

改性石英砂过滤除磷试验研究

王俊岭^{1,2}, 冯萃敏², 龙莹洁², 李圭白¹, 杨艳玲³

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江哈尔滨 150090;

2. 北京建筑工程学院环境能源工程学院, 北京 100044; 3. 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100022)

[摘要] 试验研究了三类改性滤料及涂铁改性石英砂对饮用水过滤去除微量磷的效果。结果表明, 所有改性滤料对总磷的去除率均达到了 80% 以上, 改性石英砂对总磷的去除率最高。对改性石英砂的试验表明, 当 pH 为 4.5~6.5 时, 总磷的去除率较高。进水总磷浓度越高, 改性石英砂达到吸附饱和时间越短。

[关键词] 改性滤料; 涂铁石英砂; 过滤; 吸附; 除磷

[中图分类号] TU991.2 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2008)05-0060-04

Experimental study on performance of iron-oxide coated sand for phosphorus removal

Wang Junling^{1,2}, Feng Cuimin², Long Yingjie², Li Guibai¹, Yang Yanling³

(1. School of Municipal and Environment Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Environment and Energy Engineering, Beijing Institute of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 3. School of Civil Engineering and Architecture, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The removal efficiency of phosphorus in drinking water by modified filter media, especially iron oxide-coated sand has been studied. It is surveyed thoroughly in order to obtain the drinking water biological stability. The results show that TP (total phosphorus) removal rate is up to 80% by filtration that uses all kinds of modified filter media, and TP removal rate is the highest by iron oxide-coated sand. Removal efficiency of TP is higher when pH value is within 4.5 to 6.6. The higher influent water TP concentration is, the shorter the time of reaching adsorbing saturation occurs.

Key words: modified filter media; iron oxide-coated sand; filtration; absorption; phosphorus removal

国内外许多研究表明^[1-3], 在自来水中, 磷是微生物生长的限制性因子, 对于有机物含量相对较高的自来水, 水中溶解性正磷酸盐质量浓度 $<10\text{ }\mu\text{g/L}$ 时^[4,5], 磷对水中细菌生长的限制因子作用将会表现出来。我国大部分水源受有机污染严重, 水厂出水易生长微生物, 针对这种情况, 减少自来水中磷的含量, 可以控制微生物生长, 从而达到饮用水的生物稳定。在给水处理中, 混凝沉淀和过滤两个阶段各去除一部分磷。研究过滤去除水中微量磷的方法, 改进滤料性能, 优化过滤条件, 提高磷的去除率, 是保证出水生物稳定性的一条重要途径。改性石英砂作为一种滤料具有较强的吸附性能, 已广泛应用于水处理中, 但其应用于过滤去除微量磷鲜有报道。

1 滤料制备和测定方法

将石英砂、石英海砂、陶粒、活化沸石四种载体

用自来水反复冲洗干净后, 置烘箱于 100~110℃ 烘干, 然后用稀 HCl 浸泡 24 h, 再用蒸馏水冲洗, 直到冲洗水的 pH 近中性, 再置入烘箱烘干后贮入有盖瓶中, 作为改性滤料载体, 待用。

采用碱性沉积法改性(称 A 过程)^[6]: 配制浓度为 2 mol/L 的氯化铁溶液和浓度为 10 mol/L 的 NaOH 溶液, 分别加入到盛有四种改性滤料载体的容器中, 混合后置于 110℃ 烘箱中烘 24 h, 冷却后用蒸馏水冲洗直至洗出液清澈, 烘干后再次按上述方法涂铁, 所得滤料简称 A 型改性滤料。

采用高温加热法改性(称 B 过程)^[7]: 以 A 型各种改性滤料为载体, 置入浓度为 2.5 mol/L 的 FeCl_3 溶液中, 搅拌均匀, 然后以 500℃ 高温加热 3 h, 用蒸馏水冲洗干净, 烘干待用, 所得滤料简称 B 型改性滤料。

黏合法(称 C 过程): 取一定质量 B 型各种改性

滤料为载体, 分别加入粉末活性炭 40 g, 10 g/L 的聚乙烯醇 20 mL 以及 2 mol/L 的 FeCl_3 溶液 150 mL, 充分搅拌后置于马弗炉中以 500 加热 3 h。滤料出炉后清洗烘干。制得滤料简称 C 型改性滤料。

测定方法: 磷采用改进的孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法^[8]。分光光度计为岛津 UV-1700。pH 测定用 PHS-3C 型 pH 计。

2 改性滤料除磷性能比较

2.1 质量增加比较

各滤料载体物理性能指标见表 1。质量增加情况见表 2。

表 1 改性滤料载体物理性质

分析项目	活化沸石	陶粒滤料	石英砂	石英海砂
粒径/mm	0.5~1.25	0.5~1.25	0.5~1.25	0.5~1.25
密度/(g·cm ⁻³)	1.86	1.51	2.64	2.47
孔隙度/%	40	33	32.1	31.5

表 2 改性滤料改性过程的质量增量 %

滤料名称	石英砂	石英海砂	陶粒	活化沸石	过程
A 型改性滤料	0.21	0.20	0.36	0.28	A 过程增量
B 型改性滤料	0.26	0.21	0.39	0.30	B 过程增量
	0.05	0.01	0.03	0.02	
C 型改性滤料	0.89	0.71	1.06	0.72	C 过程增量
	0.63	0.50	0.67	0.42	

四种载体进行改性后获得 12 种改性滤料。四种载体中石制滤料的平均质量增量小些, 可能与它们的表面光滑、孔隙度较低不易附着改性剂有关。陶粒的三个过程平均增量最大, 可能是由于陶粒表面粗糙, 表面层容易渗透并黏附较多改性剂。三个过程中 C 过程相对增量较大, 这是由于活性炭使涂层产生很多孔隙, 比表面积相对增加, 黏附改性剂也较多。

2.2 除磷效果比较

取北京地表 C 河水, 经过某优化混凝沉淀过程, 混凝出水总磷约 45 $\mu\text{g/L}$, 将其作为过滤进水。取制得的 12 种改性滤料, 分别进行过滤试验, 采用微型滤柱, 滤速为 5 m/h, 待出水稳定后每 15 min 取出水测定总磷, 结果见图 1。

由图 1 可见, 改性滤料除磷的效率平均从大到小分别是 B 型、A 型、C 型, 出水均达到了 10 $\mu\text{g/L}$ 以下。A 过程中黏附剂是和滤料载体表面直接接触的, 在表层要形成氢氧化铁沉淀, 黏附的量和滤料的比表面积及滤料性质有密切的关系, A 型滤料除磷时主要反应是氢氧化铁和磷酸盐反应生成磷酸铁。

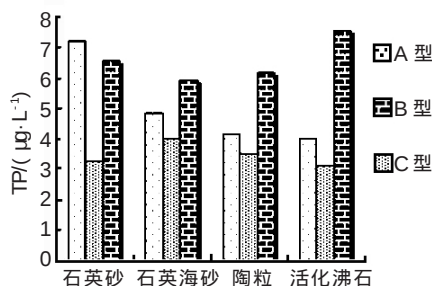


图 1 各种改性滤料出水的平均总磷浓度

原载体孔隙大的除磷效果反而差, 表明除磷率只和涂层的性质有关, 和载体孔隙率关系不大。不同载体的各种 B 型改性滤料除磷效率差别不大, 因为 A 过程已将各种不同的载体表面统一化, 表面性质几乎接近, 所以 B 过程之后, 表面形成均衡的氧化铁颗粒堆积层, 对磷的去除率不相上下, 去除率最高的为改性石英砂。B 型改性滤料对磷的去除主要是氧化铁羟基化后对含磷的阴离子的吸附作用。因 B 型滤料包括了 A、B 两个过程涂的铁, 所以除磷效果比 A 过程要好。在 C 过程中, 改性滤料表面应形成更多的孔隙, 吸附表面积更大, 但试验结果却是 C 型相对 A、B 型的性能更差, 去除率更低。初步分析认为可能和选择的黏附剂原料有关, 导致 C 过程所产生的涂铁层不但吸附能力弱, 还把 B 过程涂层的孔隙覆盖住, 导致 B 过程涂层吸附作用不能发挥。当进水总磷为 45 $\mu\text{g/L}$ 时, 滤料在改性前对总磷去除率均不高于 30%, 在改性后对水中总磷的去除率均超过 80%。主要原因是改性滤料表面涂层对水中磷具有较强的吸附作用。

有研究者^[9]认为, 表面粗糙性和滤料表面的改性剂颗粒是改性滤料能保持好的截污能力的关键因素, 改性滤料表面铁的氧化物在中性条件下带正电性是 B 型滤料过滤效果较好的重要原因。改性滤料去除不同杂质时的作用机理不完全相同, 所以改性滤料的制备方法应根据所去除的污染物质来定^[10]。要去除水中带负电磷颗粒或负价的磷酸根离子, 那么将滤料表面改性为在中性条件下带正电的介质是比较好的选择。

石英砂是上述滤料中最廉价的, B 型改性石英砂也即涂铁改性石英砂对磷的去除率也是最高的, 所以选用改性石英砂作进一步研究。

3 改性石英砂过滤除磷试验

3.1 pH 的影响

过滤时的 pH 直接影响到磷的形态以及改性滤

料涂层的功能,有研究者认为^[1],改性滤料在极酸或极碱环境中的性能很差。为考察改性石英砂对酸碱环境的适应性,分别对滤前水设置不同的 pH,考虑到总磷的去除基本上是由吸附引起,故原水用磷酸二氢钾配制的总磷质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的溶液。滤速为 5 m/h。总磷的去除率见图 2。

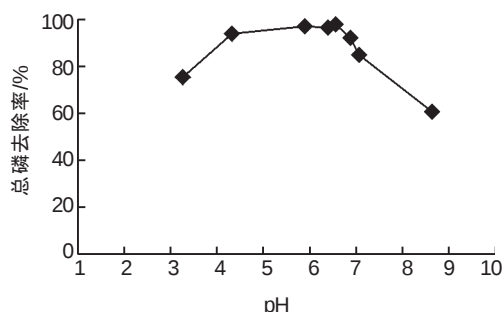
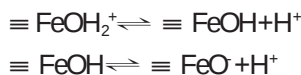


图2 pH对改性石英砂除磷的影响

由图2可知当 pH 为 4.5~6.5 时,改性石英砂对磷的去除率较高,在两端,去除率随着 pH 的增大和减小都在下降。

在中性 pH 条件下,石英砂表面带负电荷,改性之后,表面氧化铁的等电点为 pH 8.3~10.3 左右^[2],使得改性石英砂在中性和弱酸性水的环境下带正电,又由于水中大部分颗粒表面都带有负电荷,所以改性石英砂对阴离子或负电颗粒的吸附能力显著增加,在电性方面完全优于未涂层滤料^[3]。另外,氧化铁涂层砂的比表面积为 1.59 m^2/g ,与未涂层砂比表面积 0.04 m^2/g 比较,比表面积增加了近 40 倍^[4],这也是吸附性能较强的原因。

在酸性环境下,水中磷倾向以 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 存在。氧化铁表面因为吸附了一层水分子而羟基化,这些羟基以三种潜在形式存在于水中^[5,16],通常表示为 $\equiv\text{FeOH}_2^+$ 、 $\equiv\text{FeOH}$ 、 $\equiv\text{FeO}^-$,它们之间相互转化的具体反应式为:



H_2PO_4^- 和 $\equiv\text{FeOH}$ 反应生成 $\equiv\text{FePO}_4^{2-}$ 和 OH^- ,所以, $\equiv\text{FeOH}$ 的浓度越高越容易吸附,溶液的 pH 偏低时,滤料表面大量以 $\equiv\text{FeOH}$ 存在,利于磷的吸附。但当 pH 过低,使得 $\equiv\text{FeOH}_2^+$ 增加, $\equiv\text{FeOH}$ 的量减少,生成的 $\equiv\text{FePO}_4^{2-}$ 又产生酸溶解,不利于磷的吸附。溶液的 pH 偏高时,表面氧化物带负电,也不利于磷的吸附。因此 pH 过大或过小均不好。据相关标准,水厂出水 pH 为 6.5~8 即可以,那么设定 pH 为 6.5 能使滤料

发挥较好的功能。

3.2 过滤时间的影响

用 C 河水混凝沉淀后作为过滤进水,滤前原水总磷质量浓度约为 50 $\mu\text{g/L}$,设定 pH 为 7,滤速为 5 m/h。用改性石英砂过滤,结果如图 3 所示。

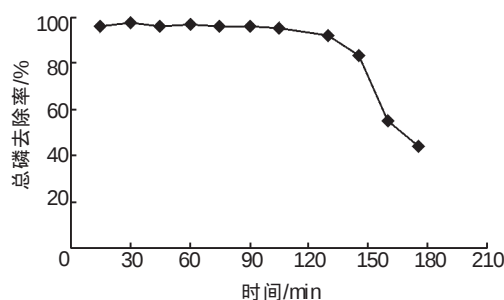


图3 改性石英砂除磷效果和时间的关系

从试验开始到 140 min 之内,总磷的去除率都在 90% 以上,然后总磷的去除率随着时间的推移而下降。改性石英砂对磷的去除一方面是因为具有较强的吸附作用,主要吸附溶解性磷酸根离子,另一方面是具有截留与黏附的功能,主要去除颗粒态磷。C 河水既有颗粒态磷又有溶解态磷,所以在吸附、截留与黏附共同作用下,表现出对总磷较高的去除率。随着吸附容量和截留容量的逐渐饱和,去除率迅速下降。

3.3 原水浓度的影响

用磷酸二氢钾配制含微量磷分别为 40、50、60、70 $\mu\text{g/L}$ 的水样,调节 pH 为 6,在微型过滤装置中用改性石英砂对其分别过滤,滤速 5 m/h。结果如图 4。

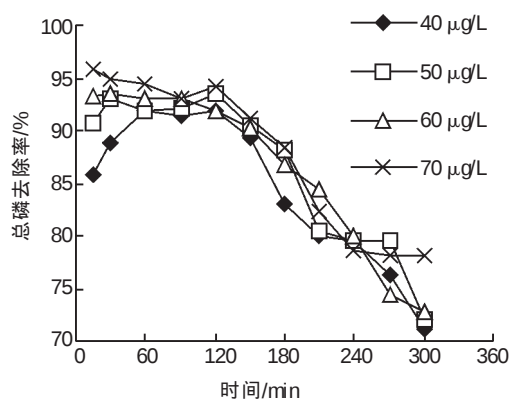


图4 不同浓度含磷原水的总磷去除率

由图4可知,当进水总磷浓度较高时,总磷去除率较高。各进水浓度下基本上都在 140 min 达到饱和。进水总磷浓度越高,吸附达到饱和越早,过渡周

(下转第 65 页)

垢效果略有下降。因此最佳反应温度为 85 。

2.4 反应时间对产物阻垢率的影响

为了考察反应时间对产物阻垢率的影响, 固定其他实验条件, 改变反应时间考察对产物阻垢率的影响以找出最佳反应时间。实验结果如表 5。

表 5 反应时间对产物阻垢率的影响

反应时间/h	2	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
阻垢率/%	52.31	84.26	99.87	99.12	98.95	98.87

注: 聚合反应时, 马来酸酐 12.0 g, 催化剂 0.003 0 g, H₂O 11.0 mL, H₂O₂ 9.0 mL, 测定阻垢率时聚合物加入质量浓度为 0.5 mg/L。

由表 5 可以看出, 反应时间对聚合物的阻垢性能影响很大。反应时间增加, 阻垢率升高; 反应时间为 3.0 h, 阻垢效果最好; 反应时间继续增加, 阻垢率变化不大或者略有下降。因为反应时间对聚合反应影响很大, 反应时间太短, 聚合不完全, 就达不到理想的阻垢效果; 但也不是反应时间越长越好, 反应时间太长, 有时会产生副反应, 对聚合物的性能也有一定的不良影响。在该反应中, 当时间从 3.0 h 增加到 4.5 h 时, 聚合物的阻垢率没有提高, 故该聚合反应

的最佳反应时间为 3.0 h。

3 结论

以水为溶剂, 过氧化氢为引发剂, 自制催化剂 (NH₄Fe(SO₄)₂/V₂O₅/Cr₂O₃ 的复配产物) 为催化剂, 一步合成了水解聚马来酸酐, 该方法具有以下优点: (1) 引发剂过氧化氢用量少, 价廉易得, 生产成本有所降低; (2) 反应条件容易控制, 反应时间短, 所得产品在加入质量浓度为 0.5 mg/L 时, 阻垢率接近 100%; (3) 合成工艺绿色无污染。

[参考文献]

- [1] 严瑞璋. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 309-312.
- [2] GB/T 10535—1997, 水处理剂聚马来酸酐[S].
- [3] 全国化学标准化技术委员会水处理剂分会. 循环冷却水水质及水处理剂标准应用指南[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 136-137.
- [4] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985: 40, 104.

[作者简介] 张洪利(1975—), 2004年毕业于长江大学化学与环境工程学院, 硕士, 讲师, 从事精细化学中开发研究。电话: 13992362114, E-mail: hongli_96@126.com.

[收稿日期] 2007-12-09(修改稿)

(上接第 62 页)

期越短。

3 结论

选择四种载体进行改性后得三种类型改性滤料。改性滤料除磷的效率平均从大到小分别是 B 型、A 型、C 型。改性滤料对水中总磷的去除率均超过 80%, 对磷的去除主要由涂层的吸附作用引起。当 pH 为 4.5~6.5 时, 改性石英砂对总磷的去除率较高。随着改性石英砂吸附容量和截留容量的逐渐饱和, 对总磷的去除率迅速下降。进水总磷浓度越高, 改性石英砂对总磷的去除率越大。

[参考文献]

- [1] Miettinen I T, Vartiainen T, Martikainen P J. Phosphorus and bacterial growth in drinking water[J]. Appl. Environ. Microbiol., 1997, 63(8): 3242-3245.
- [2] 于鑫, 张晓健, 王占生. 磷元素在自来水生物处理中的限制因子作用[J]. 环境科学, 2003, 24(1): 57-62.
- [3] 桑军强, 余国忠, 张锡辉, 等. 磷与水中细菌再生长的关系[J]. 环境科学, 2003, 24(4): 81-84.
- [4] 桑军强, 张锡辉, 周浩晖, 等. 总磷作为饮用水生物稳定性控制指标的研究[J]. 水科学进展, 2003, 14(6): 720-724.
- [5] Sathisvan A, Ohgaki S, Yamamoto K, et al. Role of inorganic phosphorus in controlling regrowth in water distribution system[J]. Wat. Sci. Technol., 1997, 35(8): 37-44.

- [6] 白静. 涂铁陶粒滤料过滤和反冲洗技术的试验研究[D]. 重庆: 重庆建筑大学, 2001.
- [7] 高乃云, 李富生, 汤浅晶, 等. 铁和铝氧化物涂层砂的过滤与吸附性能评价[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(1): 3-5.
- [8] 李星, 聂学峰, 杨艳玲, 等. 孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法测定水中痕量磷[J]. 哈尔滨商业大学学报, 2006, 21(5): 558-562.
- [9] Peter B M. Characterizing filter media mineral coatings[J]. AWWA, 1996, 88(12): 62-73.
- [10] 易小萍, 邓慧萍. 改性滤料在水处理中的应用及机理探讨[J]. 净水技术, 2000, 18(1): 25-27.
- [11] 邓慧萍, 易小萍, 徐迪民, 等. 涂铁砂过滤去除有机物的研究[J]. 中国给水排水, 2000, 16(7): 1-4.
- [12] 高乃云, 严敏, 乐林生. 饮用水强化处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 50-66.
- [13] 高桂青. 改性滤料用于净水处理的研究进展[J]. 江西化工, 2004, (2): 83-85.
- [14] Satpathy K, Chaudhuri M. Treatment of cadmium-plating and chromium-plating by iron oxide-coated sand[J]. Water Environ. Research, 1995, 67(5): 788-790.
- [15] Gu B. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide mechanics and model[J]. Environ. Sci. & Tech., 1994, 28(1): 38-46.
- [16] Edwards M M, Benjamin M M. Role of organic acidity in sorption of natural organic matter (NOM) to oxide surfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 107: 297-307.

[作者简介] 王俊岭(1973—), 2002年毕业于太原理工大学建筑与环境工程学院。电话: 01068322128 (办), 13240422443, E-mail: wjl-box@tom.com, wangjunling@bucea.edu.cn.

[收稿日期] 2007-11-25