

# 活性氧化铝和其他滤料除微量磷效果比较

王俊岭<sup>1,2</sup> 吴俊奇<sup>2</sup> 龙莹洁<sup>2</sup> 李圭白<sup>1</sup>

(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, 北京 100044)

**摘 要** 试验研究了活性氧化铝和其他 7 种滤料在饮用水工艺中对微量磷和浊度的去除效果, 并进行了比较和分析。结果表明, 活性氧化铝对溶解性总磷的去除效果明显要优于其他 7 种滤料, 对颗粒态总磷的去除效果和其他 7 种滤料相比没有优势, 活性氧化铝对总磷的去除优势主要在于对溶解性总磷的吸附性能, 对于浊度的去除效果和其他 7 种滤料相近。

**关键词** 活性氧化铝 除磷除浊 溶解性总磷 颗粒态总磷

中图分类号 TU991.2 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)10-0018-04

## Comparison on phosphorus and turbidity removal by activated alumina and other filter materials

Wang Junling<sup>1,2</sup> Wu Junqi<sup>2</sup> Long Yingjie<sup>2</sup> Li Guibai<sup>1</sup>

(1 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090;

2 Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044)

**Abstract** The total phosphorus (TP) and turbidity removal efficiency in drinking water treatment by activated alumina and other seven filter materials were studied, and comparison and analysis were carried out. It was shown that dissolved total phosphorus (DTP) removal efficiency by activated alumina was much better than other seven filter materials, but it did not excel others for particle phosphorus (PP) removal. The phosphorus removal efficiency of activated alumina is excellent because its absorption capacity for TDP is great. The turbidity removal efficiency of activated alumina is parallel to those of other seven filter materials.

**Key words** activated alumina; phosphorus and turbidity removal; DTP; PP

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因子。Miettinen 等<sup>[1]</sup>指出, 在有机物含量较高的水中, 磷会取代有机物成为管网细菌生长的限制因子。相关研究指出<sup>[2~4]</sup>, 当磷作为限制因子时, 水中溶解性正磷酸盐浓度低于 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。

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。基于自来水中磷的含量能作为微生物生长的限制性因子, 因此, 研究分析滤料在自来水工艺中过滤除磷的性能, 选择优质滤料, 强化过滤条件, 对于保证出水的生物稳定性是一条重要途径。活性氧化铝作为一种有强大吸附功能的滤料, 如果将其用于过滤工艺, 和其他滤料相比去除水中微量磷的性能值得深入研究。

## 1 试验材料及方法

**装置:** 采用微型滤柱, 在装置组装前, 所有过水组件要分别用稀硫酸浸泡 24 h, 分别以自来水、超纯

水清洗 3 次, 烘干。

**滤料:** 选择来自不同厂家的 8 种滤料, 包括煤质柱状炭、活化沸石、陶粒、椰壳炭、石英砂、生物页岩陶粒、石英海砂和活性氧化铝。其中活性氧化铝为天津某厂生产。8 种滤料物理性能如表 1 所示。滤料装填前进行清洗, 将滤料在稀盐酸中浸泡 12 h, 而后用超纯水反复清洗, 清洗后水的 pH 值接近 7, 将清洗好的滤料放入烘箱内烘干。滤料填装时为保证滤料中无气泡, 先在滤柱内注满超纯水, 关紧出口阀门, 再将滤料放入水中, 让其自然下沉堆积到指定高度。

**测定方法:** 总磷和各形态磷分别采用改进的孔雀绿法<sup>[5]</sup>和《水和废水监测分析方法》(第四版)中

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50378004); 北京市“学术创新团队”项目 (BJE10016200611)

收稿日期: 2007-02-07; 修订日期: 2007-06-22

作者简介: 王俊岭 (1973~), 男, 讲师, 博士研究生, 主要研究方向: 给水处理。E-mail: wangjunling@bucea.edu.cn

的孔雀绿 磷钼杂多酸分光光度法 ,分光光度计为岛 定用 GBS-3光电式浊度仪。  
津 UV-1700,pH值测定用 PHS-3C型酸度计 ,浊度测

表 1 滤料物理性能  
Table 1 Physical characteristics of filter materials

| 分析项目                    | 煤质柱状炭     | 活化沸石     | 陶 粒      | 椰壳炭       | 石英砂      | 生物页岩陶粒   | 石英海砂     | 活性氧化铝    |
|-------------------------|-----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 粒径 (mm)                 | 0.71~1.25 | 0.5~1.25 | 0.5~1.25 | 0.71~1.25 | 0.5~1.25 | 0.5~1.25 | 0.5~1.25 | 0.5~1.25 |
| 密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 1.53      | 1.86     | 1.51     | 1.25      | 2.64     | 1.54     | 2.47     | 1.04     |
| 孔隙度 (%)                 | 49.6      | 40       | 33       | 47        | 32.1     | 36       | 31.5     | 44.9     |

2 试验结果及分析

2.1 对溶解性总磷的去除效果

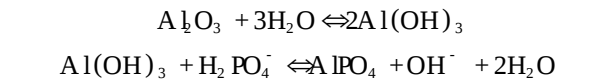
原水采用磷酸二氢钾配制 ,模拟水厂滤前进水 ,DTP(溶解性总磷 )浓度为 50 μg/L。在 pH值为 7、滤速为 8 m/h时连续过滤 3 h,结果如图 1和图 2所示。由图 1和图 2可知 ,在滤料的滤层厚度相同、粒径相同的情况下 ,8种滤料对 DTP的去除效果相差很大。活性氧化铝的效果明显要优于其他 7种滤料 ,在 3 h内对总磷的去除率逐渐降低 ,最高去除率为 98.26%,平均去除率为 82.19%,滤后出水 DTP平均浓度为 8.9 μg/L,其他 7种滤料的平均去除率都较低 ,介于 0%~30%之间。由于其他 7种滤料对磷的吸附作用很弱 ,有的几乎没有吸附作用 ,在过滤过程中被滤料颗粒吸附粘附的少量磷反而又被后来的水流冲脱 ,结果出现了去除率波动很大的现象。

图 1 不同滤料出水 DTP浓度  
Fig 1 Effluent DTP concentration by different filter materials

活性氧化铝是一种多孔、高分散度的材料 ,有很大的比表面积 ,其微孔表面具有强吸附性及吸湿性。对 DTP的去除主要是依靠其大比表面积产生的强烈吸附作用。活性氧化铝去除水中的 DTP可能有 2种方式 ,一种是吸附 ,一种是离子交换。因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

图 2 不同滤料对 DTP的平均去除率  
Fig 2 Average DTP removal rate by different filter materials

中心。含有游离碱的氧化铝具有阳离子的交换性 ,含有游离酸的氧化铝含有阴离子的交换性 ,活性氧化铝对阴离子的吸附交换顺序为<sup>[6]</sup>:OH<sup>-</sup>>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>>F<sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>I<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,因此 ,在水中 对 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的吸附能力是排在前位的。这也是吸附除磷效果较好的原因。表面络合吸附理论<sup>[7]</sup>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 ,羟基的氧化物表面随着水溶液的 pH值不同而不同 ,吸附 H<sup>+</sup>或 OH<sup>-</sup> ,产生表面带电现象 ,于是可以发生静电吸附现象 ,在离子交换和静电吸附的双重作用下 ,除磷效率会大幅度提高。可用吸附反应式表示<sup>[8]</sup>:



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 ,对磷吸附的最佳 pH值为 5~6<sup>[6]</sup>。为了验证这一结论 ,试验测定了活性氧化铝过滤出水的 pH值 ,如图 3所示 ,可以看出 ,出水的 pH值一直是增加的 ,也说明当进水呈微酸性时 ,对活性氧化铝吸附是有利的 ,而出水呈微碱性 ,对于水厂恰好能满足出水水质 pH值标准。

性氧化铝对浊度的去除效果和其他 7 种滤料相比并无优势。

图 3 活性氧化铝过滤出水的 pH 值

Fig 3 Effluent pH value of activated alumina

## 2.2 对颗粒态总磷的去除效果

取自来水加河流底泥及粘土按一定比例配制水样,将水样用  $0.45\ \mu\text{m}$  滤膜过滤,完毕后将滤膜上留下的颗粒用超纯水冲洗收集,此时,水中的磷绝大部分为颗粒态磷,稀释并配比为颗粒态总磷 (PP) 浓度为  $50\ \mu\text{g/L}$ 。在 pH 值为 7、滤速为  $8\ \text{m/h}$  时连续过滤 3 h,结果如图 4 和图 5 所示。由图 4 和图 5 可知,8 种滤料对 PP 的去除效果相差不大,活性氧化铝对 PP 的平均去除率为 78.33%,其他 7 种滤料对 PP 的平均去除率介于 60%~80%。因为滤料对 PP 的去除机理主要是截留与粘附作用,在各滤料的粒径范围、层厚、滤速基本相同的情况下,其截留效果是相近的。从对 PP 的过滤效果无法区别 8 种滤料的优劣性,体现不出活性氧化铝的优势。因此,可以认为活性氧化铝只有对 DTP 才体现其强大的吸附能力。因活性氧化铝内的微孔孔径有大小之分,大孔是微米级<sup>[9]</sup>,所以对小粒径微米级 PP 也有一定的粘附能力,这也是图 5 中活性氧化铝的除颗粒态总磷效果要稍微好于那些没有微孔的滤料的原因。

对一些水体中的总磷,溶解性正磷酸盐只占很少一部分,颗粒态及缩和磷酸盐占大多数,通过混凝沉淀过程溶解性正磷酸盐几乎全部被去除,颗粒态磷去除率可达 60% 左右,总磷的去除率可达 85% 左右<sup>[10]</sup>。混凝出水总磷大部分为缩和磷酸盐和颗粒态磷。因此,对于此种原水的混凝沉淀出水,用活性氧化铝进行过滤处理与其他滤料相比不具有相对优势,只有当滤前进水 DTP 浓度较高时,才能发挥其优势。

## 2.3 对浊度的去除效果

取北京某河水进行混凝沉淀试验,出水作为过滤原水。滤前进水浊度为  $3.18\ \text{NTU}$ ,调节 pH 值为 7,控制滤速为  $8\ \text{m/h}$ ,测得 8 种滤料对浊度的去除效果见图 6 和图 7。8 种滤料在 140 min 内都能将浊度降到  $1\ \text{NTU}$  以下,但平均去除率差别不大。活

图 4 不同滤料出水 PP 浓度

Fig 4 Effluent PP concentrations of different filter materials

图 5 不同滤料对 PP 的平均去除率

Fig 5 Average PP removal rate of different filter materials

图 6 不同滤料的出水浊度

Fig 6 Effluent turbidity of different filter materials

分析之,浊度体现的是水中胶体及大颗粒悬浮物质的浓度,过滤对浊度的去除主要靠滤料对悬浮

颗粒的拦截、粘附等作用,活性氧化铝和其他 7 种滤料粒径范围基本一致,其对颗粒物的拦截作用也很相似。另外,混凝出水中胶体颗粒一般带正电,活性氧化铝在中性水中带的也是正电,减弱了与胶体颗粒之间的静电吸附力<sup>[8]</sup>,这也抑制了活性氧化铝表面对胶体颗粒的吸附。对比图 5 和图 7 发现,对 8 种滤料,水中的 PP 的去除率与浊度的去除率基本上接近,由此可推断,PP 浓度的大小可以反映浊度的大小,在原水浊度较大的情况下,PP 的浓度也会较大。当原水中 PP 占总磷的比例较大时,用活性氧化铝作滤料难以发挥其对磷的吸附性能优势。当 DTP 占总磷比例较大时,用活性氧化铝过滤则能发挥其吸附性能优势。

图 7 不同滤料对浊度的平均去除率

Fig 7 Average turbidity removal rate of different filter materials

### 3 结 论

(1)在滤料的厚度相同、粒径范围一致、pH 值、滤速相同的情况下,活性氧化铝对 DTP 的去除效果明显要优于其他 7 种滤料,活性氧化铝对 DTP 的平均去除率为 82.19%。

(2)试验表明,活性氧化铝和其他 7 种滤料去除 PP 效果相近,活性氧化铝对 PP 的去除不存在优势。可以认为活性氧化铝对磷的去除优势主要体现在对 DTP 的吸附能力上。

(3)除浊试验表明,活性氧化铝对于浊度的去除效果和其他 7 种滤料相比并不突出。吸附作用较强的活性氧化铝对于浊度去除没有优势。

(4)当原水中 DTP 占总磷比例较大时,用活性氧化铝过滤能充分发挥其吸附性能优势,对总磷去除效果较好。

### 参 考 文 献

- [1] Miettinen I T, Vartiainen T, Martikainen P. J. Phosphorus and bacterial growth in drinking water Appl Environ Microbiol, 1997, 63 (8): 3242 ~ 3245
- [2] 桑军强,余国忠,张锡辉,等. 磷与水中细菌再生长的关系. 环境科学, 2003, 24 (4): 81 ~ 84
- [3] 桑军强,张锡辉,周浩晖,等. 总磷作为自来水生物稳定性控制指标的研究. 水科学进展, 2003, 11 (2): 720 ~ 724
- [4] Sathasivan A, Ohgaki S, Yanamoto K, et al Role of inorganic phosphorus in controlling regrowth in water distribution system. Wat Sci Technol, 1997, 35 (8): 37 ~ 44
- [5] 李星,聂学峰,杨艳玲. 孔雀绿 磷钼杂多酸分光光度法测定水中痕量磷. 哈尔滨商业大学学报, 2006, 21 (5): 558 ~ 562
- [6] 丁文明,黄霞. 废水吸附法除磷的研究进展. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3 (10): 23 ~ 27
- [7] Anderson M. A., 刘莲生译. 水溶液吸附化学. 北京:科学出版社, 1989
- [8] Brattebo H. Phosphorus removal by granular activated aluminum. Wat Res, 1986, 20 (8): 1811 ~ 1817
- [9] 刘纯玉,刘朝霞. 活性氧化铝及其发展. 轻金属, 2001, (4): 24 ~ 25
- [10] 冯萃敏,龙莹洁,王俊岭. 六种混凝剂的除磷效果及影响因素分析. 北京建筑工程学院学报, 2006, 22 (2): 24 ~ 26