

粉末活性炭处理反渗透浓水的吸附模型

顾平, 崔航宇, 赵春霞, 张光辉

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要:粉末活性炭(PAC)可显著吸附去除反渗透(RO)浓水中的COD和UV₂₅₄,使其能够达标排放或进一步资源化。首先通过正交实验选择主要吸附影响因素及其水平范围,再通过单因素实验确定COD和UV₂₅₄的吸附等温线和吸附动力学方程,最后通过响应曲面法(RSM)实验建立了去除COD和UV₂₅₄的吸附模型,模型中以PAC投量和吸附时间为自变量。当PAC投量为0.9 g·L⁻¹、吸附时间为50 min时,COD和UV₂₅₄的RSM模型预测去除率分别为69.7%和82.4%,实测去除率分别为65.3%和81.8%。可见,RSM模型在设计范围内较好的预测了COD和UV₂₅₄的去除率,能为工程实践提供全面可靠的数据基础。

关键词:反渗透浓水;粉末活性炭;吸附等温线;吸附动力学;响应曲面法

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2011)06-0129-06

Adsorption Model of Reverse Osmosis Concentrate Treatment by Powdered Activated Carbon

GU Ping, CUI Hang-yu, ZHAO Chun-xia, ZHANG Guang-hui

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: COD and UV₂₅₄ of concentrate from reverse osmosis (RO) are removed significantly by powdered activated carbon (PAC) adsorption, which makes the effluent meet the related discharged standard or further reclamation demand. First, main adsorption factors and their levels were selected through orthogonal experiments. Then adsorption isotherms and adsorption kinetics equations about COD and UV₂₅₄ were obtained by single factor experiments. Finally, adsorption model of COD and UV₂₅₄ removal were established via response surface methodology (RSM) experiments, in which PAC dosage and adsorption time were acted as independent variables. COD and UV₂₅₄ predictive removal of RSM model were 69.7% and 82.4% respectively, and the corresponding measured values were 65.3% and 81.8% when the PAC dosage was 0.9 g·L⁻¹ and adsorption time was 50 min. It is shown RSM models can predict COD and UV₂₅₄ removal very well in the design range, which provides a comprehensive and reliable data basis for engineering application.

Key words: reverse osmosis concentrate; powdered activated carbon; adsorption isotherms; adsorption kinetics; response surface methodology

随着生态保护和节能减排意识的增强,污水零排放的需求日益增长。双膜工艺(微滤/超滤-反渗透)是污水资源化的典型工艺,可以从废水中获得约70%的高品质再生水,具有良好的环境、经济双重效

益,但同时也产生了约30%的反渗透(RO)浓水。对RO浓水的主要处理方式包括:回流、直接或间接排放、综合利用、蒸发浓缩以及去除污染物(吸附、生物处理、焚烧、高级氧化等方式)^[1]。

收稿日期:2011-04-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50908158);教育部博士点基金资助项目(20090032120040)

作者简介:顾平(1955-),男,教授,博士生导师,主要从事膜法水处理研究,(E-mail)guping@tju.edu.cn。

Emmanuel^[2]等对比了化学絮凝、颗粒活性炭吸附、电化学、光催化氧化和超声波降解工艺对 RO 浓水的处理效果,当颗粒活性炭投加 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,溶解性有机碳(DOC)可去除 91.3%。臭氧化因水质不同而变化很大,20 mg/L 臭氧仅能去除二级城市出水中 34% 的 COD 和 6% 的 DOC^[3]。上述提及技术的经济性与成熟程度距工业化应用尚有差距。对于难降解有机物而言,吸附法成熟、简单,而 PAC 对有机物的吸附效果良好,吸附效率高,且其对膜污染的控制也十分有利^[4-6]。

1 材料和方法

1.1 试剂与材料

PAC-I 型为湿式煤质活性炭,PAC-II 型为分析纯试剂,PAC-III 型为超级电容活性炭。PAC 理化性能指标(粒度、碘值、亚甲基蓝值、灰分、水分)均参照《煤质颗粒活性炭试验方法》^[7] 分析,结果见表 1。实验用蒸馏水为二次蒸馏水,其它试剂均为分析纯试剂。

表 1 PAC 理化性能指标

项目	PAC-I	PAC-II	PAC-III
粒度	200 目(93%)	200 目(59%)	12.0 μm
碘值(最小值)/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	680	397	1710
亚甲基蓝值/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	147	71.0	438
灰分(最大值)/%	11.2	47.8	12.6
水分/%	24.9	8.14	5.25

1.2 实验方法

采用数个 250 mL 锥形瓶,各加入 100 mL 水样和一定质量的 PAC(烘干 1 h 后称量),置于摇床中,20℃、200 rpm,吸附振荡一定时间,出水用 0.45 μm 滤膜过滤后测定其 COD 和 UV₂₅₄ 数值。

COD 和 UV₂₅₄ 指标分别表征 RO 浓水中综合污染物和芳族有机物的含量,将其视作吸附质进行吸附等温线实验^[8-9](认为 70 min 吸附达到平衡)。

$$\text{Langmuir 等温线方程: } q_e = \frac{abC_e}{1 + aC_e} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 等温线方程: } q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

式中: C_e 为溶质平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 为 PAC 平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; a, b, k_F, n 为常数。

吸附动力学实验的 PAC 投量为 $0.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度为 20℃。利用基于吸附容量来描述吸附速率的拟一级和拟二级动力学方程,来表达固体吸附剂对溶液中溶质的吸附机制^[10-11], 求出 PAC 吸附量 q_t 随时间 t 的变化,即吸附速率曲线。

$$\text{拟一级动力学方程: } \frac{dq_t}{dt} = k_1(q_s - q_t) \quad (3)$$

$$\text{拟二级动力学方程: } \frac{dq_t}{dt} = k_2(q_s - q_t)^2 \quad (4)$$

式中: t 为吸附时间, min; q_t 为 t 时刻的 PAC 吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_s 为饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1, k_2 分别为拟一级和拟二级动力学的吸附速率常数。

采用 Design-Expert 7.1 软件设计响应曲面法(Response Surface Methodology, RSM) 实验,选择最常用的中心复合实验设计(Central Composite Design, CCD)。找到近似函数来预测和计算响应值(因变量, COD 和 UV₂₅₄ 去除率),在预测范围内考察最佳运行条件。在优化过程中,响应值和因素之间可以简单的用线性二次方模型^[12-13] 联系起来。

DOC 采用岛津 V_{CPH} 型 TOC 仪测定; UV₂₅₄ 采用北京普析通用 TU-1810 型紫外可见分光光度计测定; COD_{cr} 等指标的具体测定方法参照《水和废水监测分析方法》^[14]。

1.3 反渗透浓水性质

某炼油厂废水经过除油、絮凝、生物处理等一系列处理后,进入双膜工艺(超滤-反渗透),实验用 RO 浓水为反渗透工艺排放的浓缩水。因易生物降解的有机物在超滤前基本得到去除,浓水中的 COD 主要由难生物降解的物质产生,水质见表 2。

表 2 RO 浓水水质

指标	平均值
COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	155
DOC/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	41.0
UV ₂₅₄ /(cm^{-1})	1.20
电导率/($\text{ms} \cdot \text{cm}^{-1}$)	3.58
pH 值	7.95
总硬度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)(CaCO_3)	870
Cl^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	901
SO_4^{2-} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	337
NO_3^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	44.9
F^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5.50

2 结果与讨论

2.1 正交实验

正交实验采用 4 因素 3 水平实验,实验结果及分析见表 3 和表 4。由极差可知,影响 COD 和 UV₂₅₄ 去除率的因素顺序依次为: $A > B > D > C$ 、 $A > C > D > B$; 最佳组合分别是 $A_2 B_2 D_3 C_2$ 、 $A_1 C_1 D_3 B_2$ 。因 COD 是主要考察指标,所以 PAC 投加量和吸附时间是主要研究因素。由于 PAC-III 属特种 PAC,价格昂贵,而 PAC-I 属普通煤质 PAC,价格低廉,综合考虑效果和经济因素,选 PAC-I 为研究对象。

表3 PAC正交实验结果L(3⁴)

A 投量/ (g·L ⁻¹)	B 时间/ min	C pH 值	D PAC 种类	COD 去除率/ %	UV ₂₅₄ 去除率/ %
1(2.5)	1(20)	1(4)	1(PAC-I)	48.9	97.4
1	2(60)	2(原水)	2(PAC-II)	66.3	91.0
1	3(180)	3(10)	3(PAC-III)	56.5	91.6
2(1.5)	1	2	3	69.6	95.0
2	2	3	1	64.1	84.7
2	3	1	2	57.6	87.8
3(0.5)	1	3	2	38.0	48.2
3	2	1	3	59.8	85.6
3	3	2	1	43.5	72.3

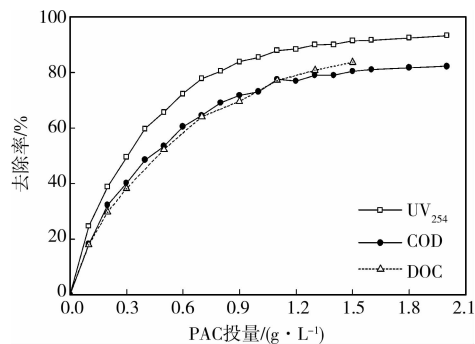
表4 PAC正交实验结果分析

项目	COD去除率/%				UV ₂₅₄ 去除率/%			
	A	B	C	D	A	B	C	D
\bar{K}_1	57.2	52.2	55.4	52.2	93.3	80.2	90.3	84.8
\bar{K}_2	63.8	63.4	59.8	54.0	89.2	87.1	86.1	75.7
\bar{K}_3	47.1	52.5	52.9	62.0	68.7	83.9	74.8	90.7
R_j	16.7	11.2	6.9	9.8	24.6	6.9	15.5	15.0

注: $\bar{K}_1, \bar{K}_2, \bar{K}_3$ 为水平分别为1、2、3时去除率之和的平均值; R_j 为极差。

2.2 吸附等温线实验

PAC吸附实验的结果见图1, UV₂₅₄值主要表征苯环类和共轭双键类物质的含量^[15], 图1显示PAC对这类物质的去除效果显著。COD和DOC去除率基本一致, 可见COD主要由溶解性有机物产生。PAC投量小于1 g·L⁻¹时, COD、DOC和UV₂₅₄去除率增长迅速; 大于1 g·L⁻¹时, 三者去除率增长缓慢。因RO浓水比RO进水浓缩了3.33倍, 当浓水的COD去除70%后, 即可达到RO膜的进水水质, 可再次经RO膜资源化, 所以将COD去除目标定为70%。由图1可知, PAC投量为0.9 g·L⁻¹时, COD去除率可达到71.8%。

图1 PAC投加量对COD、UV₂₅₄和DOC去除率的影响

将吸附实验数据进行Langmuir和Freundlich方程拟合, 由表5的相关系数(R)可知, COD的吸附更符合Freundlich方程, 而UV₂₅₄的吸附则更符合

Langmuir方程。为验证此结论, 将方程计算值与实测值进行相关度比较, 结果如图2所示。

表5 Langmuir和Freundlich等温线拟合结果

指标	Langmuir方程			Freundlich方程		
	a	b	R	k_F	n^{-1}	R
COD	0.001 293	2 146	0.973 7	4.254	0.871 5	0.984 4
UV ₂₅₄	2.454	3.477	0.994 6	2.929	0.617 8	0.993 2

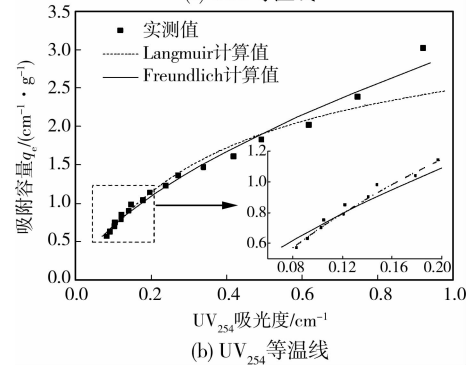
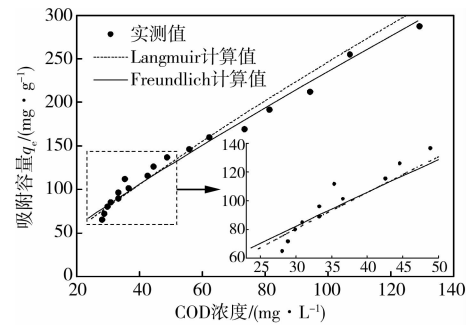
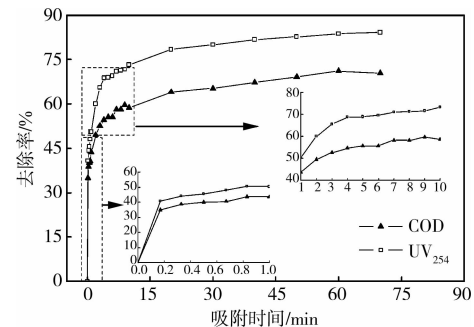


图2 Langmuir和Freundlich吸附等温线相关度比较

分析图2中COD和UV₂₅₄的吸附等温线, 因出水中COD和UV₂₅₄分别小于50 mg·L⁻¹和0.20 cm⁻¹, 宜分别采用Freundlich方程和Langmuir方程表述其吸附过程。

2.3 吸附动力学实验

吸附动力学实验结果如图3所示, COD和UV₂₅₄的去除动力学过程类似, 两者在最初的10 s迅速去除; 10~60 s时的去除仍直线增长; 1~10 min时呈对数增长; 10~70 min时呈缓慢增长, 至

图3 吸附时间对COD和UV₂₅₄去除率的影响

60 min时基本稳定。考虑发挥 PAC 的吸附容量和提高处理效率,吸附时间宜选在 60 min。

动力学方程参数见表 6,表明 PAC 吸附 COD 和 UV₂₅₄ 的过程更宜采用拟二级动力学方程描述。为验证此结论,作图 4 进行对比,吸附时间小于 10 min 时,COD 和 UV₂₅₄ 吸附速率陡降,拟二级方程计算值与实测值更接近,因此,选择拟二级方程描述动力学过程。

表 6 拟一级和拟二级动力学方程拟合结果

指标	拟一级动力学			拟二级动力学		
	q_s	k_1	R	q_s	k_2	R
COD	43.19	0.058 0	0.983 9	122.0	0.007 230	0.999 4
UV ₂₅₄	0.385 9	0.068 2	0.968 1	1.114	0.941 2	0.999 7

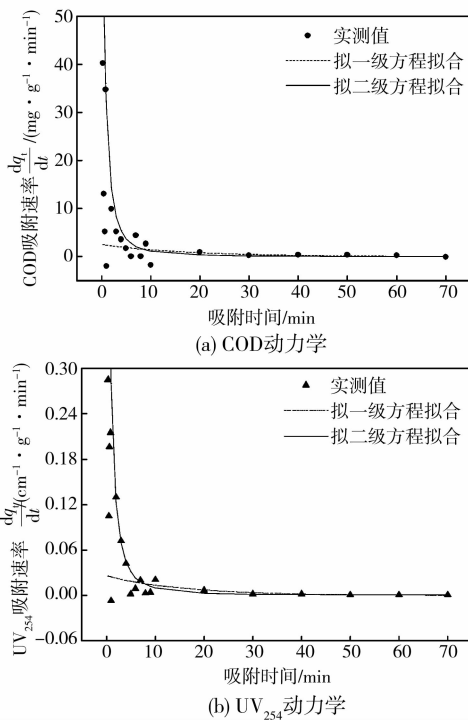


图 4 拟一级和拟二级动力学方程与实验结果的比较

2.4 响应曲面实验

为讨论因素间交互作用对处理效果的影响,进行了 RSM 实验,结果列入表 7。因 COD 去除目标为 70%,且 30 min 后 PAC 吸附容量基本发挥,为寻找最佳工艺参数,将吸附时间设为 30~90 min,PAC 投加量设为 0.3~0.9 g · L⁻¹。

图 5—6 中 3D 响应曲面描述了 COD 和 UV₂₅₄ 去除率在 PAC 投量和吸附时间共同影响下的趋势,PAC 投量的影响远高于吸附时间的影响。

采用方差分析法 (Analysis of Variance, ANOVA) 分析各因素和响应值间的交互作用并得到 RSM 模型方程(7)和(8)。

$$y_{\text{COD}} = 3.788 + 94.99x_1 + 0.2028x_2 - 0.04931x_1x_2 - 31.41x_1^2 - 8.365 \times 10^{-4}x_2^2 \quad (7)$$

表 7 响应曲面实验设计及结果

PAC 投量 / (g · L ⁻¹)	吸附时间 / min	COD 去除率 / %	UV ₂₅₄ 去除率 / %
0.9	18	64.83	76.02
0.3	30	37.55	43.86
1.5	30	78.08	89.47
0.05	60	14.20	13.37
0.9	60	69.67	83.12
0.9	60	69.16	83.54
0.9	60	71.96	83.38
0.9	60	70.18	83.88
0.9	60	70.69	83.38
1.75	60	79.86	92.23
0.3	90	41.61	51.04
1.5	90	78.59	91.40
0.9	102	71.45	85.05

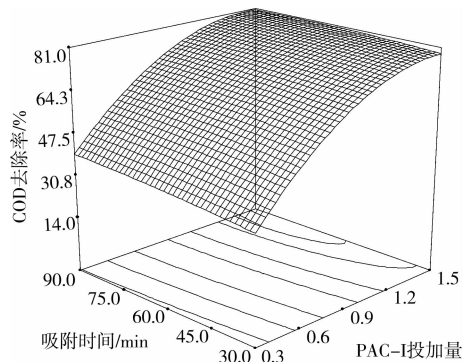


图 5 COD 去除率 3D 响应曲面图

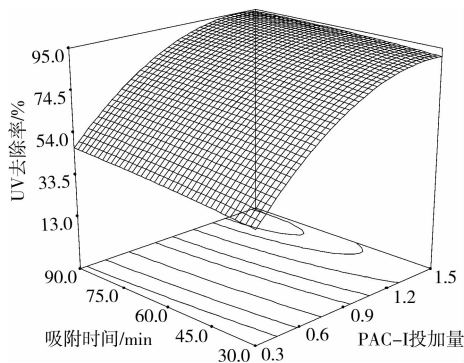


图 6 UV₂₅₄ 去除率 3D 响应曲面图

$$y_{\text{UV}} = 0.2343 + 119.3x_1 + 0.2760x_2 - 0.07292x_1x_2 - 41.00x_1^2 - 9.931 \times 10^{-4}x_2^2 \quad (8)$$

式中: x_1 为 PAC 投加量, g · L⁻¹; x_2 为吸附时间, min; y_{COD} 和 y_{UV} 分别表示 COD 和 UV₂₅₄ 去除率, %。

分析结果列入表 8, P 值 (Prob. > F) 小于 0.05, 表明该模型显著; P 值大于 0.1, 表明该模型不显著。表 7 中 COD 和 UV₂₅₄ 去除率模型的 P 值均小于 0.000 1, 且 x_1 和 x_1^2 项是显著项, 说明 2 个模型

均显著,可较好的描述 PAC 吸附过程。

表 8 响应曲面模型 ANOVA 分析

变异来源	平方和	自由度	均方差	F 值	p-值 Prob. >F	显著性
COD 去除率/%						
模型	4 548.75	5	909.75	156.49	<0.000 1	显著
x_1	3 628.13	1	3 628.13	624.10	<0.000 1	
x_2	24.26	1	24.26	4.17	0.080 4	
$x_1 x_2$	3.15	1	3.15	0.54	0.485 6	
x_1^2	889.52	1	889.52	153.01	<0.000 1	
x_2^2	3.94	1	3.94	0.68	0.437 3	
残差	40.69	7	5.81			
失项率	36.08	3	12.03	10.43	0.023 2	显著
纯误差	4.61	4	1.15			
总变异	4 589.44	12				
UV ₂₅₄ 去除率/%						
模型	6 465.58	5	1 293.12	96.33	<0.000 1	显著
x_1	4 875.53	1	4 875.53	363.19	<0.000 1	
x_2	59.84	1	59.84	4.46	0.072 6	
$x_1 x_2$	6.86	1	6.89	0.51	0.496 9	
x_1^2	1 515.79	1	1 515.79	112.92	<0.000 1	
x_2^2	5.56	1	5.56	0.41	0.540 5	
残差	93.97	7	13.42			
失项率	93.66	3	31.22	401.27	<0.000 1	显著
纯误差	0.31	4	0.078			
总变异	6 559.55	12				

2.5 RSM 模型验证

为验证 RSM 模型,将等温线实验和动力学实验的实测数据及其拟合方程计算值与 RSM 模型预测值进行对比。图 7 中,对 COD 而言,三者非常接近。图 8 中,在设计范围内,RSM 模型也能准确预测动力学过程。

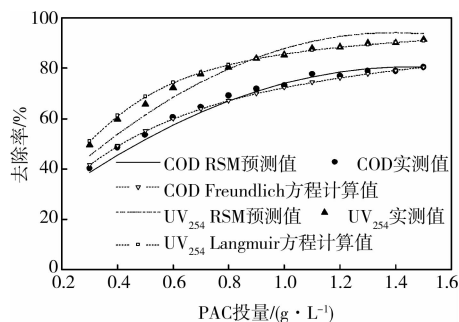


图 7 不同 PAC 投量模型预测值与实测值的对照

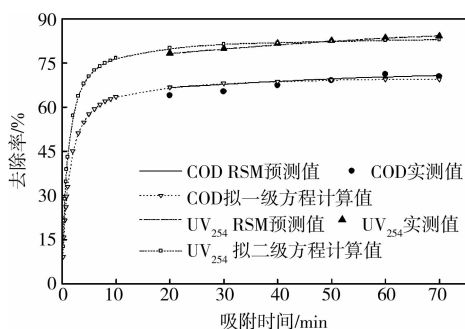


图 8 不同吸附时间模型预测值与实测值的对照

COD 和 UV₂₅₄ 吸附等温线方程只能描述某特定吸附时间(70 min)的等温线;拟二级动力学方程也只能表达某特定 PAC 投加量(0.9 g · L⁻¹)的动力学过程;RSM 模型则可描述设计范围内任意吸附时间的等温线和任意投加量的动力学趋势,并考虑了不同因素间的交互作用。

为考察任意吸附条件下 RSM 模型的适用性,进行了验证实验,结果列入表 9。RSM 预测值与实测值的相对偏差均较小,可较准确的预测不同吸附条件下 COD 和 UV₂₅₄ 的去除情况。由方程(7)–(8)可得到 COD 去除率为 70 %时的参数,结果见表 10。

表 9 响应曲面模型与实测值比较

指标	参数		预测去除率/%	实测去除率/%	偏差/%
	PAC-I 投量/(g · L ⁻¹)	吸附时间/min			
COD	0.50	70	51.8	51.81	0.01
	0.70	60	62.0	61.40	0.58
	0.90	50	69.7	65.28	4.38
	1.10	40	74.9	72.02	2.86
	1.30	30	77.6	73.06	4.55
UV ₂₅₄	0.50	70	61.5	67.39	5.84
	0.70	60	73.6	76.60	3.01
	0.90	50	82.4	81.83	0.62
	1.10	40	88.1	85.06	3.06
	1.30	30	90.6	87.39	3.22

表 10 响应曲面模型预测结果

编号	参数		COD 预测去除率/%	UV ₂₅₄ 预测去除率/%
	PAC-I 投量/(g · L ⁻¹)	吸附时间/min		
1	0.863	90	70.0	83.8
2	0.868	80	70.0	83.6
3	0.877	70	70.0	83.3
4	0.891	60	70.0	83.1
5	0.910	50	70.0	82.8
6	0.933	40	70.0	82.6
7	0.962	30	70.0	82.3

由表 10 可知,有 7 种参数组合可实现 COD 去除 70 %的目标,应根据实际情况进行适当的选择。

3 结论

PAC 吸附去除 COD 和 UV₂₅₄ 的吸附等温线可分别采用 Freundlich 和 Langmuir 方程来描述;动力学均可采用拟二级动力学方程来描述。

RSM 模型预测值与实测值接近,且显示了 PAC 投量和吸附时间的交互作用对吸附效果的影响。当 PAC-I 投量为 0.9 g · L⁻¹,吸附 50 min 时,COD 和

UV₂₅₄ 的预测去除率分别为 69.7% 和 82.4%。为达到 70% 的 COD 去除率, 如果将吸附时间缩短至 30 min, 则投量需增加至 $0.962 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 如果将吸附时间增加至 90 min, 则投量可减小至 $0.863 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 为 RO 浓水的吸附处理提供全面的工艺设计基础。

参考文献:

- [1] 赵春霞, 顾平, 张光辉. 反渗透浓水处理现状与研究进展[J]. 中国给水排水, 2009, 25(18):1-5.
ZHAO CHUN-XIA, GU PING, ZHANG GUANG-HUI. Current status and research development of reverse osmosis concentrate treatment[J]. China Water & Wastewater, 2009, 25(18):1-5.
- [2] DIALYNAS E, DIONISSIOS M, DIAMADOPOULOS E. Advanced treatment of the reverse osmosis concentrate produced during reclamation of municipal wastewater[J]. Water Research, 2008, 42(18): 4603-4608.
- [3] PARASKEVA P, GRAHAM N. Treatment of a secondary municipal effluent by ozone, UV and microfiltration: microbial reduction and effect on effluent quality[J]. Desalination, 2005, 186(1-3): 47-56.
- [4] IVANCEV-TUMBAS I, HOBBY R. Removal of organic xenobiotics by combined out/in ultrafiltration and powdered activated carbon adsorption [J]. Desalination, 2010, 255 (1-3): 124-128.
- [5] CAMPINAS M, ROSA M J. Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems[J]. Water Research, 2010, 44 (5): 1636-1644.
- [6] MEIER J, MELIN T. Wastewater reclamation by the PAC-NF process[J]. Desalination, 2005, 178(1/2/3): 27-40.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 7702—2008 煤质颗粒活性炭试验方法[S]. 2008.
- [8] UNUABONAH E I, ADIE G U, ONAH L O, et al. Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted Carica papaya seeds [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(3): 567-579.
- [9] PIKAAR I, KOELMANS A A, VAN NOORT P C M. Sorption of organic compounds to activated carbons. Evaluation of isotherm models [J]. Chemosphere, 2006, 65(11): 2343-2351.
- [10] KUMAR A, PRASAD B, MISHRA I M. Isotherm and kinetics study for acrylic acid removal using powdered activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176 (1-3): 774-783.
- [11] HO Y S. Review of second-order models for adsorption system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136 (3): 681-689.
- [12] KORBAHTI B K, TANYOLAC A. Electrochemical treatment of simulated industrial paint wastewater in a continuous tubular reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 148(2/3): 444-451.
- [13] KUMAR A, PRASAD B, MISHRA I M. Optimization of process parameters for acrylonitrile removal by a low-cost adsorbent using Box-Behnken design[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(1): 174-182.
- [14] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] ZHANG TAO, LU JIN-FENG, MA JUN, et al. Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water[J]. Water Research, 2008, 42 (6/7): 1563-1570.

(编辑 胡英奎)