doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.08.015

脱膜剂对石英砂表面活性滤膜脱膜效果比较

郭英明,黄廷林,文 刚,曹 昕,丛 菁

(西安建筑科技大学 环境与市政工程学院,西安 710055)

摘 要: 为解决水厂滤池反冲洗周期逐渐缩短的问题,利用 HCl、Na_2SO_3 与 H_2O_2 3 种脱膜剂,对表面滤膜过度增长的石英砂活性滤料进行静态脱膜实验,确定最适脱膜剂投量与脱膜时间,应用于中试动态过滤系统中.利用扫描电子显微镜(SEM)与 X 射线荧光光谱分析(XRF)对脱膜前后滤料进行微观表征.结果表明:静态实验确定 HCl 的最适投量为 14.6 mg/g,Na_2SO_3 与 H_2O_2 的最适投量均为 11.7 mg/g,3 种脱膜剂最适脱膜时间均为 40 min;中试系统经脱膜剂处理后,滤层空隙率与反冲洗周期均明显提高,HCl 脱膜效果尤其突出,经 HCl 处理后,滤层空隙率由脱膜前的 27.7%提高至 39.1%,反冲洗周期由脱膜前的33.7 h提高至 61.6 h;同时,滤柱内石英砂滤料催化氧化活性并未受到影响,出水水质仍稳定达标.SEM 及 XRF 表征结果表明,滤料表面的滤膜被部分剥离,滤膜表面形貌与元素组成均无明显变化.综合考虑反冲洗周期恢复效果与经济因素,HCl 为最优的脱膜剂选择.

关键词: 脱膜;反冲洗周期;中试;HCl

中图分类号: X52 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2016)08-0091-05

Comparisons of the film peeling from the quartz sands filter using film peeling solvents

GUO Yingming, HUANG Tinglin, WEN Gang, CAO Xin, CONG Jing

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: To solve the problem of backwashing interval shortness of water plants, several film peeling solvents including HCl, Na_2SO_3 and H_2O_2 were examined to peel off the overgrown filter film from filter sands surface. An optimized dosage and time were determined by batch tests. Subsequently, the optimized conditions were tested in the pilot-scale columns. The filter sands before and after treatment were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The results demonstrated that the optimized dosage and time by HCl peeling were found to be 14.6 mg/g film and 40 min, and they were 11.7 mg/g film and 40 min for both Na_2SO_3 and H_2O_2. After treatment by the film peeling solvents, the backwashing interval could be efficiently recovered. Especially for HCl, the bed voidage increased from 27.7% to 39.1%, and the backwashing interval increased from 33.7 h to 61.6 h. At the same time, the catalytic oxidation activity was not affected by the peeling, and the water quality of effluent was still lower than the permitted limit. From the results of SEM and XRF, the morphologies and elements of some films were rarely changed. Considering the recovery of the backwashing interval and economic factors, HCl is a suitable choice for peeling off the filter film.

Keywords: peeling off film; backwashing interval; pilot-scale; HCl

水厂滤池通常使用石英砂作为滤料,在运行过程中,滤料表面逐渐形成一层黑色氧化膜,其主要成分为锰、铁、硅、镁、铝[1-2].持续运行 1~2 a 后,滤膜厚度逐渐增加,过度增长的滤膜会导致滤层空隙率与截留效率降低,缩短滤料使用寿命[3],导致滤池反冲洗周期缩短,产水量下降[4-5].反冲洗周期是反映滤池运行性能的重要参数[6-7],通过更换滤料实现对滤池反冲洗周期的恢复,势必导致较高的运行成本[8-9],因此,通过投加脱膜剂实现对滤池反冲洗周期的恢复具有重要意义.

本研究利用 HCl、Na_2SO_3 和 H_2O_2 处理表面滤膜过厚的成熟石英砂滤料,通过静态实验确定最适脱膜剂投量与脱膜时间,并应用于动态中试系统中.考察了各处理条件下滤层空隙率与反冲洗周期的恢复情况以及各脱膜过程对滤料催化氧化活性的影响.

1 实 验

1.1 污染物负荷与中试系统

实验原水取自西北地区某市一饮用水水源井,

收稿日期: 2015-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(51278409,51308438);陕西省自然科学基础研究计划项目(2014JZ015);中建股份科技研发课题(CSCEC-2014-Z-32)

作者简介: 郭英明(1987—),男,博士研究生;
黄廷林(1962—),男,教授,博士生导师

通信作者: 黄廷林,huangtinglin@xauat.edu.cn

取水深度位于地面以下 40 m 处,水质情况如表 1 所示.由表 1 可知,氨氮、锰与总铁为实验原水中主要污染物,分别超标 2.5 倍、7.5 倍、3 倍左右[10].

中试系统流程见图 1,包括 4 支有机玻璃滤柱,滤柱内径 0.1 m,高 3.8 m,过滤层高 1.1 m,底部承托层高 0.3 m,承托层下方配水布气室高 0.4 m,溢流口至滤柱顶端高 0.4 m.过滤时,所有滤柱运行滤速均为8.0 m/h,接触时间约 8 min.当水位达到溢流口(距滤层表面约 1.6 m处),或出水水质出现超标现象,需对滤柱进行反冲洗操作.反冲洗强度为:气冲强度 14.1 ~ 20 L/(S·m^2),水冲强度 4.2~10 L/(S·m^2).步骤为:单独气冲 3 min;气水联合冲 4 min;水冲 3 min.

表 1　原水污染物负荷

Tab.1　Water quality of raw water

指标	pH	温度/℃	溶解氧/(mg·L^{-1})	浊度/NTU	ρ(氨氮)/(mg·L^{-1})	ρ(锰)/(mg·L^{-1})	ρ(总铁)/(mg·L^{-1})
数值	7.8±0.5	15.0±2.5	1.45±0.56	1.45±0.55	1.20±0.25	0.75±0.25	0.90±0.25
地下水质量标准 GB/T 14848—9	6.5~8.5	—	—	3.00	0.50	0.10	0.30

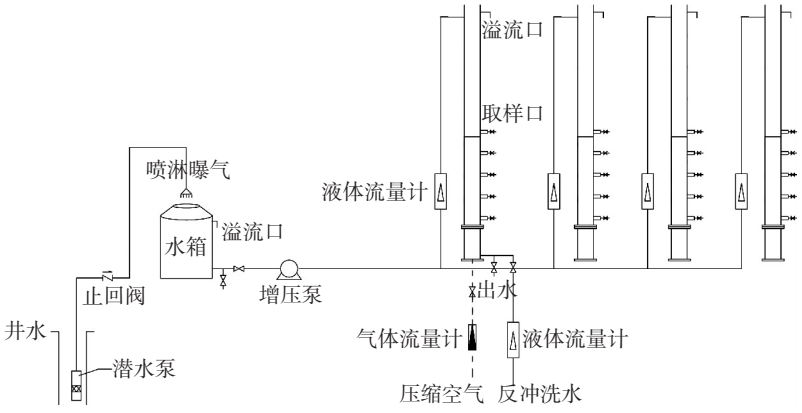


图 1　中试实验系统流程

Fig.1　Schematic of pilot-scale filter system

1.2　静态实验与中试动态实验

静态脱膜实验中,以不同质量浓度 HCl、Na_2SO_3 及 H_2O_2 溶液作为脱膜剂.其中,HCl 利用浓盐酸稀释制得(分析纯,北京化工厂);Na_2SO_3 利用分析纯试剂配制(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司);H_2O_2 利用质量分数为 30% 的过氧化氢溶液制得(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司).HCl 质量浓度分别为 0.1, 0.5, 1.0, 1.2, 1.5, 2.0 g/L, Na_2SO_3 与 H_2O_2 质量浓度分别为 0.1, 0.5, 1.0, 1.2, 1.5 g/L.考察各质量浓度下不同作用时间内各脱膜剂对滤膜的剥离效果,作用时间分别为 t = 5, 10, 20, 40, 80 min.静态实验使用的反应器和具体实验步骤见文献[11].

中试动态脱膜实验在 4 支相同规格的有机玻璃滤柱中进行,其中 1 支作为空白对照(未投加脱膜剂).参照静态实验确定的最优投量与脱膜时间,向另外 3 支中试滤柱中分别投加 3 种脱膜剂,滤柱内脱膜剂液位高于滤料表面 1 m 左右,自滤柱底部持续通入一定量气体,使部分滤料处于流态化状态,实现脱膜剂与滤料表面最大程度的接触,达到剥离过度生长滤膜的处理效果,从而实现恢复反冲洗周期的目的.滤层空隙率的计算过程见文献[11].

1.3　分析方法

利用纳氏试剂比色法测定氨氮质量浓度,利用邻菲啰啉分光光度法测定总铁质量浓度,利用高碘酸钾氧化分光光度法测定锰离子质量浓度[12](HACH, DR5000).采用便携式检测仪(HACH, HQ30d)测定 DO 与 pH.实验中选用的试剂为分析纯,溶液由去离子水配制.

1.4　表征方法

利用冷冻干燥机(FD-1D-50 型)对脱膜前后石英砂成熟滤料进行冷冻干燥,保存在密封真空管中[13].利用扫描电子显微镜(SEM, JEOL-JSM6360LV)分别对石英砂成熟滤料脱膜前后表面活性滤膜形貌进行微观表征.利用 X 射线荧光光谱分析(XRF, Bruker-AXS-S4 type)分别对石英砂活性滤料脱膜前后元素组成进行分析.

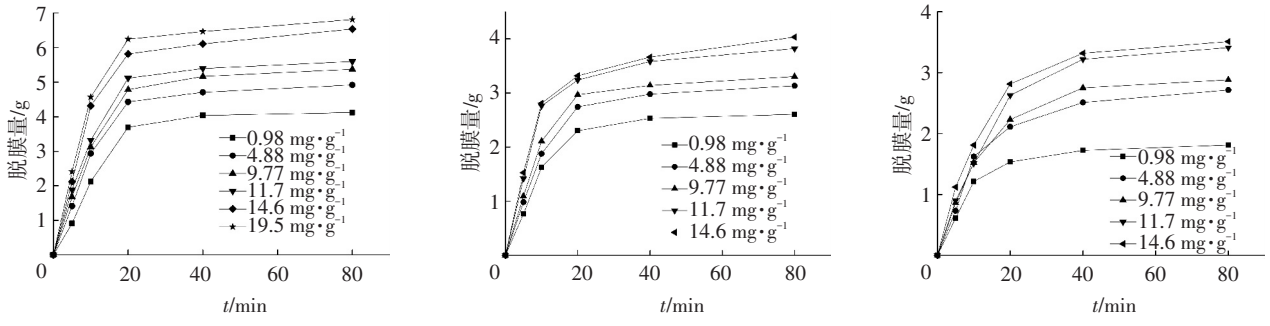
2　结果与分析

2.1　静态脱膜效率分析

在一定的污染物进水负荷条件下,中试系统持续运行了两年,反冲洗周期逐渐缩短,从最初的 65 h 降至 35 h[11].这是由于石英砂滤料表面的滤膜逐渐增厚,使得滤层空隙率降低,导致反冲洗周期缩短.

反冲洗过程是减小滤层阻塞的必要步骤[14-15]，然而，传统反冲洗工艺难以破坏滤膜结构，对滤膜的剥离能力有限，即使提高反冲洗强度，也很难实现对反冲洗周期的恢复[16-17]．本文以 HCl、Na_2SO_3 及 H_2O_2 作为脱膜剂，对滤膜物质进行化学剥离．

静态实验每组中石英砂活性滤料用量均为650 g，滤膜物质占滤料总质量的 6.3%左右[11]，约 40.95 g.HCl 质量浓度分别为 0.1，0.5，1.0，1.2，1.5，2.0 g/L，Na_2SO_3 及 H_2O_2 质量浓度分别为 0.1，0.5，1.0，1.2，1.5 g/L.不同处理条件下脱膜结果如图 2 所示.可以看出，在 3 种脱膜剂作用下，滤料的脱膜量于 40 min 后均趋于稳定，故最适脱膜时间均为40 min.从经济成本与脱膜效果两方面因素考虑，HCl 的最适投量为 14.6 mg/g，Na_2SO_3 和 H_2O_2 的最适投量均为 11.7 mg/g.



(a) HCl　(b) Na_2SO_3　(c) H_2O_2

图 2　不同脱膜剂在不同条件下的脱膜量

Fig.2　Curves of film peeling amount with time at different concentrations film peeling solvents

不同脱膜剂对滤膜物质剥离的原理不尽相同，各自的具体作用机理正在进一步研究中，大体如下：盐酸对滤膜表面的金属氧化物具有溶解作用，破坏了氧化物晶格结构，实现了对滤膜物质的剥离；亚硫酸钠对滤膜中氧化物物质具有还原效应，破坏滤膜结构；过氧化氢具有强氧化性，对滤膜结构中对氧化物颗粒起交联的骨架结构具有破坏作用，以此来实现对滤膜物质的剥离．

一般情况下，脱膜量越大，反冲洗周期恢复效果越好，然而若脱膜量过大可能对滤料表面滤膜活性产生影响，进而降低滤池的处理效果[18]．因此，需利用动态中试实验对静态实验所确定的最适脱膜条件加以验证．

2.2　动态中试系统过滤效果

2.2.1　脱膜过程对反冲洗周期恢复的影响

于中试系统中对静态实验所确定的最适脱膜条件进行验证，滤层空隙率与反冲洗周期变化如图 3 所示.可以看出，中试滤柱经 3 种脱膜剂处理后，滤层空隙率与反冲洗周期均明显提高.HCl脱膜效果尤其突出，经 HCl 处理后，反冲洗周期提高约 28 个小时.脱膜处理破坏了滤膜表面结构，使部分滤膜被剥离，从而达到脱膜的目的，恢复了滤柱的反冲洗周期．

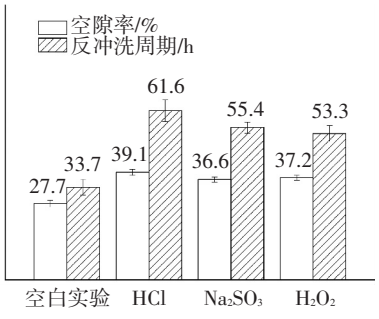
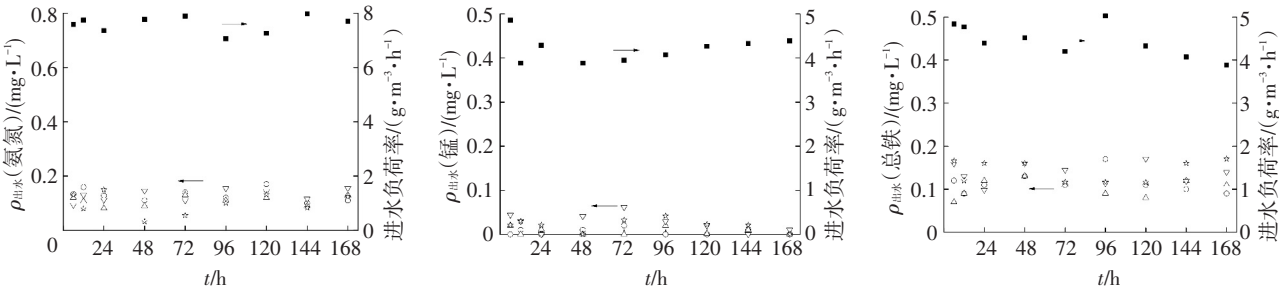


图 3　脱膜处理后中试滤层空隙率和反冲洗周期的变化

Fig.3　Effects of peeling treatments on the bed voidages and backwashing intervals of filter columns

2.2.2　脱膜过程对滤柱过滤能力的影响

由表 1 可知，原水中主要污染物（氨氮、锰和总铁）均严重超标，实现对滤柱反冲洗周期的恢复须以出水水质稳定达标为前提.不同脱膜剂处理后滤柱对污染物去除效果如图 4 所示．



(a) 氨氮　(b) 锰　(c) 总铁

■进水负荷率；○出水(空白)；△出水(HCl)；▽出水(Na_2SO_3)；☆出水(H_2O_2)

图 4　中试滤柱在不同脱膜剂脱膜处理后的进水负荷率和出水水质变化

Fig.4　Effects of peeling treatments on water quality of effluents and influent loading rate of filter column

由图 4 可以看出,经不同脱膜剂处理后,中试系统出水中各污染物(氨氮,锰和总铁)均可保持稳定达标.同时由图 3 可知,反冲洗周期恢复效果明显,其中 HCl 处理效果最好.前期实验结果表明,HCl 对滤柱进行脱膜处理后,中试滤柱沿程以及出水 pH 只降低了 0.3~0.5 个单位,并未影响出水水质.因此,HCl 作为脱膜剂是可行的.值得注意的是,当脱膜剂质量浓度过高,脱膜量过大,滤料表面滤膜催化氧化活性遭到破坏,会导致出水中氨氮质量浓度超标,需经 12 d 左右才可恢复对氨氮的有效去除.故脱膜剂投量不宜过高.

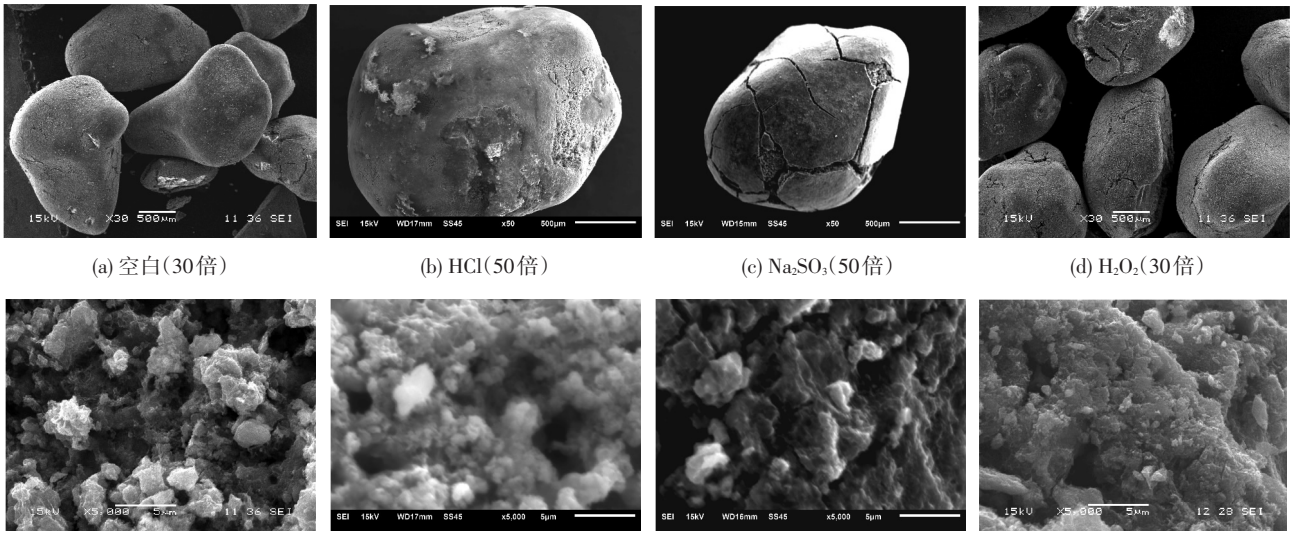
2.3 脱膜前后滤料表面微观表征

2.3.1 滤料表面形貌的变化(SEM)

通过 SEM 表征滤膜表面结构的变化,结果如图 5所示.由低倍(30~50 倍)SEM 图可知,石英砂滤料表面滤膜经脱膜剂处理后,部分滤膜剥离脱落,此为反冲洗周期恢复的主要原因.由高倍(5 000 倍)SEM 图可知,滤膜表面存在粒径为 1~6 μm 的氧化物颗粒物质,为氨氮等其他污染物氧化过程提供了活性位.脱膜剂处理后,滤膜表面形貌未发生明显变化,故对氨氮等污染物的去除效果基本不变,微观表征结果与中试实验结果一致.

2.3.2 滤料元素组成变化(XRF)

利用 XRF 对脱膜前后滤料元素组成变化进行表征,结果如图 6 所示.可以看出,脱膜前后滤料主要元素组成变化不大,铁锰氧化物为滤膜物质的主要成分.除此之外,Mg、P、S、Cl 等其他元素由于含量较少并没有给出.滤膜中氧化物成分对氨氮等污染物的去除起关键作用[18].



(a) 空白(30倍) (b) HCl(50倍) (c) Na_2SO_3(50倍) (d) H_2O_2(30倍)

(e) 空白(5 000倍) (f) HCl(5 000倍) (g) Na_2SO_3(5 000倍) (h) H_2O_2(5 000倍)

图 5 不同处理条件下脱膜前后石英砂滤料表面的 SEM 表征

Fig.5 Scanning electron microscopy (SEM) images of the quartz sand surface before and after peeling treatment

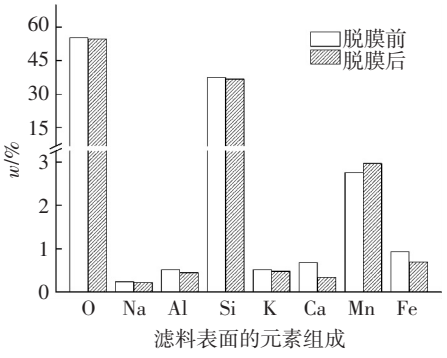


图 6 脱膜(1.5 g/L 的 HCl 溶液)前后石英砂滤料表面的元素组成

Fig.6 Elemental composition of the filter sands before and after peeling treatment (HCl of 1.5 g/L)

2.4 不同脱膜剂的经济分析

脱膜处理的目的是在不影响活性滤料处理效果的前提下,对滤膜进行一定程度的破坏,实现对反冲洗周期的恢复,操作时机视滤池反冲洗周期变化情况而定,不属于常规工艺范畴.一次脱膜处理后,滤柱往往可维持较长时间的稳定运行,因此,较高的单次投药成本是可以接受的.按 CJ24 · 1—88《水处理用石英砂滤料》附录 A 之 3.2 规定的检验方法即比重法,测定石英砂活性滤料密度为 2.2 g/cm^3.单位体积滤料所消耗脱膜剂质量记为 W(t/ m^3),处理单位体积滤料所需药剂费用记为 Q(元/m^3),经济分析见表 2.可以看出,以 HCl 作为脱膜剂,药剂费用明显低于另两种,且其剥离效果最佳,反冲洗周期恢复效果最显著.综合考虑反冲洗周期恢复效果与经济因素,HCl 为最优的脱膜剂选择.

表 2 不同脱膜剂经济分析

Tab.2 Economic analysis of several peeling solvents

脱膜剂	W/(t · m^{-3})	单价/(元 · t^{-1})	Q(元 · m^{-3})	剥离效果	方案综合比较优势
HCl	2.030	300	609	☆☆☆	★★★
Na_2SO_3	1.625	2 200	3 575	☆☆	★★
H_2O_2	1.625	1 600	2 600	☆	★

注:☆越多,表示剥离效果越好;★越多,表示优越性越高.

3　结　论

1）由静态实验结果可知，各脱膜剂的最优脱膜时间均为 40 min. HCl 最适投量为 14.6 mg/g，Na_2SO_3与 H_2O_2最适投量均为 11.7 mg/g.

2）石英砂活性滤料经 HCl、Na_2SO_3和 H_2O_2处理后，空隙率与反冲洗周期均明显提高，其中 HCl 处理后反冲洗周期恢复效果最佳.在本研究所确定的处理条件下，各脱膜剂对中试系统中污染物处理效果并无显著影响.

3）由 SEM 与 XRF 表征结果可知，脱膜剂处理后，部分滤膜自滤料表面剥离脱落，此为反冲洗周期恢复的主要原因.同时，滤膜表面形貌与滤料元素组成无明显变化，滤料去除污染物能力未受脱膜处理过程影响，与中试实验结果一致.

4）从经济和脱膜效果因素综合考虑，选择 HCl 作为最优的脱膜剂.

参考文献

[1] 汤光明，郭雪松.滤料表面黑化物质的组成及其洗除技术研究[J].净水技术，2002，21(1)：35-37.
TANG Guangming，GUO Xuesong.Study on the chemical composition and clean methods of surface adhesive materials of blackened sand filter [J]. Water Purification Technology，2002，21(1)：35-37.

[2] 郭雪松，施周，邱振华，等.黑化砂与清洗再生砂过滤效果研究[J].给水排水，2003，29(10)：76-80.
GUO Xuesong，SHI Zhou，QIU Zhenhua，et al. Blackened sand reclaimed sand filtration and cleaning effectiveness research [J]. Water Supply and Drainage，2003，29(10)：76-80.

[3] 纪银传，庄金练，曾华屹，等.梅岭水厂 V 型滤池黑化石英砂滤料解决方案[J].城镇供水，2010(1)：22-25.
JI Yinzhuan，ZHUANG Jinlian，ZENG Huayi，et al. The solutions of blackening quartz sand in Mei-Ling water plant V-filter [J]. Urban Water Supply，2010(1)：22-25.

[4] CHIPPS M J，BAUER M J，BAYLEY R G. Achieving enhanced filter backwashing with combined air scour and sub-fluidising water at pilot and operational scale [J]. Filtration & Separation，1995，32(1)：55-54.

[5] SERRA C，DURAND B L，CLIFTON M J，et al. Use of air sparging to improve backwash efficiency in hollow-fiber modules [J]. Journal of Membrane Science，1999，161(1)：95-113.

[6] 张宝杰，闫立龙，甄捷，等.曝气生物滤池最佳反冲洗周期及反冲洗方式研究[J].哈尔滨工业大学学报，2006，38(7)：1045-1046.
ZHANG Baojie，YAN Lilong，ZHEN Jie，et al. Research on the optimum backwashed cycle and the backwashed methods of the bioloigical aerated filtrated reactor [J]. Journal of Harbin Institute of Technology，2006，38(7)：1045-1046.

[7] 程庆锋，李冬，李相昆，等.反冲洗周期对生物除锰滤池去除效果的影响[J].环境工程学报，2014，8(1)：72-76.
CHENG Qingfeng，LI Dong，LI Xiangkun，et al. Influence of backwashing period on removal efficiency in a biological manganese removal filter [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering，2014，8(1)：72-76.

[8] HONG S，KRISHNA P，HOBBS C，et al. Variations in backwash efficiency during colloidal filtration of hollow-fiber microfiltration membranes [J]. Desalination，2005，173(3)：257-268.

[9] 施周，祁亚娟.黑化砂在运行中的过滤效果评价[J].净水技术，2006，25(3)：65-67.
SHI Zhou，QI Yajuan.Evaluation of filtration performance property of darkened sands [J]. Water Purification Technology，2006，25(3)：65-67.

[10] 中华人民共和国卫生部，国家标准化管理委员会.生活饮用水卫生标准：GB/5749—2006 [S].北京：中国标准出版社，2006.
People's Republic of China Ministry of Health，the National Standardization Management Committee. Standards for Drinking Water Quality：GB/5749—2006 [S]. Beijing：China Standard Press，2006.

[11] GUO Yingming，HUANG Tinglin，WEN Gang，et al. Comparisons of the film peeling from the composite oxides of quartz sand filters using ozone，hydrogen peroxide and chlorine dioxide [J]. Journal of Environmental Sciences，2015，34：20-27.

[12] 国家环境保护总局，水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法[M].4 版. 北京：中国环境科学出版社，2002.
State Environmental Protection Administration，Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods Editorial Board. Water and wastewater monitoring and analysis methods [M] .4th edition. Beijing：China Environmental Science Press，2002.

[13] ZHAO Liyan，WANG Xuekai，GUO Yuguo，et al. Adsorption of methylene blue on the muscovite [J]. Acta Physico-chimica Sinica，2003，19(10)：896-901.

[14] RITTMANN B E，STILWELL D，GARSIDE J C，et al. Treatment of a colored groundwater by ozone-biofiltration：pilot studies and modeling interpretation [J]. Water Research，2002，36 (13)：3387-3397.

[15] LIU Bing，GU Li，YU Xin，et al. Dissolved organic nitrogen (DON) profile during backwashing cycle of drinking water biofiltration [J]. Science of the Total Environment，2012，414：508-514.

[16] 熊云，周建东，米海蓉.滤池中污染滤料的清洗再生与再利用[J].黑龙江水专学报，2004，31(3)：82-83.
XIONG Yun，ZHOU Jiandong，MI Hairong. Cleaning and recycle-use of polluted filter material at a filter bed [J]. Heilongjiang Hydraulic Engineering College，2004，31(3)：82-83.

[17] YANG Jinshui，LIU Weijie，LI Baozhen，et al. Application of a novel backwashing process in upflow biological aerated filter [J]. Journal of Environmental Sciences，2010，22(3)：362-366.

[18] HUANG Tinglin，CAO Xin，ZHANG Qian，et al. Catalytic oxidation of high-concentration ammonia in groundwater by a naturally formed co-oxide filter film [J]. Desalination and Water Treatment，2014，52(7/8/9)：1615-1623.

（编辑　刘　彤）