



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202103145

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

朱磊, 唐海, 宋珍霞, 等. ZVIP-CRI 协同体系强化低 C/N 比污水的脱氮机理及性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(9): 3049-3059.

ZHU Lei, TANG Hai, SONG Zhenxia, et al. Research of mechanism and performance of nitrogen removal enhancement for Low C/N ratio polluted water by ZVIP-CRI synergistic system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(9): 3049-3059.

## ZVIP-CRI 协同体系强化低 C/N 比污水的脱氮机理及性能

朱磊, 唐海\*, 宋珍霞, 殷久龙, 刘娣, 黄婷婷

安徽工程大学化学与环境工程学院, 芜湖 241000

第一作者: 朱磊(1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 环境生物技术等。Email: 497749034@qq.com

\*通信作者: 唐海(1976—), 男, 硕士, 教授。研究方向: 水处理技术等。Email: tanghai@ahpu.edu.cn

**摘要** 针对当前低 C/N 比污水脱氮效率低的问题, 探索了微米零价铁粉(ZVIP)强化人工快渗(CRI)脱氮的可行性。考察了铁砂体积比( $V_{Fe/S}$ )、湿干时间比( $T_{w/D}$ )和进水 C/N 比(C/N)对 ZVIP-CRI 协同体系总氮(TN)去除率、电子传递活性(INT-ETS)和填料功能菌群的影响。结果表明: 当 TN 平均进水质量浓度为  $50.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、水力负荷周期为 12 h 时, 在  $V_{Fe/S}$  为 10%、 $T_{w/D}$  为 1/3 和 C/N 为 4 的优化条件下运行 30 d 后, 该协同体系 TN 平均出水质量浓度为  $25.82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 与传统 CRI 相比, TN 去除率提高了 17.80%; 填料平均 INT-ETS 值为  $109.04 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ , 是传统 CRI 的 5.14 倍, 证实了 ZVIP 不仅可作为有效的电子供体稳定能强化 CRI 脱氮, 而且在交替好氧(落干)和缺氧(淹没)运行环境下显著增加了电子传递活性, 强化了 CRI 的长效脱氮性能。利用高通量测序对填料菌群组成进行了对比研究, 发现 *Thiobacillus* 反硝化菌属在协同体系中占绝对优势, 相对丰度均高于 40%, *Aquimonas*, *Brevundimonas*, *Hydrogenophaga* 等厌氧氨氧化功能菌属丰度均有增加, 据此推测, 该协同体系可能存在多种生物脱氮途径。

**关键词** 零价铁粉; CRI; 低 C/N 比; 电子传递活性; 脱氮

当前我国农村生活污水因其废水 C/N 比偏低, 致使反硝化所需碳源不足, 无法提供充足电子, 抑制了生物脱氮过程<sup>[1]</sup>。近年来, 研究者探索采用微气泡曝气生物膜反应器<sup>[2]</sup>, AOA-SBR<sup>[3]</sup>, CW-BER<sup>[4]</sup>、微生物燃料电池<sup>[5-6]</sup>和超滤膜与硝化/反硝化<sup>[7]</sup>等方法, 以改善低 C/N 比污水脱氮效率低的现状; 尤其在利用废弃生物质作为固体缓释碳源方面做了大量的研究<sup>[8-11]</sup>, 在一定程度上达到了强化脱氮的目的; 但该方法存在因释放不稳定导致出水有机物过高的问题。因此, 探寻节能高效、简单易行的脱氮新技术具有十分重要的意义。

人工快渗(constructed rapid infiltration, CRI)滤料渗透性能良好、干湿交替运行、兼具过滤和生物降解的双重功能, 因而具有基建投资少、工艺简单、管理方便和能耗低等优点, 在处理农村生活污水和受污染地表水方面备受关注<sup>[12-15]</sup>。近年来, 陈佼等<sup>[16]</sup>运用亚硝化-厌氧氨氧化工艺, 为解

收稿日期: 2020-03-21; 录用日期: 2021-07-14

基金项目: 安徽省重点研究与开发计划面上攻关项目(201904a07020083)

决CRI系统TN去除率低的问题提供了新方法;SU等<sup>[17]</sup>设计了以砾石、沙子、焦炭和沸石为混合填料的新型CRI,实现了90%的TP的去除率,其在改变CRI运行方式、补充有机碳源和多技术耦合等研究方面亦取得了一定的进展。

铁型反硝化技术是以零价铁(ZVI)或 $\text{Fe}^{2+}$ 替代有机物作为反硝化电子供体的新型脱氮技术,是处理低C/N比污水有效途径之一<sup>[18]</sup>。纳米零价铁(nZVI)因其粒径小、比表面积大和反应活性高等优点在强化微生物脱氮方面得到了较好的应用<sup>[19-22]</sup>,但其在实际应用存在抗氧化性弱、易团聚和易堵塞系统等缺点<sup>[23]</sup>。ZHAO等<sup>[20-21]</sup>以SA/Mt-nZVI作为额外的电子供体处理污水时,发现增加了10%~20%的TN去除率;将花生壳固体碳源与nZVI联用使用显著改善了自养和异养反硝化作用,从而强化生物脱氮效率。

基于CRI的优势和nZVI处理低C/N比污水的不足,本研究向CRI系统填料中混入微米粒径的零价铁粉(记作ZVIP),构建了ZVIP-CRI协同体系。在改善CRI渗透性能的同时,通过营造干湿交替(好氧/缺氧)的运行环境,强化ZVIP缓慢氧化腐蚀释放电子,探索ZVIP强化CRI处理低C/N比污水脱氮的可行性。考察了铁砂体积比( $V_{\text{Fe/S}}$ )、湿干时间比( $T_{\text{W/D}}$ )和碳氮比(C/N)对ZVIP-CRI协同体系INT-ETS和TN去除率的影响,并通过高通量测序分析了填料脱氮功能菌群变化,探索了可能的脱氮机制,以期ZVIP强化CRI反硝化脱氮性能研究提供参考。

## 1 材料及方法

### 1.1 装置及材料

采用聚氯乙烯材料搭建模拟CRI中试系统。单个反应柱内径为20 cm,柱高180 cm,填料层高度为130 cm。反应柱顶部设置布水管均匀布水,在侧面设置出水采样口。ZVIP为工业级零价铁粉,含Fe量 $\geq 98.55\%$ ,铁粉颗粒呈现小球状,粒径为0.5~5  $\mu\text{m}$ 。河砂采用天然河砂,粒径为0.25~0.5 mm。

### 1.2 挂膜启动

采用自然接种方式挂膜启动,依照C:N:P=100:5:1,分别向水中添加适量的 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 等营养物质,并混入10%体积比的城市污水厂厌氧消化池污水,配置的模拟污水COD约为(300  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),通过逐步提高系统水力负荷启动CRI。在水力负荷周期24 h, $T_{\text{W/D}}$ 为1:2的条件下连续稳定运行,当运行至第16天时,水力负荷达到1.0  $\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$ ,COD去除率达到60%以上。镜检发现生物相良好,系统微生物已逐渐稳定,再持续稳定运行5个周期后确认挂膜成功。后续采用人工配水,分别以 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 和 $\text{NaNO}_3$ 为唯一碳源和氮源,配置实验所用的模拟含氮污水。以上实验均在室温( $25\pm 3$ )  $^\circ\text{C}$ 条件下进行。

### 1.3 实验方案设计

以一定比例的ZVIP和河砂作为CRI柱的填料,均匀混合后填入CRI柱中。未投加ZVIP记为传统CRI,投加ZVIP的记为ZVIP-CRI协同体系。脱氮可行性实验搭建了3组实验柱,影响因素实验分别考察了湿干比( $T_{\text{W/D}}$ )、C/N比和铁砂体积比( $V_{\text{Fe/S}}$ )对INT-ETS值和TN去除率的影响。具体实验方案如表1和表2所示。

### 1.4 分析方法

COD采用快速消解分光光度法(HJ/T 399-2007)。 $\text{NO}_3^-$ -N采用紫外分光光度法(GB HJ/T 346-2007)。TN采用过硫酸钾氧化/紫外分光光度法(GB/T 11894-1989)。根据对电子活性的相

表1 脱氮可行性实验方案

Table 1 Plan of feasibility experiment of nitrogen removal

实验 柱号	铁砂 体积比	进水水质 C/N	进水水质		运行条件
			COD /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_3^-$ -N ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	
R <sub>1</sub>	0	4	200	50	水力负荷周期为12 h、 $T_{\text{W/D}}$ 为1:2条件下运行15 d
R <sub>2</sub>	5%	0	0	50	
R <sub>3</sub>	5%	4	200	50	

关研究<sup>[24-26]</sup>, 利用电子传递体系 (Electron Transport System, ETS) 方法检测系统 ETS 活性, 通过对比系统 ETS 值, 分析其与脱氮性能的相关性。INT-ETS 具体测定方法如下: 以碘硝基四氮唑 (INT) 作为脱氢酶活性测定剂, 通过测定还原产物的吸光度来定量负载微生物在呼吸链上的电子传递速率<sup>[27-28]</sup>, 即向 10 mL 的离心管中依次加入 0.3 mL 混合液、1.5 mL 的 Tris-HCl 缓冲液和 1.0 mL 的 0.2% INT 溶液, 将制备完的样品放在 37 °C 的振荡器内, 暗处振荡培养 30 min, 再加入浓度为 37% 的 1.0 mL 的甲醛溶液以终止酶反应。将样品在 4 000 r·min<sup>-1</sup> 下离心 5 min, 弃去上清液, 加入 5.0 mL 的甲醇, 混合搅拌均匀, 在 37 °C 下暗处振荡萃取 10 min。在 4 000 r·min<sup>-1</sup> 下再离心 5 min, 并在紫外分光光度计 485 nm 处读取萃取液的吸光度, 经过离心沉淀后在 105 °C 条件下烘干 1 h 后称量生物量干质量。利用碘硝基四氮唑 (INT) 检测电子传递体系活性 (INT-ETS) 的计算如式 (1) 所示。

$$R = \frac{D_{485} \cdot V}{k_1 W t} \quad (1)$$

式中:  $R$  为 INT-ETS 值,  $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ ;  $D_{485}$  为波长 485 nm 处上清液吸光度;  $V$  为萃取剂体积, mL;  $k_1$  为标准曲线斜率,  $W$  为生物量干质量, mg;  $t$  为培养时间, h。

高通量测序: 取一定量样品, 在样品管中加入适量的 PBS 溶液强烈振荡, 使样品表面菌体能够被洗出, 取适量洗过的液体离心沉淀, 具体提取步骤参照商业 DNA 提取试剂盒 (Magen Hipure Soil DNA kit, 中国) 完成。从每个样品中提取 250 mg 的 DNA, 测定其吸光度, 并通过 1% 琼脂糖凝胶电泳检查 DNA 质量与完整性。使用 Qubit 2.0 荧光仪 (Invitrogen 公司, 美国) 对基因组 DNA 的浓度进行定量, 以确定 PCR 反应加入的 DNA 量。PCR 所用的引物已经融合了 Illumina MiSeq 平台 (Illumina, San Diego, USA) 测序平台的 V3~V4 通用引物, 使用以下引物对聚合酶链反应 (PCR) 扩增 V3 和 V4 区域: 正向 5'-CCT ACG GRR BGC ASC AGK VRV GAAT-3' 和反向 5'-GGA CTA CNY VGG GTW TCTAAT CC-3'。利用检测试剂盒对回收的 DNA 精确定量, 以方便将样品与 100% 乙醇按 1:1(v:v) 的比例等量混合后测序。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZVIP 强化 CRI 脱氮可行性分析

对 ZVIP 作为电子供体强化 CRI 脱氮的可行性进行了实验探索, 结果如图 1~图 3 所示。由图 1~图 3 可以看出,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  中  $\text{NO}_3^-$ -N 和 TN 的平均去除率分别为 28.68% 和 21.32%、30.20% 和 24.49%、35.22% 和 30.20%, 其中 INT-ETS 的平均值分别为 14.54、15.70 和 32.01  $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。对比  $\text{NO}_3^-$ -N 和 TN 的去除率发现, 因电子供给不足, 反硝化不彻底, 导致  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  的  $\text{NO}_3^-$ -N 和 TN 去除率有一定的差值 (7.36%、5.70% 和 5.02%)。  $R_1$  的 TN 去除率低于  $R_2$ , 且  $R_3$  的 TN 去除率远高于  $R_1$  和  $R_2$ 。由

表 2 影响因素实验方案

Table 2 Plan of influencing factor experiment

影响因素	因素水平	运行条件		
		水力负荷周期/h	进水C/N	$T_{w/D}$
$T_{w/D}$	1:2、1:3和1:4	12	4	—
C/N比	2、3和4	12	—	1:3
铁砂体积比	0%、5%、10%和20%	12	4	1:3

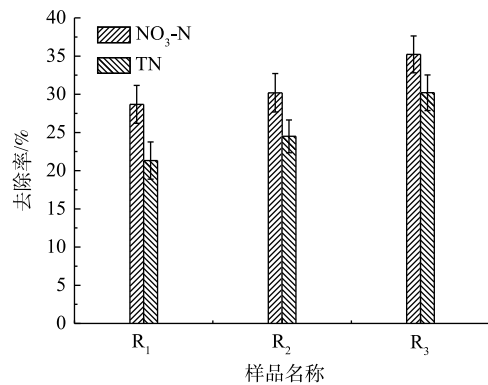
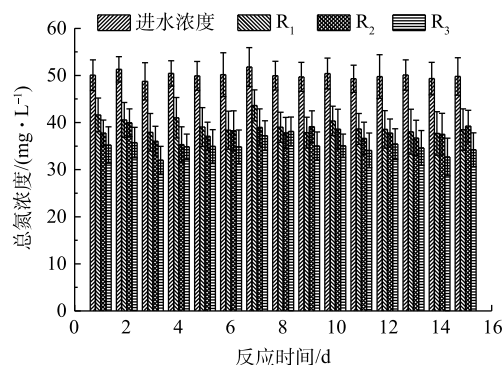
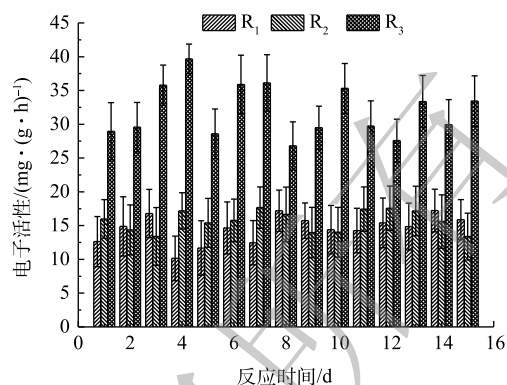


图 1  $R_1$ ~ $R_3$  对 TN/ $\text{NO}_3^-$ -N 平均去除率

Fig. 1 Average removal efficiency of TN/ $\text{NO}_3^-$ -N at  $R_1$ ~ $R_3$

图2 R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>出水总氮浓度Fig. 2 The concentration of TN at R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>图3 R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>电子传递活性Fig. 3 INT-ETS at R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>

由此可见,在不投加有机碳源下,ZVIP亦可有效增强对NO<sub>3</sub>-N的去除。INT-ETS值反映了脱氮过程中的电子传递活性。对比R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>的INT-ETS值和TN去除率可知,补充有机碳源可增强电子传递活性,加快反硝化过程,从而获得更好的脱氮性能。

## 2.2 不同影响因素对ZVIP/CRI协同体系脱氮的影响

1) 湿干比对ZVIP/CRI协同体系脱氮的影响。不同湿干比对INT-ETS值和TN出水质量浓度的影响如图4~5所示。在水力负荷周期为12 h、进水C/N为4、协同体系的T<sub>w/d</sub>分别为1:2、1:3和1:4时,TN平均出水质量浓度分别为(33.10±2.08)、(28.02±2.20)和(29.85±2.33) mg·L<sup>-1</sup>,T<sub>w/d</sub>为1:3相较于1:2和1:4的体系中,TN平均去除率分别提高了10.36%和3.91%,INT-ETS平均值分别为(56.28±23.93)、(81.32±36.80)和(65.53±30.31) mg·(g·h)<sup>-1</sup>,T<sub>w/d</sub>为1:3时的INT-ETS平均值是1:2和1:4时的1.44倍和1.24倍。不同T<sub>w/d</sub>条件对传统CRI和V<sub>Fe/S</sub>为10%的协同体系INT-ETS值与TN去除率的相关性结果如图6所示。由图6可知,其可决系数R<sup>2</sup>分别为0.652 9和0.751 2(均大于0.6)。可见,不同T<sub>w/d</sub>条件下的INT-ETS值均可作为衡量TN去除率的指标,且V<sub>Fe/S</sub>为10%的协同体系相关性更高。

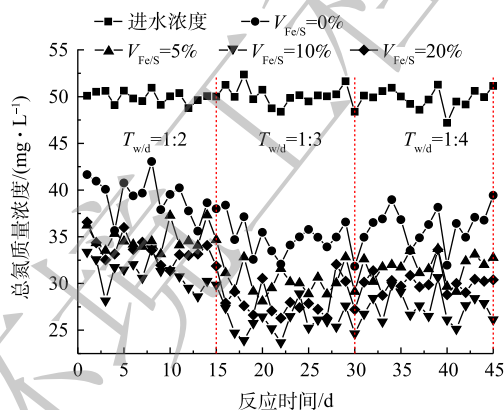


图4 不同湿干比下TN出水质量浓度

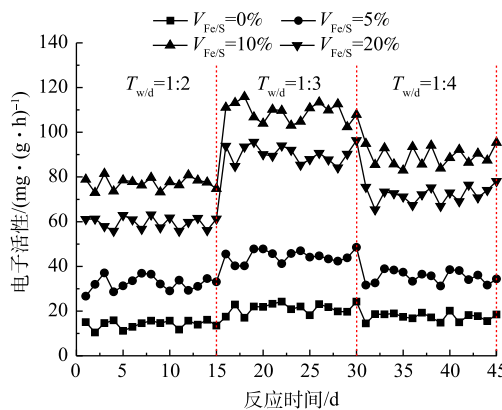
Fig. 4 The TN concentration at different T<sub>w/d</sub>

图5 不同湿干比下INT-ETS值

Fig. 5 INT-ETS value at different T<sub>w/d</sub>

2) C/N 比对ZVIP/CRI体系脱氮的影响。C/N 比对出水TN浓度影响结果见图7和图8。在水力负荷周期为12 h、T<sub>w/d</sub>为1:3、C/N为2、3和4时,传统CRI中TN的平均出水质量浓度为40.79、37.04和31.85 mg·L<sup>-1</sup>,平均去除率为18.53%~35.92%,系统平均INT-ETS值分别为14.80、21.65和27.22 mg·(g·h)<sup>-1</sup>。可见,C/N比变化会影响系统内电子传递活性,进而影响到出水TN质量浓度。

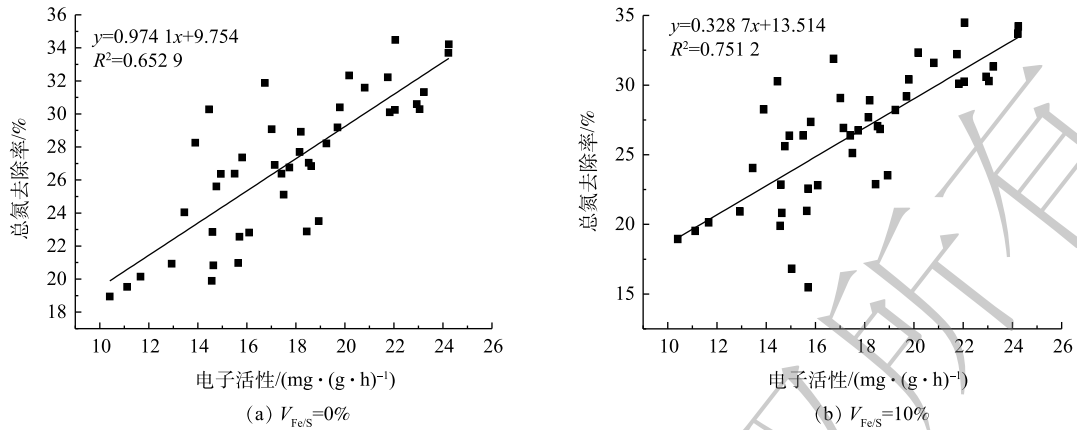


图 6 不同湿干比下 INT-ETS 值与 TN 去除率的相关性

Fig. 6 Correlation between INT-ETS and TN removal rate at different  $T_{W/D}$

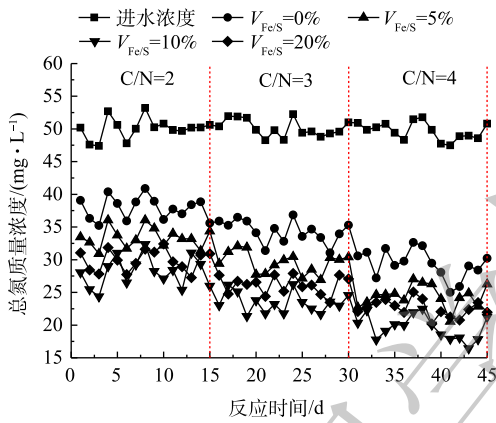


图 7 不同 C/N 比下 TN 出水质量浓度

Fig. 7 The concentration of TN at different C/N

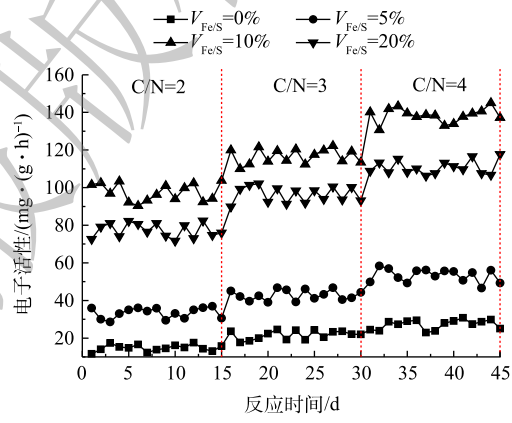


图 8 不同 C/N 比下 INT-ETS

Fig. 8 ETS at different C/N

协同体系在 C/N=2、3 和 4 运行时, TN 出水质量浓度分别为  $(33.07 \pm 3.22)$ 、 $(28.37 \pm 3.31)$  和  $(23.61 \pm 2.84) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 对应 TN 平均去除率分别为  $(33.96 \pm 6.42)\%$ 、 $(43.42 \pm 6.61)\%$  和  $(52.49 \pm 5.73)\%$ 。相应的平均 INT-ETS 值分别为  $(69.42 \pm 36.04)$ 、 $(85.34 \pm 42.45)$  和  $(100.84 \pm 47.51) \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。对比发现, C/N=4 时 TN 平均去除率比 C/N=2 和 3 的去除率分别提高了 18.53% 和 9.07%。

3) 铁砂体积比对 ZVIP-CRI 协同体系脱氮的影响。由图 4~图 5 可知, 不同  $V_{\text{Fe/S}}$  对 ZVIP-CRI 协同体系的 TN 去除率和电子活性有较大的影响。在水力负荷周期为 12 h、 $T_{W/D}$  为 1:3、C/N 为 4,  $V_{\text{Fe/S}}$  分别为 0%、5%、10% 和 20% 时, 系统 TN 的平均出水质量浓度分别为 34.73、30.14、25.82 和 28.10  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , TN 平均去除率依次为 30.68%、39.80%、48.42% 和 43.89%, 系统中的平均 INT-ETS 值分别为 21.22、44.52、109.04 和 90.40  $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。随着 ZVIP 投加量的增加, TN 去除率和 INT-ETS 值均呈先上升后下降的趋势。可见,  $V_{\text{Fe/S}}$  会影响系统内电子传递活性, 进而影响出水 TN 浓度, 且协同体系中的 INT-ETS 值和 TN 去除率均高于传统 CRI。对比不同  $V_{\text{Fe/S}}$  下的 INT-ETS 值可知, 在  $V_{\text{Fe/S}}$  为 10% 时, 系统平均 INT-ETS 最高, 分别为  $V_{\text{Fe/S}}$  为 0%、5% 和 20% 时的 5.14、2.45 和 1.21 倍, 其对应的 TN 去除率分别提高了 17.74%、8.62% 和 4.53%。

### 2.3 ZVIP 强化 CRI 脱氮菌群结构变化

在水力负荷周期为 12 h、 $T_{W/D}=1:3$ 、C/N=4 的条件下, 分别从  $V_{\text{Fe/S}}$  为 0%、5%、10% 的 3 组 CRI 柱中取样, 记作  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ 。采用高通量测序对微生物群落结构进行了分析, 结果如图 9 所

示。由图9可知,在淹没(厌氧)条件下,陶厄氏菌属(*Thauera*)在反应器中占绝对优势<sup>[24]</sup>;相对丰度较高的有*Brevundimonas*和*Arenimonas*和*Tabrizicola*菌属,其均与反硝化作用密切相关<sup>[29-30]</sup>;同时,还含有一定丰度的厌氧氨氧化菌属(AAOB)*Hydrogenophaga*<sup>[31-32]</sup>。上述各类菌属共同构成了ZVIP-CRI反硝化系统中的优势菌属,为强化脱氮效率提供了稳定的微生物群落结构基础,这与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子在反硝化中的促进作用基本一致<sup>[33]</sup>。在样品 $S_2$ 和 $S_3$ 中,*Thauera*相对丰度由 $S_1$ 的77.88%降低至76.32%和44.88%,*Tabrizicola*相对丰度由0.11%提高至3.57%和2.73%,*Brevundimonas*相对丰度由0.28%提高到1.22%和5.36%,*Arenimonas*相对丰度由4.54%降低至0.39%和0.28%,*Hydrogenophaga*相对丰度由4.19%提高到4.84%和10.55%。这在某种程度上证实了在协同体系中的自养反硝化作用被强化,这主要是因为富铁环境有利于反硝化微生物的聚集,同时也说明系统中可能存在多种生物脱氮途径,从而有利于脱氮效率的提高。

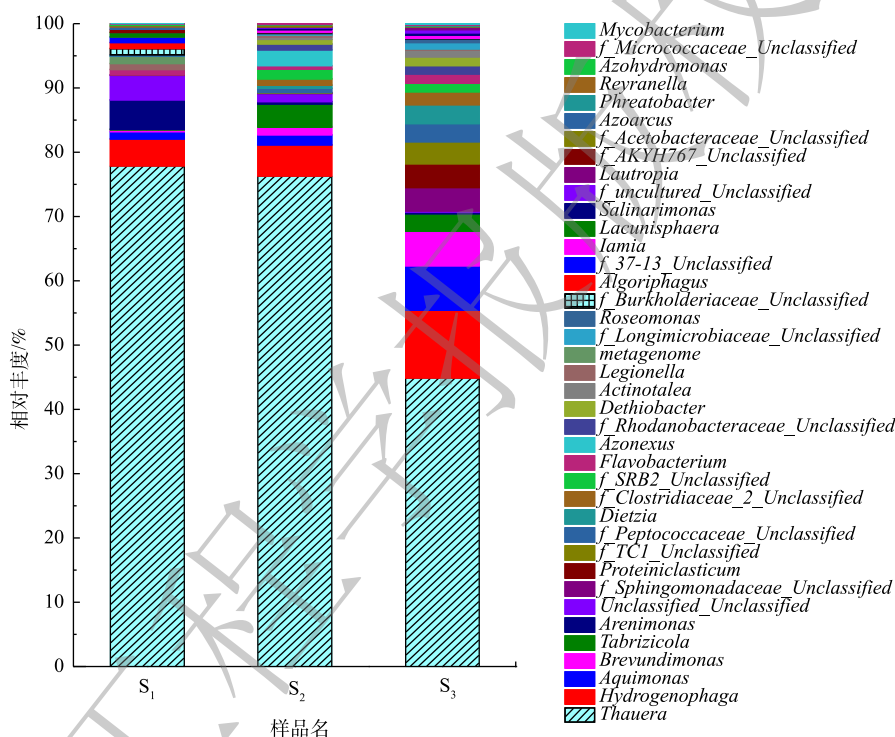


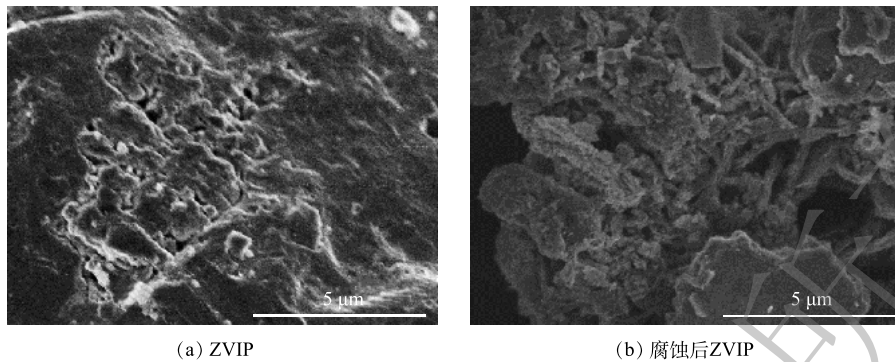
图9  $S_1$ ~ $S_3$  细菌属水平群落结构及分布

Fig. 9 Bacterial community structure and distribution of the samples at genus level in the  $S_1$ ~ $S_3$

## 2.4 机理初探

上述结果表明,在相同进水和水力负荷周期条件下,ZVIP/CRI协同体系的脱氮效果明显高于传统CRI,且随着ZVIP投加量的增加,电子传递活性更高。这可归因于ZVIP腐蚀后具有疏松多孔结构(图10),对微生物具有较好的界面富集作用,不仅有利于电子转移及生物转化,而且可通过填料的吸附截留降低出水TN浓度;同时ZVIP腐蚀产生的 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2$ 可为微生物代谢提供电子供体和营养物质,提高微生物脱氢酶活性<sup>[34-35]</sup>,电子参与了反硝化细菌(NB)的脱氮反应<sup>[36-37]</sup>(式(2))。高通量测序结果亦表明,反硝化菌属丰度显著增加,这与叶星等<sup>[38]</sup>得出的反硝化生物滤池脱氮效果和脱氢酶活性之间的关系结论相一致。值得注意的是,相比 $S_1$ 和 $S_2$ , $S_3$ 出现了一定丰度的厌氧氨氧化菌属,这可能是 $\text{NO}_3^-$ -N被ZVIP直接还原后(式(3)),其主要产物 $\text{NH}_4^+$ -N在CRI淹没(缺氧)环境中,在厌氧氨氧化细菌的作用下,达到强化脱氮的目的<sup>[39-40]</sup>。

通过改变系统湿干时间比,使系统内淹没、落干时间发生变化。在传统CRI中,在淹水时间



(a) ZVIP

(b) 腐蚀后ZVIP

图 10 零价铁粉 SEM 图

Fig. 10 SEM images of zero valent iron powder

较长的条件下, 自然复氧量降低, 有机碳源氧化分解不足, 对异养反硝化细菌提供的电子数量减少, 从而影响 CRI 反硝化脱氮性能<sup>[10,14]</sup>。传统 CRI 与协同体系对 TN 平均去除率均是先升高后降低, 系统内的 INT-ETS 值也与去除率呈正相关趋势, 协同体系在运行 30 d 内仍具有较好的微生物活性, 保持了较高的 TN 去除率。有研究<sup>[41]</sup>表明, 铁在有氧环境下会在其表面形成一层致密的钝化氧化膜, 其主要成分为针铁矿 (FeOOH), 该钝化氧化膜阻碍了 Fe 腐蚀释放电子, 也抑制了电子转移; 而在 CRI 淹没 (缺氧) 环境中会发生析氢腐蚀 (式 (4)), 产生的大量 H<sub>2</sub> 会在水中形成电子及 H<sup>+</sup>, 而在酸性条件下, FeOOH 可与 H<sup>+</sup> 迅速生成 Fe<sup>3+</sup>, 并转化为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (式 (5)), 导致腐蚀层中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 组分相对含量急剧增大, 强化了电子在系统填料中的流转传递<sup>[42]</sup>; 另外, 腐蚀产物也加速了反硝化得电子的效率, 在反硝化细菌 (NB) 和氢型反硝化细菌 (HDB) 作用下, 相对于传统的 CRI 反硝化过程, 铁自氧反硝化、厌氧氨氧化和氢自养反硝化和分别由铁参与反应产生的氢作为电子供体或铁直接作为电子供体, 在铁自身被氧化的同时, 实现硝酸盐的还原与去除, 增强了系统整体长效脱氮性能。

在落干时间较长的条件下, 传统 CRI 中反硝化的电子供给减少, 从而抑制了自养反硝化反应<sup>[42]</sup>的进行; 但该系统会增加自然复氧量, ZVIP 发生的吸氧腐蚀反应 (式 (6)) 使其释放电子数量增加, 改善了系统内的 ETS; 加速传统有机碳源的氧化分解, 进而造成了其对异养反硝化细菌提供的电子数量的增加; 同时, 在下一反应周期内, 淹水期可以吸附的 NO<sub>3</sub>-N 数量也会增加。因此, 适宜的湿干比将直接改变系统内电子活性和脱氮效率<sup>[14,44]</sup>。进一步的对比研究表明, 在不同 C/N 比条件下, 协同体系比传统 CRI 降低了 TN 积累。传统 CRI 中 C/N 比越大, 厌氧段可利用有机物增多, 分解产生的电子数量增多, 反硝化更彻底; 而在协同体系中增大有机物浓度, 既提高厌氧段异养反硝化脱氮作用, 又促进了 ZVIP 的腐蚀, 使 ZVIP 加速氧化生成 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup>, 补充系统内的电子供给, 加强了氢自养反硝化脱氮效果<sup>[14]</sup>; 此外, H<sup>+</sup> 加剧 ZVIP 腐蚀, 增强了系统内电子传递活性, 强化了脱氮效率, 使反硝化脱氮更彻底, 因此, 在处理低 C/N 污水时, 协同体系具有更佳的脱氮性能。其脱氮机制如图 11 所示。

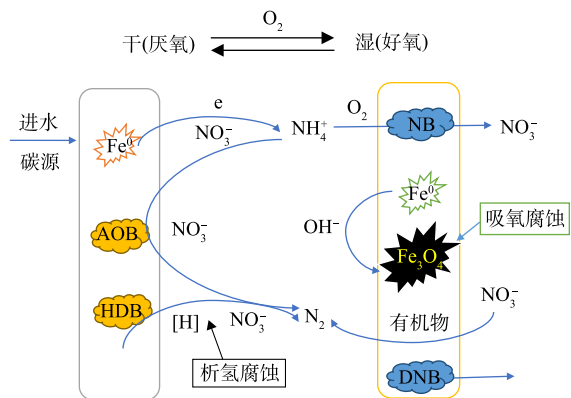
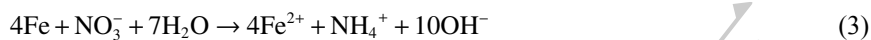
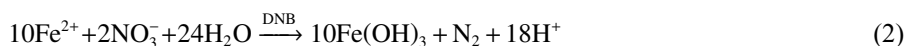


图 11 ZVIP-CRI 协同体系脱氮机理图

Fig. 11 Nitrogen removal mechanism diagram of ZVIP-CRI synergistic system



### 3 结论

1) 在 CRI 系统填料中混入 ZVIP, 通过使其氧化腐蚀产生电子代替传统有机碳源能促进自养反硝化反应的进行, 同时在 CRI 交替好氧(落干)和缺氧(淹没)环境中增强了电子传递活性, 增强了长效脱氮性能。

2) 改变湿干比、C/N 比和铁砂体积比会对协同体系脱氮效果产生较大的影响, 在水力负荷周期为 12 h,  $T_{\text{WD}}=1:3$ 、 $V_{\text{Fe/S}}=10\%$  和 C/N=4 条件下, 系统 TN 平均出水质量浓度为  $25.82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 相比传统 CRI, ZVIP-CRI 协同体系中的 TN 去除率提高了 17.80%; 且协同体系在低 C/N 下显著改善了 TN 的去除效果, 为解决传统 CRI 在处理低 C/N 废水时脱氮效果不佳提供了新途径。

3) *Thiobacillus* 反硝化菌属占绝对优势, 厌氧氨氧化功能菌属丰度增加。与传统 CRI 相比, 协同体系内自养反硝化微生物与厌氧氨氧化微生物相对丰度均有所增加, 说明该系统中可能存在多种生物脱氮途径, 有利于提高脱氮效率。

### 参考文献

- [1] SUN S P, C P I N, BRIAN MERKEY, et al. Effective biological nitrogen removal treatment processes for domestic wastewaters with low C/N ratios: A review[J]. *Environmental Engineering Science*, 2010, 27(2): 111-126.
- [2] 刘春, 王聪聪, 陈晓轩, 等. 微气泡曝气生物膜反应器处理低C/N比废水脱氮过程[J]. *环境科学*, 2019, 40(2): 754-760.
- [3] 巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 等. 后置短程反硝化AOA-SBR工艺实现低C/N城市污水的脱氮除磷[J]. *环境科学*, 2019, 40(1): 360-368.
- [4] YUAN, HE, YU H, et al. High-effective denitrification of low C/N wastewater by combined constructed wetland and biofilm-electrode reactor (CW-BER)[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 203: 245-251.
- [5] LI W, LIN Y, WU L, et al. Enhanced nitrogen removal of low C/N wastewater using a novel microbial fuel cell (MFC) with *Cupriavidus* sp. S1 as a biocathode catalyst (BCS1)[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2020, 95(4): 1203-1215.
- [6] DENG L, NGO H H, GUO W, et al. Evaluation of a new sponge addition-microbial fuel cell system for removing nutrient from low C/N ratio wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018: 166-175.
- [7] 邢金良, 张岩, 陈昌明, 等. CEM-UF组合膜-硝化/反硝化系统处理低C/N废水及种群结构分析[J]. *环境科学*, 2018, 39(3): 1342-1349.
- [8] YUAN C, ZHAO F, ZHAO X, et al. Woodchips as sustained-release carbon source to enhance the nitrogen transformation of low C/N wastewater in a baffle subsurface flow constructed wetland[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 124840.
- [9] ZHOU X, CHENG L, LIANG, et al. An innovative biochar-amended substrate vertical flow constructed wetland for low C/N wastewater treatment: Impact of influent strengths[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 844-850.



- [10] GUAN L, HAIBUAN, PENG, et al. Enhanced nitrogen removal of low C/N wastewater in constructed wetlands with co-immobilizing solid carbon source and denitrifying bacteria[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 280: 337-344.
- [11] ZHOU X, LIANG C, JIA L, et al. An innovative biochar-amended substrate vertical flow constructed wetland for low C/N wastewater treatment: Impact of influent strengths[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 844-850.
- [12] XU W L, ZHANG W, JIAN Y, et al. Analysis of nitrogen removal performance of constructed rapid infiltration system (CRIS)[J]. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2017, 15: 199-206.
- [13] WANG M, ZHANG H. Chemical oxygen demand and ammonia nitrogen removal in a non-saturated layer of a strengthened constructed rapid infiltration system[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2017, 228(11): 440-441.
- [14] FANG Q L, XU W L, XIA G H, et al. Effect of C/N ratio on the removal of nitrogen and microbial characteristics in the water saturated denitrifying section of a two-stage constructed rapid infiltration system[J]. *International Journal of Environmental Research & Public Health*, 2018, 15(7): 1469.
- [15] CHEN J, LU Y, CHENG J, et al. Effect of starvation on the nitrification performance of constructed rapid infiltration systems[J]. *Environmental Technology*, 2019, 40(11): 1408-1417.
- [16] 陈佼, 陆一新, 张建强, 等. CRI系统部分亚硝化的启动及菌群结构分析[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(1): 72-79.
- [17] SU C, ZHU X, SHI X, et al. Removal efficiency and pathways of phosphorus from wastewater in a modified constructed rapid infiltration system[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 267: 122063.
- [18] 王茹, 赵治国, 郑平, 等. 铁型反硝化: 一种新型废水生物脱氮技术[J]. *化工进展*, 2019, 38(4): 2003-2010.
- [19] 周丰, 王翻翻, 钱飞跃, 等. 纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响[J]. *环境科学*, 2018, 39(1): 263-268.
- [20] ZHAO Y, SONG X, CAO X, et al. Modified solid carbon sources with nitrate adsorption capability combined with nZVI improve the denitrification performance of constructed wetlands[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 294: 122189.
- [21] ZHAO Y, XIN C, SONG X, et al. Montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron immobilized in sodium alginate (SA/Mt-NZVI) enhanced the nitrogen removal in vertical flow constructed wetlands (VFCWs)[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 608-617.
- [22] VODYANITSKII Y N, MINEEV V G. Degradation of nitrates with the participation of Fe(II) and Fe(0) in groundwater: A review[J]. *Eurasian Soil Science*, 2015, 48(2): 139-147.
- [23] 李靖, 范明杰, 刘翔, 等. 双表面活性剂修饰下纳米零价铁对水中Cr(VI)污染去除研究[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(10): 212-219.
- [24] JIAN H W, JUN Y, WEI H S, et al. Variation of TTC-ETS activity of activated sludge in SBR process[J]. *Advanced Materials Research*, 2011: 1328.
- [25] JUN Y, JIA N L, JING Y C, et al. Study on the relationship between the activity change of CAT and INT-ETS in Different Sludge System by Using SBR Process[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013: 2684.
- [26] 荣宏伟, 张耀坤, 张朝升, 等. INT-ETS活性及AUR和SOUR表征污泥活性的比较[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(5): 767-773.
- [27] WANG J, YIN J, LU H, et al. Sludge microbial kinetics in organic matter biodegradation and nitrification based on ETS activity[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(2): 672-678.
- [28] KIN C, KOOPMAN B, BITTON G. INT-dehydrogenase activity test for assessing chlorine and hydrogen peroxide inhibition

- of filamentous pure cultures and activated sludge[J]. *Water Research*, 1994, 28(5): 1117-1121.
- [29] ZHOU S, ZHANG Y, HUANG T, et al. Microbial aerobic denitrification dominates nitrogen losses from reservoir ecosystem in the spring of Zhoucun reservoir[J]. *Science of the total environment*, 2019, 651: 998-1010.
- [30] XU P, XIA E R, WU J M, et al. Enhanced nitrate reduction in water by a combined bio-electrochemical system of microbial fuel cells and submerged aquatic plant *Ceratophyllum demersum*[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 78: 338-351.
- [31] DENG S, LI D, YANG X, et al. Biological denitrification process based on the Fe<sup>0</sup>-carbon micro-electrolysis for simultaneous ammonia and nitrate removal from low organic carbon water under a microaerobic condition[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 219: 677-686.
- [32] WANG C, LIU S, XU X, et al. Achieving mainstream nitrogen removal through simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification process in an integrated fixed film activated sludge reactor[J]. *Chemosphere*, 2018, 203: 457-466.
- [33] MA B, WANG S, LI Z, et al. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles induced effects on performance and microbial community of activated sludge from a sequencing batch reactor under long-term exposure[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 225: 377-385.
- [34] QIAN G, HU X, LI L, et al. Effect of iron ions and electric field on nitrification process in the periodic reversal bio-electrocoagulation system[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244: 382-390.
- [35] QIAO S, BI Z, ZHOU J, et al. Long term effects of divalent ferrous ion on the activity of anammox biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142: 490-497.
- [36] SONG X, WANG S, WANG Y, et al. Addition of Fe<sup>2+</sup> increase nitrate removal in vertical subsurface flow constructed wetlands[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 91: 487-494.
- [37] OSHIKI M, ISHII S, YOSHIDA K, et al. Nitrate-dependent ferrous iron oxidation by anaerobic ammonium oxidation (Anammox) Bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2013, 79(13): 4087-4093.
- [38] 叶星, 马凯迪, 黄俊生, 等. 反硝化生物滤池中生物膜量与脱氮效果和脱氢酶活性的关系[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(5): 1210-1215.
- [39] IBRAHIM M, YUSOF N, YUSOFF M Z M, et al. Enrichment of anaerobic ammonium oxidation (anammox) bacteria for short start-up of the anammox process: a review[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 57(30): 13958-13978.
- [40] SU J F, CHENG C, HUANG T L, et al. Novel simultaneous Fe(III) reduction and ammonium oxidation of *Klebsiella* sp. FC61 under the anaerobic conditions[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(15).
- [41] LIANG Y, WEI D, HU J, et al. Glyphosate and nutrients removal from simulated agricultural runoff in a pilot pyrrhotite constructed wetland[J]. *Water Research*, 2020, 168: 115-154.
- [42] LIU T, LI X, ZHANG W, et al. Fe(III) oxides accelerate microbial nitrate reduction and electricity generation by *Klebsiella pneumoniae* L17[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014, 423: 25-32.
- [43] ZHAO Y, ZANG B, FENG C, et al. Behavior of autotrophic denitrification and heterotrophic denitrification in an intensified biofilm-electrode reactor for nitrate-contaminated drinking water treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 107: 159-165.
- [44] HAO R, MENG C, LI J. Impact of operating condition on the denitrifying bacterial community structure in a 3DBER-SAD reactor[J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2017, 44: 99-21.

(责任编辑: 曲娜)

## Research of mechanism and performance of nitrogen removal enhancement for Low C/N ratio polluted water by ZVIP-CRI synergistic system

ZHU Lei, TANG Hai\*, SONG Zhenxia, YIN Jiulong, LIU Di, HUANG Tingting

School of Chemistry and Environmental Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China

\*Corresponding author, E-mail: tanghai@ahpu.edu.cn

**Abstract** Aiming at the problems of low denitrification efficiency in the treatment of micro-polluted water with low C/N ratio, the feasibility of zero valent iron power (ZVIP) with micrometers scale strengthening artificial rapid infiltration (CRI) for the synergistic and advanced denitrification was conducted. The effects of the iron sand volume ratio ( $V_{Fe/S}$ ), Wet-to-dry time ratio ( $T_{w/D}$ ) and C/N ratio (C/N) of influent on TN removal performance, the change of Electron Transport System (ETS) of the synergistic system and functional microbial population in filler were investigated. The results showed that the ZVIP-CRI cooperative system run for 30 days under the optimal conditions of a hydraulic load cycle of 12 h,  $V_{Fe/S}=10\%$ ,  $T_{w/D}=1/3$  and C/N=4, the average TN in effluent of the system was  $25.82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , and the corresponding TN removal rate increased by 17.80% compared with traditional CRI; the average INT-ETS of filler was  $109.04 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$  and 5.14 times of traditional CRI system. It was demonstrated that ZVIP can be devoted as an effective electron donor to enhance denitrification in CRI system, and increased electron transfer activity and long-term denitrification performance in alternating aerobic (dry) and anoxic (submerged) environment of CRI. High-throughput sequencing was used to compare the bacterial community structure of synergistic system, it was found that *Thiobacillus* of denitrifying bacteria dominated in the reactor, and their relative abundances were higher than 40%. The abundance of *Aquimonas*, *Brevundimonas*, *hydrogenophaga* and other anoxic ammonia oxidizing bacteria increased, which suggested that there might be a variety of biological denitrification pathways.

**Keywords** zero valent iron power; CRI; Low C/N ratio; electron transfer activity; denitrification