

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.19.004

mZVIP/CRI 协同处理低 C/N 值微污染水体的效能

朱磊¹, 唐海¹, 殷久龙¹, 刘娣¹, 黄婷婷¹, 刘桂中²

(1. 安徽工程大学 生物与化学工程学院, 安徽 芜湖 241000; 2. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037)

摘要: 针对低 C/N 值微污染水体带来的水质安全及富营养化问题,探索了微米零价铁粉 (mZVIP) 与人工快渗 (CRI) 协同体系深度处理微污染水体的效能,研究了 mZVIP 体积占比、湿干比和水力负荷周期对 mZVIP/CRI 协同体系去除 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TN 和 TP 的影响,获得了协同体系的优化运行条件。结果表明,协同体系在湿干比为 1:3、水力负荷周期为 24 h、mZVIP 体积占比为 10% 的优化条件下,出水 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TN 和 TP 平均浓度分别为 (9.88 ± 2.04) 、 (0.20 ± 0.05) 、 (13.84 ± 0.93) 和 (0.071 ± 0.011) mg/L,与传统 CRI 系统相比,去除率分别提高了 12.66%、13.30%、20.73% 和 4.24%,满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 的一级 A 标准,mZVIP/CRI 协同体系具有处理低 C/N 值微污染水体的可行性。

关键词: 微污染水体; 人工快渗; 微米零价铁粉; 低 C/N 值

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)19-0024-08

Treatment Efficiency of Micro-polluted Water Body with Low C/N Ratio by mZVIP/CRI Coupled System

ZHU Lei¹, TANG Hai¹, YIN Jiu-long¹, LIU Di¹, HUANG Ting-ting¹,
LIU Gui-zhong²

(1. School of Biochemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China; 2. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China)

Abstract: Aiming at the problems of water quality safety and eutrophication caused by low C/N ratio micro-polluted water body, the advanced treatment efficiency of micro-polluted water body by a coupled system of micro zero valent iron powder (mZVIP) and constructed rapid infiltration (CRI) was explored. Effects of mZVIP volume ratio, wet-dry ratio and hydraulic load cycle on the removal of COD, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, TN and TP by the mZVIP/CRI system were investigated, and the optimal operating conditions of the system were determined. The optimal operating conditions of the coupled system were as follows: wet-dry ratio of 1:3, hydraulic load cycle of 24 hours and mZVIP volume ratio of 10%, and the average concentrations of COD, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, TN and TP in effluent were (9.88 ± 2.04) mg/L, (0.20 ± 0.05) mg/L, (13.84 ± 0.93) mg/L and (0.071 ± 0.011) mg/L, respectively. Compared with traditional CRI system, the removal efficiencies were improved by 12.66%, 13.30%, 20.73% and 4.24%, respectively. The effluent quality met the first level A criteria specified in the Discharge Standard of

Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant (GB 18918 - 2002), indicating that the coupled system was feasible to treat micro-polluted water body with low C/N ratio.

Key words: micro-polluted water body; constructed rapid infiltration; micro zero valent iron powder; low C/N ratio

近年来国内外对微污染水体的深度处理技术进行了大量的研究和实践^[1-2]。一般微污染水体的 C/N 值较低,导致有机物无法提供足量电子与基质,使其难以通过传统的生物硝化与反硝化方式除氮,需额外投加碳源,增加处理费用的同时,容易导致出水 COD 浓度升高,影响系统的整体除污效率。因此,探寻经济高效、运行简单、易维护的微污染水体处理新技术有着重要的意义。

人工快渗(CRI)以渗透性能较好的填料作为微生物载体和过滤介质,采用干湿交替的运行方式,通过过滤、吸附截留和生物降解作用去除污染物,具有设备简单、投资少、能耗低和出水水质好等优点,在污水处理中有着广泛的应用^[3]。然而在实际运行中,随着碳源的消耗和反硝化菌活性的降低,厌氧反硝化段 C/N 值偏低,总氮去除率仅为 10% ~ 35%,为此国内外学者探索了厌氧氨氧化^[4]、短程反硝化^[5]、饥饿预处理^[6]、添加 Fe^{2+} ^[7] 等技术与 CRI 耦合,以提高 CRI 对氮、磷等污染物的去除率。

零价铁作为化学还原材料,具有高效性,被用于环境自然水体原位修复等诸多方面。其中纳米零价铁因具有较强的还原势能($E_0 = -0.44 \text{ V}$)、比表面积大和反应活性高等优点,成为水污染控制领域热门的新兴材料,被广泛用于地下水的修复和水体中氮的去除^[8-9],但在实际应用中存在易钝化失活和团聚等技术瓶颈。基于此,笔者以微米零价铁粉(mZVIP)与河砂混合作为 CRI 的过滤介质,考察湿干比、水力负荷周期和 mZVIP 体积占比对稳定运行系统中 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TN、TP 去除效果的影响,探索 mZVIP/CRI 协同体系强化有机物去除以及作为固相电子供体强化 CRI 自养反硝化深度脱氮的可行性,以期获得 mZVIP/CRI 协同体系深度处理微污染水体的最优工艺参数及效果,为解决传统 CRI 技术污染物去除效率低的问题提供新思路。

1 材料与方法

1.1 实验装置

搭建 4 组模拟 CRI 中试系统,均采用聚氯乙烯(PVC)材料制作,反应柱高 180 cm、内径为 20 cm。

填料采用 mZVIP 与河砂,两者均匀混合后填入柱内,其中,mZVIP 采用工业零价铁粉,呈球状颗粒态,粒径范围为 0.5 ~ 5 μm ,含铁量 $\geq 98.55\%$;河砂粒径为 0.25 ~ 0.50 mm。反应柱填料高 130 cm,在填料底部设置出水取样口。采用布水管均匀间歇布水,实验在 $(23 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的室温条件下进行,以模拟实际处理环境。

1.2 挂膜启动与实验进水

挂膜启动采用自然接种挂膜。按照 C : N : P = 100 : 5 : 1 的比例,向水中添加 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 、 NH_4Cl 、 KH_2PO_4 等营养物,配制 COD 浓度为 300 mg/L 的模拟污水混合 10% 的污水厂厌氧消化池污水作为挂膜用水,逐步提升水力负荷进行启动。挂膜时设定湿干比为 1 : 2、水力负荷周期为 24 h,运行到 16 d 时,填料表面的生物膜逐渐稳定,CRI 系统的水力负荷达到 1.0 m/d,COD 去除率在 60% 以上,镜检生物相良好,认为优势菌群已被激活并部分附着在填料表面,再稳定运行 5 个周期后完成挂膜。微污染水取自校园景观水,其 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TN 和 TP 浓度分别为 76 ~ 94、2.7 ~ 3.3、27 ~ 32、0.7 ~ 0.9 mg/L,C/N 平均值约为 2.93。

1.3 实验方案

采用 4 组相同条件下启动的 CRI 反应柱,分别记为 $\text{C}_{\text{Fe}/0}$ 、 $\text{C}_{\text{Fe}/5}$ 、 $\text{C}_{\text{Fe}/10}$ 、 $\text{C}_{\text{Fe}/20}$ 。 $\text{C}_{\text{Fe}/0}$ 为空白对照组, $\text{C}_{\text{Fe}/5}$ 、 $\text{C}_{\text{Fe}/10}$ 、 $\text{C}_{\text{Fe}/20}$ 为实验组,分别投加体积占比为 5%、10%、20% 的 mZVIP。挂膜完成后,在同一反应柱内,设定水力负荷周期为 12 h,依次在湿干比分别为 1 : 2、1 : 3、1 : 4 条件下运行,各湿干比条件下运行 10 d。选择最优湿干比,再调整水力负荷周期分别为 12、24 h,各水力负荷周期条件下运行 10 d。每一水力条件下运行至污染物去除率稳定时开始记录,在 1 个运行周期结束后取水样检测各反应器的污染物浓度。通过对比分析初步确定湿干比与水力负荷周期对协同体系去除污染物的影响,获得最优湿干比与水力负荷周期。结合上述数据分析,阐述 mZVIP/CRI 协同体系对污染物的去除机理,为 mZVIP 强化 CRI 系统处理微污染水提供依据。

1.4 分析项目与方法

COD:快速消解分光光度法; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$:纳氏试剂分光光度法;TN:过硫酸钾氧化-紫外分光光度法;TP:钼锑抗分光光度法;mZVIP形貌分析:扫描电子显微镜(SEM);三维荧光光谱(3D-EEMs)分析:Hitachi F-4500 荧光分光光度计,以150 W 氙弧灯作为激发光源,在室温条件下, E_x/E_m 为200~500 nm/220~600 nm,扫描速度为1 200 nm/min,扫描间距为5 nm,狭缝宽带为5 nm,三维荧光图形处理使用Origin 7.0 软件完成,拉曼和瑞利散射影响用Matlab 软件编程予以消除。

2 结果与讨论

2.1 对有机物的去除效果

2.1.1 COD 去除效果

不同湿干比和水力负荷周期条件下系统进、出水 COD 浓度的变化如图1所示。

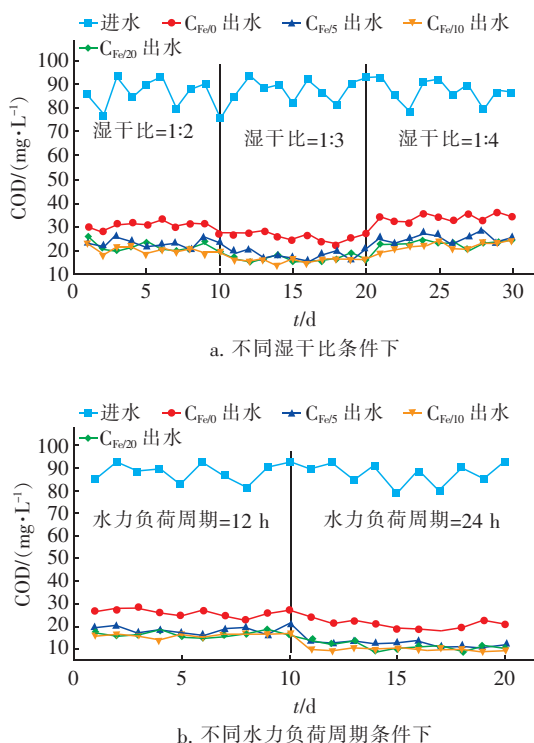


图1 不同湿干比和水力负荷周期条件下进、出水 COD 浓度的变化

Fig.1 COD concentrations of influent and effluent under different wet-dry ratios and hydraulic load cycles

湿干比和水力负荷周期影响 CRI 氧化还原环境的周期和频率,调控湿干比发现,系统对 COD 的去除率变化均较为明显,变化趋势均表现为先上升后下降。在水力负荷周期为12 h的条件下,当湿干

比为1:3时协同体系的 COD 去除效果最好,出水平均浓度为 (17.06 ± 1.47) mg/L,相较于湿干比为1:2 $[(21.82 \pm 1.38)$ mg/L]和1:4 $[(23.66 \pm 1.91)$ mg/L],COD 平均去除率分别提高了6.13%和7.97%。进一步研究发现,当湿干比为1:3时,随着水力负荷周期的增大,mZVIP/CRI 协同体系在水力负荷周期为24 h时获得最佳有机物去除效果,出水 COD 平均浓度为 (11.17 ± 1.29) mg/L,去除率达到 $(87.26 \pm 1.58)\%$,与水力负荷周期为12 h相比,COD 去除率提高了6.67%。对比发现,落干时间长,将加剧 mZVIP 的吸氧腐蚀,释放的电子易与 O_2 结合,不利于有机物的强化去除;而较短的落干时间,则会抑制填料表层好氧微生物对有机物的降解能力,导致空出的吸附点位减少,降低下一周期淹水阶段吸附有机物的效率,从而降低 COD 去除率。

相较空白对照体系,在湿干比和水力负荷周期相同的条件下,mZVIP/CRI 协同体系具有良好的渗透性,出水 COD 浓度为8.66~25.57 mg/L,对 COD 的去除率提高了8.36%~13.43%。由此可见,mZVIP/CRI 协同体系对 COD 的去除效果明显优于传统 CRI,且协同体系具有更长的使用寿命,在连续运行40 d后仍能保持较高的 COD 去除率。mZVIP 强化了 CRI 中溶解性有机物(DOM)的去除,这主要是因为,一方面 mZVIP 的比表面积大,可快速吸附有机物,表面腐蚀生成的疏松多孔结构($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$)的氧化层(见图2),更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^[10];另一方面 mZVIP 的表面不易钝化,能释放电子迅速穿过氧化层接触有机物分子,通过还原作用导致化学键断裂,提高系统对有机污染物的长期去除效能。

另外,对比不同 mZVIP 投加量的反应体系发现,在最优湿干比和水力负荷周期条件下, $C_{\text{Fe}/10}$ 对 COD 的去除效果最好,平均出水浓度为9.88 mg/L,相比 $C_{\text{Fe}/5}$ (12.48 mg/L) 和 $C_{\text{Fe}/20}$ (11.16 mg/L),COD 平均去除率分别提高了2.95%和1.46%。这是由于 mZVIP 虽然能够提供更多的活性点位,但其他非目标杂质离子也会竞相吸附在 mZVIP 表面争夺电子,并不能显著改善有机物的去除效果,且投加过量 mZVIP 会因腐蚀消耗大量 O_2 ,影响好氧微生物的生长速率,减缓其降解有机物的效率,降低 COD 去除效果。

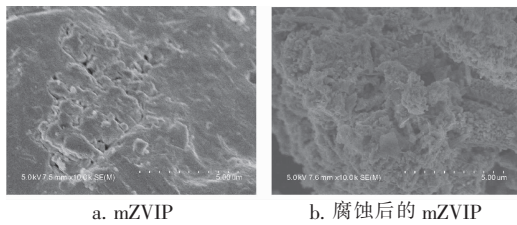


图 2 微米零价铁粉的 SEM 照片

Fig. 2 SEM pictures of micro zero valent iron particles

2.1.2 三维荧光光谱分析

为进一步揭示 mZVIP 对 CRI 系统处理效果的影响机制,用三维荧光光谱对反应前后 DOM 组成成分、分布及其变化规律进行解析,原水和各协同体系出水的三维荧光光谱(消除瑞利和拉曼散射)见图 3,各荧光区域积分标准体积占比见图 4。

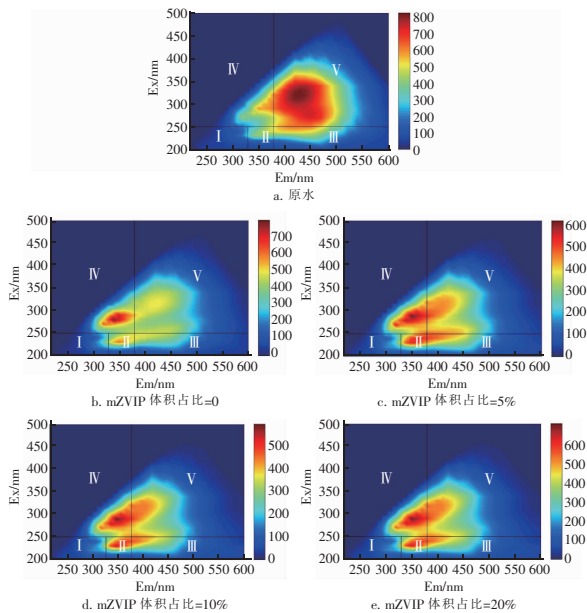


图 3 原水和出水的三维荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectrum of influent and effluent

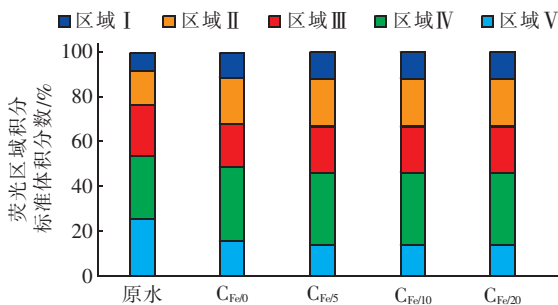


图 4 原水和出水的荧光区域体积组成

Fig. 4 Volume composition of fluorescent regions of influent and effluent

由图 3 可知,原水的荧光主要集中分布在 3 个区域,区域 V 的荧光强度最高,区域 III、IV 的荧光强度稍弱,说明这 3 个区域的有机污染物浓度相对较高;区域 I、II 的荧光强度较弱,说明这 2 个区域的有机污染物浓度相对较低。通过三维荧光图分析推测,DOM 的主要来源可能是水中的富里酸、溶解性微生物代谢产物和腐殖酸类物质^[11]。采用能量区分 EEM 的细微变化的 FRI 法,发现原水中溶解性微生物代谢产物、腐殖酸类物质为主要污染物,荧光区域积分标准体积分别为 2.19×10^7 、 2.00×10^7 $\text{au} \cdot \text{nm}^2$;此外,原水中富里酸类物质的荧光区域积分标准体积为 1.18×10^7 $\text{au} \cdot \text{nm}^2$,区域 I、II 中芳香蛋白质物质的荧光区域积分标准体积分别为 6.61×10^6 、 1.18×10^7 $\text{au} \cdot \text{nm}^2$ 。在最优条件下,DOM 荧光区域积分标准体积由进水的 7.88×10^7 $\text{au} \cdot \text{nm}^2$ 下降到出水的 6.18×10^7 $\text{au} \cdot \text{nm}^2$,相比进水下降了 21.57%。各个区域代表的有机物被氧化程度不同,整体来看,区域 III、V 的标准体积有较明显的下降,而区域 I、II 的标准体积有所增加,区域 IV 的标准体积基本不变,由此表明 mZVIP 与纳米零价铁类似,与 CRI 耦合亦存在协同强化还原效应^[8],对有机物的去除贡献率存在差异,整体对有机物的去除效果较好,与 COD 的去除有较好的相关性。

2.2 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果

不同湿干比和水力负荷周期条件下系统进、出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的变化如图 5 所示。溶解氧和 pH 值是去除 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的主要影响因子,调整湿干比和水力负荷周期会改变系统的自然复氧量,实验结果表明,在水力负荷周期为 12 h 的条件下,当协同体系的湿干比为 1 : 3 时,出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 平均浓度为 (0.314 ± 0.018) mg/L ,与之相比,湿干比为 1 : 2 $[(0.452 \pm 0.017)$ $\text{mg/L}]$ 、1 : 4 $[(0.591 \pm 0.020)$ $\text{mg/L}]$ 的协同体系对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的平均去除率分别降低了 4.75% 和 9.45%。推测当湿干比较大时,布水时间长,难以发生吸氧腐蚀,mZVIP 发生了析氢腐蚀,表面水膜呈酸性,抑制了 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附;而当湿干比较小时,落干时间长,布水时间短,填料可以吸附的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 数量减少,落干期可以进行硝化反应的数量也随之降低,使 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 整体去除率降低。进一步研究表明,增大水力负荷周期, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除效果得以显著提升。当水力负荷周期为 24 h 时,协同体系获得最佳的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除效果,出水

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度为 $(0.215 \pm 0.013) \text{ mg/L}$, 去除率达到 $(92.88 \pm 0.46)\%$, 与水力负荷周期为 12 h 相比, 去除率提高了 3.27%。水力负荷周期大小对复氧效果有直接的影响, 增大水力负荷周期可使空气到达非饱水层深层区域, 提高系统中的氧气含量, 增强好氧微生物活性, 从而提高污染物去除率。

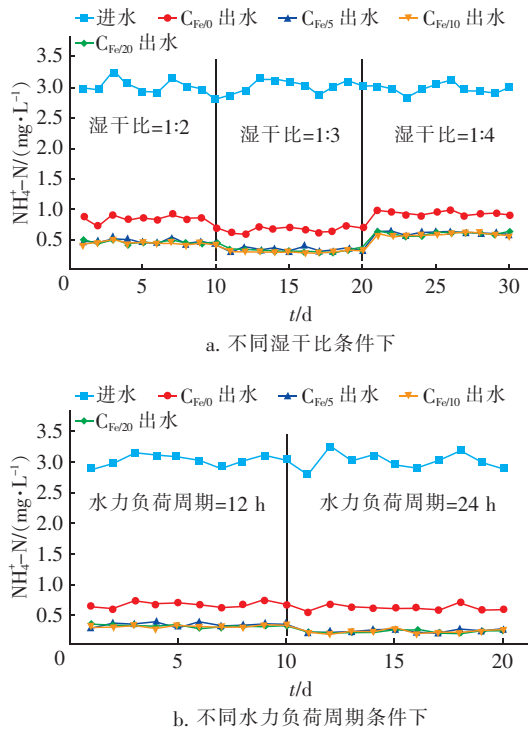
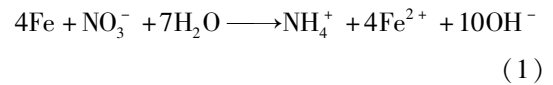


图5 不同湿干比和水力负荷周期条件下进、出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的变化

Fig.5 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ concentrations of influent and effluent under different wet-dry ratios and hydraulic load cycles

整个运行期间, 进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度为 $2.7 \sim 3.3 \text{ mg/L}$, mZVIP/CRI 体系出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 平均浓度为 $0.173 \sim 0.611 \text{ mg/L}$, 相比空白对照体系, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率提高了 10.76% ~ 14.76%。传统 CRI 中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 主要通过吸附和硝化作用共同去除, 淹水期少量有机氮由氨化作用转变为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, 随之被吸附于填料介质表面并发生较弱的硝化反应, 在落干期有氧条件下, 由填料表层生物膜中的氨氧化细菌和硝化细菌通过一系列氨氧化和硝化反应转化去除^[12]。而在 mZVIP/CRI 系统中, 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除非常稳定, 推测 mZVIP 为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 提供了吸附空间, 增强了非饱水层对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附能力。在最优湿干比和水力负荷周期条件下, $\text{C}_{\text{Fe}/10}$ 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

的去除效果最好, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度为 0.20 mg/L , 与 $\text{C}_{\text{Fe}/5}$ (0.23 mg/L) 和 $\text{C}_{\text{Fe}/20}$ (0.22 mg/L) 对比, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率分别提高了 0.92% 和 0.60%。这是由于虽然 mZVIP 腐蚀可以提供更多负载微生物, 强化吸附 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, 但过量 mZVIP 会在水中与硝化终产物硝态氮发生反应, 其副反应会生成 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ [见式(1)], 增加出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度, 降低 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的整体去除效果^[13-14]。



2.3 对TN 的去除效果

不同湿干比和水力负荷周期条件下系统进、出水 TN 浓度如图 6 所示。

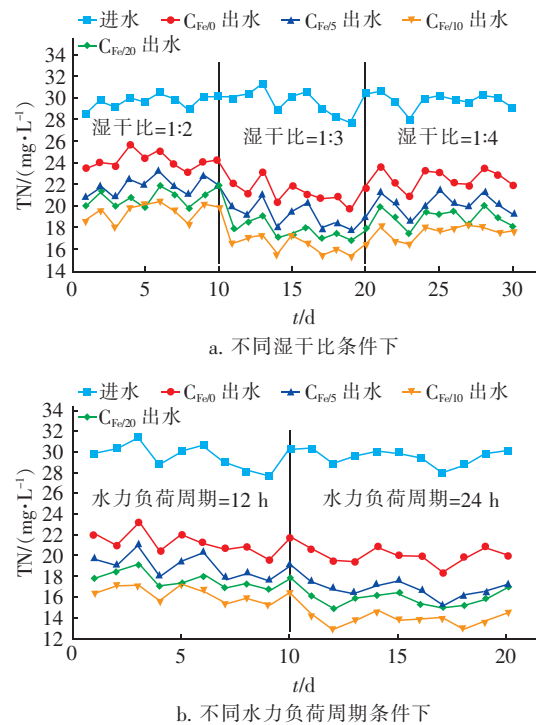


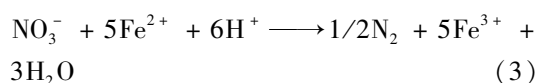
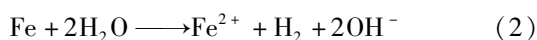
图6 不同湿干比和水力负荷周期条件下进、出水 TN 浓度的变化

Fig.6 TN concentrations of influent and effluent under different wet-dry ratios and hydraulic load cycles

调控湿干比发现, 在水力负荷周期为 12 h 的条件下, 当湿干比 1:3 时, 协同体系的出水 TN 平均浓度为 $(17.68 \pm 1.34) \text{ mg/L}$, 与湿干比为 1:2 [$(20.66 \pm 1.22) \text{ mg/L}$]、1:4 [$(18.94 \pm 1.23) \text{ mg/L}$] 相比, TN 平均去除率分别提高了 10.02% 和 4.14%。进一步研究发现, 当湿干比为 1:3 时, 随着水力负荷周期的增大, TN 去除效果显著提升, 当

水力负荷周期为 24 h 时,协同体系出水 TN 平均浓度为 (15.43 ± 1.59) mg/L,平均去除率为 $(48.21 \pm 4.86)\%$,对比水力负荷周期为 12 h,去除率提高了 7.88%。这表明在单个运行周期内,若落干时间过短,水中溶解氧含量较低,会减缓 mZVIP 的电子释放速率,进而抑制反硝化反应;若淹水时间过短,反硝化菌参与厌氧反应的时间减少,厌氧段还原反应不充分,亦会降低 TN 去除率。

实验数据表明,mZVIP/CRI 协同体系有较好的脱氮性能,出水 TN 浓度为 12.95 ~ 21.83 mg/L,相比空白对照体系,对 TN 的去除率提高了 7.59% ~ 20.81%。在传统 CRI 中,TN 主要通过硝化(落干)和反硝化(淹水)作用去除,但由于大部分有机物在有氧段内被降解,进入缺氧段后,有限的有机碳源不足以提供足量电子,导致传统 CRI 反硝化性能较差。有研究表明,ZVI 的电化学腐蚀作用产生的 Fe^{2+} 和 H_2 可提供电子和营养物[见式(2)]^[15],被自养反硝化菌利用,其在缓慢腐蚀过程中产生的 Fe^{2+} 参与了电子传递与酶促反应,提高了系统反硝化效率。因此,在处理低 C/N 值污水时,相比传统 CRI,协同体系中的 mZVIP 可为反硝化过程提供更多电子,为饱水层提供了更好的反硝化条件^[16],解决了传统 CRI 系统因缺乏碳源导致反硝化程度较低、出水 TN 浓度偏高的问题^[13,17]。同时,mZVIP 及腐蚀产生的 Fe^{2+} 可以发生化学反硝化作用,增强协同体系的脱氮效率[见式(3)]^[18]。此外,有相关文献亦证实低浓度的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 均可以提升生物脱氮酶的活性,增强微生物的代谢作用^[19]。



进一步研究发现,不同 mZVIP 投加量对 TN 去除效果有显著影响。在最优湿干比和水力负荷周期条件下, $C_{\text{Fe}/10}$ 对 TN 的去除效果最好,出水 TN 平均浓度为 13.84 mg/L,对比 $C_{\text{Fe}/5}$ (16.70 mg/L) 和 $C_{\text{Fe}/20}$ (15.74 mg/L),TN 去除率分别提高了 9.71% 和 6.45%。这是因为,投加过少或过多的 mZVIP 均会影响其氧化腐蚀效果,减少电子释放数量,不足以提供反硝化所需的电子,影响 TN 去除效果。

2.4 对 TP 的去除效果

不同湿干比和水力负荷周期条件下系统进、出水 TP 浓度的变化如图 7 所示。在水力负荷周期为

12 h 的条件下,当湿干比为 1 : 3 时,协同体系出水 TP 浓度为 (0.089 ± 0.004) mg/L,与湿干比为 1 : 2 [(0.101 ± 0.004) mg/L]、1 : 4 [(0.114 ± 0.003) mg/L] 相比,TP 平均去除率分别提高了 0.29% 和 0.88%。另外,在湿干比为 1 : 3 的条件下增大水力负荷周期,TP 去除效果有所提升,当水力负荷周期为 24 h 时,出水 TP 平均浓度为 (0.070 ± 0.005) mg/L,去除率可达到 $(91.27 \pm 0.57)\%$,相较于水力负荷周期为 12 h,TP 平均去除率提高了 2.53%。这主要是由于改变湿干比和水力负荷周期均会使淹水时间和落干时间发生变化,改变了 mZVIP/CRI 协同体系内的自然复氧量,mZVIP 被氧化腐蚀产生 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的速率及含量也随之变化,此外,水中溶解氧量变化,导致聚磷菌好氧吸附生成聚磷酸盐和厌氧分解聚磷酸盐生成 PO_4^{3-} 的量也随之改变,进而影响 PO_4^{3-} 与 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 结合生成沉淀的速率,使 TP 去除率发生改变。

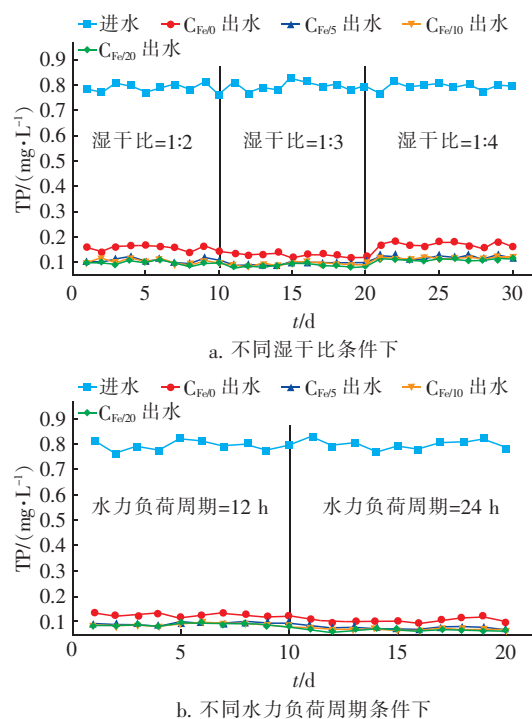


图 7 不同湿干比和水力负荷周期条件下进、出水 TP 浓度的变化

Fig. 7 TP concentrations of influent and effluent under different wet-dry ratios and hydraulic load cycles

在相同湿干比和水力负荷周期条件下,mZVIP/CRI 协同体系出水 TP 浓度为 0.059 ~ 0.117 mg/L。相比空白对照体系,TP 的去除率提高了 3.78% ~ 7.53%。在传统 CRI 中,对磷的去除主要

依靠渗滤介质的吸附作用。在 mZVIP/CRI 协同体系中, mZVIP 发生腐蚀生成 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} , 不仅强化了化学除磷作用, 而且 mZVIP 减弱了聚磷菌与反硝化细菌之间对 mZVIP 所释放电子的竞争, 提高了系统的整体除磷效率。此外, 腐蚀的 mZVIP 还可通过强化微生物和微电流反应^[20] 增强除磷效果。另外发现, 在最优湿干比和水力负荷周期条件下, $C_{\text{Fe}/20}$ 对 TP 的去除效果最好, 出水 TP 平均浓度为 0.065 mg/L, 相较于 $C_{\text{Fe}/5}$ (0.075 mg/L) 和 $C_{\text{Fe}/10}$ (0.071 mg/L), TP 去除率分别提高了 1.14% 和 0.66%。不同 mZVIP 投加量对 TP 去除效果的影响较小, 随着 mZVIP 投加量的增加, TP 出水浓度降低, 这是因为 mZVIP 腐蚀生成 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} , 更易生成沉淀, 可提高协同体系的整体除磷效果。

3 结论

① mZVIP/CRI 协同体系对 COD 的去除效果明显优于传统 CRI, 出水 DOM 含量明显降低, 组成成分亦发生了变化。mZVIP 的腐蚀促进了有机污染物的吸附降解, 但投加过量 mZVIP 会抑制好氧微生物的生长, 进而降低 COD 去除率。

② mZVIP/CRI 协同体系可强化去除 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 TN。mZVIP 腐蚀强化 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附, 并可作为固相电子供体强化反硝化脱氮; 但过量 mZVIP 会对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附及微生物硝化与反硝化产生抑制作用, 从而影响对水中含氮污染物的去除效果。

③ mZVIP/CRI 协同体系中 mZVIP 腐蚀生成 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} , 增强生物吸附作用, 同时促进其与 PO_4^{3-} 生成沉淀强化除磷效果, 且 TP 的去除效果与 mZVIP 投加量呈正相关关系。

④ 不同的湿干比和水力负荷周期会使淹水时间和落干时间发生变化, 进而影响污染物的去除效果。实验发现, 协同体系在湿干比为 1:3、水力负荷周期为 24 h、mZVIP 体积占比为 10% 的条件下, 对各污染物的整体去除效果最优, 出水 COD、TN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 TP 浓度均满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 的一级 A 标准, 可实现对低 C/N 值微污染水体的有效处理。

参考文献:

[1] 王文东, 刘荟, 马翠, 等. 一体式生物净化-沉淀池对微污染水体污染物的强化去除性能[J]. 环境科学, 2016, 37(10): 3858-3863.

Wang Wendong, Liu Hui, Ma Cui, *et al.* Enhanced pollutant removal performance of an integrated biological settling tank from micro-polluted water bodies [J]. Environmental Science, 2016, 37(10): 3858-3863 (in Chinese).

[2] Yu W, Campos L C, Graham N. Application of pulsed UV-irradiation and pre-coagulation to control ultrafiltration membrane fouling in the treatment of micro-polluted surface water [J]. Water Res, 2016, 107: 83-92.

[3] Yang L, Kong F, Xi M, *et al.* Environmental economic value calculation and sustainability assessment for constructed rapid infiltration system based on emergy analysis [J]. J Clean Prod, 2017, 167: 582-588.

[4] 陈佼, 陆一新, 汪锐, 等. 基质含量对人工快渗滤池厌氧氨氧化脱氮的影响 [J]. 水处理技术, 2019, 45(7): 101-106.

Chen Jiao, Lu Yixin, Wang Rui, *et al.* Effect of substrate content on nitrogen removal performance of ANAMMOX in constructed rapid infiltration filter [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(7): 101-106 (in Chinese).

[5] Fang Q, Xu W, Yan Z, *et al.* Effect of potassium chlorate on the treatment of domestic sewage by achieving shortcut nitrification in a constructed rapid infiltration system [J]. Int J Environ Res Public Health, 2018, 15(4): 670.

[6] Chen J, Lu Y, Cheng J, *et al.* Effect of starvation on the nitrification performance of constructed rapid infiltration systems [J]. Environ Technol, 2019, 40(11): 1408-1417.

[7] 陈佼, 陆一新, 张建强, 等. Fe^{2+} 补给对人工快渗系统低温脱氮除磷的影响 [J]. 水处理技术, 2019, 45(4): 88-92.

Chen Jiao, Lu Yixin, Zhang Jianqiang, *et al.* Effect of Fe^{2+} supply on nitrogen and phosphorus removal in constructed rapid infiltration systems at low temperature [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(4): 88-92 (in Chinese).

[8] Zhang J, Feng Q, Zhang X, *et al.* Characteristics of nitrophenol wastewater treatment via a NZVI/microorganism coupling system [J]. Desalin Water Treat, 2018, 121(101): 198-201.

[9] 范淑芬, 辛佳, 黄静怡, 等. 基于零价铁的地下水化学还原修复体系中的电子转移有效性和电子竞争机制 [J]. 化学进展, 2018, 30(7): 1035-1046.

Fan Shufen, Xin Jia, Huang Jingyi, *et al.* Effectiveness of

- electron transfer and electron competition mechanism in zero-valent iron-based reductive groundwater remediation systems [J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30 (7): 1035 – 1046 (in Chinese).
- [10] 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.
Su Runhua, Ding Lili, Ren Hongqiang. Impact of nano zero-valent iron (NZVI) on methanogenic activity, physiological traits, and microbial community structure in anaerobic digestion [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(7): 3286 – 3296 (in Chinese).
- [11] Bridgeman J, Baker A, Carliell-Marquet C, *et al.* Determination of changes in wastewater quality through a treatment works using fluorescence spectroscopy [J]. *Environ Technol*, 2013, 34(21/24): 3069 – 3077.
- [12] 王禄,喻志平,赵智杰. 人工快速渗滤系统氨氮去除机理[J]. *中国环境科学*, 2006, 26(4): 500 – 504.
Wang Lu, Yu Zhiping, Zhao Zhijie. The removal mechanism of ammoniac nitrogen in constructed rapid infiltration system [J]. *China Environmental Science*, 2006, 26(4): 500 – 504 (in Chinese).
- [13] 吕永涛,刘婷,曾玉莲,等. $\text{Fe}^{(0)}$ -活性炭强化短程反硝化脱氮及影响因素[J]. *环境科学*, 2017, 38(5): 1991 – 1996.
Lü Yongtao, Liu Ting, Zeng Yulian, *et al.* Enhanced short-cut denitrification by $\text{Fe}^{(0)}$ -activated carbon and its influencing factors [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5): 1991 – 1996 (in Chinese).
- [14] 周健,黄勇,袁怡,等. ANAMMOX菌利用零价铁转化氨和硝酸盐实验[J]. *环境科学*, 2015, 36(12): 4546 – 4552.
Zhou Jian, Huang Yong, Yuan Yi, *et al.* Simultaneous biotransformation of ammonium and nitrate via zero-valent iron on anaerobic conditions [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(12): 4546 – 4552 (in Chinese).
- [15] Yu B, Huang X, Zhang D, *et al.* Response of sludge fermentation liquid and microbial community to nano zero-valent iron exposure in mesophilic anaerobic digestion system [J]. *RSC Adv*, 2016, 6: 24236 – 24244.
- [16] 付炳炳,潘建新,马景德,等. 采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除[J]. *环境科学*, 2018, 39(7): 3262 – 3269.
Fu Bingbing, Pan Jianxin, Ma Jingde, *et al.* Evaluation of advanced nitrogen removal from coking wastewater using sulfide iron-containing sludge as a denitrification electron donor [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(7): 3262 – 3269 (in Chinese).
- [17] 陈占,王海波,韩陆超,等. 溶液中 Fe^{2+} 强化 Fe^0 还原 NO_3^- 的机制[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 4940 – 4944.
Chen Zhan, Wang Haibo, Han Luchao, *et al.* Mechanism of promotion effect of Fe^{2+} on nitrate reduction by Fe^0 [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(9): 4940 – 4944 (in Chinese).
- [18] Li T, Wang H, Dong W, *et al.* Performance of an anoxic reactor proposed before BAF; Effect of ferrous sulfate on enhancing denitrification during simultaneous phosphorous removal [J]. *Chem Eng J*, 2014, 248: 41 – 48.
- [19] Wu D, Shen Y, Ding A, *et al.* Effects of nanoscale zero-valent iron particles on biological nitrogen and phosphorus removal and microorganisms in activated sludge [J]. *J Hazard Mater*, 2013, 262: 649 – 655.
- [20] 刘盼,王玉兰,苏馈足. Fe^{3+} 除磷对缺氧好氧膜生物反应器工艺运行性能及生物除磷的影响[J]. *应用与环境生物学报*, 2018, 24(3): 557 – 562.
Liu Pan, Wang Yulan, Su Kuizu. Effect of iron addition on the performance of anoxic-oxic membrane process and biological phosphorus removal [J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2018, 24(3): 557 – 562 (in Chinese).



作者简介:朱磊(1994 –),男,安徽合肥人,硕士研究生,研究方向为废水处理及资源化利用。

E-mail: 497749034@qq.com

收稿日期:2020-07-07