

BBD 法优化固定填料床曝气去除水中氯代烷烃

薛 舜^{1,2,3}, 郭小雅⁴, 汪 震⁵, 潘章斌¹, 孙韶华¹, 贾瑞宝¹

(1. 山东省<济南>供排水监测中心, 山东 济南 250100; 2. 山东建筑大学 市政与环境工程学院, 山东 济南 250101; 3. 同圆设计集团有限公司, 山东 济南 250101; 4. 山东省调水工程运行维护中心, 山东 济南 250100; 5. 济南水务集团有限公司, 山东 济南 250022)

摘 要: 采用 Box - Behnken Design (BBD) 法进行了固定填料床曝气工艺去除水中氯代烷烃的中心组合试验, 以三氯甲烷、四氯化碳为例, 研究了气水比、进水流量、初始浓度对污染物去除率的影响。试验结果表明, 上述 3 个因素对三氯甲烷去除率有较为显著的影响, 而对四氯化碳去除率的影响很小。建立的两种污染物回归模型与实际试验结果均拟合较好, 具有统计学意义。上述 3 个因素对三氯甲烷去除率影响的交互作用较四氯化碳明显, 因此重点分析了对三氯甲烷去除效果的交互作用。对于三氯甲烷以及四氯化碳而言, 当气水比分别为 15 和 14、进水流量分别为 2 和 4.8 L/min、初始浓度分别为 0.258 和 0.009 2 mg/L 时为最优工况, 此时模型预测的去除率分别为 89.8%、100%, 二者误差均在可接受范围内。

关键词: BBD 法; 固定填料床; 曝气吹脱; 氯代烷烃; 中心组合试验

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4602 (2019) 21 - 0056 - 07

Optimization of Fixed Packed Bed Aeration Process by Box-Behnken Design (BBD) Method for Removal of Chlorinated Hydrocarbons from Water

XUE Shun^{1,2,3}, GUO Xiao-ya⁴, WANG Zhen⁵, PAN Zhang-bin¹, SUN Shao-hua¹, JIA Rui-bao¹

(1. Shandong Province < Jinan > Water Supply and Drainage Monitoring Center, Jinan 250100, China; 2. School of Municipal & Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China; 3. Tong Yuan Design Group Co. Ltd., Jinan 250101, China; 4. Shandong Province Water Transfer Project Operation and Maintenance Center, Jinan 250100, China; 5. Jinan Water Group Co. Ltd., Jinan 250022, China)

Abstract: Box-Behnken Design (BBD) method was used to carry out the central composite test of removing chlorinated hydrocarbons from water by fixed packed bed aeration process. Effects of gas-water ratio, influent flow rate and initial concentration on removal rates of chloroform and carbon tetrachloride were investigated. The results showed that the above three factors had a significant effect on the removal rate of chloroform. However, they had little effect on the removal rate of carbon tetrachloride. The established regression models of the two pollutants fitted well with the actual test results and had statistical significance. The interaction effect of the above three factors on the removal rate of chloroform was more

obvious than that of carbon tetrachloride, and the interaction effect of chloroform removal was emphatically analyzed. The optimum operational conditions of chloroform removal were gas-water ratio of 15, influent flow rate of 2 L/min and initial concentration of 0.258 mg/L, respectively, and those of carbon tetrachloride removal were 14, 4.8 L/min and 0.009 2 mg/L, respectively. In these circumstances, the removal rates predicted by the model were 89.8% and 100%, respectively, and both errors were within the acceptable range.

Key words: Box-Behnken Design (BBD) method; fixed packed bed; aeration stripping; chlorinated hydrocarbon; central composite test

三氯甲烷(CHCl_3)、四氯化碳(CCl_4)是近年来地下水中比较常见的两种挥发性氯代烷烃类有机污染物,其性质稳定,在环境中不易被微生物降解,且具有脂溶性,易被皮肤吸收,具有致畸、致癌、致突变的“三致”效应,能够对人类身体健康造成严重威胁^[1-2]。

为发展高效的卤代烃污染物去除技术,国内外学者进行了大量试验研究^[3-4]。目前,研究较多的主要有活性炭吸附、膜过滤、光化学氧化、零价铁还原和曝气吹脱等技术,其中曝气吹脱作为一种低成本、易操作、绿色高效的技术,在挥发性卤代烃处理领域具有独特的优势,已成为该领域的研究热点^[5]。张双圣等^[6]采用喷淋-曝气吹脱组合工艺处理地下水中四氯化碳的污染,结果表明在进水四氯化碳浓度为 11.30 $\mu\text{g/L}$ 、气水比为 5.75 的条件下,出水水质可以稳定达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的限值要求。Zamarron^[7]采用曝气吹脱技术去除饮用水中的消毒副产物三卤甲烷(THMs),当气水比达到 60 以上时,总三卤甲烷的去除率能达到 90% 以上。陈静^[8]的研究表明,当水温从 10 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,三氯甲烷的曝气吹脱时间从 50 min 降低至 20 min,可以有效缩短吹脱时间进而减少能耗,这是由于温度升高造成了水的黏性阻力减小,三氯甲烷的亨利常数增大,去除率得以提高。与其他形式的曝气吹脱技术相比,固定填料床曝气工艺具有气液两相接触充分、气液比可在较大范围内弹性变化等优点;其创新性是在塔内增加填料,使气液两相在填料表层形成众多的流道,极大地提高了气液传质效率。

笔者采用自主设计的固定填料床曝气吹脱装置对含有三氯甲烷、四氯化碳的原水进行处理,由于地下水温基本保持恒定,因此试验主要考察了气水比、进水流量、初始浓度对氯代烷烃去除效能的影响,通

过 Box - Behnken Design (BBD) 法^[9],采用 Design Expert 10 软件分析数据,研究 3 个因素之间的交互作用对三氯甲烷、四氯化碳去除效果的影响,并分别建立以三氯甲烷和四氯化碳去除率为响应值的回归模型,获得优化组合条件。同时通过试验验证了模型最优条件的准确性,以期为曝气吹脱技术在处理挥发性卤代烃污染源方面的应用提供重要参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

固定填料床曝气吹脱装置的处理规模为 120 L/h,高为 250 cm,内径为 30 cm,材质为有机玻璃。填料采用拉西环,陶瓷材质,空心圆柱体状,外径为 1.8 cm,内径为 1 cm,高为 1.5 cm,填充比为 70%。水箱的有效容积为 1 000 L,不锈钢材质,附有搅拌机。气体转子流量计的量程为 0.25 ~ 2.5 m^3/h 。液体转子流量计的量程为 2 ~ 18 L/min。风机采用 ACO 系列电磁式空气泵。水泵采用不锈钢射流式自吸泵。活性炭吸附柱采用颗粒活性炭作为填料。试验装置如图 1 所示。

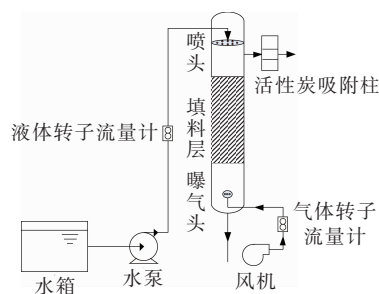


图 1 固定填料床曝气吹脱装置示意

Fig.1 Schematic diagram of fixed packed bed aeration stripping device

原水由水泵抽提到固定填料床曝气吹脱装置上部,然后经由喷头均匀地散落在填料层上,同时风机从装置的底部向上方鼓入空气,与原水在填料层充

分接触,从而完成传质过程。原水中的氯代烷烃被空气带走,形成废气后经活性炭柱吸附净化后排入大气中。

试验用水为济南鹊华水厂生产的自来水,模拟地下水温为 22 ℃。试验所用试剂:三氯甲烷(分析纯)、四氯化碳(分析纯)、甲醇(分析纯)。试验所用检测仪器主要为 GC-2010 气相色谱仪。

1.2 试验方法

试验采用人工配水,两种氯代烷烃试剂混合投加。首先,将水箱注满自来水,根据 BBD 法设计的试验,水箱中两种氯代烷烃溶液的初始浓度分别按照《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中限值的 2、3.5、5 倍进行配制。取相应剂量的氯代烷烃试剂放入已装有适量甲醇的 100 mL 容量瓶中,并用甲醇定容,摇匀后倒入水箱中,关上水箱顶盖。打开搅拌机开关,搅拌 30 min,使氯代烷烃与水充分混合。试验过程中,采用液体转子流量计控制进水流量,通过调节气体转子流量计、液体转子流量计来控制气水比。

三氯甲烷、四氯化碳的检测方法参见《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》(GB/T 5750.8—2006)附录 A。

1.3 试验设计与优化

采用 BBD 法的 3 因素 3 水平试验设计。自变量为气水比、进水流量、初始浓度,每个自变量的 3 个水平值编码分别为 -1、0、1,自变量各编码水平取值见表 1。

表 1 响应曲面分析因素及水平

Tab. 1 Analysis factors and levels of response surface

项 目	编码标识	水平		
		-1	0	1
气水比	X_1	5	10	15
进水流量/(L·min ⁻¹)	X_2	2	4	6
初始浓度/倍国标	X_3	2	3.5	5
注: 在初始浓度中 2、3.5、5 倍国标对应的三氯甲烷浓度分别为 0.12、0.21 和 0.3 mg/L,对应的四氯化碳浓度分别为 0.004、0.007 和 0.01 mg/L。				

2 结果与讨论

2.1 试验结果

表 2 为根据中心组合试验 BBD 法确定的 17 组试验设计及其对应的两种氯代烷烃去除率,其中两种氯代烷烃去除率均是在系统达到稳定状态时取水样测得的^[10]。

表 2 响应曲面分析方案及结果

Tab. 2 Analysis scheme and results of response surface

试验号	气水比	进水流量/(L·min ⁻¹)	因素			三氯甲烷去除率/%	四氯化碳去除率/%
			初始浓度	三氯甲烷/(mg·L ⁻¹)	四氯化碳/(mg·L ⁻¹)		
1	5	2	3.5	0.21	0.007	86	100
2	10	4	3.5	0.21	0.007	85	99
3	15	4	2	0.12	0.004	86	99
4	10	6	2	0.12	0.004	79	97
5	15	4	5	0.3	0.01	87	100
6	15	2	3.5	0.21	0.007	89	100
7	5	4	5	0.3	0.01	83	98
8	5	4	2	0.12	0.004	79	97
9	10	4	3.5	0.21	0.007	85	99
10	10	6	5	0.3	0.01	80	98
11	10	2	2	0.12	0.004	85	100
12	10	4	3.5	0.21	0.007	86	100
13	15	6	3.5	0.21	0.007	84	100
14	5	6	3.5	0.21	0.007	77	96
15	10	2	5	0.3	0.01	89	100
16	10	4	3.5	0.21	0.007	84	100
17	10	4	3.5	0.21	0.007	85	99

2.2 氯代烷烃去除率的回归方程及各项检验

对表 2 中响应值与各因素进行多元回归拟合,得到三氯甲烷去除率(Y_1)的二次多项式回归方程和四氯化碳去除率(Y_2)的两因素交互关系模型(2FI)回归方程,分别见式(1)和式(2)。

$$Y_1 = 71.64 + 0.68X_1 - 0.44X_2 + 5.94X_3 + 0.1X_1X_2 - 0.1X_1X_3 - 0.25X_2X_3 - 0.01X_1^2 - 0.19X_2^2 - 0.44X_3^2 \quad (1)$$

$$Y_2 = 103.48 - 0.20X_1 - 1.85X_2 - 0.08X_3 + 0.1X_1X_2 + 3.45 \times 10^{-17}X_1X_3 + 0.08X_2X_3 \quad (2)$$

表 3 为回归模型的方差分析。可知,对 Y_1 而言,模型的 P 值 $< 0.000 1$,拟合的二次多项式模型为高度显著,而失拟项不具有显著性,表明其他因素对试验结果的影响较小。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_1X_2 、 X_1X_3 、 X_2X_3 、 X_1^2 和 X_3^2 的 P 值分别为 $< 0.000 1$ 、 $< 0.000 1$ 、 $0.000 4$ 、 $0.009 6$ 、 $0.033 1$ 、 $0.033 1$ 、 $0.030 0$ 、 $0.008 5$,以上这些项为拟合模型的显著项。 CHCl_3 去除率的决定系数为 0.988 2,说明有 98.82% 的变化是由自变量引起的,回归方程的拟合度较高;而调整后的决定系数为 0.973 1,二者十分接近,也说明回归方程具有显著意义。此外,变异系数 CV 值仅

为 0.67%,表明试验值离散程度很小,可以认为试验的精密度和可靠性较高。本试验中,三氯甲烷去除率模型拟合精密度(AP 值)为28.747,大于4,说明拟合模型可以充分指导由 BBD 法定义的设计空间^[11]。标准偏差能反映数据集的离散程度,标准偏差值越小,这些值偏离平均值就越小。三氯甲烷去

除率的标准偏差值为0.57,说明二次模型非常适合估算三氯甲烷在固定填料床曝气吹脱装置中的去除率。表3 还显示了每个因变量的 *F* 值,*F* 值可以度量拟合方程中各自变量对响应值的显著性,可见3 个影响因子对三氯甲烷去除率的作用效果不同,其影响的大小顺序为:进水流量>气水比>初始浓度。

表 3 回归模型的方差分析

Tab.3 ANOVA for response surface of regression model

项 目	平方和		自由度		均方		<i>F</i> 值		<i>P</i> 值	
	CHCl ₃	CCl ₄	CHCl ₃	CCl ₄	CHCl ₃	CCl ₄	CHCl ₃	CCl ₄	CHCl ₃	CCl ₄
模型	188.69	23.50	9	6	20.97	3.92	65.23	11.38	<0.000 1	0.000 6
<i>X</i> ₁	55.13	8.00	1	1	55.13	8.00	171.50	23.25	<0.000 1	0.000 7
<i>X</i> ₂	105.12	10.12	1	1	105.12	10.12	327.06	29.42	<0.000 1	0.000 3
<i>X</i> ₃	12.50	1.13	1	1	12.50	1.13	38.89	3.27	0.000 4	0.100 7
<i>X</i> ₁ <i>X</i> ₂	4.00	4.00	1	1	4.00	4.00	12.44	11.62	0.009 6	0.006 7
<i>X</i> ₁ <i>X</i> ₃	2.25	0.000	1	1	2.25	0.000	7.00	0.000	0.033 1	1.000 0
<i>X</i> ₂ <i>X</i> ₃	2.25	0.25	1	1	2.25	0.25	7.00	0.73	0.033 1	0.414 0
<i>X</i> ₁ ²	0.26		1		0.26		0.82		0.395 6	
<i>X</i> ₂ ²	2.37		1		2.37		7.37		0.030 0	
<i>X</i> ₃ ²	4.21		1		4.21		13.10		0.008 5	
残差	2.25	3.44	7	10	0.32	0.34				
失拟项	0.25	2.24	3	6	0.083	0.37	0.17	1.25	0.913 6	0.434 7
纯误差	2.00	1.20	4	4	0.50	0.30				
总变异	190.94	26.94	16	16						

注: CHCl₃ 去除率的决定系数 *R*² = 0.988 2, *R*² 校正值 = 0.973 1; CCl₄ 去除率的决定系数 *R*² = 0.872 3, *R*² 校正值 = 0.795 6。 *P* ≤ 0.000 1, 为高度显著; 0.000 1 < *P* ≤ 0.05, 为显著; *P* > 0.05, 为不显著。

类似地,对于 *Y*₂ 而言,模型的 *P* 值 < 0.05,失拟项不具有显著性, *R*² = 0.872 3,调整后的决定系数为 0.795 6,与 *R*² 相差不大,CV 值仅为 0.59%,AP 值为 11.955,大于4,标准偏差值为 0.59,因此所得 2FI 模型也可以较好地估算四氯化碳在固定填料床曝气吹脱装置中的去除率。根据 *P* 值大小可知,拟合模型的显著项为 *X*₁、*X*₂、*X*₁*X*₂; 根据 *F* 值可知,3 个影响因子对四氯化碳去除率的影响大小顺序与三氯甲烷一致,即进水流量>气水比>初始浓度。

图 2 为氯代烷烃去除率预测值与实测值的关系。

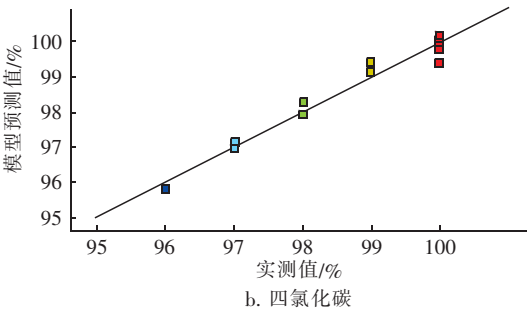
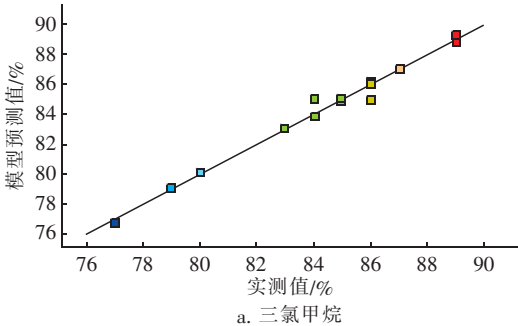


图 2 氯代烷烃去除率预测值与实测值的关系

Fig.2 Relationship between predicted and actual values of chloralkane removal rates

从图 2 可以看出,三氯甲烷和四氯化碳去除率的实测值数据点基本都分布在一 条与 *X* 轴成 45° 夹角的直线上或附近,说明通过相应拟合模型预测的值与实测值相差不大,利用相应的拟合函数可以准确地预测不同气水比、进水流量、初始浓度下固定填料床曝气吹脱装置对三氯甲烷以及四氯化碳的去除效果。

2.3 三氯甲烷去除率的响应曲面分析

试验发现,气水比、进水流量、初始浓度对三氯甲烷去除率有较为显著的影响,而对四氯化碳去除率的影响则不大,其去除率均在96%以上,这主要是由二者自身物理性质差异造成的。三氯甲烷的亨利系数为 $3.1 \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{atm/mol}$ ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$),性质较为稳定,不易挥发,改变试验条件会对其造成较为显著的影响;四氯化碳的亨利系数为 $28.6 \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{atm/mol}$,易挥发,改变试验条件对其去除率的影响不明显。因此,对于四氯化碳而言,3个因素的交互作用反映在等高线图上并不明显。为此,以下重点分析气水比、进水流量、初始浓度对三氯甲烷去除效果的交互作用。

图3为三氯甲烷去除率的等高线与响应曲面。其中,图3(a)和(d)显示了气水比、进水流量的交互作用对三氯甲烷去除率的影响,可以看出三氯甲

烷去除效果较好的区域位于等高线图的右下部,即增大气水比、减小进水流量,可以提高固定填料床曝气吹脱装置中三氯甲烷的去除率。图3(b)和(e)显示了初始浓度和气水比的交互作用对三氯甲烷去除率的影响,可以看出当保持初始浓度为定值时,三氯甲烷去除率随着气水比的增加而升高,当保持气水比为定值时,三氯甲烷去除率随着初始浓度的增加而升高,但变化幅度不大。图3(c)和(f)显示了初始浓度和进水流量的交互作用对三氯甲烷去除率的影响,可以看出当保持初始浓度为定值时,三氯甲烷去除率随着进水流量的增加而降低,当保持进水流量为定值时,三氯甲烷去除率随着初始浓度的增加而升高,但变化不大。因此,3个因素中,初始浓度对三氯甲烷去除率的影响最小,进水流量、气水比对三氯甲烷去除率的影响较大,这与模型方差分析的结果一致。

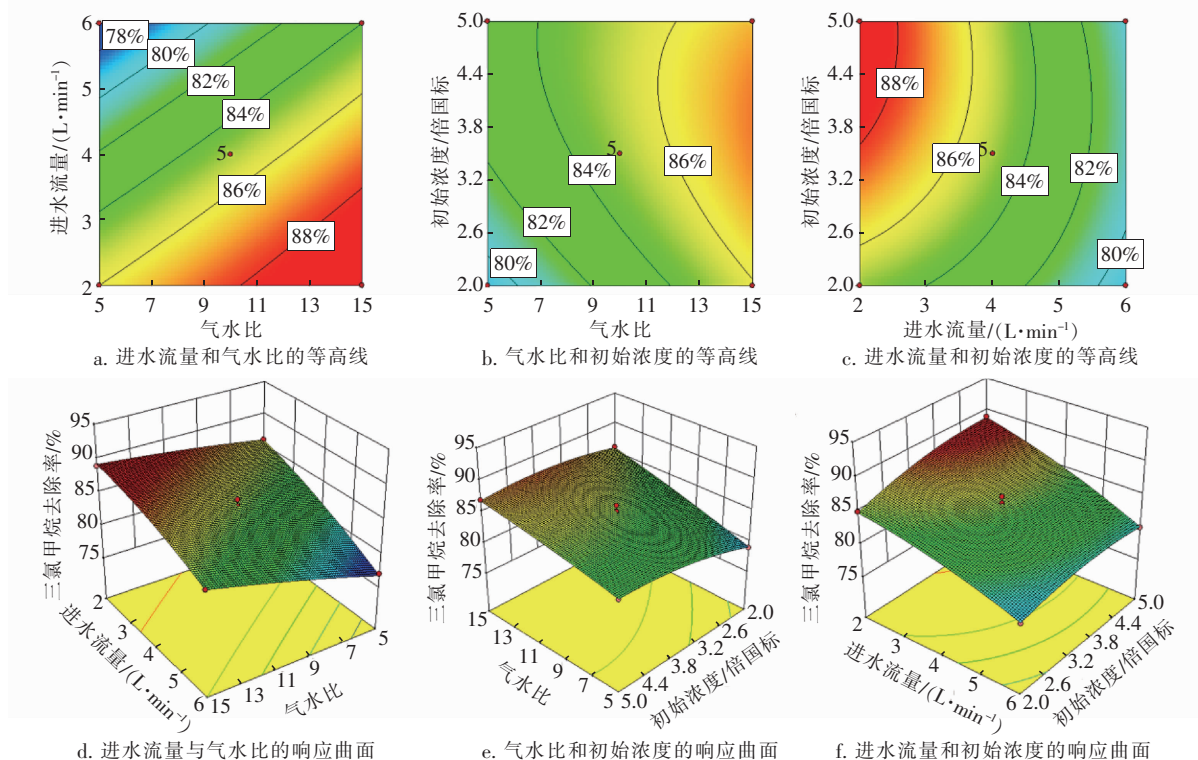


图3 三氯甲烷去除率的等高线及响应曲面

Fig. 3 Contour plots and response surface plots of chloroform removal rates

气水比对三氯甲烷去除率的影响可以从以下3方面解释:首先,随着气水比的增大,固定填料床曝气吹脱装置内气液接触表面积增大,传质通量增大,去除率得以提高;其次,增大气水比,加剧了液相湍流,液相边界层变薄,气液相之间的传质阻力减小,

传质通量增大,去除率得以提高;此外,气水比增大,扩散到气相中的三氯甲烷被气流快速带走,气相中三氯甲烷浓度降低,气液两相的浓度梯度增大,传质通量进而增大,去除率得以提高^[8]。进水流量与原油在填料层中的停留时间成反比,进水流量越小,原

水在填料层中的停留时间越长,与填料接触越充分,在填料的作用下气液接触面积增大,气液传质过程得以充分完成。初始浓度对三氯甲烷去除率的影响可以从传质推动力方面解释,一般浓度越高,传质推动力越大,吹脱效率越高。而在本试验中各初始浓度差异小,传质推动力变化不明显。

应用 Design Expert 10 软件上的数值优化功能,可以得出对于去除氯代烷烃的各影响因素的最优运行条件,根据所得预测模型求出去除率,并将其与实测值的去除率进行对比,结果见表 4。可知,实测值的氯代烷烃去除率与拟合模型预测的氯代烷烃去除率差别很小,在可接受的误差范围内,因此该预测模型可以较好地预测试验结果。

表 4 最优运行条件下模型预测去除率与实际去除率

Tab.4 Model prediction and actual removal rates under optimum operating conditions

项目	气水比	进水流量/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	初始浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	预测去 除率/%	实际去 除率/%	误差/ %
三氯甲烷	15	2	0.258	89.8	88	2
四氯化碳	14	4.8	0.009 2	100	100	0

3 结论

① 固定填料床曝气工艺对于氯代烷烃的去除效果较好,在该试验条件下,对于易挥发的四氯化碳,去除率可达 96% 以上,对于难挥发的三氯甲烷,去除率为 77% ~ 89%。

② 应用 BBD 法优化固定填料床曝气工艺去除三氯甲烷和四氯化碳的运行参数,建立了三氯甲烷去除率、四氯化碳去除率的回归模型。结果表明,各因素对三氯甲烷去除率、四氯化碳去除率的影响顺序为进水流量 > 气水比 > 初始浓度。

③ 运用等高线图和响应曲面图分析了因素之间的交互作用以及各因素对三氯甲烷去除率的影响。结果表明,初始浓度对三氯甲烷去除率的影响均最小,进水流量、气水比对去除率的影响较大,这与模型方差分析的结论一致。

④ 对于三氯甲烷而言,固定填料床曝气工艺的最佳运行参数如下:气水比为 15、进水流量为 2 L/min 、初始浓度为 0.258 mg/L ,此时模型预测的三氯甲烷去除率为 89.8%。对于四氯化碳而言,固定填料床曝气工艺的最佳运行参数如下:气水比为 14、

进水流量为 4.8 L/min 、初始浓度为 0.009 2 mg/L ,此时模型预测的四氯化碳去除率为 100%。

参考文献:

- [1] 江岳,林健,王晓红. 地层对四氯化碳迁移影响的实验研究[J]. 地球与环境,2011,39(4):592-596.
Jiang Yue, Lin Jian, Wang Xiaohong. Experimental study on the influence of stratum media on the migration of CT [J]. Earth and Environment, 2011, 39(4):592-596 (in Chinese).
- [2] Heron G, Lachance J, Baker R. Removal of PCE DNAPL from tight clays using in situ thermal desorption[J]. Ground Water Monitoring & Remediation, 2013, 33(4):31-43.
- [3] Degermenci N, Ata O N, Yildiz E. Ammonia removal by air stripping in a semi-batch jet loop reactor[J]. J Ind Eng Chem, 2012, 18(1):399-404.
- [4] Yuan M H, Chen Y H, Tsai J Y, et al. Ammonia removal from ammonia-rich wastewater by air stripping using a rotating packed bed[J]. Process Safety & Environmental Protection, 2016, 102:777-785.
- [5] 刘志彬,方伟,陈志龙. 饱和带地下水曝气修复技术研究进展[J]. 地球科学进展,2013,28(10):1154-1159.
Liu Zhibin, Fang Wei, Chen Zhilong. Advances in air sparging technology of saturated zone[J]. Advances in Earth Science, 2013, 28(10):1154-1159 (in Chinese).
- [6] 张双圣,刘喜坤,刘汉湖,等. 喷淋-曝气吹脱组合工艺处理岩溶地下水 CCl_4 污染[J]. 环境工程,2018,36(10):5-8,12.
Zhang Shuangsheng, Liu Xikun, Liu Hanhu, et al. Treatment of carbon tetrachloride in karst underground water by spray-aeration combination process [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(10):5-8,12 (in Chinese).
- [7] Zamarron D L S A. Trihalomethane Reduction Through Air Stripping[D]. Texas: The University of Texas at El Paso, 2005.
- [8] 陈静. 曝气吹脱技术去除地下水源地中氯代烃的研究[D]. 北京:中国地质大学(北京),2017.
Chen Jing. Study on Removal of Chlorinated Hydrocarbons from Groundwater Source by Aeration Stripping Technology [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2017 (in Chinese).

(下转第 68 页)