

涂铁铝砂对水中有机物去除效果研究

邓慧萍, 梁超, 常春, 高乃云

(同济大学 污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 在实验室条件下, 以石英砂为载体, 制备了涂铁铝砂. 研究表明, 涂铁铝砂的表面物理化学性质比石英砂滤料有很大改善: 比表面积是原石英砂滤料的 10 倍, 等电点时的 pH 值由 0.2~2.2 提高到 8.8; 表面粗糙, 孔隙增多; 对有机物的静态吸附效果由石英砂的 8% 提高到 100%, 过滤时对有机物的去除率由 9.5% 提高至 45.2%, 对藻类毒素的去除效果也明显优于石英砂滤料. 进水有机物浓度、pH 值、浊度和空床停留时间是涂铁铝砂去除有机物的主要影响因素. 涂铁铝砂对有机物的去除效率随过滤时间会逐渐衰减, 用 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液再生, 可以使其恢复对有机物的去除能力. 最后分析了涂铁铝砂去除有机物的作用机理.

关键词: 涂铁铝砂; 有机物; 藻类毒素; 消毒副产物前体物

中图分类号: TU 991.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-374X(2007)08-1080-05

Study of Removing Organic Matter in Water by Sand Coated with Iron Aluminum

DENG Huiping, LIANG Chao, CHANG Chun, GAO Naiyun

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

Abstract: A kind of coated filter media, iron aluminum coated sand, is prepared in an experiment for observing its effect on removing organic matter. The results show that the physical and chemical surface property of coated filter media is better than that of the carrier. For instance, the specific surface area is 10 times that of the original quartz sand; pH value rises from 0.2~2.2 to 8.8, and surface roughness and porous increase accordingly. In the meantime, the static absorbing percentage of organic matters is 8% for quartz sand and it is close to 100% for the coated sand. While in the process of filtration, the removal percentages are 9.5% and 45.2% for quartz sand and for coated sand respectively; the effect of coated sand is obviously superior to that of quartz sand in removing alga and microcystin. The removal effect is affected mainly by such factors as influent concentration of organic matter, turbidity, pH value, and empty bed contact time (EBCT). The experiment results show that the removal efficiency will decrease with time, and a dosage of 0.5 N NaOH can regenerate the coated filter media effectively. In addition, the mechanism of removing organic matter is also discussed.

Key words: iron aluminum coated sand; organic matter; microcystin; disinfection by-products formation potential

收稿日期: 2005-11-28

基金项目: 国家“八六三”高技术研究发展计划资助项目(2002AA601130); “十五”国家科技攻关计划资助项目(2003BA808A17)

作者简介: 邓慧萍(1964-), 女, 上海人, 教授, 工学博士. E-mail: denghuiping@sina.com

1 试验条件和方法

本课题在实验室条件下,以石英砂为载体,加工制成了涂铁铝砂.以涂铁铝砂和石英砂进行平行对比试验,研究了该种滤料对有机物、藻类、藻毒素和消毒副产物前体物的去除效果及影响因素.

由于有机物种类繁多,检测难度很大,研究采用总有机碳 TOC 和紫外吸光度 $A_{UV_{254}}$ 表示水中有机物的浓度. TOC 采用岛津 TOC-VCPH 分析仪, $A_{UV_{254}}$ 采用 UV755B 紫外可见分光光度计测定.用腐殖酸溶于蒸馏水中配置原水.

2 涂铁铝砂对有机物的去除效果

2.1 静态吸附试验

取 20 g 涂铁铝砂与 200 mL 原水混合倒入锥形瓶中,以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡,待达到吸附平衡,测定进出水有机物浓度.实验结果见表 1.

表 1 涂铁铝砂与石英砂对 $A_{UV_{254}}$ 静态吸附实验结果

Tab.1 Adsorption capacity of $A_{UV_{254}}$ by different filter media

砂样	起始 $A_{UV_{254}} / \text{cm}^{-1}$	平衡 $A_{UV_{254}} / \text{cm}^{-1}$	去除率/ %
涂铁铝砂	0.145	0	100
石英砂	0.145	0.133	8

达到吸附平衡时,涂铁铝砂对 $A_{UV_{254}}$ 的去除率达 100%,而平行实验的石英砂滤料对 $A_{UV_{254}}$ 的去除率只有 8%.

2.2 过滤实验

原水通过蠕动泵的作用进入滤柱.滤柱直径 3 cm,滤层高度为 20 cm,空床停留时间为 6 min,配水 $A_{UV_{254}}$ 为 0.106 cm^{-1} .

过滤初期,石英砂出水 $A_{UV_{254}}$ 为 0.096 cm^{-1} ,涂铁铝砂滤柱出水为 0.058 cm^{-1} ,出水水质明显好于石英砂.运行 9 h 后,涂铁铝砂对 $A_{UV_{254}}$ 的去除率还有 29%.见图 1.

2.3 结果分析

由静态试验和动态过滤试验结果可见,涂铁铝砂对 $A_{UV_{254}}$ 的吸附能力远远超过石英砂.在石英砂表面涂覆化学物质,使其表面的物理化学性质得到很大改善.涂铁铝砂的表面物理化学性质比石英砂滤料更易吸附水中带负电荷的有机物.试验中通过

测定滤料的比表面积、等电点时的 pH 值,用扫描电镜的形态分析了滤料表面(见图 2),采用 X 射线衍射表面成分滤料等方法,对改性前后滤料表面的物理化学性质进行分析和测定.主要性能指标见表 2.

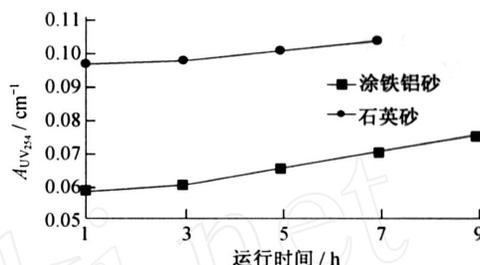
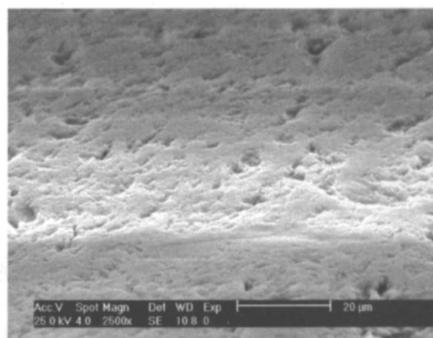
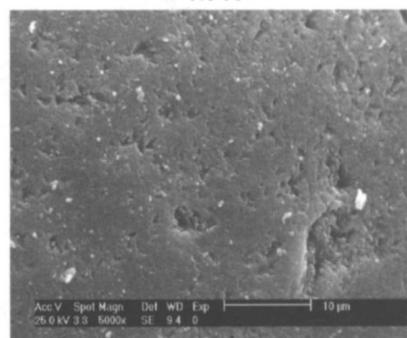


图 1 涂铁铝砂与石英出水 $A_{UV_{254}}$ 随时间的变化

Fig.1 Variation of $A_{UV_{254}}$ in effluent with time



a 石英砂



b 涂铁铝砂

图 2 电镜扫描照片(2 500 倍)

Fig.2 Photos by SEM

表 2 涂铁铝砂与石英砂表面物化性能比较

Tab.2 Physical & chemical characteristics of different filter media

参数	石英砂	涂铁铝砂
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	0.234	2.612
pH	0.7~2.2	8.8
表面成分	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{Fe}/ \text{FeAl}_2$
表面形态	光滑	粗糙,孔隙多

由以上物化性能参数和电镜扫描照片(图 2)可见,涂层表面的粗糙和多孔使涂铁铝砂的比表面积比石英砂滤料增加 10 多倍;等电点时的 pH 提高,使涂铁铝砂在中性条件下,表面带正电荷.这些都有利于滤料对水中带负电荷的杂质及有机物的去除.而更大的表面粗糙度有利于穿透水流的层流区,使有机物分子能更快更方便地在浓度差的驱动下扩散到滤料表面而被吸附,还可以更快稀释、吸附位附近因离子交换造成的与溶液不同的 pH 值.

滤料(改性滤料和石英砂)的表面电性表现为滤料表面吸附的正负电荷(H^+ 与 OH^-)的差值.当表面的正负电荷正好相当时,滤料处于零电荷点,这时的 pH 值称为 pH_0 .当溶液的 $pH < pH_0$ 时,滤料表面带正电荷,反之,滤料表面带负电荷.据测定,石英砂的 pH_0 为 0.7~2.2,而涂铁铝砂则可以提高到 8.8.

可见,在通常的水处理环境下(pH 在 7 左右),石英砂滤料的表面带负电荷,与有机物所带电荷相同,同性相斥,造成吸附能力较弱.而改性滤料在该环境下则带正电,与有机物所带电荷相反而相吸,增强了过滤过程中对有机物的吸附.

3 涂铁铝砂去除有机物的影响因素

3.1 进水有机物浓度的影响

进水有机物浓度的 $A_{UV_{254}}$ 分别等于 0.064, 0.106, 0.296 cm^{-1} , 控制空床停留时间为 6 min, 进水 pH=6.7. 测定不同的进水有机物浓度下相应的有机物去除率随过滤时间的变化情况. 实验结果如图 3 所示.

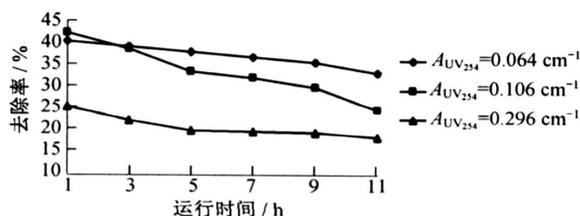


图 3 不同进水有机物浓度下的去除率

Fig. 3 Effect of influent concentration on removal of organic matter

由图 3 曲线可以看出,在过滤的后期,进水有机物浓度与其去除率成反比,这是由于改性滤料的吸附容量是一定的,当其吸附了较多的有机物后,去除率必然要下降得快一点;过滤初期,当起始浓度较低时,浓度越高则吸附速率越高,去除率越高;但超出

一定的浓度后,由于吸附速率是有限的,故去除率会较低.总的来说,进水有机物浓度影响着过滤周期的长短;低浓度则运行周期长,平均去除率高,故改性滤料更适用于低浓度有机物原水.高浓度下出水有机物浓度增长较为平缓,原因是随着过滤的进行,即使在滤料表面的吸附位已达到饱和,易于吸附的有机物仍可以替换掉滤料表面已吸附的较难吸附的有机物,并且结合更牢固,提高了其吸附容量.

可见,进水有机物浓度影响着改性滤料使用周期.低浓度则运行周期长,平均去除率高,应用时应根据进水有机物浓度来决定滤料使用周期,使出水水质满足要求.

3.2 pH 值的影响

实验条件:调节原水 pH 值分别为 4.7, 5.3, 7.2, 其他条件相同,进水有机物浓度 $A_{UV_{254}} = 0.110 cm^{-1}$. 实验结果见图 4.

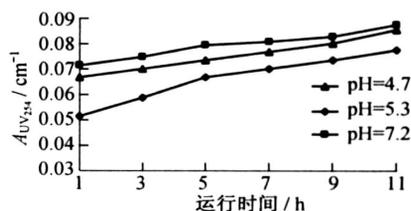


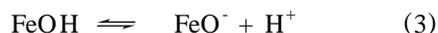
图 4 不同进水 pH 值下出水有机物浓度

Fig. 4 Effect of pH on removing organic matters

由图 4 曲线可见, pH 值有一最佳值,太高和太低都不利于有机物的去除.这是由于有机物的主要官能团是羧基、酚羟基和醇羟基等,大都是酸性的,在多数条件下都脱去质子而带负电荷:



铁铝的高价氧化物在水中也会吸附一层水分子而羟基化,这些羟基位就像二元酸一样,会多次离解.具体反应如下^[1-2](以铁为代表):



而由于溶解性有机物吸附到涂铁铝砂表面是通过有机物阴离子官能团($RCOO^-$)替代氧化物表面结合水分子或氢氧根(OH^-)来实现的



所以,只有在有大量的 $FeOH$ 时才能有效去除有机物.当溶液的 pH 值太低时,大量的 H^+ 促使 $FeOH_2^+$ 增加, $FeOH$ 同时减少;当溶液的 pH 值太高时,又会促使 $FeOH$ 形成 FeO^- ,改性滤料表面将带负电,也无法与有机物交换离子,不利于吸

附带负电的有机物。

3.3 空床接触时间的影响

空床接触时间(EBCT) t_{ebc} 是指一定流量的溶液充满整个滤床所需时间。 t_{ebc} 越大,则流量越小,流速越慢。

实验条件:滤柱的 t_{ebc} 分别为 3 min, 6 min, 12 min;其他条件相同;进水有机物浓度 $A_{UV_{254}} = 0.106 \text{ cm}^{-1}$ 。实验结果见图 5。

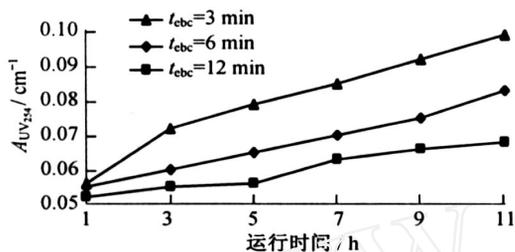


图 5 不同 t_{ebc} 下出水有机物浓度

Fig. 5 Variations of $A_{UV_{254}}$ for different t_{ebc} with time

由图可见,在过滤开始时,出水有机物浓度差不多,但随着过滤的进行, t_{ebc} 越大,即滤速越慢,出水有机物浓度增长得越缓慢。这是由于随着 t_{ebc} 的增加,有机物与改性滤料的接触时间就越长,有机物分子有更充分的时间扩散到滤料表面并被吸附^[3]。

3.4 浊度的影响

在配水投加腐殖酸的同时,投加一定量的高岭土考察浊度对有机物去除的影响。本实验向 25 L 原水中分别投加 0.1, 0.5 g 高岭土,使起始浊度分别为 1.9 NTU, 4.3 NTU,起始有机物浓度 $A_{UV_{254}} = 0.108 \text{ cm}^{-1}$,其他条件相同。实验结果见图 6。

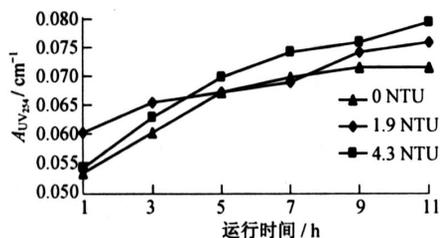


图 6 不同浊度下出水有机物浓度

Fig. 6 Effect of turbidity on removing organic matters

由图 6 曲线可见,过滤过程稳定后,浊度越高,有机物去除率越低。这是由于浊度越高,水中的悬浮杂质越多,越容易吸附在改性滤料表面的吸附位上,降低了有机物的去除效率。因此,改性滤料最好用于低浊水,或适当降低前端絮凝沉淀出水浊度。

4 涂铁铝砂对水中藻类、藻毒素的去除效果

实验采用静态吸附的方法,即将一定体积的微污染原水与一定质量的涂铁铝砂混合,振荡一段时间,待达到吸附平衡后,测定吸附前后的藻类、藻毒素浓度,比较涂铁铝砂与石英砂对藻类、藻毒素的去除能力。

实验原水取自同济大学校内“三好坞”河水。将涂铁铝砂和微污染原水按质量比 1:8 的比例混合,置于密闭容器中,在振荡器上振荡至吸附平衡后,测定吸附前后的藻类、藻毒素浓度。同时,用石英砂作对比实验。实验过程与涂铁铝砂相同。

藻类的去除用叶绿素的质量浓度变化来表示。

由图 7a, b 可见,改性滤料对叶绿素、微囊藻毒素的去除效果都要强于石英砂,其中,对叶绿素的去除率比石英砂高 26.1%,对微囊藻毒素的去除率比石英砂高 12.4%。这是由于改性滤料表面比石英砂带有更多的正电荷,对带负电荷的藻类物质有更强的吸附效果。

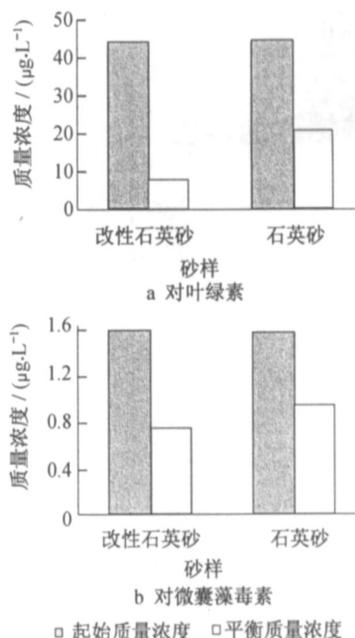


图 7 改性滤料与石英砂对叶绿素和微囊藻毒素的去除效果

Fig. 7 Removal efficiency of chlorophyll and microcystin by different filter media

5 涂铁铝砂过滤对水中消毒副产物前体的去除效果

实验过程与前述涂铁铝砂对叶绿素、微囊藻毒素的去除实验相同. 本实验对 TOC 的测定采用 OI 公司 1010 型 TOC 仪, 对三氯甲烷的测定采用 HP 公司 5890 型气相色谱仪.

由图 8 可见, 石英砂改性后对三氯甲烷生成潜能的去除效果并没有得到提高. 这可能是由于能生成三氯甲烷的有机物分子量都较小, 改性后并不能提高对该部分有机物的去除效果.

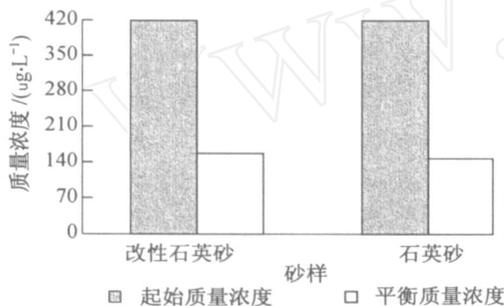


图 8 改性滤料与石英砂对三氯甲烷生成潜能的去除效果

Fig. 8 Removal efficiency of THMFP by different filter media

6 涂铁铝砂的再生

涂铁铝砂对有机物的吸附效果随时间逐渐减弱, 要使这种工艺能在工程实际中应用, 脱附再生尤为重要, 能否多次再生影响到其应用价值. 对其再生的研究主要基于改变体系的亲水与憎水平衡, 以达到解吸有机物的目的.

涂铁铝砂表面的氧化物或氢氧化物在水中会产生表面水化和表面羟基的离解, 而涂铁铝砂表面电荷的正负和大小, 取决于相应的氧化物或氢氧化物表面对 H^+ 和 OH^- 的吸附效果. 改变水中 H^+ 和 OH^- 的浓度, 即 pH 值, 就能改变改性滤料表面的电

荷, 从而达到解吸有机物的目的^[4]. 由于在酸性条件下, 改性滤料表现出更佳的去除效果, 因此, 经过试验确定失效后的涂铁铝砂的再生条件为: 选用 0.5 mol/L 的 NaOH 作为再生剂, 以 $2\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ 的流速, 与过滤时水流流向相反(逆流方式)经过滤柱再生, 可以得到较好的再生效果. 再生后的涂铁铝砂去除有机物的效果基本保持不变.

7 结论

(1) 涂铁铝砂的表面物化性能研究表明, 其更有利于去除水中的有机物和带负电的杂质.

(2) 涂铁铝砂对水中有机物、藻类、藻毒素的去除效果比石英砂滤料好, 而对水中三氯甲烷前体的去除效果没有改善.

(3) 涂铁铝砂对有机物的去除效果受进水有机物浓度、浊度、pH 值、空床停留时间等因素影响. 应根据所需处理的水质, 确定最佳的工况参数.

(4) 用 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液对失效的涂铁铝砂进行再生, 可以使其恢复对有机物的吸附能力.

参考文献:

- [1] 高乃云, 徐迪民, 严煦世, 等. 涂铝砂除锌吸附等温线研究及理论分析[J]. 中国给水排水, 2001, 17(6): 15.
GAO Naiyun, XU Dimin, YAN Xushi, et al. Study and theoretical analysis of adsorption isotherm of zinc removal with aluminum-oxide-coated sand[J]. China Water & Wastewater, 2001, 17(6): 15.
- [2] 邓慧萍, 徐迪民, 易小平, 等. 几种改性滤料去除水中有机物的性能比较[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2001, 29(4): 444.
DENG Huiping, XU Dimin, YI Xiaoping, et al. Study on removal of organic matter by preparing coated media[J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2001, 29(4): 444.
- [3] Lo S L, Jeng H T, Lai C H. Characteristics and adsorption properties of iron-coated sand[J]. Water Science and Technology, 1997, 35(7): 63.
- [4] Lai C H. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media[J]. Chemosphere, 2001, 44(5): 1177.

(编辑: 陶文文)