

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.07.013

利用废弃铁刨花去除污水中的磷

冯洪波^{1,2}, 潘增锐^{1,2}, 盛建龙^{1,2}, 李 军^{1,2}

(1. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江省工业污染微生物控制技术重点实验室, 浙江 杭州 310014)

摘 要: 采用废弃铁刨花作为填料去除污水中的磷酸盐,以解决污水处理出水TP浓度不达标的问题。当铁刨花填料试验系统的水力停留时间(HRT)为2.8 h时,在初始运行阶段(20 d)TP去除率超过90%;运行50 d内,TP去除率均在85%以上。单位质量铁刨花对TP的平均去除速率为70 mg/(kg·d)。通过气水冲洗可去除填料表面的沉积物,维持除磷效果,酸洗则可解决长期运行中填料表面沉积问题。通过对沉积物进行XRD和XRF分析,推断铁刨花的除磷机理为:在铁碳微电解作用和氧化作用下生成FePO₄沉淀,同时也生成了具有较大比表面积的FeOOH以促进磷的吸附,从而达到高效除磷效果。

关键词: 除磷; 铁刨花; 微电解; 污水

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)07-0086-04

Reuse of Waste Iron Shavings for Phosphorus Removal from Sewage

FENG Hong-bo^{1,2}, PAN Zeng-rui^{1,2}, SHENG Jian-long^{1,2}, LI Jun^{1,2}

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Zhejiang Province Key Laboratory of Microbial Control for Industrial Pollution Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Waste iron shavings were reused as fillers to remove phosphate in sewage to solve the problem of effluent TP exceeding the discharge standard in sewage treatment plants. When the hydraulic retention time (HRT) of the iron shaving filter system was 2.8 h, the TP removal rate was over 90% at the initial operation stage (20 days) and over 85% in 50 days of operation. The average removal efficiency of TP by iron shavings was 70 mg/(kg·d). Air-water washing could remove the surface sediments and maintain the phosphorus removal efficiency. Acid cleaning could remove almost all sediments on the surface of the fillers in long-term operation. The sediments were analyzed by XRD and XRF, and the TP removal mechanism by iron shavings was inferred as follows: FePO₄ precipitation was generated through iron-carbon micro-electrolysis and oxidation, and FeOOH with large specific surface area was also generated to promote phosphorus adsorption, thus achieving efficient phosphorus removal.

Key words: phosphorus removal; iron shaving; micro-electrolysis; sewage

目前对污水中磷的去除多采用生物法、化学沉淀法和吸附法等^[1-3]。生物除磷对温度、碳源和泥龄

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201003); 浙江省重点研发计划项目(2021C03171, 2018C03006)

通信作者: 李军 E-mail: tanweilijun@zjut.edu.cn

等要求较高,需要一定的运行维护管理水平^[4];化学除磷需要投加大量药剂,并且会产生较多污泥;吸附除磷采用特定的吸附剂,吸附易饱和,需要再生^[3]。有研究指出,大部分金属离子可与磷酸盐反应生成沉淀,达到去除磷酸盐的目的。铁作为一种常见的金属,具有成本低廉、原料丰富、对生物和环境作用安全等优势,故铁基除磷受到越来越多的关注^[5-6]。铁刨花是铁制品生产加工过程中产生的废料,也是一种铁碳材料,为此,笔者提出利用铁刨花作为除磷填料,探究其长期、高效除磷的可行性,以期对污水的高效稳定除磷提供一种新思路。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验装置如图1所示,反应器采用有机玻璃柱,柱体内径为4.0 cm,高为60.0 cm(包括超高10.0 cm),有效容积为628 mL。通过蠕动泵自下而上连续进水,自然溢流水,进水口与多孔承托板平齐,出水口距离反应柱顶端10.0 cm。柱子下端设计倒圆锥形沉淀区,并设置排泥口。曝气头位于承托板下方且紧挨承托板。反应柱后接沉淀池,沉淀池的长、宽、高分别为10.0、8.0、7.0 cm(包括超高2.0 cm),设计有效停留容积为400 mL。

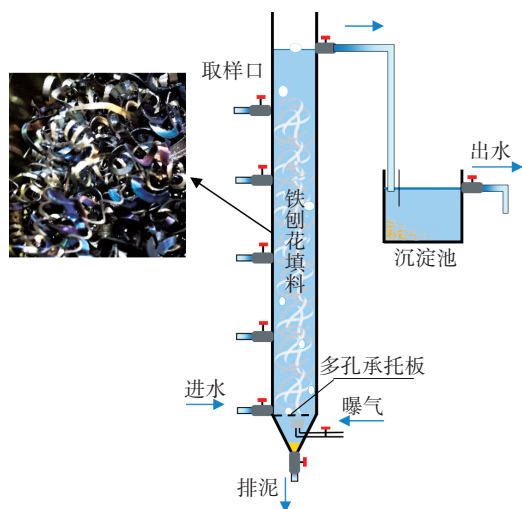


图1 试验装置

Fig.1 Schematics of experimental device

反应器中装填的铁刨花取自杭州某机械加工厂的铁制品切削废料,装填质量为307.8 g,装填体积为502.7 cm³。由于铁刨花本身弯曲切片的特点,而且具有足够的强度,在装填过程中具有较小的堆积密度,仅为612 kg/m³,使得其在运行过程中能够

与污水进行充分接触,有效接触停留时间为2.8 h。反应器进水采用实验室配制的含磷污水,采用磷酸二氢钾配制磷浓度为6 g/L的浓缩液,稀释1 000倍以后使用,每天的处理水量为4 L。沉淀池的有效停留时间为2.4 h。反应过程中进行微曝气,曝气量为10 mL/min。

1.2 铁刨花的除磷功效恢复试验

铁刨花在长期使用过程中表面会被锈蚀,沉积物会在铁刨花表面附着,并随着时间的增加而发生一定程度的板结,从而会影响除磷效果,为此,对铁刨花进行了除磷功效恢复试验。气水冲洗是减少铁刨花表面沉积物的有效方法;另外,因为沉积物易溶于酸,采用酸洗有可能恢复效果更佳。为了使气水冲洗达到更好的效果,采用连续曝气、间歇排水的冲洗方式:连续曝气,曝气强度为5 L/min,采用600 mL清水冲洗,每30 s排水150 mL,循环3遍。酸洗的具体步骤:用600 mL、10%的稀盐酸浸泡3 min,然后用600 mL清水冲洗3遍。

1.3 分析项目与方法

总磷等水质指标均采用国家标准方法测定;利用体式显微镜(OLYMPUS SZ61)观察铁刨花及其表面沉积物;沉积物采用X射线衍射仪(XRD)和X射线荧光分析仪(XRF)进行表征。

2 结果与讨论

2.1 铁刨花的除磷效果

在进水总磷浓度为6 mg/L左右、pH呈中性偏弱碱性条件下,反应器的除磷效果如图2所示。

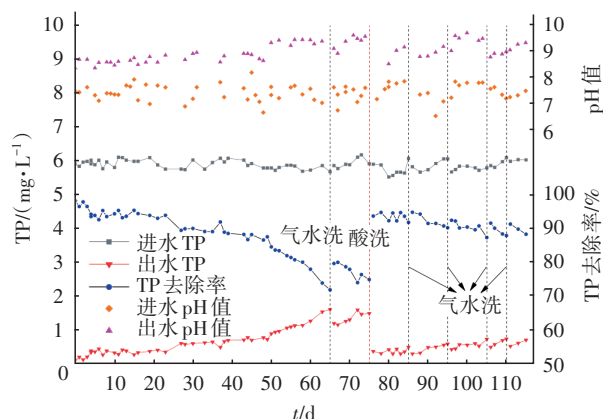


图2 铁刨花的除磷效果

Fig.2 Removal efficiency of phosphorus by iron shaving

在初始运行阶段,总磷去除率超过了90%;一直运行到第50天时,总磷去除率均在85%以上。出

水总磷可维持在1 mg/L以下,pH值在8.5~9.5之间。在前50 d的运行中,按总磷平均去除率为90%计算,每天处理水量为4 L,则单位质量铁刨花对TP的平均去除速率为70 mg/(kg·d)。由此可见,铁刨花具有长期、高效、稳定的除磷效果。

2.2 铁刨花除磷的运行控制策略

铁刨花除磷需要消耗水中的溶解氧,为此采用连续微曝气的形式供氧,维持填料床出水溶解氧浓度在6~7 mg/L。填料床出水总铁浓度为7~9 mg/L,在填料床后设置沉淀池,当其停留时间为2.4 h时,出水总铁浓度可控制在1.5 mg/L以下。

随着运行时间的延长,铁刨花表面的沉积物不断增加并发生板结,大块沉积物不易脱落,如图3(b)所示,因此除磷效果逐渐下降,尤其在运行50 d之后,下降趋势加快,铁刨花几乎全部被沉积物所覆盖。为了维持铁刨花除磷的高效性,在第65天对其进行了气水冲洗,发现仅能冲洗掉表层最新形成的一部分沉积物,大部分板结的沉积物仍然无法脱落。气水冲洗后的铁刨花如图3(c)所示,脱落物主要为粉末状沉积物,烘干后如图3(e)所示。气水冲洗后,总磷去除率从71.7%提高到了79.5%,但运行10 d后又下降到74.8%,可见在长时间运行后,气水冲洗对铁刨花除磷的恢复效果并不理想。

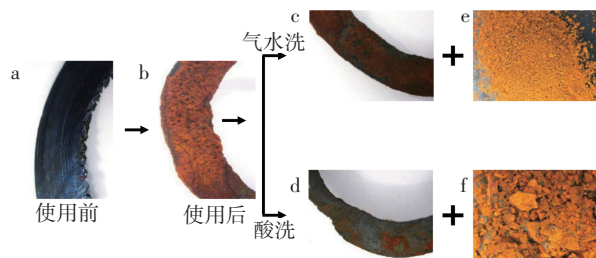


图3 气水冲洗与酸洗效果

Fig.3 Effect of air-water washing and acid cleaning

考虑到沉积物主要为难溶的铁盐和铁的氧化物,其易溶于酸,故在反应进行到第75天时对铁刨花进行了酸洗。酸洗后的铁刨花如图3(d)所示,可以发现附着在铁刨花表面的大部分沉积物都已脱落。脱落物呈块状,烘干后如图3(f)所示。经酸洗后总磷去除率从74.8%上升到94.7%,恢复至初始运行阶段的效果。由此可见,酸洗对于铁刨花除磷效果的恢复具有较好的作用。

为了减缓铁刨花表面沉积物的累积,维持稳定的除磷效果,确定当除磷率下降3%时进行气水冲

洗,因此,分别在第85、95、105和110天进行了气水冲洗。酸洗后连续运行40 d,除磷率均能维持在85%以上。从图2可以看出,及时进行气水冲洗可以减缓铁刨花除磷效果的下降,但是随着运行时间的延长,需要增加气水冲洗频次。

综上,在实际运行中,可以采用酸洗与气水冲洗相结合的控制方式。在运行初期,采用气水冲洗维持较高的除磷效果,并且及时监测除磷效果的变化来调整气水冲洗频次;运行一段时间后可采用酸洗进行除磷效果的恢复,能使铁刨花长期使用。

2.3 铁刨花的除磷机理

铁刨花含碳量一般在2.1%~4.3%。当铁刨花浸没在污水中时,其自身的铁和碳可形成微小的原电池。Li等人^[7]的研究表明,原位生成 Fe^{2+} 比直接添加铁盐能更有效地去除不同初始浓度的磷。在微电解反应中,阳极持续不断地释放电子生成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 可被水中的溶解氧氧化生成 Fe^{3+} ^[8]。

对铁刨花表面的沉积物进行XRF分析,其主要元素组成如图4所示,其中主要成分为铁和氧,磷元素占7.03%。污水中的磷酸盐通过形成不溶于水的沉淀转移到沉积物中。XRD分析结果表明,磷酸盐与铁反应生成了 FePO_4 和 FeOOH ,由于其在水中的溶解度较低,立即沉淀为固体。

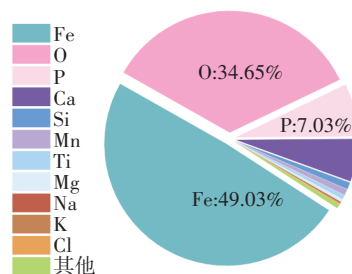


图4 沉积物成分

Fig.4 Composition of sediment

由此推断,铁刨花去除磷酸盐的途径(如图5所示)主要为 Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 直接结合生成 FePO_4 沉淀; Fe^{3+} 与水反应生成 FeOOH ,该物质具有较大的比表面积,促进了P的吸附($\text{FeOOH}-\text{PO}_4^{3-}$)^[9]。此外, $\text{FeOOH}-\text{PO}_4^{3-}$ 产生的 PO_4^{3-} 可以通过生成 FePO_4 而被去除,而 FePO_4 会沉积在铁刨花表层或者通过沉淀池沉淀^[10]。由于反应器的溶解氧浓度维持在6~7 mg/L, Fe^{2+} 大部分被氧化成 Fe^{3+} ,但是仍会有少量与 PO_4^{3-} 结合生成 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀。

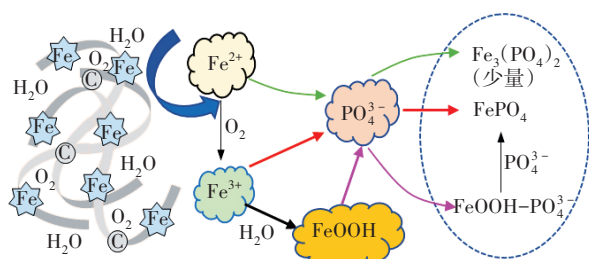


图5 铁刨花的除磷机理

Fig.5 Removal mechanisms of phosphorus by iron shaving

3 结论

① 废弃铁刨花具有长期、高效、稳定的除磷效果,连续运行 50 d,总磷去除率均可保持在 85% 以上。

② 在运行过程中及时进行气水冲洗,可在一定程度上维持铁刨花的高效除磷效果;长期运行后,通过酸洗可以有效恢复铁刨花的除磷效果。

③ 通过对沉积物的分析可以推测铁刨花的除磷机理如下:铁刨花通过铁碳微电解作用不断释放出 Fe^{2+} , Fe^{2+} 被水中的溶解氧氧化成 Fe^{3+} , Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 易与磷酸根离子结合而生成 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀和 FePO_4 沉淀;同时 FeOOH 的生成也会促进对磷的吸附,从而达到高效除磷效果。

参考文献:

- [1] 王琼,庞雪玲,史彦伟,等. 改良 A^2/O 工艺处理生活污水的脱氮除磷效果[J]. 中国给水排水, 2018, 34(23): 100-104.
WANG Qiong, PANG Xueling, SHI Yanwei, et al. Nitrogen and phosphorus removal in domestic sewage by modified A^2/O process [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(23): 100-104 (in Chinese).
- [2] 马韩静. 污水深度处理化学强化除磷研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2019.
MA Hanjing. Study on Chemical Enhanced Phosphorus Removal in Advanced Sewage Treatment [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2019 (in Chinese).
- [3] 彭飞燕,周春何. 吸附法处理含磷废水的研究进展[J]. 安徽化工, 2017, 43(4): 19-21.
PENG Feiyan, ZHOU Chunhe. The review on removing phosphorus from sewage by adsorbent [J]. Anhui Chemical Industry, 2017, 43(4): 19-21 (in Chinese).
- [4] 金虎,田敏,赵文钊,等. 化学强化除磷对污水厂 A^2/O

工艺生物除磷的影响[J]. 中国给水排水, 2019, 35(23): 1-5.

JIN Hu, TIAN Min, ZHAO Wenzhao, et al. Effect of chemical enhanced phosphorus removal on biological phosphorus removal of A^2/O process in wastewater treatment plant [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(23): 1-5 (in Chinese).

- [5] 黄潇,董文艺,庄温瀚,等. Fe^{2+} 强化 A - MAO 工艺低温深度化学除磷研究[J]. 中国给水排水, 2019, 35(15): 13-18, 24.

HUANG Xiao, DONG Wenyi, ZHUANG Wenhao, et al. Fe^{2+} enhanced deep chemical phosphorus removal by A - MAO process under low temperature [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(15): 13-18, 24 (in Chinese).

- [6] 马玉萍,陈立爱,叶勇,等. 硫酸亚铁用于污水厂二沉池出水化学除磷[J]. 环境工程学报, 2015, 9(3): 1303-1307.

MA Yuping, CHEN Li'ai, YE Yong, et al. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ for chemical phosphorus removal from secondary sedimentation tank effluent of WWTP [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(3): 1303-1307 (in Chinese).

- [7] LI C, SHENG Y. Aqueous phosphate removal and electricity production using an iron-air fuel cell [J]. Journal of Environmental Engineering, 2020, 146(6): 4020042.

- [8] CHENG J, LI Y J, YI L H, 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.

- [9] LAI D Y F. Phosphorus fractions and fluxes in the soils of a free surface flow constructed wetland in Hong Kong [J]. Ecological Engineering, 2014, 73: 73-79.

- [10] MA Y, DAI W, ZHENG P, et al. Iron scraps enhance simultaneous nitrogen and phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 395: 122612.

作者简介:冯洪波(1997-),男,浙江杭州人,硕士研究生,研究方向为水体污染控制。

E-mail:742800036@qq.com

收稿日期:2020-05-30

修回日期:2020-06-15

(编辑:刘贵春)