

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.11.013

聚乙烯醇包埋玉米粒固体缓释碳源的反硝化效果

严子春^{1,2}, 杨明霞¹, 高建军¹

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃省黄河水环境重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 为解决城市污水深度处理中碳源不足而导致的脱氮效果不佳问题,采用聚乙烯醇包埋法制备了以玉米粒为有效释碳成分的固体缓释碳源(PECP)。采用扫描电镜(SEM)观察发现,PECP表面粗糙多孔,适宜微生物附着生长,存在有机物释放的通道。释碳规律与反硝化效果试验结果表明,PECP的碳源释放量在第20天时接近最大值,运行到第40天时未出现明显下降现象,释碳过程满足二级动力学方程;当进水TN浓度为51.42 mg/L时,投加PECP的反硝化滤柱对TN的去除率为74.44%,与未投加相比提高了39.36%。PECP的碳源释放速率稳定、使用周期较长、脱氮效率较高,可为开发成本低廉的固体缓释碳源提供新思路。

关键词: 缓释碳源; 玉米粒; 释碳性能; 反硝化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)11-0089-06

Denitrification Performance of Sustained-release Carbon Source Embedded in Corn with Polyvinyl Alcohol

YAN Zi-chun^{1,2}, YANG Ming-xia¹, GAO Jian-jun¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Key Laboratory of Yellow River Water Environment of Gansu Province, Lanzhou 730070, China)

Abstract: This paper prepared a sustained-release carbon source (PECP) with corn as the effective constituent by polyvinyl alcohol embedding method, so as to solve the problem of poor nitrogen removal performance caused by insufficient carbon source in advanced treatment of municipal wastewater. The scanning electron microscopy (SEM) observation showed that the surface of PECP was rough and porous, which was suitable for the attached growth of microbes and provided channels for organic matter release. The carbon release and biological denitrification test showed that the concentration of organic matter released by PECP approached the maximum value on the 20th day and did not decrease significantly until the 40th day, and the carbon release process satisfied the second-order kinetic equation. When the influent TN concentration was 51.42 mg/L, the TN removal rate of the denitrifying filter packed with PECP was 74.44%, which was 39.36% higher than that without PECP. The stable carbon release rate, long service life and high nitrogen removal efficiency of PECP provide a new idea for the development of low cost sustained-release carbon sources.

基金项目: 甘肃省科技计划项目(20JR2RA0002); 国家自然科学基金资助项目(51568034)

通信作者: 严子春 E-mail: yanzichun@mail.lzjtu.cn

Key words: sustained-release carbon source; corn; carbon-releasing performance; denitrification

为响应《水污染防治行动计划》,许多污水处理厂采用反硝化生物滤池、深床生物滤池等深度处理工艺来提高出水水质^[1-2]。但由于污水中的碳源不足,导致这些深度处理工艺的脱氮效果不佳^[3]。目前,投加乙酸钠、甲醇、乙醇、葡萄糖等碳源是提高深度处理工艺脱氮效果的有效途径,但水溶性碳源成本高、需要配套投药设备,且部分药剂有一定毒性^[4-6]。基于上述问题,有研究者^[7]将木屑、玉米芯等作为固体碳源进行脱氮研究,与水溶性碳源相比,固体碳源材料来源广泛、成本低廉,且具有操作简单、无需复杂的投加系统等优点^[8-9]。

玉米是常见的农作物之一,现已广泛应用在食品、医药、化工等领域,具有价格低廉、无毒无害等优点。张瑾以玉米粉为有效成分制备缓释碳源,在处理低C/N废水时取得了较好的效果^[10]。但玉米粉粒径较小,水解过程中有机物释放较快,若不能被微生物及时利用,会导致出水COD浓度超标。玉米粒相较于玉米粉,粒径较大,水解过程中释碳速率相对缓慢,但目前有关其在污水处理中的应用尚未见报道。基于此,笔者结合生物膜法处理工艺的特点,以玉米粒为有效释碳成分,采用聚乙烯醇(PVA)包埋法制备固体缓释碳源PECP,同时研究PECP的碳源释放规律与反硝化效果。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试验用水

试验材料:碎玉米粒(粒径为2~4 mm),陶粒,聚乙烯醇(17-99型)、 H_3BO_3 、 $CaCl_2$ 、 KNO_3 、 K_2HPO_4 、海藻酸钠(SA)等均为分析纯。

模拟废水: NO_3^- -N和TP分别采用 KNO_3 和 K_2HPO_4 配制,浓度分别为50 mg/L和5 mg/L,并投加微量元素。

实际废水:以BAF反应器出水为反硝化滤柱进水,其COD为18.21~27.26 mg/L、 NH_4^+ -N为0.56~2.75 mg/L、 NO_3^- -N为47.49~52.75 mg/L、 NO_2^- -N为0.11~0.59 mg/L、TN为48.45~52.96 mg/L。

1.2 固体缓释碳源的制备

将0.5 g成孔材料SA与6.0 g骨架材料PVA混合均匀,然后在80℃下溶于85.5 mL水中制成包埋

液,称取8.0 g碎玉米粒加入到包埋液中制成混合物,冷却至40℃后,用小型挤压器将混合物滴加到4%的 $CaCl_2$ 饱和和 H_3BO_3 溶液中固化,在4℃下保持24 h后冲洗、烘干,即制得固体缓释碳源PECP。

1.3 释碳性能静态试验

在2 L筒状反应器中加入25 mL浓度为8.5 g/L的厌氧污泥,加蒸馏水至1.0 L,称取10.0 g PECP材料置于反应器中,调节pH至7.5左右,并将反应器密封置于磁力搅拌器上缓慢搅拌,转速为60 r/min,运行24 h后静置取上清液,并经0.45 μm滤膜过滤后测定COD浓度,然后再加蒸馏水至1.0 L,重复进行上述释碳试验,共运行40 d,考察PECP材料的释碳规律。

1.4 静态反硝化试验

在500 mL的锥形瓶中加入15 mL经反硝化驯化后的活性污泥(污泥浓度为8.0 g/L),加模拟废水至500 mL,分别加入0、2.5、5.0、7.5、10.0 g PECP材料,调节pH至7.5左右,将锥形瓶密封置于振荡器中,转速为70 r/min,运行48 h后静置取上清液测定 NO_3^- -N、 NO_2^- -N和COD浓度。

1.5 连续动态反硝化试验

试验装置如图1所示。

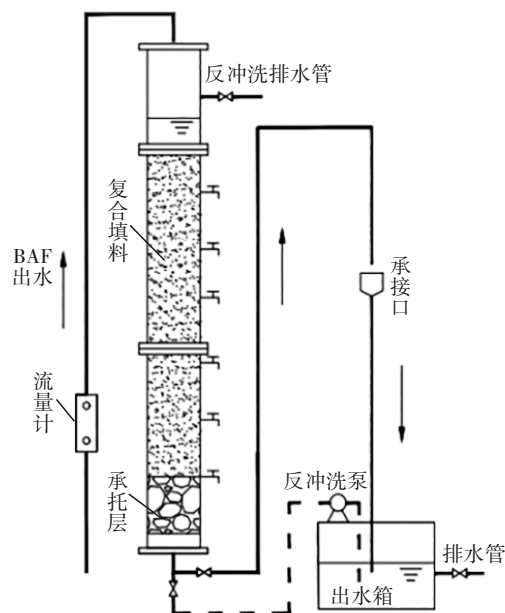


图1 反硝化滤柱示意

Fig.1 Schematic diagram of denitrifying filter column

反硝化滤柱采用下向流运行方式,由内径为10 cm的有机玻璃柱制成,底部设有10 cm承托层,装填粒径为5~8 mm的陶粒与PECP材料(挂膜启动成功后按一定比例装填PECP材料),装填高度为110 cm,每隔15 cm设置一个取样口。接种污泥取自于兰州市某A²/O工艺污水处理厂。以BAF反应器出水为试验进水,在水力负荷为0.1 m³/(m²·h)的条件下,考察填料配比PECP:陶粒(简称为P:C,体积比)分别为1:16、1:14、1:12、1:10时反硝化滤柱的脱氮效果。

1.6 测试指标及方法

缓释碳源的孔隙率、抗压强度的测试方法参考《轻集料及其试验方法 第2部分:轻集料试验方法》(GB/T 17431.2—2010),表面及截面形貌特征采用Zeiss GeminiSEM 500型扫描电子显微镜(SEM)进行分析。

COD参照《COD光度法快速测定仪技术要求及检测方法》(HJ 924—2017)测定,NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、TN分别采用纳氏试剂分光光度法、麝香草酚分光光度法、N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法、过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定。

反硝化菌计数:在反硝化滤柱上部取10.0 g生物填料置于装有100 mL无菌磷酸缓冲液的锥形瓶中,并在摇床上振荡30 min使生物膜脱落,将振荡后的均匀悬浊液用10倍梯度稀释法稀释成6个梯度,培养及加药显色后,用MPN法计数。

2 结果与讨论

2.1 PECP材料的性能

2.1.1 理化性能

采用聚乙烯醇包埋法制备的PECP外观呈白色不规则颗粒状,表面粗糙,粒径为5~10 mm、孔隙率为43.21%,抗压强度为15.5~20.3 MPa,孔隙丰富、质地坚硬,符合滤料的基本要求。采用SEM在120倍下观察其截面,发现PECP内部为致密的玉米粒,外部包裹一层PVA材料;在300倍下观察其表面,发现PECP表面粗糙斑驳、疏松多孔,这种特性使得PECP具有微生物附着生长的条件,存在水分进入与内部有机物释放的通道。

2.1.2 释碳性能

PECP释碳性能静态试验结果见图2。PECP材料经溶解和扩散释放有机物到水溶液中,起初为材

料表面和内部有机物因溶胀逐渐脱出的小分子物质快速溶解到水溶液中,淀粉等高分子有机物在微生物作用下分解成小分子有机物得以释放也是一个重要途径,有机物的溶解释放导致反应器中COD浓度快速升高,然后逐渐扩散达到浓度平衡;在第20天时PECP的有机物释放量达到262.49 mg/(L·g),之后逐渐趋于稳定、持续释放有机物,至第40天时有有机物释放量达到296.11 mg/(L·g)。而碎玉米粒的有机物释放量在第16天时达到最大值447.3 mg/(L·g),约38 d后有机物释放量降至22.5 mg/(L·g),持续时间相对较短。相比较而言,PECP材料的有机物释放速率相对稳定,释碳周期较长,可以起到长效供碳的作用。

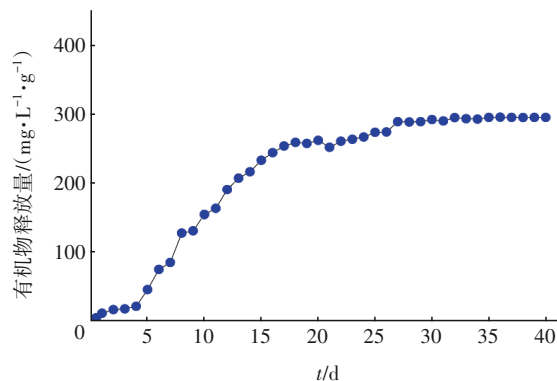


图2 PECP的有机物释放量

Fig.2 Organic matter release from PECP

2.1.3 释碳动力学

选取PECP释碳试验中第15、20、25、30、35、40天的有机物浓度数据,进行零级、一级和二级动力学拟合。动力学拟合基础数据如下:第15、20、25、30、35、40天PECP的有机物释放量分别为233.62、262.49、274.20、292.77、295.87、298.79 mg/(L·g)。结果显示,零级、一级和二级动力学拟合的相关系数(R^2)分别为0.8609、0.8387、0.9512,由此可知PECP材料的碳源释放过程更符合二级动力学,表达式如下:

$$\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (1)$$

即:

$$\frac{1}{c} = \frac{k}{t} + \frac{1}{c_m} \quad (2)$$

令 $K = \frac{1}{k}$,则式(2)变为:

$$K = \frac{c_m}{t_{1/2}} \quad (3)$$

式中: c_m 为单位质量PECP释放的有机物最大量,mg/(L·g),反映PECP的释碳能力; k 为常数,(L·g·d)/mg; K 为传质系数,表征有机物释放的难易程度,mg/(L·g·d); $t_{1/2}$ 为达到最大释碳量的一半时所用时间,表征释碳过程达到平衡状态的快慢程度,d。

经计算,单位质量PECP释放的有机物最大量 c_m 为304.75 mg/(L·g),高于闫续等^[11]采用聚乙烯醇包埋淀粉制备的缓释碳源的 c_m 值[99.60 mg/(L·g)]; $t_{1/2}$ =10.34 d,相较于整个释碳过程的时间,达到平衡状态的时间较短;传质系数 K 为29.47 mg/(L·g·d),表明有机物释放速率较低,具有一定的释碳长效性,可作为反硝化过程的碳源。

2.2 PECP静态反硝化效果

PECP静态反硝化试验结果如图3所示。随着PECP投加量由5 g/L增至20 g/L, NO_3^- -N和 NO_2^- -N的去除率分别由56.98%和40.00%升至80.65%和51.52%,而未投加PECP的对照组将污水中原有有机物消耗之后,由于缺少碳源补充,对应的去除率仅为9.58%和27.27%。另外,随着PECP投加量的增大,出水COD浓度逐渐升高,当PECP投加量为15 g/L时,出水COD浓度已超过50 mg/L,这是由于缓释碳源投加量增大,释放的有机物不能被微生物及时利用,导致出水COD浓度升高。由以上分析可知,在一定范围内,PECP投加量越大越有利于 NO_3^- -N和 NO_2^- -N的去除,但投加量过多会导致出水COD浓度升高甚至超标。从反硝化效果与经济成本考虑,PECP适宜的投加量为10 g/L。

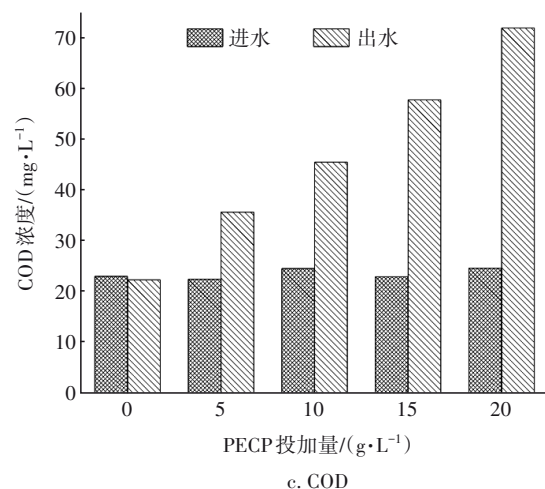
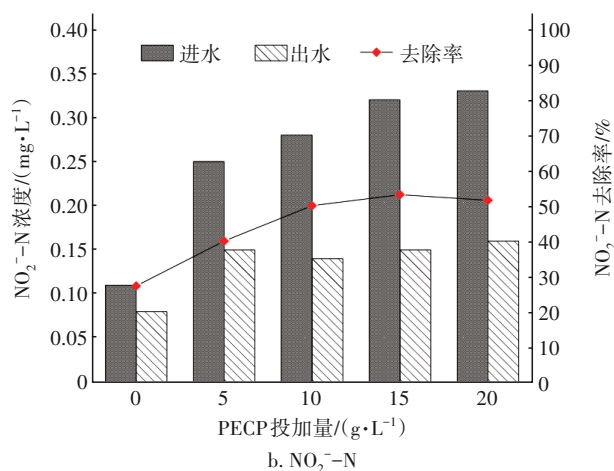
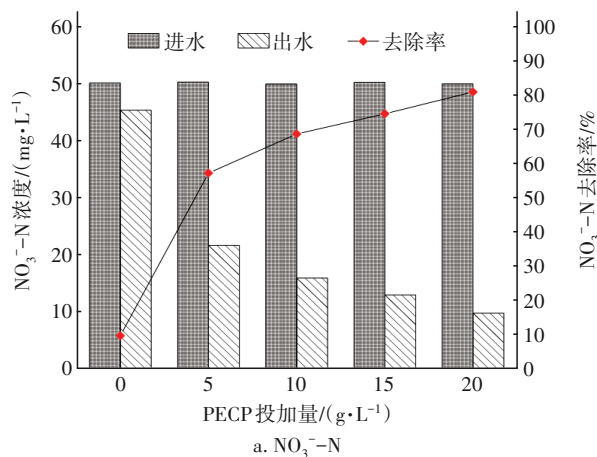


图3 PECP投加量对静态反硝化试验出水水质的影响

Fig.3 Effect of PECP dosage on effluent quality of static denitrification test

2.3 PECP连续动态反硝化效果

不同填料配比下反硝化滤柱对 NO_3^- -N和TN的去除效果如图4(a)和(b)所示。随着P:C从1:16提高到1:10,反硝化滤柱对 NO_3^- -N和TN的去除效果显著提高,扣除每组试验前5 d的适应期数据,两者的平均去除率分别升高了20.18%和20.28%。这是因为在缺氧条件下进行生物反硝化时,以有机物为电子供体、以 NO_3^- -N和 NO_2^- -N为电子受体,随着反硝化滤柱中PECP量的增加,其释放的有机物也随之增加,能够保证反硝化过程有充足的碳源,从而促进了反硝化脱氮。

不同填料配比下反硝化滤柱出水COD浓度的变化如图4(c)所示。随着P:C从1:16提高到1:10,反硝化滤柱出水COD平均浓度由32.7 mg/L逐渐升高到51.6 mg/L。这是由于在一定的硝酸盐负荷下,反硝化过程消耗的有机物数量一定,复合填料中

PECP占比的增大,使得有机物释放量随之增加,出水COD浓度升高,当P:C=1:10时,出水COD平均浓度超过50 mg/L,其他试验组出水COD平均浓度均低于50 mg/L。

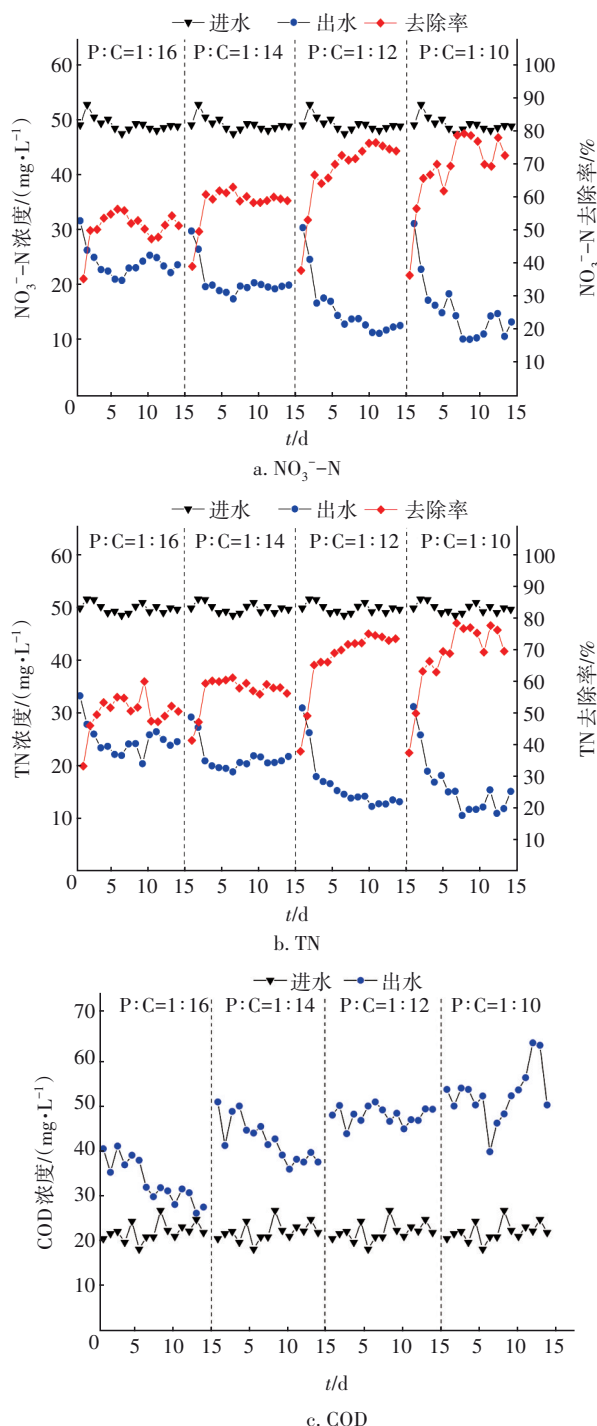


图4 填料配比对反硝化滤柱出水水质的影响

Fig.4 Effect of packing ratio on effluent quality of denitrifying filter column

反硝化滤柱中PECP的占比影响着反应器的脱

氮效果和出水COD浓度,PECP占比较低会造成碳源不足,导致脱氮效果不佳;PECP占比较高则会导致出水有机物浓度超标。当P:C=1:12时,经过5 d的适应期后,反硝化滤柱出水 NO_3^- -N和TN平均浓度分别为11.99、13.60 mg/L, NO_2^- -N浓度保持在0.10 mg/L以下,反硝化效果较好,且出水COD浓度低于50 mg/L、 NH_4^+ -N浓度在2.80 mg/L以下,出水各指标均可满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准要求;而未投加PECP的反硝化滤柱出水TN浓度为33.38 mg/L,远超过一级A标准限值。

综合考虑PECP投加量与出水水质,确定反硝化滤柱适宜的填料配比P:C为1:12,在此条件下,当进水TN浓度为51.42 mg/L时,反硝化滤柱对TN的去除率为74.44%,与未投加PECP相比,TN去除率提高了39.36%。

2.4 填料比对反硝化速率的影响

随着反硝化滤柱的填料配比P:C从1:16依次提高到1:14、1:12、1:10,反硝化速率逐渐升高,分别为1.478、1.626、1.751和1.781 $\text{mgN}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})$,这与反硝化效能变化趋势一致。在P:C未升至1:12之前,反硝化速率增长较快,而当P:C从1:12继续提高至1:10时,反硝化速率变化较小。碳源不足是反硝化速率较低的主要原因,随着P:C的提高,PECP释放的有机物增多,保证了反硝化过程有充足的电子供体,提高了反硝化速率;当有机物浓度超过一定范围时, NO_3^- -N降解过程遵从Monod方程,以最高的速率进行降解去除,因而继续提高P:C对反硝化速率影响不大。

另外,不同填料配比下反硝化滤柱中生物膜内的反硝化菌计数结果显示,随着P:C从1:16逐渐提高到1:10,反硝化菌的数量显著增加(2个数量级),依次为 7.0×10^4 、 1.25×10^5 、 3.0×10^5 、 1.7×10^6 CFU/mL,从而提高了反硝化滤柱的脱氮效果。

3 结论

① 采用聚乙烯醇包埋法制备了以玉米粒为有效释碳成分的固体缓释碳源(PECP),反硝化静态试验结果表明,当PECP投加量为10 g/L时,既能取得较好的反硝化效果,又不会造成出水有机物浓度超标;反硝化滤柱动态连续试验结果表明,当填料配比PECP:陶粒=1:12时,出水水质可达到国家一

级A标准,反硝化效果较好。

② PECP释碳过程满足二级动力学方程,有机物通过溶解和扩散到水体中为反硝化过程提供电子供体,同时促进反硝化菌的增殖,提高脱氮效果和反硝化速率。

③ PECP粗糙多孔,有利于微生物的附着生长,碳源最大释放量为304.75 mg/(L·g),释碳速率相对稳定,使用周期较长,价格低廉并可生物降解,用于污水深度处理具有广阔的前景。

参考文献:

- [1] BAO T, CHEN T H, WILLE M L. Production of zeolite composite filters using waste paper pulp as slow release carbon source and performance investigation in a biological aerated filter [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, 9: 38-46.
- [2] 高飞亚, 郭庆英, 余浩, 等. 反硝化深床滤池在一级A提标项目中的应用及运行效果[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(6): 63-66.
GAO Feiya, GUO Qingying, YU Hao, *et al.* Application and operation performance of denitrification deep-bed filter in upgrading project for first class A level criteria [J]. *China Water & Wasterwater*, 2019, 35(6): 63-66 (in Chinese).
- [3] 唐义, 马邕文, 万金泉, 等. 外加固体缓释碳源的两段反硝化工艺脱氮性能[J]. *环境科学*, 2021, 42(7): 3392-3399.
TANG Yi, MA Yongwen, WAN Jinqun, *et al.* Two-stage denitrification process performance with solid slow-release carbon source [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(7): 3392-3399 (in Chinese).
- [4] XIONG R, YU X X, YU L J, *et al.* Biological denitrification using polycaprolactone-peanut shell as slow-release carbon source treating drainage of municipal WWTP [J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 434-439.
- [5] 王润众, 郝瑞霞, 赵文莉. 醋酸酯淀粉和SPAN80在反硝化缓释碳源中的应用[J]. *中国给水排水*, 2015, 31(7): 13-17.
WANG Runzhong, HAO Ruixia, ZHAO Wenli. Application of SPAN80 and starch acetate in slow-release carbon source for denitrification [J]. *China Water & Wasterwater*, 2015, 31(7): 13-17 (in Chinese).
- [6] LI P, ZUO J E, WANG Y J, *et al.* Tertiary nitrogen removal for municipal wastewater using a solid-phase denitrifying biofilter with polycaprolactone as the carbon source and filtration medium [J]. *Water Research*, 2016, 93: 74-83.
- [7] 王登敏, 张立秋, 李淑更, 等. 玉米芯固体碳源生物膜SND处理低碳源污水[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(10): 99-104.
WANG Dengmin, ZHANG Liqiu, LI Shugeng, *et al.* SND treatment of low-carbon source sewage with corncob solid carbon source biofilm [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(10): 99-104 (in Chinese).
- [8] THAKUR S, SHARMA B, VERMA A, *et al.* Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 198: 143-159.
- [9] 邵兵, 张立秋, 李淑更, 等. 2种缓释碳源材料的释碳特性及脱氮性能研究[J]. *水处理技术*, 2020, 46(12): 34-38, 42.
SHAO Bing, ZHANG Liqiu, LI Shugeng, *et al.* Effect of anion type on the removal of titanium dioxide nanoparticles by coagulating sedimentation [J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(12): 34-38, 42 (in Chinese).
- [10] 张瑾. 基于不同固体碳源生物反硝化性能及典型碳源生物膜特征研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2018.
ZHANG Jin. Studies on Denitrification Performance and Biofilm Characteristics of the Different Solid Carbon Source-based Denitrication System [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2018 (in Chinese).
- [11] 闫续, 许柯, 耿金菊, 等. 两种释碳材料的制备及其性能研究[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(11): 1984-1990.
YAN Xu, XU Ke, GENG Jinju, *et al.* Preparation and properties of two kinds of carbon releasing material [J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(11): 1984-1990 (in Chinese).

作者简介:严子春(1970-),男,甘肃古浪人,博士,教授,主要从事水处理理论与技术研究。

E-mail: yanzichun@mail.lzjtu.cn

收稿日期:2022-02-11

修回日期:2022-04-21

(编辑:刘贵春)