

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019012801

卞爱琴, 远野, 付强, 等. 不同流速下零价铁调控污水管道节点硫转化的影响[J]. 环境化学, 2020, 39(1): 148-155.

BIAN Aiqin, YUAN Ye, FU Qiang, et al. Regulation of sulfur transformation of point source in sewage by zero-valent-iron under different flow rates [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(1): 148-155.

不同流速下零价铁调控污水管道节点硫转化的影响^{*}

卞爱琴^{1,2} 远野^{2,3,4**} 付强² 张璐璐⁴ 周飞⁴
陈正梁⁴ 陈天明² 王爱杰^{2,3} 丁成^{1,2**}

(1. 江苏大学环境与安全工程学院, 镇江, 212013; 2. 盐城工学院环境科学与工程学院, 盐城, 224051;
3. 中国科学院生态环境研究中心, 环境生物技术重点实验室, 北京, 100085; 4. 江苏科易达环保科技有限公司, 盐城, 224007)

摘 要 研究了不同污水流速下, 各粒径零价铁(ZVI)对实际污水中硫化物(S²⁻)和硫化氢(H₂S)浓度以及pH值的影响, 并考察了不同污水流速下各粒径ZVI的损失量和消耗量. 结果表明, 当污水流速为0.2 m·s⁻¹和0.6 m·s⁻¹时, ZVI粒径越小, S²⁻和H₂S的去除效果越好, 其中R3-ZVI对S²⁻和H₂S的控制效果最好, 但其损失量和消耗量最高且pH偏高(分别为8.5和8.3), 而R2-ZVI对S²⁻和H₂S的控制效果与R3-ZVI接近且pH适中(分别为8.1和8.0), 当污水流速提高至1.2 m·s⁻¹时, R2-ZVI对S²⁻和H₂S的控制效果最好且pH值适中(7.9), 而R3-ZVI的损失量和消耗量因受水流速度影响而显著增加, 从而导致其对S²⁻和H₂S的控制效果降低, 综合考虑, 采用R2-ZVI控制污水中的S²⁻和H₂S产生更经济有效.

关键词 流速, 粒径, 零价铁, 硫化物, 硫化氢.

Regulation of sulfur transformation of point source in sewage by zero-valent-iron under different flow rates

BIAN Aiqin^{1,2} YUAN Ye^{2,3,4**} FU Qiang² ZHANG Lulu⁴ ZHOU Fei⁴
CHEN Zhengliang⁴ CHEN Tianming² WANG Aijie^{2,3} DING Cheng^{1,2**}

(1. Jiangsu University, School of the Environment and Safety Engineering, Zhenjiang, 212013, China;
2. Yancheng Institute of Technology, College of Environmental Science and Engineering, Yancheng, 224051, China;
3. Key Laboratory of Environmental Biotechnology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 4. Jiangsu Keyida Environmental Science and Technology Co. LTD., Yancheng, 224007, China)

Abstract: Effects of zero valent iron (ZVI) with different particle sizes on sulfide (S²⁻) and hydrogen sulfide (H₂S) concentrations and pH in actual sewage under different flow rates were studied. The loss and consumption of ZVI with different particle sizes under different flow rates were also investigated. The results indicated that smaller particle size ZVI produced better removal efficiency of S²⁻ and H₂S under the flow rates of 0.2 m·s⁻¹ and 0.6 m·s⁻¹. The control effect of R3-ZVI on S²⁻ and H₂S was optimal, but the loss and consumption of R3-ZVI were the highest and the pH was higher (8.5 and 8.3 respectively). However, the control effect of R2-ZVI on S²⁻ and H₂S was close to that of R3-ZVI and the pH was moderate (8.1 and 8.0 respectively) under the flow rates of 0.2 m·s⁻¹ and 0.6 m·s⁻¹. The control effect of R2-ZVI on S²⁻ and H₂S was optimal and the

2019年1月28日收稿 (Received: January 28, 2019).

^{*} 国家自然科学基金(51608467)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of China (51608467).

^{**} 通讯联系人, Tel: 15161993987, E-mail: yuanye_19840915@163.com; Tel: 13815588011, E-mail: ycding@163.com

Corresponding author, Tel: 15161993987, E-mail: yuanye_19840915@163.com; Tel: 13815588011, E-mail: ycding@163.com

pH (7.9) was moderate under the flow rates of $1.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. However, the loss and consumption of R3-ZVI increased significantly due to the influence of flow velocity, which resulted in the decrease of control effect on S^{2-} and H_2S . Considering comprehensively, it was more economical and effective to use R2-ZVI to control the production of S^{2-} and H_2S in sewage.

Keywords: flow rates, particle sizes, zero-valent-iron, sulfide, hydrogen sulfide.

近年来,市政污水管道中的硫化氢(H_2S)释放问题引起了国内外广泛关注^[1-3].全球每年因污水管道腐蚀而带来的经济损失高达数十亿美元,其中 H_2S 释放引起的腐蚀是污水管道“短寿”的主要原因^[1]. H_2S 释放引发的中毒事件屡见不鲜,给市政排水设施检修人员的生命健康带来了极大威胁^[4-6].随着我国城市化进程加快,污水管线纳入地下综合管廊势在必行,因此,研究控制污水管道 H_2S 释放具有重要意义.

市政污水中硫酸盐(SO_4^{2-})浓度通常在 $20\text{—}200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[7].在污水管道底部厌氧区, SO_4^{2-} 先被硫酸盐还原菌(SRB)还原为硫化物(S^{2-}), S^{2-} 再与水中的氢离子(H^+)结合产生 H_2S 逸出^[8].因此,从 H_2S 产生的根源(即污水中 S^{2-} 产生或转化)入手来控制 H_2S 释放有较强的现实意义.一般可通过向污水管道中加入杀菌剂(如次氯酸钠、钼酸盐等)、强碱以抑制SRB生长,从而阻止 S^{2-} 产生,但这些方法会对后续污水厂的生化处理构成威胁^[9].利用化学沉淀、氧化还原(如投加 Fe^{2+} 、 NO_3^- 等)将管道污水中 S^{2-} 转化为其它化合态是目前的研究热点^[10-14].

在市政污水管道中的污水汇入节点及污水存积处,例如居民密集区排放口、化工厂出水口、重点泵站等管道连接处,其底部长期积存的污泥生物膜较厚含有大量微生物,当新鲜污水流过时,污水中的有机营养成分能为生物膜中的硫酸盐还原菌提供电子,促进硫酸盐还原,因此管道底部产生的 S^{2-} 浓度往往较高, H_2S 释放较强^[15].投加 Fe^{2+} 、 NO_3^- 等虽然可以对一定长度的污水管道起到“面源”性 S^{2-} 转化作用^[16],但其往往会随污水一同流动,难以针对“点源”性硫化物的产生,目前,针对产生 S^{2-} 浓度较高的污水管道节点,则缺乏适用性强的“点源”性硫转化技术.零价铁(ZVI)近年来被广泛应用于环境污染物的原位修复^[17-20].ZVI在厌氧条件下可产生 Fe^{2+} ,能够起到 Fe^{2+} 的缓释效果^[21].目前,利用ZVI转化污水管道中 S^{2-} 的研究尚未见报道.

本文采用负载铁粉的磁铁置于模拟污水管道装置中,考察了污水流速、ZVI粒径对 S^{2-} 转化的影响并获得匹配参数,以期对市政污水管网中 H_2S 释放源头的控制提供技术基础.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料与装置

本实验选用了3种不同粒径范围的ZVI,分别为粗铁粉R1(20—50目)、中号铁粉R2(50—100目)和细铁粉R3(100—300目),铁粉的纯度 $>98\%$.在使用之前,将铁粉装瓶并通入氮气保护.本实验利用圆环磁铁来固定ZVI,磁铁外径为45 mm,内径为22 mm,厚8 mm,使用前用超纯水清洗并烘干.

本实验装置为有机玻璃制成的模拟污水管道连接井(如图1),以《给排水标准图集》中 $\phi 1500$ 圆形混凝土污水检查井为研究对象,检查井高度为3 m,混凝土井室内径为1.5 m,上下游管径均为1 m,由上述污水管道连接井尺寸按10:1的比例缩小得到模拟装置总高度为300 mm,井室内径为150 mm,管道直径为100 mm,两侧管道长度均为100 mm.装置左端设有进水口,利用蠕动泵进水并控制流速.右端设出水口,并在出水口上方设置水质分析仪探头.装置顶部设有气袋进行气体收集.

1.2 实验设计

1.2.1 污水水质及管道微生物驯化

污水取自盐城市亭湖区某住宅区($120^\circ 10' 28'' \text{E}$, $33^\circ 24' 0'' \text{N}$)的污水集水井,为防止污水变质,通入氮气(15 min)保护并封存于冰箱(4°C),使用之前恢复常温.污水水质指标: COD : $420 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} : $67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, S^{2-} : $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TN : $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TP : $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH : 7.2, T : $25 \pm 2^\circ \text{C}$.为使本实验采用的模拟装置内环境与实际情况接近,在正式运行之前,向模拟装置中接种了2 L的活性污泥,采用的活性污泥可挥发性悬浮物(VSS)为 $29.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,总悬浮物(TSS)为 $35.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,然后加入上述所取实际污水进行管道硫

酸盐细菌还原驯化,驯化过程中每 24 h 换一次污水,每天对实验进、出水相关参数进行取样测定.当 S^{2-} 浓度稳定时,标志着管道微生物 SO_4^{2-} 还原功能驯化完毕.

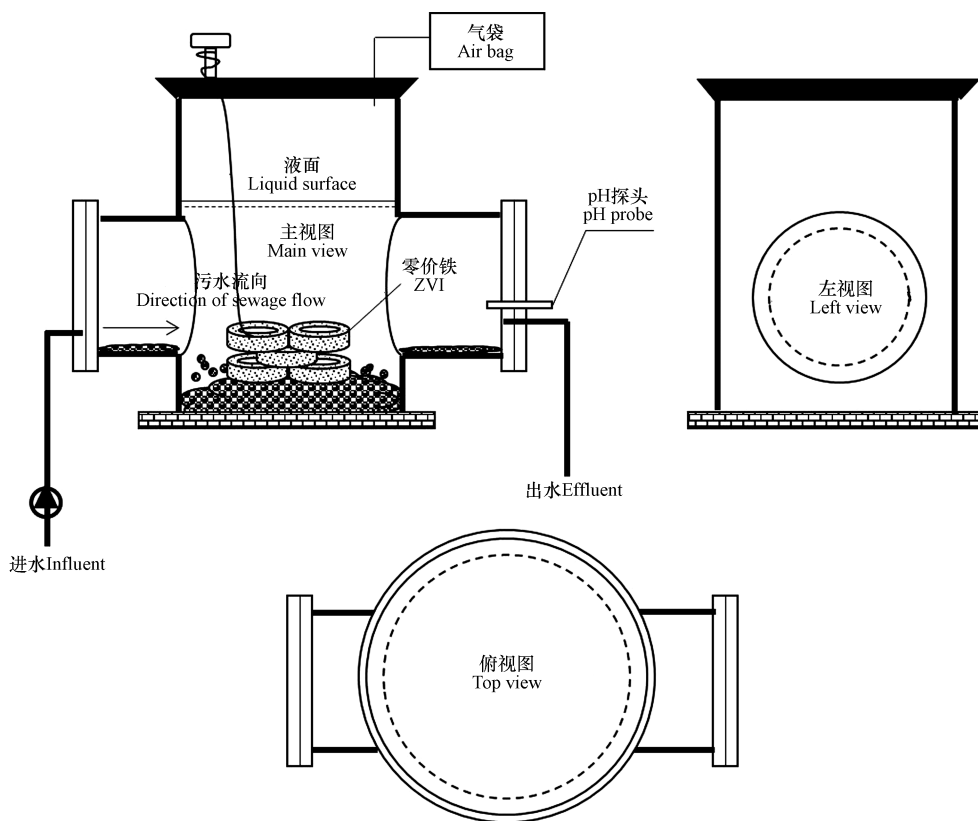


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic of experimental device

1.2.2 ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 去除效果的影响因素

《室外排水设计规范》(GB50014—2006) 中规定污水管道流速最小为 $0.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 最大为 $5.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [22]. 本研究以管道水力半径为特征参数, 通过弗劳德数相似准则计算可得模拟管道的最小流速为 $0.18 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 最大流速为 $1.58 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 因此, 本实验设计了 3 组不同的污水流速, 分别为 0.2 、 0.6 、 $1.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 以考察不同流速对 ZVI 除去 S^{2-} 和 H_2S 的影响, 在进水的过程中通入氮气以去除污水中的溶解氧, 防止 ZVI 被氧气氧化.

粒径是衡量 ZVI 反应活性的一个重要指标, 本实验考察了不同流速条件下 3 种粒径范围的 ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的去除效果, 并设置了一组不加 ZVI 的对照实验, 其操作条件与加入 ZVI 的实验组一致. 称粗铁粉 R1、中号铁粉 R2 和细铁粉 R3 各 100 g, 然后分别负载在 3 组圆环磁铁上, 每组由 5 个相同尺寸的圆环磁铁组成(见图 1), 分别将上述负载各粒径 ZVI 的圆环磁铁放置于已驯化好的 3 个模拟管道井底部, 对照组装置中加入不负载 ZVI 的圆环磁铁. 对进、出水中的 pH、 H_2S 、 S^{2-} 进行分析测定, 当反应进入稳定运行状态时, 开始记录数据, 最终取平均值.

1.3 分析测试方法

pH、溶解氧(DO)、温度由便携式多参数水质分析仪(哈希 HQ40D)测定. H_2S 由泵吸式四合一气体检测仪(GAMAX-XT4)测定. S^{2-} 采用 N, N-对氨基二甲基苯胺分光光度法测定, SO_4^{2-} 采用离子色谱法测定 [23].

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 不同污水流速下各粒径 ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的影响

污水流速为 $0.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件下, R1-ZVI、R2-ZVI 和 R3-ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的去除效果见图 2. 铁是活泼

金属,在其作用下所发生的化学反应如下^[24-25]:



从反应方程式可以看出,随着反应的进行,ZVI 被腐蚀成 Fe^{2+} , H^+ 不断减少,而产生的 Fe^{2+} 与硫酸根还原生成的可溶性 S^{2-} 反应生成沉淀.从图 2 中可知,在 ZVI 的作用下, S^{2-} 和 H_2S 浓度随着反应时间的增加而降低最终趋于稳定,同时发现随着粒径的减小, S^{2-} 和 H_2S 去除效果达到稳定所需时间缩短.当污水流速为 $0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,在各粒径 ZVI 作用下, S^{2-} 和 H_2S 浓度变化很接近,其中 R3-ZVI 作用下的 S^{2-} 和 H_2S 去除率最高,分别为 73.88% 和 81.72%.当负载 ZVI 的磁铁被取出时, S^{2-} 和 H_2S 浓度开始明显升高,最终与对照组 S^{2-} 和 H_2S 浓度相接近,Zhang 等^[26] 研究厌氧法处理硫酸盐废水时,发现添加铁的反应器内产生的硫化物浓度明显比对照组低,这说明在 ZVI 作用下,污水中的 S^{2-} 和 H_2S 可有效被控制,这是由于在管道底部厌氧条件下 ZVI 与水中 H^+ 结合产生了 Fe^{2+} 并与 S^{2-} 生成 FeS 沉淀,促进了 H_2S 的解离,从而降低出水中 S^{2-} 和 H_2S 浓度,而当负载铁粉的圆环磁铁被取出后,污水中的 Fe^{2+} 被消耗直至消失,因此, S^{2-} 和 H_2S 浓度随着时间的增加逐渐升高.

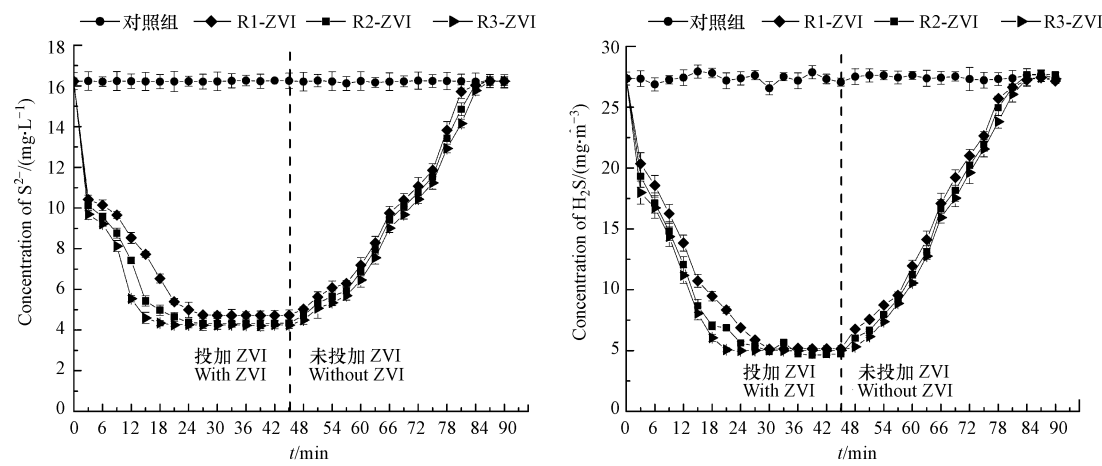


图 2 污水流速为 $0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时各粒径 ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的影响

Fig.2 Effect of different particle sizes of ZVI on S^{2-} and H_2S at $0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

在污水流速为 $0.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下,R1-ZVI、R2-ZVI 和 R3-ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 去除效果见图 3.从图 3 可以看出,出水中 S^{2-} 和 H_2S 浓度变化趋势与污水流速为 $0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下相似, S^{2-} 和 H_2S 的去除率随反应时间增加而提高,并呈现 ZVI 粒径越小,出水中 S^{2-} 和 H_2S 的浓度越低,其中 R3-ZVI 作用下的 S^{2-} 和 H_2S 去除效果与 R2-ZVI 的作用效果很接近,R3-ZVI 作用下的 S^{2-} 和 H_2S 去除率最终分别稳定在 68.63% 和 78.35%,而 R1-ZVI 作用下的 S^{2-} 和 H_2S 去除率分别稳定在 59.51% 和 63.72%.李欢旋等^[27] 研究不同粒径 ZVI 对活化过硫酸钠氧化降解酸性橙 7 的影响时,发现粒径越小的 ZVI 对过硫酸钠的活化能力越高;徐浩等^[28] 采用 ZVI 强化厌氧处理费托合成废水时,发现 ZVI 粒径越小反应器内难降解有机物去除效果越好.这是由于 ZVI 粒径的减小使得其比表面积增大,可提供更多还原点位,提高 ZVI 腐蚀产生 Fe^{2+} 速率,促进 FeS 沉淀生成,从而提高 S^{2-} 和 H_2S 去除效果.从图 3 中可以看出,当负载铁粉的圆环磁铁被取出后,3 种粒径 ZVI 作用下的 S^{2-} 和 H_2S 浓度均随着时间的增加而增加,其中 R2-ZVI 和 R3-ZVI 作用下的 S^{2-} 和 H_2S 浓度上升趋势更平缓,这是由于在污水流速为 $0.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下,R2-ZVI 和 R3-ZVI 的粒径比 R1-ZVI 小,R2-ZVI 和 R3-ZVI 腐蚀速率更快,产生的 Fe^{2+} 浓度更高,当负载铁粉的圆环磁铁被取出后,R2-ZVI 和 R3-ZVI 产生的 Fe^{2+} 被消耗速率比 R1-ZVI 慢,所以 R2-ZVI 和 R3-ZVI 作用下的 S^{2-} 和 H_2S 浓度上升趋势更平缓.

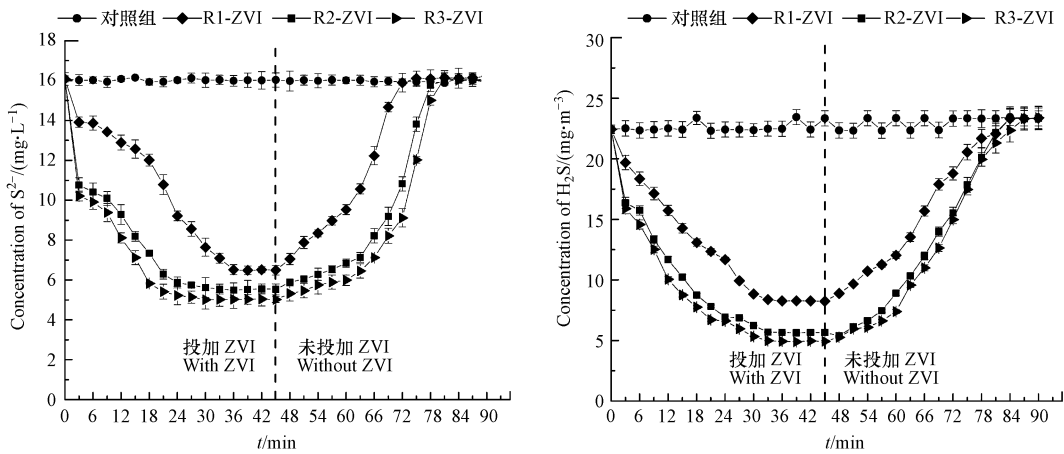


图3 污水流速为 $0.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时各粒径 ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的影响

Fig.3 Effect of different particle sizes of ZVI on S^{2-} and H_2S at $0.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

污水流速为 $1.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下各粒径 ZVI 对出水中 S^{2-} 和 H_2S 浓度变化影响见图 4。从图 4 可以发现, 前 42 min S^{2-} 和 H_2S 浓度随着反应时间增加而降低, 在 R1-ZVI 作用下 S^{2-} 和 H_2S 去除率最终分别稳定在 40.98% 和 53.90%, R2-ZVI 作用下的 S^{2-} 和 H_2S 去除率分别稳定在 63.31% 和 69.39%, R3-ZVI 作用下的 S^{2-} 和 H_2S 去除率分别稳定在 54.41% 和 61.44%。当负载铁粉的圆环磁铁被取出后, 出水中 S^{2-} 和 H_2S 浓度均开始迅速增加, 最终与对照组浓度相接近, 这说明 ZVI 确实对出水中 S^{2-} 和 H_2S 的产生有控制作用。从上文可知, 当污水流速为 $0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 出水中的 S^{2-} 和 H_2S 去除率随着 ZVI 粒径减小而提高, 与污水流速为 $0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 不同的是当污水流速为 $1.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 在 3 种粒径 ZVI 作用下, 中等粒径 ZVI (R2-ZVI) 对 S^{2-} 和 H_2S 的去除率最高, 这是由于污水流速的增加导致圆环磁铁上负载的大部分 R3-ZVI 被冲刷, 生成的 Fe^{2+} 浓度降低, 从而导致 R3-ZVI 作用下的 S^{2-} 和 H_2S 去除率降低。通过比较不同污水流速下各粒径 ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 浓度的影响, 发现流速为 $0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, R3-ZVI 作用下的 S^{2-} 和 H_2S 去除率最高, 流速为 $1.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, R2-ZVI 作用下的 S^{2-} 和 H_2S 去除率最高分别为 63.31% 和 69.39%, 此时 R2-ZVI 对 H_2S 的控制效果较佳。

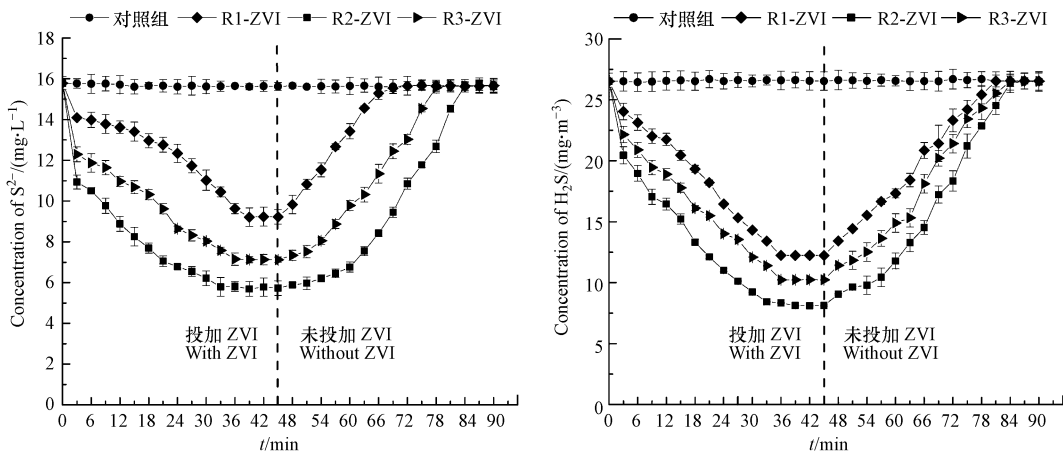


图4 污水流速为 $1.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时各粒径 ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的影响

Fig.4 Effect of different particle sizes of ZVI on S^{2-} and H_2S at $1.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

2.2 出水 pH 变化

经过 ZVI 作用, 不同流速下出水中 pH 变化如图 5 所示。从图 5 (a) 中可发现当污水流速为 $0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 对照组出水中 pH 值基本维持在 6.9 左右, 而在投加 ZVI 作用下, 出水中 pH 随着反应时间的增加而升高, 并呈现 ZVI 粒径越小出水 pH 越高, 其中 R3-ZVI 作用下的 pH 值稳定在 8.5 左右, R2-ZVI 作用下

的 pH 值稳定在 8.1 左右,R1-ZVI 作用下的 pH 值稳定在 7.9 左右,徐浩等^[28]采用 ZVI 强化厌氧处理费托合成废水时,也发现在 ZVI 的作用下,随着反应的进行系统 pH 值从 6.0 提升至 7.6,这主要是污水最初呈弱酸性,ZVI 可直接消耗 H^+ 产生 H_2 ,促进 H_2S 的解离,从而降低 H_2S 释放浓度提高 pH,这说明 pH 的变化与污水中 H_2S 变化紧密相关,而当负载铁粉的圆环磁铁被取出后,污水 pH 开始迅速下降并与对照组出水 pH 相接近,这说明 ZVI 对污水 pH 有明显提升作用.从图 5(b)中可发现当流速为 $0.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,对照组出水中 pH 值基本维持在 7.2 左右,而在投加 ZVI 作用下,出水 pH 随反应时间增加而提高,并呈现 ZVI 粒径越小 pH 值越高,其中 R3-ZVI 作用下的 pH 值最终稳定在 8.3,R2-ZVI 作用下的 pH 值稳定在 8.0,而 R1-ZVI 作用下的 pH 值在 30 min 时达到了 7.8 左右,这说明粒径越小,越有利于增大 ZVI 与水中 H^+ 接触的有效面积,促进 Fe^{2+} 生成从而与污水中的 S^{2-} 生成沉淀,此过程中,水中的 H^+ 不断减少,从而提高出水中 pH^[29].从图 5(c)中可发现当流速为 $1.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,R2-ZVI 作用下的 pH 值比 R1-ZVI 和 R3-ZVI 作用下高,其中 R2-ZVI 作用下的 pH 值基本维持在 7.9 左右,而 R1-ZVI 和 R3-ZVI 作用下的 pH 值分别维持在 7.3 和 7.6 左右,从图 4 中可发现,此条件下的 R2-ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 控制效果最好,这是由于当污水流速太快时,粒径较小的 ZVI 相对于中等粒径的 ZVI 易受水流速度影响而流失,从而导致 R3-ZVI 作用下的 H^+ 还原速率比 R2-ZVI 低,因此 R3-ZVI 作用下的 pH 值比 R2-ZVI 低.

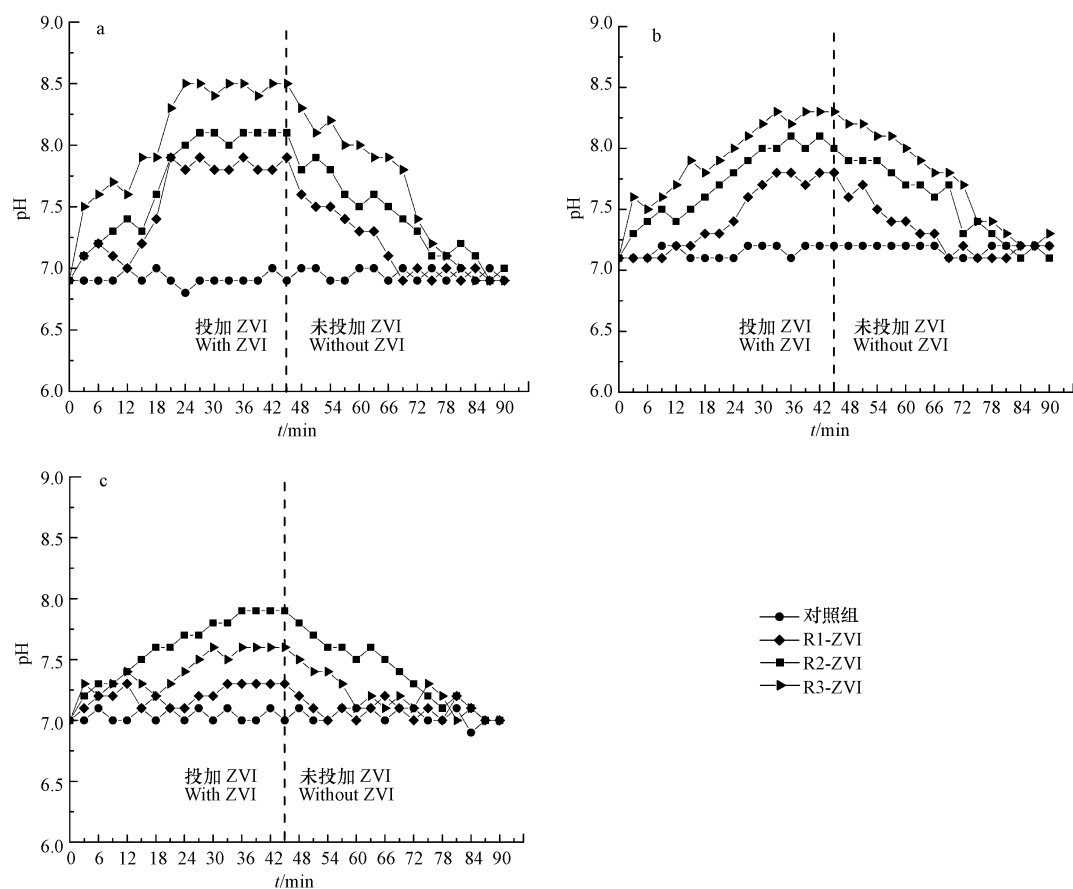


图 5 不同污水流速下各粒径 ZVI 对 pH 的影响
(a) 污水流速为 $0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) 污水流速为 $0.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, (c) 污水流速为 $1.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Fig.5 Effect of different particle sizes of ZVI on pH under different flow rates of sewage
(a) sewage flow rate is $0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) sewage flow rate was $0.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,
(c) sewage flow rate was $1.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

从图 2、3、4 和 5 中可发现当污水流速为 $0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,在各粒径 ZVI 作用下, R3-ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的去除率最高,但其作用下的 pH 值偏高(分别为 8.5 和 8.3),而 R2-ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的控制效果与 R3-ZVI 接近且 pH 值适中(分别为 8.1 和 8.0),当流速为 $1.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,R2-ZVI 作用下的 pH 值适

中且 S^{2-} 和 H_2S 控制效果最好,综合考虑不同流速下各粒径 ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的控制效果及后期污水厂处理运行成本,发现采用 R2-ZVI 来控制污水中 S^{2-} 和 H_2S 的产生更适宜.

2.3 ZVI 损失量及消耗量

ZVI 质量变化在一定程度上可以反映 ZVI 的转化过程,故本研究在反应达到稳定时测定了 ZVI 质量损失量(每小时 ZVI 质量损失, $g \cdot h^{-1}$),并估算了各污水流速下不同粒径 ZVI 消耗量(每小时去除每克 S^{2-} 的 ZVI 质量, $g \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$),从上述 2.1 中的反应式可以看出 1 mol 的 S^{2-} 需消耗 1 mol 的 Fe^{2+} ,相当于 1 mol 的 S^{2-} 需要 1 mol 的 ZVI,从表 1 可看出,总体上粒径越小,ZVI 损失量越多,当流速为 $0.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,各粒径 ZVI 损失量和消耗量很接近,从图 2 中可知 R1-ZVI、R2-ZVI 和 R3-ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的控制效果也很接近;当流速为 $0.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,可发现 R3-ZVI 损失量和消耗量最多,R1-ZVI 和 R2-ZVI 损失量和消耗量很接近,从图 3 可知在此流速下 R3-ZVI 和 R2-ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的控制效果很接近,而 R1-ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的控制效果最差,通过比较发现在此条件下 R2-ZVI 更经济有效;但当流速提高至 $1.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,发现 R3-ZVI 损失量和消耗量分别达到 R2-ZVI 的 1.2 倍和 1.4 倍,从图 4、5 中可知在此条件下,R2-ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的控制效果最好且 pH 值适中,这是由于当污水流速较快时负载在圆环磁铁上的大部分细铁粉随水流流失,从而导致 R3-ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的控制效果下降,由实验结果可以看出,采用 R2-ZVI 来控制污水中的 H_2S 产生更适宜,主要原因在于当 ZVI 粒径较小时,污水流速太快会影响其在圆环磁铁上的吸引力,从而导致其对 S^{2-} 和 H_2S 控制效果有限,在工程实际应用中很难运用,而且在低流速下更小粒径 ZVI 作用下的 pH 值偏高往往会增加后续污水厂运行成本,实际意义有限^[28].

表 1 不同污水流速下各粒径 ZVI 损失量及所需成本

Table 1 The loss and consumption of ZVI under different flow rates of sewage

流速 Flow rates/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	ZVI 损失量 Loss of ZVI/($\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$)			ZVI 消耗量 Consumption of ZVI/($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3
0.2	34.87	36.75	38.19	1.79	1.82	1.88
0.6	58.88	65.42	70.90	1.82	1.84	1.91
1.2	59.82	95.08	117.28	1.84	1.89	2.71

3 结论 (Conclusion)

- (1)ZVI 可有效降低污水中 S^{2-} 浓度,进而降低污水管道中 H_2S 释放浓度.在低流速条件下,不同粒径范围 ZVI 对 S^{2-} 去除效果呈现:ZVI 粒径越小, S^{2-} 和 H_2S 的去除效果越好,当污水流速较高时,粒径较小的 ZVI 易受水流影响而导致 S^{2-} 和 H_2S 控制效果降低.
- (2)ZVI 的腐蚀析氢作用可提高污水 pH,促进 H_2S 的解离,加快 FeS 沉淀的生成,从而降低 H_2S 释放浓度,在低流速条件下,ZVI 粒径越小,pH 越高,其中 R3-ZVI 作用下的 pH 偏高,当流速提高时,R3-ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的控制效果下降,而 R2-ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的控制效果最好且 pH 值适中.
- (3)在本实验所投加的各粒径 ZVI 作用下,发现粒径越小,ZVI 损失量和消耗量越多,在低流速条件下,R2-ZVI 和 R3-ZVI 对 S^{2-} 和 H_2S 的控制效果很接近,但 R3-ZVI 的损失量和消耗量最多,当污水流速较高时,R3-ZVI 损失量和消耗量偏高,此时 R3-ZVI 因受水流速度影响而大量流失,从而导致其对 S^{2-} 和 H_2S 的控制效果下降,综合考虑采用中号铁粉 R2 更经济有效.

参考文献 (References)

[1] PIKAAR I, SHARMA K R, HU S, et al. Reducing sewer corrosion through integrated urban water management[J]. Science, 2014, 345 (6198): 812-814.

[2] GRANDCLERC A, GUEGUEN-MINERBE M, NOUR I, et al. Impact of cement composition on the adsorption of hydrogen sulphide and its subsequent oxidation onto cementitious material surfaces[J]. Construction and Building Materials, 2017, 152: 576-586.

[3] KONG L, LIU C, CAO M, et al. Mechanism study of the role of biofilm played in sewage corrosion of mortar[J]. Construction and Building Materials, 2018, 164: 44-56.

- [4] 吕清, 张宝刚, 刘晔, 等. 微生物燃料电池同步去除硫化物及产电的对比研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2017, 53(3): 445-450.
- LV Q, ZHANG B G, LIU Y, et al. Comparison of sulfide removal and electricity generation in microbial fuel cells[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2017, 53(3): 445-450 (in Chinese).
- [5] GRENGG C, MITTERMAYER F, UKRAINCZYK N, et al. Advances in concrete materials for sewer systems affected by microbial induced concrete corrosion: A review[J]. Water Research, 2018, 134: 341-352.
- [6] 黄建洪, 周新云, 周瑜, 等. 不同区域城市排水系统中 H_2S 的溢出规律[J]. 环境化学, 2012, 31(10): 1549-1554.
- HUANG J H, ZHOU X Y, ZHOU Y, et al. Overflow concentration of H_2S in different regional cities' sewer systems[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(10): 1549-1554 (in Chinese).
- [7] CHEN D, SZOSTAK P. Factor analysis of H_2S emission at a wastewater lift station: A case study[J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2013, 185(4): 3551-3560.
- [8] LIANG S, ZHANG L, JIANG F. Indirect sulfur reduction via polysulfide contributes to serious odor problem in a sewer receiving nitrate dosage[J]. Water Research, 2016, 100: 421-428.
- [9] 金鹏康, 杨珍瑞, 李蓉, 等. 反硝化抑制硫酸盐还原的工艺特性[J]. 环境科学, 2017, 38(5): 1982-1990.
- JIN P K, YANG Z R, LI R, et al. Characteristics of denitrification inhibiting sulfate reducing process[J]. Environmental Science, 2017, 38(5): 1982-1990 (in Chinese).
- [10] GANIGUE R, JIANG G, LIU Y, et al. Improved sulfide mitigation in sewers through on-line control of ferrous salt dosing[J]. Water Research, 2018, 135: 302-310.
- [11] REBOSURA JR M, SALEHIN S, PIKAAR I, et al. A comprehensive laboratory assessment of the effects of sewer-dosed iron salts on wastewater treatment processes[J]. Water Research, 2018, 146: 109-117.
- [12] JIANG G, KELLER J, BOND P L, et al. Predicting concrete corrosion of sewers using artificial neural network[J]. Water Research, 2016, 92: 52-60.
- [13] LIU Y, GANIGUE R, SHARMA K, et al. Event-driven model predictive control of sewage pumping stations for sulfide mitigation in sewer networks[J]. Water Research, 2016, 98: 376-383.
- [14] 王晓伟. 化学吸收-生物法烟气同步脱硫脱硝吸收液中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的生物转化[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- WANG X W. Bioconversion of sulfate and nitrate in scrubbing liquor of chemical absorption-biological treatment integrated flue gas simultaneous desulfurization and denitration process [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [15] SHAMMAY A, SIVRET E C, LE-MINH N, et al. Review of odour abatement in sewer networks[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(4): 3866-3881.
- [16] LIU Y, WU C, ZHOU X, et al. Sulfide elimination by intermittent nitrate dosing in sewer sediments[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 27: 259-265.
- [17] 赵雅光, 万俊峰, 刘奉滨, 等. 零价铁(ZVI)治理水体砷污染研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(10): 1943-1949.
- ZHAO Y G, WAN J F, LIU F B, et al. Application of zero-valent iron (ZVI) technology for arsenic removal from aqueous environment [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(10): 1943-1949 (in Chinese).
- [18] 鲍倩倩, 李锦祥, 关小红. 预磁化强化零价铁除偶氮染料的性能研究[J]. 环境化学, 2017, 36(7): 1467-1473.
- BAO Q Q, LI J X, GUAN X H. Improving the reactivity of zerovalent iron toward various azo dyes by pre-magnetization [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(7): 1467-1473 (in Chinese).
- [19] 杨世迎, 杨鑫, 梁婷, 等. 零价铁还原和过硫酸盐氧化联合降解水中硝基苯[J]. 环境化学, 2012, 31(5): 682-686.
- YANG S Y, YANG X, LIANG T, et al. Degradation of nitrobenzene by the combined system of zero-valent iron reduction and persulfate oxidation[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(5): 682-686 (in Chinese).
- [20] 于新, 豆小敏, 张艳素, 等. 反应条件对零价铁去除 As(III) 动力学的影响[J]. 环境化学, 2011, 30(5): 1011-1018.
- YU X, DOU X M, ZHANG Y S, et al. Effect of reaction conditions on the removal kinetics of As (III) by zero-valent iron [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(5): 1011-1018 (in Chinese).
- [21] 钟燕清, 张永清, 陈宪方, 等. 不同整合剂对零价铁活化过硫酸盐降解对氯苯胺的影响[J]. 环境化学, 2015, 34(4): 685-691.
- ZHONG Y Q, ZHANG Y Q, CHEN X F, et al. Effect of chelating agents on the degradation of p-chloroaniline in Fe0-persulfate system [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(4): 685-691 (in Chinese).
- [22] 上海市建设和交通委员会. 室外排水设计规范(GB50014—2006) [M]. 北京: 中国计划出版社, 2014.
- Shanghai construction and transportation commission. Code for design of outdoor wastewater engineering (GB50014—2006) [M]. Beijing: China Planning Press, 2014.
- [23] APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater (21th ed.) [M]. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.
- [24] 张团结. 城市排水管网恶臭发生影响因素研究[D]. 西安: 长安大学, 2014.
- ZHANG T J. Study on the influencing factors of malodorous occurrence in the city sewer system [D]. Xi'an: Chang'an University, 2014 (in Chinese).
- [25] LIU Y, ZHANG Y, NI B J. Zero valent iron simultaneously enhances methane production and sulfate reduction in anaerobic granular sludge reactors[J]. Water Research, 2015, 75: 292-300.
- [26] ZHANG J, ZHANG Y, QUAN X, et al. Bioaugmentation and functional partitioning in a zero valent iron-anaerobic reactor for sulfate-containing wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(1): 159-165.
- [27] 李欢旋, 万金泉, 马邕文, 等. 不同粒径零价铁活化过硫酸钠氧化降解酸性橙 7 的影响及动力学研究[J]. 环境科学, 2014, 35(9): 3422-3429.
- LI H X, WAN J Q, MA Y W, et al. Effects of particle size of zero-valent iron on the reactivity of activating persulfate and kinetics for the degradation of acid orange 7 [J]. Environmental Science, 2014, 35(9): 3422-3429 (in Chinese).
- [28] 徐浩. 零价铁强化厌氧处理煤化工费托合成废水的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- XU H. Study of fischer-tropsch synthesis wastewater treatment using anaerobic technology enhanced by dosing of ZVI [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016 (in Chinese).
- [29] 赵旭飞, 魏才健, 张瑾, 等. 不同粒径零价铁颗粒降解地下水中卤代烃的动力学研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2018, 54(2): 435-442.
- ZHAO X F, WEI C J, ZHANG J, et al. Reductive removal of four halogenated organic compounds by different sizes of zero-valent-iron [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2018, 54(2): 435-442 (in Chinese).