化处理技术	1
第一节 饮用水活性炭强化处理技术的国内外状况.....	1
第二节 粉末活性炭的结构和物理化学性能.....	2
第三节 粉末活性炭吸附动力学.....	3
一、物理和化学吸附.....	3
二、活性炭的吸附动力学.....	5
第四节 粉末活性炭吸附技术的应用.....	9
第五节 粉末活性炭品种选择	10
一、粉末活性炭试验工况	10
二、搅拌试验	11
三、炭液分离方式	11
四、测试指标及方法	12
五、最佳炭种选择	12
第六节 粉末活性炭投加	14
一、PAC 投量估计	14
二、粉末活性炭的有机物去除率	16
三、最佳投炭量确定	16
四、粉末活性炭投加点	18
第七节 粉末活性炭处理效果	20
一、静态吸附试验 (I) 结果和分析	20
二、模拟静态试验 (II) 结果与分析	24
三、TOC 去除效果	25
四、色度去除效果	26
五、优先污染物去除效果	26
六、粉末活性炭出水致突变性试验	27
第八节 悬浮型粉末活性炭吸附过滤技术	28
第九节 粉末活性炭与膜过滤的联用工艺	30
第十节 粉末活性炭的使用管理	32
第二章 饮用水的石英砂变性滤料过滤技术	34
第一节 石英砂变性滤料过滤技术的国内外状况	34
第二节 铁和铝的氢氧化物和氧化物性质	36
一、铁的氢氧化物和氧化物	37
二、铝的氢氧化物和氧化物	38
三、表面位置和表面态	39

第三节 变性滤料制备和物化性质测定	40
一、变性剂	40
二、变性滤料的载体——石英砂	40
三、石英砂涂层前的筛选和表面预处理	41
四、变性滤料的制备	42
五、变性滤料的比表面积测定	42
六、采用扫描电子显微镜进行表面分析	44
七、采用 X 射线衍射的表面结构分析	45
八、氧化铁变性砂的表面电荷	50
九、氧化铁变性砂的特点和吸附性质	52
十、变性滤料涂层理论分析	53
第四节 变性滤料去除浑浊度和有机物的效果	54
一、涂铝砂的浑浊度和有机物去除效果	54
二、涂 FeCl_3 砂对浑浊度和有机物的去除	57
三、II 型涂铁砂对浑浊度和有机物的去除	58
第五节 变性滤料除锌性能研究	61
一、涂铝砂变性滤料的除锌效果	61
二、变性滤料 II 型涂铁砂除锌	67
三、涂铝砂除锌吸附等温线	68
四、涂铝砂除锌理论分析	70
五、表面沉积模型的概念	71
第六节 变性滤料除氟效果	71
一、变性滤料除氟性能研究	71
二、I 型涂铁砂除氟吸附等温线	73
三、除氟理论分析	75
第七节 变性滤料除砷性能研究	76
一、除砷静态试验	76
二、除砷动态试验	76
三、除砷的影响因素	77
四、除砷吸附等温线	78
五、除砷理论分析	79
第八节 变性滤料试验小结	80
第九节 变性滤料除微生物	81
第十节 变性滤料过滤去除隐孢子虫	83
一、变性滤料制备	84
二、 ζ 电位测定	84
三、石英砂和变性滤料的 Fe、Al 含量	85
四、达到虚稳态条件	85
五、变性滤料对过滤性能的影响	85

第三章 饮用水臭氧氧化技术	87
第一节 饮用水臭氧化处理的国内外状况	87
第二节 臭氧的物理化学性质和臭氧化工艺组成	91
一、臭氧的物理化学性质	91
二、臭氧化工艺的主要组成部分	94
第三节 臭氧在水处理中的应用	100
一、杀菌消毒和生物灭活	100
二、灭活病毒	102
三、氧化无机物	103
四、氧化有机微污染物	106
五、除藻	109
六、助凝作用	110
七、去除洗涤剂	111
八、去除农药	111
九、除氨	111
十、有机卤代物的去除效果	112
十一、臭氧副产物	112
第四节 黄浦江水源的臭氧化研究	119
一、黄浦江和长江水源水质特点和常规处理效果	120
二、氯化和预臭氧化效果比较研究	134
三、预氯化和预臭氧化试验结果与分析	139
第四章 臭氧-活性炭过滤技术	160
第一节 臭氧-活性炭过滤技术的发展和水处理中活性炭应用状况	160
一、臭氧-活性炭过滤技术的历史与作用	160
二、水处理中活性炭的应用状况	163
第二节 生物滤池的预氧化	173
一、臭氧化水中的细菌生长	173
二、投加臭氧时生成的可生物降解有机物	173
三、臭氧化对 AOC 和 BDOC 的影响	174
四、臭氧化对 GAC 滤池去除有机物的影响	176
五、臭氧化后水中总有机物浓度变化	177
六、降低 TTHMs 浓度	177
七、生物再生长	178
第三节 生物活性炭 (BAC) 滤池的性能	178
一、吸附作用、生物活性和生物再生	178
二、生物过滤性能	180
三、影响滤池生物活性的因素	186
四、生物活性炭滤池中生物过程的优缺点	188
五、活性炭滤池中的菌落计数	189
六、生物活性炭滤池的运行经验	191

七、其他相关问题	193
第四节 深度氧化-活性炭过滤	195
一、深度氧化法的进展	195
二、深度氧化的化学性质	197
三、基于臭氧 (O_3) 的深度氧化法	198
四、基于紫外光的深度氧化法	200
五、甲基三代丁酯醚 (MTBE) 污染的地下水深度氧化处理	203
六、深度氧化法 (O_3/H_2O_2) 在饮用水处理厂中的应用	204
七、UV/ H_2O_2 法去除自来水中的 TOC	206
八、AOPs/生物膜法去除 TOC 和 DOXFP	207
九、应用 UV- H_2O_2 光激发氧化去除饮用水中阴离子表面活性剂的试验研究	209
十、饮用水中内分泌干扰物——双酚 A 的臭氧氧化降解研究	215
第五节 生物活性炭滤池实例	222
一、法国巴黎 Neuilly-sur-Marne 水厂 GAC-砂双层生物滤池	222
二、法国 Choisy-le-Roi 水厂生物活性炭滤池的生物活性	224
三、比利时 Antwerp 水厂生物活性炭滤池	226
四、美国 Monmouth 水厂生物活性滤池	228
五、美国 Patuxent 水厂	231
第六节 上海市水厂臭氧-生物活性炭工艺试验实例	232
一、活性炭品种的选择	232
二、活性炭碘值、亚甲基蓝测试	234
三、吸附量测定	236
四、动态吸附量测试	237
五、活性炭吸附等温线测试	245
六、活性炭吸附速度测试	246
七、活性炭的选择小结	248
八、生物活性炭试验工艺流程与工艺参数	249
第五章 配水系统水质的生物稳定性	268
第一节 饮用水的生物稳定性	269
第二节 饮用水中可降解有机物和细菌生长潜力的测定	270
一、生物测定方法	270
二、各种测定方法比较	272
三、各种测定方法在水处理效果评价中的应用	273
第三节 配水系统中的大肠菌	274
一、配水系统中出现大肠菌的原因	274
二、水处理时泄漏	275
三、侵入	276
四、交叉连接	276
第四节 影响细菌存活和生长的因素	276
一、消毒剂种类和浓度	277

二、可降解有机物的阈浓度·····	278
三、水管腐蚀和腐蚀控制·····	278
四、环境因素·····	279
第五节 生物膜·····	280
一、消毒剂和消毒·····	281
二、消毒剂对生物膜的影响·····	281
第六节 加强饮用水生物稳定性的方法·····	285
一、水处理条件对 AOC 和 BDOC 的影响·····	285
二、美国水厂的调查结果·····	286
三、常规水处理对 DOC、BDOC 和 AOC 的影响·····	287
四、氯胺化配水系统的生物稳定性·····	288
五、生物处理·····	289
六、其他控制配水系统内细菌再生的方法·····	289
附录 生活饮用水水质卫生规范·····	291
参考文献·····	293

第一章 饮用水粉末活性炭 强化处理技术

第一节 饮用水活性炭强化处理技术的国内外状况

活性炭在水处理中的应用已有悠久的历史。据记载,原捷克斯洛伐克在 1925 年率先在水处理中使用活性炭。20 世纪 30 年代德国已在给水处理中使用了活性炭,当初使用目的是去除水中的剩余氯,到了 20 世纪 50 年代以后,活性炭主要用于去除水中天然或加氯后产生的异臭和异味。到 1970 年,法国的大型水厂引入粉末活性炭(PAC)处理工艺。

欧洲其他国家的情况也一样。位于莱茵河下游的荷兰存在原水水质的恶化问题,活性炭成为其水处理中不可缺少的工艺。在鹿特丹市,1966 年建成的贝伦普拉特净水厂采用了粉末活性炭处理,而 1977 年建成的克拉林根(Kralingen)净水厂也引入了颗粒活性炭处理。

1927 年美国芝加哥市自来水原水中发现了苯酚,通过净水厂的加氯处理,出现恶臭的氯酚味,随后用粉末活性炭加以去除。在 1965 年以前,美国已有 1500 个以上的活性炭净水装置分布于大约 1000 个城市。据 1984 年调查的美国 683 个水厂(包括 500 个最大的公用事业)中,有 25%采用粉末活性炭,主要用于控制臭味,也有用以去除无臭味的有机物,投加量个别水厂大于 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,通常少于 $25 \sim 50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。而日本到 1963 年已普遍实现用粉末活性炭净化饮用水。

由于活性炭能有效去除污水中大部分有机物和某些无机物,因此,20 世纪 60 年代初,欧美各国开始大量使用活性炭吸附法处理城市饮用水和工业废水,目前给水处理中应用活性炭已成为城市污水和工业废水深度处理和污染水源净化的有效手段。

我国也在 20 世纪 60 年代末开始将活性炭技术用于污染水源的除臭、除味,早在 1966~1967 年,我国沈阳市南塔水源地已经采用活性炭进行地下水水源脱臭去味处理,大大地改善了饮用水水质;1975 年在甘肃兰州白银有色金属公司建成了 $30000\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 的活性炭净水装置,净化被石油化工废水污染的地表水。

综上所述,粉末活性炭是饮用水深度处理中常用的技术之一。在生活饮用水处理时,用以去除水的臭味以及酚、卤代甲烷、微量有机物、各种有毒有害物质和剩余氯等;高纯水制备时,在离子交换之前预先用活性炭去除水中的有机物、微生物、胶体和余氯等,以免离子交换树脂被有机物污染,影响其离子交换能力和使用寿命;很多国家和地区例如荷兰、法国、比利时、英国、卢森堡、瑞典、美国、日本、丹麦和意大利均用活性炭去除饮用水中的臭味和微量有机污染物。

在美、日等国家每年用于水处理的活性炭往往占他们全年活性炭总产量的 40%~50%。当粉末活性炭用于去除水中的臭味时,其投加量一般为 $2 \sim 15\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;在水源临时受污染,用于应急去除水中有机物时,粉末活性炭投加量约为 $10 \sim 90\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。粉末活性炭对

产生嗅味的土臭素和 2-甲基异冰片具有良好的吸附能力；对杀虫剂和除草剂也有良好的去除效果。

根据美国 683 个水厂（其中包括 500 个最大的公用企业）的调查结果，在 1976 年约有 25% 的水厂应用 PAC，1984 年的调查也是如此。应用 PAC 的主要原因在于控制嗅味，也有用以去除无气味的有机物。

有关活性炭的应用和理论研究一直不断。Gillogly 采用粉末活性炭对 2-甲基异冰片的吸附进行研究，研究结果表明，在平衡体系中，水中残留 2-甲基异冰片是投加活性炭量的函数，与 2-甲基异冰片的起始浓度无关。

Samer S. Adhum 研究了粉末活性炭在中空纤维超滤系统中的应用，超滤系统中粉末活性炭对 TOC 和合成有机物 2,4,6-三氯苯酚都有良好的去除效果。

Karim Kassam 对粉末活性炭在固体接触污泥循环澄清池中的积累和吸附性能做了研究，得出高浓度的粉末活性炭可以替代颗粒活性炭，取得良好的处理效果的结论。

传统的“混凝-沉淀-过滤-消毒”水处理工艺，除了去除杂质颗粒和浑浊度之外，还可以去除小部分有机物以及色度，要进一步提高有机物的去除率，必须采用包括活性炭吸附、生物氧化等工艺在内的深度处理工艺。目前国内外去除水中有机物的技术，概括起来有以下几类：水库存储法、生物预处理法、化学氧化及物理化学氧化法、膜分离法、吹脱法和活性炭吸附法等，这些方法的概况见表 1-1。

表 1-1 去除水中有机物的方法

方 法	概 况
水库存储法	水库存储可使水中部分悬浮物沉淀而降低原水浊度，一些有机物也可通过生物降解、生物氧化与重金属离子络合沉淀等综合作用而去除。水库存储法效果很明显，目前逐渐被广泛使用。但是，水库存储较适合于大水量，且需连续运行，同时基建费用巨大，此外还存在富营养化藻类大量滋生等问题
生物预处理法	利用附着在填料表面上的生物膜，使水中藻类与有机物不断地为生物膜所吸附、分解和氧化，有些还可作为生物膜上原生动物的食料。由于不断地充氧以及水在填料中的多次循环，生物膜可不断更新而保持其活性，提高了对藻类及有机物的去除效果，对 NH_4^+-N 、有机物、铁、锰、酚的去除率较高。但是生物预处理法对某些优先污染物去除效果较差，对 THMs 只能少量去除，而且生物预处理出水易使溴化物与溶解性有机物的比值上升，对溴化物等消毒副产物控制不利。此外生物预处理不适宜间歇运行
氧化法	目前常用的工艺有臭氧氧化、高锰酸钾氧化、二氧化氯氧化和紫外光氧化等。深度氧化（如 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ）可氧化分解很多有机物，使用效果良好，但应用还少
膜分离法	膜分离法（反渗透、纳滤、电渗析）对大部分高相对分子质量有机物的去除率很高。但对相对分子质量在 120 以下的有机物如丙酮、酚类、乙酸等几乎无去除效果，且其应用受到高投资、高运行费用的限制
吹脱法	用填料塔进行曝气吹脱是去除饮用水中挥发性有机物有效的方法，在气水比为 6:1 时能去除约 50% 的 THMs。但此法排出的废气易造成二次污染
活性炭吸附法	活性炭包括粉末活性炭(PAC)和颗粒活性炭(GAC)，自 20 世纪 30 年代开始应用于水处理中，至今已成为国内外最常用的吸附剂，近几年来，由于水源污染日趋严重，PAC 在水处理中的使用量逐年递增，一般用作短期投加或应急措施，例如应付藻类滋生季节的嗅味问题

第二节 粉末活性炭的结构和物理化学性能

活性炭是由无定形碳和不同数量灰分共同构成的一种吸附剂，其微孔结构发达，吸附性

能优良，可有效地去除嗅、味、色度、氯化有机物、农药、天然有机物及人工合成有机物，且生产方便。用于制造活性炭的原材料范围极广，任何含碳量高、水分低且价格便宜的物质，如木屑、煤、椰壳都可用来制造活性炭。活性炭制造分成碳化和活化两步。碳化是在温度小于 600℃ 的条件下，隔绝空气加热原材料，通过碳化去除大部分挥发成分，使原料裂解成碎片，再组成稳定的新结构。通过活化，烧掉碳化时吸附的碳氢化合物及孔隙边缘的碳原子，使活性炭孔隙结构发达，成为一种有多孔结构的炭。

根据 X 射线衍射分析，活性炭的构造由许多石墨型层状结构的微晶不规则集合而成。微晶的各层是以由六个碳所组成的圆环为母体，但是在有些部位上可以看到，碳原子之间的共价键已经断裂，特别是在层的边缘部位还有许多非结晶结构，这样的非结晶部位容易进行化学反应。微晶按三维空间连接时，在微晶之间所形成的空隙，是活性炭具有微孔结构的基础。这样，活性炭的多孔性使活性炭具有极大的内表面积，而非结晶部位更加强了它对外界物质的吸附作用。

活性炭通常分为粉末状炭（PAC）和颗粒状炭（GAC）两大类。在水处理中，颗粒活性炭应用较多，处理效果也较稳定，但价格较贵，处理构筑物的基建和运行费用较高，且存在 GAC 滤池内易滋生细菌、产生亚硝酸盐和对短期或突发性污染适应性差等不足。而 PAC 价格便宜，基建投资省，不需增加特殊设备和构筑物，适用于水质季节性恶化及突发性事故的水源净化处理。PAC 也有其不足之处，即炭末飞扬操作条件较差，一次使用后即行丢弃，非但增加处理费用也带来污泥处置的困难，有时粉末活性炭会从滤池中泄漏出来而影响配水系统的水质。

第三节 粉末活性炭吸附动力学

一、物理和化学吸附

活性炭表面的分子、原子或离子，同液体表面一样，所处的力场是不对称、不饱和的。在溶液中的固体（活性炭），其表面上各个质点从固体内部受到的作用力要比从外部气体或液体受到的作用力大得多。因此，固体表面也存在剩余的表面自由能，同样具有自动降低这种能量的趋势。不过，固体表面又不同于液体表面，一般情况下其各个质点是固定而不可移动的，表面的形状不能任意自动变化，也不能随意收缩和展开而改变其大小。所以，固体表面自动降低自由能的趋势，往往表现为对溶液中某种物质的吸附。固体表面也就是固体和溶液组成的二相体系中存在相间界面，在此相间界面上常会出现溶质组分浓度升高的现象，这就是固体表面的吸附作用。

在工程中用来进行吸附分离操作的固体材料称为吸附剂，而被吸附的物质称为吸附质。吸附剂如活性炭大多是具有巨大比表面积的颗粒状材料，吸附作用发生在固体表面上，因此，吸附量的表示方法为单位面积上吸附的吸附质数量。但是，固体吸附剂的表面往往高低不平或带有大量空隙，难以准确测定其表面积，所以一般用单位质量吸附剂所吸附的物质数量来表示吸附量。

固体吸附剂的吸附量主要取决于吸附剂和被吸附物的特性、吸附时的温度、溶液中的浓度等因素。固体对气体的吸附规律已有理论上的归纳，而固体在溶液中的吸附问题很复杂，研究得尚不够充分。在实践中发现，固体对气体吸附的一些规律和计算公式，可以近似地适用于固体在溶液中的吸附，如用来解决实际问题不致有很大偏差。水处理中涉及的大多是固体在水溶液中的吸附，有关的理论和计算公式有许多都是属于这类性质。

固体吸附剂在溶液中的吸附是溶剂、溶质和固体综合组成体系中的界面现象。这种现象可能由两方面的推动力促成，一种是溶剂水对憎水溶质的排斥作用，另一种是固体对溶质的亲和吸引作用。水处理实践中的吸附现象大部分是这两方面作用的综合结果。

溶质的溶解程度是决定第一种作用强度的重要因素。溶质与溶剂的化学特性越相近，它的溶解程度就越大，而被吸附的趋势就越小；相反，溶质与溶剂的化学特性相差越远，溶解程度越小，被吸附的趋势就越大。在水溶液中，溶剂水具有强极性，一些非极性的有机物质就容易受水的排斥而吸附在非极性的吸附剂表面上。具有二亲分子结构的表面活性物质，其非极性的憎水端受水排斥，可以定向吸附在非极性的吸附剂上，而把极性亲水端指向水中。根据这一原理，水中的憎水性固体表面上吸附一层表面活性物质后，可以转化为亲水性表面。如果固体的极性甚至比水更强，也有可能吸附表面活性物质分子的极性端，使其非极性端朝外定向而表面转化为憎水性。

吸附的第二种推动力是固体对溶质的特殊亲和吸引作用，其中可能包含有三种基本作用力，即范德华引力、化学键及氢键作用力、静电引力。吸附作用常常是这几种作用力的综合结果，不同情况下的各类吸附可能是其中某一种作用力起主要作用的结果。

范德华力是分子间的物理作用力，它没有选择性，因而可以发生在固体吸附剂和任意溶质之间，当然，吸附对象不同，其作用强度也会有很大区别。范德华力作用强度较小，所以吸附是不牢固的，并且具有可逆性。对于各种物质来说，分子间力的大小有所不同。分子引力随相对分子质量增大而增加。对同一系化合物中，吸附随相对分子质量增大而增大，即遵循 Traube 规则。因范德华力而吸附的物质，并不绝对固定在表面上某一点，可能会有所移动。另一方面，范德华引力的作用范围超过一个分子，因而可以形成多分子层的吸附。在由范德华引力决定的吸附中，没有电子转移、原子重新排列、化学键生成等现象，亦即没有化学作用，所以称为物理吸附。这类吸附常发生于较低温度下，其吸附能较低，吸附时放出的热量也较小。吸附时，表面能降低，所以是放热反应，一般吸附每摩尔放热小于 5kcal (1kcal $\approx$ 4.17kJ)。

由化学键力所决定的吸附称为化学吸附。化学键力只有在特定的各原子之间产生，因此化学吸附是具有选择性的。固体吸附剂优先吸附那些与其本身性质相近或者适合本身结构组成需要的物质粒子。化学键合力的强度较大，被吸附物固定结合在吸附剂表面某些活性点上，不易脱离而可逆性较差。这类吸附的作用力范围不超过一个分子大小，因而只形成单分子吸附层，布满表面各吸附点后即达到饱和。化学吸附发生在较高温度下，因为化学反应在温度高时易于快速进行。这种吸附的吸附能较高，吸附热值较大。

氢键作用力的特性属于化学作用一类，但其强度及吸附特点介于上述两种作用力之间。在许多吸附现象中氢键起着重要作用。物理吸附和化学吸附的比较见表 1-2。

纯粹的物理吸附或化学吸附都是极端的情况，一般的吸附作用常是综合并存的，很难区分是物理吸附还是化学吸附。有时在温度低时发生物理吸附，而在温度升高后发生化学吸附。有时吸附剂对被吸附物先进行物理吸附，然后又进一步产生化学作用转为化学吸附。另

表 1-2 物理吸附和化学吸附的比较

性 质	物 理 吸 附	化 学 吸 附
吸附力	范德华引力	化学键
吸附热	近于液化热	近于反应热
选择性	无	有
可逆性	可逆	不可逆
吸附速度	快,不需活化能	慢,常需活化能
吸附层数	单层或多层	单层
吸满单层的压力 ^①	约在 $p/p_0 \approx 0.1$ 附近	在 $p/p_0 \ll 0.1$ 时
吸附的温度	吸附物沸点附近或以下	远高于吸附物的沸点

① p_0 为气体饱和蒸气压; p 为气体压力。

外,在吸附表面上凸出部分及边缘处、棱角处,易于产生化学键力的吸附作用,而在表面平坦处或凹下处,范德华力作用更强些。

有时,固体对有机物分子可能产生强烈的吸附,往往是在吸附剂和被吸附物之间发生某些特定的同双方结构有关的反应,这种吸附带有明显的选择性,所以可称为专属吸附。在不同情况下的专属吸附有不同的吸附结合能,从类似于物理吸附的低能范围到类似于化学吸附的高能范围,有各种专属吸附发生。这时发生的化学反应以各种络合反应居多,例如活性炭对芳香族羟基和硝基化合物的吸附,就是有机分子同活性炭表面的羰基中的氧发生络合反应。

固体表面是不均匀的,因此化学吸附与物理吸附有同时发生的可能性。

除了物理化学吸附外,还有由静电引力作用所决定的离子交换吸附。所谓离子交换吸附,是指溶质的离子由于静电引力而聚集在吸附剂表面的带电点上,并置换出原先固定在这些带电点上的其他离子,吸附剂也同时放出一个等化学计量的离子。离子所带电荷越多,吸附越强。电荷相同的离子水合半径越小,越易被吸附。因此,影响交换吸附势的重要因素是离子电荷数和水合半径的大小。

水处理中,往往大多数的吸附现象是上述三种吸附作用的结果,活性炭对水中杂质的吸附也是如此,吸附力也分为三种:分子引力(范德华力),化学键力和静电引力,常常相互起作用。溶质与水的相互作用可通过溶解度来表示,更确切地说,是溶质与水形成氢键的能力。溶解度大的溶质,或者说容易与水形成氢键的溶质,难于吸附。

二、活性炭的吸附动力学

粉末活性炭的粒径约为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$,其优良吸附性能在于它的孔隙结构使内表面积很大,约从 $500\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 到 $1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而且表面性质特殊。特种化合物(如臭味化合物、农药等)在活性炭上吸附的量由活性炭的吸附容量确定。吸附容量是指单位质量活性炭与水中化合物浓度保持平衡时,可吸附的化合物的量。吸附容量取决于活性炭可吸附的表面积、化合物对活性炭的可吸附性(这和吉布斯自由能有关)以及水中的化合物浓度有关。因为影响活性炭吸附的因素很多,吸附容量可以通过吸附等温线试验确定,温度一定时,每克炭可吸附的化合物质量 q 和化合物浓度 c 的关系称为吸附等温式,该式可用吸附等温线表示。

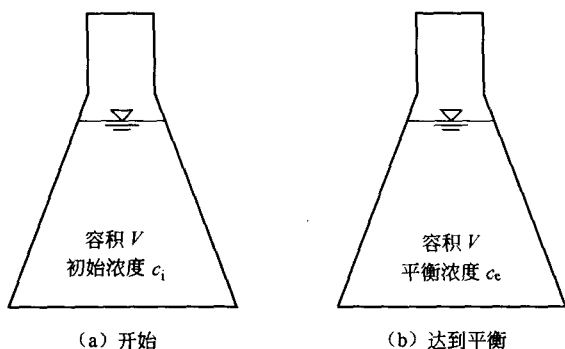


图 1-1 吸附性能试验

如图 1-1 所示，在一组烧杯中装入容积为 V 的同样原水，设其中拟被去除化合物的初始浓度为 c_i ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)，在各烧杯中投加不同质量的活性炭。将这一组水样放入恒温摇床内，在一定的温度和搅拌机转速下搅拌 24h，在此期间每隔一定时间采取水样，测定被去除化合物的浓度，直到前后二次水样所测得的浓度不变时为止，这时即为平衡浓度 c_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。通过不同活性炭投加量下求得的该化合物初

始浓度 c_i 及相应平衡浓度 c_e ，就可点绘出吸附等温线。

当达到平衡浓度 c_e 时，活性炭所吸附的化合物量为 $V(c_i - c_e)$ ，因而达到平衡浓度时每克活性炭所吸附的化合物量为

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{V(c_i - c_e)}{m} \quad (1-1)$$

式中 q_e ——吸附容量， $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ PAC；

x ——被去除有机物量，mg；

m ——活性炭的质量，g；

V ——水样的体积，L；

c_i ——水样中被吸附物质的初始浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

c_e ——水样中被吸附物质的平衡浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

试验证明， x/m 值是 c_e 和温度 T 的函数，即

$$\frac{x}{m} = f(c_e, T)$$

当温度 T 不变时， x/m 只是 c_e 的函数，即

$$\frac{x}{m} = f'(c_e)$$

按上述试验过程所得的 x/m 对 c_e 值所画出的曲线称为吸附等温线。对同样的原水用不同型号的活性炭，或者同一种型号的活性炭用于不同的原水，所得的吸附等温线都是不一样的。

常见的吸附等温线有三种类型，每种类型有相应的吸附公式，如图 1-2 所示。第 I 种类

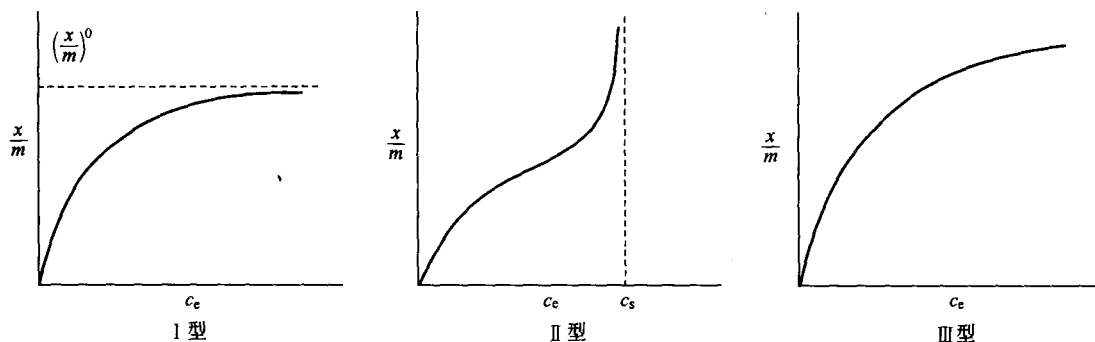


图 1-2 吸附等温线

型的等温线， c_e 没有极限值，但 x/m 却有一极限值 $(x/m)^0$ ，这种类型的吸附试验资料可用 Langmuir 公式处理。第 II 种类型的等温线， c_e 有一个极限值 c_s ，称为饱和浓度，但 x/m 却没有极限值。这种类型等温线可用 Brunauer、Emmett 及 Teller（简称 BET）公式处理。第 III 种类型的等温线， c_e 与 x/m 都没有极限值，可用 Freundlich 经验公式处理。

Langmuir 公式是假定活性炭只吸附单层溶质分子，公式如下

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{b(q)^0 c_e}{1 + b c_e} \tag{1-2}$$

式中 $(q)^0$ ——每克活性炭吸附溶质量 q_e 的极限值， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ；
 b ——常数， $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

Freundlich 经验公式为

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{V(c_i - c_e)}{m} = K c_e^{1/n} \tag{1-3}$$

式中 q_e ——吸附容量， $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ PAC}$ ；
 x ——被吸附物质的量， mg ；
 m ——活性炭量， g ；
 V ——水样的体积， L ；
 c_i ——水样中被吸附物质的初始浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；
 c_e ——水样中被吸附物质的平衡浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；
 K 、 n ——常数。

进行吸附等温线测试时，原水取自某水厂长江取水口。所用活性炭型号有 14mL 物理炭、椰壳炭、果壳炭和煤质炭，按 $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $250\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $500\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $750\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1250\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1500\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的投加量分别加入装有 200mL 原水的锥形瓶中，共计 28 个锥形瓶，放在 SCS-24 恒温摇床内，在 25°C 恒温条件下，以 $160\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度振荡 48h，然后取出水样，用 $0.45\mu\text{m}$ 孔径滤膜过滤，取上清液测定各水样的平衡浓度（以 DOC 值计）。因为水中有多种有机物成分，所以要用代用参数如 TOC、DOC 等来推求吸附等温式。

将测定的 $c_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 和 q_e 或 $x/m(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ PAC})$ 数据，绘出上述各炭种的吸附等温线（图 1-3）。

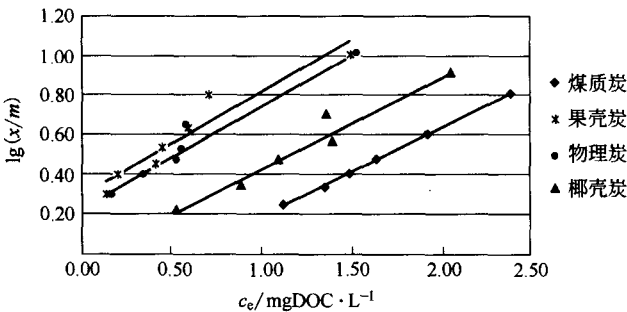


图 1-3 各炭种吸附等温线

图 1-4~图 1-7 分别为 14mL 物理炭、椰壳炭、果壳炭和煤质炭的吸附等温线。对所得曲线根据式 (1-1) 进行拟合，可得各炭种的吸附等温式，如表 1-3 所示。上述四种活性炭吸附等温线均符合 Freundlich 经验公式。