

O₃-BAC 去除水中有机污染物的试验研究

孔令宇, 王占生

(清华大学环境科学与工程系, 北京, 100084)

摘 要 结合活性炭吸附等温线分析了活性炭吸附能力对生物活性炭滤池去除有机污染物的影响, 并研究了臭氧投加量改变对生物活性炭滤池处理效果的影响。

关键词 臭氧生物活性炭 (O₃-BAC)、吸附等温线、COD_{Mn}

O₃-BAC 工艺是六、七十年代首先从欧洲发展起来的一种饮用水深度处理技术。该工艺采用臭氧氧化和生物活性炭池联合作用, 最初的目的是去除水中的色、嗅, 目前主要用于去除水中的微量有机污染物和氯化消毒副产物, 提高饮用水的生物稳定性。

1 试验工艺流程

O₃-BAC 现场试验在杭州市南星桥水厂进行, 试验原水为水厂滤池出水经臭氧氧化后进入生物活性炭滤柱。臭氧接触柱直径 120mm, 高 3.5m; 活性炭柱直径 100mm, 高 3m, 活性炭层高 1.5m, 空柱滤速 8m/h, 空床接触时间 EBCT 为 12min。试验工艺流程图见图 1。

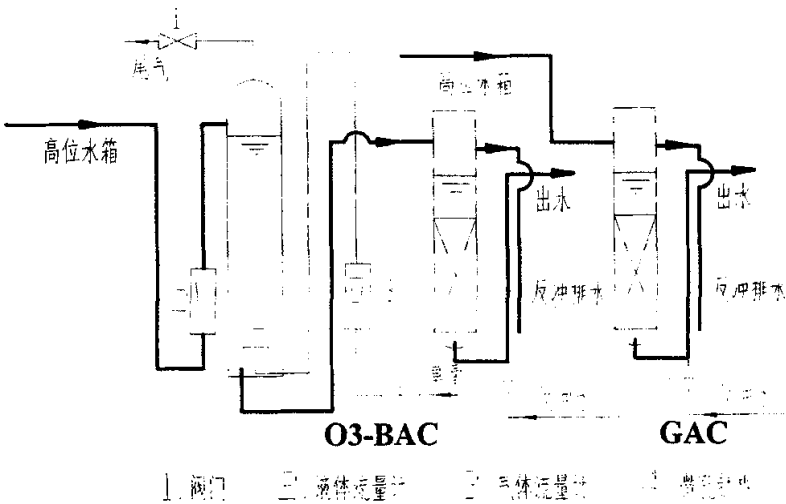


图 1 O₃-BAC 工艺流程示意图

2 活性炭吸附等温线

试验中, 选择了三种活性炭进行对比实验, 测定性能指标列于表 1。

表 1 各种活性炭性能参数

编号	碘值 (mg/g)	亚甲基兰 (mg/g)	堆密度 (g/l)	比表面积 (m ² /g)	比孔容 (ml/g)	类型
1	1087	266	475	1050	0.8	压制炭
2	861	166	594	763.6	0.385	柱状
3	939	195	543	967.5	0.507	柱状

1 号炭为泰兴厂，2 号炭为太原新华厂，3 号炭为上海活性炭。

吸附容量，是指单位重量吸附剂在平衡点上吸附溶质的量。在一定温度下，达到平衡时，吸附剂的吸附容量与其周围被吸附质浓度之间的相应关系，可以用吸附等温线表示。其数学模型主要有三种，即 Langmuir 公式、BET 公式和 Freundlich 公式。前两个公式都是理论公式，Langmuir 公式是根据吸附的物质只有一层分子厚的假定推倒出来的；BET 公式则是从可以吸附多层物质的假定推导出来的。Freundlich 公式则属于经验公式，也是在水处理中最常采用的公式，具体如下：

$$q=V(C_0-C_e)/m=KC_e^{1/n}$$

式中：q—吸附容量 (mg/g)；

V—水样体积 (L)；

C₀, C_e—分别为水样初始浓度和平衡浓度 (mg/L)；

m—吸附剂用量 (g)；

K, n—常数。

在双对数坐标上，以 q 为纵坐标，C_e 为横坐标绘图，可得一直线，截距为 lgK 值，斜率为 1/n 值。K 值反映吸附剂吸附容量的大小，K 值越大，吸附容量越大，1/n 值反应随着浓度的增加，吸附剂吸附容量增加的速度，所以由等温吸附线可以比较不同种类吸附剂的吸附能力。

下面对三种不同活性炭作静态吸附性能对比。方法如下：称取不等量已磨细（200 目）、烘干（105±5℃，24 小时）的滤料，分别倒入等量的水源水中，振荡 2h，然后用滤纸过滤，取滤液作耗氧量测试。根据测试结果（见表 2），可绘制出它们的等温吸附线（见图 2）。它们可采用 Freundlich 方程拟合，结果见表 3。

由图 2 和表 3 可看出，1 号炭的吸附等温线位置较高，稍微有一点坡度，且 K 值最大，约为 2 号、3 号滤料的三倍多，1/n 相差不大。这意味着在所研究的整个浓度范围内，它的吸附能力较大，2 号、3 号滤料则不相上下。它们随着浓度的增加，吸附剂吸附容量增加的速度大致相同。

表 2 吸附等温线试验结果 (C_e、C₀ 为 COD_{Mn})

不规则碳	M(g)	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	C ₀ =5.52 mg/L
	C _e (mg/L)	3.24	2.64	1.62	1.02	0.72	
柱状碳 A	M(g)	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	C ₀ =5.66 mg/L
	C _e (mg/L)	4.33	3.68	3.07	2.45	2.07	
柱状碳 B	M(g)	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	C ₀ =5.27 mg/L
	C _e (mg/L)	4.22	3.52	2.81	2.42	2.11	

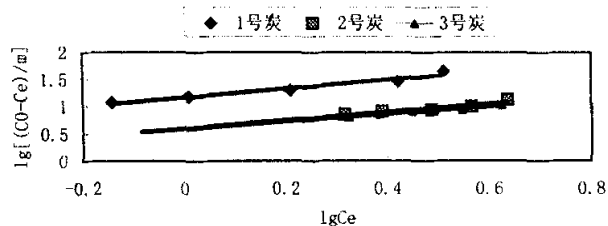


图2 三种活性炭吸附等温线

表3 三种活性滤料的吸附等温式 K , $1/n$ 值

滤料类型	1 号炭	2 号炭	3 号炭
K	14.7	4.0	3.87
$1/n$	0.82	0.76	0.69

3 O_3 -BAC 去除 COD_{Mn} 的试验结果

试验中采用 1 号活性炭作为填充滤料。试验于 2002 年 6 月开始, 2003 年 6 月结束。试验期间, 水温在 $6.5^{\circ}\text{C} \sim 28^{\circ}\text{C}$ 之间, 滤池出水 COD_{Mn} 平均为 1.39mg/l , 最大值为 1.94mg/l 。

图 3 为进出臭氧-活性炭进出水中 COD_{Mn} 变化图, 图 4 为臭氧化及总 COD_{Mn} 去除率变化曲线,。

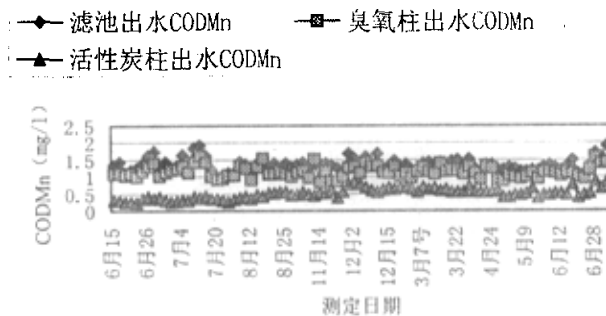


图3 O_3 -BAC 进出水耗氧量变化图

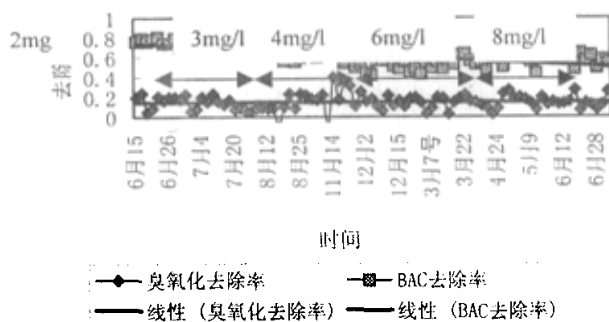


图4 O_3 -BAC 耗氧量去除率变化图

水箱出水耗氧量平均值为 1.34mg/l, 臭氧化出水平均值为 1.14mg/l, 活性炭柱出水平均值为 0.51。

由图 4 可以看出, 臭氧投量对 COD_{Mn} 去除率没有太大影响, 臭氧化去除率趋势线也反应了这点, 趋势线很平, 大概为 15% 左右。所以可以认为投加 2mg O_3 /L 时, 臭氧化已经可以达到去除小分子有机污染物作用, 多加入的臭氧只能起到增加小分子有机物的作用, 不能进一步去除水中的有机污染物。

而生物活性炭对 COD_{Mn} 的总平均去除率达到 62.2%。在试验前期, 活性炭吸附起到主要作用, 去除率可以达到 80% 左右, 随着运行时间增加, 去除率逐渐下降大概在 2 个月以后趋于稳定。此时生物膜生长成熟, 吸附作用与生物作用同时对 COD_{Mn} 的去除起作用, 去除率下降不明显。但是当臭氧进一步提高到 8mg/L 时, COD_{Mn} 去除率略有提高, 但是幅度不大。可以认为是臭氧化使水中可以被微生物降解的小分子有机物数量增加, 生物去除增强所致, 但是不能使 COD_{Mn} 去除率有明显改变, 所以不建议增加臭氧投加量来改变臭氧-生物活性炭去除效果的途径, 认为 2mg/L 臭氧投加量是经济合理的投加剂量。

4 结论

活性炭吸附等温线试验结果表明, 1 号炭在所研究的整个浓度范围内, 它的吸附能力较大, 2 号、3 号滤料则不相上下。可以认为活性炭吸附能力的强弱会对实际处理效果产生很大影响。

臭氧投加量对 COD_{Mn} 去除率影响不大, 从 2mg/L 臭氧增加到 8mg/L 臭氧对 COD_{Mn} 去除没有显著的增强效果。试验前期 (2 个月) 主要以活性炭物理吸附为主要去除机理, 随着运行时间增加物理吸附与生物降解同时发挥作用。臭氧剂量的增加可以使生物活性炭的生物降解有所改善, 但是意义不大。