

几种改性滤料去除水中有机物的性能比较

邓慧萍,徐迪民,易小萍,严煦世

(同济大学 污染控制与资源化国家重点实验室,上海 200092)

摘要: 对四种不同的改性滤料去除水中有机物的效果进行了静态和动态吸附对比试验. 研究结果表明,改性滤料对有机物的去除效果始终优于原滤料,涂铁砂和涂铝陶对有机物的去除率达 66%,静态和动态试验的结果均是涂铁砂对有机物的去除率最高. 根据改性滤料的表面性能对试验结果进行了分析和验证.

关键词: 改性滤料; 有机物; 吸附

中图分类号: TU 991.2

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 374X(2001)04 - 0444 - 04

Study on Removal of Organic Matter by Preparing Coated Media

DENG Hui-ping, XU Di-min, YI Xiaoping, YAN Xu-shi

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

Abstract: In this paper static and dynamic analyses on the efficiency for removal of organic matter are made through four groups of absorption experiments with preparing coated media. It is found that the removal efficiency is better than uncoated medium. Both static and dynamic absorption experiments indicate that the best removal efficiency is produced with iron oxide-coated sand. Besides, the experimental results are analysed in terms of surface properties of preparing coated media.

Key words: preparing coated media; organic matter; absorption

随着水污染的日益严重和人们对饮用水水质要求的日益提高,如何在现有水厂工艺流程的基础上,提高出水水质已成为迫切需要解决的问题. 过滤是净水系统中控制出水水质的关键工序,而提高过滤技术水平的关键是滤料. 由于目前使用的石英砂滤料存在着比表面积小、孔隙率低、表面吸附容量低等问题,而且石英砂滤料表面带负电,而进水中的杂质和有机物表面一般均带负电. 此时如应用表面带正电或中性的滤料,将有利于静电间的引力,提高去除率,减少混凝剂的用量. 因此从改善滤料性质着手,研制优于传统滤料的过滤介质,可以改善整个水厂的制水工艺,提高出水水质. 国外研制的各种新型滤料也正朝着改善滤料表面特性的方向努力,以提高滤料的截污能力. 用物理或化学方法对传统滤料进行改性,改善其表面结构和性能,是滤料发展的一个新的研究方向.

本文研究的目的是通过静态和动态吸附试验,对比一系列改性滤料对水中有机物的去除效果,并筛选出用于去除有机物的最佳滤料,用于下一步的研究.

1 改性滤料的制备

对滤料颗粒进行改性,就是一次性或周期性地改变滤料表面的性质或结构,以改善其截污能力. 改性的方法很多,研究中通过初步试验并参阅文献[1,2],采用化学药剂辅以化学反应制备改性滤料.

收稿日期:2000 - 02 - 23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59678021);上海市青年科技启明星基金资助项目(97QG4025)

作者简介:邓慧萍(1964 -),女,上海人,副研究员,工学博士.

(1)以石英砂为载体滤料,铁盐为改性剂,制备涂铁砂(以 Fe-CS 表示)。

选用粒径为 0.5~0.8 mm 的天然石英砂滤料,将其洗净后烘干,在 50 %的 H₂SO₄ 中浸泡 24 h,然后用水冲洗干净,直至冲洗水的 pH 值近中性,再将砂子在 110 ℃ 烘箱内烘干,储存备用。

将 200 ml 18 mol L⁻¹ FeCl₃ 6H₂O 和 20 ml 10 mol L⁻¹ NaOH 倒入 400 ml 石英砂于抗热器皿中,将其在 110 ℃ 的条件下加热 24 h,取出待冷却后,将初次涂层的石英砂冲洗以去除没有粘附牢的铁颗粒,加热烘干后,再将 100 ml 18 mol L⁻¹ FeCl₃ 6H₂O 和 10 ml 10 mol L⁻¹ NaOH 倒入初次涂层砂上,搅拌均匀后,置于 110 ℃ 烘箱内,加热 12 h,取出待冷却后,将二次涂层砂冲洗干净后加热烘干,再进行一次涂层,将 100 ml 18 mol L⁻¹ FeCl₃ 6H₂O 和 10 ml 10 mol L⁻¹ NaOH 倒入二次涂层砂上,搅拌均匀后,置于 110 ℃ 烘箱内,加热 24 h,取出待冷却后,洗净、加热烘干,储存待用。

(2)以石英砂为载体滤料,铝盐为改性剂,制备涂铝砂(以 Al-CS 表示)。

制作方法同 Fe-CS,将 FeCl₃ 6H₂O 换成 AlCl₃ 6H₂O,即可。

(3)以陶粒为载体滤料,铁盐为改性剂,制备涂铁陶(以 Fe-CT 表示)。

选用直径为 2.0~2.5 mm 的陶粒滤料,洗净后在 110 ℃ 的条件下烘干,储存备用。

Fe-CT 的制作方法同 Fe-CS,只需用陶粒替代石英砂。

(4)以陶粒为载体滤料,铝盐为改性剂,制备涂铝陶(以 Al-CT 表示)。

制作方法同前,所用药剂为 AlCl₃ 6H₂O。

试验表明,通过上述方法制成的改性滤料涂层均匀、性能稳定,符合滤料的要求。

2 静态吸附试验

2.1 试验方法

由于有机物种类繁多,检测难度很大,本研究中采用总有机碳 ρ_{TOC} 和紫外消光值(本专业习惯用 UV₂₅₄表示)表示水中有机物的含量。ρ_{TOC}采用日本岛津 TOC-500 分析仪测定,UV₂₅₄采用上海分析仪器厂 MC7550 紫外-可见分光光度计测定。

静态吸附试验分别在六只烧杯中放入滤料 50 ml,然后在每个烧杯中加入各种不同浓度的原水 100 ml,置于震荡器中,以转速 100 r·min⁻¹震荡数小时,取上清液,用定量滤纸过滤后测 ρ_{TOC}和 UV₂₅₄。

用腐殖酸溶于蒸馏水中配制各种浓度的原水。

2.2 试验结果

在原水浓度相同的条件下,不同滤料对有机物的吸附容量和去除率见表 1 和表 2。

表 1 ρ_{C₀} = 20 mg L⁻¹时,不同滤料对有机物的吸附容量及去除率

Tab. 1 Adsorption capacity and removal efficiency of organic matters by different filter media (ρ_{C₀} = 20 mg L⁻¹)

滤料名	US	Fe-CS	Al-CS	UT	Fe-CT	Al-CT
吸附容量 q _e / (μg·g ⁻¹)	5.00	16.30	7.98	2.25	25.40	31.90
去除率/ %	18.50	66.87	28.09	4.80	56.44	66.70

注:US 表示未涂层石英砂; UT 表示未涂层陶粒滤料。

表 2 ρ_{C₀} = 12 mg L⁻¹时,不同滤料对有机物的吸附容量及去除率

Tab. 2 Adsorption capacity and removal efficiency of organic matters by different filter media (ρ_{C₀} = 12 mg L⁻¹)

滤料名	US	Fe-CS	Al-CS	UT	Fe-CT	Al-CT
吸附容量 q _e / (μg·g ⁻¹)	1.840	9.800	5.910	0.660	12.160	17.045
去除率/ %	10.17	61.59	28.09	1.99	41.83	60.78

注:US 表示未涂层石英砂; UT 表示未涂层陶粒滤料。

从表 1 和表 2 的数据可以看出,在相同的原水浓度条件下,Al-CT 和 Fe-CT 对有机物的吸附容量比 Fe-CS 及 Al-CS 要大,而 US 的吸附容量大于 UT。总的来说,改性滤料的吸附容量比原滤料大得多。Al-CT 和 Fe-CT 的吸附容量比 UT 大 10 多倍,Fe-CS 的吸附容量比原砂大 3~4 倍,说明改性滤料大大地改善了滤料对有机物的吸附能力。

从表中数据来看,在相同的原水浓度条件下,上述六种滤料对有机物的去除率从大到小依次为 Fe-CS,Al-CT,Fe-CT,Al-CS,US 及 UT,与吸附容量的大小并不完全一致,这可能与滤料对有机物的吸附速率有关。四种改性滤料对有机物的吸附速率曲线见图 1。

从图 1 可见,Fe-CS 对有机物的吸附速率最快,Al-CT 次之,Al-CS 最慢,与这四种改性滤料对有机物的去除率一致,说明即使改性滤料的吸附容量很大,但没有较快的吸附速率.在作用时间相同的条件下,表现出的去除率也不是最高的;但如果有足够的接触时间,其去除率应该更高些.

在相同的操作条件下,Fe-CS 对有机物 TOC 的去除率达 66.87%,Al-CT 的去除率达 66.67%,而未涂层的砂和陶粒对有机物的去除率还不到 20%和 5%.从静态试验的结果看,改性滤料明显优于原滤料.

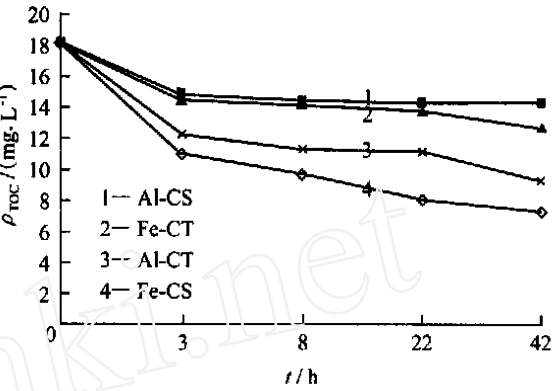


图 1 四种改性滤料的吸附速率曲线

Fig. 1 Adsorption rete of four kinds of coated filter media

3 动态吸附试验

将 US,Fe-CS 和 Al-CS 放入直径为 29 mm 的有机玻璃柱中,滤层高度为 150 mm;UT,Fe-CT 和 Al-CT 因滤料粒径较大,用直径为 100 mm 的有机玻璃柱进行试验,滤层高度同样用 150 mm.空床停留时间为 8.23 min.原水的 UV₂₅₄为 0.156,ρ_{TOC}为 5.15 mg·L⁻¹.US,Fe-CS,Al-CS,UT,Fe-CT 及 Al-CT 的过滤对比试验结果见图 2 和图 3.

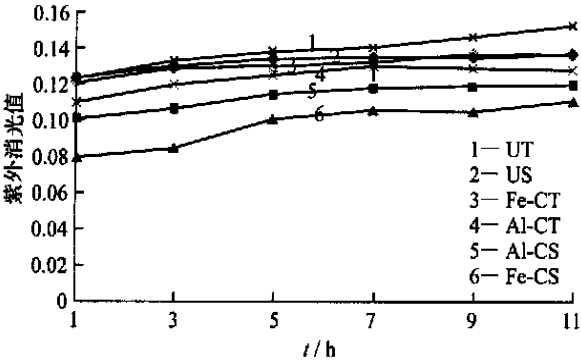


图 2 出水 UV₂₅₄ 随时间的变化曲线

Fig. 2 Effect of time on UV₂₅₄ in effluent

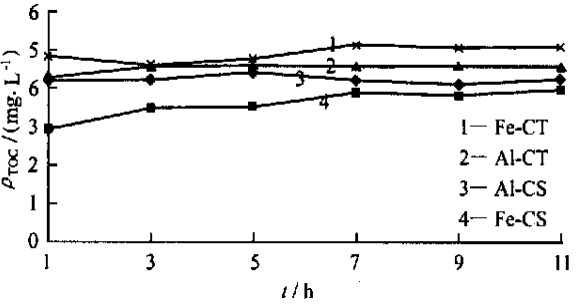


图 3 出水 ρ_{TOC} 随时间的变化曲线

Fig. 3 Effect of time on ρ_{TOC} in effluent

动态吸附试验的结果表明,六种滤料对 UV₂₅₄ 的去除率由大到小依次为 Fe-CS,Al-CS,Al-CT,Fe-CT,US 及 UT,四种改性滤料对 TOC 的去除率由大到小依次为 Fe-CS,Al-CS,Al-CT 及 Fe-CT,与对 UV₂₅₄ 的去除效果是一致的.原砂和由石英砂制成的改性滤料优于原陶和由陶粒制成的改性滤料.这是因为过滤时的空床停留时间只有 8 min,即滤速较快,陶粒及其改性滤料没有能够充分地利用,所以其去除率没有石英砂及其改性滤料好.但总的来说,改性滤料的处理效果明显优于原滤料,Fe-CS 的效果最好,这与静态试验的结果是一致的.

4 结论及分析

静态和动态吸附试验均表明,改性滤料对有机物的去除效果明显优于原滤料,其中 Fe-CS 的效果最好.

传统的石英砂滤料,存在着比表面积小、孔隙率低等缺点,而且石英砂表面带负电,不利于去除水中带负电的杂质和有机物.改性滤料大大改善了滤料的表面性能,改性滤料和原滤料的物理性能参数见表 3.

从表中数据可以看出,改性滤料的比表面积比原滤料的比表面积增加数倍,使其对有机物的吸附容量和去除率都大于原滤料.同时,由于改性滤料将等电点时的 pH 值(pH₀)由原来的 0.7~2.2 提高到 7.5~10.3 左右,当原水的 pH>pH₀时,滤料表面发生酸性离解,导致表面带负电;当原水的 pH<pH₀时,滤料表面发生碱性离解,表面带正电.原水的 pH 值一般为中性,即 pH<pH₀,此时改性滤料表面带正电.而水中

有机物的主要官能团是羧基、酚羟基、醇羟基等,这些官能团的大部分为酸性,在一般条件下都脱去质子而带负电.改性滤料因电性相反增加了过滤过程中的粘附作用.

表 3 滤料的物理特性参数

Tab. 3 Physical characteristics of filter media

滤料名称	US	Fe-CS	Al-CS	UT	Fe-CT	Al-CT
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	0.248	1.489	1.050	0.280	1.257	2.257
Fe 或 Al 的质量百分比/%	0	3.27	1.02	0	7.34	4.53
pH ₀	0.7~2.2	8.3~10.3 ^[3]	7.5~9.5 ^[4]		8.3~10.3	7.5~9.5

注:表中 pH₀ 表示等电点时的 pH 值.

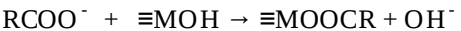
为了明确改性滤料涂层表面的化学物质成分,试验中采用日本 Rigaku 株式会社 D/max-2400 型转靶 X 射线衍射仪鉴定了改性滤料表面的化合物.测定条件为:X 射线管的启动电压 40 kV,电流 120 mA;发射狭缝 1°;散射狭缝 1°;接受狭缝 0.3 mm;连续扫描,扫描速度 3°/min,扫描高差 0.02°;扫描轴 2θ/θ;扫描范围 15°~90°.分别对石英砂、陶粒和所制备改性滤料进行了鉴定.分析结果见表 4.

表 4 各种滤料表面成分分析结果

Tab. 4 Analyse results of surface composition of different filter media

滤料名称	US	Fe-CS	Al-CS	UT	Fe-CT	Al-CT
表面主要成分	SiO ₂	γ-Fe ₂ O ₃	Al(OH) ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂

从表 4 看到,除 Al-CS 外,其余改性滤料表面的主要成分是铁和铝的氧化物.在水中,氧化物表面因吸附了一层水分子而羟基化,在中性条件下,羟基位的存在形式为 ≡MOH(M 代表铁或铝).溶解有机物的化学吸附通常是通过有机物阴离子官能团(RCOO⁻)替代氧化物表面的羟基来进行的^[5],反应式如下:



通常在吸附过程中,物理吸附和化学吸附两者兼而有之,分子间作用力和化学力很难截然区分.改性滤料对水中微量有机物的吸附是这两种作用的结果.

改性滤料的比表面积比原料增加很多,表面积越大,表面张力也越大,要求降低表面张力的倾向也越大,吸附能力也越强.

改性滤料能从水中吸附有机物,实际上是它们在两者之间作用力平衡的结果,改性滤料吸附有机物的作用力大于它与水体间的作用力.这些作用力可归纳为改性滤料所带离子功能基与所接触污染物间相吸引的库仑力以及分子间作用力如范德华力等,吸附过程主要是基于范德华力.

5 结语

本文所研究的改性滤料用于去除有机物,为过滤去除污染物提供了一种新的技术手段.这一研究工作尚处于试验研究阶段,还有许多问题需要研究和探讨.本文的研究结果已显示了改性滤料的优越性和对有机物的去除效果,为今后的研究工作提供了参考和依据.

参考文献:

[1] Edwards M A, Benjamin M M. Adsorptive filtration using coated sand:a new approach for treatment of metal-bearing wastes[J]. J.WPCF, 1989, 61(9):1523-1533.

[2] Benjamin M M, Sletten R S, Bailey R P, et al. Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand[J]. Water Research, 1996, 30(11):2609-2620.

[3] Satpathy J K, Malay C. Treatment of cadmium-plating and chromium-plating by iron oxide-coated sand[J]. Water Environ Research, 1995, 67(5):788-790.

[4] Kuan Wenhui. Removal of Se() and Se() from water by aluminum-oxide-coated sand[J]. Water Research, 1998(3):915-923.

[5] Chang Yujung, Li Chiwang, Benjamin M M. Iron oxide-coated media for NOM sorption and particulate filtration[J]. JAWWA, 1997, 89(5):100-103.