

# 改性滤料在水处理中的应用及机理探讨

易小萍 邓慧萍

(同济大学环境科学与工程学院)

**摘要** 概述了近年来改性滤料在水处理中的应用。改性滤料对金属离子及对有机物的去除均有较好的效果。本文还分析了改性滤料去除有机物的机理,指出 pH 值是一个重要的影响因素。

**关键词** 改性 改性剂 改性滤料 去除金属离子 去除有机物

## 1 改性滤料研究现状

目前,一般水处理厂的滤料大多为普通石英砂滤料,也有少部分水厂采用陶粒滤料、无烟煤滤料、纤维球滤料乃至活性炭滤料,但由于这些滤料本身的局限性(如其比表面积有限、中性 pH 条件下表面带负电荷或不经济性),人们开始设法寻找既经济,过滤效果又好的滤料,改性滤料即是其中一种。通过改善滤料表面性质,使过滤效果大大提高,出水水质得到较大改善。

改性滤料即是在载体滤料(通常是普通石英砂滤料或陶粒滤料,也可能是一些表面积大的天然材料)的表面通过化学反应涂上一层改性剂,从而改变原滤料颗粒表面物理化学性质,以提高滤料的截污能力,乃至提高滤料对某些特殊物质的吸附能力,改善出水水质。文献[1]指出,以硫酸铝或聚丙烯酰胺作为改性剂制取改性硅藻土滤料,结果发现其过滤效果比普通滤料好得多,只是当进水浊度很高时,由于滤料易堵塞导致水头损失增加过快而不宜使用,建议此滤料应用于过滤较干净的水。向阳<sup>[2]</sup>采用改性蒙脱土、海泡石吸附水中的有机优先污染物,发现当水中含有一些过渡金属如铁、铬、锰、铜、铂时,由于过渡金属空轨道吸引了有机物中一些原

子或官能团的孤对电子,而改变了有机物的结构,从而使一些难以降解有机物的化学键极易断裂,使一些有机物彻底分解。高乃云教授<sup>[3]</sup>采用氧化铝涂层改性石英砂去除有机物和浊度,发现出水中的 NTU 和 UV<sub>254</sub>、TOC、COD<sub>Mn</sub>四个指标都显示出涂层砂优于未涂层砂。分别用氧化铝涂层砂和氧化铁涂层砂去除水中的金属锌和氟、砷,发现 pH 大于 9 时,涂铝砂除锌率达 100%;低 pH 时,涂铁砂能非常有效地去除水中氟和砷。还有报导以 MnO<sub>2</sub>、MnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为改性剂,陶粒、石英砂或珍珠岩为载体做出的改性滤料成熟期短,除铁效果非常好<sup>[4]</sup>。

国外从事这方面的研究则更早一些。1989 年, Jiban K. Satpathy<sup>[5]</sup>用平均几何尺寸为 0.7mm 的过筛石英砂表面涂以硝酸铁,结果发现其表面积增加近 40 倍,能有效地从镀铬、镀铬废水中去除镉、铬和氰化物。日本的 Shigetu Maeda<sup>[6]</sup>等将氢氧化铁涂到珊瑚石灰石上,得到铁—珊瑚滤料,用以过滤含有 1.0 mg/L 砷的原水,可以有效地把水中的五价砷吸附到铁—珊瑚表面。William P. Johnson 和 Bruce E. Logan<sup>[7]</sup>研究了改性滤料对细菌的吸附效果,认为由于细菌带负电,表面涂以氧化铁的石英砂改性滤料优于未涂层石英砂滤料和表面沉淀了有机物的石英砂滤料,认为有机物对细菌的吸附既有正面影响也有负面影响,不及 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层滤料在中性条件下带正电的强吸附性影响大。

美国华盛顿大学土木工程系的 Mark M. Benjamin 教授和他的课题组成员<sup>[8]</sup>从八十年

代起便开始研究改性滤料。他们以石英砂为载体,氯化铁或硝酸铁为改性剂,从事了改性滤料从工业废水中去除镉、铜的试验,结果表明,相当于40倍滤床体积的废水中的重金属离子几乎全部去除,而平行实验的普通石英砂滤柱几乎没有效果<sup>[3]</sup>;九十年代初期,他们又开始用改性滤料来去除微污染源中的天然有机物。Yujung Chang和Chi-Wang Li用表面涂铁的石英砂和橄榄石去除天然有机物,发现去除效率直接和涂在滤料表面的改性剂的量有关,并随着溶液的pH值的降低、溶液中钙离子的量的增加和空床接触时间的增加而增强。他们还指出这种滤料的比表面积是未涂层滤料的40~50倍。另外,他们还把改性滤料和膜滤结合使用,发现加热了的改性滤料颗粒去除有机物很有效,相对同条件下的单独膜处理而言,去除率大大提高,且所用膜不易污染,延长了使用寿命。

V. Susie Stenkamp<sup>[9]</sup>分别用表面涂铁的石英砂和普通石英砂为滤料,以一般情况下带负电的乳浊液颗粒和pH大于5时带正电、pH小于5时带负电的氧化铁粉末为去除对象做对比试验,发现大部分实验结果符合起初预测的静电反应效应,但同时指出非电性的影响也是很大的。Peter. B. Markle也指出改性滤料的带电性并不是影响过滤效果的关键因素,否则以锰为改性剂的滤料的效果就无法解释了,因为氧化锰在中性条件下吸附负离子,表面带负电。

## 2 改性滤料过滤机理的探讨

过滤是一个很复杂的过程,它涉及到颗粒和滤料的物理、化学性质,过滤的滤速,水的物理、化学性质,以及滤池的操作方式等,由水力运动、扩散、沉淀、拦截四个步骤组成。这里就谈一下滤料的性质的影响。

Peter. B. Markle<sup>[10]</sup>经过实验,得出一系列的实验数据后指出,表面粗糙性和滤料表面吸附的颗粒是改性滤料能保持好的截污能力以及反冲洗时不易脱落的关键因素,同时认为改性滤料表面铝或铁的氧化物在中性条件

下带正电性是滤料能改进过滤效果的重要因素。并认为改性滤料的吸附机理与活性炭吸附有机物的反应机理在某些方面类似。

由于涂层的具体操作过程和采用的涂层方法的不同,滤料表面改性剂所占的面积占总面积的百分比从20%到几乎全覆盖。一般来说,当涂层过程为加热时(110左右20小时以上),大部分的改性剂会附着在滤料上,这样,改性剂的性质基本就是滤料的性质。

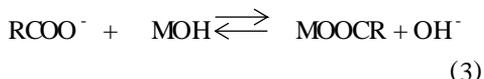
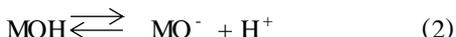
根据物理化学理论,比表面积较大的固体常常是不稳定的,当条件许可时,总是要吸附一些细小的颗粒,以表面变为平滑和无活性达到稳定。改性滤料的大比表面积就是造成其吸附性能良好的有利条件。当改性剂粘附在滤料上时,无数的微型颗粒堆积在滤料表面,造成比原滤料大得多的比表面积,并呈多孔状,有效地优化了滤料的表面性质,以致于可以大量地吸附水中离子和杂质。

同时,由于改性剂的加入,原滤料等电点(PZC)时的pH值由原来的0.7~2.2提高到了7.5~10.3左右,使得改性滤料在中性水的环境下带正电,同时又由于大部分水中的颗粒表面都带有负电荷,因此改性滤料在电性方面完全优于未涂层滤料。这一点非常有利于去除微污染水中对人体危害极大的天然有机物。

存在于天然水体中的有机物的主要成分是富里酸和腐植酸,是形成消毒副产物的主要物质,也是引起水体色、嗅、味的主要因素,并且还易引起市政管网中微生物的再繁殖,所以去除这些有机物已是水处理工程的主要课题。目前已有许多学者在进行这方面的研究,而改性滤料正由于它的经济性和有效性受到越来越多的关注。

根据实验结果,改性滤料去除天然有机物最适宜的条件为pH中性。在水系统中,氧化铁和氧化铝表面因吸附了一层水分子而羟基化,这些羟基位就象二元酸一样,有三个潜在的形式存在于水中,通常表示为:

$\text{MOH}_2^+$ ,  $\text{MOH}$ ,  $\text{MO}^-$ , 它们之间可以互相转化, 具体反应表达如下: (M 表示铁或铝元素)



由于溶解有机物的化学吸附通常是通过有机物的阴离子功能团 ( $\text{RCOO}^-$ ) 替代氧化物表面结合的水分子或氢氧根 ( $\text{OH}^-$ ) 来进行的。所以只有在  $\text{MOH}$  含量大时才能有效地去除有机物。通过方程 (1)、(2)、(3) 可以知道, 溶液中 pH 值偏低时, 大量的氢离子促使  $\text{MOH}_2^+$  的增加,  $\text{MOH}$  的量便相对减少; 溶液中 pH 值偏高时, 大量的  $\text{OH}^-$  使可逆反应方程式 (3) 向左进行, 有机物阴离子功能团不能成功地和改性剂的氢氧根互换; 同时由方程 (2) 也可看出, 此时改性剂大多以  $\text{MO}^-$  存在, 表面带负电, 不利于吸附也带负电的有机物颗粒, 达不到应有的吸附效果, 所以只有当溶液为 pH 中性时, 改性滤料才能发挥最好的过滤效果, 以达到有效去除有机物的目的。

当然对于去除一些金属离子来说, 情况有些不一样。有报导说, 用涂铁砂去除镉、铂、锌、铜等金属离子时, 虽然去除效果随 pH 值的降低而上升, 但 pH 值可在很广的范围内变化而不致严重影响去除效率; 当去除水中溶解锰离子时, 除去效果在很广的溶解条件下有效 (温度、有无氧化剂、有无自由氯、pH 值), 并不强烈依赖 pH 值, 而是发现催化剂的影响很大。

改性滤料去除不同杂质时的作用机理是不完全相同的, 但其理论基础都是改善滤料表面性质, 使其更利于去除水中的某种杂质。所以, 改性滤料的配方应根据所去除的污染物来定。

### 3 结语

改性滤料的应用范围是非常广泛的, 其去除某些金属离子和有机物的高效性已为广大学者所认同。但是, 由于制作方法的不同, 所制成的改性滤料往往在性能上有比较大的差异, 如何能将改性滤料的生产工业化, 使滤料产品化, 还有待研究。并且, 到目前为止, 用改性滤料试验去除的物质还十分有限, 对于水中氨氮、酚等有害物质的去除也还有待探索。另外, 国外发现用橄榄石代替普通石英砂做成的改性滤料比用石英砂为载体做成的改性滤料性能好得多, 在我国也可以因地制宜在采用其它天然滤料来代替石英砂, 以提高改性滤料的去除效果。

总之, 我国在这方面的研究才刚起步, 还有许多问题需要进一步的研究和探讨。

### 参考文献

1. 范瑾初等 硅藻土过滤 (DEF) 技术的研究 中国给水排水 1994 (2)
2. 向阳 改性蒙脱土、海泡石吸附水中有机优先污染物的研究 同济大学博士学位论文
3. 高乃云 氧化铝涂层改性石英砂过滤性能研究 中国给水排水 99 (3)
4. 邓慧萍 变性滤料过滤除铁的研究 同济大学学报 第四期
5. Jiban K. Satpathy, Malay Chaudhuri, Treatment of Cadmium - plating and Chromiumplating by Iron Oxide - coated Sand Water Environ Reserch, Vol. 67, No. 5
6. Shigetu Maeda et al Selective Adsorption of Arsenic (V) ion by Use of Iron ( ) Hydroxide - Loaded Coral Limestone, Separation Science and Technology Vol25, No. 5
7. William P. Johnson, Enhanced transport of bacteria in porous media by sedimentphase and aqueousphase Natural Organic Matter, Water Res. Vol. 30, No. 4
8. Marc edwards, Mark M. Benjamin, Adsorption Filtration Using Coated Sand: a New Approach for Treatment of Metal - Bearing wastes, WPCF, Vol. 61, No. 9
9. V. susie Stenkamp, Mark M. Benjamin, Effect of iron oxide coating on sand filtration J. AWWA 94 (8)
10. Peter B. Merkle Characterizing filter media mineral coatings J. AWWA 96 (12)