

碳酸钙和铁碳复合填料去除农村生活污水中的磷

谢冬冬¹, 冯洪波², 潘增锐², 倪永炯¹, 韦 甦¹, 李 军²

(1. 浙江工业大学 建筑工程学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310014)

摘 要: 采用碳酸钙和铁碳复合填料(简称复合填料)去除农村生活污水中的 TP, 以解决 TP 排放不达标问题。试验结果表明, 当复合填料滤床水力停留时间(HRT)为 4 h 时, TP 平均去除率在 73% 以上。通过 XRD 和 XRF 分析发现, 复合填料中铁碳微电解产生 OH^- 促进碳酸钙与磷酸根生成羟基磷酸钙沉积物是 TP 去除的重要方式。将该复合填料用于人工湿地或生物滤池后能提高对 TP 的去除。

关键词: 农村生活污水; 除磷; 复合填料; 碳酸钙; 铁碳微电解

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)07-0093-04

Removal of Phosphorus in Rural Sewage by Calcium Carbonate and Iron-carbon Composite Filler

XIE Dong-dong¹, FENG Hong-bo², PAN Zeng-rui², NI Yong-jiong¹, WEI Su¹, LI Jun²

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Calcium carbonate and iron-carbon composite filler (composite filler for short) was proposed to remove TP to solve the problem that rural sewage TP discharge does not reach the standard. The average removal rate of TP was more than 73% when hydraulic retention time (HRT) of the composite filler bed was 4 hours. XRD and XRF analysis showed that OH^- produced by the iron-carbon micro-electrolysis in the composite filler promoted calcium carbonate and phosphate to produce calcium hydroxyapatite sediment, which was an important way to remove TP. The removal of TP could be improved by using the composite filler in constructed wetland or biofilter.

Key words: rural sewage; phosphorus removal; composite filler; calcium carbonate; iron-carbon micro-electrolysis

目前,我国越来越重视对农村生活污水的治理,常采用厌氧、缺氧、好氧、人工湿地及其组合工艺对其进行处理^[1]。从已建设施运行情况看,出水 TP 不达标是农村生活污水处理急需解决的一个问题。

水体中的磷主要以磷酸根形式存在,去除水体中磷的方法主要有生物法和化学法。生物法需要创造厌氧释磷和好氧聚磷的环境,运行操作受 pH 值、温度、溶解氧和碳源等因素的影响较大,且需要通过排

出剩余污泥将磷带出生化系统^[2]。目前而言,由于农村生活污水水质变化较大、运维管理水平不高,采用生物法除磷稳定性较差。化学法除磷主要通过投加化学药剂形成磷酸盐沉淀达到除磷目的。由于农村生活污水水量小、波动大,且处理终端分散,同时投加化学药剂的成本高、运行维护困难等因素限制了该方法的应用。有报道称,在国内采用填料的污水处理工艺中存在处理效果不佳、不易挂膜、强度不高、价格昂贵等问题,因此急需研发一种高效除磷、使用年限长且廉价易得的填料。笔者采用碳酸钙和铁碳结合制备了一种复合填料,可作为滤池或人工湿地填料,能够降低出水中总磷含量,旨在为农村生活污水处理的工程应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 不同填料除磷效果比较试验

目前,应用于人工湿地的填料种类较多,主要有碎石、砾石、麦饭石、页岩、铁矿石、沸石、陶粒、煤渣、钢渣、海蛎壳等。人工湿地填料必须具有一定的机械强度和化学稳定性,具有一定的比表面积、一定的颗粒级配和适当的孔隙率。填料应尽量就地取材、货源充足、价廉易得。因此本试验选择了石灰石、沸石、陶粒、复合填料4种填料,以上填料均来自市场上所售的常规材料。石灰石的粒径为18~22 mm,孔隙率为20%~35%;沸石的粒径为2~4 mm,孔隙率为40%~50%;陶粒的粒径为6~7 mm,孔隙率为45%~75%;复合填料的粒径为30~40 mm,孔隙率>65%。其中,复合填料由碳酸钙和铁碳按1:1的比例采用高温烧结的方法制成椭球形。

将500 mL含磷污水置于烧杯中,分别加入4种填料,直至水面刚刚没过填料,依次在0、1、2、3、4、6、8、10、12、24、48 h将含磷污水倒至空烧杯中,并用玻璃棒搅拌均匀取样,测定pH值,用定性滤纸过滤后测定滤液中TP浓度。人工配制模拟污水,其中TP浓度约为8 mg/L。

1.2 复合填料除磷效果随反应时间变化试验

将500 mL含磷污水置于烧杯中,加入复合填料,直至水面刚刚没过复合填料。一定时间后将含磷污水倒至空烧杯中,用玻璃棒搅拌均匀取样,测定pH值,用定性滤纸过滤后测定滤液中TP浓度。以48 h为一个周期,共进行8个周期。

1.3 复合填料滤床除磷效果试验

试验装置如图1所示。以上下多孔板拦截的圆

柱罐体作为滤床,罐体内径为20 cm,有效高度为50 cm,采用有机玻璃材质。投入复合填料,填料高度为18 cm,填料下设置小孔直径为6 mm的多孔板,使水流均匀地自下而上流经填料,以模拟上向流人工湿地。滤床后设置斜板沉淀池,沉淀池为长方体,长为20 cm、宽为20 cm、高为10 cm,有效容积为3 L,停留时间为1.5 h,采用有机玻璃材质。采用连续进出水的方式运行。

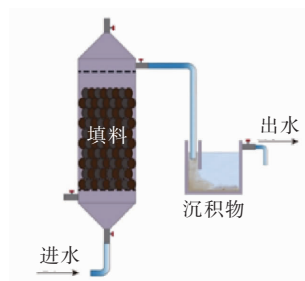


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

依据运行方式不同,将试验分为两个阶段,阶段I和阶段II的运行时间分别为30、20 d,进水磷浓度分别为7.5~8.5、4.5~5.5 mg/L,进水流量均为2 L/h,HRT均为4 h。

1.4 检测项目及方法

采用过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法测定总磷;采用邻菲罗啉分光光度法测定总铁和亚铁;利用体视显微镜(HTC1600)观察填料表面;采用XRD、XRF表征复合填料。

2 结果与讨论

2.1 不同填料的除磷效果

图2为不同填料对TP的去除效果。

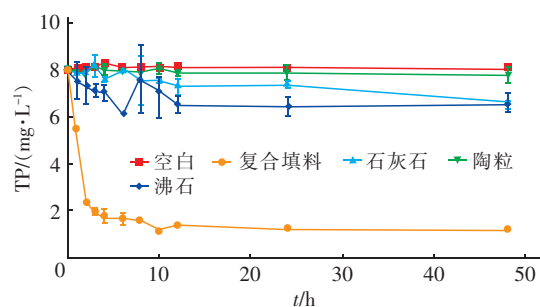


图2 不同填料对TP的去除效果

Fig.2 Removal effect of phosphorus by different fillers

从图2可以看出,相比于其他3种填料,复合填料对TP的去除效果显著。另外,采用复合填料后,溶液pH值随着反应的进行持续升高,最高为11.6,而其他3种填料的pH值变化不明显,在8.0~8.6

之间。碱性条件有利于磷酸盐与钙离子反应生成羟基磷酸钙,且随着 pH 值的增加反应趋于完全。

2.2 复合填料除磷随反应时间的变化

图3为不同周期下复合填料的除磷效果。可知,复合填料的除磷效果十分明显,且0~4 h出水TP浓度迅速降低,之后变化不明显,多次重复试验后复合填料的处理效果未降低。综合考虑复合填料对TP的吸附平衡时间,取4 h为最佳吸附时间。

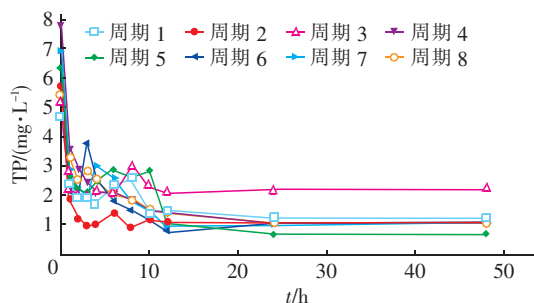


图3 不同周期下复合填料的除磷效果

Fig. 3 Removal effect of phosphorus by composite filler during different periods

2.3 复合填料滤床的除磷效果

图4为连续流中TP的去除效果。可知,该试验装置启动迅速,且运行稳定,具有较强的抗负荷能力,第I阶段出水TP可降至2 mg/L左右;第II阶段出水TP可降至1.3 mg/L左右,平均去除率在73%以上。出水TP浓度满足《农村生活污水处理设施水污染物排放标准》(DB 33/973—2015)的要求。

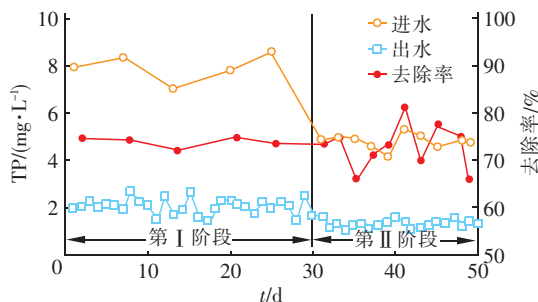


图4 连续流运行过程中TP的去除效果

Fig. 4 Removal effect of phosphorus in continuous flow

2.4 除磷机理分析

含磷污水通过滤池后,在沉淀区发现有沉积物,复合填料表面沉积物很少。图5为试验前后复合填料的照片。可以看出,复合填料使用前表面光滑平整、结构密实;使用后填料表面凹凸不平、结构松散。在使用过程中,复合填料表面的Fe和Ca逐渐被消耗形成微型沟壑。

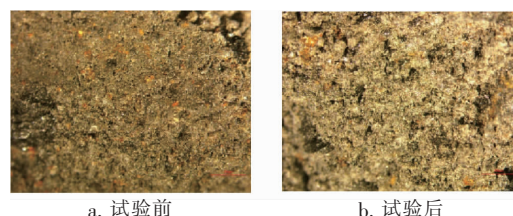


图5 试验前后复合填料的照片

Fig. 5 Photographs of composite fillers before and after test

对复合填料表层物质的化学成分进行XRF分析,结果表明,试验前Fe、Ca、Si、P的含量分别为22.68%、18.63%、10.65%、0.25%,其他成分占47.79%;试验后Fe、Ca、Si、P的含量分别为22.18%、18.21%、9.36%、2.89%,其他成分占47.36%。可以看出,复合填料中主要存在Fe和Ca两种元素。填料在使用前P元素含量较低,只有0.25%,但是反应后P元素含量增加到2.89%,说明污水中的少量磷被复合填料表层吸附。

图6为复合填料表层物质和沉积物的X射线衍射图谱。

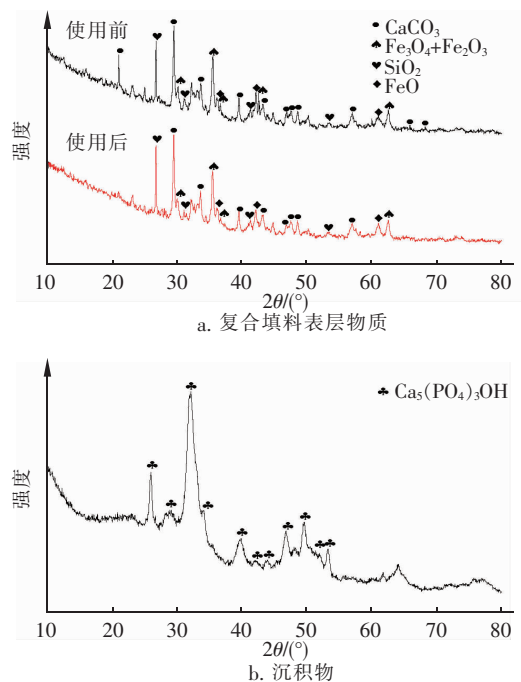


图6 复合填料表层物质和沉积物的X射线衍射图谱

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of composite filler surface and sediment

从图6(a)可以看出,反应前后填料表层物质的衍射峰有细微变化,但不甚明显。但复合填料的XRF分析可以证明,表层也存在磷。从图6(b)可

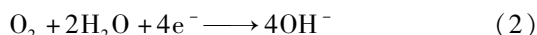
知,沉积物主要为羟基磷酸钙,其作为一种稳定的钙磷相沉淀。

铁碳在水中发生微电解反应,而水中存在氧化剂时,亚铁离子可以进一步被氧化为铁离子。铁碳电化学反应见式(1)~(5)^[3-4]。

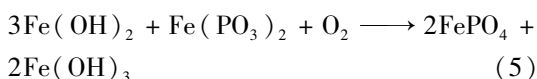
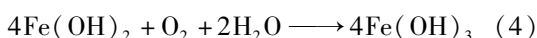
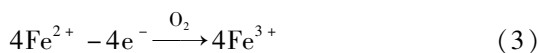
阳极(Fe):



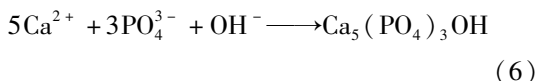
阴极(C):



化学氧化作用:



在碱性环境下,溶液中发生的离子反应见式(6)^[4-6]。



可见,在复合填料滤床中,铁碳微电解产生的 OH^- 促进了 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 生成 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$,从而将磷从水中去除,该结论在XRD分析中得到证明。另外,可能生成的磷酸铁在XRD分析中未得到明确证明,推测可能是由于生成的量相对较少。

3 结论

碳酸钙和铁碳烧结的复合填料中,铁碳微电解作用生成 OH^- ,有利于碳酸钙与磷酸根离子结合,生成更加稳定的钙磷相磷灰石沉淀,提高对磷酸盐的去除效果,TP平均去除率在73%以上。该技术可用于去除农村生活污水中的总磷。

参考文献:

- [1] 张佳琳,林方敏,罗隽,等. 厌氧—人工湿地—氧化塘用于华南农村污水连片整治[J]. 中国给水排水, 2016,32(12):106-109.
Zhang Jialin, Lin Fangmin, Luo Jun, et al. Application of unpowered system of anaerobic treatment, constructed wetland and oxidation pond to integrated treatment of rural sewage in south China region [J]. China Water & Wastewater, 2016,32(12):106-109 (in Chinese).
- [2] 白少元,张华,林雨倩,等. 活性污泥反硝化除磷性能的影响因素研究[J]. 中国给水排水, 2013,29(15):

49-54.

Bai Shaoyuan, Zhang Hua, Lin Yuqian, et al. Factors influencing denitrifying phosphorus removal characteristics of activated sludge [J]. China Water & Wastewater, 2013,29(15):49-54 (in Chinese).

- [3] Jiang C, Jia L Y, He Y L, et al. Adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution using sponge iron and zeolite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013,402:246-252.
- [4] 常邦,胡伟武,李文奇,等. 新型铁碳微电解填料去除农村生活污水中的磷[J]. 水处理技术, 2017,43(5):48-51.
Chang Bang, Hu Weiwu, Li Wenqi, et al. Removal of phosphorus in rural domestic sewage by new iron-carbon micro-electrolysis filler [J]. Technology of Water Treatment, 2017,43(5):48-51 (in Chinese).
- [5] 谭锦. 掺铝碳酸钙除磷及 CaCO_3 /沸石复合材料同时去除氮磷的研究[D]. 苏州:苏州科技学院, 2015.
Tan Jin. The Research of Calcium Carbonate Doping with Al^{3+} to Remove Phosphate and Synthesis of CaCO_3 /Zeolite Composite for Simultaneous Removal of Ammonium and Phosphate [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2015 (in Chinese).
- [6] Wang L J, Ruiz-Agudo E, Putnis C V, et al. Kinetics of calcium phosphate nucleation and growth on calcite: implications for predicting the fate of dissolved phosphate species in alkaline soils [J]. Environ Sci Technol, 2011, 46(2):834-842.



作者简介:谢冬冬(1992-),女,河北邢台人,硕士研究生,研究方向为农村污水处理技术。

E-mail:979058592@qq.com

收稿日期:2019-08-06