

· 城镇给排水 ·

活性炭吸附性能新指标在实际水处理工艺中的应用

李学艳¹ 高乃云² 沈吉敏³ 黄 勇¹ 王东田¹

(1 苏州科技学院环境科学与工程学院, 苏州 215011; 2 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;

3 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要 以单宁酸和腐殖酸吸附值作为活性炭吸附性能新指标进行生产性试验的验证, 在建立生物活性炭吸附作用模型的基础上, 对工艺运行 60 d 内活性炭的有机物吸附值 (UV_{254} 和 COD_{Mn}) 进行了曲线拟合, 结果较好地符合吸附模型, 相关系数 R^2 为 0.606 4 ~ 0.786 1。对工艺中选取的 5 种活性炭进行有机物吸附试验, 将吸附容量与传统选炭指标碘吸附值和亚甲基蓝吸附值, 以及新指标单宁酸和腐殖酸吸附值进行相关性分析。结果表明传统指标与 5 种活性炭生产试验中的吸附容量之间不存在明显的相关性, 而新指标与 5 种活性炭的吸附容量之间有较好的相关性: 以 UV_{254} 的变化值表示活性炭的吸附容量时, 单宁酸及腐殖酸吸附值与它的相关系数 R^2 分别为 0.705 4 和 0.816 9; 以 COD_{Mn} 的变化值表示活性炭的吸附容量时, 单宁酸及腐殖酸吸附值与它的相关系数 R^2 分别为 0.632 5 和 0.701 3。

关键词 活性炭 吸附性能 评价指标 吸附容量 水处理工艺

一般认为, 活性炭对碘、亚甲基蓝以及四氯化碳的吸附值能代表活性炭用于反映水处理时的吸附性能。曾文慧^[1]对活性炭作静态吸附等温线试验以及动态吸附试验后的结果表明, 传统指标基本与水中有机物的分布特点和性质无关, 活性炭的静态吸附容量以及动态吸附容量与传统指标的相关性较差, 因此实际应用中不能简单采用这些指标进行饮用水深度处理用煤质活性炭的筛选及评定。芮旻等^[2]提出对活性炭进行所处理水质的静态吸附等温线测定、动态吸附柱试验和动态吸附容量测定后, 再综合分析、合理评定选择合适的活性炭。但是静态吸附试验测试操作复杂, 而动态吸附试验吸附周期长, 需要连续运行, 不适用于大批量选炭。

根据相关文献^[3~5]介绍, 碘和亚甲基蓝的相对分子质量较小 (分别为 254 和 320), 代表活性炭对小分子物质的吸附能力和活性炭内微孔的多寡。根据前期资料^[6]了解到黄浦江水源水中溶解性有机物

对应的分子直径较大, 不能进入活性炭的微孔, 因此, 对处理黄浦江水源水用活性炭的筛选, 碘和亚甲基蓝吸附值都没有很强的代表性。天然水中的有机物如单宁酸、腐殖酸的相对分子质量较大, 与黄浦江水水中占多数的有机物相接近。丁恒如等^[3]提出采用单宁酸和腐殖酸吸附值作为表征活性炭吸附有机物性能好坏的指标, 曾文慧^[1]提出了单宁酸 (相对分子质量 1 700) 和腐殖酸吸附值的标准测定方法。本研究以上海某水厂及国家 863 示范工程项目为依托, 在已完成的小试和中试成果的基础上, 利用生产性试验对新指标与生产中活性炭吸附容量相关性进行分析, 以考察单宁酸和腐殖酸吸附值作为评价活性炭在水处理过程中的吸附性能评价标准是否合理。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

试验用 5 种活性炭分别来自大同云光 (煤质)、山西新华 (煤质)、宁夏华辉 (煤质)、宁夏石嘴山 (煤质) 和天津天昌 (煤质), 具体物理特性见表 1。单宁酸 (分析纯, 上海第一试剂厂), 腐殖酸 (HA, 天津试剂一厂)。pH 9.18 硼酸钠缓冲溶液: 称取 3.80 g 硼酸钠 (分析纯, 北京试剂二厂), 溶解于蒸馏水中, 稀释至 1 L。

国家科技重大专项子课题 (2008ZX07421-002); 苏州市环境工程重点学科资助项目 (330911209); 苏州科技学院校基金 (341011204); 江苏省“六大人才高峰”高层次人才培养基金 (07-A-021)。

表 1 5 种活性炭的物理特性

编号	水分 / %	灰分 / %	碘吸附值 / mg/g	亚甲基蓝吸附值 / mg/g	单宁酸吸附值 / mg/g	腐殖酸吸附值 / mg/g	均一系数	堆积密度 / g/cm ³
1 [#]	3.13	9.38	1 029	260	4.3	0.323	1.7	0.38
2 [#]	3.43	9.18	915	214	3.571	0.292	1.8	0.42
3 [#]	3.93	9.26	977	222	4.109	0.288	1.6	0.39
4 [#]	> 3	9.39	1 003	228	2.33	0.28	1.9	0.45
5 [#]	0.84	8.61	917	218	2.351	0.233	1.6	0.47

1.2 工程概况

本研究以某水厂臭氧—生物活性炭深度处理工艺为背景,工艺流程见图 1。试验时间为 2008 年 3~8 月。试验时间为 2008 年 3~8 月,期间所用黄浦江原水经过 0.45 μm 滤膜过滤后,测定的水质参数指标在如下范围:COD_{Mn} 2.20~2.98 mg/L, TOC 1.51~3.23 mg/L, UV₂₅₄ 0.23~0.45 cm⁻¹, 浊度 1.2~3.6 NTU, pH 6.9~7.2, 碱度(以 CaCO₃ 计) 1.28~1.45 mg/L, [Ca²⁺] 5.6~6.5 mg/L, [Mg²⁺] 8.9~10.2 mg/L。

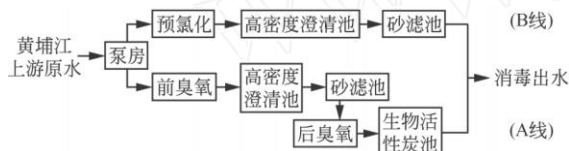


图 1 工艺流程

其中生物活性炭(BAC)池采用 V 型滤池形式,滤速 9.9 m/h,炭床厚度为 2 m,空床停留时间为 12 min。双排布置,每组 5 格,共 10 格,分设于管廊两侧。单格过滤面积 158.2 m²。滤料采用 5 种不同活性炭(物理特性见表 1),活性炭的选择标准根据中试确定,在安全制水的同时可考察不同活性炭对污染物的去除效能差别^[4]。

根据滤格水位,调节清水阀开启度,保证滤格恒水位过滤。根据过滤时间或滤池水头损失设定值两种方式确定进行自动反冲洗,或进行人工强制反冲洗。滤池采用气水分别单独反冲洗,长柄滤头配气配水:单气冲洗强度 55 m³/(h·m²),气冲洗时间 3~5 min;单水冲洗强度 25 m³/(h·m²),水冲洗时间 10 min 左右。冲洗水泵设于生物活性炭池管廊内,设冲洗水泵 4 台,3 用 1 备,每台流量 1 317 m³/h,扬程 10 m。冲洗鼓风机及滤池气动阀门采用供气

空压机,设在臭氧制备车间旁。

1.3 活性炭吸附试验

试验装置见图 2。称取一定量烘干后的活性炭用蒸馏水浸泡 30 min,除去炭灰和残渣,冲洗后慢慢加入到活性炭柱中,并达到高度为 170 mm 的位置。装炭前,在活性炭柱内加入 20 mL 的单宁酸(腐殖酸)溶液,使装入的炭完全浸没在水中。配制 500 mg/L 的单宁酸溶液或 20 mg/L 的腐殖酸溶液用蠕动泵以 35 mL/min 的速度,从上往下通过该活性炭柱,并同时收集 1 L 滤出液,将滤液混匀,通过标准曲线计算出残余单宁酸(腐殖酸)浓度,单宁酸或腐殖酸吸附容量按式(1)计算,5 种炭的单宁酸和腐殖酸吸附值计算结果见表 1。

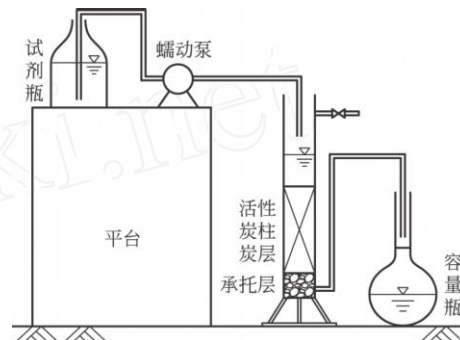


图 2 活性炭柱吸附装置

$$\text{单宁酸(腐殖酸)的吸附容量(mg/g)} = \frac{\text{吸收的单宁酸(腐殖酸)百分比} \times \text{进水单宁酸(腐殖酸)浓度} \times 1(\text{L})}{\text{活性炭柱中活性炭的质量(g)}} \quad (1)$$

1.4 分析方法及仪器

本研究中 UV₂₅₄ 采用美国尤尼柯 UV-2102 PCS 紫外分光光度计测定, COD_{Mn} 采用酸性高锰酸钾法测定,单宁酸和腐殖酸吸附容量采用活性炭滤柱法^[1]测定。

2 结果与讨论

2.1 活性炭吸附周期的确定

由活性炭理想吸附穿透曲线可知,当活性炭出水有机物浓度达到进水有机物浓度的 90% 时代表活性炭已吸附饱和。实际活性炭吸附中,会受到很多因素的影响,生产中活性炭池运行到一定阶段后会产生生物膜,有生物降解作用,因此不能根据理想穿透曲线规定活性炭的总吸附周期。根据动态吸附试验结果可知,当活性炭池通水倍数(处理的水量与

活性炭体积之比)达到 6 000 倍时,活性炭对各种常规指标的去除开始下降,并逐渐趋于平缓。本深度处理工艺中生物活性炭池通水倍数达到 6 000 倍时,已经稳定运行 2 个多月,此时活性炭池出水的有机物指标明显增加,且已存在生物去除作用,继续监测下去,生物作用对吸附曲线的影响将越来越大,本文研究中确定活性炭池通水倍数达到 6 000 倍时为吸附周期^[8],此时 5 个生物活性炭池运行时间都在 60 d 左右。

2.2 活性炭对有机物吸附作用模型确定

Liang 等^[9,10]在建立生物活性炭池降解有机物模型时,将生物活性炭池去除有机物分为四个部分:吸附、生物降解、传输和扩散。其中活性炭池吸附去除率与运行时间近似对数关系;而活性炭池生物降解去除率与运行时间近似指数关系。本研究以此为基础,忽略活性炭颗粒、生物膜、水体之间的传输与扩散作用,尝试建立吸附作用和生物降解的数学模型。

吸附模型:

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{K_1}{t} \quad (2)$$

式中 C_1 ——活性炭吸附的有机物总量,mg/L;

t ——活性炭池运行时间,d;

K_1 ——常数。

生物降解模型:

$$\frac{dC_2}{dt} = K_2 N_0 C_2 \quad (3)$$

式中 C_2 ——活性炭生物降解的有机物总量,mg/L;

t ——活性炭池运行时间,d;

K_2 ——常数;

N_0 ——活性炭池中的生物量,mg/g。

$C = C_1 + C_2$ 代表活性炭池吸附的有机物总量,数值上等于活性炭池进出水有机物浓度差值。

在确定的吸附周期内,吸附作用占大多数,因此生物降解的作用可以近似忽略, $C \approx C_1$,对式(2)积分,得:

$$C \approx C_1 = K_1 \ln t \quad (4)$$

式中 K_1 ——活性炭吸附能力下降的速率。

2.3 5 种活性炭对有机物吸附曲线拟合

分别对其作线形、指数、对数、乘幂以及二次多项式拟合,对数拟合相关性最好,这与上面建立的吸附模型是一致的,结果见图 3,可以看出,5 个活性炭池对 UV_{254} 的曲线拟合相关系数都在 0.7 以上,相关性较好。

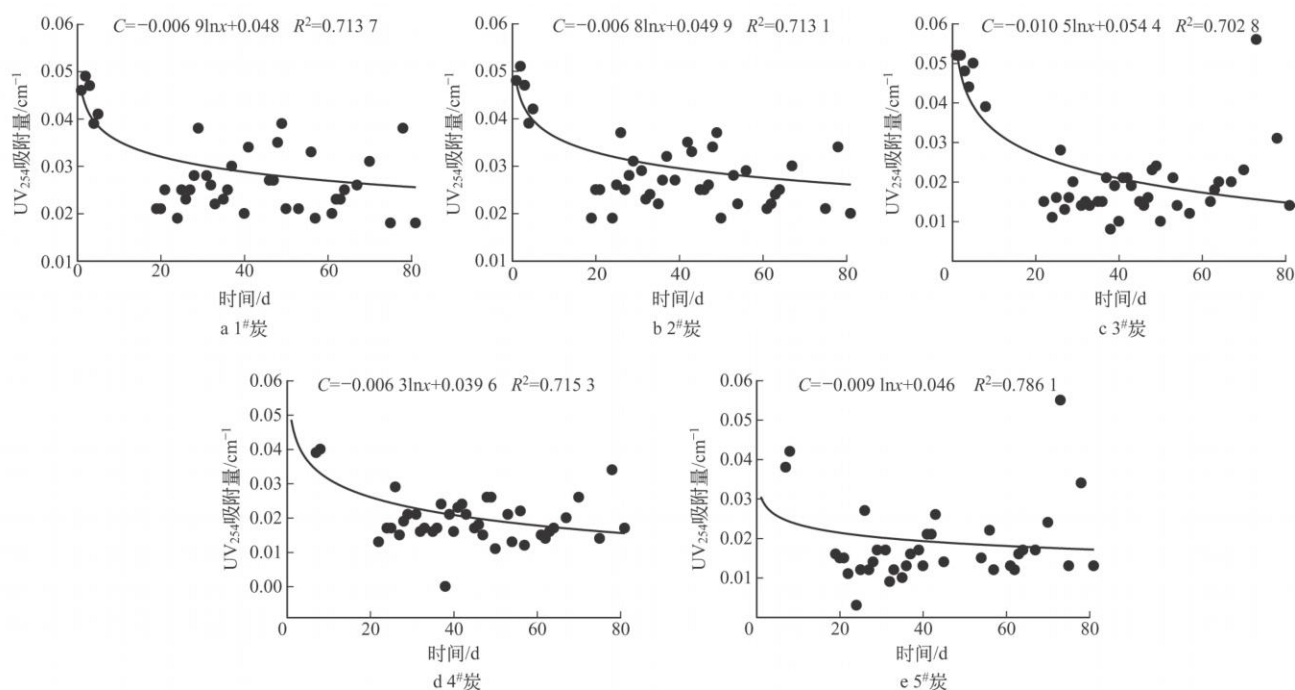


图 3 5 种活性炭对 UV_{254} 吸附曲线

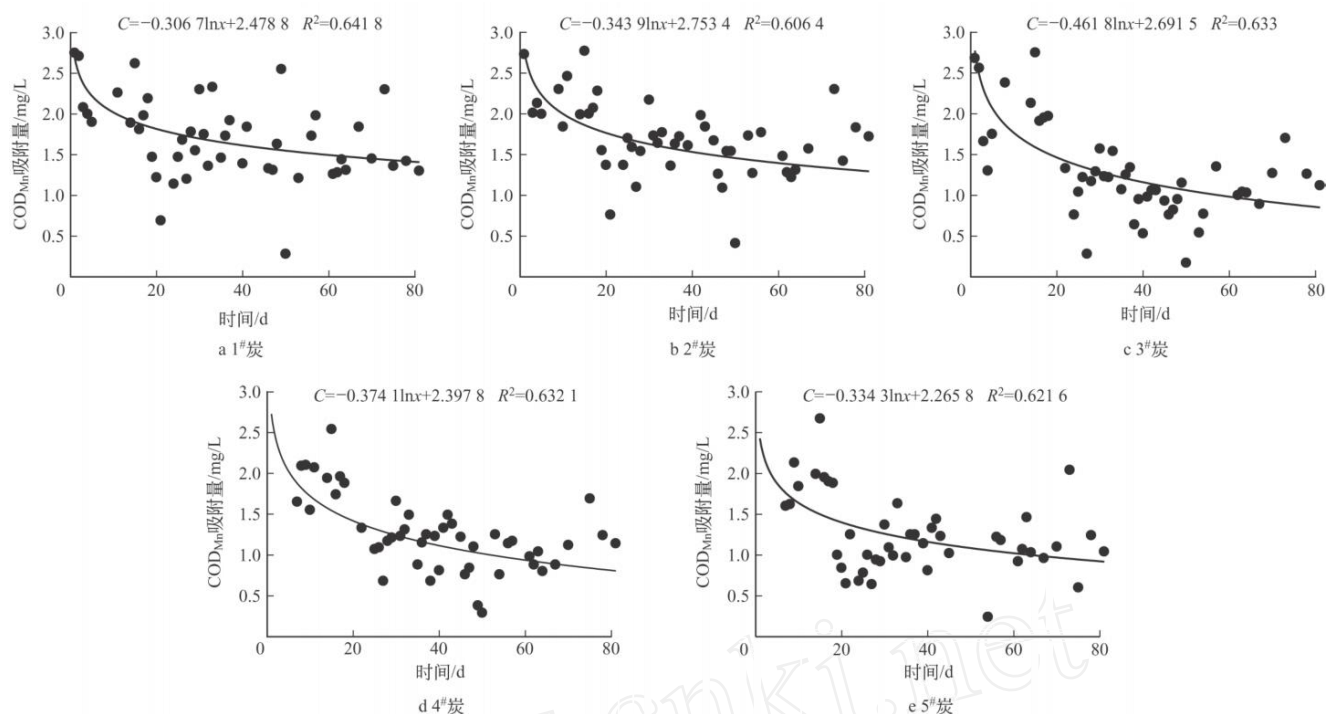


图4 5种活性炭对 COD_{Mn}吸附曲线

5种活性炭对 UV₂₅₄的吸附常数 $|K_i|$ 值按从大到小排列为:3[#]>5[#]>1[#]>2[#]>4[#]。3[#]炭和5[#]炭的吸附性能衰减速度较快,其他3种活性炭衰减速度几乎一致,4[#]炭的初始吸附能力较差。5种活性炭的相关系数 R^2 为0.7028~0.7861,其中5[#]炭的最大,3[#]炭的最小,但相差不大,说明在运行周期内,可以通过回归方程预测出水水质的UV₂₅₄变化情况。

5种活性炭在运行周期内对 COD_{Mn}的吸附曲线见图4。横坐标为运行的天数,纵坐标为活性炭池进水与出水的 COD_{Mn}差值。用对数关系式对整个周期的吸附值进行拟合,曲线参数见图4。

5种活性炭对 COD_{Mn}的吸附常数 $|K_i|$ 值按从大到小排列为:3[#]>4[#]>2[#]>5[#]>1[#]。3[#]和4[#]炭的吸附性能衰减速度较快,1[#]炭吸附性能衰减得最慢。这与 UV₂₅₄的吸附规律并不完全一致,UV₂₅₄与 COD_{Mn}之间存在较好的相关性^[11~13],但某些被活性炭吸附的 COD_{Mn}并没有体现在 UV₂₅₄的去除上,因而造成了活性炭对二者吸附性能上的略微差异。5种活性炭对 COD_{Mn}的吸附值曲线拟合相关系数比 UV₂₅₄低,这是因为 COD_{Mn}相比 UV₂₅₄指标更容易受生物降解的影响。

2.4 5种活性炭对有机物的吸附容量

对拟合关系式按时间积分,可得出活性炭在吸附周期内的有机物吸附总量,再除以活性炭池中活性炭的体积以及装填密度,则得到活性炭对有机物的吸附容量,见表2。从表中可以看出,1[#]炭对有机物的吸附容量最大,而对运行结果的测定也可以验证正是这种炭的出水水质最好,这将在以后的研究中涉及。

表2 5种活性炭对有机物的吸附容量

活性炭种类	UV ₂₅₄ 总吸附值/ $\text{cm}^{-1} \cdot \text{m}^3/\text{g}$	COD _{Mn} 总吸附值/ mg/g
1 [#]	0.4502	27.8088
2 [#]	0.4193	24.6216
3 [#]	0.3314	19.5498
4 [#]	0.2670	16.8967
5 [#]	0.2080	16.2972

2.5 活性炭生产吸附容量相关性分析

碘吸附值和亚甲基蓝吸附值与生产中活性炭 UV₂₅₄吸附值的相关性很差,相关系数分别只有0.1028和0.2586(见图5和图6)。表明生产中活性炭 UV₂₅₄吸附值与碘吸附值和亚甲基蓝吸附值没有明显相关性。

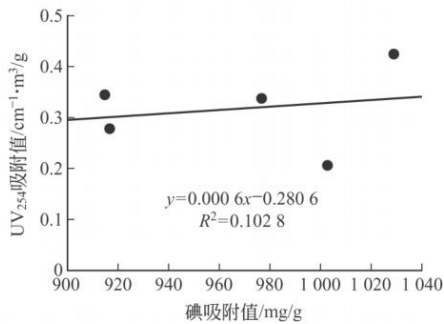


图5 碘吸附值与 UV₂₅₄ 吸附容量相关性

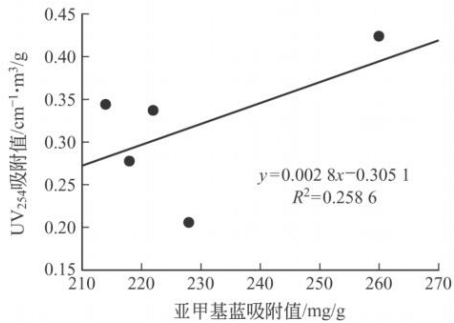


图6 亚甲基蓝吸附值与 UV₂₅₄ 吸附容量相关性

单宁酸吸附值和腐殖酸吸附值与活性炭的 UV₂₅₄ 吸附值之间存在一定的相关性,其相关系数分别为 0.705 4 和 0.816 9 (见图 7 和图 8 所示),远高于碘吸附值和亚甲基蓝吸附值与活性炭 UV₂₅₄ 吸附值之间的相关性。

对 5 种活性炭生产中的 COD_{Mn} 吸附值与碘吸附值和亚甲基蓝吸附值作相关性曲线,分别见图 9 和图 10。

从图中可以看出,碘吸附值和亚甲基蓝吸附值与生产中活性炭 COD_{Mn} 吸附值相关系数分别只有 0.090 2 和 0.364 5,说明碘吸附值和亚甲基蓝吸附值与活性炭对黄浦江水中有机物的吸附能力没有明显的相关性。

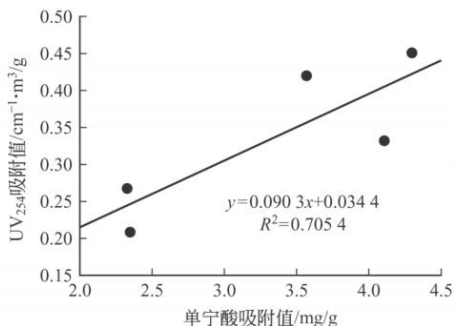


图7 单宁酸吸附值与 UV₂₅₄ 吸附容量相关性

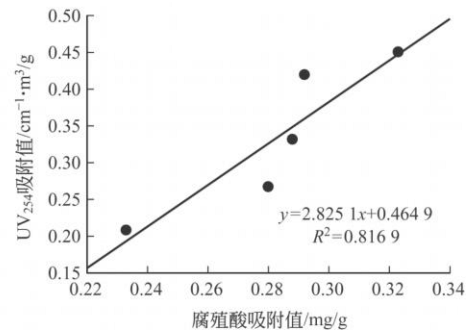


图8 腐殖酸吸附值与 UV₂₅₄ 吸附容量相关性

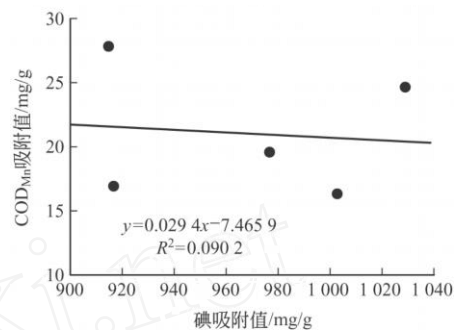


图9 碘吸附值与 COD_{Mn} 吸附容量相关性

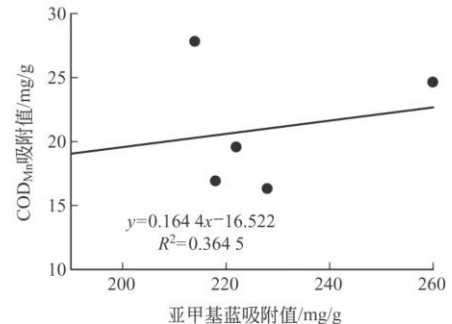


图10 亚甲基蓝吸附值与 COD_{Mn} 吸附容量相关性

生产中活性炭对 COD_{Mn} 的吸附容量与新指标单宁酸吸附值和腐殖酸吸附值也存在一定的相关性 (见图 11 和图 12 所示),相关系数分别为 0.632 5 和 0.701 3,相对于与 UV₂₅₄ 吸附值的相关系数较小,但也远高于相对于与碘吸附值和亚甲基蓝吸附值的相关系数。

从上面结果可以看出,传统选取活性炭指标碘吸附值和亚甲基蓝吸附值,不能很好地代表本深度处理工艺对黄浦江水体处理中活性炭吸附容量的大小。本试验中活性炭的吸附容量 (以 UV₂₅₄ 计) 与新指标 (单宁酸吸附值和腐殖酸吸附值) 的相关系数分别为 0.705 4 和 0.816 9; 活性炭吸附

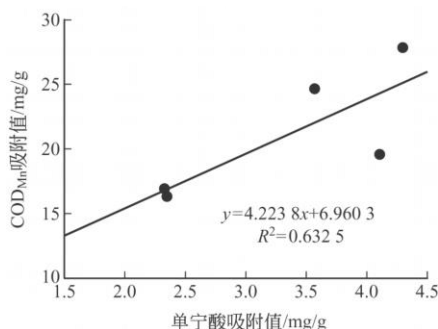


图 11 单宁酸吸附值与 COD_{Mn}吸附容量相关性

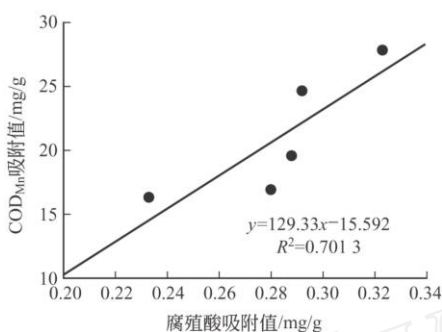


图 12 腐殖酸吸附值与 COD_{Mn}吸附容量相关性

容量以 COD_{Mn}计时的相关系数分别为 0.632 5 和 0.701 3。

因此可以根据活性炭对黄浦江水体中常见有机物单宁酸和腐殖酸吸附值来选取合适的种类。

3 结论

建立生物活性炭吸附随运行时间变化的数学模型,对运行 60 d 内活性炭的有机物去除进行曲线拟合后发现,对数关系式的相关性系数最好,都在 0.6 以上,这与模型相吻合。

对选取的 5 种活性炭的吸附常数 $|K_i|$ 值按从大到小排列为:3[#] > 4[#] > 2[#] > 5[#] > 1[#]。3[#] 炭和 4[#] 炭的吸附性能衰减速度较快,1[#] 炭吸附性能衰减得最慢。

通过计算得出选取的 5 种活性炭吸附容量,分别与传统指标、新指标进行相关性分析,发现用单宁酸吸附值和腐殖酸吸附值新指标与活性炭的吸附容量存在较好的相关性,其中新指标(单宁酸吸附值和腐殖酸吸附值)与活性炭的 UV₂₅₄ 吸附值相关系数分别为 0.705 4 和 0.816 9,与活性炭的 COD_{Mn} 吸附值相关系数分别为 0.632 5 和 0.701 3。

而与传统指标碘吸附值和亚甲基蓝吸附值的相关性却不明显。

参考文献

- 1 曾文慧. 上海饮用水深度处理用煤质 GAC 筛选技术研究:[学位论文]. 上海:同济大学,2006
- 2 芮旻,伍海辉,朱斌,等. 饮用水深度处理中活性炭的筛选试验研究. 给水排水,2005,31(1):27~32
- 3 丁桓如,闻人勤. 水处理活性炭的选择指标问题. 中国给水排水,2000,16(7):19~22
- 4 王占生,刘文君. 微污染源应用水处理. 北京:中国建筑工业出版社,2001.38
- 5 戴伟娣,常侠,童雅娟,等. 活性炭的液相吸附评价与单宁酸值的测定. 林产化工通讯,2004,38(5):10~13
- 6 Xu Bin, Gao Nai Yun, Sun Xiao-Feng, et al. Characteristics of organic material in Huangpu River and treatability with the O₃-BAC process. Separation and Purification Technology,2007,57:348~355
- 7 安东,乐林生. 太湖流域安全饮用水保障技术示范工程. 给水排水,2006,32(3):5~8
- 8 李璇,吕锡武,朱光灿. 臭氧-生物活性炭工艺处理黄浦江微污染原水的中试研究. 水处理技术,2007,33:53~56
- 9 Liang C H, Chiang P C, Chang E E. Modeling the behaviors of adsorption and biodegradation in biological activated carbon filters. Water Research,2007,41(15):3241~3250
- 10 Liang C H, Chiang P C. Mathematical model of the non-steady-state adsorption and biodegradation capacities of BAC filters. J Hazardous Materials,2007,139(2):316~322
- 11 Edzwald J K, Becker W C, Wattier R. Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM Precursors. J AWWA, 1985,77(4):122~132
- 12 Dennett K E, Amirhajjah A, Moran T F, et al. Coagulation:its effect on organic matter. J AWWA,1996,88(4):129~136
- 13 Robert L S, Robert C H, William R K, et al. Removal of dissolved organic carbon by coagulation with iron sulfate. J AWWA,1996,78(5):74~82

○ 通讯处:215011 江苏省苏州新区滨河路 1701 号 苏州科技学院环境科学与工程学院
电话:(0512)68366687
E-mail:lxhyhit@sina.com
收稿日期:2009-11-02
修回日期:2010-02-22