

活性氧化铝过滤去除微量磷试验

王俊岭^{1,2}, 冯萃敏², 杨艳玲³, 龙莹洁², 李圭白¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 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: 通过试验研究了活性氧化铝过滤去除饮用水中微量磷和浊度的性能及出水生物稳定性. 当进水 $\rho(\text{TP})$ 为 $35 \sim 45 \mu\text{g/L}$, 浊度为 $3 \sim 6 \text{ NTU}$, 测定活性氧化铝不同粒径、 L/d_{10} 值、pH 值和滤速下的除磷、除浊性能, 结果表明, 当活性氧化铝粒径、 L/d_{10} 值和 pH 值过小或过大及滤速较大时, 过滤性能均会降低, 过滤效率指数也相对较大. 当活性氧化铝粒径在 $0.71 \sim 1.25 \text{ mm}$ 、 $L/d_{10} = 1200$ 、pH = 6、滤速较小时, 过滤效率指数最小, 除磷除浊效果最优. 在优化条件下, 滤后出水 $\rho(\text{TP})$ 在 16 h 之内低于 $10 \mu\text{g/L}$, 能达到生物稳定.

关键词: 活性氧化铝; 给水水质; 过滤; 除磷

中图分类号: TU 991.2

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2008)06-0621-05

国内外的许多研究表明, 在自来水中, 磷是微生物生长的限制性因子^[1-3]. 对于有机物浓度相对较高的自来水, 水中溶解性正磷酸盐的质量浓度低于 $10 \mu\text{g/L}$ 时, 磷对水中细菌生长的限制作用将会表现出来^[4-5]. 我国大部分水源受有机污染严重, 许多水厂出水达不到生物稳定的要求. 这种情况下, 将磷作为控制因子, 比可同化有机碳(AOC)更为合适. 水中除磷的方法主要有生物、物理及化学法, 废水除磷常用生物方法, 在给水处理传统工艺中, 磷的去除主要靠混凝沉淀和过滤, 也即利用了化学和物理法, 混凝能去除一部分磷, 另一部分依赖过滤工艺去除. 因此, 研究强化过滤去除微量磷的方法是保证出水生物稳定性的一条重要途径. 活性氧化铝作为一种有强大吸附功能的材料, 如果将其作为滤料, 应对其过滤去除水中微量磷的性能进行深入研究.

1 试验材料方法

材料: 活性氧化铝滤料, 粒径为 $0.5 \sim 3 \text{ mm}$; 密度为 1.04 g/cm^3 ; 孔隙度为 44.9% .

原水: 模拟水厂滤池进水, 用磷酸盐和黏土配制成水样, $\rho(\text{TP}) = 40 \mu\text{g/L}$ 左右, 浊度为 $3 \sim 6 \text{ NTU}$.

装置: 主体为 2 个并行有机玻璃滤柱, 高 22 m , 内径 0.7 m , 滤料厚 7 mm ; 在不同高度安装测压管; 混合均匀的含磷原水由配水箱分别均匀流入 2 个滤柱中, 出水口设流量计.

试验之前, 滤料用 5% 稀盐酸活化 24 h 后, 分别用自来水和超纯水冲洗干净, 试验水温 20°C . 当水头损失超过标准时, 试验终止.

测定方法: $\rho(\text{TP})$ 采用改进的孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法^[6]; 分光光度计为岛津 UV-1700; 浊度采用 GBS-3 光电式浊度仪测定; pH 值用 PHS-3C 型 pH 计测定.

2 试验结果与讨论

2.1 粒径的影响

选取 4 种粒径范围的活性氧化铝滤料, 分别是 $0.5 \sim 1 \text{ mm}$, $0.71 \sim 1.25 \text{ mm}$, $1 \sim 1.4 \text{ mm}$, $1.25 \sim 3$

收稿日期: 2007-03-13.

基金项目: 国家自然科学基金项目(50378004); 北京市学术创新团队项目(BJE10016200611).

作者简介: 王俊岭(1973-), 男, 河南长葛人, 博士生; 杨艳玲(1964-), 女, 辽宁法库人, 教授.

mm. 设定滤速为 8 m/h, $L/d_{10}=800$, 进水 $\rho(\text{TP})=42.51 \mu\text{g/L}$, 浊度为 4.54 NTU. 试验结果见图 1、图 2. 由图知, 在滤速和 L/d_{10} 相同的情况下, 不同粒径的均质滤料的除磷效果差异不大, 但去除率都很高. 实际上, 活性氧化铝是一种多孔材料, 水中杂质不仅仅是依靠沉淀、惯性、拦截、水动力作用聚集在活性氧化铝表面^[7], 而主要是依靠其大比表面积产生的强烈吸附作用去除, 比表面积甚至能达 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上^[8]. 活性氧化铝是两性物质, 有酸性和碱性中心, 还有氧化和还原中心. 含有游离碱的氧化铝具有阳离子交换性, 含有游离酸的氧化铝具有阴离子交换性, 活性氧化铝对阴离子的吸附交换顺序为^[9]: $\text{OH}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, 可见, 在水中, 活性氧化铝对 PO_4^{3-} 的吸附能力是排在前位的.

L/d_{10} 相同只能说明比外面积相同, 不能说明比表面积相同, 而活性氧化铝的外表面积远远小于内部微孔表面面积. 据试验结果, 虽然大粒径活性氧化铝总量多, 但没体现出其去除 TP 的能力. 分析认为, 活性氧化铝内部的孔隙很小, 大孔为微米级, 中孔和小孔为纳米及埃米级^[10], 也即能进入活性氧化铝内部的应为溶解性极小的颗粒物质. 因 TP 包括溶解态和颗粒态, 只有溶解态能进入活性氧化铝颗粒孔内, 胶体总磷也只能部分进入内部, 颗粒态总磷只能粘附或吸附在滤料外表面或靠物理拦截去除. 大粒径活性氧化铝总量高但吸附能力没体现出来, 可以推测原水溶解性总磷较少. 由结果可知, 当粒径较小时, 效果显然要好一些, 因为对于小粒径的滤料, 其滤料间空隙直径显然要更小, 可以截留直径更小的悬浮颗粒, 能更有效地去除颗粒态总磷. 也可以推测, 对于滤前原水溶解性总磷如果占 TP 比例很高, 则活性氧化铝除磷的效果会更好.

由图 1 知, 当活性氧化铝粒径为 0.71~1.25 mm 时, 在 8 h 之内, 出水 $\rho(\text{TP}) < 10 \mu\text{g/L}$, 若以 $\rho(\text{TN}) < 10 \mu\text{g/L}$ (比 $10 \mu\text{g/L}$ 正磷酸盐更严格) 作为生物稳定性标准, 则表明出水能达到生物稳定.

由图 2 知, 当滤料粒径不同时, 出水初期的浊度基本相同. 在过滤开始 10 h 之内, 各种粒径出水浊度均小于 1. 但浊度的泄漏时间不同, 大粒径滤料出水浊度增长较快, 说明大粒径滤料浊度泄漏较早, 但水头损失的增长较慢; 小粒径能保证出水较长时间的低浊度, 但是水头损失增长快, 在出水浊度较低时, 水头损失的增大已经迫使过滤终止.

为了对过滤除磷效果进行评价, 根据有关过滤评价性能的指数^[11-12], 考虑除磷的性能, 对指数进行改进, 可得

$$Y = \frac{H \times C_e \times L \times \rho_e}{V^2 \times T^2 \times (C_0 - C_e) \times (\rho_0 - \rho_e)}$$

式中, Y 为过滤效率指数; T 为过滤周期(h); V 为滤速(m/h); H 为水头损失(m); C_e 为出水浊度(NTU); C_0 为进水浊度(NTU); L 为滤层厚度(m); ρ_e 为出水 TP 浓度($\mu\text{g/L}$); ρ_0 为进水 TP 浓度($\mu\text{g/L}$).

过滤效率指数值越小, 过滤除磷除浊性能越好.

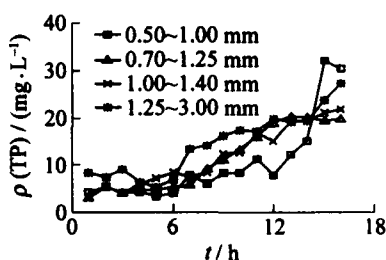


图 1 不同粒径活性氧化铝滤后出水 $\rho(\text{TP})$ 变化

Fig. 1 Effluent TP concentration by granula activated alumina with different size

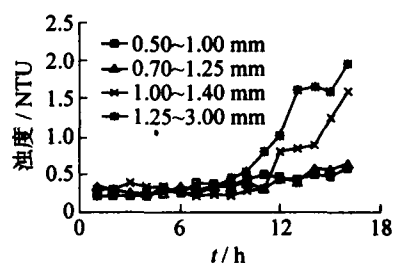


图 2 不同粒径活性氧化铝滤后出水浊度变化

Fig. 2 Effluent turbidity concentration by granula activated alumina with different size

用过滤效率指数评价不同粒径活性氧化铝滤料结果为, 相同的 L/d_{10} 情况下, 滤料粒径为 0.71~1.25 mm 的滤柱过滤效率指数值最小, 为 1.2×10^{-6} , 说明该粒径性能最好. 据分析, 对于颗粒态总磷占多数的原水, 当活性氧化铝粒径越大, 空隙直径变大, 滤料的截留和黏附作用减弱, 滤料除浊除磷的效果越差. 当粒径很小时, 滤料间空隙直径也小, 除浊、除磷效果好, 但容易堵塞, 水头损失增加很快. 所以滤料粒径过大或过小都会使过滤效果变差.

2.2 L/d_{10} 值的影响

采用 L/d_{10} 的值分别为 1 400、1 200、1 000、800 的活性氧化铝, 在进水 $\rho(\text{TP}) = 45.6 \mu\text{g/L}$, 浊度为 4.59, 控制滤速为 8 m/h 的条件下, 测定各自出水 $\rho(\text{TP})$ 和浊度。由图 3 知, 滤料的 L/d_{10} 越大, 则 TP 的去除率越高, 过滤周期越长, 产水量越高, 对浊度的试验也符合这个规律。在 $L/d_{10} = 1 200$ 时, 从过滤开始 10 h 之内, 出水 $\rho(\text{TP}) < 10 \mu\text{g/L}$, 浊度也都小于 1, 出水能达到生物稳定性。但是, L/d_{10} 超过一定值之后, 水头损失会增加很快, 产水量相对减少, 滤柱在未完全发挥效能前可能已堵塞, 所以实际应用时要选取合适的 L/d_{10} 值。计算表明, L/d_{10} 的值为 1 200 时的过滤效率指数最小, 过滤性能最优。因为 L/d_{10} 值越小, 过滤周期越短, 周期内滤层对浊度和 TP 的平均截留量越少, 过滤效率指数变大。 L/d_{10} 值过大时, 水头增长很快, 过滤效率指数也变大。

2.3 滤速的影响

取粒径为 0.71~1.25 mm、 $L/d_{10} = 1 200$ 的滤料, 当进水 $\rho(\text{TP}) = 37.08 \mu\text{g/L}$, 浊度为 3.35 NTU 时, 调节滤速, 分别测定滤速为 5、6、7、8 m/h 时的出水 $\rho(\text{TP})$ 和浊度。结果表明, 滤速越小, 出水水质越好。当滤速较低时, 悬浮物颗粒和胶体运动减慢, 易粘附和吸附, 水流剪切作用减弱, 水中溶解性磷容易进入活性氧化铝微孔内部被吸附, 吸附作用增强, 吸附量也增加, 已吸附、粘附的悬浮物质和胶体不易被冲掉, 所以对 TP 和浊度的去除效果较为明显, 滤后水 TP 的质量浓度和浊度均较低。由图 4 知, 从过滤开始 10 h 内, 浊度均小于 1。对 TP 的测定也表明, 当滤速越小, $\rho(\text{TP})$ 越小, 出水越易达到生物稳定。由计算知, 滤速越小, 过滤效率指数值越小。因为当滤速越小, 周期则越长, 周期内滤层对 TP 和浊度的平均截留量增加, 但是, 过小的滤速使得产水效率降低, 实际应用时, 滤池设计面积较大, 造价会增加, 故应用时对滤速的选择应综合进行考虑。

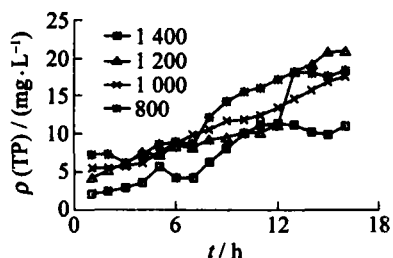


图 3 不同 L/d_{10} 值滤后出水的 $\rho(\text{TP})$ 变化

Fig. 3 Effluent TP concentration with different L/d_{10} value

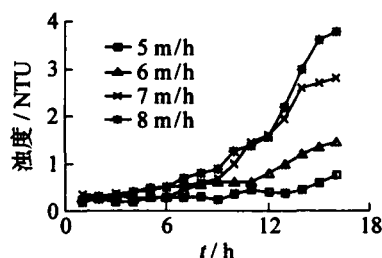
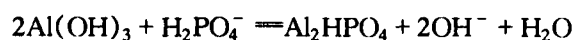
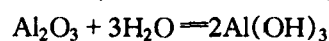


图 4 不同滤速下出水的浊度变化

Fig. 4 Effluent turbidity concentration with different velocity

2.4 pH 值的影响

粒径为 0.71~1.25 mm、 $L/d_{10} = 1 200$ 、滤速为 8 m/h 时进行过滤试验, 进水 $\rho(\text{TP}) = 45.03 \mu\text{g/L}$, 浊度为 3.55 NTU。调节原水的 pH 值, 结果见图 5 和图 6。当 pH 为 6 左右时, TP 的去除率最高; 当 $\text{pH} > 6$ 时, TP 的去除率随 pH 的增加而减少; 在 $\text{pH} < 6$ 时, TP 的去除率也减小; 当 $\text{pH} = 6$ 时, 从过滤开始 16 h 之内, 出水 $\rho(\text{TP}) < 10 \mu\text{g/L}$, 能达到生物稳定性。分析结果表明, 酸性环境有利于活性氧化铝去除 TP。因为在酸性环境下, 水中的磷倾向以 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 存在, 活性氧化铝等电点在 9.5, $\text{pH} < 9.5$ 时, 活性氧化铝吸附阴离子; $\text{pH} > 9.5$ 时, 活性氧化铝吸附阳离子。氧化铝对阴离子的吸附亲和力顺序为 $\text{OH}^- > \text{PO}_4^{3-}$, 也即 pH 值能影响活性氧化铝对磷的吸附能力。表面络合吸附理论认为, 活性氧化铝固体表面的铝离子首先与配位体水分子络合, 络合配位体水分子在氧化物表面发生质子迁移, 形成羟基, 羟基的氧化物表面性质随着水溶液的 pH 值不同而不同, 吸附 H^+ 或 OH^- , 产生表面带电现象, 于是发生静电吸附。在离子交换和静电吸附的双重作用下, 活性氧化铝除磷的效率会大幅度提高。可用吸附反应式^[13]表示为



从吸附反应式可以看出,随着吸附的进行,溶液 pH 值会逐渐升高,因此,降低 pH 值对磷吸附有利,但 pH 值过低会造成活性氧化铝的酸溶解,不利于吸附进行. 研究表明,活性氧化铝对磷吸附的最佳 pH 值为 5~6^[8]. 因此 pH 过大或过小均不好. 浊度的去除与 pH 关系不是很明显. 以 TP 和浊度为目标的过滤效率指数在 pH=6 时最小,也验证了上述观点.

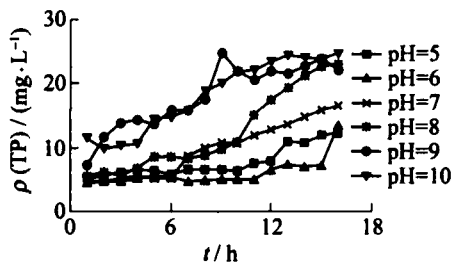


图 5 不同 pH 值下滤后出水的 $\rho(\text{TP})$ 变化

Fig. 5 Effluent TP concentration with different pH value

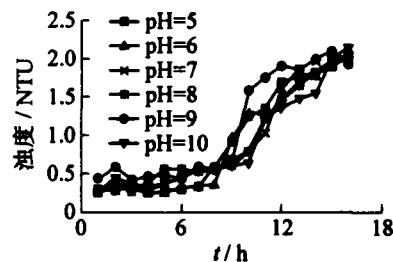


图 6 不同 pH 值下滤后出水的浊度变化

Fig. 6 Effluent turbidity concentration with different pH value

3 结论

1) 活性氧化铝对 TP 的去除主要通过溶解态总磷的吸附作用以及对颗粒态总磷的物理截留和黏附作用. 在滤速相同, L/d_{10} 值相同, 滤料粒径在 0.71~1.25 mm 时, 过滤效率指数最小, 该粒径范围除磷、除浊性能最优.

2) 活性氧化铝滤料的 L/d_{10} 越大, TP 和浊度的去除率越高, 过滤周期越长, 产水量越高. 但是, L/d_{10} 较大会使水头损失增加很快, 产水量相对减少. 试验表明, 当 $L/d_{10}=1200$ 时, 除磷、除浊性能最优. 实际应用时应选取合适的 L/d_{10} 值. 对滤速试验表明, 滤速越小, 过滤效率指数越小, 过滤性能越好, 但过小的滤速使得产水效率降低.

3) 当 pH 为 6 时, 活性氧化铝对 TP 的去除率最高. 当 $\text{pH}>6$ 时, TP 的去除率随 pH 的增加而减少; 当 $\text{pH}<6$ 时, TP 的去除率也减小. 偏酸性环境有利于活性氧化铝发挥过滤吸附性能. 在优化条件下, 用活性氧化铝过滤出水, $\rho(\text{TP})<10 \mu\text{g/L}$, 浊度小于 1, 能达到生物稳定性要求.

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.
YU Xin, ZHANG Xiao-jian, WANG Zhan-sheng. Phosphorus as a limiting nutrient in drinking water biological treatment [J]. Environmental Science, 2003, 24(1): 57-62. (in Chinese)
- [3] 桑军强, 余国忠, 张锡辉. 磷与水中细菌再生长的关系[J]. 环境科学, 2003, 24(4): 81-84.
SANG Jun-qiang, YU Guo-zhong, ZHANG Xi-hui. Relation between phosphorus and bacterial regrowth in drinking water [J]. Environmental Science, 2003, 24(4): 81-84. (in Chinese)
- [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.
SANG Jun-qiang, ZHANG Xi-hui, ZHOU Hao-hui, et al. Study on total phosphorus as controlling parameter of drinking water biological stability[J]. Advances in Water Science, 2003, 14(6): 720-724. (in Chinese)
- [5] SATHASIVAN 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] 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(自然科学版), 2006, 21(5): 558-562.
LI Xing, NIE Xue-feng, YANG Yan-ling, et al. Determination of trace amounts of phosphorus in drinking water by PMA-malachite green spectrophotometry[J]. Journal of Harbin University of Commerce(Natural Science Edition), 2006, 21(5):

- 558-562. (in Chinese)
- [7] O'MELIA C R. Particles, pretreatment and performance in direct filtration[J]. JEED ASCE, 1985, 114(6): 874-890.
- [8] 韩天亮, 曹文康, 原仲珍. 活性氧化铝比表面积的研究与控制[J]. 甘肃冶金, 2005, 27(1): 15-16.
HAN Tian-liang, CAO Wen-kang, YUAN Zhong-zhen. Study and control on specific surface area of activated alumina oxide [J]. Gansu Metallurgy, 2005, 27(1): 15-16. (in Chinese)
- [9] 丁文明, 黄霞. 废水吸附法除磷的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(10): 23-27.
DING Wen-ming, HUANG Xia. Progress of studies on phosphorus removal from wastewater by adsorbents[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2002, 3(10): 23-27. (in Chinese)
- [10] 刘纯玉, 刘朝霞. 活性氧化铝及其发展[J]. 轻金属, 2001(4): 24-25.
LIU Chun-yu, LIU Zhao-xia. Development of activated alumina oxide[J]. Light Metal, 2001(4): 24-25. (in Chinese)
- [11] 张克峰, 王永胜. 直接过滤阻力增长系数 K 的试验研究[J]. 山东建筑工程学院学报, 1995, 10(1): 68-71.
ZHANG Ke-feng, WANG Yong-sheng. A test research into the drag growth coefficient k of the direct filtration[J]. Journal of Shandong Architectural and Civil Engineering Institute, 1995, 10(1): 68-71. (in Chinese)
- [12] 景有海, 金同轨, 范瑾初. 均质滤料直接过滤性能的评价指标[J]. 给水排水, 2000, 26(3): 13-16.
JING You-hai, JIN Tong-gui, FAN Jin-chu. Indicators to estimate the homogeneous filtering material[J]. Water & Wastewater Engineering, 2000, 26(3): 13-16. (in Chinese)
- [13] BRATTEBO H. Phosphorus removal by granular activated aluminum[J]. Wat Res, 1986, 20(8): 1 811-1 817.

Experiment on Phosphorus Removal by Activated Alumina

WANG Jun-ling^{1,2}, FENG Cui-min², YANG Yan-ling³, LONG Ying-jie², LI Gui-bai¹

- (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. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The characteristics of activated alumina which is taken as filter media to remove phosphorus and turbidity in drinking water were studied, and the biological stability of effluent was analyzed. When total phosphorus concentration of effluent was in range of 35 ~ 45 $\mu\text{g/L}$ and turbidity was from 3 to 6 NTU, phosphorus and turbidity removal efficiency with different granula size of activated alumina, L/d_{10} value, pH value and filtration velocity was surveyed. The result showed that filtration performance would be worse with very higher or lower value of granula size, L/d_{10} , pH and higher filtration velocity. Total phosphorus removal efficiency was up to peak value while granula size of activated alumina was in range of 0.71 ~ 1.25 mm, L/d_{10} 1 200, pH around 6 and filtration velocity was lower. On the optimal condition, the effluent could keep biological stability in 16 hours, when the concentration of total phosphorus was less than 10 $\mu\text{g/L}$.

Key words: activated alumina; supply-water quality; filtration; phosphate removal

(责任编辑 苗艳玲)