

某水厂的活性炭筛选及水处理效果研究

陈丽珠

(东莞市东江水务有限公司, 广东 东莞 523116)

摘要: 为了给南方某水厂筛选合适的活性炭, 分别从碘吸附值、亚甲蓝吸附值、焦糖脱色率、吸附等温线、有机物及消毒副产物去除效果等方面对4种不同活性炭的吸附性能进行对比研究。结果表明, 水厂现用的1#炭虽然碘吸附值和亚甲蓝吸附值较大, 微孔比例较高, 但焦糖脱色率较低, 而且对有机物和消毒副产物的去除效果不如4#炭好; 4#炭对TOC、UV₂₅₄、COD_{Mn}和THMsFP的去除率分别为70.4%、80.9%、65.0%和71.45%, 优于其他3种炭。该水厂换炭时, 建议选用4#炭代替1#炭, 4#炭对原水水质的适应性好, 并且价格比1#炭低, 可为该水厂节省成本约1 000万元。

关键词: 水厂; 活性炭; 碘吸附值; 焦糖脱色率; 吸附容量; 有机物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)11-0050-04

Selection of Activated Carbon and Its Treatment Effect in a Water Supply Plant

CHEN Li-zhu

(Dongjiang Shui Wu Co. Ltd., Dongguan 523116, China)

Abstract: The adsorption properties of four kinds of activated carbon were compared from the aspects of iodine adsorption value, methylene blue adsorption value, caramel decolorization rate, adsorption isotherm, and organics & disinfection by-products removal effect to select a suitable one for a water supply plant in south China. The results indicated that the No. 1 activated carbon had lower caramel decolorization rate and its removal effect of organic matter and disinfection by-products was not as good as that of No. 4 activated carbon, though the iodine adsorption value and methylene blue adsorption value of No. 1 activated carbon used in the water supply plant were larger with higher proportion of micropores. The removal rates of TOC, UV₂₅₄, COD_{Mn}, and THMsFP by No. 4 activated carbon were 70.4%, 80.9%, 65.0% and 71.45%, which were better than that of the other three types of activated carbon. Therefore, it is recommended to use No. 4 activated carbon to replace No. 1 activated carbon in the water supply plant. The No. 4 activated carbon has good adaptability to raw water quality, and the price is lower than No. 1 activated carbon, which can save about 10 million yuan for the water supply plant.

Key words: water supply plant; activated carbon; iodine adsorption value; caramel decolorization rate; adsorption capacity; organic matter

南方某水厂的原水中含有一定量的有机物, 加氯消毒后会生成氯化消毒副产物, 采用臭氧/活性炭

深度处理工艺能有效去除有机物, 减少消毒副产物的产生。但该水厂的活性炭已经使用了7年, 因此

基金项目: 东莞市东江水务有限公司科研项目(KYLX2015003)

考虑随后几年内对活性炭进行更换。水厂投产时,活性炭的筛选依据仅为碘吸附值和亚甲蓝吸附值,并未考虑其他性能指标及对有机物的吸附效果等。另外,该水厂的处理规模为 $50 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,由于活性炭用量较大再加上价格较贵,所以经济费用巨大。目前,国内厂家生产的活性炭品种繁多、性能不同、用途各异,此外水源水质也各不相同,因此如何选择适用的活性炭成为该水厂亟待解决的问题。笔者选取4种常应用于下向流活性炭池的活性炭,考察了其吸附特性以及对该水厂原水水质的适应性,并进行成本核算,旨在为水厂的活性炭选型提供参考。

1 试验部分

1.1 试验装置

试验装置见图1,采用臭氧/活性炭处理工艺。将4种炭(编号分别为1#~4#)依次装入4根并联的有机玻璃柱(直径为35 mm、长度为2.5 m)中,每根炭柱底部均设有独立的取样口。1#炭是宁夏太西柱状破碎炭,2#炭是山西大同云光压块破碎炭,3#炭是山西大同云光原煤破碎炭,4#炭是内蒙古活性无烟煤,均为 8×30 目。

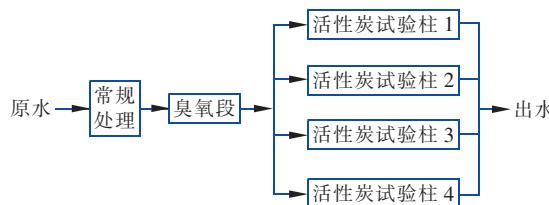


图1 试验装置及流程

Fig. 1 Schematic diagram of experiment setup

1.2 活性炭的表征方法

活性炭的碘吸附值、亚甲蓝吸附值、焦糖脱色率、漂浮率和装填密度分别根据《煤质颗粒活性炭试验方法》系列国家标准 GB/T 7702.7—2008、GB/T 7702.6—2008、GB/T 7702.18—2008、GB/T 7702.17—1997 和 GB/T 7702.4—1997 测定;活性炭对有机物的吸附性能参考《火力发电厂水处理用活性炭使用导则》(DL/T 582—2004)进行测定。

1.3 试验方法

水厂原水经过混凝、沉淀、过滤、臭氧氧化后进入试验炭柱,炭柱的进水水质如下:浊度为0.13~0.36 NTU(平均为0.25 NTU),水温为16.8~27.1℃(平均为20.5℃),pH值为6.7~7.2(平均为7.0), COD_{Mn} 为0.69~1.76 mg/L(平均为1.20 mg/L),UV₂₅₄为0.002~0.049 cm⁻¹(平均为0.021 cm⁻¹),TOC为0.953~1.923 mg/L(平均为1.376 mg/L),三卤甲烷生成潜能(THMsFP)为126.43~155.38 μg/L(平均为140.91 μg/L)。

L),UV₂₅₄为0.002~0.049 cm⁻¹(平均为0.021 cm⁻¹),TOC为0.953~1.923 mg/L(平均为1.376 mg/L),三卤甲烷生成潜能(THMsFP)为126.43~155.38 μg/L(平均为140.91 μg/L)。

分别取待滤水、砂滤出水、臭氧出水、炭柱出水检测有机物和消毒副产物。TOC采用岛津TOC测定仪(TOC-VS)测定,UV₂₅₄采用分光光度计测定, COD_{Mn} 采用酸性高锰酸钾法测定,THMsFP采用岛津气相色谱-质谱仪测定,有机物的分子质量分布采用超滤膜法测定。

2 结果与讨论

2.1 不同活性炭的性能指标比较

在水处理中,碘吸附值和亚甲蓝吸附值可以用来表征活性炭的微孔容积^[1]。4种炭的性能指标测定结果见表1。可知,1#炭的碘吸附值和亚甲蓝吸附值均高于其他3种炭,价格也是最贵的;2#炭的碘吸附值和亚甲蓝吸附值仅次于1#炭,表明1#炭和2#炭的微孔所占比例较高;3#炭的各项吸附指标一般,但漂浮率比其他3种炭要高,漂浮率主要用来表征活性炭在水中的漂浮性能,漂浮率越高表示活性炭质量越差;4#炭的碘吸附值和亚甲蓝吸附值最低,说明4#炭的微孔结构较少。目前该水厂在用的活性炭是根据《生活饮用水净水厂用煤质活性炭》(CJ/T 345—2010)标准(规定颗粒活性炭的碘吸附值≥950 mg/g、亚甲蓝吸附值≥180 mg/g)来选的,所以用的是1#炭。而水中天然有机物的分子直径较大,大部分进不了活性炭的微孔,因此碘吸附值和亚甲蓝吸附值指标并不能准确表征活性炭吸附去除水中有机物的能力。

表1 4种活性炭的性能指标

Tab. 1 Performance index of four kinds of activated carbon

项目	碘吸附值/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	亚甲蓝吸附值/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	漂浮率/%	装填密度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	采购单价/(元·t ⁻¹)
1#炭	1 010	190	0	430	9 000
2#炭	932	176	0	527	8 500
3#炭	784	147	2.04	493	5 200
4#炭	619	137	0	310	3 600

焦糖脱色率是活性炭对色素脱除能力的一项重要指标,从某种意义上说,它代表了活性炭大孔和过渡孔含量的多少,能够表征活性炭对大分子有机物的去除能力^[2]。在试验过程中发现,按照GB/T

7702.18—2008中的B方法,经常由于活性炭的焦糖脱色率较低而导致采用吸光光度法很难测得准确读数,为此做了改进,对滤液稀释10倍后再用分光光度法测定,然后计算脱色率,结果表明,1#~4#炭的焦糖脱色率分别为24.70%、16.07%、46.37%、73.61%。可知,4#炭的焦糖脱色率最高,说明4#炭含有较多的大孔和过渡孔,预测其对大分子有机物的去除能力较强。

2.2 吸附容量等温线

在《火力发电厂水处理用活性炭使用导则》(DL/T 582—2004)中提出不用碘吸附值来选择活性炭,而用活性炭对天然水中4种典型有机物(腐殖酸、富里酸、木质素、丹宁)的吸附容量来反映其对水中天然有机物的吸附性能,并以此来筛选活性炭。本试验针对水厂原水水质测定活性炭的吸附容量等温线,研究4种炭对COD_{Mn}、TOC和UV₂₅₄的吸附容量。试验数据采用Freundlich方程拟合:

$$q = k C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

式中: q 为吸附容量; k 、 n 为常数; C_e 为平衡浓度。

以TOC指标为例,拟合结果见表2。可知, k 值的排序为:2#炭≈4#炭>1#炭>3#炭; $1/n$ 值的排序为:4#炭<2#炭<3#炭<1#炭。Freundlich方程中的常数 k 和 n 可以反映活性炭对有机物的吸附性能, k 值越大,活性炭的吸附容量就越大; $1/n$ 值与吸附作用力有关, $1/n$ 值越大,则吸附作用力越小,吸附强度越弱,当 $1/n > 1$ 时,表示条件不利于吸附并有协同吸附的可能性^[3]。1#炭和3#炭的 $1/n > 1$,即为不利于吸附;而2#炭和4#炭的 $1/n < 1$,则是有利于吸附。按此理论,理想情况下对有机物吸附效果最好的炭应该是 k 值大而 $1/n$ 值小的炭,根据表2,4#炭对有机物的吸附效果应该最好。由于活性炭的吸附容量取决于其有效孔隙容积,有效孔隙容积越大,则吸附容量越大,说明4#炭的有效孔隙容积比其他3种炭要大。COD_{Mn}和UV₂₅₄的变化规律与TOC类似,在此就不一一列出数据了。根据焦糖脱色率和吸附容量判断4#炭可能更适应该水厂的原水水质,而按国标要求则要选用碘吸附值高的1#炭,二者出现了差异。为了弄清楚根据哪个指标选择的炭更能有效去除原水中的有机物,对原水中的有机物分子质量分布进行了分析,并长期监测4种炭柱对有机物和消毒副产物的去除效果。

表2 4种活性炭的Freundlich吸附等温式拟合参数

Tab. 2 Fitting parameters of Freundlich absorption isotherm model of four kinds of activated carbon

项目	拟合方程	k	$1/n$	R^2
1#炭	$Y = 1.7288 X^{2.0111}$	1.7288	2.0111	0.8804
2#炭	$Y = 2.5138 X^{0.6348}$	2.5138	0.6348	0.9310
3#炭	$Y = 1.4224 X^{1.9048}$	1.4224	1.9048	0.8314
4#炭	$Y = 2.5083 X^{0.4417}$	2.5083	0.4417	0.8742

2.3 原水中有机物的分子质量分布

对原水中有机物的分子质量分布特征进行测定,结果表明,分子质量为3~10ku的有机物占比最大,为41.9%;其次是分子质量<0.5ku的有机物,占比为30.3%;再是分子质量>10ku的有机物,占比为18.0%;分子质量为0.5~1ku和1~3ku的有机物占比最少,分别为3.7%和6.1%。说明原水中的溶解性有机物主要为中小分子质量的有机物。大量研究表明,常规处理去除的有机物主要是分子质量>10ku的有机物,对小分子质量有机物的去除效果有限,需要后续的活性炭工艺进一步处理^[4]。陶氏公司将构成COD和BOD₅的物质的分子尺寸进行了归纳^[5],从其归纳中可知分子质量为3~10ku的有机物对应的分子尺寸为2~5nm。按照活性炭的孔隙分类,2~5nm属于中孔范围。据此可知,对于该水厂原水而言,吸附有机污染物的活性炭要有发达的中孔结构。1#炭的微孔比较多,而4#炭的中孔较发达,因此预测4#炭更适用于去除原水中的有机物。

2.4 炭柱对有机物的去除效果

选择TOC、UV₂₅₄和COD_{Mn}指标作为有机物的表征,连续监测炭柱进水和出水的有机物浓度,每隔3d测1组数据,对连续运行9个月的数据取平均值计算平均去除率。结果显示,4种炭柱对有机物的去除能力差别较明显。1#炭柱对TOC、UV₂₅₄和COD_{Mn}的去除率分别为54.5%、66.0%和55.0%;2#炭柱对有机物的去除效果与1#炭柱差不多;3#炭柱对有机物的去除效果相对较差;而4#炭柱对有机物的去除效果最好,对TOC、UV₂₅₄和COD_{Mn}的去除率分别达到了70.4%、80.9%和65.0%,表明实际运行效果与上述预测相一致。

2.5 炭柱对消毒副产物生成势的控制效果

根据长期监测数据得知,原水中卤乙酸的生成量很少,超标风险极低,因此本试验只研究炭柱对三

卤甲烷生成势(THMsFP)的控制效果。结果表明,1#~4#炭柱对THMsFP的去除率分别为56.05%、57.55%、35.35%和71.45%,可知4#炭柱对消毒副产物的控制效果最好。Edzwald等^[6]研究表明,UV₂₅₄和TOC可以作为消毒副产物前体物的表征指标,前文数据已经表明4#炭柱对UV₂₅₄和TOC有很好的去除效果,因此4#炭可以通过去除消毒副产物的前体物实现对消毒副产物的控制。

2.6 经济效益分析

目前该水厂的处理水量为 $50 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,活性炭滤池分2座,每座分6格,共12格,每格滤池面积为 158.2 m^2 ,活性炭填装高度为2.3 m,采用的是1#炭,用量约为1 870 t。根据前文可知,4#炭对原水水质的适应性最好,其对有机物和消毒副产物的去除效果比其他3种炭要好,且价格较低,水厂需要换炭时,可以采购4#炭代替1#炭。根据表1可知,4#炭的采购单价为3 600元/t,1#炭的采购单价为9 000元/t,若购买等量的炭滤料,则可为该水厂节省成本约1 000万元,并且能更有效保障供水水质。

3 结论

通过测定4种活性炭的碘吸附值、亚甲蓝吸附值、焦糖脱色率、吸附等温线等吸附性能指标以及对水厂原水中有机物及消毒副产物的去除效果,得到4种炭柱对有机物及消毒副产物的去除效果排序为:4#炭>2#炭≈1#炭>3#炭。该水厂现用的1#炭虽然碘吸附值和亚甲蓝吸附值较大,微孔所占比例较高,但焦糖脱色率较低,对有机物和消毒副产物的去除效果不如4#炭好,4#炭对TOC、UV₂₅₄、COD_{Mn}和THMsFP的去除率分别可以达到70.4%、80.9%、65.0%和71.45%。该水厂换炭时,建议选用4#炭代替1#炭,4#炭对原水水质的适应性好,并且价格比1#炭低,可为该水厂节省成本约1 000万元。

参考文献:

- [1] 岳媛,胡学伟,李静园,等. 活性炭粒径对吸附不同分子质量有机污染物的影响[J]. 工业水处理,2014,34(1):54~57.
- Yue Yuan, Hu Xuewei, Li Jingyuan, et al. Effect of particle size of activated carbon on the adsorption for organic pollutants with different molecular weights [J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34 (1) : 54 ~ 57 (in Chinese).
- [2] 傅洁琦,靳文广,王罗春,等. 给水处理活性炭选择标准的实例探讨[J]. 净水技术,2010,29(2):62~66.
- Fu Jieqi, Jin Wenguang, Wang Luochun, et al. Selecting of activated carbon for water treatment for some plant and its comment [J]. Water Purification Technology, 2010, 29 (2) : 62 ~ 66 (in Chinese).
- [3] Humbert H, Gallard H, Suty H, et al. Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water [J]. Water Res, 2005, 39 (5) : 1699 ~ 1708.
- [4] 王广智,李伟光,何文杰,等. 饮用水处理中活性炭选择的试验研究[J]. 中国给水排水,2007,23(19):31~35.
- Wang Guangzhi, Li Weiguang, He Wenjie, et al. Experimental research on selection of activated carbon in drinking water treatment [J]. China Water & Wastewater, 2007, 23 (19) : 31 ~ 35 (in Chinese).
- [5] 董丽华,刘文君,蒋仁甫,等. 给水深度处理活性炭的孔隙结构特征探讨[J]. 给水排水,2014,40(1):91~94.
- Dong Lihua, Liu Wenjun, Jiang Renfu, et al. Probe into the pore structure characteristics of the carbon for advanced water treatment [J]. Water & Wastewater Engineering, 2014, 40 (1) : 91 ~ 94 (in Chinese).
- [6] Edzwald J K, Becker W C, Wattier K L. Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors [J]. J AWWA, 1985, 7(4):122~126.



作者简介:陈丽珠(1984~),女,海南万宁人,硕士,高级工程师,从事给水处理工艺研究。

E-mail:lizhu311@163.com

收稿日期:2018~10~23