



移动扫码阅读

程敏,唐勇,林河,等.沸石生物滤池联合海绵铁/石灰石滤池处理微污染水体[J].能源环境保护,2021,35(4):74-79.

CHENG Min, TANG Yong, LIN He, et al. Treatment of micro-polluted water by zeolite biological filter combined with sponge iron/limestone filter[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(4):74-79.

沸石生物滤池联合海绵铁/石灰石滤池处理微污染水体

程敏¹,唐勇¹,林河¹,俞金海^{2,*},崔笑颖²,黄博²

(1.成都理工大学生态环境学院,四川成都610059;2.北京中源创能工程技术有限公司,北京100101)

摘要:针对廊坊市安次区龙河东张务闸处河流微污染问题,构建了沸石生物滤池与海绵铁/石灰石滤池联合处理工艺,考察了联合工艺对COD和TP的去除效果及运行参数。结果表明:海绵铁/石灰石滤池采用均质填充,海绵铁/石灰石体积比为3:7。联合工艺在COD为 72 ± 11 mg/L、TP为 1.52 ± 0.53 mg/L、HRT为1.5 h的条件下,COD、TP平均去除率分别为76.51%和85.37%;在常态水质条件(COD 56 ± 10 mg/L、TP 0.65 ± 0.14 mg/L)下,控制HRT为0.8 h时,COD、TP平均去除率分别为89.33%和74.27%,出水COD、TP浓度满足地表水IV类水标准。

关键词:微污染水体;沸石生物滤池;海绵铁/石灰石滤池;COD;TP

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)04-0074-06

Treatment of micro-polluted water by zeolite biological filter combined with sponge iron/limestone filter

CHENG Min¹, TANG Yong¹, LIN He¹, YU Jinhai^{2,*}, CUI Xiaoying², HUANG Bo²

(1. College of Environmental, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

(2. Beijing Zhongyuan Chuangneng Engineering & Technology Co., Ltd., Beijing 100101, China)

Abstract: In order to solve the river micro-pollution at Zhangwuzha in the east of Longhe River, Anci District, Langfang City, a combined process of zeolite biological filter and sponge iron/limestone filter was constructed. The removal of COD and TP by the combined process and the optimal operation parameters were investigated. The results show that the sponge iron/limestone filter is homogeneously filled, and the volume ratio of sponge iron/limestone is 3 : 7. With an influent COD concentration of 72 ± 11 mg/L, an influent TP concentration of 1.52 ± 0.53 mg/L, and HRT of 1.5 h, the average removal rates of COD and TP are 76.51% and 85.37%, respectively, by the combined process. When the combined process was under the normal water quality conditions (COD = 56 ± 10 mg/L, TP = 0.65 ± 0.14 mg/L) and the HRT was 0.8 h, the average removal rates of COD and TP are 89.33% and 74.27%, and the effluent COD and TP concentrations meet the class IV water standard of surface water.

Key Words: Micro-polluted Water; Zeolite Biological Filter; Sponge Iron/Limestone Filter; COD; TP

0 引言

微污染河流是指水体中含有少量的有机污染物、重金属或其他污染物,导致水体中COD、TP、

重金属等含量超标^[1]。近年来,国内各地河流微污染现象频发,如西安市黑河金盆水库^[2]、北京筒子河、天津芦台镇和宁河经济开发区之间的董庄深渠^[3]和秦安县葫芦河^[4]等,污染物主要为

收稿日期:2021-05-21;责任编辑:金丽丽

基金项目:水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07105-004)

第一作者简介:程敏(1996-),女,四川泸州人,硕士研究生,主要研究方向为环境修复技术。E-mail:Chengmin254@126.com

通讯作者简介:俞金海(1971-),男,江苏靖江人,教授级高工,主要研究方向为工业废水处理技术。E-mail:13651382780@163.com

COD、TP 和氨氮。因此,开发经济、环保、高效的微污染水体处理工艺具有重要意义。目前,主要处理方法有源头治理和人工干预,促使河流水体得以快速恢复^[5]。曝气生物滤池(BAF)不仅具有生物吸附和氧化作用,还有固液分离的过滤作用,具有占地面积小、投资小、处理效率高等特点,被广泛应用于微污染水体的治理^[6]。大量研究表明,沸石滤料 BAF 对 COD 具有较好的去除效果^[7-9],但其除磷能力相对较弱^[10]。

实验以廊坊市安次区龙河东张务闸(大王务国控断面前端)处水体中的 COD 与 TP 为研究对象,结合建设和运行成本,采用廉价且除磷效果较好的海绵铁和石灰石为填料,构建除磷滤池,联合沸石生物滤池形成串联工艺,协同去除 COD 和 TP,并探究较优工艺运行条件,为治理该段微污染水体的中试试验提供基本工艺参数,也为类似的研究工作提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂与材料

实验所需试剂有 H_2SO_4 、 HCl 、 KOH 、 KH_2PO_4 、

Ag_2SO_4 、 Hg_2SO_4 、 K_2CrO_7 , 购自四川省成都市科龙化学试剂厂和国药集团化学试剂厂,均为分析纯。实验所用填料有沸石、石灰石、海绵铁、河砂、鹅卵石,购买于郑州某石厂与巩义市某有限公司。

沸石粒径为 3~5 mm,主要成分为铝硅酸钠;海绵铁粒径为 1~3 mm,主要成分为 Fe 和 Fe_3O_4 ,含有少量的 F_3C 、 Fe_2O_3 和 $FeCO_3$;石灰石粒径为 1~3 mm,主要成分为 $CaCO_3$ 和少量的 SiO_2 。

1.2 实验装置

沸石生物滤池实验装置如图 1(a),柱高为 1 000 mm,内径为 100 mm。滤池内部由上至下依次为保护层(河砂,高 100 mm)、填料层(沸石,高 600 mm)、承托层(鹅卵石,高 100 mm),曝气装置由曝气泵、曝气管、止回阀和曝气头组成。海绵铁/石灰石滤池实验装如图 1(b),柱高为 700 mm,内径为 50 mm。其中,滤池内部由上至下依次为布水板(孔径 2 mm),填料层(海绵铁/石灰石,高 400 mm)、承托层(鹅卵石,高 50 mm)。装置材质为有机玻璃,外壁用锡纸包裹避光。

1.3 实验用水

实验用水主要模拟廊坊龙河东张务闸处实际

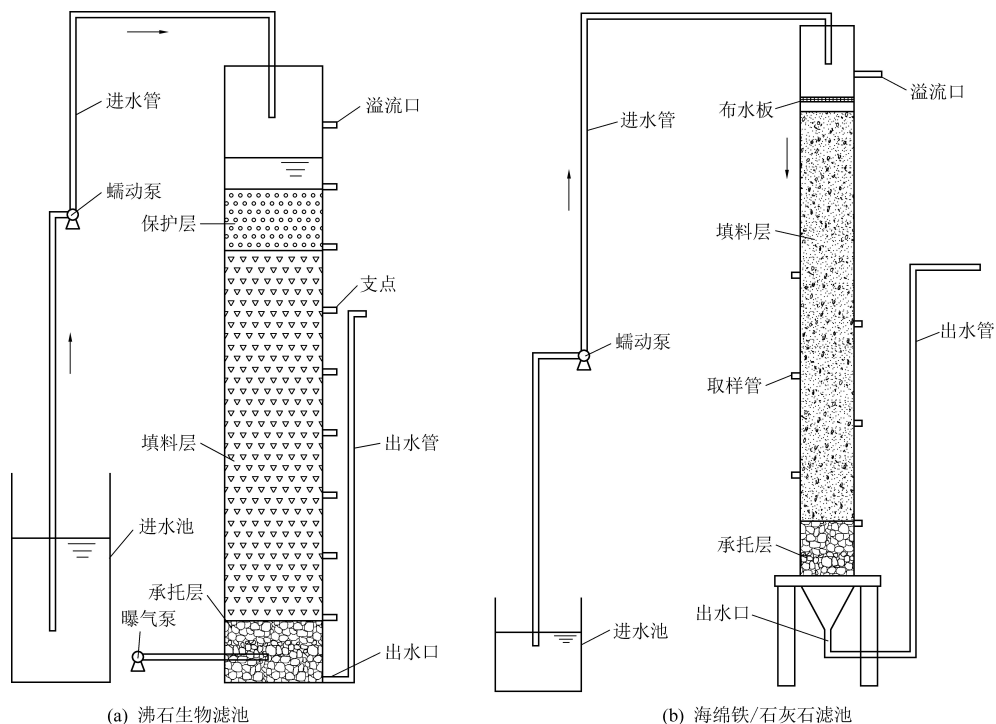


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

水质中的 COD 和 TP 值,使用葡萄糖和磷酸二氢钾配制,pH 为 8.1~8.7,进水情况分为最不利水质条件($COD=72 \pm 11$ mg/L、 $TP=1.52 \pm 0.53$ mg/L)和

常态水质条件($COD=56 \pm 10$ mg/L、 $TP=0.65 \pm 0.14$ mg/L),采用连续进水方式。

1.4 分析方法

COD 使用重铬酸盐法 (GB 11914—1989) 测定, TP 使用钼酸铵分光光度法 (GB 11893—89) 测定, pH 值用 pH 计 (FE28, Mettler Toledo) 测定, 所有数据均测三次平行。

1.5 实验方法

1.5.1 海绵铁/石灰石滤池

滤池采用海绵铁和石灰石为填料, 在最不利水质条件下, 考察两种填料不同的填充方式、投加配比和不同 HRT 条件下对去除 TP 的影响。以纯石灰石滤柱为空白对照, 固定海绵铁/石灰石的体积比为 1 : 9、HRT=0.4 h, 考察海绵铁和石灰石不同填充方式 (海绵铁均质、上层和中层填充) 对除磷的影响; 确定较优填充方式后, HRT=0.4 h, 考察不同投加配比 (海绵铁/石灰石的体积比为 0 : 10、1 : 9、3 : 7、5 : 5) 对除磷的影响; 确定较优填充方式和投加配比后, 考察不同 HRT (0.4、0.3、0.2 h) 对除磷的影响。

1.5.2 沸石生物滤池

沸石生物滤池采用沸石为填料, 在最不利水质条件下, 考察不同的曝气强度和 HRT 对去除 COD 和 TP 的影响。在启动挂膜阶段, 每隔 3 d 取

一次样监测出水 COD_{Cr} 和 TP 变化情况; 挂膜稳定后, 进行 10 d 为一个周期的连续检测 (每进入下一个阶段, 间隔 2 d 作为稳定期), 共运行 6 个周期, 不同周期具体运行参数见表 1。

表 1 沸石生物滤池不同运行阶段的工艺参数

Table 1 Process parameters of zeolite biofilter at different operating stages

阶段	HRT/h	曝气强度/($cm^3 \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$)	备注
I	3.0	0.232	活性污泥接种、启动挂膜
II	3.0	0.232	曝气强度探究
III	3.0	0.116	曝气强度探究
IV	3.0	0	曝气强度探究
V	2.0	较优曝气强度	表面水力负荷探究
VI	1.5	较优曝气强度	表面水力负荷探究

1.5.3 联合工艺

在 1.4.1 和 1.4.2 的实验结果基础上, 将沸石生物滤池与海绵铁/石灰石滤池串联形成联合工艺, 在最不利水质条件和常态水质条件下, 探究曝气强度和 HRT 对系统 COD、TP 和 pH 的影响, 共分为 5 个不同阶段运行, 具体工艺参数见表 2。

表 2 联合工艺不同运行阶段的工艺参数

Table 2 Process parameters of the combined process at different operating stages

水质条件	阶段	沸石生物滤池		海绵铁/石灰石滤池	备注
		HRT/h	曝气强度/($cm^3 \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$)		
最不利	VII	1.5	0.116	海绵铁均匀填充; 海绵铁/石灰石 =(3 : 7)	探究较优曝气强度
	VIII	1.5	0		
	IX	1.0	曝气强度采用 阶段 VII 和 VIII 较优值		
常态	X	0.8			探究较优水力停留时间
	XI	0.6			

2 结果与讨论

2.1 海绵铁/石灰石滤池运行情况

滤池在不同条件下出水 TP 的情况如图 2。图 2(a) 为不同填充方式下 TP 的变化, 结果表明, 纯石灰石滤池有一定去除 TP 的效果, 主要是由于 $CaCO_3$ 水解产生 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 和 HPO_4^{2-} 形成 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 与 $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ ^[11], 投加海绵铁后, 除磷效果明显增加, 在填装相同体积海绵铁时, 海绵铁均匀填充效果更好, 去除率均在 70% 以上。这可能是由于海绵铁能溶出铁离子与磷酸盐结合形成 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 而固定磷酸盐, 且均质填充增加了海绵铁的处理深度, 延长了处理路径, 最

大程度的发挥了海绵铁的作用^[12]。图 2(b) 为不同投加配比条件下 TP 的变化, 结果表明, 海绵铁/石灰石 (V/V)=0 : 10 和 1 : 9 时, 分别在 2 d 和 11 d 后出水 TP 超过 0.30 mg/L, 而比例为 3 : 7 和 5 : 5 时, 未出现超标情况, 可能是因为海绵铁的比例增大, 铁碳微电解增加, 阳极还原铁失电子变成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ^[13], 由于 Fe^{3+} 增加而形成更多 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 。考虑到填料的经济性, 海绵铁/石灰石 (V/V) 宜采用 3 : 7; 图 2(c) 为不同 HRT 条件下 TP 的变化, 结果表明, 当 HRT=0.4 h, TP 的去除效果相对最好, 出水 TP 平均浓度为 0.142 mg/L, 平均去除率为 91.71%。当 HRT=0.3 h 和 0.2 h 时, 分别在第 8 d 和第 7 d 开始 TP

超过 0.30 mg/L, 可能是因为 HRT 越长, 磷酸盐与 Fe^{3+} 接触反应时间越充足^[14]。由于沉淀物可能会造成填料板结, 当滤池除磷量达到饱和后, 需进行反冲洗后再次利用, 一是去除沉淀物减少板结, 二是再次利用可减少材料成本。

综上所述, 海绵铁/石灰石滤池采用均质填充、海绵铁/石灰石 (V/V)=3:7、HRT=0.4 h 时, 去除 TP 效果较好, 后续联合工艺实验在此参数上进行。

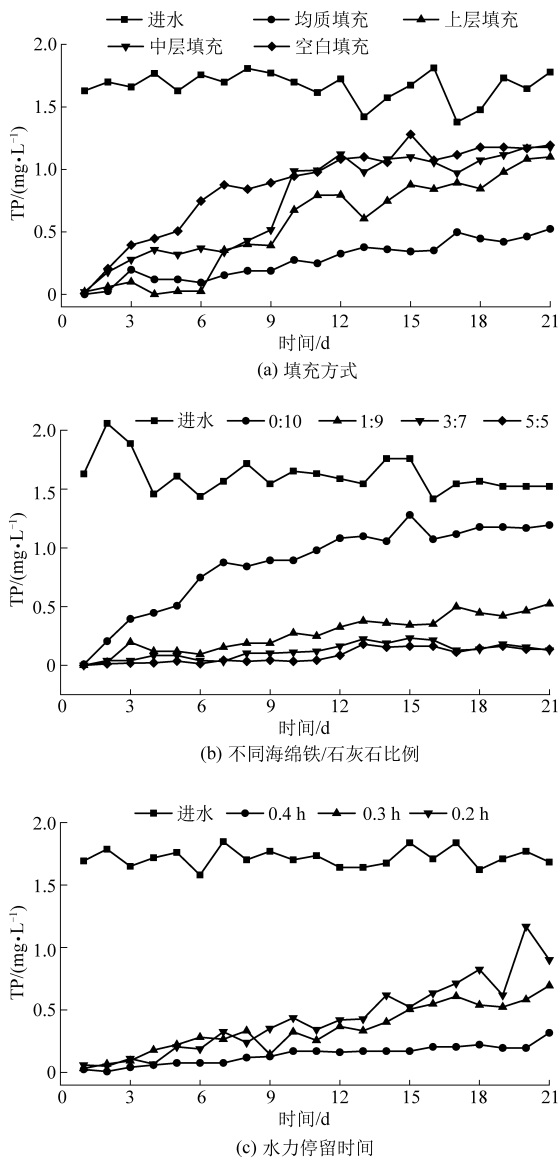


图2 不同影响因素下海绵铁/石灰石滤池出水 TP 浓度变化

Fig.2 The effluent TP concentration from the sponge iron/limestone filter affected by different influencing factors

2.2 沸石生物滤池运行情况分析

沸石生物滤池在不同运行参数条件下出水 COD_{Cr} 和 TP 浓度的情况如图 3。图 3(a) 为不同运行参数条件下出水 COD_{Cr} 浓度的变化, 阶段 I 为沸石生物滤池启动挂膜阶段, 以活性污泥接种, 接

种 30 d 后, 出水 COD_{Cr} 浓度相对稳定, 挂膜成功, 进行下一阶段研究。结果表明, 在阶段 II、III 和 IV, 出水 COD_{Cr} 浓度平均浓度分别为 10.29、14.66、31.12 mg/L, 平均去除率为 85.06%、78.42%、51.31%, 随着曝气强度下降出水 COD_{Cr} 浓度升高, 这可能是因为曝气量降低, 提供给微生物所需的溶解氧减少, 导致生物膜增长较慢, 处理效率降低。探究不同 HRT 阶段 III、V 和 VI, 固定曝气强度为 $0.116 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$, 出水 COD_{Cr} 浓度平均浓度分别为 14.66、9.63、22.41 mg/L, 平均去除率为 78.42%、84.78%、68.78%, 阶段 VI 中 COD_{Cr} 去除效率出现了明显降低, 这可能是因为随着水力停留时间的缩短, 水流速度加快, 接触反应时间变短导致的^[14]; 图 3(b) 为不同运行参数条件下出水 TP 浓度的变化, 结果表明, 在 I 阶段 TP 浓度在前 10 d 出水浓度较低, 可能是由于微生物生长繁殖消耗所致, 后期微生物生长稳定后对营养物质的需求降低, 出水 TP 浓度升高; 在阶段 II、III 和 IV, 滤池对 TP 浓度的平均去除率分别为 38.56%、38.68% 和 21.15%, 这说明曝气强度降低在一定程度上降低了生物对磷的利用, 不利于生物除磷; 在阶段 III、V 和 VI, 出水 TP 浓度随着 HRT

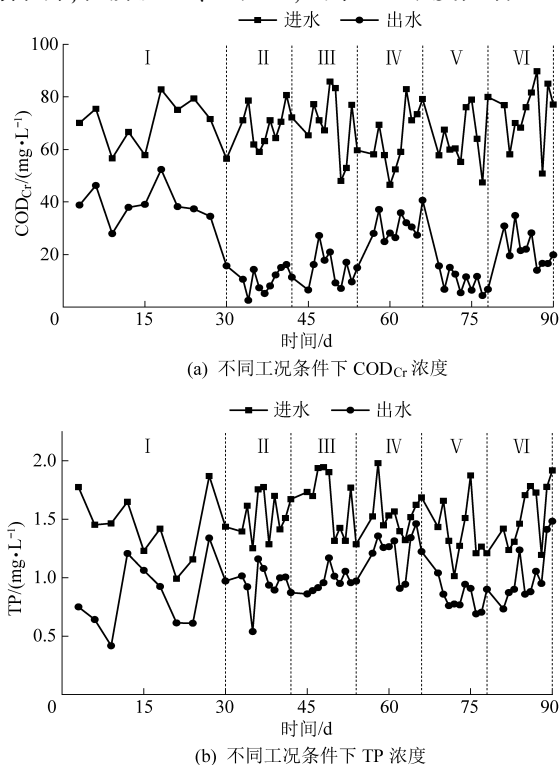


图3 不同工况条件下沸石生物滤池出水 COD_{Cr} 和 TP 浓度变化

Fig.3 The effluent COD_{Cr} and TP concentrations from the zeolite biofilter under different operating conditions

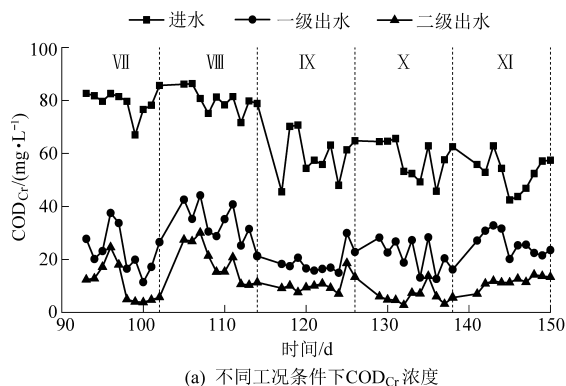
减小而增大,出水 TP 平均去除率均低于 40%,均不能达标。总体而言,生物滤池去除 TP 的能力有限,需增加二级除磷滤池以确保 TP 的去除。

综上所述,以最不利水质条件为进水水质参数,曝气强度为 $0.116 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$, HRT = 2.0 h时,出水 COD_{Cr} 浓度满足地表水 IV 类水质要求,但 TP 浓度无法满足要求。

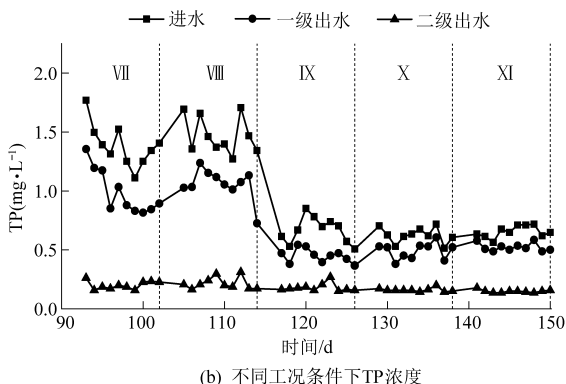
2.3 联合工艺运行情况分析

联合工艺在不同运行条件下出水 COD_{Cr} 、TP 和 pH 的情况图 4。图 4(a) 为不同运行条件下联合工艺出水 COD_{Cr} 的变化,结果表明,在阶段 VII 和 VIII,生物滤池出水 COD_{Cr} 平均浓度、去除率分别为 23.38 mg/L、33.53 mg/L 和 70.76%、58.22%,即曝气有利于 COD_{Cr} 的去除;海绵铁/石灰石滤池出水 COD_{Cr} 平均浓度、去除率分别为 10.82 mg/L、18.95 mg/L 和 86.60%、76.51%,即在增加海绵铁/石灰石滤池后,系统整体出水 COD_{Cr} 出现了明显降低,这可能是由于海绵铁的比表面积大,可快速吸附有机物,且滤料表面结构疏松多孔,有利于异养型微生物的富集生长,强化了协同体系中吸附、电子转移、传质及生物转化过程^[15];在阶段 IX、X 和 XI,在不同 HRT 条件下,沸石生物滤池出水 COD_{Cr} 平均浓度、去除率分别为 18.96、21.43、26.09 mg/L 和 67.67%、63.25%、50.13%,经海绵铁/石灰石滤池处理后出水 COD_{Cr} 平均浓度、去除率分别为 10.54、6.10、11.77 mg/L 和 82.02%、89.33%、77.28%,进一步这说明联合工艺对 COD_{Cr} 的去除能力明显优于单独的沸石生物滤池。

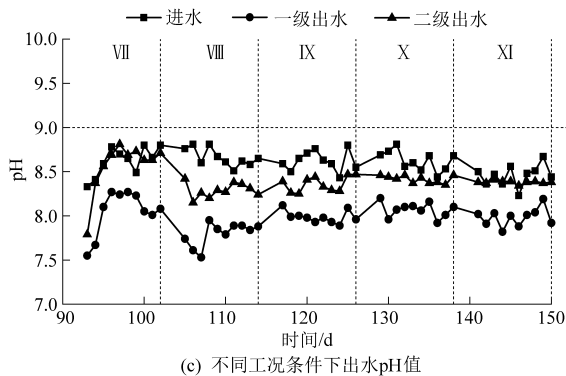
图 4(b) 为不同运行条件下联合工艺出水 TP 的变化,结果表明,在阶段 VII 和 VIII,生物滤池出水 TP 平均浓度、去除率分别为 0.99 mg/L、1.06 mg/L 和 28.99%、27.89%,海绵铁/石灰石滤池出水 TP 平均浓度、去除率分别为 0.20 mg/L、0.21 mg/L 和 85.46%、85.37%,说明曝气量对除磷无明显影响,这可能是由于相较于沸石生物滤池有限的除磷能力,海绵铁/石灰石滤池中存在大量的石灰石和海绵铁,使得系统中含有大量 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} ,大大优于沸石生物滤池除磷能力,以致曝气量对除磷无明显影响;在阶段 IX、X 和 XI,沸石生物滤池出水 TP 平均浓度、去除率分别为 0.45、0.49、0.52 mg/L 和 31.73%、21.33%、19.93%,呈逐渐升高趋势,这可能是当 HRT 的降低,水流速度加快引起的,但经海绵铁/石灰石滤池处理后,出水 TP 平均浓度、去除率分别为 0.18、0.16、0.15 mg/L 和 72.54%、



(a) 不同工况条件下 COD_{Cr} 浓度



(b) 不同工况条件下 TP 浓度



(c) 不同工况条件下出水 pH 值

图 4 联合工艺在不同工况下出水情况

Fig.4 The effluent water qualities of the combined process under different operating conditions

74.27%、77.15%,均能达到稳定去除的效果,进一步说明了海绵铁/石灰石滤池对联合工艺除磷效果有显著提高。

图 4(c) 为不同运行条件下联合工艺出水 pH 的变化。结果表明,在阶段 VII、VIII、IX、X 和 XI,进水 pH 平均值分别为 8.50~8.66,生物滤池出水 pH 平均值分别为 7.80~8.07,海绵铁/石灰石滤池出水 pH 平均值分别为 8.29~8.56,即沸石生物滤池出水 pH 较进水有所降低,但通过海绵铁/石灰石滤池后,出水 pH 恢复到接近进水状态。当沸石生物滤池的曝气强度降低,溶解氧减少,可能发生酸化反应,从而导致 pH 降低。在海绵铁/石灰石滤池中, CaCO_3 水解产生 HCO_3^- 和 OH^- ^[16];其次,海

绵铁中发生铁碳微电解反应,阳极还原铁失电子变成 Fe^{2+} ,阴极 O_2 得电子与 H^+ 结合生成 $\text{OH}^{-[17]}$, 可与沸石生物滤池出水发生中和反应,恢复进水 pH 值,维持河流 pH 稳定。

综上所述,联合工艺在最不利水质条件和常态水质条件下,均可在不曝气条件下达到去除效果,在 HRT 分别 = 1.5 h 和 0.8 h 时出水值较优,出水 COD_{Cr} 和 TP 均能满足地表水 IV 类水标准,且在联合运行的 5 个周期中出水 pH 可恢复至进水状态。

3 结 论

(1) 海绵铁/石灰石滤池较优工艺参数: 填充方式采用均质填充,海绵铁/石灰石体积比为 3 : 7, HRT = 0.4 h 时,平均 TP 去除率为 91.71%。

(2) 沸石生物滤池较优工艺参数: 曝气强度为 $0.116 \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{min})$, HRT = 2.0 h 时,平均 COD_{Cr} 去除率为 84.78%。

(3) 联合工艺在最不利水质条件下, HRT = 1.5 h, COD_{Cr} 、TP 平均去除率为 76.51%、85.37%; 在常态水质条件 ($\text{COD} 56 \pm 10 \text{ mg/L}$ 、TP $0.65 \pm 0.14 \text{ mg/L}$) 下, HRT = 0.8 h, COD_{Cr} 、TP 平均去除率为 89.33%、74.27%, 出水 COD_{Cr} 和 TP 均能满足地表水 IV 类水标准,且出水 pH 能恢复进水状态,符合地表水环境质量标准 (pH = 6~9)。

参考文献

[1] 瞿艳芝, 刘操, 廖日红, 等. 固定化微生物技术处理城市微污染河水研究 [J]. 环境科学, 2009, 30 (11): 3306-3310.

[2] 马越, 郭庆林, 黄廷林, 等. 西安黑河金盆水库季节性热分层的水质响应特征 [J]. 水利学报, 2013 (4): 406-415.

[3] 马壮, 熊元武, 罗丹丹. 典型曝气增氧技术及其案例分析 [J]. 节能与环保, 2021 (1): 56-58.

[4] 王青荷. 生态修复技术在秦安县城区段葫芦河生态治理中的应用 [J]. 河南科技, 2020, 39 (28): 153-155.

[5] 段云岭, 马金林, 王晓奕, 等. 针对淡水养殖排放水体污染的防治方法研究 [J]. 华北水利水电大学学报 (自然科学版), 2019, 40 (2): 42-45.

[6] Yu Q S, Huang H, Ren H Q, et al. Insituactivity recovery of aging biofilm in biological aerated filter: Surfactants treatment and mechanisms study [J]. Bioresource Technology, 2016, 219: 403-410.

[7] 李德生, 黄晓东, 王占生. 微污染源水净化新工艺——生物强化过滤研究 [J]. 中国给水排水, 2000 (10): 18-20.

[8] 孙同喜, 蒋铁锋, 郑萌璐, 等. 活化沸石曝气生物滤池预处理微污染源水的研究 [J]. 中国环境科学, 2011, 31 (3): 377-383.

[9] Rozic M, Cerjan-Stefanovic S, Kurajica S, et al. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites [J]. Water Research, 2000, 34 (14): 3675-3681.

[10] Wang H, Dong W, Li T, et al. Enhanced synergistic denitrification and chemical precipitation in a modified BAF process by using Fe^{2+} [J]. Bioresource Technology, 2014, 151: 258-264.

[11] 袁玉玲, 李睿华. 硫磺/石灰石自养反硝化系统脱氮除磷性能研究 [J]. 环境科学, 2011, 32 (7): 2041-2046.

[12] 张军, 宋萌萌, 高兴, 等. 生物炭填充方式与老化对生物滞留氮磷流失的影响 [J]. 中国给水排水, 2020, 36 (15): 100-106.

[13] Du X, Han Q, Qiang, et al. The behavior of PHosPHate adsorption and its reactions on the surfaces of Fe-Mn oxide adsorbent [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 76: 167-175.

[14] 赵美. 两级曝气生物滤池处理低温污水效能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012: 37.

[15] 苏润华, 丁丽丽, 任洪强. 纳米零价铁 (NZVI) 对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响 [J]. 环境科学, 2018, 39 (7): 3286-3296.

[16] Florent C, Melissa F, Jacques B, et al. Combination of slag, limestone and sedimentary apatite in columns for PHosPHorus removal from sludge fish farm effluents [J]. Water, 2010, 2 (3): 500-509.

[17] 任杰, 刘晓文, 李杰, 等. 复合海绵铁处理污水的研究现状与机制分析 [J]. 应用化工, 2019, 48 (12): 3022-3026+3031.