

GFH 用于提高再生水回用景观水水质研究

李娜¹, 杨建^{1,2*}, 赵璇², 成徐州², 常江¹, 甘一萍¹

(1. 北京城市排水集团有限责任公司, 北京 100124; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要:研究了再生水回用于景观水体过程中, GFH (granulated ferric hydroxide) 对磷、DOM 和氮等污染物的吸附去除机制。结果表明, GFH 对磷的去除效果最显著, TP 浓度为 0.059 ~ 0.725 mg/L、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度为 0.004 ~ 0.684 mg/L 的进水, GFH 出水能够实现 TP < 0.05 mg/L (去除率 91.1%)、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ < 0.023 mg/L (去除率 95.4%); GFH 优先去除 DOM 中大分子的腐殖酸, 实现对 DOM 28.5% 的去除率, 同时提高 DOM 的芳香性; 由于 GFH 和臭氧的强氧化性, 再生水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 可发生硝化反应, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除率达 37.3%, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 平均去除率达 59%。

关键词: GFH; 再生水; 吸附; 污染组分

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301 (2010) 10-2354-06

Application of GFH in the Municipal Effluent Reuse for Landscape

LI Na¹, YANG Jian^{1,2}, ZHAO Xuan², CHENG Xu-zhou², CHANG Jiang¹, GAN Yi-ping¹

(1. Beijing Drainage Group Company Limited, Beijing 100124, China; 2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to prevent increased algae growth for the reuse of reclaimed water as landscape water, the removal mechanism of phosphate, DOM and nitrogen by adsorption onto GFH was studied. The result showed that the removal rate of phosphate was the highest, when the influent concentration of TP was 0.059-0.725 mg/L, and the concentration of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ was 0.004-0.684 mg/L, the effluent concentration of TP was less than 0.05 mg/L (removal rate was 91.1%), and of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ was less than 0.023 mg/L (removal rate was 95.4%) by adsorption onto GFH. GFH could remove macromolecular DOM (mainly fulvic acids) preferentially, and removal rate of DOM was 28.5%, but which would improve the aromaticity proportion of DOM. Because of the strong oxidizing property of GFH and O_3 , $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ occurred nitrification in reclaimed water, the average removal rates of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ were 37.3% and 59% respectively.

Key words: granulated ferric hydroxide (GFH); reclaimed water; adsorption; pollution component

近年来, 世界各国, 特别是水资源短缺、城市缺水问题突出的国家, 对水资源的总体战略目标都进行了相应的调整, 将单纯的水污染控制转变为全方位的水环境可持续发展^[1,2]。再生水回用作为解决城市用水矛盾的根本措施和保证城市发展的基本策略, 应对水资源危机时具有其他策略方法所无可比拟的优势。首先, 再生水回用是治理日益严重的水污染, 使城市水资源可持续利用的保证; 其次, 目前城市水资源匮乏, 再生水回用可以提供稳定、可靠的第二水源; 第三, 再生水回用可以实现城市分质供水, 大大降低用水成本。再生水回用过程中, 其中很大一部分被用作补给水源回用于城市景观水体。再生水补充景观水体, 缓解了城市地表水体缺水的问题, 再生水厂的出水水质也达到了相关水质标准^[3], 但是我国城市再生水用于景观环境用水的相关水质偏低, 再生水中氮、磷等指标要高于天然水体富营养化的临界指标, 加上自然水体的自净能力较差, 更易发生富营养化问题, 导致水体中藻类过度繁殖, 暴发水华^[4]。

GFH (granulated ferric hydroxide) 是一种用途广泛的除磷吸附剂^[5], 已经被超过 20 家欧洲水厂证明。近年研究表明, GFH 对 P、NOM 等物质也具有较强吸附能力^[6-8]。Gnirss 等^[9]为了降低 MBR 出水中磷, 分别采用了 GFH、活性氧化铝和 FerroSorpPlus 等吸附材料, 其中 GFH 的磷吸附能力最强 (达到 25 mg/g)。Genz 等^[8]对膜生物反应器出水开展了 GFH 除磷研究, 8 000 个床体积出水之后, 磷浓度降低至 0.05 mg/L 以下, 而且 GFH 对各组分的吸附能力为: $\text{PO}_4^{3-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。Genz 等^[9]还研究了 GFH 对地下水中天然有机物 (natural organic matter, NOM) 的吸附, 当 NOM 中不可吸附态有机物浓度为 1.5 mg/L 时, GFH 对有机物的吸附平衡负荷为 10 ~ 30 mg/g, 其中大分子和易紫外吸收 NOM (主

收稿日期: 2009-12-24; 修订日期: 2010-03-15

基金项目: 科技部国际合作重点项目 (2007DFB90460)

作者简介: 李娜 (1986 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为景观水体污染控制。

* 通讯联系人, E-mail: yangjian@mail.bnu.edu.cn

要是腐殖酸)的吸附效果较好. Behrendt 等^[10]认为,要阻止水体中藻类暴发,水中磷浓度必须 < 0. 05 mg/L. 本研究以高碑店二级出水 + (曝气生物滤池 + 臭氧)工艺处理后再生水作为进水,经微滤过滤后注入 GFH 滤柱,GFH 出水作为景观水体的补水水源,这个过程中通过分析 GFH 进出水水质变化规律,研究 GFH 对再生水中污染组分特别是磷和可溶性有机物(dissolved organic matter, DOM)的吸附去除机制,以期为解决再生水回用于景观水体中富营养化问题提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 GFH 材料

GFH 的主要成分是 β -FeOOH^[7],比表面积为 250 ~ 300 m²/g^[11],孔径分布各向同性^[12],97% 以上的孔径 < 4. 5 nm^[13],零电荷点的 pH 为 7. 5 ~ 8. 0,含水率 54% ~ 60%,粒径 0. 32 ~ 2. 0 mm,容积密度 1 250 kg/m³. 当 GFH 吸附饱和后,可用 NaOH 或 H₂O₂ 溶液再生,再生率均在 50% 以上^[14].

GFH 是多孔材料的吸附剂,在吸附过程中 GFH 的孔完全被水填充,可利用的吸附部位密度非常高,具有很高的吸附容量^[15]. 红外光谱分析证明,金属氧化物磷吸附的热力学模型可以解释吸附剂表面和形成络合物的确切结构^[16]. 吸附过程中同步离子交互作用直接竞争吸附剂的活性部位,阴离子的吸附影响吸附剂表面电荷,导致协同的吸附作用(如 Ca²⁺ 和 PO₄³⁻)或竞争作用(SO₄²⁻ 和 PO₄³⁻),磷、硫酸盐、重碳酸盐和有机物质等阴离子与钙等阴离子都会形成吸附竞争.

1.2 实验装置

本研究实验装置如图 1 所示. 二级出水经曝气生物滤池(BAF)、臭氧氧化处理,再用微滤装置过滤去除易造成 GFH 填料中孔隙堵塞的悬浮颗粒物后,注入 GFH 吸附柱. GFH 吸附柱为有机玻璃材质(直

径 40 cm,高 200 cm),GFH 充填于有机玻璃柱中间部分,填充高度为 80 cm,填充量为 100. 5 L. 上下均覆盖厚约 5 cm 细粒石英砂,下层石英砂底部充填约 20 cm 鹅卵石.

GFH 吸附柱出水流量为 8 ~ 14 m³/d(即 0. 83 ~ 1. 46 BV/h),实验期间 GFH 柱连续运行,实验周期为 124 d,总过水床体积约 3 410 BV,本实验中使用的是新鲜 GFH 材料,经 GFH 吸附处理后的出水量还没有使吸附柱中 GFH 穿透^[14],因此实验过程中未对 GFH 进行再生.

1.3 检测方法

TP 的测定采用过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法,PO₄³⁻-P 的测定采用钼锑抗分光光度法,NH₄⁺-N 采用纳氏试剂分光光度法测定,TP、PO₄³⁻-P、NH₄⁺-N 所用检测设备均为 vis-723 型可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司);UV₂₅₄ 的测定采用 Evolution 60 紫外可见光度计(德国 Thermo Fisher Scientific 公司);水样经 0. 45 μm 滤膜过滤,取滤出液用 multi N/C 2100 专家型总有机碳/总氮分析仪(德国耶拿分析仪器股份公司)检测溶解性有机碳(DOC). 三维荧光光谱(EEM)用日立 F-7000 荧光分光光度仪分析.

2 结果与讨论

2.1 原水水质特征

本实验中,GFH 进水为“BAF + 臭氧”工艺出水(表 1),水中 pH 偏弱碱性(7. 78 ~ 8. 96),温度 21. 4 ~ 23. 0 ℃,DO 5. 78 ~ 8. 91 mg/L,BOD 2. 00 ~ 6. 57 mg/L,COD 15. 2 ~ 32. 0 mg/L,SS 0. 40 ~ 7. 33 mg/L. 其中 SS 是造成 GFH 填料堵塞的重要原因,为了避免 GFH 堵塞,在 GFH 吸附柱进水端安装了一套微滤装置,可使 GFH 填料的进水中 SS ≈ 0 mg/L.

表 1 “BAF + 臭氧”工艺出水水质特征

Table 1 Characteristics of reclaimed water from “BAF + ozonation” treatment process	
参数	数值
pH	7. 78 ~ 8. 96
温度/℃	21. 4 ~ 26. 0
DO/mg·L ⁻¹	5. 78 ~ 8. 91
BOD/mg·L ⁻¹	2. 00 ~ 6. 57
COD/mg·L ⁻¹	15. 2 ~ 32. 0
SS/mg·L ⁻¹	0. 40 ~ 7. 33
Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	40. 405 ~ 108. 258
TN/mg·L ⁻¹	0. 29 ~ 21. 35

2.2 磷的去除

从图 2 和图 3 可以看出,GFH 进水中 TP 和

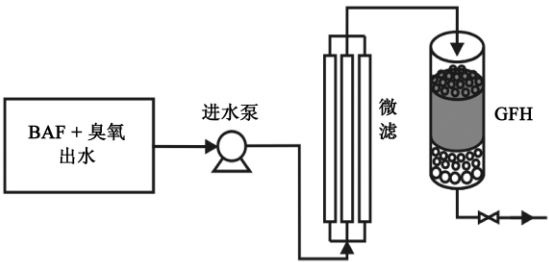


图 1 GFH 吸附装置示意

Fig. 1 Schematic of GFH pilot treatment plant

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度波动较大, TP 浓度在 0.059 ~ 0.725 mg/L 之间 (平均浓度为 0.314 mg/L), $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度在 0.004 ~ 0.684 mg/L (平均浓度为 0.24 mg/L). GFH 出水 TP 低于 0.05 mg/L, 平均浓度为 0.028 mg/L, 平均去除率为 91.1%, 根据 GFH 吸附柱的出水量 (3 410 BV), 计算得到 GFH 对 P 的单位吸附量为 0.578 mg/g; GFH 出水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 均低于 0.028 mg/L, 平均浓度为 0.011 mg/L, 平均去除率为 95.4%. GFH 对再生水中 TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除率均超过 91%.

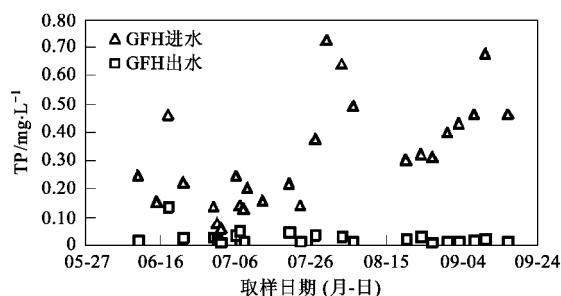


图2 GFH 吸附柱对 TP 的去除

Fig. 2 Removal of TP by GFH filled column

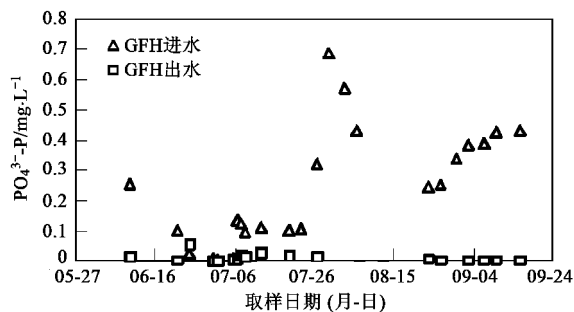


图3 GFH 吸附柱对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除

Fig. 3 Removal of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ by GFH filled column

2.3 DOM 的去除

可溶性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 一般泛指自然水体或生物降解废水中有机物, 其本身可能对人体健康有害, 并且很容易与氯消毒剂反应生成有毒有害的消毒副产物. 本研究中 DOM 通过 GFH 时, DOM 的酸性羧酸、酚醛基团可与氢氧化铁表面的水合羟基族发生配体交换反应, 吸附在氧化铁表面, 实现 DOM 的去除^[7]. GFH 去除再生水中 DOM 如图 4 和图 5 所示. GFH 进水中 DOC 和 UV_{254} 浓度变化较大, DOC 浓度范围为 2.59 ~ 8.78 mg/L (平均浓度 5.27 mg/L); UV_{254} 浓度为 0.154 ~ 0.071 cm^{-1} (平均浓度 0.103 cm^{-1}). 再生水经 GFH

过滤后, DOC 降低至 4.37 mg/L (去除率达到 28.5%), UV_{254} 降低至 0.08 cm^{-1} (去除率为 22.3%). 另外, 再生水通过 GFH 吸附柱后, SUVA 平均值由 GFH 进水的 1.69 L/(m·mg) 升至 GFH 出水的 1.83 L/(m·mg), 说明 GFH 虽然降低了再生水中 DOM 浓度, 却提高了 DOM 的芳香性, 这是由于 GFH 优先去除对紫外吸收贡献较小的非芳香性 DOC 所致^[8].

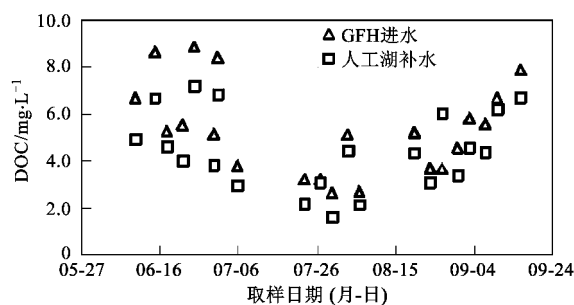


图4 GFH 吸附柱对 DOC 的去除

Fig. 4 Removal of DOC by GFH filled column

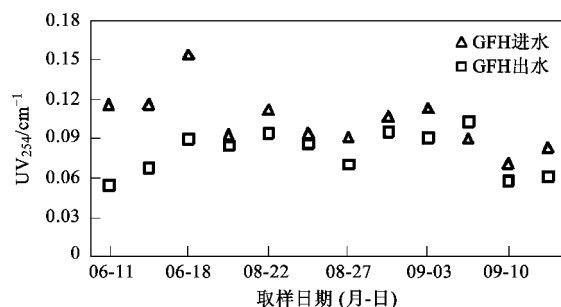


图5 GFH 吸附柱对 UV_{254} 的去除

Fig. 5 Removal of UV_{254} by GFH filled column

对于 GFH 进出水中 DOM 成分, 还进行了三维荧光光谱分析 (three-dimensional excitation/emission matrix, 3DEEM), 结果发现 (图 6), 再生水中主要存在腐殖酸类荧光峰 A (E_x/E_m : 250 nm/410 nm)、色氨酸类 (tryptophan-like) 芳香族蛋白质荧光峰 B (E_x/E_m : 230 nm/340 nm) 和芳香族蛋白质荧光峰 C (E_x/E_m : 280 nm/340 nm); 经 GFH 吸附后, 水中腐殖酸类荧光强度 (fluorescence intensity, FI) 从 1 645 arb 减小为 1 318 arb, 色氨酸类芳香族蛋白质荧光强度从 1 061 arb 减小为 927.6 arb, 芳香族蛋白质荧光强度从 1 342 arb 减小为 1 192 arb. 随着腐殖酸类 DOM 的减少, 色氨酸类芳香族蛋白质和芳香族蛋白质的荧光峰显现出来, 结果证明了 GFH 优先去除 DOM 中大分子的腐殖酸, 同时提高了 DOM 的芳香性.

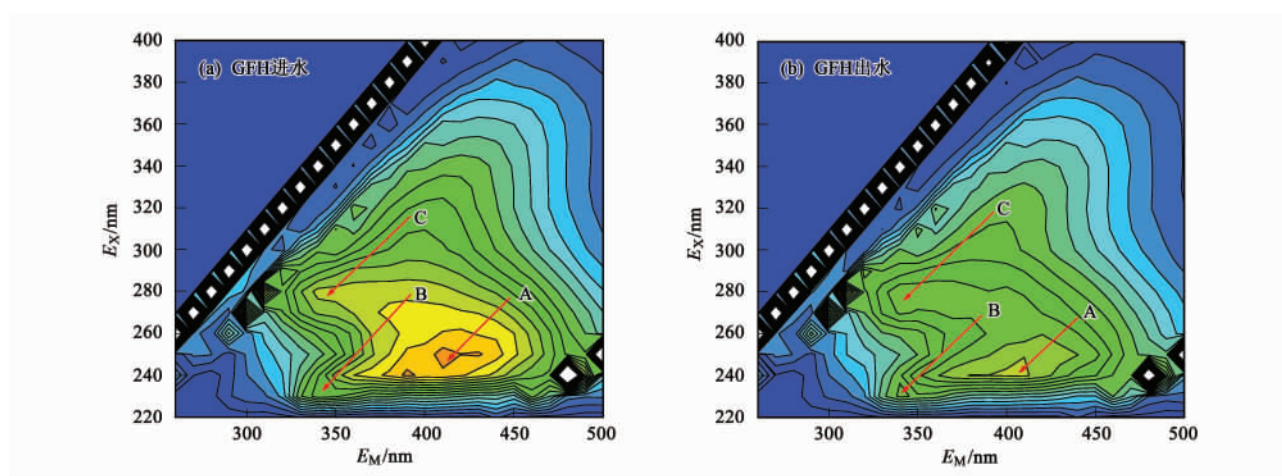


图6 GFH 进出水中 DOM 的三维荧光光谱等高线

Fig. 6 3DEEM of DOM in GFH influent and effluent

2.4 色度的去除

GFH 对再生水色度具有较好的去除效果 (图 7). GFH 进水色度平均值为 17, 经 GFH 吸附后降至 10, 色度去除率达到 41.2%. GFH 对再生水色度保持相对稳定的去除率, 实验初期 GFH 进水无臭氧预处理, 进水色度为 26~49 (平均色度 35), GFH 出水色度为 8~32 (平均色度 20), 去除率为 43.4%; 实验稳定运行后进水色度下降为 7~21 (平均色度 12), GFH 出水色度为 5~9 (平均色度 7), 去除率为 46.9%. 再生水色度主要是由有机物 (腐殖酸和富里酸) 引起, GFH 通过配体交换反应可以去除 DOM 中一部分腐殖酸, 使 GFH 出水色度下降; 另外, GFH 中氢氧化铁具有强氧化性, 能够破坏有机物中显色基团, 但这种反应未能将有机物完全氧化, 会出现色度去除率高于 DOC 去除率的现象.

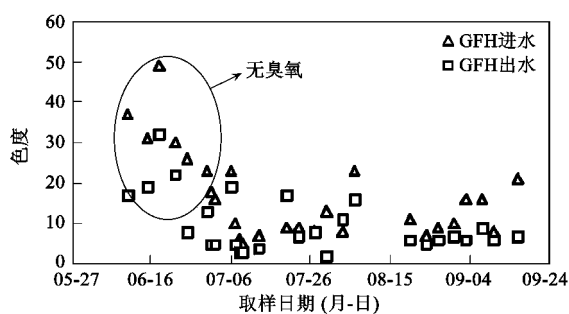


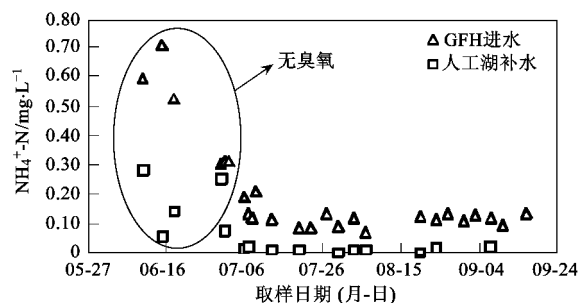
图7 GFH 吸附柱对色度的去除

Fig. 7 Removal of color by GFH filled column

2.5 氮的去除

再生水通过 GFH 吸附柱, 由于氢氧化铁具有强氧化性, GFH 能够使再生水中氨氮发生硝化反应 (图 8), 未经臭氧处理的再生水中 NH_4^+-N 浓度为

0.305 ~ 0.713 mg/L, GFH 出水中 NH_4^+-N 浓度为 0.061 ~ 0.285 mg/L, 平均去除率为 64.16%; 而再生水经臭氧处理后, NH_4^+-N 浓度为 0.086 ~ 0.21 mg/L, GFH 吸附后, 浓度降至 0.002 ~ 0.026 mg/L, 平均去除率达到 88.46%. 另外, 对 GFH 进出水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 进行分析发现, 进水未经臭氧预处理时, GFH 进出水中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 平均浓度分别为 3.102 mg/L 和 0.647 mg/L (去除率 79.1%), 经臭氧预处理后 GFH 进出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 平均浓度分别为 0.098 mg/L 和 0.302 mg/L; 另外, GFH 出水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 增加了 8.9% (从 GFH 进水的 13.727 mg/L 增加至 GFH 出水的 14.947 mg/L). 这表明再生水经臭氧预处理, 会发生 $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$ 和 $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ 的硝化反应 (溶解氧为 7.74 mg/L), 使水中 NH_4^+ 和 NO_2^- 浓度显著降低; 待臭氧出水进入 GFH 吸附柱, GFH 的强氧化性使 NH_4^+-N 发生短程硝化反应和硝化反应, 生成 NO_3^- 和 NO_2^- .

图8 GFH 吸附柱对 NH_4^+-N 的去除Fig. 8 Removal of NH_4^+-N by GFH filled column

2.6 平均去除率

GFH 对再生水中 P、DOM、色度、 NH_4^+-N 和

NO_2^- -N均有较好的吸附去除效果,通过比较各组分平均去除率(图9),可得到如下结论:GFH对磷的去除效果最显著,TP的平均去除率为91.1%, PO_4^{3-} -P的平均去除率为95.4%;GFH对DOM的去除率为28.5%,使 UV_{254} 减小22.3%,色度减小41.2%,这是由于GFH优先去除了DOM中大分子的腐殖酸,使色氨酸类芳香族蛋白质和芳香族蛋

白质在DOM中所占比例增加,提高了DOM的芳香性;由于臭氧和GFH的强氧化性,再生水中 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N发生硝化反应, NH_4^+ -N平均去除率为37.3%, NO_2^- -N平均去除率为59%,导致GFH出水中 NO_3^- -N增加8.9%;GFH对再生水中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 吸附效果不显著, SO_4^{2-} 的平均去除率为0.1%, Cl^- 浓度也略有升高。

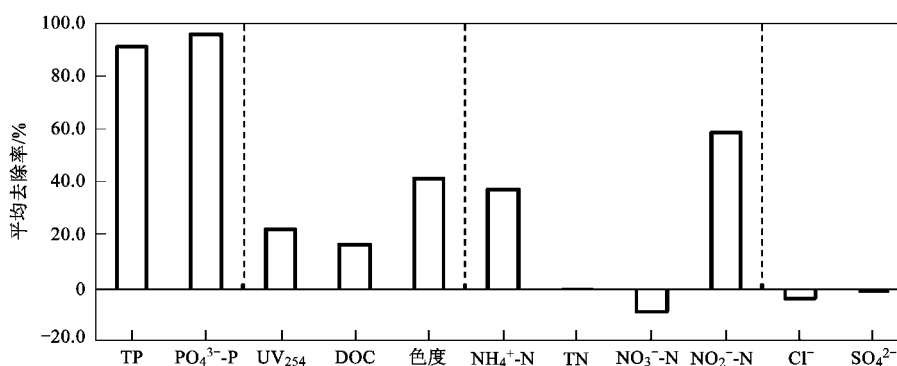


图9 GFH对再生水中污染组分的平均去除率

Fig. 9 Average removal rates of contaminants in reclaimed water by GFH

3 结论

(1) GFH对再生水中P、DOM、色度、 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N均有较好的吸附去除效果,其中对磷的去除效果最显著,TP浓度为0.059~0.725 mg/L(平均浓度为0.314 mg/L)、 PO_4^{3-} -P浓度为0.004~0.684 mg/L(平均浓度为0.24 mg/L)的进水,经GFH吸附处理后,能够实现出水TP<0.05 mg/L(去除率91.1%)、 PO_4^{3-} -P<0.023 mg/L(去除率95.4%)。

(2) GFH优先去除DOM中大分子的腐殖酸,实现对DOM 28.5%的去除率,同时提高了出水DOM的芳香性,因此 UV_{254} 的去除率比DOC的去除率小(22.3%);另外,还可以实现色度41.2%的去除。

(3) 由于GFH和臭氧的强氧化性,再生水中 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N可发生硝化反应, NH_4^+ -N平均去除率达37.3%, NO_2^- -N平均去除率达59%,并导致GFH出水中 NO_3^- -N增加8.9%。

(4) GFH对再生水中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 没有吸附去除能力, SO_4^{2-} 的平均去除率为0.1%, Cl^- 浓度略有升高。

参考文献:

- [1] Furumai H. Rainwater and reclaimed wastewater for sustainable urban water use [J]. *Phys Chem Earth*, 2008, 33: 340-346.
- [2] 魏娜,程晓如,刘宇鹏. 浅谈国内外城市污水回用的主要途径 [J]. *节水灌溉*, 2006, 1: 31-36.
- [3] GB/T 18921-2002,城市污水再生利用景观环境用水水质 [S].
- [4] 黄伟伟,郑兴灿,廖飞凤,等. 再生水景观水体富营养化因素的垂直变化特征 [J]. *中国给水排水*, 2008, 24(1): 65-72.
- [5] Jekel M, Seith R. The removal of arsenic: Comparison of conventional and new techniques for the removal of arsenic in a full-scale water treatment plant [J]. *Water Supply*, 2000, 18(1): 628-631.
- [6] Kumar E, Bhatnagar A, Ji M, et al. Defluoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH) [J]. *Water Res*, 2009, 43: 490-498.
- [7] Genz A, Baumgarten B, Goernitz M, et al. NOM removal by adsorption onto granular ferric hydroxide: Equilibrium, kinetics, filter and regeneration studies [J]. *Water Res*, 2008, 42: 238-248.
- [8] Genz A, Kornmüller A, Jekel M. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide [J]. *Water Res*, 2004, 38: 3523-3530.
- [9] Gnirss R, Lesjean B, Adam C, et al. Cost effective and advanced phosphorus removal in membrane bioreactors for a decentralised wastewater technology [J]. *Water Sci Technol*, 2003, 47(12): 133-139.
- [10] Behrendt H, Qpitz D, Klein M. Zielvorgaben für die Nährstoffbelastung von Spree und Havel aus gewässerökologischer

- Sicht [J]. Arch Nat Conserv Landscape Res, 1997, **35**(4): 329–347.
- [1] Driehaus W, Jekel M, Hildebrandt U. Granular ferric hydroxide—a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water [J]. J Water SRT–Aqua, 1998, **47**: 30–35.
- [2] Badruzzaman M, Westerhoff P, Knappe D. Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric Hydroxide (GFH) [J]. Water Res, 2004, **38**: 4002–4012.
- [3] Steiner M, Pronk W, Bollner M. Modeling of copper sorption onto GFH and design of full-scale GFH adsorbers [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(5): 1629–1635.
- [4] Ernst M, Sperlich A, Zheng X, *et al.* An integrated wastewater treatment and reuse concept for the Olympic Park 2008, Beijing [J]. Desalination, 2007, **202**: 293–301.
- [5] Saha B, Bains R, Greenwood F. Physicochemical characterization of granular ferric hydroxide (GFH) for arsenic (V) sorption from water [J]. Sep Sci Technol, 2005, **40**(14): 2909–2932.
- [6] Persson P, Nilsson N, Sjöberg S. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide–aqueous interface [J]. J Colloid Interface Sci, 1996, **177**(1): 263–275.
- [7] Gu B, Schmitt J, Chen Z, *et al.* Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models [J]. Environ Sci Technol, 1994, **28**: 38–46.
- [8] Basu O D, Huck P M. Removal of humic acid by biofiltration [J]. Water Supply, 2004, **4**(4): 147–154.