

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.19.013

# 耦合铁刨花和丝瓜络的复合填料滤池脱氮除磷效能

吕极腾, 吴淑云, 刘璐文, 李 军

(浙江工业大学环境学院 浙江省工业污染微生物控制技术重点实验室, 浙江  
杭州 310014)

**摘 要:** 采用废弃的铁刨花、丝瓜络和聚氨酯作为滤池的复合填料进行脱氮除磷,研究其在深度处理工艺中的机理和功效。在进水无碳源、总氮为16~22 mg/L、总磷为1~1.6 mg/L,以及水力停留时间为1~2 h的条件下,滤池对总氮和总磷的平均去除率分别为32.1%和50.2%,平均反硝化速率为89 mg/(L·d)。通过对铁刨花产生的沉积物进行X射线衍射(XRD)和X射线荧光光谱(XRF)分析,以及丝瓜络浸出实验结果表明,铁刨花层进行微电解反应除磷,同时消耗溶解氧,有利于丝瓜络层进行反硝化作用;丝瓜络层提供反硝化所需的缓释碳源进行脱氮;聚氨酯层消耗多余的碳源。这种多介质复合填料的耦合协同脱氮除磷技术,为污水深度处理提供了一种新思路。

**关键词:** 脱氮除磷; 铁刨花; 丝瓜络; 废物利用

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)19-0089-06

## Performance of Filter Packed with Composite Media Consisting of Iron Shavings Coupled with Loofah for Nitrogen and Phosphorus Removal

LÜ Ji-teng, WU Shu-yun, LIU Lu-wen, LI Jun

(Key Laboratory of Microbial Control for Industrial Pollution Technology of Zhejiang Province,  
College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** This study investigated the mechanism and performance of an advanced treatment process—filter packed with waste iron shavings, loofah and polyurethane for nitrogen and phosphorus removal. When there was no organic carbon source in influent, TN concentration was 16–22 mg/L, TP concentration was 1–1.6 mg/L, and the hydraulic retention time (HRT) was 1–2 h, the filter demonstrated average removal rates of 32.1% and 50.2% for TN and TP, and average denitrification rate of 89 mg/(L·d). The results of X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) analysis of the deposits produced by iron shavings and the loofah leaching experiment showed that the simultaneous removal of phosphorus and consumption of dissolved oxygen by micro-electrolysis in the iron shavings layer were conducive to the denitrification of the loofah layer. The loofah layer provided slow-release carbon sources required for denitrification, and the excess carbon sources were consumed by the polyurethane layer. The coupling and synergistic nitrogen and phosphorus removal technology packed with multiple composite media provided a new idea for the advanced treatment of wastewater.

**Key words:** nitrogen and phosphorus removal; iron shavings; loofah; wastes utilization

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

随着国家对环境保护的日益重视,全国各地的污水处理排放标准不断提高,传统工艺已经无法满足要求,因此近年来各种新型处理技术被逐步应用于污水厂的升级改造,例如生物活性炭、膜生物反应器、深床反硝化滤池等,其中深床反硝化滤池具有改造方便、处理效率高、占地面积小、易于清洗等优点,被广泛用于硝态氮的深度去除<sup>[1]</sup>。

传统反硝化滤池主要以外加碳源(如甲醇、乙酸钠等)作为反硝化所需碳源<sup>[1-2]</sup>,但存在处理成本昂贵的问题<sup>[3]</sup>,于是学者们开始寻找和研究一些成本低廉的固态缓释碳源,例如,Guan等人<sup>[3]</sup>测试了玉米、小麦、水稻、芦苇、高粱等农作物秸秆作为缓释碳源的可行性,进水采用低C/N的实际污水,结果表明玉米和水稻秸秆的处理效果最佳,COD去除率在47.3%~50.2%之间,TN去除率在21.8%~24.8%之间。Dong等人<sup>[4]</sup>比较了甲醇和啤酒废水、烘焙废水作为外加碳源时的处理效能,结果表明甲醇具有最小的净生物量产率,因此需要最少的C/N值。所以目前投加一般的缓释碳源可能没有投加甲醇的效果好,但是胜在成本低。

鉴于此,笔者选用废弃物丝瓜络、铁刨花以及聚氨酯作为滤池填料,其中丝瓜络廉价易得,表面较粗糙,具有多孔结构,易于微生物的附着,而且会缓慢释放碳源,而铁刨花能起到除磷以及提高滤池对其他污染物去除能力的作用<sup>[5]</sup>。传统反硝化滤池还存在一个大问题,即较高的进水溶解氧浓度会消耗大量的外加碳源,有调查表明,一般的反硝化滤池需要3.60 kg甲烷(97%)的剂量来去除1 kg硝酸盐,其中大约有26.2%的甲烷被溶解氧消耗掉<sup>[6]</sup>。而在本实验设计中,由于进水先经过铁刨花层,铁刨花会利用溶解氧来除磷,所以进水经过铁刨花层后溶解氧浓度会大幅度降低,从而降低溶解氧对后续反硝化的不利影响。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验装置

实验装置如图1所示,反应器主体由透明聚乙烯(PVC)柱制成,高为680 mm、内径为40 mm,有效容积为0.628 L。反应器有效填料层高为500 mm,自下而上分别填充100 mm铁刨花、300 mm丝瓜络以及100 mm聚氨酯,填料层下面的沉积物可以通过底部阀门排出。反应器设置1个进水口、1个出水

口、1个底部阀门以及4个取样口(4个取样口自下而上标记为S1、S2、S3、S4),以便于对反应器各个高度进行采样分析。反应器底部设有曝气装置,满足后续实验反冲洗时所需的曝气。

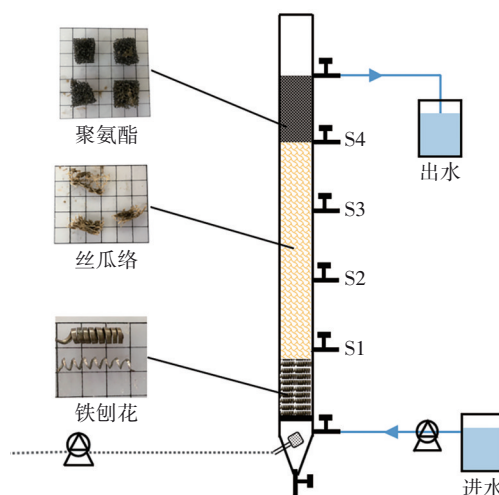


图1 复合填料脱氮除磷滤池

Fig.1 Schematic diagram of nitrogen and phosphorus removal filter with composite packing

### 1.2 填料处理和接种

本实验中的填料包括铁刨花、丝瓜络和聚氨酯,用量分别为64、19、3 g,总填充率为47.5%。铁刨花来自某企业的废弃物,丝瓜络来自农业废弃物,聚氨酯填料购自某环保企业,3种填料加工成适合反应器的尺寸后接种活性污泥。接种污泥取自某污水处理厂二沉池的剩余污泥,MLSS为9 884 mg/L、MLVSS为4 474 mg/L、污泥容积指数(SVI<sub>30</sub>)为67.1 mL/g。污泥接种方式采用反应器外接种,即将滤料投入污泥中进行曝气,待填料上有大量污泥黏附时即可取出,而后自然风干至没有水流出即接种完毕,自然风干后填料上的污泥不容易脱落。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 丝瓜络填料性质分析

称取1 g丝瓜络放入250 mL锥形瓶中,再加入200 mL去离子水并封好瓶口,每天更换锥形瓶中的水,并取丝瓜络浸出液经过滤后进行检测分析,考察丝瓜络中各物质的释放情况。

#### 1.3.2 反应器运行方法

反应器采用向上连续流进水,整体环境为缺氧环境,水力停留时间(HRT)初步设置为1 h,后续视处理效果再调整HRT,反冲洗周期初步设置为15 d,

采用气水反冲洗方式。由于实验进水是实验室自配模拟污水,不容易堵塞滤池,反冲洗主要是为了清洗铁刨花上产生的铁锈,所以反冲洗只在铁刨花填料层进行。

反应器装填完毕后先采用清水运行,每天检测出水各污染物浓度,直到出水各污染物浓度接近于零,随后进水采用自配模拟污水,水质如下: $\text{NO}_3^-$ -N为15~20 mg/L、 $\text{PO}_4^{3-}$ -P为1~1.5 mg/L、 $\text{NH}_4^+$ -N为1~1.5 mg/L。反应器正常运行后,每隔2~3 d从反应器的4个取样口以及进出水进行取样,过0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜后检测分析。

#### 1.4 分析项目与方法

COD:重铬酸钾法;TN:碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法; $\text{NH}_4^+$ -N:纳氏试剂分光光度法; $\text{NO}_2^-$ -N:N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; $\text{NO}_3^-$ -N:紫外分光光度法;TP:钼锑抗分光光度法;Fe:邻菲罗啉分光光度法;溶解氧:multi3420便携式多参数测量仪;MLSS、MLVSS和 $\text{SVI}_{30}$ :国家标准方法;X射线衍射(XRD)分析:X'Pert PRO X射线衍射仪;X射线荧光光谱(XRF)分析:ARL ADVANT'X Intelli-PowerTM 4200 X射线荧光光谱仪。

## 2 结果和讨论

### 2.1 丝瓜络浸出液分析

丝瓜络浸出液中污染物浓度随时间的变化情况如图2所示。

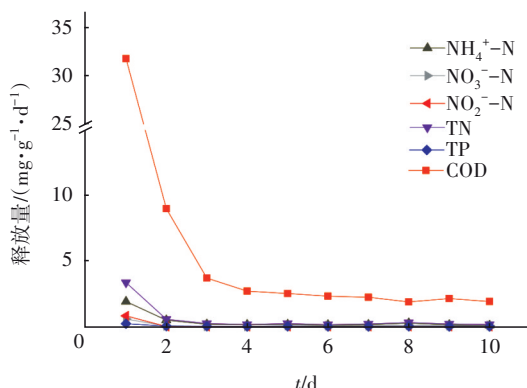


图2 丝瓜络浸出液中各污染物释放量随时间的变化

Fig.2 Change in the release amount of various pollutants in the loofah leaching solution over time

第1天浸出液中所含的各污染物浓度都较高,1 g 丝瓜络可释放31.794 mg的COD、1.9 mg的 $\text{NH}_4^+$ -N、0.576 mg的 $\text{NO}_3^-$ -N、0.813 mg的 $\text{NO}_2^-$ -N、3.352 mg的TN和0.215 mg的TP;到第2天时,各污

染物的释放量都骤减,说明这些污染物主要来自于丝瓜络表面吸附的污染物,不会造成持续污染;3 d后,N、P等各种污染物的释放量已经接近于零,只有COD一直在2~4 mg/(g·d)之间稳定释放。由此可见,丝瓜络不会持续释放高浓度的N、P等污染物,而可以持续释放碳源,所以将丝瓜络作为滤池填料和缓释碳源具有可行性。

### 2.2 反应器清水试运行情况

将接种好的填料投入反应器,由于填料上的污泥会携带部分污染物以及填料自身也会释放微量的污染物,所以反应器先进行清水试运行,出水水质如图3所示。

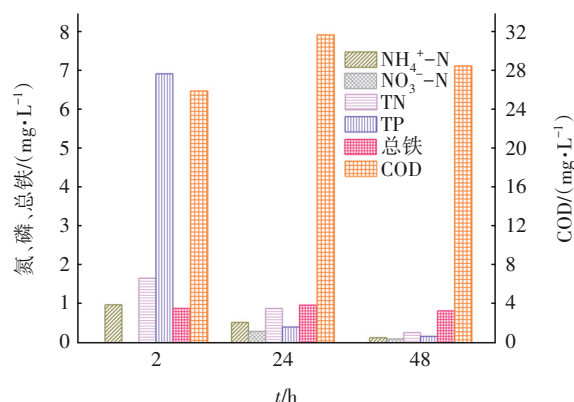


图3 反应器清水试运行的出水水质

Fig.3 Effluent quality of the reactor during clean water trial operation period

从图3可以看出,出水TP浓度在反应器运行2 h时高达6.9 mg/L,24 h后出水TP浓度骤减至0.5 mg/L以下,这可能是因为,填料接种污泥时处于好氧环境,污泥会吸收大量的磷,而填料投入到反应器后处于厌氧环境,所以污泥会释放大量的磷。而出水TN浓度一直处于较低的水平,在48 h后TN浓度已经在0.2 mg/L以下,TN主要包括氨氮和硝态氮,结合对丝瓜络浸出液的分析可知,丝瓜络会释放部分氮污染物,此外,填料上的污泥也会释放部分氮污染物。铁污染物主要来自于铁刨花填料,铁刨花在水中发生氧化还原反应生成大量的铁锈,这些铁锈在丝瓜络填料的重重过滤下,只有一小部分随出水流出,从图3可以看出,出水中总铁浓度一直稳定在1 mg/L以下。出水中一直保持较高浓度的是COD,其一直保持在25 mg/L以上。由于在48 h后各污染物浓度都已处于较低水平,只有COD保持在较高浓度,所以后续开始处理配制污水。



## 2.3 反应器对各污染物的去除效果

### 2.3.1 对氮污染物的去除效果

氮污染物浓度的变化如图4所示。从图4(a)可以看出,当进水氨氮在0.8~1.5 mg/L之间时,出水氨氮可以保持在1 mg/L以下,氨氮的去除主要在铁刨花层进行,再结合图4(b)可知,在铁刨花层有少量亚硝态氮生成,这说明部分氨氮在铁刨花层被降解成亚硝态氮。从图4(b)可以看出,反应器前期出水中较高的亚硝态氮积累,调整HRT为2 h后,出水亚硝态氮浓度明显降低,再结合图4(e)的COD浓度变化曲线可知,在亚硝态氮积累浓度最高时出水COD浓度还处于较高水平,这说明前期亚硝态氮积累主要是因为HRT较短的缘故。

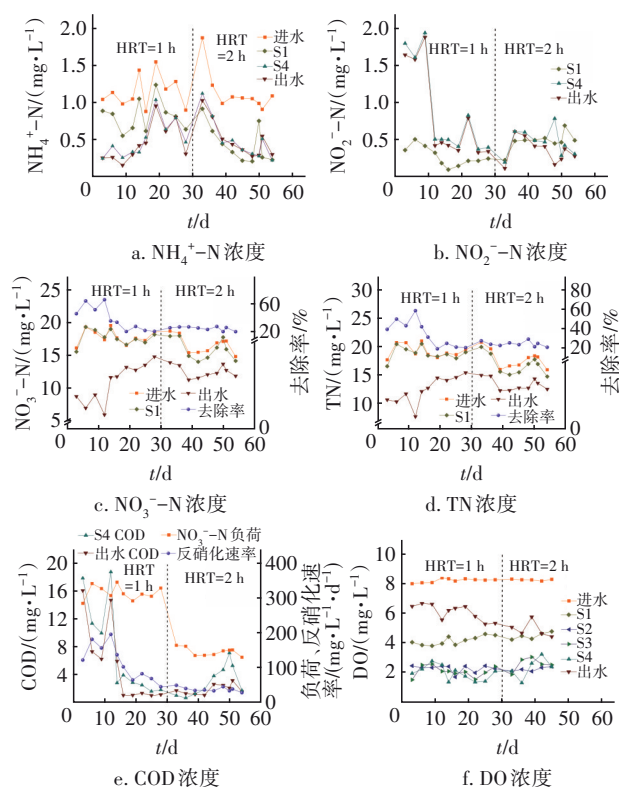


图4 氮污染物浓度的变化

Fig.4 Change in nitrogen pollutants concentration

由于进水没有COD,所以进水溶解氧较高,基本保持在8~8.5 mg/L之间,从图4(f)可以看出,经过铁刨花层后污水中的溶解氧浓度降到3.5~4.5 mg/L之间,后面填料层的溶解氧浓度呈先下降后升高的趋势,其中丝瓜络层的溶解氧浓度都处于较低水平,而聚氨酯层由于处于出水口,所以溶解氧浓度有所上升,测量时存在空气中溶解氧的干扰而导致整体溶解氧测量值偏高。图4(c)、(d)显示了硝

态氮和总氮浓度的变化情况,可以看出,两者的浓度在铁刨花层的变化不大,主要在丝瓜络层被去除。当进水硝态氮为15~20 mg/L、总氮为16~22 mg/L、HRT为1 h时,反应器在运行前期(前14 d)可去除6.9~12.4 mg/L的硝态氮、7~10.9 mg/L的总氮,硝态氮和总氮的去除率最高可达65%和58.5%,平均反硝化速率为160 mg/(L·d),相比外加碳源滤池的反硝化速率偏低;14 d后硝态氮和总氮去除率慢慢下降,到第28天降到最低值,仅有20%左右。结合图4(e)中出水COD浓度的变化可知,氮去除率降低的主要原因是碳源不足,这说明丝瓜络释放碳源的能力变弱,于是在第30天将HRT调整到2 h,反应器对硝态氮和总氮的去除率达到了25%左右,随后去除率在20%~30%之间变化,反应器在运行期间最少能去除3.5 mg/L以上的总氮,这说明延长HRT能略微提高TN去除率。反应器的平均反硝化速率为89 mg/(L·d)左右,总氮平均去除率为32.1%。从图4(a)、(b)和(e)可以看出,当污水经过聚氨酯填料层后,氨氮、亚硝态氮以及COD的浓度都有所下降,说明聚氨酯填料可以消耗丝瓜络填料释放的多余碳源,避免出水COD过高情况的发生,同时聚氨酯填料携带的微生物可以利用空气中扩散进水体的溶解氧来降低亚硝态氮浓度。

### 2.3.2 总铁和总磷的变化情况

总铁和总磷浓度的变化情况如图5所示。可以看出,污水经过铁刨花填料后,TP浓度显著降低,同时铁刨花会释放各种铁物质使污水中的总铁浓度升高。其中,当进水TP浓度在1~1.6 mg/L之间时,经过铁刨花层后TP浓度基本可以降至1 mg/L以下,TP平均去除率在50.2%左右。铁刨花使用时间越久,除磷效果越差,但是经过反冲洗后除磷效果会有明显恢复,从图5(b)可以看出,反冲洗6 d后铁刨花的除磷效果下降得最快,所以铁刨花反冲洗周期设置为3~6 d将有利于提高反应器除磷效果的稳定性。反应器在延长HRT后,由于污水在铁刨花填料层的停留时间也随之增加,反应器对污水的除磷效果也有明显的提升。铁刨花层在发挥除磷作用的同时也会释放各种含铁污染物,从图5(a)可以看出,污水在经过铁刨花层后会含有较高浓度的铁,对铁刨花填料反冲洗后,铁刨花填料释放的铁物质浓度也会有增加,但是污水经过丝瓜络填料后,出水中总铁浓度可以保持在1 mg/L以下。所以,铁刨

花填料能有效去除污水中的磷污染物,同时会释放铁污染物,但是铁污染物可以在丝瓜络层被过滤去除。铁刨花填料使用时间久后其除磷能力会变弱,但是对其进行反冲洗可以恢复,使用时间越久,反冲洗恢复的效果也会越差。

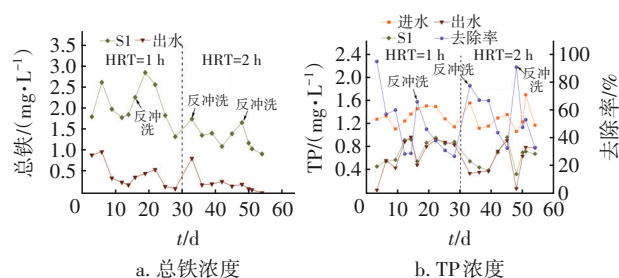


图5 总铁和总磷浓度的变化

Fig.5 Change in total iron and total phosphorus concentrations

## 2.4 反应器中沉积物的成分分析

对反应器中的沉积物进行XRD和XRF分析,结果如图6所示。

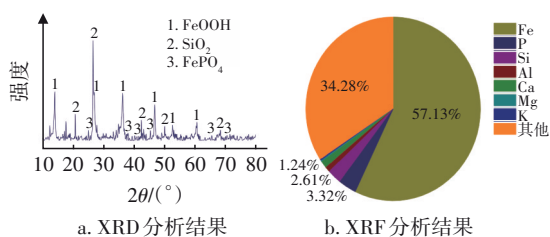


图6 铁刨花沉积物成分分析

Fig.6 Analysis of iron shavings deposit composition

XRF分析结果表明,沉积物中的主要元素为Fe、P和Si,Fe主要来自铁刨花,P主要来自污水中去除的磷污染物,Si主要来自于填料上接种的污泥。XRD分析结果中多个衍射峰的存在表明污泥粉末中具有以晶体形式存在的物质,最主要的物质是FeOOH、FePO<sub>4</sub>和SiO<sub>2</sub>。铁刨花在污水中发生氧化还原反应消耗溶解氧而生成FeOOH,该物质具有较大的比表面积,可促进磷的吸附而形成FeOOH-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>[7]。此外,PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>可以通过与Fe<sup>3+</sup>反应生成FePO<sub>4</sub>而被去除[8],所以在XRD分析结果中会出现FePO<sub>4</sub>的衍射峰。此外,填料接种的污泥有少量脱落沉积在底部,所以沉积物中也会含有一定量的SiO<sub>2</sub>。

## 2.5 滤池的脱氮除磷机理

滤池的脱氮除磷机理如图7所示。进水经过铁刨花层时,水中较高浓度的溶解氧与铁刨花发生氧化还原反应,如式(1)~(3)所示[6],生成大量的Fe<sup>3+</sup>

和少量的Fe<sup>2+</sup>,这些离子都会与水中的PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>反应生成不溶于水的FePO<sub>4</sub>和Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>。此外,Fe<sup>3+</sup>会与水反应生成FeOOH,该物质具有较大的比表面积,促进了磷的吸附(FeOOH-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)<sup>[7]</sup>。此外,FeOOH-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>产生的PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>可以通过形成FePO<sub>4</sub>而被去除<sup>[8]</sup>。同时,铁刨花也会生成大量的铁锈以及具有强化学活性的[H]和O·来影响后续的反应。

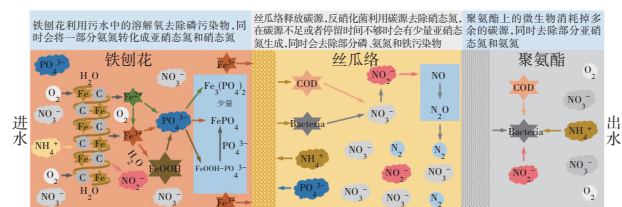
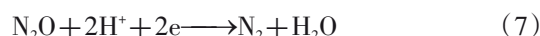


图7 滤池的脱氮除磷机理

Fig.7 Nitrogen and phosphorus removal mechanism of filter

当污水进入丝瓜络层后,由于污水中的溶解氧被铁刨花消耗了一大部分,故丝瓜络层可以迅速进入缺氧环境。丝瓜络上附着的微生物凭借丝瓜络释放的碳源进行反硝化反应,具体的物质转化过程如式(4)~(7)所示。在反硝化过程中,由于硝态氮转化为氮气需要多步反应,所以当碳源不足或者HRT不合适时会产生中间产物亚硝态氮。此外,铁刨花层产生的沉积物和铁锈则会在丝瓜络层被截留下来,保证出水中Fe浓度维持在较低水平。



聚氨酯填料携带的微生物则可以将丝瓜络层产生的剩余碳源消耗完毕,由于聚氨酯层处于出水口处,所以污水会溶解空气中的氧气,而聚氨酯层中的微生物可以利用这些溶解氧将亚硝态氮氧化为硝态氮,不仅减少了亚硝态氮的积累,也阻止了溶解氧向丝瓜络层的扩散。总体来说,本实验中的滤池将铁刨花、丝瓜络和聚氨酯有机耦合成一个整体,3种填料相辅相成,最终达到脱氮除磷的目的。

### 3 结论与展望

#### 3.1 结论

① 实验设计的复合填料滤池对TP有去除作用,平均去除率在50.2%左右。铁刨花层的除磷能力会随着使用时间的延长而减弱,对其进行气水反冲洗可以恢复一定的除磷能力。铁刨花层的除磷机理:铁刨花在水中发生微电解产生 $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ 在水中被氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,这两个过程都会消耗溶解氧,所以污水经过铁刨花层后其溶解氧浓度会降低,产生的 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{PO}_4^{3-}$ 反应生成 $\text{FePO}_4$ 沉淀,或者 $\text{Fe}^{3+}$ 与水反应生成 $\text{FeOOH}$ 来增加表面积以促进对TP的吸附。

② 在不外加碳源的前提下,滤池靠丝瓜络释放的碳源实现了脱氮,总氮平均去除率为32.1%,平均反硝化速率为 $89 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 。反应器共运行57 d,在这期间丝瓜络填料一直释放碳源而进行反硝化反应。

③ 聚氨酯填料可以降解丝瓜络填料释放的多余碳源,也能稍微降低出水的亚硝态氮和氨氮浓度,同时可以阻止空气中的溶解氧进入到丝瓜络填料层而影响其反硝化作用。

④ 复合填料滤池实现了铁刨花和丝瓜络填料的耦合作用,铁刨花在除磷的同时消耗了溶解氧,为丝瓜络填料层进行反硝化提供了良好的环境以及节约了碳源,在进水不外加碳源的前提下实现了同步脱氮除磷。

#### 3.2 展望

该反应系统适用于污水的深度处理,主要去除污水中的硝态氮和总磷。该反应系统的设计可以有效解决传统反硝化滤池碳源耗费高、进水溶解氧干扰以及除磷药剂耗费高的问题,为降低水处理成本提供了新思路。后续可以将此反应系统进行模块化搭建并应用于污水处理中,如铁刨花一个模块,丝瓜络一个模块,按实际处理水质和排放标准来设计需要多少个铁刨花模块和丝瓜络模块,而且当填料失效时也可以进行模块化替换。该反应系统有着众多优点的同时也有不足之处,主要在于丝瓜络释放碳源较缓慢,使得该反应系统的反硝化速率没有传统外加碳源的反硝化滤池高。此外,该反应系统的填料失效时间以及处理效果的稳定性还

需要进一步研究和改进。

#### 参考文献:

- [1] JEONG J, HIDAKA T, TSUNO H, *et al.* Development of biological filter as tertiary treatment for effective nitrogen removal: biological filter for tertiary treatment [J]. *Water Research*, 2006, 40(6): 1127-1136.
- [2] ZHENG X W, ZHANG S Y, HUANG D Y, *et al.* A pilot-scale deep bed denitrification filter for secondary effluent treatment using sodium acetate as external carbon [J]. *Water Environment Research*, 2019, 91(6): 491-499.
- [3] GUAN X X, JI G X, XU S Y, *et al.* Selection of agricultural straws as sustained-release carbon source for denitrification in a drawer-type biological filter [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2019, 230: 18.
- [4] DONG W Y, ZHANG X B, WANG H J, *et al.* Enhanced denitrification with external carbon sources in a biological anoxic filter [J]. *Water Science and Technology*, 2012, 66(10): 2243-2250.
- [5] CHEN H, LIU Y F, XU X Q, *et al.* How does iron facilitate the aerated biofilter for tertiary simultaneous nutrient and refractory organics removal from real dyeing wastewater? [J]. *Water Research*, 2019, 148: 344-358.
- [6] HU X, HU J, WU K, *et al.* Performance evaluation and dissolved oxygen effect in deep-bed denitrification filter: a full-scale plant case study [J]. *Materials Science and Engineering*, 2018, 301: 1-6.
- [7] LAI D Y F. Phosphorus fractions and fluxes in the soils of a free surface flow constructed wetland in Hong Kong [J]. *Ecological Engineering*, 2014, 73: 73-79.
- [8] MA Y H, DAI W Q, ZHENG P R, *et al.* Iron scraps enhance simultaneous nitrogen and phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122612.

作者简介:吕极腾(1995-),男,浙江金华人,硕士研究生,研究方向为水体污染控制。

E-mail:1103015903@qq.com

收稿日期:2021-07-06

修回日期:2021-08-03

(编辑:刘贵春)