改性滤料过滤除铁的动力学方程

邓慧萍

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘要:对改性滤料过滤除铁的动力学过程进行了分析,得出了改性滤料过滤除铁的动力学微分方程,并以实验数据进行了验证.

关键词: 改性滤料; 过滤除铁; 动力学模型

中图分类号: U 991.2 文献标识码: A 文章编号: 0253 - 374X(2002) 08 - 0969 - 04

Dynamic Equation for Removal of Iron through Filtration

DENG Hui - ping

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse , Tongji University , Shanghai 200092 , China)

Abstract: In this paper, the dynamic procedure for the removal of iron with coated - media is analyzed, and a dynamic differential equation is obtained and verified by the experimental data in the filtration.

Key words:coated - media; removal of iron through filtration; dynamic model

在我国和世界上的许多城镇都是以地下水作为水源的,但地下水中常含有过量的铁和锰,需经处理才能满足生活饮用水和工业用水的要求,所以地下水除铁是地下水资源开发利用中的重要课题之一.目前在这一领域内最重要的课题是如何强化除铁工艺过程,改善初期水的水质和缩短滤料的成熟期.

实验研究表明[1]:在过滤除铁过程中,使用改性滤料是改善滤料成熟前出水水质,缩短成熟期的有效方法之一.本文研究的目的,是对改性滤料过滤除铁过程中滤层截留去除铁质的动力学过程进行研究和探讨,以得出出水中二价铁的浓度和过滤时间及滤层深度的关系,并以实验数据进行验证.

1 改性滤料过滤除铁过程的动力学方程

新滤料对二价铁离子具有一定的吸附容量,各种不同的滤料具有不同的吸附容量,一般滤料对二价铁离子的吸附容量不大,故滤料成熟前,出水水质往往不符合用水标准^[2]. 在滤料的表面加上一层由 Fe_3O_4 ,MnO Fe_2O_3 ,CuO Fe_2O_3 或 MnO₂ 制成的薄膜能增加其附着力,因为这些化合物具有较高的范德华引力. 改性滤料改善了滤料的表面活性,对于二价铁离子具有较高的吸附能力,并且不同的改性滤料其吸附容量也不同,其值可以通过实验测定. 这层薄膜能加速二价铁离子的氧化,也就缩短了滤料的成熟期.

在改性滤料过滤除铁过程中,氧化膜吸附了水中的二价铁离子. 当水中有溶解氧时,被吸附的二价铁离子在活性滤膜的催化下迅速地氧化并水解形成 $Fe(OH)_3 \cdot 2H_2O$,这一产物又可从水中吸附二价铁离子^[2],即单元滤层的除铁效果是以下几个过程的综合表现: Fe^{2+} 向滤料颗粒表面的扩散过程; 溶解在水中的 Fe^{2+} 被滤料表面的催化薄层吸附; 被吸附的 Fe^{2+} 在有溶解氧的情况下被氧化和水解,生成三价铁氢氧化物.

为了得到改性滤料过滤除铁的基本动力学微分方程,用截面 a-a 和 b-b 在滤层中截取厚度为 a 的单元层,见图 1. 假设过水断面面积为 1,则所截取的单元层的体积等于其厚度,即 dV=dL; 设滤速为 v, 经断面 a-a 时,水中平均 Fe^{2+} 的质量浓度为 Fe^{2+} ,水温认为是恒定的, Fe^{2+} 的扩散在计算吸附速率系数中考虑;则在时间 dt 内,单元滤层滤料从水中吸附的溶解性 Fe^{2+} 的质量为

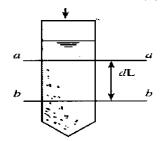
$$Q = -v(\partial_{\text{Fe}^{2+}}/\partial L) dL dt$$
 (1)

在改性滤料过滤除铁过程中,所有进入滤层的 Fe^{2+} 离子几乎都是以二价离子的形式存在的 $^{(2)}$,在过滤过程中,在有溶解氧的情况下,单位体积滤料 dL,在时间段 dt 内将吸附的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,转化量为

$$Q = v_{ok} dL dt (2)$$

式中: v_{ok} 为单位时间内,单位体积滤料对 Fe^{2+} 的氧化反应速度.

在改性滤料过滤除铁过程中,单位体积滤料吸附的 Fe^{2+} 全部被氧化成 Fe^{3+} ,即



$$- v(\partial_{E_e^{2+}}/\partial L) dL dt = v_{ok} dL dt$$

图1 滤层断面示意图

戓

$$v_{\rm ok} = - v(\partial_{\rm Fe}^{2+}/\partial L)$$

(4) ig.1 Sketch of filtering layer section

在改性滤料过滤除铁过程中,带有催化膜的滤料颗粒吸附了 Fe^{2+} ,迅速地将其氧化成 Fe^{3+} 并水解形成氢氧化铁化合物,这一化合物又从水中吸附 Fe^{2+} . 随着滤池工作时间的延续,滤层中氢氧化铁化合物增加,从而增加了除铁效率. 氧化反应速度取决于滤料颗粒表面性质、水中 Fe^{2+} 的质量浓度和滤层中所截留的氢氧化铁化合物的质量,所以

$$v_{\rm ok} = k_0 S_0 r_{\rm e}^{2+} + Q$$
(5)

式中: k_0 为滤层中 Fe^{2+} 的氧化反应速率常数; S_0 为滤料颗粒的比表面积; Fe^{2+} 为水中 Fe^{2+} 的质量浓度; Q 为滤层中截留的氢氧化铁质量; 为系数: 将式(5)代入式(4),得到

$$- v(\partial_{F_e^{2+}}/\partial L) = k_0 S_0 F_e^{2+} + Q$$
 (6)

$$\partial_{E_0^{2+}}/\partial L + (k_0 S_0/\nu)_{E_0^{2+}} + (/\nu) Q = 0$$
 (7)

式(7)是过滤除铁过程的基本方程,它反应了改性滤料过滤除铁过程的动力学过程.

在滤池工作的开始阶段,O=0,所以

$$- \partial_{F_{e}^{2+}}/\partial L = (k_0 S_0/\nu)_{F_{e}^{2+}}$$
 (8)

或.

$$_{\rm Fe}^{2+} = _{\rm Fe}^{2+} \exp[-k_0 S_0 L/v] \tag{9}$$

这是除铁滤池工作的初始条件.

由物料平衡方程可得,单位时间内,单元体积滤层中所截留的 Fe^{2+} 的质量 $Q=vd_{Fe^{2+}}/dS=-(v/dS)\cdot(\partial_{Fe^{2+}}/\partial L)\,dL$ 与单元滤层中沉积的氢氧化铁化合物 $Q=(1/dS)\,(\partial Q/\partial t)\,dL$ 应相等,即

$$- v\partial_{\mathrm{Fe}^{2+}}/\partial L = \partial Q/\partial t \tag{10}$$

将方程(7)对时间 t进行微分,得到

$$\partial^{2}_{\mathbf{E}_{0}^{2+}}/\partial L \partial t + (k_{0} S_{0}/\nu) \partial_{\mathbf{E}_{0}^{2+}}/\partial t + (/\nu) \partial Q/\partial t = 0$$
(11)

将式(10)代入式(11),得

$$\partial^{2}_{Fe^{2+}}/\partial L \partial t + (k_{0} S_{0}/v) \partial_{Fe^{2+}}/\partial t - \partial_{Fe^{2+}}/\partial L = 0$$
 (12)

式(12)以微分方程的形式描述了改性滤料过滤除铁的动力学过程. 可以看到该方程与明茨的过滤方程^[3] 是一致的,只是过滤系数不同而已,方程(12)的边界条件如下:

(1)
$$|E_{e^{2+}}|_{t=0} = |E_{e^{2+}} \exp[-(k_0 S_0/v)L]] \quad 0 \quad L \prec 1$$

(2)
$$_{\text{Fe}^{2+}}\Big|_{L=0} = _{\text{Fe}^{2+}}$$
 0 $t <$

式中 $_{\text{Fe}^{2+}}$ 为原水中的 Fe^{2+} 的质量浓度. 对式(12) 进行积分,得到

$$Fe^{2+} = Fe^{2+} \exp \left(-\frac{k_0 S_0}{v} x \right) \frac{\left(k_0 S_0 L / v \right)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-t}$$
(13)

$$_{n} = _{n-1} - (t)^{n-2}/(n-2)!$$

 $_{1} = e^{t}$

对式(13)进行代数变换,可得如下形式:

$$Fe^{2+} = Fe^{2+} \exp \left(-t - \frac{k_0 S_0}{v} L \right) \int_{n=1}^{\infty} \left(\frac{t}{k_0 S_0 L/v} \right)^{\frac{n}{2}} I_n \left(\sqrt{\frac{k_0 S_0}{v} L t} \right)$$

$$(14)$$

式中: I_n $\left(\sqrt{4(k_0 S_0/v)L}\right)$ 为 n 阶贝塞尔函数. 计算时 ,取贝塞尔函数的零阶展开式 ,式(14) 变为 $F_0^{2+} = F_0^{2+} \exp\left(-t - (k_0 S_0/v)L\right) I_0 \left(\sqrt{4(k_0 S_0/v)L}\right)$

$$F_{e^{2+}} = F_{e^{2+}} \exp\left(t - (k_0 S_0/v) L\right) I_0 \left(\sqrt{4(k_0 S_0/v) L}\right)$$
(15)

$$I_0(x) = 1 - \frac{x^2}{2^2} + \frac{x^4}{2^2 \times 4^2} - \frac{x^6}{2^2 \times 4^2 \times 6^2} + \dots + (-1)^k \frac{x^{2k}}{2^2 \times 4^2 \times 6^2 \dots \times (2k)^2} + \dots$$
 (16)

这里 $x = \sqrt{4(k_0 S_0/v)L}t$.

计算出 x 值,用式(16)算出 $I_0(x)$,将 $I_0(x)$ 代入方程(15),可以得到滤液中 Fe^{2+} 的质量浓度.

Fe²⁺氧化速率常数和系数 的确定

为了求解方程(12),必须首先确定系数 k_0 和 . Fe²⁺ 氧化速率常数 k_0 可根据改性滤料过滤除铁动力 学微分方程的初始条件 $_{\mathrm{Fe}^{2+}}|_{t=0} = _{\mathrm{Fe}^{2+}} \exp \left[- \left(k_0 S_0 / v \right) L \right]$,即 $\ln \left(- \frac{v}{\mathrm{Fe}^{2+}} / \frac{v}{\mathrm{Fe}^{2+}} \right) = \left(k_0 S_0 / v \right) L$,通过实验 来确定.

在实验室条件下进行实验,对于清洁滤层(t=0),已知原水中 ${\bf Fe}^{2\pm}$ 的质量浓度为 ${\bf r}_{{\bf r}^{2\pm}}$,对于某一滤 层,在一定的工况条件下,可以测定出水中 Fe^{2+} 的质量浓度,已知滤速v和滤层厚度x,在单对数座标纸 上,以 $\ln(\frac{1}{16})$ $\ln(\frac{1}{16})$ 为横座标, $\frac{1}{16}$ 为纵座标,可以得到一条通过原点的直线,直线的斜率为 $\log(\frac{1}{16})$ 由此 可以得到 ko 值.

从方程(6)中,可以知道系数 的物理意义为

-
$$v \partial_{\mathrm{Fe}^{2+}}/\partial L = k_0 S_0 \quad \mathrm{Fe}^{2+} + Q$$

从这一方程中可以看到,反应过程速度的增量与沉积在滤料上的氢氧化铁化合物有关,即

$$- v \partial_{\mathbf{F}_{\mathbf{c}}^{2+}} / \partial L = Q \tag{17}$$

式中: v 为在不改变出水水质的情况下,由于滤层中氢氧化铁化合物的增加所能随时间增加的滤速. 对式(17)积分,得到

$$= v(_{E_{0}^{2+}} - _{E_{0}^{2+}})/LQ \tag{18}$$

系数 表示沉积在滤层中的铁化合物的除铁能力,可以通过实验按式(18)确定.根据文献[4],通常 $= 0.03 \sim 0.05$.

实验数据验证 3

这组实验是在截面尺寸为 36 mm ×36 mm,滤层厚度为 360 mm 的滤柱中进行的,滤料为表面带有 MnO ·Fe₂O₃ 催化膜的陶粒滤料.

首先必须通过实验计算出 Fe^{2+} 氧化速率常数 k_0 值. 实验中选用的滤料粒径为 2. 0~3. 5 mm,其比表面积 为 $S_0 = 34.02 \text{ cm}^{-1}$;原水中 Fe^{2+} 的质量浓度为 2.64 mg L^{-1} ,水温为 10 ,这时水的动力粘滞系数为0.013 1 g cm⁻¹ s⁻¹,滤速为 8 m h⁻¹. 实验条件和结果见表 1 和图 2.

在单对数座标纸上,以 $\ln(\frac{1}{160}e^{2+}/\frac{1}{160}e^{2+})$ 为横座标,L 为纵座标,可得到一条斜率为 $k_0S_0/\sqrt{\nu}$ 的直线,见图 2. 由图 2 得到直线斜率为 5.188,即 $k_0 S_0 / v = 5.188$,得 $k_0 = 1.22$.

表 1 Fe2+氧化速率常数 kg 值的实验结果

Tab. 1 Experiment results for calculating the constant k_0 of oxidative rate of Fe^{2+}

L/ cm	0	9	18	27	36
$_{\text{Fe}^{2+}}/\text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	2.64	1.61	0.97	0.72	0.46
$\ln(\frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16$	0	0.49	1.00	1.30	1.75

根据式(15)可以计算出任何时候,滤层任何深度的出水中铁离子的质量浓度.这里,通过实验得出出水中铁离子的质量浓度随时间和滤层深度的变化情况,并与理论计算值进行比较,以验证式(15)的准确程度.由于时间所限,没有对进行实验测定,而是根据文献[4]取平均值0.04进行,计算

进行实验测定,而是根据文献[4]取平均值0.04进行.计算及实验结果见表2及图3.

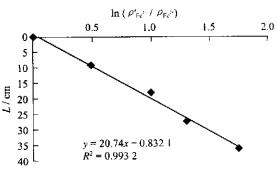


图 2 $\ln(\frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16})$ 与滤层厚度 L 关系图

Fig. 2 Relation between ln($_{\rm Fe}^{2+}/_{\rm Fe}^{2+}$) and filtration depth L

表 2 出水水质随滤层深度和时间变化的 理论计算和实验值

Tab. 2 Effect of filtration depth and time on effluent quality

序号	<i>t</i> / h	L/ m	х	$I_0(x)$	Fe ²⁺ 理/ (mg L ⁻¹)	Fe ^{2 +} 实/ (mg L - 1)
1	0.5	0.18	0.273	0.981 4	1.039	1.15
2	0.5	0.27	0.335	0.972 2	0.645	0.70
3	0.5	0.36	0.386	0.963 1	0.401	0.48
4	5.0	0.18	0.860	0.823 4	1.038	1.10
5	5.0	0.27	1.058	0.738 4	0.587	0.62
6	5.0	0.36	1.221	0.6608	0.329	0.35

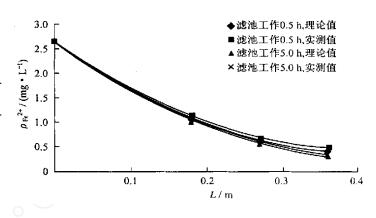


图 3 出水中 Fe²⁺质量浓度沿滤层深度的变化

Fig. 3 Effect of filtration depth on Fe²⁺ in effluent

由图 3 可见,理论值与实验值吻合得较好,并且随着过滤的进行,出水水质变好,即随着氢氧化铁化合物在滤层中的沉积,除铁效果提高,验证了改性滤料过滤除铁过程是自催化氧化过程.

4 结语

本文从理论上分析了改性滤料过滤除铁的动力学过程,建立了动力学微分方程,并通过实验进行了验证.实验所用原水是在实验室人工配制的,只考查 Fe^{2+} 的变化情况,没有考虑水中其它杂质存在的情况.

参考文献:

- [1] 邓慧萍. 变性滤料过滤除铁的研究[J]. 同济大学学报(自然科学版),1995,23(4):427-431.
- [2] 李圭白,刘 超.地下水除铁除锰[M].北京:中国建筑工业出版社,1989.
- [4] . [J]. 1989, (5):427 429.