

活性焦工艺处理难降解有机物的研究

吕药灵

上海市城市建设设计研究总院(集团)有限公司环境与交通研究院, 上海

收稿日期: 2024年6月22日; 录用日期: 2024年7月22日; 发布日期: 2024年7月31日

摘要

通过小试试验、中试试验、工程项目生产实践开展了活性焦工艺去除难降解有机物的研究。结果表明, 活性焦吸附COD为非均匀多分子层吸附, 静态理论吸附量约199.45~260.65 mg COD/(g活性焦)。吸附柱设置形式对吸附效果略有影响, 动态累积吸附量约为89.8 mg COD/(g活性焦)~96.0 mg COD/(g活性焦)。生产项目实践发现, 活性焦应用于污水厂深度处理单元能够实现COD有效去除, 出水水质达到污水厂排放标准要求。

关键词

活性焦, 造纸废水, 难降解有机物

Study on the Treatment of Non-Biodegradable Organic Matter by Activated Coke Process

Yaoling Lyu

Institute of Environment and Transportation, Shanghai Urban Construction Design and Research Institute (Group) Co., Ltd., Shanghai

Received: Jun. 22nd, 2024; accepted: Jul. 22nd, 2024; published: Jul. 31st, 2024

Abstract

The removal of Non-biodegradable organic matter by activated coke process was studied through small-scale, pilot-scale experiments and engineering practice. The results show that the adsorption of COD by activated coke is non-uniform multi-molecular layer adsorption, and the static theoretical adsorption capacity is about 199.45~260.65 mg COD/(g activated coke). The arrange-

ment of adsorption column has a slight influence on the adsorption effect, and the dynamic cumulative adsorption amount is about 89.8 mg COD/(g active coke)~96.0 mg COD/(g active coke). The application of activated coke in advanced treatment unit of wastewater treatment plant can effectively remove COD, and the effluent quality can meet the discharge standard of wastewater treatment plant.

Keywords

Active Coke, Papermaking Wastewater, Non-Biodegradable Organic Matter

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

活性焦具有较为发达的过渡孔和中孔结构, 含有丰富的功能基团[1] [2], 吸附效果及运行成本优于活性炭[3] [4], 在煤气化废水处理和烟气脱硫方面有较为广泛的研究和应用。活性焦工艺深度处理煤气化生化废水取得了切实可行的效果, 静态吸附试验中 COD 去除率达 93% [5]; 活性焦的粒径、煤气化废水的 pH 等因素对吸附性能影响较大, 温度对吸附效果影响有限[6]。活性焦对 SO₂ 的吸附特性及固定床反应器流场的数值研究中发现, 在不同吸附阶段有不同的吸附机制控制着吸附速率, 物理吸附和化学吸附贯穿于整个吸附过程[7]。近年来, 经济的不断发展, 排水用户排污量不断增加, 污水处理行业的需求也与日俱增。随着环保对于尾水排放标准要求的提高, 部分地区污水处理厂站面临提标改造的压力; 其次针对一些特殊工业废水(如造纸废水)的处理, 污染物成分复杂, 难降解有机物浓度高, 传统的生物处理无法有效应对[8], 活性焦吸附工艺有可能成为应对手段之一。对比芬顿、臭氧等传统高级氧化工艺, 实践中将活性焦用于造纸废水深度处理取得了稳定的运行效果, 体现出经济性、运维便利性、集约性等综合优势[2]。但整体上, 该方面的研究及应用相对较少。本文通过静态小试试验、动态中试试验及实际生产项目长期追踪观察, 研究活性焦吸附去除难降解有机物效果及工艺适用性, 该工艺或可作为污水厂深度处理切实可行的技术手段之一, 以期对相关工程提供参考。

2. 静态小试试验

2.1. 活性焦特性

本文所用活性焦比表面积约 600 m²/g 以上, 碘吸附值为 773.5 mg/g, 堆积密度约 0.4~0.5 g/cm³。

2.2. 试验方案

小试所用水源为实验室配水, 主要研究内容包括活性焦原焦预处理研究、活性焦吸附等温线研究、活性焦吸附动力学研究。

2.2.1. 活性焦原焦预处理研究

活性焦原焦自身含有一定的氮、磷及其他物质, 占据一定的吸附点位。为了排除相关因素干扰, 避免在试验过程中引入二次污染, 对原焦开展摇床浸泡、超声波震荡和盐酸浸泡等不同预处理。其中, T0 为空白对照组, T1~T3 为超声波震荡处理方式, T4~T6 为摇床震荡处理方式, T7~T9 为盐酸浸泡处理方式。

2.2.2. 吸附等温线研究

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型对活性焦吸附试验结果进行拟合，研究活性焦吸附机理及理论吸附容量。Langmuir 吸附等温式阐述了单分子层吸附理论，常用以评估吸附剂表面被单分子层完全覆盖时的最大吸附容量；Freundlich 等温吸附模型阐述了非均匀吸附理论，常用于数据，图解结果分析。

2.2.3. 吸附动力学研究

采用准一级动力学和准二级动力学模型对活性焦吸附试验结果进行拟合，研究活性焦吸附过程的控制步骤。准一级动力学模型假定吸附过程受扩散作用控制；准二级动力学模型描述内扩散，表面吸附和液膜扩散等过程。

3. 动态中试试验

3.1. 活性焦特性

所用活性焦比表面积约 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，碘吸附值为 $773.5 \text{ mg}/\text{g}$ ，堆积密度约 $0.4\sim 0.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

3.2. 试验方案

小试所用水源为生产项目二沉池出水。试验装置如图 1 所示。吸附柱设置采用两种方式。方式一为单级吸附柱，柱直径 15 mm ，滤层高度约 66 cm ，装焦量 75 g ；方式二为多级吸附柱，单柱直径 15 mm ，滤层总高度约 66 cm ，装焦量 75 g 。原水通过蠕动泵提升后上向流方式进入活性焦吸附柱，出水自顶部排入清水水箱。装置滤速约为 $2.55 \text{ m}/\text{h}$ 。运行吸附柱系统，自出水初始进入清水水箱起记为 0 时刻，此后每隔 1 h 测定一次出水 COD 浓度，至进、出水 COD 值没有差异为止。

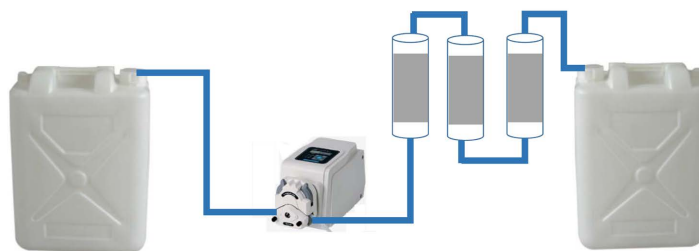
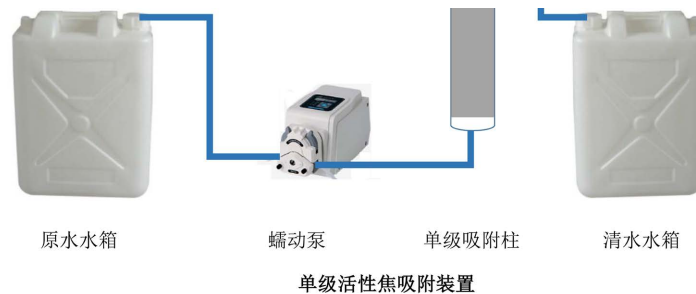


Figure 1. Schematic diagram of the pilot test device

图 1. 中试试验装置示意图

4. 生产项目

4.1. 项目概述

浙江省某污水厂处理造纸废水，设计规模 $20,000 \text{ m}^3/\text{d}$ 。污水首先进入一级预处理及 AAO 生反池、

混合反应池、终沉池处理，经两级活性焦吸附过滤，消毒后达标排放。主要工艺流程如图 2 所示。出水水质执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)一级 A 标准。

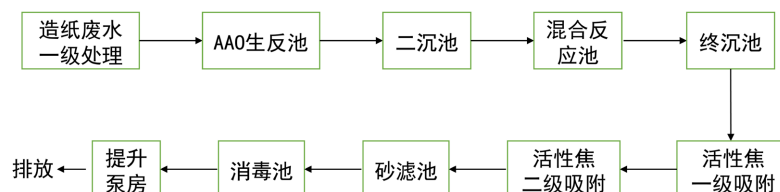


Figure 2. Flow chart of sewage treatment process
图 2. 污水处理工艺流程图

4.2. 活性焦单元主要参数

污水处理厂活性焦反应单元主要设计参数如表 1 所示。

Table 1. Table of main design parameters of active coke reaction unit
表 1. 活性焦反应单元主要设计参数表

项目	数量	单位
活性焦一级吸附塔		
吸附塔数量	26	座
吸附塔尺寸	直径 3, 高度 9	m
均时滤速	4.5	$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
高峰滤速	5.85	$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
空床水力停留时间	1.2	h
活性焦二级吸附塔		
吸附塔数量	26	座
吸附塔尺寸	直径 3, 高度 8	m
均时滤速	4.5	$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
高峰滤速	5.85	$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
空床水力停留时间	1.0	h
滤池		
滤池数量	1	座
滤池尺寸	$3.0 \times 12 \times 3.0$	$\text{m} \times \text{m} \times \text{m}$
滤床厚度	1	m
滤速	23	$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
配套设施		
配焦池	数量: 1 座 焦水比: 1:5	
焦水分离筛	面积 $1.5 \text{ m} \times 4 \text{ m}$	2 套

5. 结果和讨论

5.1. 不同活性焦预处理效果研究

试验结果如图 3 所示。

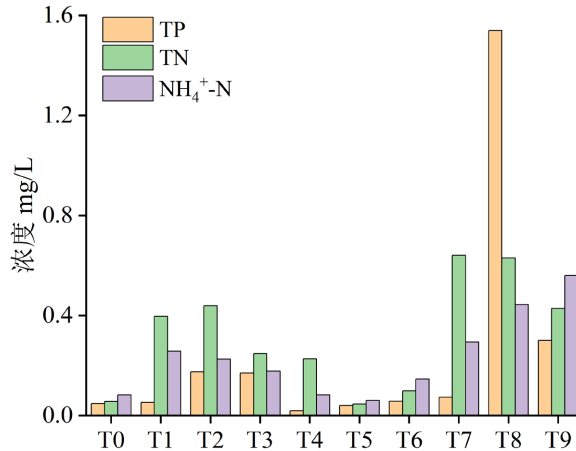


Figure 3. N and P concentrations released under different pretreatments of active coke

图 3. 活性焦不同预处理下 N 和 P 浓度释放图

从试验结果可知，相比于对照组，摇床振荡、超声波处理和盐酸浸泡等三种不同活性焦预处理下，N 和 P 释放量均有一定程度提高。其中，盐酸浸泡(T7~T9)预处理方式促进 N 和 P 释放效果最佳，超声波处理(T1~T3)效果次之，摇床振荡(T4~T6)效果较差。推测原因可能是盐酸与活性焦吸附点位上含 N 和 P 的某些功能基团发生反应，促进了 N 与 P 的解吸，释放效果最好；超声波与摇床通过物理震荡作用促进活性焦表面或空隙内部游离的 N 和 P 脱附，超声波震荡强度稍高于摇床，因此超声波处理效果略优于摇床振荡。

5.2. 活性焦吸附等温线拟合结果

活性焦吸附去除 COD 等温线拟合结果如图 4 所示。

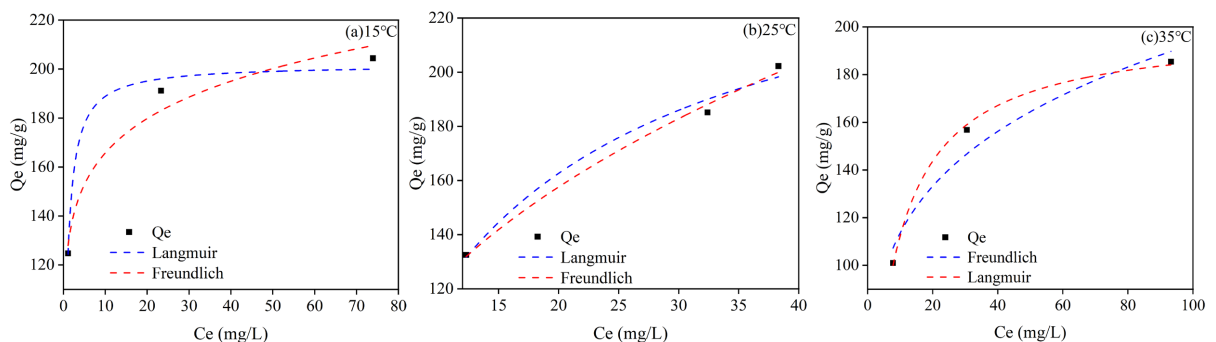


Figure 4. Fitting diagram of COD adsorption isotherm of activated coke

图 4. 活性焦吸附 COD 等温线拟合图

由试验结果可知，在 15°C、25°C 和 35°C 等不同温度条件下，Freundlich 吸附等温模型拟合 R^2 (0.97~0.99) 均略高于 Langmuir 模型拟合值(0.91~0.94)，由此推测活性焦吸附 COD 为非单分子层吸附，在

不同吸附剂位点，表面能分布不均匀。此外，根据 Langmuir 模型拟合参数，本小试试验活性焦对 COD 的最大理论吸附量为 199.45~260.65 mg/g。

5.3. 活性焦吸附动力学研究

活性焦吸附去除 COD 动力学拟合结果如图 5 所示。

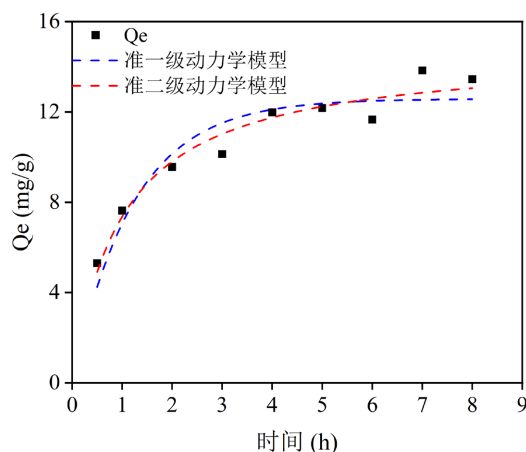


Figure 5. Kinetic fitting diagram of COD adsorption by activated coke

图 5. 活性焦吸附 COD 动力学拟合图

由试验结果可知，准一级和准二级吸附动力学模型均能较好地试验结果进行拟合，准二级吸附动力学模型拟合的 R^2 (0.94)略大于准一级动力学模型拟合值(0.87)。由此推测吸附过程较复杂，为表面吸附、颗粒内扩散、离子交换和吸附剂表面活性位点的络合反应等综合作用的结果。此外，试验表明活性焦吸附 COD 速度在前 2 个小时较快，3 个小时以后基本达到平衡。

5.4. 活性焦吸附柱动态吸附效果

活性焦吸附柱动态吸附去除 COD 结果如图 6 和图 7 所示。

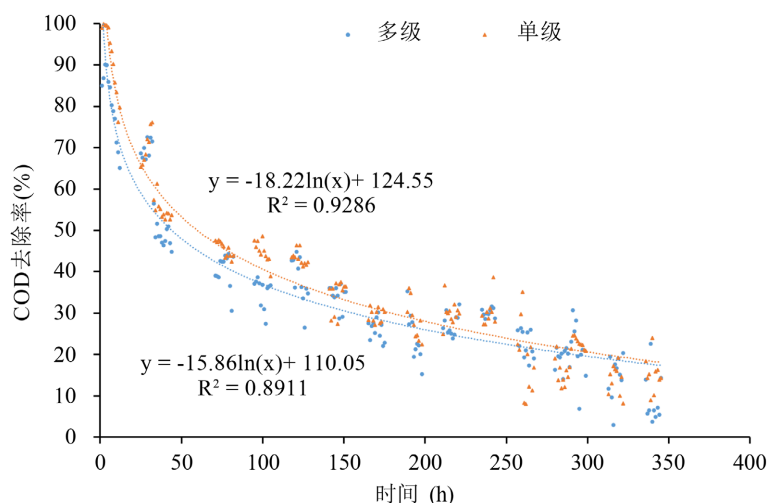


Figure 6. Time-dependent COD removal rate of activated coke adsorption column

图 6. 活性焦吸附柱对 COD 去除率随时间变化图

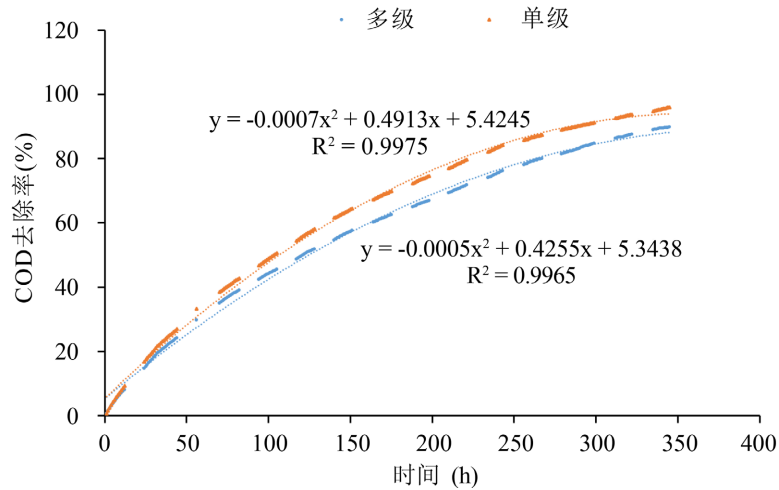


Figure 7. Time-dependent graph of COD adsorption capacity on activated coke adsorption column

图 7. 活性焦吸附柱对 COD 累计吸附量随时间变化图

由试验结果可知，活性焦对 COD 的去除率随时间变化呈对数下降趋势。运行 24 个小时内，单级和多级吸附柱系统 COD 去除率由 90% 下降到 70% 以下，运行至 48 小时 COD 去除率约为 50%，此后 COD 去除率下降较平缓，在 240 小时以后 COD 去除率下降到 30% 以下。整体分析，单级吸附柱系统 COD 去除率略高于多级吸附柱系统，去除率在 24 小时以内高 10% 左右，在 24 小时以后高 3% 左右。多级和单级吸附柱对 COD 的吸附量在第 345 小时基本达到饱和，累积吸附量分别为 89.8 mg/g 和 96.0 mg/g。

5.5. 生产运行去除效果

2021 年 1 月~11 月期间，污水厂活性焦系统进、出水 COD 浓度如表 2 所示。

Table 2. Statistics table of COD concentration in inlet and outlet water of activated coke adsorption system

表 2. 活性焦吸附系统进出水 COD 浓度统计表

日期	进水 COD (mg/l)	出水 COD (mg/l)
1 月 8 日	86	46
1 月 9 日	71	47
1 月 10 日	65	43
1 月 11 日	68	46
1 月 12 日	66	47
2 月 3 日	50	49
2 月 10 日	52	48
2 月 12 日	61	47
2 月 13 日	62	46
3 月 3 日	80	49
3 月 4 日	82	46
3 月 5 日	80	46
3 月 6 日	83	47

续表

4月6日	67	49
4月7日	63	48
4月8日	62	45
4月9日	62	45
5月6日	54	38
5月7日	54	39
5月8日	52	40
5月9日	55	40
6月2日	68	48
6月3日	63	45
6月4日	59	43
6月5日	60	44
7月28日	54	45
7月29日	58	45
7月30日	62	49
7月31日	64	47
8月5日	60	42
8月6日	60	45
8月7日	57	44
8月8日	64	47
9月7日	53	44
9月8日	59	42
9月9日	64	44
9月10日	73	49
10月1日	68	47
10月2日	67	43
10月3日	71	45
10月4日	73	47
10月5日	70	49
11月1日	73	46
11月2日	70	46
11月3日	67	41

试验期间, 污水厂活性焦系统进水 COD 均值浓度约 65 mg/L, 出水 COD 均值浓度约 45 mg/L, COD 去除率约 30.8%。出水 COD 浓度达到污水处理厂排放标准要求。

污水厂活性焦吸附过滤系统累计去除 COD 总量如表 3 所示。

Table 3. Statistical table of total COD removal by activated coke adsorption filtration system
表 3. 活性焦吸附过滤系统累计去除 COD 总量统计表

月份	累计处理水量 (万 m ³)	累计去除 COD 总量 (t-COD)
1 月	68.2	16.43
2 月	61.6	5.39
3 月	68.2	16.88
4 月	66	9.63
5 月	68.2	10.83
6 月	66	14.06
7 月	68.2	9.66
8 月	68.2	13.28
9 月	66	12.41
10 月	68.2	15.35
11 月	66	16.94

根据统计数据, 在 2011 年 1 月~11 月试验期间, 活性焦过滤系统累计投加新焦量约 1530 t, 累计去除 COD 总量约 140.86 t。即生产项目中, 活性焦实际吸附量约 92.07 mg COD/(g 活性焦)。

5.6. 结论

1) 活性焦静态吸附小试试验表明, 活性焦吸附 COD 为非均匀多分子层吸附, 受内扩散, 表面吸附和液膜扩散等综合因素影响, 其理论吸附量约 199.45~260.65 mg COD/(g 活性焦)。

2) 活性焦过滤柱动态吸附中试试验表明, 吸附柱设置形式对吸附效果略有影响, 但整体差别不大。吸附饱和时, 累积吸附量为 89.8 mg COD/(g 活性焦)~96.0 mg COD/(g 活性焦)。

3) 追踪生产项目实践结果, 将活性焦应用于污水厂深度处理单元, 系统能够长期稳定运行, 实现了 COD 有效去除, 出水水质达到污水厂排放标准要求。

参考文献

- [1] 冯治宇. 活性焦制备与应用技术[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2007.
- [2] 郭葵香, 余俊. 活性焦吸附过滤技术用于造纸废水处理提标改造[J]. 中国给水排水, 2022, 38(22): 111-115.
- [3] 李国金, 李霞, 王万寿, 梁伟刚, 郭淑琴. 市政污水处理厂活性焦吸附工艺的工程中试[J]. 给水排水, 2018(S2): 136-140.
- [4] 陈晓难. 多级活性焦工艺技术应用用于某污水厂提标改造试验[J]. 净水技术, 2020, 39(S2): 69-72, 89.
- [5] 尹连庆, 张军, 腾济林, 李若征, 杨万强. 吸附法深度处理煤制气生化废水的研究[J]. 水处理技术, 2011(11): 104-106.
- [6] 李若征, 杨宏, 靳昕, 等. 活性焦对典型煤气化废水的吸附及其影响因素[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(1): 19-22, 29.
- [7] 代文涛. 活性焦对 SO₂ 的吸附特征及固定床反应器流场的数值研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- [8] Wu, C., Li, Y., Zhou, Y., Li, Z., Zhang, S. and Liu, H. (2018) Upgrading the Chinese Biggest Petrochemical Wastewater Treatment Plant: Technologies Research and Full Scale Application. *Science of the Total Environment*, **633**, 189-197. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.164>