

小型一体式净水器净水材料性能研究

刘国华¹, 陈少华², 朱松锋², 高镜清²

(1. 河南机电高等专科学校 河南 新乡 453000; 2. 郑州大学 化学与分子工程学院 河南 郑州 450001)

摘要: 为研制小型一体式净水器滤芯, 选用活性炭纤维(ACF)、凯得菲(KDF)和壳聚糖作为净水材料, 对水中低浓度的 Cd^{2+} 、余氯和氯仿进行去除. 研究了振荡时间、净水材料用量和初始质量浓度对不同材料净化效果的影响, 并进一步确定了滤芯的最佳质量配比方案为 ACF:KDF:壳聚糖=2:1:1. 其处理后的 Cd^{2+} 、余氯和氯仿溶液质量浓度分别小于0.003、0.02和0.020 mg/L. 处理负荷较高, 且水质得到较好的改善, 能满足人体直接饮用的标准.

关键词: 小型一体式净水器; 滤芯; 活性炭纤维; 凯得菲; 壳聚糖

中图分类号: O 69

文献标志码: A

文章编号: 1671-6841(2013)04-0077-05

DOI: 10.3969/j.issn.1671-6841.2013.04.016

0 引言

小型一体式净水器是饮用水深度净化的小型化设备, 通过净水材料的优化组合实现水质净化, 具有小巧易用、无需电源、适应性强等特点^[1-2]. 不仅适用于日常水质改善, 更被广泛使用于应急饮用水净化. 目前国内对于小型一体式净水器滤芯的研制较国外尚有较大差距, 其技术多靠进口^[3]. 且对于小型滤芯的研究多集中于中高浓度污染物, 缺少微量污染物深度净化的研究.

重金属离子和挥发性有机物(VOC)是我国微污染源水中的常见污染物. Cd^{2+} 作为重金属离子的代表, 由其引起的水污染事件近年来呈上升趋势. VOC种类繁多, 研究过程复杂, 实际研究中多采用氯仿替代试验. 另外, 市政自来水经加氯消毒后会残留一定量的余氯, 长期饮用危害身体健康. 因此试验中选择 Cd^{2+} 、氯仿和余氯为研究对象进行去除试验.

活性炭纤维(ACF)发达的比表面积和较窄的孔径分布使得它具有比普通活性炭更好的吸附性能, 被视为一种理想的净水材料^[4]. 凯得菲(KDF)是一种高纯度铜锌合金, 可以通过氧化还原作用, 去除水中的重金属离子和余氯, 抑制微生物的生长^[5]. 壳聚糖是由自然界广泛存在的几丁质加工而来, 可以通过螯合和吸附作用去除水中的污染物^[6], 目前国内外缺少其在小型净水器滤芯中应用的研究. 结合净水效果和经济性考虑, 试验中选择ACF、KDF和壳聚糖为净水材料, 对材料的净水效果和质量配比进行了研究. 通过静态试验探讨了振荡时间、净水材料用量和初始质量浓度对净水材料净化效果的影响, 通过动态试验模拟实际净水过程研究了不同质量配比滤芯对微量污染物的去除效果和处理负荷, 以取得滤芯的最佳净水材料配比, 为其广泛应用提供理论依据, 并对活性炭纤维进行了再生试验以研究其回收再利用的可行性.

1 试验部分

1.1 试验材料

ACF(秦皇岛紫川)、KDF(美国KDF FLUID TREATMENT)和壳聚糖(国药集团)均取40~60目颗粒备用. ACF使用前需预处理, 先浸泡于10%盐酸12h, 后用NaOH溶液中和至 $\text{pH}=7$, 超纯水反复洗涤数次后, 于378 K烘干12h.

收稿日期: 2013-03-06

基金项目: 国家外专局引智项目, 编号W2011035.

作者简介: 刘国华(1979-), 男, 讲师, 硕士, 主要从事环境污染控制理论与技术研究; 通讯作者: 高镜清(1980-), 男, 讲师, 博士, 主要从事水污染控制与生态修复研究, E-mail: jingqingao@zzu.edu.cn.

1.2 试验设计与方法

Cd^{2+} 、氯仿和余氯的去除试验以我国《生活饮用水卫生标准》^[7]和美国国家卫生基金会对小型一体式净水器净水效果一级标准^[8]中的具体要求为参考,对各项净水指标进行设置(表1)。 Cd^{2+} 浓度检测使用 PE AA-800 石墨炉型原子吸收分光光度计(美国 PE),在波长 228.89 nm 下进行检测。余氯溶液采用 N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐分光光度法测定,仪器为 UV-2450 紫外可见分光光度计(日本岛津)。氯仿浓度用 HP-6890 气质色谱仪(美国惠普)以顶空气相色谱法进行检测。微波再生使用 MJ-2270EGC 型微波炉(海尔集团)。

1.2.1 静态试验:三种净水材料净水效果研究 试验使用恒温摇床(ZH-WY-2102 上海智诚)控制温度 295 K 和振荡速率 80 r/min 不变。取 100 mL 试验溶液于锥形瓶中,不同试验中振荡时间(30 min)、净水材料用量(1.0 g)和初始质量浓度(同表1 进水质量浓度)发生相应变化,研究该因素对净化效果的影响。

1.2.2 动态试验:不同净水材料配比滤芯的净水效果研究 试验装置为厚 0.2 cm 有机玻璃制成,内径 6 cm,高 10 cm,如图 1 所示。试验前先用超纯水彻底浸透,以防止在试验中截留空气。进水质量浓度如表 1 所示;试验温度 295 K;蠕动泵控制流量保持在 3 mL/s。将调好流速的溶液与进水管接通,定时对出水溶液进行取样测定。

1.2.3 动态试验:达标滤芯处理负荷研究 确定出水水质达标的滤芯组合后,处理定量 Cd^{2+} 、余氯和氯仿溶液,并取样测定。为方便控制试验过程,蠕动泵流量调节为 30 mL/s,其他条件同前述动态试验。

1.2.4 活性炭再生试验 对已吸附饱和 Cd^{2+} 、余氯或氯仿的 ACF 先在 0.1 mol/L 盐酸中连续搅拌 3 h,然后于微波炉中微波 5 min(功率 300 W)进行解析再生。解析后的 ACF 再次吸附 Cd^{2+} 、余氯或氯仿,计算吸附量和再生率,以考察 ACF 能否再利用。

表 1 净水指标

| 指标 | 进水质量浓度 | 出水质量浓度 |
|------------------|--------|--------|
| Cd^{2+} | 0.03 | 0.005 |
| 余氯 | 1.00 | 0.02 |
| 氯仿 | 0.10 | 0.02 |

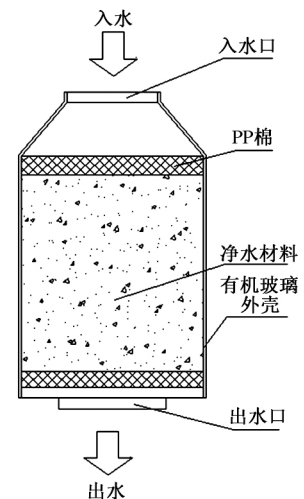


图 1 净水试验装置切面图

Fig. 1 Cutaway view of experimental apparatus for water filter

2 结果与讨论

2.1 三种净水材料净水效果研究

振荡时间、净水材料用量和初始质量浓度对三种净水材料净化效果均具有显著的影响,如图 2。随着振荡时间超过 30 min,ACF 对于 Cd^{2+} 的去除率稳定在 80% 以上,壳聚糖和 KDF 在 75% 以上。一定条件下,随着净水材料用量的增加, Cd^{2+} 的去除率也增加,但增加趋势逐渐缓慢,其中,ACF 和壳聚糖用量 > 1.0 g 时,去除率 > 85%。试验数据显示,ACF、KDF 和壳聚糖对 Cd^{2+} 都有着较好的去除效果,与国内外相关的报道^[4-6]基本相符。因此在单独考虑 Cd^{2+} (重金属)污染水净化的角度,三种材料都可以备选为净水器滤芯材料,并首选 ACF。

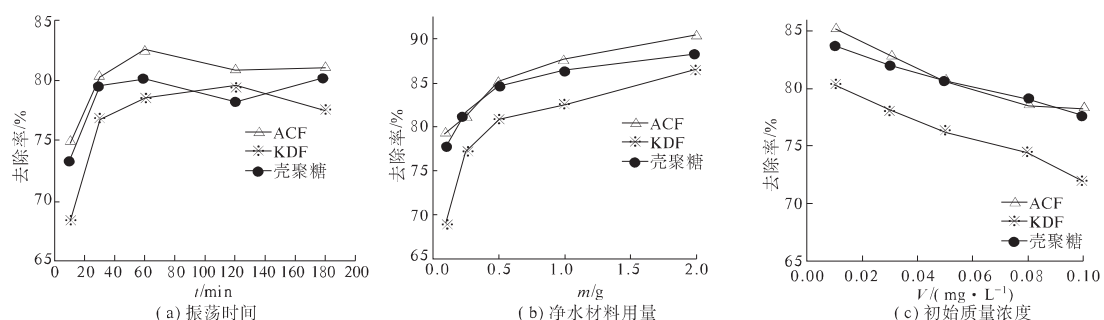


图 2 振荡时间、净水材料用量、初始质量浓度对 Cd^{2+} 的去除效果影响

Fig. 2 Effect of contact time, dose and initial concentration on Cd^{2+} removal efficiency

由图3可知,当材料用量 $>0.25\text{ g}$,振荡时间 $>60\text{ min}$,KDF与ACF对余氯的去除率 $>90\%$ 并达到稳定,KDF略优于ACF.壳聚糖对余氯的净化效果较差,去除率低于 60% .这是由于壳聚糖去除水中的污染物质主要通过螯合和吸附作用,其对余氯的吸附能力有限,去除效果并不理想^[6],国内外也较少有壳聚糖去除余氯的研究.因此,为达到对余氯的去除要求,应优先选择KDF和ACF作为滤芯材料.

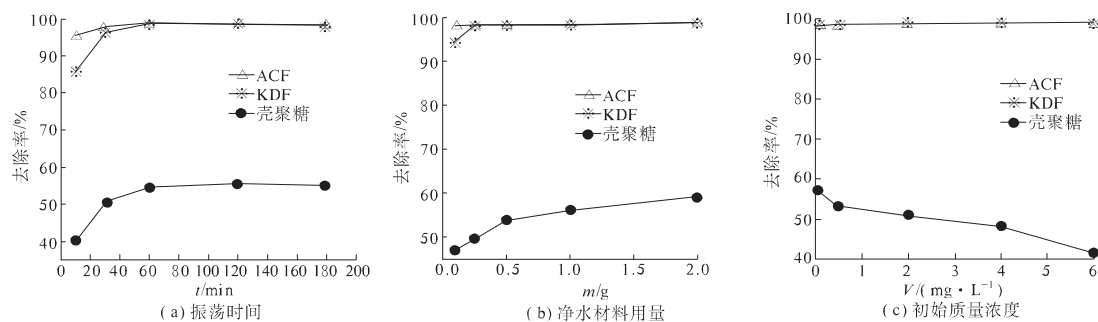


图3 振荡时间、净水材料用量、初始质量浓度对余氯的去除效果影响

Fig. 3 Effect of contact time, dose and initial concentration on residual chlorine removal efficiency

从图4可以看出,ACF对于氯仿的去除率 $>70\%$.除振荡时间小于 30 min 的条件下,壳聚糖对氯仿的净化效果都优于ACF,达 80% 以上.然而,KDF对氯仿的净化效果不理想,小于 20% .这是因为KDF是一种高纯度铜锌合金,其对污染物的去除是通过氧化还原作用来实现的^[5],使用KDF通过氧化还原作用去除氯仿是很难实现的,所以KDF对氯仿的净化效果较差.因此,KDF不能单独作为滤芯材料,可搭配壳聚糖和ACF使用,以保证滤芯对氯仿类挥发性有机物的去除效果.

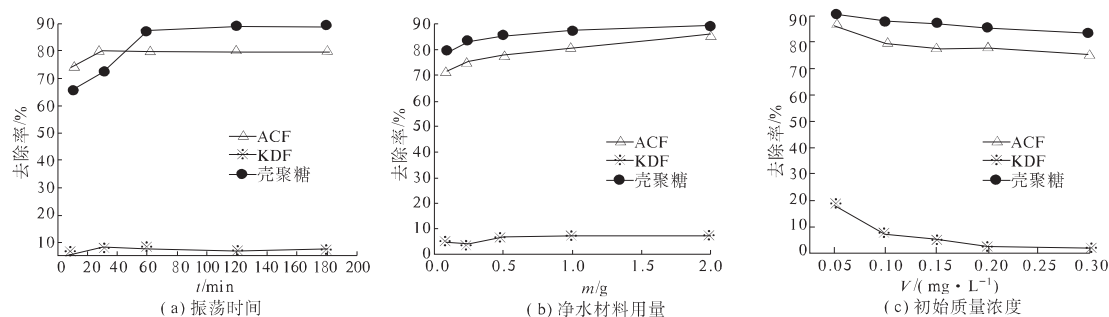


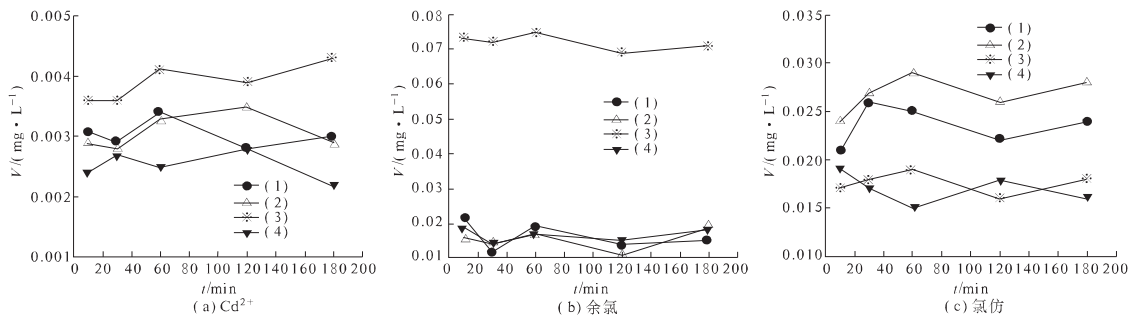
图4 振荡时间、净水材料用量、初始质量浓度对氯仿的去除效果影响

Fig. 4 Effect of contact time, dose and initial concentration on chloroform removal efficiency

试验的结果基本符合国内外同类净水材料的研究报道^[4-6],但补充了其在微量污染物去除效果上的试验研究.ACF对三种污染物均有较好的去除效果,壳聚糖能更高效地吸附氯仿,而KDF对于余氯的去除率更高,所以选择ACF为主要材料,确保滤芯对于三种污染物都能达到有效净化.搭配KDF、壳聚糖为辅助材料,以加强滤芯对余氯和氯仿的去除效果.

2.2 不同净水材料配比滤芯的净水效果研究

各组试验中,ACF、KDF和壳聚糖总质量保持 300 g 不变,调整其配比,如图5所示.由图5(a)可知,四组配比的滤芯对于 Cd^{2+} 都达到了出水质量浓度 $<0.005\text{ mg/L}$ 的净水要求,其中(4)的净化效果最好,出水质量浓度 $<0.003\text{ mg/L}$.如图5(b)所示,(4)对于余氯的净化效果最好,去除率 $\geq 98\%$,而其他配比滤芯的出水质量浓度都没有完全小于 0.02 mg/L ,未能严格达到余氯的去除要求.从图5(c)看出,四种配比滤芯中,氯仿溶液出水质量浓度都小于 0.030 mg/L ,其中(3)和(4)的出水质量浓度低于 0.020 mg/L ,去除率 $>80\%$.综上,ACF:KDF:壳聚糖=2:1:1配比的滤芯对于 Cd^{2+} 、余氯和氯仿的去除效果在四个配比中为最佳,三种污染物出水质量浓度分别小于 0.003 、 0.02 和 0.020 mg/L .试验结果完全达到国际直饮水标准^[9],与国内外同类研究相比处理效果良好,设计更简单,成本更低廉^[3],并且搭配使用了相关产品较少使用的壳聚糖,具有自己的特色.



(1) ACF; (2) ACF:KDF = 2:1; (3) ACF:壳聚糖 = 2:1; (4) ACF:KDF:壳聚糖 = 2:1:1

图5 不同质量配比的净水材料对 Cd²⁺、余氯和氯仿去除效果

Fig.5 Removal efficiency of Cd²⁺, residual chlorine and chloroform by materials in different mass ratios

2.3 达标滤芯的处理负荷能力研究

已知只有 ACF:KDF:壳聚糖 = 2:1:1 的滤芯出水达标,该配比滤芯对定量溶液净化效果见图6.可以看出, Cd²⁺、余氯和氯仿溶液的出水质量浓度随着处理水量的增加呈逐渐上升趋势,当处理量分别小于 9、7 和 7 t 时,三种溶液的出水质量浓度分别小于 0.005、0.020 和 0.020 mg/L,达到标准.之后随着处理量的继续增加,出水质量浓度出现较大波动,不能完全达到直饮水要求.由上可知滤芯对于 Cd²⁺、余氯和氯仿溶液的去除负荷分别为 9、7 和 7 t.国内外同类一体式小型净水器的研究中滤芯使用寿命都达到 3 个月以上^[3],按照净水量 2 t/月计算,本试验滤芯的使用寿命为 3.5 个月,与同类研究相比污水处理负荷达到基本要求.

2.4 活性炭再生试验

KDF 和壳聚糖为消耗性净水材料,使用后较难再生使用,而 ACF 再生方法较多,可重复利用.本试验选择酸试剂再生和微波再生联用的方法对 ACF 进行再生,吸附 Cd²⁺、余氯和氯仿的 ACF 的再生率分别为 95.1%、135.5% 和 124.9% (图7),高于热再生和化学试剂再生等传统方法的平均再生率^[10],再生效果好,再生成本也较低.试验填补了国内外净水器滤芯相关研究中缺少对于材料再生性试验的空白,证明使用后的滤芯中的 ACF 可以回收再利用,提高了滤芯的环保性和经济性,在一定程度上实现了一体式净水滤芯的循环使用.

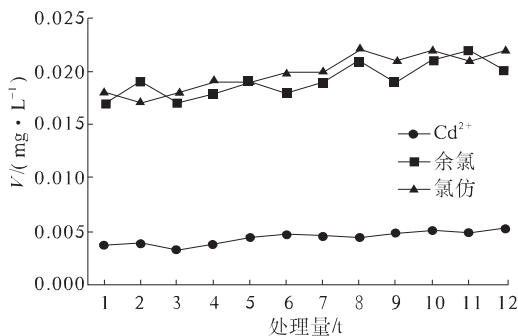


图6 达标滤芯对定量溶液的净化效果

Fig.6 Purification effect of standard filter to quantitative solution

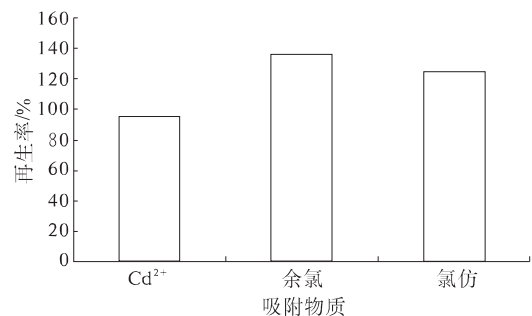


图7 分别吸附 Cd²⁺、余氯和氯仿的 ACF 再生率

Fig.7 Regeneration efficiency of ACF to Cd²⁺, residual chlorine and chloroform

3 结论

三种净水材料在不同条件下净水效果的试验结果表明: ACF 对 Cd²⁺、余氯和氯仿均具有良好的净化效果(去除率分别达到 80%、90% 和 70%),可以作为小型一体式净水器的主要净水材料. KDF 和壳聚糖分别对余氯和氯仿具有较高的去除率(90% 和 80%),二者可以作为辅助搭配材料使用于小型一体式净水器,以增强滤芯的综合净水能力.

通过不同质量配比的净水材料净水效果研究,可确定本小型一体式净水器滤芯的最佳质量配比方案为

ACF:KDF:壳聚糖 = 2:1:1. 其对于 Cd^{2+} 、余氯和氯仿均有较好的去除效果,出水质量浓度分别小于 0.003、0.02和 0.020 mg/L,去除负荷分别为 9.7 和 7 t,达到行业基本要求. 采用酸浸泡和微波再生的方法对滤芯 ACF 进行再生后,其吸附 Cd^{2+} 、余氯和氯仿的再生率分别为 95.1%、135.5% 和 124.9%,再生效果良好,再生成本低. 采用该配比的小型一体式净水滤芯对于饮用水中的微量污染物去除效果良好,成本低廉,结构简单,具有较好的循环利用性,其处理后水质能满足人体直接饮用标准.

参考文献:

- [1] 李光普, 欧阳伟. 无电源超滤膜净水器的研制[J]. 湖北工业大学学报 2011, 26(2): 40-43.
- [2] Su Fengyi, Luo Mingfang, Zhang Fei, et al. Performance of microbiological control by a point-of-use filter system for drinking water purification[J]. Journal of Environmental Sciences 2009, 21: 1237-1246.
- [3] 张旭东. 中国家用净水器的发展过程及技术趋势[J]. 水工业行业 2008, 37(8): 5-10.
- [4] Tao Lin, Wei Chen, Wang Leilei. Particle properties in granular activated carbon filter during drinking water treatment[J]. Journal of Environmental Sciences 2010, 22(5): 681-688.
- [5] James T. Pretreatment of reverse osmosis systems with KDF55 process medium[R]. Michigan: KDF F T Inc, 1997.
- [6] Marguerite R. Chitin and chitosan: properties and applications[J]. Progress in Polymer Science 2006, 29(9): 34-35.
- [7] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生标准 GB 5749—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社 2007.
- [8] National Science Foundation & American National Standards Institute. Drinking Water Treatment Units: Aesthetic Effects (42—2009) [S]. Ann Arbor: NSF International 2009.
- [9] National Science Foundation & American National Standards Institute. Drinking Water Treatment Units: Health Effects (53—2009e) [S]. Ann Arbor: NSF International 2009.
- [10] 周键, 陈玲桂, 袁修彬, 等. 活性炭再生及其在水处理中的应用[J]. 内蒙古环境科学 2009, 21(6): 31-34.

Performance Research of Purification Materials in Small One-piece Water Purifier

LIU Guo-hua¹, CHEN Shao-hua², ZHU Song-feng², GAO Jing-qing²

(1. Henan Mechanical and Electrical Engineering College, Xinxiang 453000, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: For the development of small one-piece water purifier filter element, activated carbon fiber (ACF), KaiDeFei (KDF) and chitosan were investigated as water purification materials for the removal of Cd^{2+} , residual chlorine and chloroform at low concentration. Studies on purification ability of three water purification materials were performed at contact time, dose and initial concentration in the batch mode. Through studies of water purification materials and ingredient proportions, the results showed that ACF:KDF:chitosan = 2:1:1 was the best mass ratio combination. After the purifying of filter element, the concentration of Cd^{2+} , residual chlorine and chloroform were respectively decreased to less than 0.003, 0.02 and 0.020 mg/L. The water quality got a significant improvement and satisfied the human body direct drinking standards.

Key words: small one-piece water purifier; filter element; activated carbon fiber; KDF; chitosan