

CaCO₃ 型生物滤料曝气生物滤池生物诱导强化除磷特性

冯 岩^{1,2}, 齐晶瑶¹, 王昭阳¹, 张 栋², 李 科¹, 李 欣³

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 2. 济南大学 土木建筑学院, 250022 济南;
3. 哈尔滨工业大学 理学院, 150001 哈尔滨)

摘 要: 为提高普通曝气生物滤池除磷效果,以水渣为主要原料开发了一种 CaCO₃ 型生物滤料,并以陶粒为参比滤料,通过改变水力停留时间考察 CaCO₃ 型生物滤料和陶粒两种填料的曝气生物滤池除磷特性.结果表明,与陶粒填料相比,CaCO₃ 型生物滤料曝气生物滤池对磷具有较好的去除效果,在水温为 20~25 ℃、COD 负荷为 3.55~3.62 kg·(m³·d)⁻¹、氨氮负荷为 0.76~0.78 kg·(m³·d)⁻¹ 条件下,CaCO₃ 型生物滤料曝气生物滤池在 HRT 为 5, 3 和 1 h 时,磷去除率分别为 65.20%~71.07%、40.49%~48.02% 和 26.10%~33.11%.CaCO₃ 型生物滤料曝气生物滤池对磷的去除主要是通过生物诱导化学沉淀来实现,且磷酸钙盐沉淀对出水浊度几乎没有影响.

关键词: CaCO₃ 型生物滤料;曝气生物滤池;生物诱导;化学沉淀;除磷

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2014)10-0053-05

Study on biologically-induced enhanced phosphorus removal of CaCO₃-biofilter media in a biological aerated filter

FENG Yan^{1,2}, QI Jingyao¹, WANG Zhaoyang¹, ZHANG Dong², LI Ke¹, LI Xin³

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;
2. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, 250022 Jinan, China;
3. School of Science, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China)

Abstract: By comparative studies on BAF between CaCO₃-biofilter media which is a new-style filter material made of grain-slag and ceramisite filter material, the performance of phosphorus removal was discussed at different HRT and phosphorus concentrations. The results indicated that compared with ceramisite filter material, CaCO₃-biofilter media had a higher removal rate of phosphorus in BAF. Under the condition of water temperature of 20–25 ℃, ammonia nitrogen load rates of 0.76–0.78 kg·(m³·d)⁻¹ and organic load rates of 3.55–3.62 kg·(m³·d)⁻¹, the phosphorus removals of CaCO₃-biofilter media biological aerated filter with HRT 5, 3 and 1 h were in the range of 65.20%–71.07%, 40.49%–48.02% and 26.10%–33.11% respectively. It was evidenced that CaCO₃-biofilter media biological aerated filter could remove phosphorus effectively by biologically-induced chemical precipitation and the settling matters had no effect on the effluent turbidity.

Keywords: CaCO₃-biofilter media; biological aerated filter; biologically-induced; chemical precipitation; phosphorus removal

曝气生物滤池(biological aerated filter, BAF)

收稿日期: 2013-11-02.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51178207); 哈尔滨市科技创新人才研究专项基金项目(RC2013XK015009); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2012EEL21); 济南大学国家级大学生创新创业训练计划项目(201310427036).

作者简介: 冯 岩(1980—),男,博士研究生,讲师;
齐晶瑶(1960—),女,教授,博士生导师.

通信作者: 齐晶瑶, qiy_hit@yahoo.cn.

工艺是在活性污泥法、生物接触氧化法工艺优点基础上建立的新型水处理工艺,反应器内高比表面积的均匀颗粒填料为微生物的生长提供载体,具有占地小、出水质量好、流程简单、对环境影响小等优点^[1-3].对氨氮具有较高的去除效率,但是在反应器内部不存在除磷所需要的厌氧和好氧交替的环境,除磷作用相对较弱.

M Maurer 等^[4-5]的研究表明,在钙盐存在和

pH 7~8 的情况下,活性污泥法能够发生生物诱导的化学沉淀,磷酸根和钙离子反应生成 $\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2$ 沉淀,显著提高除磷效果.水渣是一种具有很高潜在活性的玻璃体结构材料,也是一种多孔质硅酸盐材料,对水中杂质有较好的吸附性能,水渣中含有的多种碱性氧化物 (CaO 、 Al_2O_3 等)在与废水接触后能溶出部分碱性物.本实验根据“以废治废”的思路结合曝气生物滤池硝化反应是产酸反应,以水渣为主要原料,开发了 CaCO_3 型生物滤料,该滤料含有丰富的钙,具有多孔结构,是理想的微生物附着和生长的载体.本实验采用 CaCO_3 型生物滤料作为生物载体,并以陶粒填料为对照,考察了 CaCO_3 型生物滤料曝气生物滤池生物诱导化学沉淀除磷的特性.

1 实 验

1.1 实验装置及生物滤料性能

实验装置见图 1.反应器为有机玻璃柱,直径 150 mm,高 2 300 mm,滤料高度 1 500 mm,反应器

底部为承托层,装填 200 mm 粒径为 15 mm 左右的鹅卵石,在承托层下 100 m 处设曝气头,供曝气和气水反冲洗用,沿滤料高度间隔相同距离设 10 个取样口.水流方向自下而上.实验所用滤料分别为碳酸钙型生物滤料和陶粒,两种滤料的化学组成以及基本性质见表 1、2.可以看出,碳酸钙型生物滤料是一种碱性滤料,具有较高的机械强度(磨损率低),更高的比表面积,适宜作为曝气生物滤池滤料.

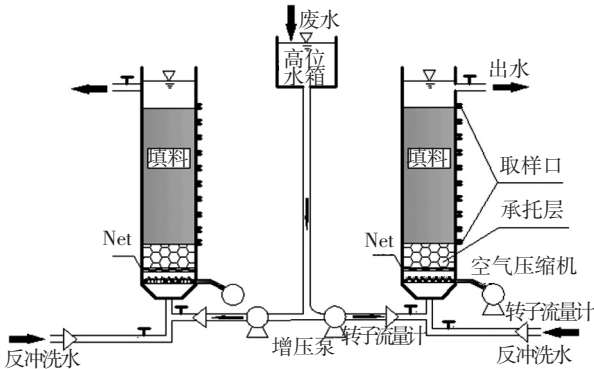


图 1 实验装置

表 1 碳酸钙型生物滤料与陶粒化学成分对比

滤料	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	烧矢量/%
碳酸钙型生物滤料	30.15	50.77	7.30	0.96	5.16	1.25
陶粒滤料	69.20	2.50	2.63	5.84	16.70	0.54

表 2 碳酸钙型生物滤料与陶粒基本性质对比

滤料	外观	粒径/ mm	密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	破碎率/ %	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	氨交换容量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	挂膜量/ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
碳酸钙型生物滤料	灰色	3~5	2 202.6	1.25	9.98	0.06	0.032
陶粒滤料	红色	3~5	2 266.4	1.50	0.79	0.02	0.028

1.2 实验水质

实验用水采用人工模拟生活污水,以牛肉膏、淀粉、 NH_4Cl 、蛋白胨等按一定比例配制,如表 3 所示.实验水质 $\text{COD}_{\text{Cr}}150\sim262\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,氨氮 $32.00\sim36.00\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P } 6.89\sim8.46\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 6.22~6.62.

表 3 模拟生活污水配方

药品	加入量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	药品	加入量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
淀粉	200~380	氯化镁	5
蛋白胨	10	氯化铁	5
牛肉膏	10	小苏打	500
磷酸二氢钠	10~15	氯化钠	5
氯化钙	5	少量生活污水	10%
氯化铵	150		

1.3 实验方法及运行参数

1.3.1 分析方法

常规指标分析在反冲洗后 8~20 h 内进行,

DO 和 pH 分别采用 YSI-5100 型容氧仪和 pHS-3B 精密 pH 计;钙离子采用 EDTA 滴定法;氨氮采用纳氏试剂分光光度法;COD 采用重铬酸钾法; $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 通过钼锑抗分光光度法分析^[6-8].

挂膜量的测定方法:称取经蒸馏水清洗、自然晾干的滤料 25.00 g 于 800 mL 烧杯中,每天加生活污水 200 mL,并进行曝气,在室温条件下培养 20 d 后测定其生物膜量.生物膜量采用可挥发重量法测定,取一定量的滤料经无菌水冲洗 3 次后置于 105 ℃ 恒温干燥至恒质量,记为 W_1 ,再将样品置于马弗炉中 550 ℃ 加热 90 min,冷却后称恒质量,记为 W_2 ,以 $W_1 - W_2$ 的值作为滤料上附着生物量的近似值.

1.3.2 静态除磷实验

在 5 个分别装有 25 g CaCO_3 型生物滤料的三角烧瓶中,分别加入 pH 为 5.00, 5.50, 6.00, 6.50, 7.00 的 NaH_2PO_4 溶液 ($24\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

100 mL,在恒温水浴摇床里振荡 10 h 后测定水中的磷质量浓度.

1.3.3 运行参数

反应柱采用自然挂膜启动方式(约 40 d),通过改变水力停留时间等不同工况考查装置的除磷特性,具体工况参数见表 4.当水头损失达1.0 m 时采用汽水联合反冲洗,顺序为气洗—气洗+水洗—水洗,时间分别为 3,5,8 min,气冲强度为 12 L · (m² · s)⁻¹,水强度为 12 L · (m² · s)⁻¹.

表 4 各工况运行参数

工况	t/d	θ/℃	进水 pH	水力停留时间/h
1	30	20~25	6.22~6.62	5.0
2	30	20~25	6.22~6.62	3.0
3	30	20~25	6.22~6.62	1.0

2 结果与讨论

2.1 静态条件下 CaCO₃ 型生物滤料的化学除磷作用

表 5 给出了不同 pH 下,CaCO₃ 型生物滤料

表 5 CaCO₃ 型生物滤料 PO₄³⁻-P 的去除量和 Ca²⁺的理论释放量与 pH 的关系

pH	25 g 滤料 PO ₄ ³⁻ -P 的去除量	1 g 滤料 PO ₄ ³⁻ -P 的去除量	1 g 滤料按照 3 : 2 的化学计量比 Ca ²⁺ 的释放量
7.00	0.045	0.001 8	0
6.50	0.320	0.012 8	0.021 3
6.00	0.405	0.016 2	0.027 9
5.50	0.490	0.019 6	0.037 9
5.00	0.563	0.022 5	0.040 1

2.2 CaCO₃ 型生物滤料与陶粒曝气生物滤池除磷效能比较

整个运行期间,为保持反应器处于耗氧状态以及减少溶解氧对去除效果的影响^[9],通过控制气水比控制出水溶解氧质量浓度在4 mg · L⁻¹以上、水温在 20~25 ℃、COD 负荷为 3.55~3.62 kg · (m³ · d)⁻¹和氨氮负荷为 0.76~0.78 kg · (m³ · d)⁻¹,对比 CaCO₃ 型生物滤料与陶粒曝气生物滤池除磷效能,结果如图 2 所示.可以看出,陶粒曝气生物滤池对磷的去除效果极低,磷去除率仅为 4.47%~24.66%.在向上流曝气生物滤池反应器内部不存在除磷所需要的厌氧和好氧交替环境,因此,除磷作用相对较弱.CaCO₃ 型生物滤料曝气生物滤池对磷的去除情况显示出截然不同的结果,在 HRT 为 5 h 时磷的去除率达 65.20%~71.07%,而在 HRT 为 1 h 期间仍保持在 26.10%~33.11%,除磷效果明显优于陶粒曝气生物滤池.熊小京等^[10]将牡蛎壳填料(主要成分为 CaCO₃)用于曝气生物滤池除磷也发现,牡蛎壳填料曝气生物滤池除磷效能比陶粒曝气生物滤池要高.赵

对 PO₄³⁻-P 的去除量和 Ca²⁺的理论释放量.可以看出,随着 pH 的降低,CaCO₃ 型生物滤料对磷的去除量逐渐增加.当溶液的 pH 为 7.00 时,1 g CaCO₃ 型生物滤料靠吸附作用可去除 0.001 8 mg 的磷.而 pH 为 5.00 时,可去除 0.022 5 mg 的磷,减去吸附除磷量可得到 0.020 7 mg 的化学除磷量.在酸性条件下 CaCO₃ 型生物滤料溶出的 Ca²⁺与 PO₄³⁻按 3 : 2 的化学计量比形成沉淀,可推算出不同 pH 下 1 g CaCO₃ 型生物滤料释放的 Ca²⁺质量

$$m_{Ca^{2+}} = \frac{m_{PO_4^{3-}-P} - 0.001\ 8}{31 \times 2} \times 3 \times 40.$$

式中: m_{Ca²⁺} 为 1 g CaCO₃ 型生物滤料理论释放 Ca²⁺ 的质量,mg; m_{PO₄³⁻-P} 为 1 g CaCO₃ 型生物滤料 PO₄³⁻-P 的去除量,mg.

由表 5 可以看出, pH 越小,CaCO₃ 型生物滤料能够释放的 Ca²⁺ 越多,对磷的去除效果越显著.

玉晓等^[11]研究曝气生物滤池对磷酸盐的去除发现,在反冲洗后较短时间内磷酸盐就可达最高去除率,但很快就下降到负值,无法维持对磷酸盐的高去除率.大量的实验也表明:曝气生物滤池对磷的去除率在 10%~25%,主要是微生物的同化作用,在反应器内部不存生物除磷所需要的厌氧和好氧交替环境^[12-14].因此,可以推断 CaCO₃ 型生物滤料曝气生物滤池除磷作用是通过 CaCO₃ 型生物滤料实现的,而不是通过聚磷菌的释磷和过量吸磷实现的.

从图 2 也可以看出,水力停留时间 HRT 对 CaCO₃ 型生物滤料曝气生物滤池除磷的影响显著,HRT 越长,去除磷的效果越好.当 HRT 为 5 h 时对磷的平均去除率达 67.60%,可能是因为 HRT 长使生物降解作用增强,体系的酸度增大,有利于 CaCO₃ 型生物滤料 Ca²⁺ 的释放,而且较长的停留时间能够保证生物诱导的化学反应进行得更完全.当 HRT 为 1 h 时,对磷的去除率平均为 29.59%,比陶粒曝气生物滤池去除磷的效果好.因此,为了达到较好的除磷效果,应将 HRT 控制

在一定的水平,使生物降解及体系的酸度足以保证生物诱导化学沉淀除磷反应的正常进行。

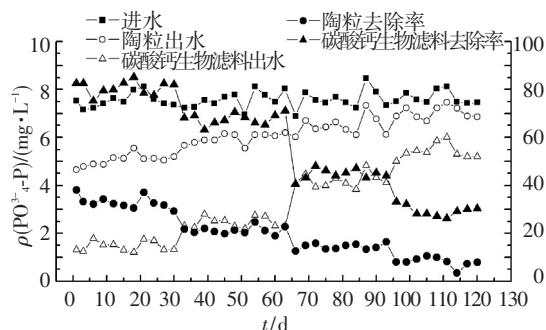


图2 CaCO_3 型生物滤料与陶粒曝气生物滤池除磷效能比较

图3分别给出了 CaCO_3 型生物滤料与陶粒曝气生物滤池进出水的pH变化。可以看出,进水pH在6.22~6.62, CaCO_3 型生物滤料曝气生物滤池出水pH保持在6.69~7.88,而陶粒曝气生物滤池的pH在5.36~6.34变化,并且随着水力停留时间的增加pH下降越大。在微酸性条件下, CaCO_3 型生物滤料曝气生物滤池里的钙盐会发生部分溶解而放出 Ca^{2+} ,从而使出水的pH升高。

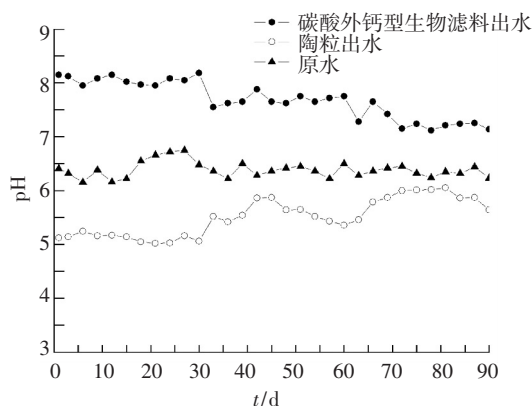


图3 CaCO_3 型生物滤料与陶粒曝气生物滤池出水pH比较

CaCO_3 型生物滤料和陶粒曝气生物滤池pH空间分布如图4所示。可以看出,在进水pH为6.80时, CaCO_3 型生物滤料曝气生物滤池pH沿水流方向先下降,后逐渐升高,而陶粒曝气生物滤池pH沿水流方向逐渐下降。陶粒曝气生物滤池反应器内,沿水流方向好氧呼吸以及对有机物的降解作用使水体呈微酸性,生成的 H^+ 不断累积,因此,pH沿水流方向逐渐下降。而 CaCO_3 型生物滤料曝气生物滤池内,一方面好氧呼吸、有机物的降解作用以及硝化作用沿水流方向逐渐增加,反应生成的 H^+ 也不断累积;另一方面随着污水与 CaCO_3 型生物滤料的接触逐渐增加,在酸性条件下, CaCO_3 型生物滤料溶出的 Ca^{2+} 使得 CaCO_3 型生物滤料曝气生物滤池内pH逐渐升高。

CaCO_3 型生物滤料曝气生物滤池的除磷作用是通过生物诱导化学沉淀实现的,其机理为:微生

物在好氧条件下,通过好氧呼吸以及对有机物的降解使水体呈微酸性, CaCO_3 型生物滤料中的 CaCO_3 成分在微酸性环境中逐渐被溶出,并释放出钙离子,释放出的钙离子和水中磷酸根离子结合形成沉淀,同时pH回升,其反应式如下:

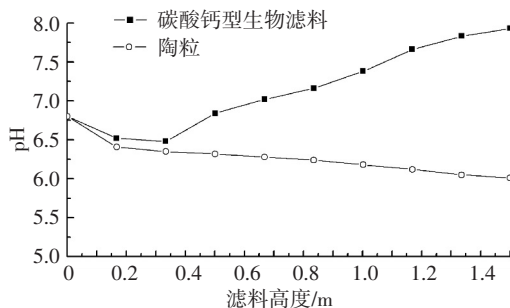
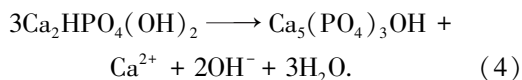
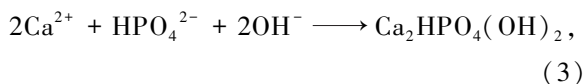
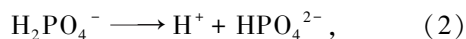
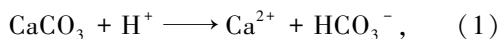


图4 pH在空间分布状况比较

2.3 CaCO_3 型生物滤料与陶粒曝气生物滤池去除浊度、COD和氨氮效能比较

CaCO_3 型生物滤料与陶粒曝气生物滤池进出水浊度、COD和氨氮效能比较见图5和表6、7。

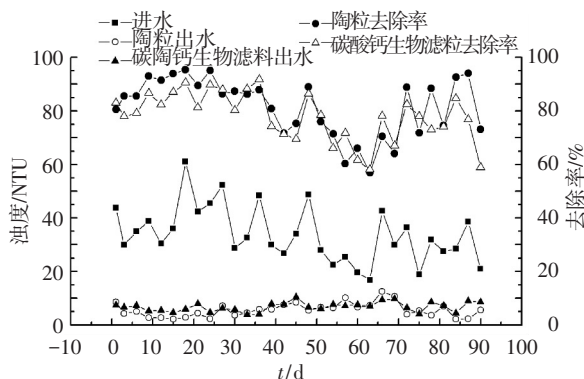


图5 CaCO_3 型生物滤料与陶粒曝气生物滤池浊度去除的比较

从 CaCO_3 型生物滤料出水的浊度变化趋势可知(见图5),因生物诱导而发生磷酸钙盐沉淀对出水浊度几乎没有影响。

由表6可以看出,进水 COD_{Cr} 平均质量浓度分别为186.12, 210.89, 226.54 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CaCO_3 型生物滤料曝气生物滤池 COD_{Cr} 平均去除率分别为75.36%(HRT=1 h)、87.82%(HRT=3 h)、95.12%(HRT=5 h);陶粒曝气生物滤池 COD_{Cr} 平均去除率分别为76.43%(HRT=1 h)、86.44%(HRT=3 h)、92.31%(HRT=5 h)。可见,

水力停留时间增加,COD_{Cr} 去除率升高,并且两种滤池具有相当的 COD_{Cr} 去除效能.

表 6 CaCO₃ 型生物滤料与陶粒曝气生物滤池除 COD_{Cr} 效能比较

HRT/ h	CaCO ₃ 型生物滤料曝气生物滤池			陶粒曝气生物滤池		
	$\rho_{\text{进水平均}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{出水平均}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均去除率/%	$\rho_{\text{进水平均}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{出水平均}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均去除率/%
1. 0	186. 12	45. 86	75. 36	186. 12	43. 87	76. 43
3. 0	210. 89	25. 68	87. 82	210. 89	28. 60	86. 44
5. 0	226. 54	11. 06	95. 12	226. 54	17. 42	92. 31

CaCO₃ 型生物滤料与陶粒曝气生物滤池除氨氮效能比较见表 7 所示,可以看出,CaCO₃ 型生物滤料曝气生物滤池对氨氮的去除率比陶粒好,最高可达 91. 21%,HRT 的增加有利于氨氮的去除.这种现象可解释为:曝气生物滤池去除氨氮主要是生化硝化反应,依据硝化反应化学计量式可以得出每去除 1 g NH₄⁺-N 需消耗 7. 14 g 的碱度

(按 CaCO₃ 计)^[7],曝气生物滤池中硝化菌的活性由于碱度得不到满足而受到抑制,因此,陶粒曝气生物滤池去除氨氮效果不好;而 CaCO₃ 型生物滤料曝气生物滤池由于 CaCO₃ 型生物滤料在运行中能够溶出 CaCO₃,为硝化反应提供碱度,硝化细菌不受酸性的抑制,使氨氮去除效果保持较高的水平.

表 7 CaCO₃ 型生物滤料与陶粒曝气生物滤池除氨氮效能比较

HRT/ h	CaCO ₃ 型生物滤料曝气生物滤池			陶粒曝气生物滤池		
	$\rho_{\text{进水平均}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{出水平均}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均去除率/%	$\rho_{\text{进水平均}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{出水平均}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均去除率/%
1. 0	33. 45	7. 24	78. 36	33. 45	8. 32	75. 12
3. 0	32. 29	4. 72	85. 39	32. 29	6. 03	81. 33
5. 0	35. 12	3. 08	91. 21	35. 12	5. 19	85. 23

3 结 论

- 1) pH 越小,CaCO₃ 型生物滤料释放的 Ca²⁺ 越多,对磷的去除效果越明显.
- 2) CaCO₃ 型生物滤料曝气生物滤池对磷具有较好的去除效果,在水温 20~25 ℃、COD 负荷 3. 55~3. 62 kg · (m³ · d)⁻¹、氨氮负荷 0. 76~0. 78 kg · (m³ · d)⁻¹条件下,CaCO₃ 型生物滤料曝气生物滤池在 HRT 为 5、3 和 1 h 时磷去除率分别为 65. 20%~71. 07%、40. 49%~48. 02%、26. 10%~33. 11%.水力停留时间对 CaCO₃ 型生物滤料曝气生物滤池除磷的影响显著,水力停留时间越长,磷的去除效果越好.
- 3) CaCO₃ 型生物滤料曝气生物滤池对磷的去除主要是通过生物诱导化学沉淀实现,且磷酸钙盐沉淀对出水浊度几乎没有影响.
- 4) CaCO₃ 型生物滤料曝气生物滤池与陶粒曝气生物滤池对氨氮的去除效果较好,HRT 的增加有利于氨氮的去除.

参考文献

[1] 马军,邱立平.曝气生物滤池及其研究进展[J]. 环境工程, 2002,20(3):7-11.

[2] 郑俊,吴浩汀.曝气生物滤池工艺的理论工程应用[M].北京:化学工业出版社,2005.

[3] 李欣,马营营,董文艺.三种投加方式化学强化 BAF 除磷的实验研究[J].水处理技术,2011,37(7):120-122.

[4] MAURER M, BRMOVICH D A, SIEGRIST H, et al. Kinetics of biologically induced phosphorus precipitation in water treatment [J]. Wat Res, 1993,33(2):484-493.

[5] MAURER M, BLOOER M. Modeling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal [J]. Wat Sci Tech, 1999,39(1):147-163.

[6] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社,2002.

[7] 任南琪,马放.污染控制微生物学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社,2002.

[8] CLARK T T S A P. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter [J]. Water Research, 1997, 31(10): 2557-2563.

[9] 尹军,王建辉,王雪峰,等. 污水生物除磷若干影响因素分析[J].环境工程学报,2007,1(4):6-11.

[10] 熊小京,黄智贤,景有海,等. 牡蛎壳填料浸没式生物滤池的除磷特性[J].环境污染与防治,2003,25(6): 329-331.

[11] 赵玉晓,李善评,乔鹏,等. 曝气生物滤池的除磷效果及滤料生物相特征[J]. 山东大学学报: 工学版, 2008,38(1):88-91.

[12] 陈华.化学沉淀法除磷和生物法除磷的比较[J].上海环境科学,1997,16(6):33-35.

[13] 李伟伟,高宝玉,许春华.化学混凝对两级曝气生物滤池出水的除磷效果研究[J].中国给水排水,2007, 23(5): 54-61.

[14] 邱立平,马军.曝气生物滤池铁盐及铝盐化学强化除磷的对比研究[J]. 现代化工,2007(增刊1):159-162.