

PPC-BAC 工艺与 O₃-BAC 工艺除污染效能对比研究

任芝军¹, 朱丽楠¹, 刘桂芳¹, 马 军²

(1. 哈尔滨工程大学航天与建筑工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:以某受污染地表水为研究对象,对比了 PPC-BAC 工艺与 O₃-BAC 工艺的除污染效能。试验采用均值、去除率和标准偏差 3 个指标分析了 2 组联用工艺的除污染效能。结果表明,PPC-BAC 工艺出水的有机物与浊度含量平均值低,标准偏差小,出水稳定性高,2 组联用工艺对氨氮的去除效果相当。

关键词:臭氧;高锰酸盐;生物活性炭滤池;地表水;污染治理

中图分类号:TE991.2;TU991.113

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)08-0062-03

Comparative study on PPC-BAC process and O₃-BAC process for pollutants removal

REN Zhi-jun¹, ZHU Li-nan¹, LIU Gui-fang¹, MA Jun²

(1. School of Aerospace and Civil Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The effect of pollutants removal in PPC-BAC process and O₃-BAC process is compared for the purification of polluted surface water. Three indexes of average value, removal rate and standard deviation value are used to analyze water characteristics. The results show that good performance for organics and turbidity removal is obtained in PPC-BAC process as compared with O₃-BAC process, and the performance for ammonia removal in both the processes is almost same.

Key words: ozonation; PPC; biological activated carbon filter; surface water; pollution treatment

随着原水水质的恶化和水质标准的不断提高,生物活性炭(BAC)滤池在饮用水处理中的研究与应用越来越多^[1-2]。生物活性炭的运行效果与原水性质密切相关,为改善水质,常采用化学预氧化的方法提高生物活性炭工艺进水的可生化性,其中臭氧(O₃)与高锰酸盐复合药剂(PPC)是 2 种常用的氧化剂^[3-4]。

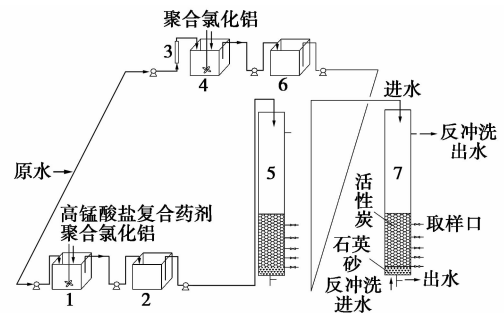
目前,O₃-BAC 工艺^[5]与 PPC-BAC 工艺^[6]已在国内广泛应用,但 2 种氧化剂与生物活性炭联用工艺的对比研究还未见报道。本文中以淮河流域某地表水为研究对象,主要对比 O₃-BAC 工艺与 PPC-BAC 工艺的除污染效能。

1 试验过程与方法

1.1 试验工艺

采用 2 组平行中试装置进行对比研究,工艺流程图见图 1。分别投加高锰酸盐和臭氧进行预处理原水,高锰酸盐投加质量浓度为 1.5 mg/L,氧化时间为 20 min;臭氧投量为 1.5 mg/L,臭氧接触柱为

聚氯乙烯(PVC)材质,柱高为 1.5 m,直径为 160 mm。原水从臭氧接触柱底部进水,臭氧曝气装置设在底部,气水则均是由柱底部向上流动。臭氧发生器(DHX-II,哈尔滨久久臭氧技术研究所)以空气为气源,臭氧投量可通过臭氧发生器和气体流量计控制。



1,4—混凝水箱;2,6—调节水箱;3—臭氧接触柱;

5,7—生物活性炭滤池

图 1 中试模型试验系统示意图

预氧化后采用聚合氯化铝为混凝剂进行混凝沉

收稿日期:2010-04-12;修回日期:2010-06-27

基金项目:哈尔滨工程大学基础研究基金资助(HEUFT07006);中央高校基本科研业务费专项资金(HEUCF100213)资助

作者简介:任芝军(1978-),男,博士后,副研究员,主要研究方向为水的深度处理,renzhiyun2003@126.com。

淀,投加质量浓度为20 mg/L。混凝条件为:快速搅拌2 min,转速为100 r/min,静止沉淀1 h。为防止破坏絮体,首先从混凝水箱中部取沉淀后水上清液转移到调节水箱中储存,再用水泵从调节水箱中提取上清液经流量计定量送入生物活性炭滤池。滤池过滤采用下向流方式运行,滤速为2 m/h。生物活性炭滤池采用双层滤料,上层为高1 200 mm的颗粒活性炭,粒径为2~3 mm;下层为高200 mm的石英砂,粒径为1 mm。滤池反冲洗采用单独水冲,反冲洗膨胀率为25%~30%,反冲洗周期为48 h。滤柱采用有机玻璃制成,高为3 000 mm,直径为100 mm,由滤柱底部向上,每200 mm设有1个取样口。为保障良好的除污染效能,在滤池底部设有曝气装置,气/水体积比为(1~2):1。

1.2 分析方法

COD_{Mn}、NH₃-N和浊度的测定依据国家环保总局编《水和废水监测分析方法》。

2 试验结果讨论与分析

2.1 PPC-BAC与O₃-BAC除有机物效能对比

试验以COD_{Mn}为有机物指标,考察了PPC-BAC和O₃-BAC 2组联用工艺去除有机物的效能,试验结果见图2。

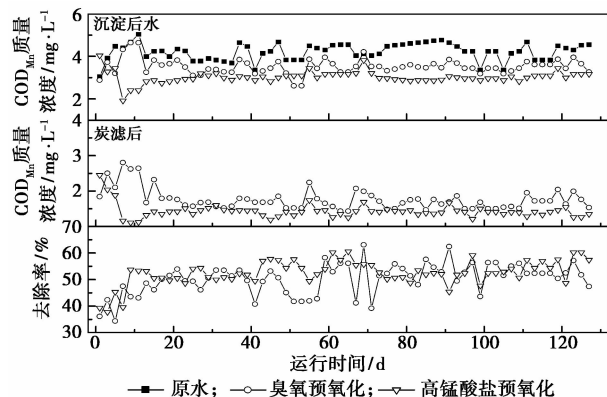


图2 PPC-BAC与O₃-BAC去除有机物效能

由图2可知,原水中COD_{Mn}质量浓度不高,为3.04~5.04 mg/L,平均值为4.22 mg/L。在O₃-BAC工艺中,经臭氧预氧化后,混凝工艺出水COD_{Mn}质量浓度为2.61~4.64 mg/L,平均值为3.52 mg/L,平均去除率为16.6%;经生物活性炭过滤后,滤后水COD_{Mn}质量浓度降为1.43~2.80 mg/L,平均值为1.76 mg/L,联用工艺对COD_{Mn}的总去除率为58.3%。

与O₃-BAC工艺相比,高锰酸盐预氧化沉淀后

出水COD_{Mn}质量浓度为1.92~4.04 mg/L,平均值为3.02 mg/L,平均去除率可达到28.5%;生物活性炭出水后COD_{Mn}质量浓度为1.11~2.45 mg/L,平均值为1.43 mg/L,联用工艺对COD_{Mn}的总去除率可达到66.1%。

通过测定工艺出水的标准偏差考察了2组工艺出水的稳定性。在O₃-BAC工艺中,混凝工艺与生物活性炭工艺的出水标准偏差分别为2.922和2.368;PPC-BAC工艺中混凝工艺与生物活性炭工艺出水标准偏差分别降为2.265和1.598。

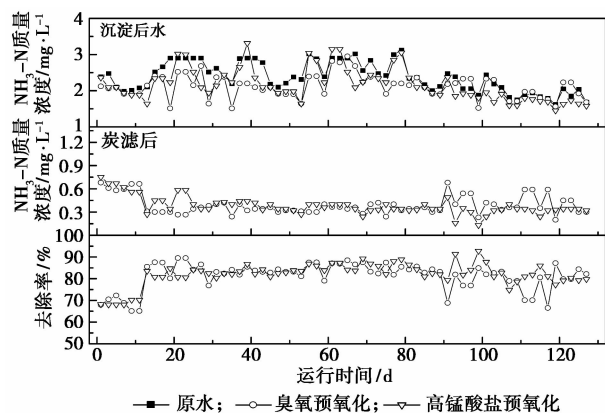
对比2组联用工艺出水有机物的“变化范围”、“平均值”和“标准偏差”可知,与O₃-BAC工艺相比,PPC-BAC工艺中的各处理工艺出水中COD_{Mn}平均含量低、标准偏差小、出水稳定性高。

对比2组联用工艺对有机物的去除效能可知,并不是氧化剂氧化作用越强,氧化剂与生物活性炭的联用工艺除有机物效能就越明显。研究人员对高锰酸盐去除有机物的机理进行研究发现,一方面,通过高锰酸钾的氧化、生成的新生态水合二氧化锰的氧化与吸附作用,以及其他价态的锰离子的氧化作用,高锰酸盐预处理可以明显提高混凝工艺的除有机物效能,尤其是处理高浓度有机物的地表水^[7-8]。另一方面,高锰酸盐预氧化能够有效去除不饱和有机物,形成一些小分子的有机物,并降低了紫外吸光度值,从而有效地控制了消毒副产物的产生^[9]。高锰酸盐预氧化强化了混凝工艺对有机物的去除效率,降低了后续生物工艺进水有机物的负荷,同时也在一定程度上也能够提高原水可生化性,因此,高锰酸盐的适度氧化对有机物的氧化结果可能更有利于生物的氧化降解作用和活性炭的吸附作用达到较好的协同,从而使有机物的去除效果达到最佳。

臭氧氧化对大分子有机物向小分子转化程度比高锰酸盐更强,但这又有可能成为生物氧化降解和生物、活性炭吸附两者中某一作用的负担,使得2种作用有一方发挥得不够完全,而另一方却因此受到去除能力的限制,进而出现一部分有机物去除不彻底的现象。有研究表明,臭氧投加量是影响水中有机物特性改变的重要因素,过小的臭氧投加量不能使原水中大分子有机物有效分解,不利于后继生物活性炭的吸附和生物降解^[10],过量投加臭氧可能使水中有机物极性增加,反而不利于活性炭吸附去除。

2.2 PPC-BAC与O₃-BAC除氨氮效能对比

试验测定了2组联用工艺对氨氮的去除效果,试验结果见图3。

图3 PPC-BAC和O₃-BAC去除氨氮效能

由图3可知,原水中氨氮含量较高,质量浓度在1.62~3.62 mg/L,平均值为2.38 mg/L。混凝工艺对氨氮的去除效果不明显,臭氧与高锰酸盐预处理后,混凝工艺对氨氮的去除率分别为11.15%和9.31%。

氨氮的去除主要是在后续的生物活性炭工艺中。在臭氧-生物活性炭工艺中,滤后水氨氮质量浓度降为0.20~0.68 mg/L,平均值为0.39 mg/L,对氨氮的总去除率达到81.6%。

与臭氧-生物活性炭工艺相比,高锰酸盐-生物活性炭出水后氨氮质量浓度为0.13~0.75 mg/L,平均值为0.38 mg/L,平均去除率可达到83.9%。

试验通过测定工艺出水的标准偏差考察了2组对比工艺出水的稳定性。在O₃-BAC工艺和PPC-BAC工艺中生物活性炭工艺出水标准偏差分别为0.952和0.902。

由出水氨氮均值与标准偏差可知,PPC-BAC出水氨氮含量略优于O₃-BAC工艺,但总体看2组生物活性炭工艺对氨氮的去除效果相近。马军等^[11]在研究化学预氧化与生物活性炭联用工艺除微污染的效能时也发现,高锰酸盐-生物活性炭的硝化能力强于臭氧生物活性炭,且O₃-BAC工艺对进水NH₄⁺-N浓度的变化较为敏感,处理效果波动较大。

2.3 PPC-BAC与O₃-BAC去除浊度效能对比

试验考察了2组工艺对颗粒物的去除效能,试验结果见表1。

由表1可知,在O₃-BAC工艺中,沉淀后水浊度变化范围为2.98~5.29 NTU,平均值为4.22 NTU,表征出水浊度稳定性的标准偏差为0.646;滤后水浊度变化范围为0.42~0.89 NTU,平均值为0.67 NTU,标准偏差为0.143。

PPC-BAC工艺的沉淀后水浊度浓度为2.56~

表1 PPC-BAC与O₃-BAC去除浊度效能

	原水	混凝沉淀出水		生物活性炭出水	
		O ₃ -BAC	PPC-BAC	O ₃ -BAC	PPC-BAC
最大值/NTU	25.2	5.29	4.36	0.89	0.89
最小值/NTU	10.2	2.98	2.56	0.42	0.35
平均值/NTU	17.0	4.22	3.55	0.67	0.60
标准偏差	—	0.646	0.450	0.143	0.138
平均去除率/%	—	75.18	79.09	96.07	96.46

4.36 NTU,平均值为3.55 NTU,表征出水浊度稳定性的标准偏差为0.450;滤后水浊度变化范围0.35~0.89 NTU,平均值为0.60 NTU,标准偏差为0.138。

根据2组工艺对比结果可知,PPC-BAC工艺中各个工艺出水浊度的平均值较低,标准偏差小,稳定性高。

与臭氧氧化工艺相比,高锰酸盐预氧化工艺更有利于颗粒物的去除。一方面,高锰酸钾通过氧化作用破坏胶体表面的有机涂层,使其负电性降低,水化作用减弱,增加了混凝剂对胶体的中和作用,并且还可引发潜在的微絮凝。另一方面,高锰酸钾氧化生成的新生态水合二氧化锰在天然水中的等电点pH 2~3,在天然水中发生脱质子反应,表面带负电荷,不能对水中带负电的胶体起电中和脱稳作用,但能形成较大分子聚合物,具有较长的分子键;新生态二氧化锰具有表面配位性;新生态二氧化锰具有巨大的比表面积,很强的吸附作用;新生态二氧化锰能在水中迅速形成较大分子聚合物,通过表面配位或其他化学作用以及吸附作用与水中带负电的胶体颗粒表面结合,并在胶体颗粒之间起架桥作用,使水中胶体颗粒相互结合在一起,从而显著强化了铁(铝)盐的混凝作用,最终生成大的絮体或发生共沉淀^[12]。在絮凝工艺中形成的较大颗粒,容易在后续的过滤工艺中进一步去除,从而提高了整个工艺对颗粒物的去除效能。

3 结论

以淮河流域某地表水为研究对象,进行了PPC-BAC工艺与O₃-BAC工艺的除污染效能的对比研究。试验结果表明,与O₃-BAC工艺相比,PPC-BAC工艺出水的有机物与浊度含量平均值低,出水稳定性高,标准偏差小;2组联用工艺对氨氮的去除效果相当。

与臭氧氧化工艺相比,高锰酸盐氧化工艺具有
(下转第66页)

采用浸渍法将适量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98.0%, 开原化学试剂厂) 浸渍到相应的载体上。催化剂于 110°C 干燥 12 h 以上, 焙烧, 经压片, 破碎, 过筛至 20~40 目备用。

1.2 催化剂的性能评价

催化剂性能评价在常压固定床反应装置 MRCS-2000 A 上进行。催化剂的用量为 200 mg, 放入石英反应管中(内径 6 mm)。先通入惰性气体 (N_2) 使催化剂床层温度升至设定温度。待温度稳定后通入体积比为 1:9 的 H_2/N_2 , 在 800°C 下还原催化剂 1 h, 然后再用氮气吹扫石英反应管 15 min, 将管中的还原性气体吹扫干净。反应前先将气路阀拨至旁路以一定比例通入原料气, 打开工作站检测气体比例是否正确。检查完毕后将气路旋转至反应管, 通过皂泡流量计测量无水尾气的流量, 催化剂床层温度即反应温度通过插入催化剂床层的热电偶测量, 反应尾气经冷凝除水后, 进入 1790 型气相色谱仪, 用 Ar 作为载气, TCD 检测器, 柱温 80°C , 进样温度 120°C , 检测器温度 110°C 。待反应稳定后, 每隔 20 min 取样一次, 用 N-2000 双通道色谱工作站进行数据的处理和分析。

1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积及孔结构由 ASAP-2020 物理吸附仪(美国 Micromeritics 公司)测定。样品预先在 350°C 脱气 5 h, 然后在 -196°C 进行 N_2 吸附。比表面积用 BET 方程求得, 孔体积取 $p/p_0 = 0.995$ 时 N_2 吸附量对应的体积, 孔径分布根据脱附曲线利用 BJH 法求得。XRD 谱图在 BDX-2000 型 X 射线衍

射仪(北大青鸟仪器设备公司)上进行, 光源为 $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 管电流 20 mA, 管电压 36 kV, 扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 75^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 载体的制备方法对催化剂性能的影响

分别采用沉积-沉淀法(DP)、浸渍法(Imp)和共沉淀法(CP)制备了 4% $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体。制备方法对载体性质的影响结果见表 1。

表 1 不同制备方法制备 4% $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体的物理性质

制备方法	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	比孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/ nm
沉积-沉淀法	174	0.7012	16.1
浸渍法	229	0.7387	12.9
共沉淀法	431	2.2020	20.4

从表 1 中可以看出, 用不同方法制备的载体的比表面积明显不同, 用共沉淀法制备的载体的比表面积最大, 可达到 $431 \text{ m}^2/\text{g}$, 沉积-沉淀法和浸渍法制备的载体的比表面积都较小。

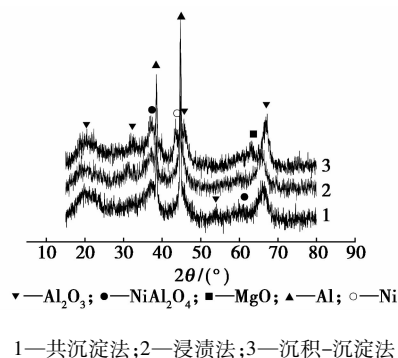


图 1 不同方法制备载体的催化剂的 XRD 图

(上接第 64 页)

基建投资少、运行管理方便等优点, 因此, 高锰酸盐-生物活性炭联用技术是一项适合我国国情、可经济低耗地提高饮用水水质的强化常规除污染技术。

参考文献

- [1] Urfer D, Huck P M, Booth S D J, et al. Biological filtration for BOM and particle removal: A critical review[J]. AWWA, 1997, 89(12): 83-98.
- [2] 李德生, 黄晓东, 王占生. 微污染源水净化新工艺-生物强化过滤研究[J]. 中国给水排水, 2000, 16(10): 18-20.
- [3] Carson K H, Amy G L. Ozone and biofiltration optimization for multiple objectives[J]. AWWA, 2001, 93(1): 88-98.
- [4] 任芝军, 马军, 曹晓春. 高锰酸盐预氧化对后续生物活性炭工艺去除有机物的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(10): 2045-2049.
- [5] 王蕾, 范国翔. 臭氧-生物活性炭工艺在直饮水厂中的应用[J]. 天津城市建设学院学报, 2006, 12(3): 211-214.
- [6] 马军. 高锰酸盐预氧化与生物活性炭联用除污染工艺: 中国, 03107814. 1[P]. 2004-07-21.
- [7] Ma J, Li G B. Laboratory and full-scale plant studies of permanganate oxidation as an aid to the coagulation[J]. Water Sci Tech, 1993, 27: 47-54.
- [8] Ma J, Graham N, Li G B. Effect of permanganate preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters-laboratory case studies[J]. Water SRT Aqua, 1997, 46(1): 1-10.
- [9] Ma J, Graham N. Controlling the formation of chloroform by permanganate preoxidation destruction of precursors[J]. Water SRT Aqua, 1996, 45(6): 308-315.
- [10] 张金松. 臭氧接触装置的传质与吸收试验研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1997, 30(2): 75-79.
- [11] 马军, 鞠然, 刘桂芳. 化学预氧化/生物活性炭去除微污染原水中氨氮[J]. 水处理技术, 2005, 10(10): 37-41.
- [12] 张立珠, 马军, 陈忠林, 等. 新生态铁锰氧化物的混凝及强化混凝效能分析[J]. 中国给水排水, 2008, 24(5): 94-97. ■