

阳子杰, 陶红, 李飞鹏, 等. 生物质电厂底渣对微污染原水处理效果的影响[J]. 净水技术, 2024, 43(5): 166-175.

YANG Z J, TAO H, LI F P, et al. Influence of biomass ash residues of power plant on treatment effectiveness for micro-polluted raw water[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(5): 166-175.

## 生物质电厂底渣对微污染原水处理效果的影响

阳子杰<sup>1</sup>, 陶红<sup>1</sup>, 李飞鹏<sup>1</sup>, 俞海祥<sup>1,\*</sup>, 谢思雨<sup>1</sup>, 贾玉宝<sup>2</sup>

(1. 上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 太仓市至城建设有限公司, 江苏苏州 215400)

**摘要** 针对生物质电厂底渣(BAR)的处理处置问题,采用磁力除铁并用多层筛网同步筛分机进行磁选、筛分、清洗工艺得到不同粒径(L1:0.25~0.50 mm、L2:0.50~1.00 mm、L3:1.00~2.00 mm、L4:2.00~4.00 mm、L5:4.00~8.00 mm)的BAR样品,并通过搭建快速小型柱测试(RSSCT)装置对微污染原水进行净化试验,以明晰不同粒径BAR对水质净化效果的影响。通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)和傅里叶红外光谱仪(FTIR)等手段对BAR进行了表征,并以15 d内出水浑浊度、化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)、总磷(TP)和氨氮等指标评价了其去污性能。结果表明:L2、L3对原水的处理效果整体较为优异,15 d内出水浑浊度、COD<sub>Cr</sub>、TP的平均去除率分别达到88%、40%、35%以上,这与BAR的吸附作用及微生物降解有关;L4、L5等大颗粒因填充密度小、系统氧气充足,从而促进硝化细菌的生物活性,在运行后期(11~15 d)对氨氮的去除率最高可达到95%以上;而L1的粒径过小导致其容重、填充密度较大,在运行过程中会出现水流断层、氧气缺乏、微生物活性不足等现象,阻碍了对原水中各类污染物的去除效果。此外,经柠檬酸-壳聚糖复合改性得到的M-L2,相较于L2,对原水中COD<sub>Cr</sub>、TP的平均去除率分别由42.05%、40.97%增至80.28%、60.36%,提升效果显著,与市售填料沸石、陶粒等水平相当,且成本更为低廉。研究结果为不同粒径BAR的高值化应用以及改性BAR在微污染原水预处理技术的发展提供一定的数据支撑。

**关键词** 生物质电厂底渣 粒径 填料 改性 微污染原水

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)05-0166-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.05.019

## Influence of Biomass Ash Residues of Power Plant on Treatment Effectiveness for Micro-Polluted Raw Water

YANG Zijie<sup>1</sup>, TAO Hong<sup>1</sup>, LI Feipeng<sup>1</sup>, YU Haixiang<sup>1,\*</sup>, XIE Siyu<sup>1</sup>, JIA Yubao<sup>2</sup>

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Taicang Zhicheng Construction Co., Ltd., Suzhou 215400, China)

**Abstract** The treatment and disposal of biomass ash residues (BAR) were investigated in this study. The BAR with different particle sizes (i. e., L1 with a range of 0.25~0.50 mm, L2 of 0.50~1.00 mm, L3 of 1.00~2.00 mm, L4 of 2.00~4.00 mm and L5 of 4.00~8.00 mm) were obtained by magnetic separation, screening, and cleaning via a multi-layer mesh synchronous screening machine. The effect of particle size of BAR on the purification effectiveness of micro-polluted water was verified by rapid small-scale column tests (RSSCT). The characterizations of BAR were detected by the scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), respectively. The adsorption effectiveness was evaluated via outflow turbidity, chemical oxygen demand (COD<sub>Cr</sub>), and the content of total phosphorus (TP) and ammonia nitrogen within 15 days. The results showed that the L2 and L3 possessed superiority purification effectiveness, of which the average removal rates of outflow turbidity, COD<sub>Cr</sub>, and TP reached over 88%, 40% and 35%, respectively due to the higher adsorption capability of BAR and microbial degradation. The rejection effectiveness of ammonia nitrogen of L4 and L5 with large particle size reached 95% due to the improved biological activity of nitrifying bacteria as their low filling density and sufficient oxygen content in the later stage of operation

[收稿日期] 2023-07-15

[基金项目] 上海市科委部分地方院校能力建设专项(22010502900);宁波市科技计划项目(2021S048)

[作者简介] 阳子杰(2000—),男,硕士,研究方向为生物质电厂底渣资源化利用,E-mail:1615227408@qq.com。

[通信作者] 俞海祥(1995—),男,研究方向为固废资源化与环境修复协同利用,E-mail:Yhx\_1201@usst.edu.cn。

(11~15 days). However, the bulk density and filling density of L1 with the smallest particle size were relatively high. Therefore, the water flow faults, oxygen deficiency, and insufficient microbial activity occurred, hindering the removal of various pollutants in the raw water. In addition, the M-L2, modified by citric acid and chitosan, increased the removal rates of  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  and TP in raw water from 42.05% and 40.97% to 80.28% and 60.36%, respectively compared to L2. The improved effectiveness of M-L2 was comparable with that of common packings (i. e., zeolite and ceramsite) on the market and the cost was lower. The research results provide certain support for the high-value application of BAR with different particle size and the development of modified BAR in the pre-treatment technology of micro-polluted water.

**Keywords** biomass ash residues (BAR) particle size packing modification micro-polluted raw water

随着新时代生态文明建设和水环境治理攻坚的推进,我国河道、湖泊、水库等中小河湖水体的治理水平得到显著改善,但仍会出现已治理河道返黑返臭、封闭河道和湖泊富营养化频发等现象,进而引发原水的微污染问题<sup>[1]</sup>。微污染原水是指受到排入的工业废水和生活污水影响而导致部分水质指标超过《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中Ⅲ类标准的水体,其中含有种类繁多且复杂的有机物,但污染物浓度较低,难以被常规的污水处理工艺有效去除<sup>[2]</sup>。“十四五”规划纲要提出,到2025年,地表水达到或好于Ⅲ类水体的比例要高于85%。因此,如何在原有水处理工艺的基础上优化改进或组合强化,以有效应对微污染原水处理的问题备受关注。现有针对微污染原水处理需采用相应的预处理工艺,再进行深度处理以达到高效、绿色且经济的效果,包括生物预处理、预氧化处理和吸附预处理等工艺。其中,吸附法作为一种简单高效的去污技术,在水处理领域中占有较大比重,其涉及到的吸附材料来源广泛,一般具有较大比表面积,可以吸附各类污染物,尤其针对季节性水源恶化或突发性污染时,采用吸附预处理工艺可以快速、高效缓解微污染原水的排放问题。

从水处理领域的角度来看,填料和滤料等吸附材料作为水处理工艺的核心,其种类及特性直接影响处理单元内部的截留、吸附作用,决定和制约污染物去除效果以及工程投资建设的成本。目前填/滤料主要应用在原水处理方面,即传统的混凝、沉淀和过滤原水等工艺,对污染物起到截留和吸附作用。石英砂是最早被广泛应用于水处理过滤介质的材料,其价格低廉、机械强度高、性能稳定、截污能力强。王树勋等<sup>[3]</sup>采用粒径为0.45~0.60 mm的均质石英砂滤料过滤海水,当过滤速度为15 m/h时,出水浑浊度稳定小于5 NTU。此

外,近些年来陆续发现的无烟煤、陶粒、活性炭和纤维球等滤料在水处理中的应用技术也已较为成熟。权洁等<sup>[4]</sup>研究了彗星式纤维滤料过滤器的运行性能,分析其进出水浑浊度、水头损失、过滤周期、滤速以及反冲洗特性,结果表明,彗星式纤维滤料过滤器在过滤周期内出水水质稳定且浑浊度小于1 NTU,过滤精度高,反冲洗耗水量低,污泥洗出率可达98%以上。

但若将现有的填料和滤料规模化应用于黑臭水体或微污染原水处理等工程,会存在成本高昂、材料需求量大等问题。因此,寻找一种原料来源广泛、成本低、能耗小、处理能力高效的替代吸附材料已成为迫切需求。生物质电厂底渣(biomass ash residues, BAR)表面疏松多孔、比表面积大,对重金属、有机污染物等具有较强的吸附能力,是污水处理填料的理想替代材料<sup>[5]</sup>。另外,作为生物质发电行业的废弃物,BAR来源广泛且亟待处理处置,若将其拓展到微污染水体的处理工艺上,不仅能为水环境治理提供新的材料选择、降低高额成本,也可为BAR的高值化综合利用和生物质发电行业的绿色发展提供新的思路和保障。

研究<sup>[5-6]</sup>发现,同一批次采集的BAR样品,颗粒大小是影响其表面碱度、比表面积、微量元素富集等理化特性的显著因素,直接决定了后续资源化利用的效能。因此,本研究工作以某公司周边受污染的河道原水为处理对象,通过负载不同粒径BAR搭建快速小型柱测试(RSSCT)装置<sup>[7]</sup>对其进行净化处理,以浑浊度、化学需氧量( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )、总磷(TP)、氨氮等作为评价指标,探究了BAR粒径对河道原水处理效果的影响,阐述了其对水中各类污染物的去除机理,以期为实现BAR“从废物到资源”的增值化应用以及微污染原水高效的预处理技术推广提供理论依据。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料安全性检测及理化特性分析

试验 BAR 采集于滁州市某生物质发电有限公司,该公司生物质原料主要为小麦秸秆、建筑模板和树皮等,并于振动炉排炉(700~800 °C)中燃烧。所产生的 BAR 自然冷却后,经由自主研发的磁力除铁用多层筛网同步筛分机筛分为 5 种粒径:60~32 目(0.25~0.50 mm)、32~16 目(0.50~1.00 mm)、16~9 目(1.00~2.00 mm)、9~5 目(2.00~4.00 mm)、5.0~2.5 目(4.00~8.00 mm),编号记为 L1、L2、L3、L4、L5,并与传统滤料石英砂(0.5~1.0 mm,编号 S)进行对比。

#### 1.1.1 安全性检测

BAR 可能含有一定的毒性,因此,在试验前采用《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007),通过电感耦合等离子体质谱仪(NexION300X, PE 公司)对浸出液中 Cu、Zn、As、Cd、Pb、Cr 和 Hg 的含量进行检测。结果显示,检出样品的各金属含量均远低于《国家危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别标准》(GB 5085.3—2007)所规定标准值,说明本研究所用的 BAR 作为水处理填料本身无生态风险。

#### 1.1.2 理化特性

分别采用扫描电子显微镜(Hitachi S4800,日

立)和全自动比表面及孔隙度分析仪(ASAP 2460, Micromeritics)分析 BAR 样品的表面形貌结构和孔结构参数;BAR 样品的晶相结构和表面官能团分别采用 X 射线衍射仪(Bruker D8, Bruker)和傅里叶红外光谱仪(Nicolet IS10, THERMO)进行表征分析。

由 BAR 的基本性质(表 1)可知,不同粒径的 BAR 表面均呈弱碱性(pH 值为 8.5 左右),其灰分含量均高于 96%,表明生物质燃烧充分、有机物残留较少。容重的变化与颗粒的堆积效应有关,粒径较大的 BAR 由于颗粒间的大缝隙占据了一定的空间,而其颗粒自身存在孔隙结构导致了单位容积中有效重量的减少。因此,粒径最大的 L5 其密度(0.43 g/cm<sup>3</sup>)仅约为 L1 密度(0.83 g/cm<sup>3</sup>)的 51.81%。由表 1 可知,不同粒径 BAR 的平均孔径大小接近,分布在 6.24~12.32 nm,由此可知其主体孔径为介孔。但随着粒径的增大,比表面积、平均孔体积均逐渐减小,分别由 L1 的 16.749 m<sup>3</sup>/g、0.026 1 cm<sup>3</sup>/g 降低到 L5 的 1.363 m<sup>3</sup>/g、0.004 0 cm<sup>3</sup>/g。主要原因是大颗粒 BAR 在高温下熔融形成,熔融状态下会使部分气孔填充消失,而小颗粒 BAR 多为低温区灰分堆积形成,在燃烧过程中挥发分析出形成的气孔未被破坏而使孔隙度增大<sup>[6]</sup>。

表 1 不同粒径 BAR 的基本性质

Tab. 1 Basic Properties of BAR with Different Particle Sizes

材料	pH 值	灰分	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm
L1	8.53	96.38%	0.83	16.749	0.026 1	6.24
L2	8.45	97.06%	0.76	4.240	0.007 5	7.06
L3	8.55	96.15%	0.65	4.310	0.004 7	4.36
L4	8.96	98.60%	0.57	1.752	0.005 4	12.32
L5	8.90	98.91%	0.43	1.363	0.004 0	11.61

图 1 显示了不同粒径 BAR 的表面形貌结构。由图 1(a)~图 1(c)可知,L1~L3 表面出现较多的不规则颗粒状结构,并伴有明显的片状成簇现象,层次较为清晰,这有利于堆积孔的生成,同时可以为后续吸附试验提供更多的接触位点<sup>[8]</sup>。由图 1(d)~图 1(e)可知,随着粒径的增大,L4、L5 表面结构较为致密,可能与高温下熔融形成的大颗粒结构有关。

图 2(a)为不同粒径 BAR 的 X 射线衍射(XRD)图谱。由图 2(a)可知,BAR 的主要晶相为石英

(SiO<sub>2</sub>)和方解石(CaCO<sub>3</sub>),其中 L2 和 L4 含有较强的 SiO<sub>2</sub> 峰,而 CaCO<sub>3</sub> 峰在 L1 中更加明显,粒径较小的 BAR(L1、L2)还存在着硅钙石(CaSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)晶相。这主要与生物质原料性质有关,如秸秆、稻草等含 Si 量较高,经高温燃烧后生成无定形 SiO<sub>2</sub>,会进一步转变为不同形式的石英结构<sup>[9]</sup>。此外,BAR 中 Si、Ca 成分可能源于生物质原料中夹杂的细砂、碎石等杂质。

BAR 的傅里叶变换红外图谱如图 2(b)所示。由图 2(b)可知,BAR 表面官能团种类较少,不同粒

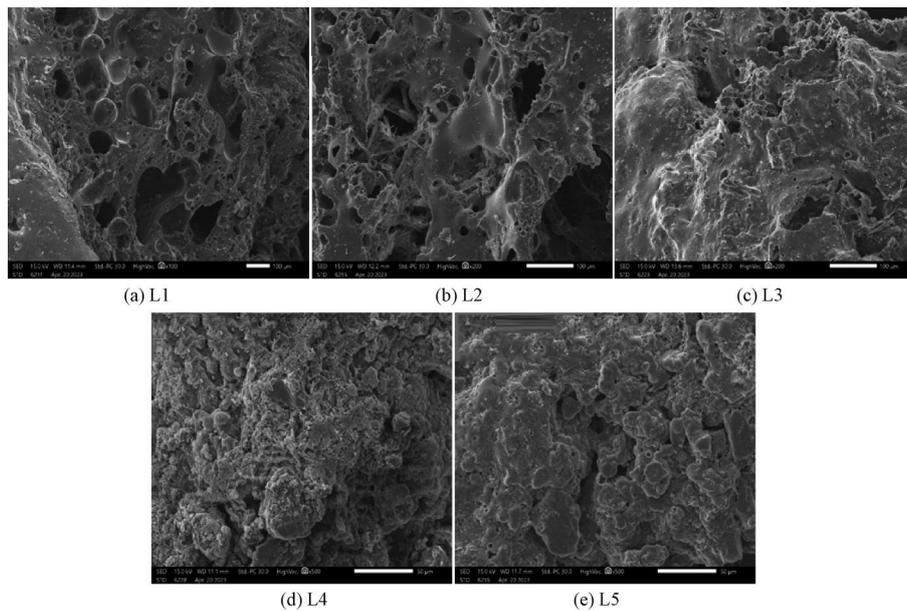


图 1 不同粒径 BAR 的 SEM

Fig. 1 SEM of BAR with Different Particle Sizes

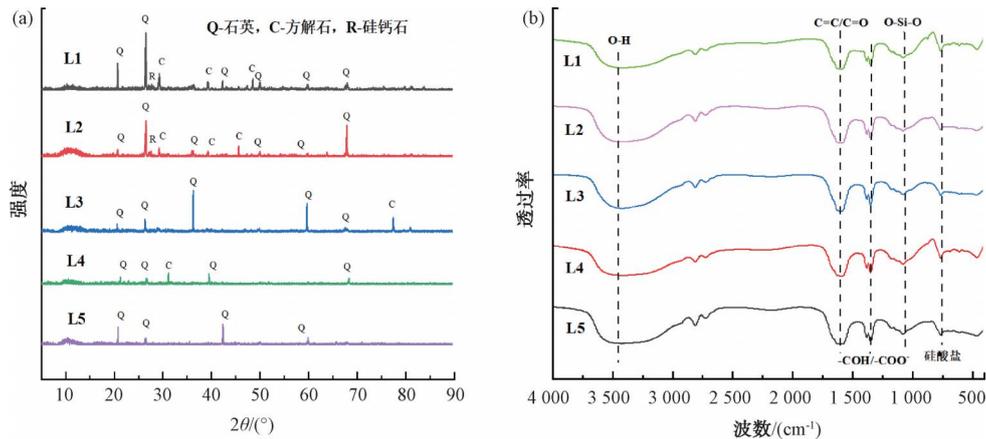


图 2 不同粒径 BAR 的 XRD 和傅里叶变换红外图谱

Fig. 2 XRD and Fourier Transform Infrared Spectra of BAR with Different Particle Sizes

径间差异并不明显,可能与生物质原料在高温燃烧后有机物残留较少有关。在  $3440\text{ cm}^{-1}$  附近出现的伸缩振动峰对应于 O-H 的振动<sup>[10]</sup>;在  $1610\text{ cm}^{-1}$  处较强的吸收峰主要是由羧基 C=O 的不对称拉伸振动引起的<sup>[11]</sup>,这与 BAR 中的碳酸盐( $\text{CO}_3^{2-}$ )有关;而在  $1080\text{ cm}^{-1}$  和  $764\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别归因于 O-Si-O 键的伸缩振动以及硅酸盐的沉淀形成<sup>[12-13]</sup>,这与 XRD 图谱[图 2(a)]中  $\text{SiO}_2$  相、 $\text{CaCO}_3$  晶相存在的结果一致。

### 1.2 河道原水净化试验

BAR 对河道原水的净化处理采用 RSSCT 装置,

如图 3 所示。装置包括 6 根滤柱,高为  $1300\text{ mm}$ ,内径为  $200\text{ mm}$ ,自上而下流动,内滤料分别装填 L1、L2、L3、L4、L5 和 S, 填充高度为  $700\text{ mm}$ 。试验用水取自上海市某公司周边受污染的河道原水,试验期间供水原水水质指标: 浊度为  $19.65\sim 34.49\text{ NTU}$ ,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  质量浓度为  $34.39\sim 58.37\text{ mg/L}$ , TP 质量浓度为  $0.77\sim 2.17\text{ mg/L}$ , 氨氮质量浓度为  $6.15\sim 16.91\text{ mg/L}$ 。整个试验过程中控制相同的滤速 ( $8\text{ m/h}$ ) 和流量 ( $0.25\text{ m}^3/\text{h}$ ), 每隔  $12\text{ h}$  取样, 连续检测  $15\text{ d}$ 。

### 1.3 分析方法

水样的浊度由浊度仪 (2100Q, HACH) 测定;

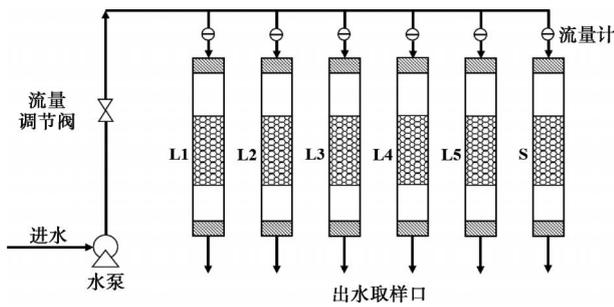


图3 过滤处理河道原水的装置

Fig. 3 Device for River Raw Water Filtration and Treatment  
COD<sub>Cr</sub>、TP、氨氮均采用 Hach DRB 200 消解仪和 Hach® DR3900 分光光度计(美国)进行测定。利用 IBM SPSS Statistics v22.0 软件对试验数据进行处理分析,所有水样检测数据均取自 3 次平行样品的平均值。各污染物的去除率按式(1)计算。

$$\eta = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: $\eta$ ——去除率;

$C_0$ ——进水指标,NTU 或 mg/L;

$C_i$ ——出水指标,NTU 或 mg/L。

#### 1.4 改性方法

为进一步提高 BAR 对微污染河道原水的净化效果,对 BAR 采用壳聚糖-柠檬酸复合改性,改性方法为:将 30 g 的 BAR 加入 0.1 g 壳聚糖、6 g 柠檬酸和 30 mL 水的混合液中,剧烈搅拌 1 h 使其混合均匀,于室温下陈化 24 h 后过滤,放置于 105 °C 烘箱中烘干得到改性 BAR。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同粒径对 BAR 处理微污染原水的效果影响

#### 2.1.1 出水浑浊度的变化

图 4 显示的是不同粒径 BAR 处理下,出水浑浊度随运行时间的变化情况。由图 4 可知,试验前 5 d 内,所有粒径处理出水浑浊度均降低至 5.00 NTU 以下,去除率达到 80%~90%。随着运行时间的增加(6~15 d),各粒径处理系统的出水浑浊度开始出现较大差异。其中,粒径最小的 L1 (0.25~0.50 mm)处理后的出水浑浊度上升至 10 NTU 左右,去除率降低到 70%及以下。原因可能是 L1 较大的密度(0.83 g/cm<sup>3</sup>,表 1)导致填充密度较大,在实际处理过程中会出现断层或水流短路等现象,有效物理

截留作用降低,进而影响出水浑浊度的去除效果。此外,大颗粒 BAR(L4、L5)较小的比表面积导致其中后期吸附位点会快速达到饱和,吸附能力下降,因此,较小粒径的 L2、L3 对浑浊度的去除效果更为优异。不同粒径 BAR 处理后的出水浑浊度平均去除率(表 2)也证明了这一点,L2、L3 处理后出水的平均去除率分别达到 89.99%、88.17%,与常规石英砂(S)处理工艺下的去除效果(88.51%)相当。

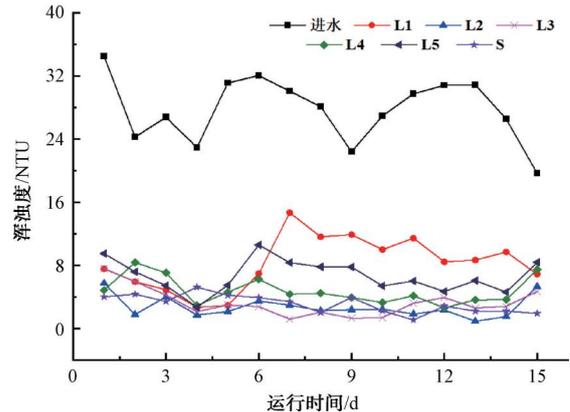


图4 不同粒径 BAR 处理下出水浑浊度随运行时间的变化  
Fig. 4 Changes of Outflow Turbidity with Operation Time under BAR Treatment with Different Particle Sizes

方差分析(表 2)显示,不同粒径 BAR 处理下出水平均浑浊度和去除率的  $p$  值均小于 0.01,即不同粒径的处理效果之间存在极显著的差异。用最小显著差异法(least significant difference, LSD)进行多重比较可以发现,中等粒径范围(L2、L3)处理与其他 3 种处理方式之间存在显著性差异,其中 L2 与 L1、L4、L5 之间的差异性达到极显著水平,即 L2 处理后出水浑浊度去除效果最佳,平均浑浊度仅为 2.70 NTU,而粒径过高(L5)或过低(L1)均对处理效果造成不利的影 响,其平均去除率低于 80%。

表 2 不同粒径 BAR 处理下出水平均浑浊度与平均去除率  
Tab. 2 Average Outflow Turbidity and Removal Rate under BAR Treatment with Different Particle Sizes

材料	出水浑浊度	
	平均浑浊度/NTU	平均去除率
L1	8.27 <sup>a</sup>	69.83% <sup>a</sup>
L2	2.70 <sup>b</sup>	89.99% <sup>b</sup>
L3	3.24 <sup>bc</sup>	88.17% <sup>bc</sup>
L4	4.74 <sup>c</sup>	82.24% <sup>c</sup>
L5	6.64 <sup>d</sup>	75.72% <sup>a</sup>
S	3.11	88.51%

注:表中同一指标用不同字母标注表示存在显著性差异,下同。

2.1.2 出水 COD<sub>Cr</sub> 的变化

图5显示的是不同粒径 BAR 处理下,出水 COD<sub>Cr</sub> 浓度随运行时间的变化曲线。试验初期(1~5 d),各粒径 BAR 处理后的出水 COD<sub>Cr</sub> 去除效率均低于 35%,去除效果不明显。这是由于初始处理过程中微生物活性未被激发,仅依靠 BAR 自身的吸附作用去除部分有机物,出水 COD<sub>Cr</sub> 浓度下降缓慢。随着运行时间的增加,BAR 作为微生物载体<sup>[14]</sup>,在中期(6~10 d)时微生物活性逐渐增强,可通过微生物降解作用协同高效去除进水中的有机物<sup>[15]</sup>,因此,出水 COD<sub>Cr</sub> 浓度逐渐降低,去除率最高可达到 56.03%(L3)。但在试验后期(11~15 d) BAR 上的吸附位点逐渐被死亡的微生物或有机物占据,COD<sub>Cr</sub> 去除效率出现一定的下降趋势,其中,L2 出水 COD<sub>Cr</sub> 质量浓度(17.27~22.75 mg/L)波动最小,去除率稳定在 50%左右,优于石英砂(S)处理效果(图5)。

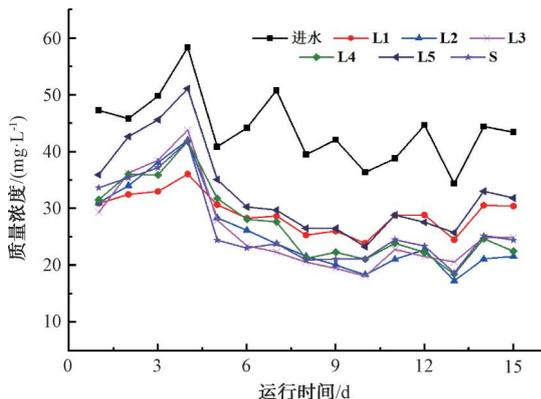


图5 不同粒径 BAR 处理下出水 COD<sub>Cr</sub> 浓度随运行时间的变化

Fig. 5 Changes of Outflow COD<sub>Cr</sub> Concentration with Operation Time under BAR Treatment with Different Particle Sizes

不同粒径 BAR 处理后出水 COD<sub>Cr</sub> 平均浓度和去除率如表3所示。方差分析显示,不同粒径 BAR 处理下的出水 COD<sub>Cr</sub> 平均浓度存在一定的显著差异性( $p=0.037<0.05$ ),COD<sub>Cr</sub> 去除率之间也同样存在极显著的差异( $p<0.01$ )。通过多重比较发现,大颗粒 BAR(L5)并不适于原水中 COD<sub>Cr</sub> 的去除,在试验时易出现污水短流现象,造成 BAR 与污水的接触时间和接触面积减少,降低了微生物附着的机会<sup>[7]</sup>,因此,L5 处理后的出水 COD<sub>Cr</sub> 平均去除率仅为 25.74%。此外,表3还显示出 L1 处理后出水

COD<sub>Cr</sub> 去除率与 L2、L3 也存在极显著的差异性,其平均去除率(33.31%)低于 L2(42.05%)、L3(40.86%)。这是由于 L1 粒径最小,容重最大(表1),颗粒间空隙紧密,处理系统中氧气交换扩散能力差,不易形成微生物膜,对有机物的降解有一定的阻碍作用<sup>[16]</sup>,从而表现出较低的 COD<sub>Cr</sub> 去除效果。

表3 不同粒径 BAR 处理下出水 COD<sub>Cr</sub> 平均浓度与平均去除率

Tab. 3 Average Outflow COD<sub>Cr</sub> Concentration and Removal Rate under BAR Treatment with Different Particle Sizes

材料	出水 COD <sub>Cr</sub>	
	平均质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	平均去除率
L1	29.24 <sup>ab</sup>	33.31% <sup>a</sup>
L2	25.82 <sup>a</sup>	42.05% <sup>b</sup>
L3	26.30 <sup>a</sup>	40.86% <sup>b</sup>
L4	27.29 <sup>b</sup>	38.53% <sup>ab</sup>
L5	32.92 <sup>a</sup>	25.74% <sup>c</sup>
S	26.60	40.13%

2.1.3 出水 TP 的变化

各粒径 BAR 处理下出水 TP 浓度随运行时间的变化如图6所示,在整个运行期间,L2 处理后出水 TP 去除效果最佳,出水质量浓度降至 1.4 mg/L 以下,平均去除率达到 40.97%(表4),优于石英砂(S)对进水的平均去除率(33.82%,表4)。相较于其他粒径的 BAR,L2 颗粒间的填充密度更有利于系统内氧气的扩散交换作用,微生物适宜附着生长,尤其可以促进聚磷菌在好氧条件下的摄磷作用<sup>[15]</sup>,因此,在物理吸附和微生物活动如聚磷菌摄磷的协同作用下,L2 对进水 TP 表现出较高的去除水平。通过不同粒径 BAR 处理下出水 TP 平均去除率的方差分析和多重比较(表4),小粒径 BAR(L1)过高的填充密度阻碍了系统内氧气的扩散,降低了微生物活性,因此,处理效果不佳,平均去除率为 29.55%(表4)。L5 的处理效果最差,仅达到 23.46%的平均去除率,这与 BAR 的物理吸附、表面空隙截留作用以及 BAR 表面 Ca、Al、Fe 等矿质元素的沉淀作用有关<sup>[16-17]</sup>,而大颗粒 BAR(L5)其比表面积和孔径较小,活性位点少,因此,对 TP 的吸附作用较差。

由图6可知,不同粒径 BAR 处理前期(1~5 d)效果较为稳定,随着 BAR 对 TP 的吸附作用持续进行,吸附量逐渐达到饱和后,在 BAR 表面及附近区域会富集大量的 TP,作为“源”点为水体中的微生

物生长繁殖提供能量,微生物种类、丰度得到提升。但同时也会造成具有解磷功能的微生物大量繁殖,降低水中的溶解氧浓度,将不可利用态磷转化为可利用态磷,从而促使“源”磷的释放<sup>[18]</sup>。因此,磷的持续积累并不利于微生物在 BAR 表面对磷的直接代谢,中后期(6~15 d)效果略为下降,出水 TP 浓度升高。在实际人工湿地领域的应用中,可优化设施参数、加强植物管理以延缓 TP 去除能力的降低,或者将渗滤系统的基质填料通过物理化学手段进行改性以强化基质去污能力。

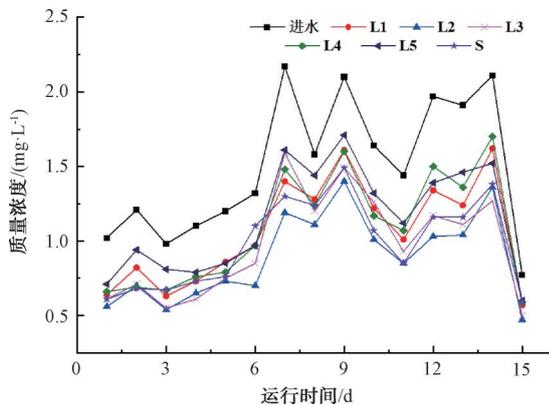


图6 不同粒径 BAR 处理下出水 TP 浓度随运行时间的变化

Fig. 6 Changes of Outflow TP Concentration with Operation Time under BAR Treatment with Different Particle Sizes

表4 不同粒径 BAR 处理下出水 TP 平均浓度与平均去除率

Tab. 4 Average Outflow TP Concentration and Removal Rate under BAR Treatment with Different Particle Sizes

材料	出水 TP	
	平均质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	平均去除率
L1	1.06 <sup>ab</sup>	29.55% <sup>a</sup>
L2	0.89 <sup>a</sup>	40.97% <sup>b</sup>
L3	0.97 <sup>ab</sup>	35.92% <sup>c</sup>
L4	1.08 <sup>ab</sup>	28.56% <sup>a</sup>
L5	1.15 <sup>b</sup>	23.46% <sup>d</sup>
S	0.99	33.82%

注: $p_{TP}=0.295, p_{去除率} \ll 0.01$ 。

### 2.1.4 出水氨氮的变化

不同粒径 BAR 处理系统出水氨氮浓度变化如图7所示。在整个试验期间,大颗粒 BAR(L4、L5)处理系统的出水氨氮浓度较低,去除效果较好,在后期(11~15 d)对氨氮的去除率最高可达到95%以上,远高于石英砂(S)对氨氮的去除效率(79.46%~86.14%)。

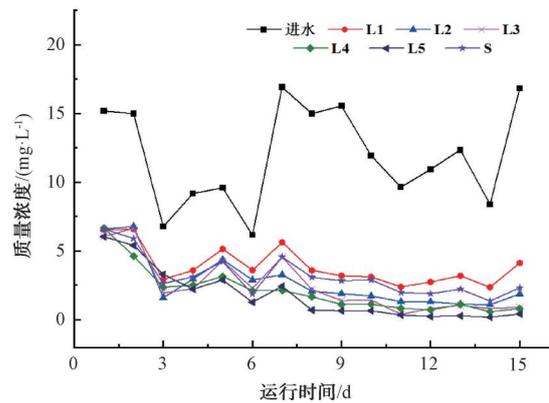


图7 不同粒径 BAR 处理下出水氨氮浓度随运行时间的变化

Fig. 7 Changes of Outflow Ammonia Nitrogen Concentration with Operation Time under BAR Treatment with Different Particle Sizes

表5显示随着BAR粒径的减小,出水氨氮的平均浓度逐渐增大,其中L1处理的出水氨氮平均质量浓度为3.92 mg/L,约为L5处理出水氨氮平均质量浓度(1.80 mg/L)的2.18倍,平均去除率也由83.91%降至65.71%。方差分析也显示,不同粒径BAR处理下的出水氨氮平均浓度以及平均去除率之间存在显著性差异( $p_{氨氮}=0.019 < 0.05, p_{去除率}=0.01 < 0.05$ ,表5);多重比较后证明大颗粒BAR对氨氮有较好的去除效果,原因在于大颗粒BAR较大的孔隙给予微生物充足的氧气条件,便于硝化反应的顺利进行。在之前的研究工作中,经过15 d的系统运行之后,大颗粒BAR中发现多种细菌存在,占比最大的是变形菌门,其中 $\beta$ 变形菌(25.7%)的生长速率与硝化反应具有显著的线性正相关关系<sup>[19]</sup>,同时能够消耗氨及挥发性脂肪酸等来摄取营养物质<sup>[20]</sup>,从而促进氨氮的去除。L1与其余4种的处理结果之间存在极显著差异,可能的原因是过小的粒径(L1)致使其容重及堆积密度较高,导致处理系统内氧气的缺乏,不利于硝化细菌的生物活性,反而促使反硝化细菌如黄杆菌纲等<sup>[21]</sup>将硝态氮转化为铵态氮<sup>[16]</sup>,继而限制了系统内氨氮的去除。

### 2.2 改性BAR去污初探

综合不同粒径BAR对原水浊度、COD<sub>Cr</sub>、TP、氨氮的去除效率,L2(0.50~1.00 mm)的净化去除效果最为优异,但与目前常用的市售生物炭、沸石、陶粒等填料相比,仍存在一定的差距<sup>[22-25]</sup>,经L2处

表5 不同粒径 BAR 处理下水中氨氮平均浓度与去除率  
Tab. 5 Average Outflow Ammonia Nitrogen Concentration and Removal Rate under BAR Treatment with Different Particle Sizes

材料	出水氨氮	
	平均质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	平均去除率
L1	3.92 <sup>a</sup>	65.71% <sup>a</sup>
L2	2.73 <sup>ab</sup>	76.25% <sup>b</sup>
L3	2.47 <sup>b</sup>	78.85% <sup>b</sup>
L4	2.10 <sup>b</sup>	81.27% <sup>b</sup>
L5	1.80 <sup>b</sup>	83.91% <sup>b</sup>
S	3.17	72.91%

理的出水 COD<sub>Cr</sub> 和 TP 平均去除率仅为 42.05% (表 3) 和 40.97% (表 4)。为进一步提升 L2 对水中有机污染物的吸附效果,初步利用柠檬酸-壳聚糖对 L2 进行复合改性,改性后的 BAR 记为 M-L2。

图 8 显示了改性前后的 BAR 对河道原水的去污效果(浑浊度、COD<sub>Cr</sub>、TP、氨氮)变化。如图 8 所示,相比于 L2,经柠檬酸-壳聚糖复合改性后的 M-L2 对水中各类污染物有更高的去除效果。其中, COD<sub>Cr</sub>、TP 的平均去除率分别达到 80.28%、60.36% (图 8),提升效果显著。一方面是由于柠檬酸预处理可以溶解 BAR 内部孔道的杂质,增大孔道空间;同时能与 BAR 中的 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物反应生成络合物或高分子聚合物,从而在吸附过程中起到架桥作用,有助于有机颗粒的吸附、絮凝和沉淀<sup>[26]</sup>。另一方面,壳聚糖改性可以提高 BAR 表面官能团数

量及种类,如羟基、氨基和羧基等基团,增加吸附位点。此外,壳聚糖作为带正电荷的天然碱性多糖,对水中的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 等阴离子具有较好的静电吸附效果,能有效提升 BAR 对 TP 的去除效果<sup>[27-28]</sup>。

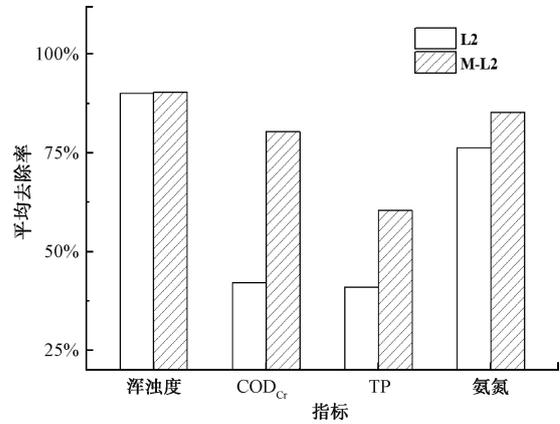


图 8 壳聚糖-柠檬酸改性对 BAR 去污效果的影响  
Fig. 8 Effect of Citric Acid and Chitosan Modified on BAR's Decontamination Effectiveness

由此可知,经由柠檬酸-壳聚糖复合改性可以显著提升 BAR 对水中各类污染物的去除效果,但其改性手段对 BAR 自身理化特性的改变以及相应污染物的去除机制值得进一步研究。通过对比其他市售填料使用的处理效能和成本计算(表 6),发现本研究中的 M-L2 对微污染水体中 COD<sub>Cr</sub> 和氨氮的去除效果能够基本达到市售沸石和陶粒的水平,且价格更为低廉,适合于实际工程中水处理填料的规模化应用。

表 6 M-L2 与常见市售填料成本效能数据  
Tab. 6 M-L2 and Common Commercial Packings Cost and Efficiency Data

填料种类	应用场景	处理对象	去除效率	成本/(元·t <sup>-1</sup> )	参考文献
陶粒 沸石	曝气生物滤池	微污染河水 COD <sub>Cr</sub> (50~100 mg/L)	COD <sub>Cr</sub> :80% COD <sub>Cr</sub> :80%	7 960 8 000	[29]
陶粒 沸石	曝气生物滤池	受污染地表水体氨氮 (5~10 mg/L)	氨氮:45% 氨氮:85%	7 960 8 000	[30]
粉煤灰陶粒 市售黏土陶粒 陶瓷陶粒	曝气生物滤池	污水厂初沉池出水 COD <sub>Cr</sub> (75.55~123.45 mg/L)	COD <sub>Cr</sub> :75%~90% COD <sub>Cr</sub> :75%~90% COD <sub>Cr</sub> :75%~90%	30 000 7 960 6 800	[31]
陶粒	曝气生物滤池	自配水氨氮(20 mg/L)	氨氮:60%	30 000	[32]
M-L2	RSSCT 装置	微污染河道原水	COD <sub>Cr</sub> :80.28% 氨氮:86.21%	1 660	本试验

注:参考某网购平台标价,壳聚糖以 150 元/kg 计,柠檬酸以 5.8 元/kg 计。

### 3 结论

本项工作通过对比筛分后 5 种不同粒径 BAR 处理微污染河道原水的效果试验,探究了 BAR 粒

径对其净污能力的影响及去除机理,主要的结论如下。

(1)除 L1 外,随着粒径范围的减小,BAR 对原

水浑浊度的去除能力逐渐增强,L2、L3 处理后出水的平均去除率可分别达到 89.99%、88.17%,这与 L2、L3 较为优异的比表面积有关。

(2)随运行时间的增加,BAR 作为载体其上附着的微生物活性增强,协同自身的吸附截留作用能有效去除 COD<sub>Cr</sub>。L2 出水 COD<sub>Cr</sub> 质量浓度波动最小,后期稳定在 17.27~22.75 mg/L。

(3)相比于其他粒径 BAR,L2 合适的填充密度利于系统内的氧气交换,在物理吸附和聚磷菌摄磷的共同作用下,运行期间对 TP 的去除效果最为优异,平均去除率可达到 40.97%。

(4)各粒径 BAR 对氨氮的去除效果均较好,其中 L4、L5 在后期(11~15 d)对氨氮的去除率最高可达到 95%以上。

(5)通过壳聚糖-柠檬酸对 L2 进行复合改性,显著提高了原水中 COD<sub>Cr</sub> 和 TP 的去除率,15 d 内平均去除率分别达到 80.28% 和 60.36%,整体处理效果与沸石、陶粒等常售填料相当,且成本更为低廉。由此可知,壳聚糖-柠檬酸复合改性是提升 BAR 净污能力的有效途径,是推广 BAR 高值化综合利用及微污染原水高效预处理技术的有效思路,相关改性原理及污染物去除机制值得进一步探究。

### 参考文献

[ 1 ] 伍彬,李一平,王海英,等. 预氧化-混凝处理高浑浊度高氨氮水的试验研究[J]. 净水技术, 2022, 41(s1): 28-33.  
WU B, LI Y P, WANG H Y, et al. Experimental study on the treatment of high turbidity and high ammonia nitrogen water by pre-oxidation and coagulation [ J ]. Water Purification Technology, 2022, 41(s1): 28-33.

[ 2 ] 王源,刘丹阳,仲丽娟. 致密型纳滤膜用于微污染地表水深度处理的中试研究[J]. 给水排水, 2023, 49(1): 7-15.  
WANG Y, LIU D Y, ZHONG L J. Pilot study for the treatment of micro-polluted surface water by a tight nanofiltration membrane system[J]. Water & Wastewater Engineering, 2023, 49(1): 7-15.

[ 3 ] 王树勋,赵瑾,张雨山,等. 纤维滤料与石英砂过滤海水的对比试验[J]. 化工进展, 2013, 32(8): 1939-1942.  
WANG S X, ZHAO J, ZHANG Y S, et al. Comparative test between fiber filtering and sand filtering[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(8): 1939-1942.

[ 4 ] 权洁,孟庆睿,侯友夫,等. 彗星式纤维滤料过滤器的研究[J]. 液压与气动, 2012(4): 73-75.  
QUAN J, MENG Q R, HOU Y F, et al. Study on filter of comet

fiber filter material [ J ]. Chinese Hydraulics & Pneumatics, 2012 (4): 73-75.

[ 5 ] 石炎,薛聪,邱宇平. 农林生物质直燃电厂灰渣资源化技术分析展望[J]. 农业资源与环境学报, 2019(2): 127-139.  
SHI Y, XUE C, QIU Y P. Analysis and prospect of resource utilization of ash and slag from agroforestry biomass-fired power plants in China [ J ]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2019(2): 127-139.

[ 6 ] 李刚,崔燕平,李玲,等. 生物质灰渣特性及其对沼液净化的试验研究[J]. 河南农业大学学报, 2016, 50(3): 331-335.  
LI G, CUI Y P, LI L, et al. Characteristics of biomass ash and its application in digested slurry purification [ J ]. Journal of Henan Agricultural University, 2016, 50(3): 331-335.

[ 7 ] 康瑶瑶,连军锋,江冲,等. 快速小型柱测试应用于水处理吸附试验综述[J]. 净水技术, 2023, 42(1): 32-39.  
KANG Y Y, LIAN J F, JIANG C, et al. Overview of adsorption experiment of rapid small-scale column test applied in water treatment [ J ]. Water Purification Technology, 2023, 42(1): 32-39.

[ 8 ] 罗涛,刘皖彦,黄健,等. 生物质电厂灰对废水中低浓度氨氮吸附性能[J]. 净水技术, 2021, 40(8): 126-131, 166.  
LUO T, LIU W Y, HUANG J, et al. Adsorption performance of biomass ash for low concentration ammonia nitrogen in wastewater [ J ]. Water Purification Technology, 2021, 40(8): 126-131, 166.

[ 9 ] JAMES A K, THRING R W, HELLE S, et al. Ash management review-applications of biomass bottom ash [ J ]. Energies, 2012, 5(10): 3856-3873.

[ 10 ] NAN H Y, YIN J X, YANG F, et al. Pyrolysis temperature-dependent carbon retention and stability of biochar with participation of calcium: Implications to carbon sequestration [ J ]. Environmental Pollution, 2021, 287: 117566. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.117566.

[ 11 ] GU L, DONG G X, YU H X, et al. Preparation of porous biochar by urine assisted pyrolysis of sewage sludge and their application for eriochrome black T adsorption [ J ]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 153: 104975. DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104975.

[ 12 ] 郭琬琳,刘章林,沈飞. 生物质灰渣对甲基橙废水的去除性能及机制[J]. 太阳能学报, 2021, 42(1): 379-384.  
GUO W L, LIU Z L, SHEN F. Removal of methyl orange from aqueous solution by biomass ash residues and potential mechanisms [ J ]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2021, 42(1): 379-384.

[ 13 ] ZIELIŃSKA A, OLESZCZUK P. Effect of pyrolysis temperatures on freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbon ( PAH ) concentrations in sewage sludge-derived biochars [ J ]. Chemosphere, 2016, 153: 68-74. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.118.

[ 14 ] LI F P, LIU W, JIA Y B, et al. Study on sodium alginate and

- phosphoric acid modified biomass power plant ash as water treatment biofilm carrier [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 154: 305-311. DOI: 10.5004/dwt.2019.24048.
- [15] 宁宇, 李义连, 陈华清. 生物砂滤池处理生活污水的研究[J]. *环境污染与防治*, 2011, 33(2): 60-64.  
NING Y, LI Y L, CHEN H Q. Experimental study on wastewater treatment by biological sand filter[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2011, 33(2): 60-64.
- [16] 王侃. 生物质灰渣对生活污水处理效果的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014.  
WANG K. Study on sewage treatment by biomass ash [D]. Chongqing: Southwest University, 2014.
- [17] 廖艳妮. 生物质灰渣的农业化学行为研究[D]. 重庆: 西南大学, 2013.  
LIAO Y N. Study on agrochemistry behavior of biomass ash [D]. Chongqing: Southwest University, 2013.
- [18] 武涛, 靳郑海, 涂成琪, 等. 湖湾沉积物磷吸附特征与微生物群落的相应关系[J]. *净水技术*, 2022, 41(11): 127-136.  
WU T, JIN Z H, TU C Q, et al. Response relationship between phosphorus adsorption characteristics and microbial communities in sediments of the lake bay [J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(11): 127-136.
- [19] TEIRA E, MARTINEZ-GARCIA S, LONBORG C, et al. Betaproteobacteria growth and nitrification rates during long-term natural dissolved organic matter decomposition experiments [J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2011, 63(1): 19-27.
- [20] THOMSEN T R, KONG Y, NIELSEN P H. Ecophysiology of abundant denitrifying bacteria in activated sludge [J]. *Fems Microbiology Ecology*, 2007, 60(3): 370-382.
- [21] FALKENTOFT C M, MÜLLER E, ARNZ P, et al. Population changes in a biofilm reactor for phosphorus removal as evidenced by the use of fish [J]. *Water Research*, 2002, 36(2): 491-500.
- [22] STEFANAKIS A I, TSIHRINTZIS V A. Use of zeolite and bauxite as filter media treating the effluent of vertical flow constructed wetlands [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 155: 106-116. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.01.022.
- [23] WU H M, FAN J L, ZHANG J, et al. Intensified organics and nitrogen removal in the intermittent-aerated constructed wetland using a novel sludge-ceramsite as substrate [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 210: 101-107. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.01.051.
- [24] 郑世界, 张建强, 何杨, 等. 生物炭对MSL污水处理及微生物群落结构的影响[J]. *中国环境科学*, 2023, 43(4): 1696-1705.  
ZHENG S J, ZHANG J Q, HE Y, et al. Effects of biochar on sewage disposal and microbial community structure in multi-soil-layering system [J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(4): 1696-1705.
- [25] 陈浩宇, 段友丽. 不同生物炭对水中氨氮的吸附特性及影响因素对比[J]. *净水技术*, 2022, 41(6): 71-78, 95.  
CHEN H Y, DUAN Y L. Contrast of adsorption property and influencing factors of different biochar for ammonia nitrogen removal in water [J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(6): 71-78, 95.
- [26] 欧阳平, 范洪勇, 张贤明, 等. 基于吸附的粉煤灰改性机理研究进展[J]. *材料科学与工程学报*, 2014, 32(4): 619-624.  
OUYANG P, FAN H Y, ZHANG X M, et al. Research progress of the modification mechanism of flyash based on adsorption [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2014, 32(4): 619-624.
- [27] 张锐, 蔡梦琪, 桑稳姣. 壳聚糖改性提高沸石分子筛吸附氟沙星性能研究[J]. *节能*, 2022, 41(9): 55-60.  
ZHANG R, CAI M Q, SANG W J. Research on chitosan modification to improve the performance of norfloxacin adsorption by zeolite molecular sieve [J]. *Energy Conservation*, 2022, 41(9): 55-60.
- [28] 罗林杰, 王微, 罗剑, 等. 壳聚糖改性氮掺杂多孔碳复合材料的研究[J]. *船电技术*, 2022(10): 24-27.  
LUO L J, WANG W, LUO J, et al. Study on chitosan modified nitrogen-doped porous carbon composites [J]. *Marine Electric & Electronic Engineering*, 2022(10): 24-27.
- [29] 李靖, 李倩. 两种不同填料的BAF工艺处理微污染河水的效果研究[J]. *环境科学与管理*, 2013, 38(1): 63-66.  
LI J, LI Q. Research on treatment of slightly polluted river water by BAF process with two different fillings [J]. *Environmental Science and Management*, 2013, 38(1): 63-66.
- [30] 杜永祥, 沈耀良. 组合填料曝气生物滤池处理受污地表水体的挂膜启动研究[J]. *苏州科技学院学报(工程技术版)*, 2010, 23(1): 1-4.  
DU Y X, SHEN Y L. Start-up and film cultivation of combined medium biological aerated filter for treatment of polluted surface water [J]. *Journal of Suzhou University of Science and Technology (Engineering and Technology)*, 2010, 23(1): 1-4.
- [31] 李倩炜, 周笑绿, 李环, 等. 粉煤灰陶粒填料制备及用作曝气生物滤池填料的性能考察[J]. *化工进展*, 2015, 34(9): 3379-3382.  
LI Q W, ZHOU X L, LI H, et al. Research on the preparation of fly ash ceramsite as filler of BAF and its performance in wastewater treatment [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(9): 3379-3382.
- [32] 罗隽, 谌建宇, 庞志华, 等. 粉煤灰陶粒填料BAF的挂膜及同步脱氮除磷[J]. *中国给水排水*, 2012, 28(23): 25-28.  
LUO J, CHEN J Y, PANG Z H, et al. Biofilm formation and simultaneous nitrogen and phosphorus removal in BAF with fly ash ceramsite [J]. *China Water & Wastewater*, 2012, 28(23): 25-28.