

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.15.013

## 丝瓜络和聚氨酯组合填料深度脱氮效果

钱梦洁, 李兴强, 李 军

(浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310014)

**摘 要:** 针对污水厂尾水总氮较高、可生化性差、现行工艺无法使其达到地表水Ⅳ类水质标准的问题,利用丝瓜络缓释碳源的特性,探究了分别以丝瓜络、丝瓜络和聚氨酯组合、聚氨酯为填料的联合模块的深度脱氮效果。先行采用城镇污水处理厂活性污泥对填料进行浸没装填,再以C/N值较低的人工配水为原水分阶段连续运行。在联合模块实验过程中, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在未外加碳源的情况下,可以从10 mg/L下降至1.5 mg/L,去除率达到80%, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量几乎为0,实现了深度脱氮,且不存在碳源外泄的情况。

**关键词:** 丝瓜络; 聚氨酯; 深度脱氮; 污水处理厂尾水

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)15-0073-05

## Advanced Denitrification Efficiency of Loofah and Polyurethane Composite Filler

QIAN Meng-jie, LI Xing-qiang, LI Jun

(College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Tail water from wastewater treatment plant has the problems of high total nitrogen, poor biodegradability, hard to meet surface water Ⅳ class standard after treated by the current technology. Based on characteristic of slow-release carbon source of loofah, modules of loofah, loofah-polyurethane and polyurethane as fillers were used for advanced denitrification. The fillers were firstly immersed and filled in activated sludge of municipal wastewater treatment plant, and then they were continuously applied to treat low C/N ratio simulated wastewater during different phases. During the experiment,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  could be reduced from 10 mg/L to 1.5 mg/L without additional carbon source in the combined module, and the removal rate reached 80%. The contents of  $\text{NH}_3 - \text{N}$  and  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  were close to zero, indicating that advanced denitrification without carbon source leakage was realized.

**Key words:** loofah; polyurethane; advanced denitrification; tail water from wastewater treatment plant

截至2016年底,我国城镇建成运行污水处理厂数量为3 991座,污水处理能力达到 $1.73 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{d}$ <sup>[1]</sup>。目前,浙江省大部分城镇污水厂已经完成《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准的提标改造<sup>[2]</sup>,但污水处理厂出水中仍

含有较高的总氮,过量氮元素排入河道或湖泊等缓流水体会加速水体富营养化过程,形成对水生动植物有害的物质。再者,硝态氮转化为亚硝酸盐会使动物体内的高铁血红蛋白变质,并且抑制植物的光合作用和一些酶的活性。深度脱氮成为提标改造的

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201003); 浙江省重点研发计划项目(2018C03006)  
通信作者: 李军 E-mail: tanweilijun@zjut.edu.cn

主要挑战,对污水处理厂尾水进行深度脱氮处理十分必要。

污水厂尾水的可生化性较差,总氮中无机氮含量较高。在对污水厂尾水进行脱氮处理时,采用常规硝化工艺处理后,需要外加碳源以促进反硝化反应,但额外投加碳源费用较高,会增加污水处理的成本<sup>[3]</sup>。研究发现,丝瓜络作为反硝化滤池填料时,能在反应过程中缓慢分解并释放出碳源<sup>[4]</sup>。丝瓜络作为一种廉价、天然的生物载体,与人工材料相比更易被微生物附着。丝瓜络静态释碳传质速率较低,能缓慢释放有机物,基本不会造成出水二次污染,是一种良好的缓释碳源<sup>[5]</sup>。

笔者以丝瓜络和聚氨酯填料作为研究对象,在对比实验中证实丝瓜络释放碳源的作用,在聚氨酯和丝瓜络组合填料深度脱氮实验中,研究丝瓜络、丝瓜络+聚氨酯组合填料、聚氨酯填料3个罐体的组合模块去除人工配水中无机氮的效果,并分析碳源泄漏的影响,可为污水处理厂尾水深度脱氮工艺的选择提供借鉴。

## 1 材料与方法

### 1.1 填料及接种污泥

实验共选择两种填料,一种为合成填料,一种为天然填料。选用清洗过的聚氨酯填料作为合成填料,研究发现聚氨酯填料能够为反硝化细菌提供较大的生长增殖空间,有利于反硝化的进行<sup>[6]</sup>。选用泡发过的丝瓜络作为天然填料,丝瓜络与聚氨酯填料具有相似的孔隙结构与机械特征,可以固定微生物,形成由不同微群落组成的生物膜,且对环境的污染较小<sup>[7]</sup>。填料规格均为1 cm × 1 cm × 1 cm。Lim等人<sup>[8]</sup>研究发现,较小的填料能够进行较高等度的脱氮。

实验用接种污泥为污水处理厂好氧池污泥,MLSS约为6 534 mg/L,MLVSS约为3 429 mg/L,污泥的硝化速率和反硝化速率(以N计)分别为2.11和4.77 mg/(gSS · h),SOUR(以O<sub>2</sub>计)为18.86 mg/(gSS · h)。

将两种生物填料的初期生物装填在污水处理厂好氧池污泥中进行培养,采用完全浸没曝气的方式接触24 h,取出后再自然风干,有利于微生物的附着和运输。装填后的填料在其空隙中附着了大量活性污泥,附着情况如图1所示。将装填好微生物的填料放入装满清水的实验装置中,直接进行实验。

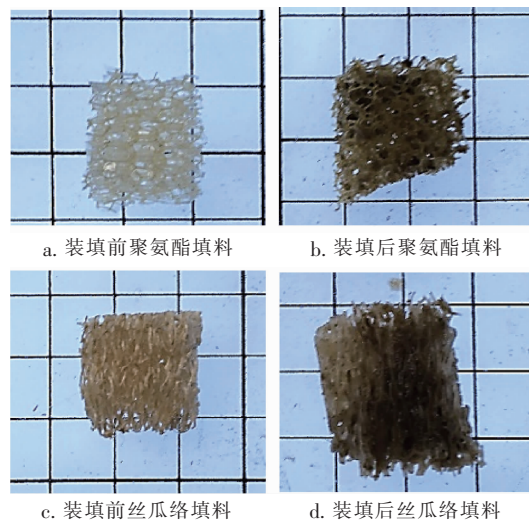


图1 两种填料装填前后照片

Fig. 1 Photographs of two fillers before and after loading

### 1.2 实验装置与运行模式

本实验共分为两个阶段:第Ⅰ阶段为对比实验,主要研究丝瓜络释放碳源和反硝化的效果;第Ⅱ阶段为聚氨酯和丝瓜络组合填料深度脱氮实验,依据丝瓜络释放碳源的效果组合聚氨酯填料罐,在有效去除水体污染物的前提下,防止碳源泄漏并支撑丝瓜络的自身分解坍塌,使出水水质达到地表水Ⅳ类标准。实验具体操作条件如下:第Ⅰ阶段的运行天数为27 d,运行方式为连续流,进水流量为3.0 L/h(单罐),水力停留时间(HRT)为5 h(单罐),氮负荷率为32.1~114.6 g/(m<sup>3</sup> · d);第Ⅱ阶段的运行天数为24 d,运行方式为连续流,进水流量为5.2 L/h(3罐),水力停留时间为9 h(3罐),氮负荷率为18.5~66.2 g/(m<sup>3</sup> · d)。在运行过程中检测进出水中COD<sub>Mn</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、pH值及溶解氧含量。

对比实验的工艺流程如图2所示。

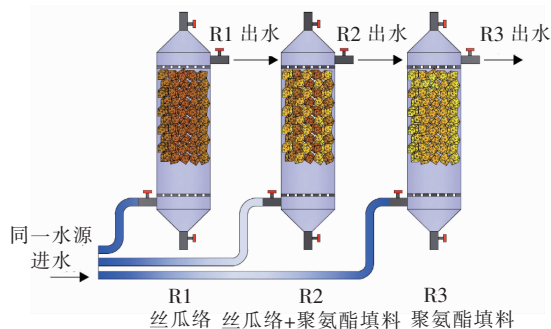


图2 3种填料的脱氮实验流程

Fig. 2 Flow chart of experiment with three filters

R1罐体中全部为丝瓜络填料,干质量约为176

g,装填后体积约为9.5 L;R2罐体中一半为聚氨酯填料一半为丝瓜络填料,丝瓜络干质量为88 g,装填后总体积为9.5 L;R3罐体中全部为聚氨酯填料,装填后体积与R1和R2相同。3个反应器互相独立,进水为同一水源,进水流量相同。

多级深度脱氮组合填料实验装置内填料与对比实验相同。3个反应器采用串联的方式连接,从左到右依次是丝瓜络填料、组合填料、聚氨酯填料。

### 1.3 原水水质

实验进水采用人工配制污水,1 L微量元素溶液由以下化合物组成:1.5 g的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.15 g的 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、0.03 g的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.18 g的KI、0.12 g的 $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.06 g的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.12 g的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.15 g的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、10 g的EDTA。

城镇污水厂出水水质均已达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准,根据该标准设置人工配制污水水质,具体如下: $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 为1~10 mg/L, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为10~15 mg/L, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 为0.05~0.1 mg/L,微量元素为0.5 mL/L。总氮含量即为硝酸盐氮含量,由此探究组合模块的反硝化效果。实验出水水质标准参考地表水IV类标准,其中,氨氮含量 $\leq 1.5$  mg/L,总磷含量 $\leq 0.3$  mg/L,总氮含量 $\leq 1.5$  mg/L。

### 1.4 分析项目与方法

$\text{COD}_{\text{Mn}}$ 采用酸性高锰酸盐指数法检测, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 采用紫外分光光度法检测, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 采用纳氏试剂分光光度法检测,DO、水温采用US PAT. 6912050便携式溶解氧仪检测,pH值采用雷磁E-201-C型手持pH计检测。

实验过程中未控制pH值,3个罐体的pH值基本保持在6.5~7.0之间,水体基本上处于弱酸性。一般认为pH值在中性和微碱性之间最有利于反硝化作用的进行,高于或低于最佳范围都会降低作用速率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对比实验结果

#### 2.1.1 对 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的去除效果

图3为3种填料对 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的去除效果。可知,R1在运行过程中存在着一定程度的 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 析出现象,装置出水中 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 比进水的高。R2出水的 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 略微低于进水。考虑到进水中存在溶解氧,

附着在聚氨酯填料上的好氧异养型微生物降解了一部分丝瓜络析出的碳源,使得出水 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 略微低于进水。R3表现出了良好的微生物附着能力和 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 去除能力,其出水 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 最低,间接说明聚氨酯填料能有效为微生物提供更多生长与生存空间,并能利用微生物有效控制水中污染物浓度。整体上看,出水 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 低于5 mg/L,符合《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中IV类水水质要求。丝瓜络作为固体缓释碳源时,其在使用过程中存在有机碳源缓慢而少量析出现象。

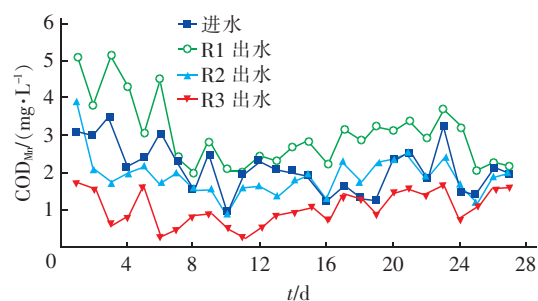


图3 3种填料对 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的去除效果

Fig. 3 Removal effect of  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  by three different fillers

#### 2.1.2 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效果

图4为3种填料对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效果。

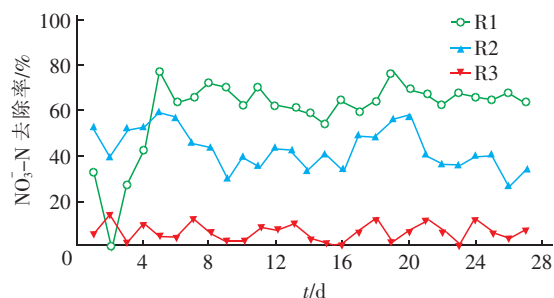


图4 3种填料对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效果

Fig. 4 Removal effect of  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  by three different fillers

从图4可以看出,在丝瓜络存在的条件下,R1和R2都表现出了较高的反硝化脱氮效果,这与上述 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 变化趋势相吻合。在前期R1对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除不太稳定,运行5 d后去除效果明显提高,去除率为50%~80%,出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 可低至3 mg/L以下。R2在前期和中期都具有较好的反硝化效果,对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率可稳定在30%~60%。R3中虽然未添加固体碳源,但聚氨酯填料的孔隙结构也为反硝化细菌提供了部分缺氧环境,可能存在一部分内源反硝化的情况,所以对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 也有一定的



去除效果,但是聚氨酯泡沫的内部结构容易引起灰分堆积,从而降低了传质和反硝化效率<sup>[9]</sup>,所以对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效果远不及R1与R2。

## 2.2 组合工艺深度脱氮运行效果

### 2.2.1 对 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的去除效果

图5为深度脱氮阶段 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的变化。可知,三级处理对 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的控制效果十分有效。R1反应器中 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 浓度与进水相比有一定的上升,这是由于丝瓜络释放碳源的作用,但是由于R2、R3反应器的存在,聚集在聚氨酯填料上的微生物进行了有机物的降解,使得 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 浓度得到了有效控制,不会对水体造成二次污染。R2反应器中丝瓜络在释放微量碳源的同时,附着在聚氨酯填料上的微生物也在降解有机物,增大了生物截留有机物的可能性。此外,虽然串联之后的整体停留时间是9 h,但单罐停留时间缩短为3 h,单位水量的处理时间减少,具有重要意义。对有机物的有效控制增强了该系统的实用性,即使污水中有部分有机物存在,也可被截留在生物填料中进行分解,且此装置对极低 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的去除率仍可达40%以上,出水 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 基本低于1 mg/L。

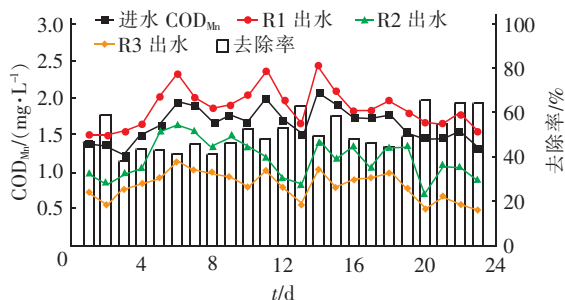


图5 深度脱氮阶段 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的变化

Fig. 5 Change of  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  concentration in advanced denitrification stage

### 2.2.2 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效果

图6为深度脱氮阶段 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的变化。可以看出,在串联的0~2 d,反硝化效果低于30%,这可能与突然改变的运行模式有关。但在第3天之后,系统适应了进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的浓度,反硝化细菌稳定发挥作用,后期的反硝化氮去除率基本都超过了40%,最佳去除率可达73.9%。前段丝瓜络填料中存在的大量好氧型微生物消耗氧气创造了缺氧环境,并且释放碳源,以便于反硝化的进行;中段组合填料中,部分丝瓜络起补充碳源促进反硝化作用,部分聚氨酯填料起支撑过滤作用;尾段聚氨酯填料起

过滤作用,其上附着的微生物可以进行同步硝化反硝化和异化作用以降解剩余的碳源和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ,确保出水不会对水体造成二次污染。

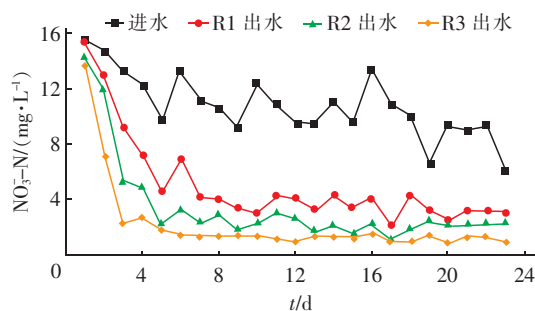
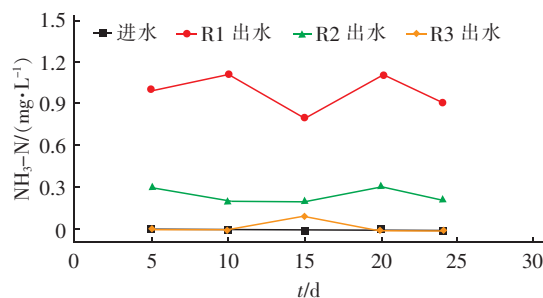


图6 深度脱氮阶段 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的变化

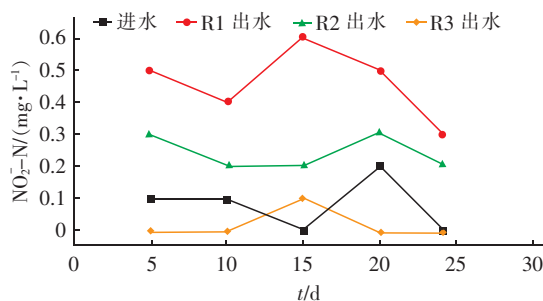
Fig. 6 Change of  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  concentration in advanced denitrification stage

### 2.2.3 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的变化

图7为深度脱氮阶段 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的变化。可以看出,因为丝瓜络的存在,R1、R2会产生部分 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 。 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的产生是硝态氮在厌氧条件下被还原为铵,称为硝酸盐氨化过程(DNRA),而 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的产生是反硝化作用造成的,王曼曼等<sup>[10]</sup>也获得了相同的结果。但是出水浓度都较低,未对出水总氮造成严重影响。



a.  $\text{NH}_3 - \text{N}$



b.  $\text{NO}_2^- - \text{N}$

图7 深度脱氮阶段 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的变化

Fig. 7 Change of  $\text{NH}_3 - \text{N}$  and  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  concentration in advanced denitrification stage

### 3 结论

① 丝瓜络填料具有释放碳源的作用,通过促进反硝化有效去除水体中的  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ,降低水体中总氮含量。

② 丝瓜络填料与聚氨酯填料的组合装置可以有效处理  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  较低但是总氮含量较高的污水,不需要外加碳源,且不存在碳源泄漏。

③ 该装置针对污水处理厂硝酸盐尾水进行模块化设计,可将聚氨酯填料及固体碳源丝瓜络浸没在污水处理厂好氧池污泥中进行装填,操作方便、价格低廉。装填后的填料能够迅速发挥反硝化作用,启动较为简便。

### 参考文献:

- [1] 王印,陶梦妮,左思敏,等. 城镇污水厂尾水处理技术应用研究[J]. 应用化工,2018,47(12):2729-2733.  
Wang Yin, Tao Mengni, Zuo Simin, *et al.* Study on tail water treatment technologies for municipal wastewater plants[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(12): 2729-2733 (in Chinese).
- [2] 孔令为,王晓敏,张敏东,等. 浙江省城镇污水处理厂二次提标现状、工艺技术及工程案例研究[J]. 环境污染与防治,2018,40(11):1315-1320,1326.  
Kong Lingwei, Wang Xiaomin, Zhang Mindong, *et al.* Present situation, technical process and engineering case study of secondary upgrading treatment of urban wastewater[J]. Environmental Pollution & Control, 2018, 40(11): 1315-1320, 1326 (in Chinese).
- [3] 崔凯. 低碳源污水的脱氮除磷技术研究进展[J]. 黑龙江科学,2018,9(22):136-137.  
Cui Kai. Research progress of nitrogen and phosphorus removal from low carbon wastewater[J]. Heilongjiang Science, 2018, 9(22): 136-137 (in Chinese).
- [4] 栾晓男,田云飞,郑力,等. 丝瓜络填料反硝化滤池对生活污水的净化[J]. 环境工程学报,2016,10(7):3471-3476.  
Luan Xiaonan, Tian Yunfei, Zheng Li, *et al.* Sewage purification by loofah denitrification filler[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(7): 3471-3476 (in Chinese).
- [5] 张立秋,黄有文,李淑更,等. 以丝瓜络作为固体碳源生物膜的SND反应器启动[J]. 广州大学学报:自然科学版,2017,16(5):76-81.  
Zhang Liqiu, Huang Youwen, Li Shugeng, *et al.* Performance of SND membrane reactor with luffa sponge as solid carbon source biofilm[J]. Journal of Guangzhou University: Natural Science Edition, 2017, 16(5): 76-81 (in Chinese).
- [6] 李钰琪. 单级自养脱氮上流式双层填料反应器处理生活污水的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.  
Li Yuqi. Study of Treatment of Domestic Sewage by One-stage Autotrophic Nitrogen Removal in Upflow Double Layer Filler Reactor [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018 (in Chinese).
- [7] Tian Q, Zhu J C, Liang X, *et al.* Microbial uniqueness of architecture modified loofah sponge as biological filler for efficient nitrogen removal[J]. Bioresource Technology Reports, 2018. DOI:10.1016/j.biteb.2018.06.006.
- [8] Lim J W, Seng C E, Lim P E, *et al.* Nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactor using polyurethane foam cubes of various sizes as carrier materials[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(21): 9876-9883.
- [9] Yuan Q, Wang H Y, Hang Q Y, *et al.* Comparison of the MBBR denitrification carriers for advanced nitrogen removal of wastewater treatment plant effluent[J]. Environ Sci Pollut Res, 2015, 22(18): 13970-13979.
- [10] 王曼曼,汪家权,褚华男. 固态碳源去除地下水硝酸盐的模拟实验[J]. 环境工程学报,2013,7(2):501-506.  
Wang Manman, Wang Jiaquan, Chu Huanan. Simulation test of nitrate removal in groundwater with solid carbon source [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(2): 501-506 (in Chinese).



作者简介:钱梦洁(1996-),女,浙江海宁人,硕士研究生,研究方向为水污染控制。

E-mail: zjut\_qmj@163.com

收稿日期:2019-03-18