



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106006946 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(21)申请号 201610356443.3

(22)申请日 2016.05.26

(71)申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路22号

(72)发明人 杨柳燕 高燕 郭琼 王楚楚

魏儒平 张瑄文

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

代理人 肖明芳

(51) Int. Cl.

C02F 3/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种电解改性石英砂滤床及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种电解改性石英砂滤床,滤床内从下至上铺依次设有生物陶粒层和石英砂层;其中,生物陶粒层内设有曝气装置;石英砂层内设有阴极板和阳极板,且分别与直流稳压电源的负极和正极相连。与现有技术相比,本发明通过将石英砂滤床技术与电解技术连用,在短时间的电解作用下,实现了石英砂表面金属氢氧化物的负载,实现了石英砂滤床的改性作用,同时不产生二次污染,环境友好,提高了对水体中微量磷的吸附效果。电解改性石英砂滤床技术,强化了石英砂滤床去除磷的作用,实现了微量磷在较短的水力停留时间内的有效去除,且出水中磷的浓度显著低于石英砂滤床,持续高效,且不易堵塞,为有效解决城市水厂的生物稳定性提供了新技术。

1. 一种电解改性石英砂滤床,其特征在于,滤床内从下至上铺依次设有生物陶粒层和石英砂层;其中,生物陶粒层内设有曝气装置;石英砂层内设有交叉放置的阴极板和阳极板,阴极板和阳极板分别与直流稳压电源的负极和正极相连。

2. 根据权利要求1所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,生物陶粒层和石英砂层的厚度比为1:9~14。

3. 根据权利要求1所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,所述的生物陶粒层中,生物陶粒的粒径为3~5mm;所述的石英砂层中,石英砂的粒径为1~1.5mm。

4. 根据权利要求1所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,相邻的阴极板和阳极板间的板间距与石英砂滤床的总厚度比为1:3~5。

5. 根据权利要求1所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,阴极板和阳极板上均设有直径0.5~1cm的通水孔,相邻两通水孔之间的距离为1~2cm。

6. 根据权利要求1所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,所述的阳极板的材料为铁或镁铝合金,所述的阴极板的材料为铁。

7. 根据权利要求1所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,阴极板和阳极板在滤床中的总有效体积与滤床中石英砂滤层的体积比为0.00008~0.005:1。

8. 根据权利要求1所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,所述的曝气装置的曝气量为2~18L/min。

9. 根据权利要求1所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,所述的直流稳压电源的电压为2~20V。

10. 权利要求1所述的电解改性石英砂滤床在去除水体中磷和重金属中的应用。

一种电解改性石英砂滤床及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于水处理领域,具体涉及一种电解改性石英砂滤床及其应用。

背景技术

[0002] 我国大部分水源受有机物污染严重,即便在城市水厂中经过消毒合格的饮用水,在向市区输送的过程中,水中的异氧细菌仍有增多的现象,这被认为是水的生物学不稳定性引起的。生物学不稳定的饮用水管网管壁会形成一定厚度的生物膜,腐蚀管路、降低管网输水能力,引起水质的二次污染,而且对人类的健康构成威胁。发展中国家每年有1220万五岁以下的儿童发病或死亡,超过300万人死于腹泻,其中多数是由于饮用了受微生物污染的水所引起的。

[0003] 针对异样菌造成的管网不稳定的现象,目前常用的控制管网异样菌的措施主要有:(1)冲洗管网,增大消毒剂的投放量或是改用其他消毒剂;(2)使用腐蚀抑制剂;(3)控制水体中的营养物含量,控制营养物的因子主要有:有机碳控制因子,磷控制因子。磷是微生物代谢过程中必需的元素之一,一般认为微生物生长所需的碳磷比为100:1,饮用水中所需碳磷比略低为100:(1.7~2.0)。针对这种情况,将磷作为控制因子,减少磷在自来水中的含量,可以有效控制水体中的微生物含量,从未达到生物稳定。

[0004] 常用的磷处理的方法有化学沉淀法(如铁盐、铝盐和钙盐等)、生物法和吸附法。磷的化学沉淀分为4个步骤:沉淀反应、凝聚作用、絮凝作用和固液分离。化学沉淀法的除磷效率较高,出水TP含量可满足1mg/L的要求。在给水处理中,磷的去除主要靠混凝沉淀和过滤两个阶段,混凝效果好的能去除大部分磷,另一少部分磷依赖过滤工艺去除。吸附法具有产泥量少、可重复使用和经济高效等优点,并且对去除水中的微量污染物具有独特的优势。因此,研究过滤去除微量磷的方法,选择优质滤料,优化过滤条件,对于保证出水的生物稳定性是一条重要途径。

[0005] 目前研究的吸附剂主要有:赤泥、粉煤灰、磷灰石、沸石、生物质炭等。石英砂作为一种简单易得的材料也被广泛应用在污水处理中,目前,常用的石英砂材料主要是对其进行改性后再进行应用,一般的改性方法是在石英砂的表面金属氧化物和氢氧化物进行表面改性,能够改变其表面电位和吸附官能团的数量,提高滤料对水中污染物的去除效率。石英砂改性的方法主要有铁盐、镁盐、铝盐等,依据其处理污染物目的而异。用于去除微量磷的石英砂改性方法主要以铁盐和铝盐为主,其中铁盐对石英砂改性研究较多,涂铁改性石英砂作为一种滤料具有较强的吸附性能,已广泛应用于水处理中去除各种污染物。王俊岭等(2007)研究了涂铁改性石英砂对微量磷的过滤吸附性能,研究结果证明铁改性的石英砂对微量磷酸盐具有良好的去除效果,改性石英砂对磷的去除率迭90%以上,其中使用的改性材料为氯化铁。许光眉等(2007)以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为改性剂,在110℃制备成改性砂滤料,并对其吸附除磷的吸附等温线和热动力学进行了研究。吕建波等(2008)年利用铁改性石英砂过滤技术来处理城市污水的再生回用技术,发现其对磷的去除率较好,其过滤后磷的出水浓度均低于1mg/L。以上文献所述对石英砂的改性方法,一般是利用氯化铁、氯化铝等进行

浸泡,改性后会产生一定的污染废液。因此,对其进行大规模的应用仍然需要做进一步的改进。

[0006] 针对上述问题,本发明将电化学技术应用到石英砂的改性之中,经过将电解产生的金属氢氧化物对石英砂表面进行负载改性,利用改性石英砂过滤技术强化对微量磷的吸附去除,形成高效的电解改性石英砂滤床过滤技术,改性石英砂具有较大的比表面积和离子交换能力,对水体中的磷具有较大的吸附交换能力,同时其表面会形成稳定的生物膜。使微生物的吸收去除磷与石英砂吸附交换作用联合利用,达到稳定高效的去除微量磷的能力。该电解改性石英砂滤床技术可以有效的去除水体中的微量磷,工艺方法简单环境友好,有利于对现有水处理工艺中滤池的升级改造,因而具有很好的应用价值。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是提供一种电解改性石英砂滤床,以解决现有技术存在对水体中微量磷的去除效果不佳的问题。

[0008] 本发明还要解决的技术问题是提供上述电解改性石英砂滤床的应用。

[0009] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:

[0010] 一种电解改性石英砂滤床,滤床内从下至上铺依次设有生物陶粒层和石英砂层;

[0011] 其中,生物陶粒层内设有曝气装置;石英砂层内设有阴极板和阳极板,阳极板与阴极板交叉放置,阴极板和阳极板分别与直流稳压电源的负极和正极相连。

[0012] 其中,与生物陶粒层最接近的优选为阳极板。

[0013] 其中,生物陶粒层和石英砂层的厚度比为1:9~14。

[0014] 其中所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,所述的生物陶粒层中,生物陶粒的粒径为3~5mm;所述的石英砂层中,石英砂的粒径为1~1.5mm。

[0015] 其中所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,相邻的阴极板和阳极板间的板间距与石英砂滤床的总厚度比为1:3~5。

[0016] 其中所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,阴极板和阳极板上均设有直径0.5~1cm的通水孔,相邻两通水孔之间的距离为1~2cm。

[0017] 其中所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,所述的阳极板的材料为铁或镁铝合金,所述的阴极板的材料为铁。

[0018] 其中所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,阴极板和阳极板在滤床中的总有效体积与滤床中石英砂滤层的体积比为0.00008~0.005:1。

[0019] 其中所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,所述的曝气装置的曝气量为2~18L/min。

[0020] 其中,在滤床底部的曝气充氧的作用主要有:

[0021] (1)利于电解中二价铁氧化成三价铁,从而促进水体中氢氧化铁的生成;

[0022] (2)经过曝气后使水体中氢氧化铁的分布比较均匀,利于对氢氧化铁在石英砂表面的负载;

[0023] (3)维持相对好氧的环境,避免三价铁的还原,从而抑制了磷的二次释放。

[0024] 其中所述的电解改性石英砂滤床,其特征在于,所述的直流稳压电源的电压为2~20V。

[0025] 上述电解改性石英砂滤床在去除水体中磷和重金属中的应用也在本发明的保护范围之内。

[0026] 利用上述电解改性石英砂滤床去除水体中的磷或重金属时,将待处理污水从滤床底部注入滤床中;滤床运行时,阳极板电解出的二价铁离子在曝气的情况下较易生成三价铁,三价铁与水体中的OH⁻生成氢氧化物,该氢氧化铁会负载在石英砂表面,同时电解出的二价铁离子和三价铁离子也会与磷酸盐形成沉淀,同时氢氧化铁也会对水体中的磷酸盐进行絮凝沉淀。经过负载铁后的石英砂,会显著的提高石英砂的比表面积,利于聚磷微生物的附着并形成稳定的生物膜。总之,经过铁负载改性后的石英砂与石英砂表面的生物膜以及水体中的氢氧化铁等,通过沉降、过滤、吸附、微生物的吸收代谢等物理化学生物作用,使得石英砂滤床可以在较短的水力停留时间里高效去除微量磷。

[0027] 有益效果:与现有技术相比,本发明具有如下优势:

[0028] 1、通过将石英砂滤床技术与电解技术连用,在短时间的电解作用下,实现了石英砂表面金属氢氧化物的负载,实现了石英砂滤床的改性作用,同时不产生二次污染物,环境友好,提高了其吸附水体中微量磷的效果。

[0029] 2、电解改性石英砂滤床技术,强化了石英砂滤床去除磷的作用,因此实现了微量磷在较短的水力停留时间内的有效去除,且出水中磷的浓度显著低于石英砂滤床,持续高效,且不易堵塞,为有效的解决城市水厂的生物稳定性提供了新的技术。

附图说明

[0030] 图1为实施例1中电解改性石英砂滤床系统结构示意图;

[0031] 图2为实施例1中电解改性石英砂滤床对微量磷的去除率。

具体实施方式

[0032] 根据下述实施例,可以更好地理解本发明。然而,本领域的技术人员容易理解,实施例所描述的内容仅用于说明本发明,而不应当也不会限制权利要求书中所详细描述的本发明。

[0033] 下述实施例中的所用的污水参考城市水厂低浓度磷进行配置。模拟污水由分析纯的磷酸二氢钾配制,污染物主要以低浓度的磷为主,其PO₄³⁻-P浓度为50μg/L,污水的流动方向为由下向上,污水在电解滤床装置内的水力停留时间为2h。

[0034] 下述实施例中,进出水的pH、溶解氧(DO)、氧化还原电位(ORP)、温度(°C)分别使用HachHQ30-d便携式溶解氧仪(LD0101标准型溶解氧电极)、Hach便携式pH计(PHC101标准型pH电极),土壤氧化还原电位计(DMP-2数显MV/pH/温度计)和水温计(JZLCWQG-17)进行测定。低浓度磷酸的测定采用孔雀绿磷钼杂多酸分光光度法(参见《水和废水监测分析方法(第四版)》中的标准)在620nm处测定浓度;铁离子采用邻菲罗啉分光光度法(参见《水和废水监测分析方法(第四版)》中的标准)在510nm处测定浓度。各样品在经过标准程序处理后采用紫外分光光度法(V1800,SHIMADZU)分析测定。

[0035] 实施例1

[0036] 如图1所示,实验室构建的电解改性石英砂滤床的模拟装置,它由滤床1、电解系统2-3和曝气系统3组成;滤床的底部有生物陶粒层1-2作为垫层,粒径为3~5mm,体积占滤床

总体积的7%；滤床上部为石英砂层1-1，粒径为1~1.5mm，体积占滤床总体积的93%。滤床的底部设有进水口，装置上端的侧壁上设置出水口。同时设置相同的无电解系统的装置为对照组。

[0037] 在滤床的石英砂滤料的内部设有一块阳极板和一块阴极板，其材料均为铁，且阳极板位于滤床的上部，阴极板位于滤床的下部，板间距为10cm。阴极和阳极板表面每隔1cm布满0.5cm的通水孔。阳极通过在电解的作用下产生铁离子，提供用于石英砂滤床改性使用的氢氧化铁。阳极板在石英砂滤床中的有效体积与处理滤料的体积比为0.0036。阴极板和阳极板与直流稳压电源相连，电解反应过程中，电压为5V，电流为0.001A。电解反应开始前先将利于导电的污水作为电解质充满滤床，然后连接电源进行电解反应，电解反应时间为48h。在电解反应的过程中进行底部曝气，其曝气量为2~3L/min，通过曝气利于电解过程中产生的铁离子均匀附着在石英砂的表面。之后进行污水的脱磷处理，其处理过程中低浓度含磷污水的停留时间为2h，电解反应时间为1h/d，曝气装置连续工作2h。

[0038] 当待处理低浓度含磷污水流入电解改性生物滤床后，阳极板电解出的二价铁离子在曝气的情况下较易生成三价铁，三价铁与水体中的OH⁻生成氢氧化物，该氢氧化铁会负载在石英砂表面，同时电解出的二价铁离子和三价铁离子也会与磷酸盐形成沉淀，同时氢氧化铁也会对水体中的磷酸盐进行絮凝沉淀作用。在滤床底部有曝气头，其作用主要有：(1)利于电解中二价铁氧化成三价铁，从而促进氢氧化铁的生成；(2)使水体中氢氧化铁的分布比较均匀，利于对铁在石英砂表面的附载；(3)维持相对好氧的环境，避免三价铁的还原，从而抑制了磷的二次释放。经过负载铁后的石英砂，会显著的提高石英砂的比表面积，利于聚磷微生物的附着并形成稳定的生物膜。总之，经过铁负载改性后的石英砂与石英砂表面的生物膜以及水体中的氢氧化铁等，通过沉降、过滤、吸附、微生物的吸收代谢等物理化学生物作用，使得石英砂滤床可以在较短的水力停留时间里高效去除微量磷，有效地解决了生物稳定性问题。

[0039] 试验结果如图2所示。处理组中，低浓度磷酸盐的去除效果明显高于对照组。PO₄³⁻-P在处理组中的含量仅为0.76ug/L，去除率为98.4%，在对照组中的含量为由初期的20.9ug/L，去除率为58.2%，两者之间相差40.2%。其在石英砂滤床中的去除率明显低于电解改性滤床组，因此可以明显看出，通过电解改性铁负载后的石英砂滤床对出水中磷的去除效果明显优于对照组。

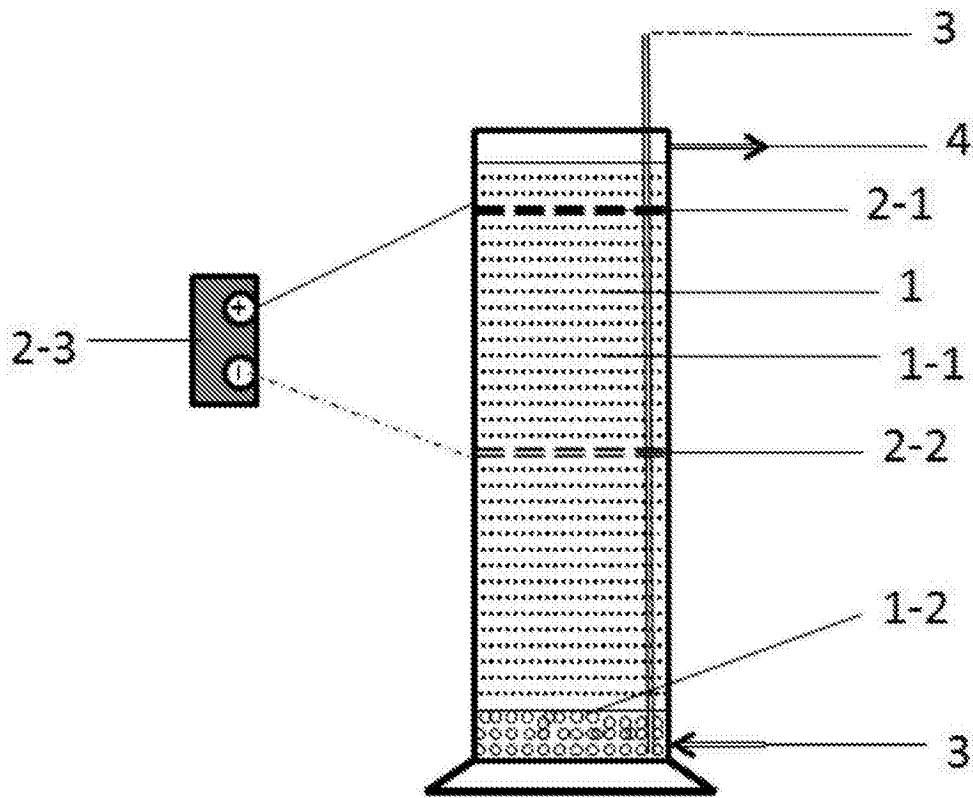


图1

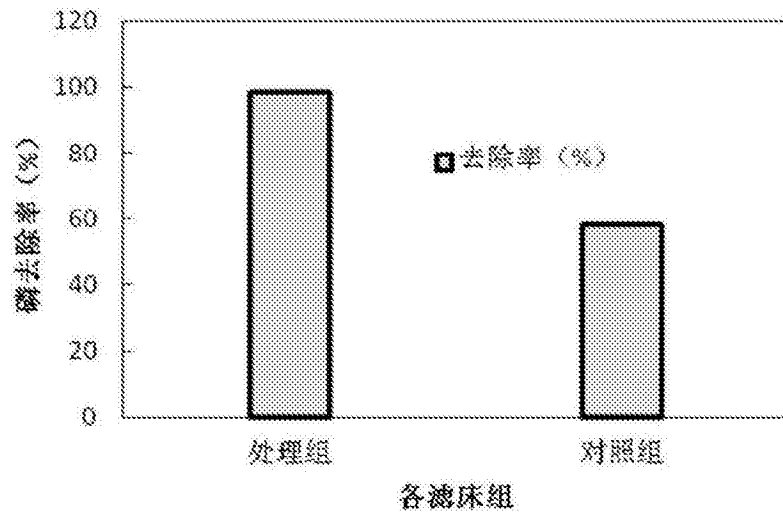


图2