第16卷 第32期 2016年11月
1671—1815(2016)32-0332-05

科 学 技 术 与 工 程
Science Technology and Engineering

Vol. 16 No. 32 Nov. 2016
ⓒ 2016 Sci. Tech. Engrg.

O_3/NaClO协同氧化——吸附处理雨水的试验研究

王丽娟 张洪丹 邸 松 刘博川 贺子良
(河北工业大学 土木工程学院, 天津 300401)

摘 要 采用O_3/NaClO协同氧化_吸附法对校园屋面雨水处理进行了试验研究。考察了粉末活性炭投加量、吸附时间、搅拌速度以及初始pH对*COD*、氨氮、*TP*和浊度去除率的影响;并进行了吸附等温线及动力学模型拟合。试验结果表明:粉末活性炭的最佳投加量为50 mg/L,最佳吸附时间为60 min,最佳搅拌速度为200 r/min,最佳初始pH为7时*COD*,氨氮,*TP*和浊度的去除率分别达到了68.87%,81.90%,78.79%,78.50%。*COD*和氨氮的吸附等温线更符合Freundilch模型,*TP*吸附等温线更符合Langmuir模型,拟二级动力学模型能更好的描述粉末活性炭对雨水中*COD*,氨氮和*TP*的吸附过程,相关系数均接近于1。

关键词 臭氧 氧化 吸附 雨水回用 去除率 吸附等温线 吸附动力学
中图法分类号 X703; **文献标志码** B

雨水径流带来的非点源污染已成为水体污染的主要因素。臭氧能在适宜的条件下与羟基自由基(·OH)将雨水中的大分子有机物氧化分解成小分子有机物,或者完全氧化生成无机物CO_2和H_2O;但单独臭氧氧化生成羟基自由基(·OH)的效率较低;且处理能力有限。NaClO水解生成的HClO具有强氧化性,能与雨水中氨氮接触反应生成极少量的氯胺化合物,或者完全反应生成氮气,次氯酸钠不仅使用安全而且可进一步减少消毒副产物产生[1,2]。粉末活性炭具有良好的吸附性能,稳定的化学性质,巨大的比表面积以及丰富的孔隙结构,并且炭前投加的臭氧,其作用可使水中的大分子转化为小分子,提供了有机物进入较小孔隙的可能性,使大孔内与炭表面的有机物得到氧化分解,减轻了活性炭的负荷,使活性炭可以充分吸附未被氧化的有机物,从而达到水质深度净化的目的[4]。

本文以校园屋面雨水为研究对象,在试验中,通过改变试验参数考察O_3/NaClO协同氧化_吸附对*COD*,氨氮,*TP*,浊度的去除效果,优化试验参数,为日后雨水回用研究提供参考依据。

2016年7月6日收到 河北省教育厅研究项目(99)、河北省住房和城乡建设厅项目(2013-125)资助
第一作者简介:王丽娟(1972—),女,河北霸州人,博士,高级工程师。E-mail:wlj@hebut.edu.cn。

1 实验部分

1.1 试验仪器和材料

仪器和设备:欣美臭氧发生器,臭氧发生量为10 000 mg/h(青岛欣美净化设备有限公司);721可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司);pHSJ—4A精密pH计(天津市盛邦科学仪器技术开发有限公司);GDS—3B光电式浑浊度仪(无锡科达仪器厂);AL204电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);JJ—4六联数显电动搅拌器(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂);CJJ78—1磁力加热搅拌器(江苏金坛市白塔新宝仪器厂);5B—3B多参数水质分析仪(兰州连华环保科技有限公司);5B—1(V8)智能消解器V8版(兰州连华环保科技有限公司);TDL—40B低速台式大容量离心机(上海安亭科学仪器厂)。

材料和试剂:0.1 mol/L的硫代硫酸钠溶液,20%的KI溶液,10% NaClO分析纯溶液,H_2SO_4,可溶性淀粉,粉末活性炭,NaOH,HCl。试验中所用药剂均为分析纯,试验用水均为去离子水。

1.2 试验原水取样方法

试验原水取自天津某高校土木实验楼屋面两次降雨雨水,取样时间为9月份,根据降雨强度的大小,降雨初期每隔五分钟从取样点收集雨水,随着降雨历时的延长,每隔十分钟从取样点收集雨水。根据降雨历时的长短来决定取样的个数。雨落口开始有径流,即开始取样。采用平均水样的测定方法,将分别采集的水样混合后一次测定水样浓度。两次所

取得雨水的平均浓度分别为:*COD* 39.97 mg/L;氨氮 5.08 mg/L;*TP* 0.039 mg/L;浊度 9.325 NTU;pH 6.7。

1.3　试验方法

首先取 1 L 原水水样,调节水样至 pH = 10,置于臭氧反应装置中,连接反应装置。试验以空气作为气源,产气量为 10 000 mg/h 的臭氧发生器(青岛欣美生产)产生臭氧后,采用硅胶管导气的方式进入反应器中与原水接触,充分曝气,设定臭氧氧化时间为 20 min,臭氧浓度为 15.6 mg/L,尾气由 KI 溶液吸收。原水经臭氧氧化处理后的水样静置 20 min 后,将分别盛有 100 mL 待处理水样的 6 个 200 mL 烧杯置于 JJ—4 六联数显电动搅拌器下,加入 NaClO 进行协同氧化,调节水样初始 pH 为 7,接触时间为 30 min,NaClO 投加量为 2%,以 200 r/min 的搅拌速度进行搅拌。经 O_3/NaClO 协同氧化处理后的出水静置 30 min 后[3],同样置于 JJ—4 六联数显电动搅拌器下,进行粉末活性炭吸附试验。所有试验均在室温常压下完成。

1.4　分析方法

臭氧浓度的测定采用碘量法,我国建设部发布的 CJ/T 3028.2—1994《臭氧发生器臭氧浓度、产量、电耗的测量》标准;*COD*,*TP* 浓度采用 5B—3B 多参数水质分析仪快速密闭消解法测定;浊度采用 GDS—3B 光电式浑浊度仪;氨氮浓度的检测参照水和废水监测分析方法(第四版),采用纳氏试剂分光光度测定处理单元氨氮含量,使用 20 mm 比色皿,以纯水为空白,在波长为 420 mm 处测吸光度;pH 采用 pHSJ—4A 精密 pH 计测定。

2　结果与讨论

2.1　粉末活性炭投加量对吸附效果的影响

原水经过 O_3/NaClO 协同氧化处理后,设定初始搅拌速度为 200 r/min,吸附时间为 60 min。加入不同浓度的粉末活性炭,分别为 20 mg/L,35 mg/L,50 mg/L,65 mg/L,80 mg/L,95 mg/L,吸附完成后,经过离心,取上清液,考察不同粉末活性炭投加量对 *COD*,氨氮,*TP* 和浊度去除率的影响。试验结果如图 1 所示。

由图 1 可知,随着粉末活性炭投加量不断增加,*COD* 和氨氮的去除率均相应提高,*TP* 和浊度的去除率呈现先上升到平缓后下降的趋势。当粉末活性炭浓度达到 50 mg/L 时,*COD* 和氨氮的去除率逐渐趋于稳定,去除率分别为 68.77%,79.08%;*TP* 和浊度的去除率分别为 78.79%,77.47%。此时,可去除的 *COD* 和氨氮基本已经被吸附于粉末活性炭

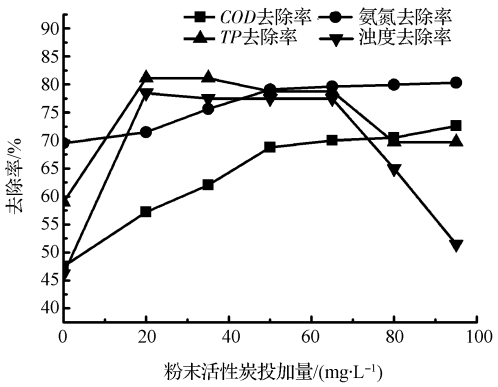

图 1　粉末活性炭投加量对 *COD*,氨氮,*TP* 和浊度去除率的影响

Fig. 1　Effect of powdered activated carbon dosage on removal rate of *COD*、ammonia-nitrogen、*TP* and turbidity

的孔隙中,继续增加投加量,反而会降低对粉末活性炭的利用率,增加经济成本。由试验的结果可以看到,粉末活性炭投加的过多,反而会影响对 *TP* 和浊度的去除效果。综上,确定粉末活性炭吸附阶段最佳投加量为 50 mg/L。

2.2　吸附时间对吸附效果的影响

原水经过 O_3/NaClO 协同氧化处理后,加入浓度为 50 mg/L 的粉末活性炭,保持氧化出水 pH 不变,设定初始搅拌速度为 200 r/min,设置不同吸附时间,分别为 30 min,40 min,50 min,60 min,70 min,80 min,吸附完成后,经过离心,取上清液,考察不同吸附时间对 *COD*,氨氮,*TP* 和浊度去除率的影响。试验结果如图 2 所示。

由图 2 可知,粉末活性炭吸附阶段,反应主要发生在吸附前期。随吸附时间的增加,*COD* 和 *TP* 的去除率呈迅速上升的趋势,而氨氮和浊度受吸附时间影响较小,去除率增加缓慢,当反应进行到 60 min

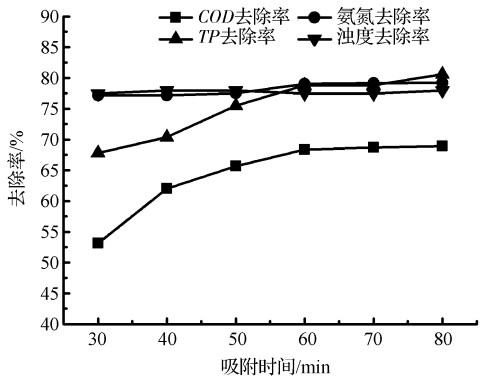

图 2　吸附时间对 *COD*,氨氮,*TP* 和浊度去除率的影响

Fig. 2　Effect of adsorption time on removal rate of *COD*、ammonia-nitrogen、*TP* and turbidity

时,*COD* 和 *TP* 的去除率分别为 68.35%,78.79%,氨氮和浊度的去除率分别为 79.03%,77.46%。吸附时间的继续延长,*COD*,氨氮,*TP* 和浊度的去除率基本趋于平衡。从粉末活性炭和污染物性质角度考虑,首先,由于粉末活性炭粒径较小,而有机物迁移速度较快,因此,对有机物的吸附速率较快,一般吸附 30 min 就可达到令人满意的效果[4];其次,初期吸附质一般被粉末活性炭吸附在表面,随着吸附反应的进行,吸附质逐渐被粉末活性炭吸附进入内部的孔隙当中,直至吸附平衡;然后,浊度受吸附时间影响较小[5],所以,即使吸附时间不断延长,浊度去除率仍旧变化不大;最后,氨氮亲水性极强,粉末活性炭在运行初期存在对氨氮的物理吸附作用,但粉末活性炭对亲水性极强的氨氮的吸附容量不会太大[6],仅靠物理吸附作用,对氨氮是不会有长期的作用效果的。综上,选择 60 min 作为粉末活性炭吸附阶段的最佳吸附时间。

2.3 搅拌速度对吸附效果的影响

原水经过 O_3/NaClO 协同氧化处理后,加入浓度为 50 mg/L 的粉末活性炭,吸附时间为 60 min,保持氧化出水 pH 不变,控制不同初始搅拌速度,分别为 100r/ min,150 r/min,200 r/min,250 r/min,300 r/min,350 r/min,吸附完成后,经过离心,取上清液,考察不同搅拌速度对 *COD*,氨氮,*TP* 和浊度去除率的影响。试验结果如图 3 所示。

由图 3 可知,搅拌速度由 100 r/min 变化到 150 r/min,*COD* 和氨氮的去除率变化明显,*TP* 和浊度的去除率变化不大,当搅拌速度增加到 200 r/min 时,*COD* 和氨氮去除率基本达到平衡,分别为 68.45%,79.46%,*TP* 和浊度的去除率分别为 78.79%,77.45%。随着搅拌速度的不断增加,*TP* 和浊度的去除率逐渐下降。可以看出 *TP* 和浊度受搅拌速度影响很大,搅拌速度过高,吸附在粉末活性炭表面的吸附质产生了解吸现象,影响了出水浊度和 *TP* 的去除效果;搅拌速度很小的情况下,部分粉末活性炭在短时间内就会自然沉淀到反应器底部,粉末活性炭的孔隙结构和孔表面没有被很好地利用,不能充分地接触吸附质;当搅拌速度达到合适的值时,粉末活性炭刚好能够充分的与吸附质进行接触,因而提高了粉末活性炭对原水中 *COD* 和氨氮的去除率。综上,粉末活性炭吸附阶段最佳搅拌速度选为 200 r/min。

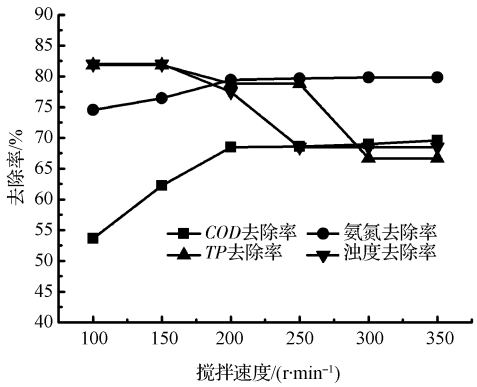

图 3 搅拌速度对 *COD*,氨氮,*TP* 和浊度去除率的影响

Fig. 3 Effect of stirring speed on removal rate of *COD*、ammonia-nitrogen、*TP* and turbidity

2.4 初始 pH 对吸附效果的影响

原水经过 O_3/NaClO 协同氧化处理后,加入浓度为 50 mg/L 的粉末活性炭,吸附时间为 60 min,初始搅拌速度为 200 r/min,调节氧化出水不同初始 pH,分别为 4、5、6、7、8、9,吸附完成后,经过离心,取上清液,考察不同初始 pH 对 *COD*,氨氮,*TP* 和浊度去除率的影响。试验结果如图 4 所示。

由图 4 可知,随初始 pH 的不断升高,*COD*,氨氮,*TP* 和浊度的去除率均相应提高,当初始 pH = 7 时,*COD* 的去除效果最好,去除率为 68.87%;氨氮在初始 pH 值为 7 ~ 8 时,去除效果最好,去除率 81.90% ~82.07%;*TP* 和氨氮的去除率基本达到平衡,去除率分别为 79.79%,78.50%。虽然粉末活性炭主要以物理吸附为主,但由于表面各类官能团、含氧基团的存在,也进行着一些选择性的化学吸附[7]。pH 能够起到调节吸附质离子化程度的作用,且控制着某些污染物质的离解度和溶解度。在强酸性条件下,溶液中大量的 H^+ 可能会和粉末活性炭表面的—OH 等结合,即粉末活性炭中心与 H^+ 结合,使有机物不能被充分吸附;随 pH 的升高,在活性炭表面吸附的 H^+ 会发生离解,使活性炭的活性中心暴露,便可以吸附更多的有机物[8];在碱性条件下,溶液中的 OH^- 会和吸附质发生竞争吸附,

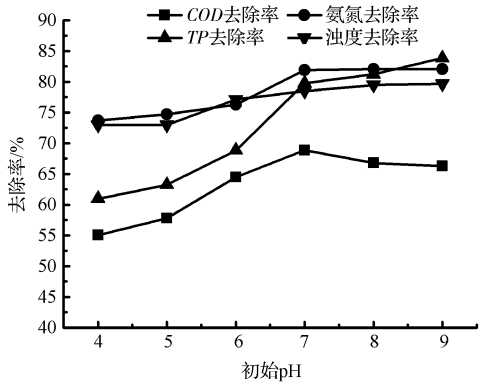

图 4 初始 pH 对 *COD*,氨氮,*TP* 和浊度去除率的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on removal rate of *COD*、ammonia-nitrogen、*TP* and turbidity

故又会使有机物的吸附效果受到限制,同时,减少了 OH^- 与 NH_4^+ 的结合,促进粉末活性炭对氨氮的吸附作用;此外,根据磷酸三级解离可以得出,强酸情况下,水中磷的形态以 $H_2PO_4^-$ 占优势,随着 pH 的升高,逐步以带负电的 HPO_4^{2-}、PO_4^{3-} 占优势,这都增加了与活性炭表面发生离子交换的机会[9,10]。综上,选取粉末活性炭吸附阶段最佳初始 pH 为 7。

2.5　吸附等温线

由吸附等温线的变化规律可以了解吸附剂与吸附质作用的强弱。实验中采用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程对不同粉末活性炭投加量下的实验数据进行了拟合,拟合结果见表 1。

由表 1 可以看出 Freundilch 模型更适合描述粉末活性炭对雨水中 *COD* 和氨氮的吸附过程,这 R^2 分别为 0.938 5 和 0.950 4,这可能是由于雨水中 *COD* 和氨氮的浓度较低的原因[11]。而 Langmuir 模型更适合描述粉末活性炭对雨水中 *TP* 的吸附过程,R^2 为 0.950 6。Langmuir 模型假设吸附质分子吸附于吸附剂表面具有固定数量的位点上,形成均匀的单分子层,而 Freundlich 模型则认为吸附剂表面的吸附位点是不均匀的。因此可以看出粉末活性炭对 *COD* 和氨氮的吸附过程中,粉末活性炭表面存在多种吸附位点,而对 *TP* 的吸附过程中,粉末活性炭表面吸附位点具有固定的数量,吸附位点的分子层是单一的,吸附过程以均匀吸附为主。

表 1　等温吸附方程的拟合结果

Table 1　Fitting results of isothermal adsorption equation

等温吸附模型	Langmuir 拟合结果	R^2	Freundilch 拟合结果	R^2
COD	$y = 0.072\ 7x - 0.003\ 4$	0.913 2	$y = 2.896\ 2x - 0.539\ 3$	0.938 5
氨氮	$y = 0.067\ 3x - 0.042\ 4$	0.852 6	$y = 4.537\ 3x + 1.547\ 4$	0.950 4
TP	$y = -0.044x + 7.62$	0.950 6	$y = -2.331\ 9x - 5.123\ 9$	0.807 7

2.6　吸附动力学

吸附动力学可以描述吸附剂对吸附质的吸附速率,从而确定吸附达到平衡所用的时间。分别对实验数据进行拟一级动力学,拟二级动力学和颗粒内部扩散模型进行拟合,模型表达式分别见式(1)~式(3)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{1}$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^{\ 2} + t/q_e \tag{2}$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} \tag{3}$$

式中,t 为吸附时间,min,q_t 和 q_e 分别表示 t 时刻和吸附平衡时的吸附量,mg/g,k_1、k_2 和 k_{id} 分别为拟一级动力学、拟二级动力学模型吸附速率常数和颗粒内扩散常数,g/(mg · min),min^{-1},g/(mg · $min^{1/2}$)。三种动力学模型的拟合结果见表 2。

表 2　吸附动力学拟合结果

Table 2　Fitting results of adsorption kinetic

吸附动力学模型	拟一级动力学模型	R^2	拟二级动力学模型	R^2	内部扩散模型	R^2
COD	$y = -0.051\ 5x + 6.203\ 6$	0.904 3	$y = 0.001\ 5x + 0.021\ 3$	0.991 1	$y = 3.931x + 266.2$	0.822 2
氨氮	$y = -0.048\ 1x + 2.761\ 4$	0.737 2	$y = 0.012\ 6x + 0.026\ 9$	0.999 6	$y = 0.822\ 4x + 70.379$	0.846 9
TP	$y = -0.037\ 4x - 0.882\ 4$	0.951 4	$y = 1.374\ 9x + 16.886$	0.996 9	$y = 0.032\ 3x + 0.348\ 4$	0.940 2

通过表 2 中三个模型的 R^2 的比较,可知拟二级动力学模型能更好的描述粉末活性炭对雨水中 *COD*,氨氮和 *TP* 的吸附过程,R^2 都可以达到 0.99 以上。而内部扩散模型拟合效果不如反应动力学模型。因此,内部扩散模型不是吸附过程的控制步骤。

3　结论

(1)粉末活性炭对 *COD*,氨氮,*TP* 和浊度去除效果较好;*COD* 的去除受粉末活性炭投加量、吸附时间、搅拌速度、初始 pH 等运行参数影响较大;氨氮和浊度的去除受吸附时间影响不大,但受粉末活性炭投加量和搅拌速度影响较大;*TP* 和浊度去除具有一定的相关性。

(2)粉末活性炭投加量为 50 mg/L,吸附时间为 60 min,搅拌速度为 200 r/min,初始 pH 为 7 时,*COD*,氨氮,*TP* 和浊度的去除率均达到最大,分别为 68.87%,81.90%,79.79%,78.50%。

(3)Freundilch 模型更适合描述粉末活性炭对雨水中 *COD* 和氨氮的吸附过程,而 Langmuir 模型更适合描述粉末活性炭对雨水中 *TP* 的吸附过程;拟二级动力学模型能更好的描述粉末活性炭对雨水中 *COD*,氨氮和 *TP* 的吸附过程。

参 考 文 献

1 王 雨. 污水深度处理次氯酸钠消毒副产物生成潜能研究. 青岛:青岛理工大学,2013
Wang Y. Generation of disinfection by-products by sodium hypochlorite disinfection in the wastewater tertiary treatment. Qingdao:Qingdao Technological University,2013

2 杨 涛,傅金祥,梁建浩. 次氯酸钠预氧化处理微污染水源水的试验. 工业用水与废水,2005;36(6):14—16
Yang T,Fu J X,Liang J H. Experiment of treatment of slightly polluted source water using sodium hypochlorite pre-oxidation process. Industrial Water & Wastewater,2005;36(6):14—16

3 王占生,刘文君. 微污染水源饮用水处理. 北京:中国建筑工业出版社,1999
Wang Z S,Liu W J. Drinking water treatment processes with slightly polluted source water. Beijing:China Building & Industry Press,1999

4 李伟光,李大鹏,张金松. 用粉末活性炭去除饮用水中嗅味. 中国给水排水,2002;18(4):47—49
Li W G,Li D P,Zhang J S. Remove of the odor from drinking water by powered activated carbon process. China Water & Wastewater,2002;18(4):47—49

5 赵玉华,李 妍,傅金祥. 粉末活性炭处理微污染水库水试验研究. 辽宁化工,2011;40(1):39—41,45
Zhao Y H,Li Y,Fu J X. Experimental on the traetment of micro pollution reservoir water with powdered activated carbon. Liaoning Chemical Industry,2011;40(1):39—41,45

6 李冬梅,谢 晖,李 炳,等. 氨氮浓度对活性炭深度处理工艺选择的影响. 环境工程学报,2007;1(6):65—68
Li D M,Xie H,Li B,*et al*. Effects of ammonia nitrogen concentration on the selection of advanced treatment process with activated carbon. Chinese Journal of Environmental Engineering,2007;1(6):65—68

7 殷玉蓉,凌 琪,伍昌年. 改性活性炭对污水厂尾水深度处理的实验研究. 中国西部科技,2013;12(3):19—21
Yin Y R,Ling Q,Wu C N. Study on the advanced treatment of wastewater plant tailwater by modified activated carbon. Science & Tecnology of West China,2013;12(3):19—21

8 刘剑平,徐 淼,李 静,等. 吸附法处理焦化尾水的试验研究. 工业水处理,2013;33(11):53—55
Liu J P,Xu M,Li J,*et al*. Study on the treatment of coking tail water by adsorption process. Industrial Water Treatment,2013;33(11):53—55

9 白少元,解庆林. 混凝沉淀法处理低含磷废水实验研究. 净水技术,2006;25(2):46—48
Bai S Y,Xie Q L. Experirnents on removal of low P content wastewater by coagulation method. Water Purification Technology,2006;25(2):46—48

10 朱文涛,司马小峰,方 涛. 几种基质对水中磷的吸附特性. 中国环境科学,2011;31(7):1186—1191
Zhu W T,Sima X F,Fang T. The character of phosphorous adsorption in water on different substrates. China Environment Science,2011;31(7):1186—1191

11 李子龙,马双枫,王 栋,等. 活性炭吸附水中金属离子和有机物吸附模式和机理的研究. 环境科学与管理,2009;34(10):88—92,178
Li Z L,Ma S F,Wang D,*et al*. Adsorption of mental ions and organics by activated carbons during water treatment isotherms and mechanisms: a review. Environment Science & Management,2009;34(10):88—92,178

Experimental Research on the Treatment of Rainwater by O_3/NaClO Oxidation: Adsorption Process

WANG Li-juan,ZHANG Hong-dan,DI Song, LIU Bo-chuan,HE Zi-liang

(School of Civil Engineering,Hebei University of Technology,Tianjin 300401,P. R. China)

[**Abstract**] The O_3/NaClO collaborative oxidation-adsorption process has been used for treating school roof rainwater. The effects of powered activated carbon dosage,adsorption time,stirring speed and pH value on the removal rate of *COD*,ammonia-nitrogen,*TP* and turbidity have been investigated. The experimental result shows that the optimal reaction conditions of powered activated carbon process are optimum powered activated carbon dosage 50 mg/L,adsorption time 20 min,stirring speed 200 r/min and pH = 7,with the removal efficiency of the rainwater *COD*, ammonia-nitrogen,*TP* and turbidity respectively reaching up to 68.87% ,81.90% ,78.79% ,78.50% by O_3/NaClO collaborative oxidation-adsorption process; The adsorption isotherm of *COD* and ammonia-nitrogen fits to Freundilch and *TP* fits to Langmuir isothermal adsorption model. The adsorption process of *COD*, ammonia-nitrogen and *TP* on activated carbon dosage can be best described by a pseudo-second order kinetic model and the correlation coefficient is close to 1.000.

[**Key words**] ozone oxidation adsorption rainwater reuse removal efficiency adsorption isothermal adsorption kinetic