



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第7期

Vol.9 No.7

中国科学院
生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

7
2015

目次

综 述

混凝技术去除水中新兴污染物的研究进展	王东升	姜 巍	肖 峰	段淑璇(3069)
化学还原固定化土壤地下水中六价铬的研究进展	郑建中	石 美	李 娟	郭彩阳 张 良(3077)

水 污 染 防 治

复合生物滞留介质对雨水径流中重金属净化效果	王建龙	杨丽琼	黄 涛(3086)
电絮凝-超滤除氟工艺参数优化研究	王树青	胡承志	杨春风 李 静 刘会娟(3093)
PAC/AC 吸附对超滤膜去除再生水中有机物影响	孙丽华	陈雪如	冯萃敏 张雅君(3099)
不同黏土对盐酸环丙沙星和诺氟沙星的吸附特性	张艳红	王凤贺	纪营雪 段伦超 赵 斌(3106)
竹炭及其改性产品作为生物载体的应用研究	胡 萃	邹小明	张树聪 黄翔峰(3115)
不同高岭土体系混凝过程中絮体形态的变化	徐 慧	肖 峰	王东升(3121)
牛骨粉为晶种的磷酸钙结晶法回收污泥发酵液中磷	谷彩霞	张超杰	李咏梅 周 琪(3127)
微波促进 Fe@MCM-48 催化 K ₂ S ₂ O ₈ 降解甲基橙废水	占昌朝	陈 义	严 平 谢宝华 曹小华 夏 祥(3134)
响应面法优化酵母菌处理餐饮废水	张树林	翁建男	陈思文 吕文洲(3141)
MnFe ₂ O ₄ /埃洛石纳米管的制备及其对罗丹明 B 的吸附	关卫省	吕春芳	孙洋洋 杨茜怡 高盼盼(3147)
混凝沉淀-Fenton-NaClO 氧化深度处理垃圾渗滤液	聂发辉	李文婷	刘占孟 刘玉清(3153)
苏南老城区合流制管网的溢流污染特征	周美成	陈 俊	董良飞 杨云安 许光明(3159)
聚合物水凝胶的制备以及吸附废水中铅离子	张一品	朱榕博	熊波文 张云燕 华 蓉 李正魁(3165)
活性污泥胞外聚合物在污水处理过程中的荧光特性	李志华	刘 毅	张 芹 张 妍(3172)
再生水中硫酸盐还原菌对 Q235 碳钢的腐蚀行为	万剑梅	田一梅	郑 波(3177)
改性钛白石膏对阳离子染料罗丹明 B 的吸附性能	蔡 宽	阮长城	李瑞萍 刘立明 赵晓蓉 黄应平(3184)
臭氧对再生水中指示病原微生物的灭活特性	潘观连	张 逢	席劲瑛 黄满红 胡洪营(3191)
牛粪生物炭对 Cd ²⁺ 的吸附影响因素及特性	王丹丹	林静雯	张 岩 王禹川 孙丽娜 王英刚(3197)
填料配置方式对 SBBR 运行效能的影响	刘 畅		高大文(3204)
水平潜流人工湿地流场数值模拟与结构优化分析	丁彦礼	何 珊	宋志鑫 白少元 解庆林 游少鸿(3209)
生物炭对水中 Pb(II) 和 Zn(II) 的吸附特征	郭素华	许中坚	李方文 许丹丹(3215)
石墨烯-二氧化钛复合物对泰乐菌素的光解作用	曾晓明	郭学涛	杨 琛 党 志 胡 芸(3223)
连续微滤系统膜垢生长过程的模型与模拟	许丹宇	包洪福	石 岩(3229)
防渗帷幕对污染物阻滞的数值模拟	邓红卫	贺 威(3235)	
pH 对污水好氧处理过程 N ₂ O 产生的影响	闫 旭	李琦路	韩云平 郭 丽 刘理涛 孙剑辉(3240)
水泥渗入河道底泥对重金属镉的拦截作用	段智霞		樊贵盛(3247)
基于 SBBR 的单级自养脱氮快速启动	张小玲	邓杨帆	冯继贵 王靖楠 李 强(3252)
聚硅酸阳离子絮凝剂处理印染废水	李 冉	潘 杰	杨 江 秦文龙 贺延龄(3259)
低碳氮比对生物膜-电极反应器反硝化的影响	彭 宏	刘维仪	刘舒心 陈亚豪 肖 鸿(3263)
焦化废水深度回用中粉末活性炭的超声波再生	连子如	于海琴	孙慧德 成笠萌(3269)
微生物燃料电池化学阴极与生物阴极处理含铬废水	高雄英	吴夏芃	宋天顺 周楚新 韦 萍(3275)
单菌种和混合菌处理养殖污水的效果	宋协法	潘玉兰	马 真 董登攀 黄志涛(3281)
斜发沸石的改性及吸附机理及其对高氟水的去除	李尚蛟	王银叶	马 爽 肖艳华 骆永娜(3288)
自然通风条件下无砾石微孔管地下渗滤系统除污效果	周小波	王志帅	王成端(3293)
污泥提取液与普通小球藻相互影响的特性	闫 龙	陈秀荣	王 璐 赵 骏 鲍 征(3299)
溶解氧对氧化沟同步硝化反硝化脱氮比率的影响	薛武丹	彭党聪	王 攀 董 涛(3305)
4 个中山杉品种对富营养化水体的净化作用	韩路弯	华建峰	殷云龙 於朝广 施 钦(3311)
Mn ₃ O ₄ 催化臭氧化处理钻井废水	王 兵	袁 增	李永涛 任宏洋 曾 扬 岳 丞(3319)
抗生素类污染物对硝化污泥的生物抑制	李娟英	胡 谦	陈美娜 王肖颖 王 静(3325)
臭氧氧化处理养猪场厌氧沼液	曾 鑫	呼世斌	屈广周 王铁成 庞 敏 柴琴琴 姜 洋(3332)
河道底泥重金属浸出毒性分析及其固化/稳定化效果	侯浩波	刘 柳	周 旻 耿军军 汪韦兴 韩 毅 张维昊 叶雨朦 赵水纤(3339)

水污染防治

生物增效结合 SBR-AO 处理垃圾渗滤液	孙铁刚	孙翼虎(3345)
湖泊底泥磷释放及磷形态变化	高 湘	李 妍 何 怡(3350)
电絮凝-离子交换-生化法处理化学镀铜废液	彭 娟 赵陈冬 冯凡让	张庆喜 郑帅飞(3355)

大气污染防治

北京市垃圾填埋气体排放模拟及 CDM 现状分析	孙士超	卢宏伟	任丽霞	何 理	张嘉琪(3361)
基于正交实验设计制备 Cu-Ce/TiO ₂ 的多元非线性回归分析	张 浩	曹现雷	唐 刚	刘 影	刘 影(3368)
表面活性剂对叶面滞尘作用的影响	吴桂香	吴 超	石东平	潘 伟	廖慧敏(3373)
针对街道峡谷内部气流场的参数化研究	黄 欣	符祥文	刘峻峰	陶 澍	陶 澍(3379)
钛基催化剂的制备及其催化氧化苯乙烯性能	孙启猛 肖 丽	赵朝成	王永强	丁翰林	吴昊澜(3387)
深圳市区空气污染的人工神经网络预测	王国胜	郭联金	董晓清	朱燕茹	朱燕茹(3393)
基于 Google Earth 的 2 种城市道路面积提取方法	赵文霞	刘 娟	肖捷颖	肖捷颖	肖捷颖(3400)
酸碱改性对活性焦烧结烟气脱硫性能的影响	左嫣然 易红宏 唐晓龙	赵顺征	王志祥	张波文	高风雨(3405)
柴油机 SCR 系统还原剂喷量自适应控制研究	刘 胜	郭晓杰	张兰勇	张兰勇	张兰勇(3411)
燃煤发电厂 CO ₂ 排放强度计算方法解析与应用	李 进	于海琴	陈 蕊	陈 蕊	陈 蕊(3419)

固体废物处置

臭氧预处理促进剩余污泥的水解酸化	李斯施 刘东方 赵乐军	张国威	刘 岩	高 芳	王 艺(3426)
强化污泥中木质纤维素产甲烷实验研究	郝晓地	王吉敏	胡沅胜	胡沅胜	胡沅胜(3431)
脱硫石膏与碳酸铵反应过程及反应机理	李春情 马丽萍 晏晓丹	彭思毅	王倩倩	连 艳	朱 斌(3441)
电子废弃物资源化全生命周期碳减排效益评估——以废弃电冰箱为例	宋小龙	王景伟	吕 彬	吴雯杰	吴雯杰(3448)
山西省城市污泥农用潜力与安全施用	李 桃 李 伟 李筱梅	董志新	刘奋武	张吴平	卜玉山(3455)
樟树叶纤维素液态发酵的工艺优化	曾柏全	冯金儒	朱永瑞	徐 甜	徐 甜(3461)
粉煤灰与生石灰复合调理剂对市政污泥深度脱水性能的影响	刘 强	陈晓欢	傅金祥	张晓强	张晓强(3468)
一氯苯在钕钇催化剂表面亲核取代反应的 DFT 计算	冯昱恒	蒋旭光	胡雨燕	陈德珍	陈德珍(3473)
味精生产过程中产生的废弃活性炭的再生	张利波 程 松	夏洪应	张声洲	彭金辉	王仕兴(3479)

土壤污染防治

2,4,6-三氯酚在盐城湿地土壤中的吸附行为	马建永 吴向阳	丁 成	陈天明	李朝霞	严金龙(3485)
超声波与 EDTA 联用对污染土中 Pb 的去除效果及其作用机理	张春雷	费小通	程 成	Osei Anokye Obed	Osei Anokye Obed(3492)

生态修复工程

微曝气生物滤池-多级土壤渗滤系统强化脱氮处理新运粮河水	朱 擎	杨飞飞	吴浩恩	冯传平	吴为中(3497)
北京南海子湖藻垫在春夏交替季节水华过程中的作用	尹 涛	丁爱中	郑 蕾	黄晓龙	谢 恩(3503)
贯泾港构筑根孔湿地水质净化效果	王宝玲 潘 潇 张荣斌	陈庆华	周春东	沈培锋	王为东 尹澄清(3509)
氮磷比对石油污染沙滩中 PAHs 去除的影响	夏文香	张丹峰	李金成	孟 晶	于 洋(3519)
太湖不同营养类型湖区沉积物磷的形态与吸附行为的比较	肖文娟	曹秀云	宋春雷	周易勇	周易勇(3525)
三峡库区香溪河流域磷矿废石磷素浸出特性	姜利国	梁 冰	张梦舟	尹成薇	郑 泽(3531)

环境生物技术

含油污泥中石油降解菌的分离及其降解特性	任丽君	刘宪斌	田胜艳	田胜艳	田胜艳(3538)
一株耐铬产碱菌的鉴定及其铬(VI)解毒特性	吴 颖	邓 鹏	贾 燕	白群华	肖 虹(3545)
一株铅镉抗性菌株的分离鉴定及其生物学特性	金忠民 郝 宇	刘丽杰	张艳馥	赵 静	李 丹(3551)

环境监测与评价

胶原纤维固定酿酒酵母 BOD 传感器性能及应用	赵 磊 金若芸	何 利	陈姝娟	刘书亮	韩新锋(3558)
-------------------------------	---------	-----	-----	-----	-----------

噪声污染防治

GIS 模糊评价模型在城市声功能区划分中的应用	林国锦	徐明德	赵腊梅	张君杰	张君杰(3565)
-------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----------

相关研究

电化学阴极活化掺硼金刚石膜电极	蒋盈盈	毛本将	李启彬	李启彬	李启彬(3571)
气液混合脉冲放电等离子体再生活性炭系统优化研究	王慧娟	依成武	刘永杰	郭 贺	储金宇(3579)

混凝技术去除水中新兴污染物的研究进展

王东升 姜巍 肖峰 段淑璇

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 常规水处理工艺通常不能完全将水中新兴污染物(ECs)去除,残留的污染物仍然具有相当大的环境风险,如何有效地去除水中痕量新兴污染物是一个亟待解决的难题。本文概述了新兴污染物的来源、种类和危害,并分析了混凝工艺去除新兴污染物的可行性,重点介绍了新兴污染物性质、混凝剂种类和投加量、pH和水中溶解性物质对混凝效果的影响机制,并介绍了混凝与氧化、膜过滤及吸附等工艺的组合集成技术。在此基础上,对未来混凝技术去除新兴污染物的研究方向和发展趋势进行了展望。

关键词 新兴污染物 混凝 影响因素 组合工艺

中图分类号 X-1 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2015)07-3069-08

Current state of coagulation progress for emerging organic contaminants removal from water

Wang Dongsheng Jiang Wei Xiao Feng Duan Shuxuan

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract The emerging contaminants (ECs) have been found to be inadequately removed from water through traditional water treatment processes. It is vital that effective water treatment processes are developed to remove trace ECs, and thus ensure that any potential environmental risks caused by ECs could be eliminated. The origins, types, risks of ECs and the applicability of coagulation processes to remove ECs are overviewed, and the influence mechanisms of contaminant properties, coagulants types and dosage, pH and dissolved matter in the water for the removal of ECs through coagulation are comprehensively discussed. Besides, the hybrid processes of coagulation with oxidation, membrane filtration and adsorption are also reviewed. Based on these researches, the future research scope of the coagulation in removing ECs from water is provided.

Key words emerging organic contaminants; coagulation; influence factors; hybrid processes

新兴污染物(emerging contaminants, ECs)是指“新认定或之前未确认”、“未受法规规范”、且“对人体健康及生态环境具有潜在或实质威胁”的化学污染物。新兴污染物通常是由于分析检测技术的提升改良,或者发现新的生物毒性,才在近期被检出而得到重视。新兴污染物的种类主要包括药物和个人护理用品(pharmaceutical and personal care products, PPCPs)、内分泌干扰物(endocrine disrupter contaminants, EDCs)、持久性污染物(persistent organic pollutants, POPs)、全氟化合物(perfluorochemicals, PF-Cs)、饮用水消毒副产物(disinfection by-products, DBPs)及其他工业化学物质等^[1]。

新兴污染物在环境中的存在浓度虽低(通常在 $\mu\text{g/L}$ 到 ng/L 之间),但是会对生态和人类健康造成很大的负面影响,包括抗药微生物种类和数量的增加、干扰生物体的生殖发育和荷尔蒙的合成、破坏动

物的免疫系统,严重时还会有致癌危险^[2]。2008年,奶粉及许多相关食品中被检出的三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)以及2011年因台湾塑化剂事件而备受关注的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP),都是新兴污染物的典型代表。但是,传统饮用水处理工艺的设计中通常没有考虑到新兴污染物的去除,因此有必要对传统工艺进行改进,提出针对新兴污染物的强化去除工艺。

混凝是传统水处理工艺中不可或缺的一部分,

基金项目:国家“973”重点基础研究发展计划项目(2011CB933704);
国家自然科学基金资助项目(51378014, 51138008, 51025830, 51221892)

收稿日期:2014-05-12; **修订日期:**2014-07-27

作者简介:王东升(1970—),男,博士,研究员,主要从事环境水质学、混凝科学与技术领域的研究工作。E-mail: wgds@rcees.ac.cn

在去除浊度、色度和病原微生物上扮演着重要的角色。但是由于传统混凝工艺中混凝剂种类和工艺参数均未针对新兴污染物的去除而设计,从而制约了混凝对新兴污染物的去除效果。因此,有必要对混凝剂和混凝工艺参数进行优化,以及研究基于混凝的联合处理工艺,从而达到对新兴污染物的高效去除。基于这一目标,本文针对性地介绍了影响新兴污染物混凝去除效果的各种因素,以及混凝与氧化、膜过滤及吸附等工艺的组合集成技术,以期能够帮助确定适合于新兴污染物去除的混凝剂种类及混凝组合工艺,推动新兴污染物治理技术的发展。

1 水体新兴污染物的特征及常用去除工艺

1.1 新兴污染物的种类、来源及危害

ECs 在环境水体中的浓度和危害与其物理化学性质及分布地区有关,表 1 中总结了部分国家或地区水中 ECs 的存在情况、来源和危害。新兴污染物的主要来源是城市污水处理厂、医院以及药品农药生产厂的污废水排放、化工工厂、高科技产业排放污

染物、饮用水消毒副产物、食品添加剂以及消费性日常用品溶出物等,还有一部分来自垃圾填埋场的渗沥液和农药面源污染^[1]。这些新兴污染物在水环境中的浓度虽低,但是大多数具有潜在的毒性,因此,迫切需要开发出针对新兴污染物的去除工艺,保证人体健康和生态环境免受威胁。

1.2 常用处理工艺比较

目前,常用的新兴污染物处理工艺有化学混凝、活性炭吸附、纳滤/反渗透和高级氧化等。表 2 中列举了这些工艺对 ECs 的去除效果,并总结这些工艺在用于去除 ECs 时的优缺点。总的来说,传统水处理工艺通常仅对浊度、色度以及 COD 等有比较明显的去除效果,但是对于新兴污染物的去除效率较差,在某些情况下甚至没有去除效果。高级氧化、纳滤/反渗透等深度处理工艺虽然对 ECs 的处理效果较好,但是其能耗和成本都相对较高。混凝作为最常用的水处理工艺,对部分分子量较大的疏水性污染物有良好的处理效果,而且混凝过程不会产生有毒的中间产物,因此具有很大的发展潜力。在针对新

表 1 不同国家或地区地表水中 ECs 的种类、来源及危害

Table 1 Types, origins and risks of ECs from different countries or regions

种 类	名 称	浓度 (ng/L)	国家或地区	来 源	危 害
药 物 ^[3,4]	红霉素	≤351	英 国	市政污水、医院废水、制药厂废水、制药垃圾渗沥液以及用于水产防疫的兽用药物等 ^[5]	多种药物同时存在时可能会产生复合污染,对环境的影响增大;在鱼类肝脏肾脏部位富集;产生雌激素行为;诱导有机体突变和基因毒性;使水生生态系统中的细菌对抗生素产生耐药性 ^[6]
	布洛芬	≤100	英 国		
	双氯芬酸	≤261	英 国		
	红霉素	≤121	河 北		
	罗红霉素	≤155	河 北		
	诺氟沙星	≤156	河 北		
	磺胺甲恶唑	≤940	河 北		
类固醇激素 ^[7,8]	雌激素酮	1.5 ~ 12	意大利	污废水排放、肥料和下水道污泥的溢出、水产养殖场饲料投放、人体排泄 ^[2]	对鱼类产生雌激素行为和内分泌干扰作用,造成变性和生育力下降;对哺乳类、两栖类和无脊椎类生物的生长造成影响;与前列腺癌有关 ^[9]
		1.4 ~ 1.8	法 国		
	17β-雌二醇	2 ~ 5	意大利		
		1.7 ~ 2.1	法 国		
	17α-乙炔雌二醇	≤1	意大利		
个 人 护 理 用品 ^[10,11]	壬基酚	29 ~ 195	瑞 士	塑料制品、医疗用品、增塑剂、消毒剂、防腐剂、表面活性剂等通过日常生活引入环境 ^[12]	表面活性剂烷基酚聚氧乙醚的分解产物壬基酚(NP)是一种内分泌干扰物,导致水生生物的雌激素效应;在水生生物中观察到了 NP 的生物富集 ^[13]
		36 ~ 33231	中 国		
	对羟基苯甲酸甲酯	3.1 ~ 17	瑞 士		
		≤1062	中 国		
	对羟基苯甲酸丙酯	≤5.8	瑞 士		
		≤2142	中 国		

表 2 常见 ECs 处理工艺效果以及优缺点比较

Table 2 Advantages and disadvantages of common applied ECs treatment processes

工 艺	处理效果	优 点	缺 点
混 凝	对分子量较大 (>30 kDa) 的疏水性 (lg K _{ow} >4.5) 污染物有较好的去除效果,但是对某些污染物的去除效果很差	费用低,设计简单,运行方便,对特定的新兴污染物有较高的去除效果	受新兴污染物性质和水质的影响较大,对某些污染物去除效果较差
PAC 吸附	对多数 ECs 的去除效果均大于 90% ,但是对部分 ECs 如布洛芬、新诺明、甲丙氨酯等去除效果较差 (40% ~60%) ^[14]	操作简便,是较为成熟的三级处理工艺;可以高效去除多数 ECs	复杂水体中吸附时存在竞争作用,导致处理效果降低;再生困难;部分污泥可能是危废,处理困难
NF/RO	对各种抗生素截留率可达 97% 以上 ^[15] ;受原水水质、污染物性质以及膜本身性质影响	高效去除多种 ECs,特别是带负电的 ECs ^[16]	操作复杂;产生浓缩污泥;容易造成膜污染;需要预处理
高级氧化	O ₃ /H ₂ O ₂ 对布洛芬和双氯芬酸等的去除率达到 90% ^[17] ;UV/H ₂ O ₂ 技术可以去除超过 90% 的雌激素物质	产生大量自由基来降解,比传统氧化工艺效率更高	需要预处理来去除悬浮颗粒和游离基;产生有毒副产物;费用高,很少有工业化应用

兴污染物的去除上,可以通过优化工艺参数、开发新型多功能高效混凝剂以及与其他工艺结合的组合处理工艺,从而实现对新兴污染物的高效去除。

2 影响混凝效果的因素

2.1 ECs 的物化性质

污染物的物化性质对混凝效果有很大的影响。污染物和混凝剂之间存在两种相互作用,一种是疏水亲脂作用,可以用辛醇-水分配系数 K_{ow} 和有机碳分配系数 K_{oc} 来表征;另一种是静电作用,可以用污染物的解离常数 pK_a 及其与混凝剂之间的范德华力来表示,前者的作用力更为稳固,是 ECs 去除的主要机理。Carballa M. 等^[18] 在研究混凝/絮凝对市政污水中 PPCPs 的去除时发现,混凝对中性分子的去除效果要高于酸性分子。这是因为亲脂性有机物(如麝香等)主要被吸附在活性污泥的脂类组分上,而酸性有机物(如双氯芬酸)则主要靠静电作用吸附在颗粒上。

辛醇-水分配系数 K_{ow} 是影响 ECs 去除效果的重要因素之一。K_{ow} 较高的污染物更容易被吸附在絮体颗粒上,因此混凝去除效果也更好。Tadkaew N. 等^[19] 发现憎,水性较强 (lgK_{ow} >3.2) 的有机物混凝去除率更高。de Ridder D. J. 等^[20] 研究发现,当水中的溶质为带电的、憎水/极性的小分子时混凝效果较差。Carballa M. 等^[18] 的实验结果证明,FeCl₃ 和 PACl 对双酚 A (lgK_{ow} = 4.5 ~ 4.8) 的去除效果为 50% ~70% ,而对萘普生 (lgK_{ow} = 3.2) 的去除效果

仅为 5% ~20% 。同样地,Lai K. M. 等^[21] 的结果表明,人工合成激素中吸附在絮体上的炔雌醇甲醚 (lgK_{ow} = 4.67) 比雌三醇 (lgK_{ow} = 2.81) 高 40% 。此外,在吸附在絮体上时,不同污染物之间存在竞争关系,当加入戊酸雌二醇 (lgK_{ow} = 6.41) 时,雌三醇和炔雌醇甲醚的吸附效果分别降低了 89% 和 31% 。

2.2 混凝剂的选择和投加量

混凝剂的种类对 ECs 的去除有很大影响。硫酸铝混凝剂能够高效去除某些憎水性药物,如 1,4 苯并二氮、唑吡坦、溴西洋、氯吡格雷、阿霉素、华法令和倍他洛尔^[22]。硫酸铝对雌激素酮(E1)和雌二醇(E2)的去除率较低(5%),但是对某些环境激素如邻苯二甲酸酯的去除率则比较可观(50% 左右)^[23]。氯化铁混凝剂能够高效去除医院废水中的吐纳麝香、佳乐麝香和萨利麝香。预水解的高分子混凝剂 PACl 中存在 Al₁₃,能够提高污染物的去除效果^[24]。Bodzek M. 等^[25] 发现,在 5.4 mg/L 和 12.2 mg/L 的投加量下,相比 FeCl₃,PACl 对某些雌激素的去除效果更好。多功能新型高效混凝剂的设计理念是在传统混凝剂的基础上,引入功能化的化学组分,使得混凝剂的某种功能得以强化或者发挥多种组分的协同作用,使混凝剂兼具吸附、氧化、延缓腐蚀和消毒的作用。近年来研究较多的复合混凝剂,如高分子复合混凝剂、有机复合混凝剂和无机-有机复合絮凝剂等,可以实现不同混凝剂组分的优势互补,大大扩展了混凝剂的使用范围,如 Yang Zhonglian 等^[26] 采用聚合铝与聚二甲基二丙烯基氯化铵复

合,从而提高了对天然有机物(natural organic matter, NOM)等的去除效果。但是目前针对新兴污染物的多功能混凝剂的研究相当有限,因此,根据目标污染物的极性和官能团等特征,选择恰当的修饰剂,实现污染物的定向去除,是未来混凝剂研究的重要方向。

一般认为,增加混凝剂的投加量可以增强 ECs 和悬浮颗粒的结合,进而提高其在水相中的去除率。Carballa M. 等^[27]的研究证明,当 FeCl_3 的投加量翻倍时,双酚 A 的去除率从 5% 上升到了 20%。但是根据 Zorita S. 等^[28]的研究,当提高 FeCl_3 的投加量时,酸性药物(布洛芬、甲氧萘丙酸、双氯芬酸和氯贝酸)的去除率并没有显著增加。Carballa M. 等^[18]的研究也发现,在使用混凝/絮凝对药物和个人护理用品进行处理时,混凝剂的投加量不会对 PPCPs 的去除产生显著影响。因此,需要进一步从分子水平探讨混凝剂化学形态分布与转化的规律,阐明混凝剂的投加量对混凝效果的影响机制。

2.3 pH 和碱度

pH 的变化可能会导致混凝剂形态以及目标污染物带电特性的变化,并影响到混凝过程和污染物的去除效果。例如,三卤甲烷(trihalomethane, THM)前驱物所含的脂肪族结构较多,而卤乙酸(trihalomethane, HAA)前驱物则主要是芳香结构。在 pH 为 5.5 时,带负电的 THM 前驱物主要通过电中和从水中去除。当 pH 为 5.5 ~ 7.5 时, Al_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的存在,使得 THM 前驱物可同时被电中和沉淀和吸附作用去除。而对 HAA 前驱物而言,芳香族和疏水性官能团可在酸性条件下发生自聚集,在碱性条件下, HAA 前驱物会吸附在絮体上,并通过卷扫絮凝去除^[29]。但是也有部分污染物的混凝效果与 pH 的大小相关不大,如 Chang Sheng 等^[30]发现,在 pH 从 5 ~ 11.4 的范围内变化时,雌激素的去除率变化并不明显。

部分混凝剂也可导致水中 pH 的变化。氯化铁以及硫酸铁的水溶液都是酸性,有可能会对水厂基础设施的腐蚀,因此,需要向溶液中加入适量的碱性物质(如石灰石等),这样会造成沉淀的增加。但是 Westerhoff P. 等^[31]指出, FeCl_3 混凝剂造成的酸性环境对高腐殖质含量水源中药物的去除有积极的影响。Vieno N. 等^[32]也发现,以 FeCl_3 作为混凝剂,溶液中 pH 为 4.5 时,布洛芬、双氯芬酸和苯扎贝特

等药物的去除效果非常明显。

2.4 水体中溶解性物质

水体中溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)可以和部分 ECs 发生络合作用,使其更利于形成絮体,进而促进其混凝效果。Rebhun M. 等^[33]研究了水中溶解性有机物和憎水性多环芳烃的相互作用,结果表明,水中的溶解性腐殖酸非常容易吸附二苯代乙烯、9-甲基蒽等多环芳烃,形成稳定的腐殖质-多环芳烃络合物,从而提高多环芳烃的混凝去除效果。Diemert S. 等^[34]的研究发现,在混凝过程中,水中的 NOM 可以和苯醌共同得以去除。

除溶解性有机物外,无机离子也在混凝过程中起着一定作用。二价无机离子如钙、镁离子等能够降低 NOM 分子的负电荷,从而促进 NOM 的聚集,这种现象即便是在浓度很低的情况下(0.0005 mol/L)也会发生^[35]。当二价离子的浓度高于 0.0005 mol/L 时,这些二价离子可以作为连接羧基集团的桥梁,增加它们之间的吸引力,这对混凝的效果有很好的促进作用。

3 混凝集成工艺

3.1 混凝-氧化组合处理工艺

水中高浓度的悬浮物或者胶体颗粒可能会妨碍高级氧化的过程,因此需要混凝等预处理过程来去除水中的部分有机物。作为传统水处理工艺的补充工艺,臭氧氧化在去除 ECs 方面有很好的效果,对卡马西平、咖啡因、苯扎贝特以及双氯芬酸都有很好的处理效果。Wert E. C. 等^[36]的研究表明,在使用混凝作为臭氧氧化工艺的预处理工艺时,混凝可以去除 10% ~ 47% 的有机物(主要是高分子有机物),从而减少 O_3 的使用量。Xing Zipeng 等^[37]提出了一种 Fenton 氧化/混凝工艺,用于处理厌氧污泥升流床的出水,出水结果可以达到工业出水的要求。而臭氧氧化和 ECs 的去除还可以通过使用一些带有混凝特性的氧化剂(如高铁酸盐)来得到提高, Lee Y. 等^[38]研究了高铁酸盐对部分药物和环境激素的去除效果,结果表明,通过投加高铁酸盐,不仅可以提高传统工艺中腐殖酸的去除,同时还去除了 95% 的双氯芬酸以及氮磷等。此外,过氧化酶催化-有机混凝技术在去除酚类新兴污染物上也有很好的应用前景。辣根过氧化酶能够促进酚类污染物发生聚合^[39],聚合产物在含有氨基的阳离子高分子混凝剂

上有很高的活性^[40],可以很容易地通过混凝得以去除^[41]。

新兴污染物在处理过程中的毒性变化也是水质控制的重要内容。Zhao Yaping 等^[42]采用重组酵母雌激素筛选法对光催化 Fenton 氧化工艺中雌激素活性进行了评价,结果表明,处理后水中雌激素活性得到了显著降低。然而氧化过程中有可能会生成某些中间产物,从而导致毒性的升高。Muñoz I. 等^[43]利用生命周期分析法研究了普通处理生物工艺和高级氧化工艺对水中 PPCPs 毒性作用的去除,由于氧化副产物的存在,臭氧氧化等高级工艺对污水毒性的去除几乎没有影响。Stalter D. 等^[44]采用鱼的生命早期阶段毒性试验对臭氧氧化去除水中微污染物的效果进行了研究,发现单独的臭氧氧化处理后的水会造成鱼重量和长度的降低,说明微污染物的氧化产物具有更大的生物毒性。Caliman F. A. 等^[45]的研究表明,与硫酸盐和葡苷酸螯合的雌激素本身没有活性,而含有葡苷酸酶和硫酸酯酶的微生物可以重新将其转化为自由的雌激素,从而造成比母体更强的内分泌干扰作用。因此,确定新兴污染物的反应副产物并对处理过程中生物毒性的变化进行评价具有非常重要的意义。

3.2 混凝-膜过滤组合处理工艺

目前为止,混凝是饮用水处理中防止膜污染的最佳途径。混凝可以使胶体脱稳,并吸附在絮体颗粒上,通过沉淀从进水中分离出来,从而降低膜污染^[46]。混凝剂还可以不经沉淀过程直接加入膜处理反应器中。在这个过程中,混凝后的水会直接进入膜过滤系统,此时,膜表面上截留的污染物不仅有脱稳后的污染物,同时还有混凝剂的水解产物及沉淀,如果这些物体在膜表面有较强的吸附作用,并且尺寸容易堵塞膜孔的话,会容易造成膜污染。消除这种坏的影响可以通过降低膜孔来增加滤饼层的形成,或者选择降低对这些颗粒吸附的膜材料来达到。Howe K. J. 等^[46]观察到混凝后 UF 膜比 MF 膜的堵塞更少。Tran T. 等^[47]观察到在混凝剂的投加量对 DOC 去除效果较好时,PVDF 膜的污染较少,而 PP 膜的污染较多。

混凝剂的投加量需要针对特定膜过滤系统进行优化,需要同时考虑混凝剂种类、膜材料和絮体对膜孔的堵塞、滤饼层的形成等因素。有关混凝作为膜法的预处理的报道中,混凝剂投加量和传统水处理

工艺中的投加量有很大差别,因此,需要在应用之前通过小试和中试实验来确定最佳的投加量。

3.3 混凝-吸附组合处理工艺

1996 年,美国国家环境保护局颁布了《消毒副产物规则(第一阶段)》,制定了相关污染物的最高污染物浓度水平(MCL)和消毒剂/消毒副产物规则。并推荐强化混凝和 GAC 为控制消毒副产物的最佳可行性技术(best available technology, BAT)。混凝和 GAC 过滤除了在去除消毒副产物上有很好的效果之外,在去除 ECs 方面也有很好的效果。例如,GAC 过滤能够有效提高甚至完全去除咖啡因、核黄素甲磺酸和雌二醇、卡马西平、苯扎贝特、双氯芬酸和可卡因等^[48,49]。Tomaszewska M. 等^[50]研究了腐殖酸和苯通过混凝和吸附去除的效果,对比单独使用混凝工艺,联合工艺对苯的去除更有效。

在应用混凝和 PAC 吸附的联合处理工艺上,投加顺序是非常重要的影响因素。Hai F. I. 等^[51]指出,通过混凝工艺能够有效去除悬浮颗粒物,从而降低后续 PAC 的吸附竞争,提高吸附工艺的去除率。Papić S. 等^[52]的研究表明,在染料废水的去除过程中,混凝作为吸附的预处理工艺能够提高出水的回用率,同时减少混凝剂用量的 50%,因此,可以降低污泥的产生量。但是 Ho L. 等^[53]的研究表明,当 PACl 的投加量增加时,会导致吸附效果降低。因此,还需要考察微界面下的絮体与吸附剂的作用过程,确定合适的投加顺序与投加量。

近期有研究表明,亚微米级的超细活性炭(super powder activated carbon, SPAC)以及纳米级的碳纳米管(carbon nano tube, CNT)能够有效提高 NOM 和臭味污染物的去除率。Matsui Y. 等^[54]指出,SPAC 能够高效去除 NOM 的原因是由于 SPAC 有较高的平衡吸附容量以及较快的吸附速率,而对于臭味污染物,SPAC 表现出了较高的吸附速率,但是吸附容量与 PAC 相比变化不大。由于碳纳米管丰富的孔隙结构和巨大的比表面积以及其表面丰富的修饰官能团,CNT 在去除 NOM 时表现出比 PAC 更好的效果^[55]。但是到目前为止,SPAC 和 CNT 很少被应用到 ECs 的去除上。

4 展望

鉴于水源微污染现状和安全供水的目标要求,水源中新兴污染物的去除逐渐成为水和废水处理领

域的一个重要课题。目前来讲,混凝工艺仍是饮用水处理中最经济有效的途径,但是其对新兴污染物的处理效果有待强化提高,需要在以下几个方面继续研究:

(1)目前有关多功能混凝剂的研究相当有限,并且仍主要集中在通过简单复配制备的技术水平。因此,根据目标污染物的极性和官能团类型等特性,选择恰当的修饰剂,进行高效多功能混凝剂的设计与应用研究,实现污染物的专属去除和定向去除,并且研究高效多功能混凝剂形态功能的构建与作用机理,是混凝剂和混凝过程化学研究亟需突破的前沿和难点所在。

(2)水中 ECs 的种类繁多,这些物质在分子结构和物化性质方面(如亲疏水性、官能团等)相差较大,目前普遍认为正辛醇-水分配系数可以表征 ECs 分子在混凝小试中的去除行为,但是目前还没有确定 K_{ow} 和去除率的定量关系。由于复杂水体中的 pH、溶解物质等都会对混凝效果造成影响,因此需要研究在复杂水体下的 ECs 结构-物性-混凝可去除性的定量关系。

(3)一些新型吸附剂和氧化剂在 ECs 的去除上表现出了较好的效果,构建混凝工艺与这些新型吸附剂和氧化剂的协同处理工艺成为近年来一个研究热点,因此,研究新兴污染物在组合工艺中的迁移转化过程以及工艺协同去除机制,实现新兴污染物的高效去除,具有重要的理论价值和广泛的应用前景

(4)在混凝和其他工艺联用来去除 ECs 的研究上,关于混凝剂的种类、投加量以及投加方式等尚存在很多争议,因此,需要明确在联用时不同工艺之间的协同作用机理,从而调控和优化联合处理工艺。

参考文献

- [1] Loos R., Gawlik B. M., Locoro G., et al. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution*, **2009**, 157(2):561-568
- [2] Pal A., Gin K. Y. H., Lin A. Y. C., et al. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*, **2010**, 408(24):6062-6069
- [3] Ashton D., Hilton M., Thomas K. V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment*, **2004**, 333(1-3):167-184
- [4] Li Weihua, Shi Yali, Gao Lihong, et al. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China. *Chemosphere*, **2012**, 89(11):1307-1315
- [5] Gómez M. J., Martínez B. M. J., Lacorte S., et al. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*, **2007**, 66(6):993-1002
- [6] Quinn B., Gagné F., Blaise C. Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, *Hydra attenuate*. *Science of the Total Environment*, **2009**, 407(3):1072-1079
- [7] Laganà A., Bacaloni A., De Leva I., et al. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 501(1):79-88
- [8] Cargouët M., Perdiz D., Mouatassim-Souali A., et al. Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). *Science of the Total Environment*, **2004**, 324(1-3):55-66
- [9] van Aerle R., Pounds N., Hutchinson T. H., et al. Window of sensitivity for the estrogenic effects of ethinylestradiol in early life-stages of fathead minnow, *Pimephales promelas*. *Ecotoxicology*, **2002**, 11(6):423-434
- [10] Jonkers N., Kohler H. E., Dammshäuser A., et al. Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. *Environmental Pollution*, **2009**, 157(3):714-723
- [11] Peng Xianzhi, Yu Yiyi, Tang Caiming, et al. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Science of the Total Environment*, **2008**, 397(1-3):158-166
- [12] Petra Y. K., Karl F. Estrogenic activity of UV filter mixtures. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **2006**, 217(1):86-99
- [13] Soares A., Guiesse B., Jefferson B., et al. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*, **2008**, 34(7):1033-1049
- [14] Ternes T. A., Meisenheimer M., McDowel D., et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science & Technology*, **2002**, 36(17):3855-3863
- [15] Košutić K., Dolar D., Ašperger D., et al. Removal of anti-

- biotics from a model wastewater by RO/NF membranes. *Separation and Purification Technology*, **2007**, 53 (3) : 244-249
- [16] Hu J. Y. , Jin X. , Ong S. L. Rejection of estrone by nano-filtration; Influence of solution chemistry. *Journal of Membrane Science*, **2007**, 302 (1-2) : 188-196
- [17] Zwiener C. , Frimmel F. H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research*, **2000**, 34 (6) : 1881-1885
- [18] Carballa M. , Omil F. , Lema J. M. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from municipal wastewaters by physico-chemical processes. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, **2003**, 2 (2) : 309-313
- [19] Tadkaew N. , Hai F. I. , McDonald J. A. , et al. Removal of trace organics by MBR treatment; The role of molecular properties. *Water Research*, **2011**, 45 (8) : 2439-2451
- [20] de Ridder D. J. , Villacorte L. , Verliefde A. R. D. , et al. Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. *Water Research*, **2010**, 44 (10) : 3077-3086
- [21] Lai K. M. , Johnson K. L. , Scrimshaw M. D. , et al. Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. *Environmental Science & Technology*, **2000**, 34 (18) : 3890-3894
- [22] Le-Minh N. , Khan S. J. , Drewes J. E. , et al. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research*, **2010**, 44 (15) : 4295-4323
- [23] Choi K. J. , Kim S. G. , Kim C. W. , et al. Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2006**, 23 (3) : 399-408
- [24] Yan Mingquan, Wang Dongsheng, Yu Jianfeng, et al. Enhanced coagulation with polyaluminum chlorides; Role of pH/alkalinity and speciation. *Chemosphere*, **2008**, 71 (9) : 1665-1673
- [25] Bodzek M. , Dudziak M. Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. *Desalination*, **2006**, 198 (1-3) : 24-32
- [26] Yang Zhonglian, Gao Baoyu, Wang Yan, et al. Relationship between residual Al species, floc operational parameters and coagulation performance during reservoir water treatment by PAC-PDMDAAC. *Separation and Purification Technology*, **2013**, 102 : 147-156
- [27] Carballa M. , Omil F. , Lema J. M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Research*, **2005**, 39 (19) : 4790-4796
- [28] Zorita S. , Måtensson L. , Mathiasson L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the South of Sweden. *Science of the Total Environment*, **2009**, 407 (8) : 2760-2770
- [29] Lefebvre O. , Lee L. Y. , Ng H. Y. Physico - chemical treatment of micropollutants: Coagulation and membrane processes. //Virukyte J. , Jegatheesan V. , Varma R. S. *Treatments of Micropollutants in Water and Wastewater*. London: IWA Publishing, **2010**: 205-237. http://www.researchgate.net/publication/233857790_Treatment_of_Micropollutants_in_Water_and_Wastewater
- [30] Chang Sheng, Waite T. D. , Ong P. E. A. , et al. Assessment of trace estrogenic contaminants removal by coagulant addition, powdered activated carbon adsorption and powdered activated carbon/microfiltration processes. *Journal of Environmental Engineering*, **2004**, 130 (7) : 736-742
- [31] Westerhoff P. , Yoon Y. , Snyder S. , et al. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39 (17) : 6649-6663
- [32] Vieno N. , Tuhkanen T. , Krongberg L. Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment; Effect of chemical. *Coagulation Environmental Technology*, **2006**, 27 (2) : 183-192
- [33] Rebhun M. , Meir S. , Laor Y. Using dissolved humic acid to remove hydrophobic contaminants from water by coagulation-flocculation process. *Environmental Science & Technology*, **1998**, 32 (7) : 981-986
- [34] Diemert S. , Wang Wei, Andrews R. C. , et al. Removal of halo-benzoquinone (emerging disinfection by-product) precursor material from three surface waters using coagulation. *Water Research*, **2013**, 47 (5) : 1773-1782
- [35] Ahn W. Y. , Kalinichev A. G. , Clark M. M. Effects of background cations on the fouling of polyethersulfone membranes by natural organic matter; Experimental and molecular modeling study. *Journal of Membrane Science*, **2008**, 309 (1-2) : 128-140
- [36] Wert E. C. , Edwards-Brandt J. C. , Singer P. C. , et al. Evaluating Magnetic Ion Exchange Resin (MIEX)[®] pretreatment to increase ozone disinfection and reduce bromate formation. *The Journal of the International Ozone Association*, **2005**, 27 (5) : 371-379
- [37] Xing Zipeng, Sun Dezhi. Treatment of antibiotic fermenta-

- tion wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 168(2-3):1264-1268
- [38] Lee Y., Zimmermann S. G., Kieu A. T., et al. Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: A novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal. *Environmental Science & Technology*, **2009**, 43(10):3831-3838
- [39] Bayramoğlu G., Arica M. Y. Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme reactor: Horseradish peroxidase immobilized on magnetic beads. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 156(1-3):148-155
- [40] Auriol M., Filali-Meknassi Y., Adams C. D., et al. Natural and synthetic hormone removal using the horseradish peroxidase enzyme: Temperature and pH effects. *Water Research*, **2006**, 40(15):2847-2856
- [41] Saitoh T., Asano K., Hiraide M. Polyallylamine-conjugated thermo-responsive polymers for the rapid removal of phenolic compounds from water. *Reactive and Functional Polymers*, **2012**, 72(5):317-322
- [42] Zhao Yaping, Hu Jiangyong, Jin Wei. Transformation of oxidation products and reduction of estrogenic activity of 17 β -Estradiol by a heterogeneous photo-Fenton reaction. *Environmental Science & Technology*, **2008**, 42(14):5277-5284
- [43] Muñoz I., Rodríguez A., Rosal R., et al. Life Cycle Assessment of urban wastewater reuse with ozonation as tertiary treatment: A focus on toxicity-related impacts. *Science of the Total Environment*, **2009**, 407(4):1245-1256
- [44] Stalter D., Magdeburg A., Weil M., et al. Toxication or detoxication? In vivo toxicity assessment of ozonation as advanced wastewater treatment with the rainbow trout. *Water Research*, **2010**, 44(2):439-448
- [45] Caliman F. A., Garrilescu M. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment-a review. *Clean- Soil, Air, Water*, **2009**, 37(4-5):277-303
- [46] Howe K. J., Clark M. M. Effect of coagulation pretreatment on membrane filtration performance. *Journal of American Water Works Association*, **2006**, 98(4):133-146
- [47] Tran T., Gray S., Naughton R., et al. Polysilicate-iron for improved NOM removal and membrane performance. *Journal of Membrane Science*, **2006**, 280(1-2):560-571
- [48] Bundy M. M., Doucette W. J., McNeill L., et al. Removal of pharmaceuticals and related compounds by a bench-scale drinking water treatment system. *Journal of Water Supply: Research and Technology*, **2007**, 56(2):105-115
- [49] Huerta-Fontela M., Galceran M. T., Ventura F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, **2011**, 45(3):1432-1442
- [50] Tomaszewska M., Mozia S., Morawski A. W. Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC. *Desalination*, **2004**, 161(1):79-87
- [51] Hai F. I., Yamamoto K., Fukushi K. Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2007**, 37(4):315-377
- [52] Papić S., Koprivanac N., Božić A. L., et al. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments*, **2004**, 62(3):291-298
- [53] Ho L., Newcombe G. Effect of NOM, turbidity and floc size on the PAC adsorption of MIB during alum coagulation. *Water Research*, **2005**, 39(15):3668-3674
- [54] Matsui Y., Ando N., Sasaki H., et al. Branched pore kinetic model analysis of geosmin adsorption on super-powdered activated carbon. *Water Research*, **2009**, 43(12):3095-3103
- [55] Lu C., Su Fengsheng. Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, **2007**, 58(1):113-121