



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202207152 中图分类号 X703 文献标识码 A

李鹏程, 王宝山, 许亚兵, 等. 复合释碳填料的制备及其反硝化性能[J]. 环境工程学报, 2022, 16(10): 3291-3301. [LI Pengcheng, WANG Baoshan, XU Yabing, et al. Preparation of composite carbon release filler and its denitrification properties[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(10): 3291-3301.]

复合释碳填料的制备及其反硝化性能

李鹏程^{1,2}, 王宝山^{1,2,✉}, 许亚兵^{1,2}, 汪光宗^{1,2}, 张继成^{1,2}, 张洋^{1,2}

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

摘要 为探究长期反硝化过程中复合释碳填料释碳能力及脱氮效能的提高途径, 采用机械粉碎(JX)、机械粉碎+碱处理(JJ)、机械粉碎+生物处理(JS)3种方法对玉米芯进行预处理后作为填料核心基材, 掺杂海绵铁提高复合释碳填料释放电子供体能力, 生成的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 充当碳源-微生物-硝酸盐之间的电子转移中间体, 聚乙烯醇作为粘结剂将其与海绵铁粘结, 制备了JX、JJ和JS3种生物膜载体复合释碳填料。研究3种填料的释碳性能及静态反硝化特性。结果表明: 3种填料在60d内的静态释碳过程可分3个阶段, 释碳累积量为JJ填料($116.139 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)>JX填料($93.200 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)>JS填料($78.079 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 二次污染物TN释放量接近于 $0 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$; 采用准二级动力学拟合释碳过程, JJ填料的 C_m 、 $t_{1/2}$ 值最大, 具有较好的释碳能力和稳定的释放速率, Ritger-Peppas方程拟合结果为3种填料 $N<0.45$, 释放机制均为扩散; 3种填料释放出的可溶荧光性有机物均为酪氨酸/色氨酸、酪氨酸/色氨酸蛋白类物质, 易被生物降解, 机械粉碎+碱处理后的玉米芯结构使碳源的释放更加多而稳定, 且适合微生物附着生长; 3种填料静态反硝化稳定期, 对TN的去除率均能达到90%以上, JJ填料组对TN的去除率最高达97.3%, JX、JJ、JS填料在10~45d反硝化过程中COD平均值分别为15.412、29.690、19.877 $\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, JJ填料组对COD理论利用率稳定在90.34%。研究结果表明, 玉米芯经机械粉碎+1%NaOH碱处理与海绵铁、聚乙烯醇复合后, 更适合作为长期反硝化复合释碳填料。

关键词 反硝化; 复合释碳填料; 玉米芯; 脱氮效能; 动力学

城镇污水厂排水中总氮排放量超过地表水体自净容量, 容易诱发水体富营养化及其相关水环境问题^[1-2]。在低碳氮比(C/N)或低电子供体条件下降低排水总氮负荷是世界性难题, 碳源添加是提高生物脱氮效率的方式之一^[3]。但传统碳源的额外添加存在成本高、投加量难控制等诸多问题^[4-5], 且增加了碳源生产过程中的能量消耗。利用外界废弃植物作为固体碳源不仅可以为脱氮提供碳源, 还可成为良好的生物膜载体, 同时也利用了废弃碳源, 助力我国“双碳”目标的实现^[6]。赵文莉^[7]将体积为 1 cm^3 的玉米芯采用1.5%NaOH浸泡18h后作为碳源, 实验用水中 NO_3^- -N质量浓度为 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 41d后 NO_3^- -N去除率为91.37%, 但玉米芯容易悬浮造成碳源与生物和液体分层使得物质传递不均匀, 降低了脱氮速率。凌宇等^[8]将直径5~10mm的玉米芯采用1%NaOH浸泡24h后作为反硝化碳源, 控制配水 NO_3^- -N质量浓度为 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 11d后 NO_3^- -N去除率为94.6%, 但随着微生物生长繁殖, 玉米芯颗粒在分解过程中黏度会逐渐变大, 相互粘连易将滤池堵塞。为解决单一植物在做碳源时所存在的问题, XIONG等^[9]和YANG^[10]等使用植物复合人工合成可降解聚合

收稿日期: 2022-07-31; 录用日期: 2022-09-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51368029); 甘肃省2020年度重点人才项目(2020RCXM082)

第一作者: 李鹏程(1998—), 男, 硕士研究生, 1937637472@qq.com; ✉通信作者: 王宝山(1979—), 男, 博士, 副教授, wbs@mail.lzjtu.cn

物制备的碳源反硝化效果明显优于单一植物。王润众等^[11]将PVA与淀粉混合,当淀粉含量为58.2%时,将其用于 NO_3^- -N质量浓度 $35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的实验配水脱氮, NO_3^- -N去除率几乎达到100%。闫续^[12]等将淀粉和PVA共混,并于硼酸溶液中浸泡交联,制备了淀粉含量为43%的缓释碳源,反硝化脱氮15 d后,随着碳源的释放殆尽,脱氮效果开始下降。因此,需对植物预处理方法、植物复合人工合成可降解聚合物方式、复合碳源的释碳速率进行研究。

微生物在进行电子传递时,一部分电子供体直接被微生物利用传递给电子受体,一部分电子供体需通过电子传递中间体的转移被微生物利用后,再传递给电子受体^[13],往往电子传递中间体的缺失也是导致脱氮效率低的原因之一。海绵铁中以 Fe^0 为主,腐蚀产生 H_2 为氢自养反硝化菌提供了电子供体,而且生成的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 充当部分电子供体与微生物之间的电子转移中间体^[14],形成碳源(电子供体 e^-) $\xrightarrow{\text{生物作用}}$ (Fe^{2+} 、 Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^0 、 Fe^{2+}) 电子转移中间体 $\xrightarrow{\text{生物作用}}$ $\text{NO}_3^- + \text{e}^- \xrightarrow{\text{生物作用}}$ N_2 的电子传递过程。

李斌等^[15]在研究玉米芯与海绵铁复合填料的反硝化脱氮特性时,控制配水的 NO_3^- -N质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,将玉米芯与海绵铁分层填入生物滤柱中,海绵铁的缓慢腐蚀也在不断产生氢气,供氢自养反硝化菌生长,去除率可达90%以上,但玉米芯与海绵铁分层会影响生物种群分布与电子传递效率,导致脱氮效率与效果受到影响。也有研究表明, Fe^{3+} 对生物脱氮系统中功能菌的酶活性、群落结构及脱氮性能具有显著影响^[16]。

本研究分别使用机械粉碎(JX)、机械粉碎+碱处理(JJ)、机械粉碎+生物处理(JS)对玉米芯进行预处理后作为填料核心基材,采用1%的NaOH碱处理12 h,以提高预处理效率。使用人工合成可降解聚合物将处理后的玉米芯与海绵铁粘结成直径为 $(15\pm 0.2)\text{ mm}$ 的球型填料,以增加质量与接触面积,解决填料悬浮造成碳源与生物、液体分层物质传递不均匀和堵塞问题。将海绵铁掺杂入玉米芯释碳填料内部,从而提高复合释碳填料释放电子释放与传递能力,生成的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 充当碳源-微生物-硝酸盐之间的电子转移中间体,进而可提高微生物对玉米芯释放出来碳源的利用速率与效率。海绵铁作为释碳物质与反硝化微生物菌剂之间的架桥,其可提高释碳填料附着脱氮菌群的活性及生物群落结构,可大幅度提高脱氮速率。本研究考察了3种填料碳源与二次污染物TN释放情况、填料中溶解性荧光有机物释放组分及静态反硝化特性,以期高效和稳定利用玉米芯作为反硝化碳源提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

实验用水:采用 NaNO_3 和 KH_2PO_4 配制实验用水(氮磷比例为5:1),并且加入适量微量元素溶液,控制实验配水中 NO_3^- -N质量浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。制备复合释碳填料所需材料:普通玉米芯、人工合成可降解聚合物——聚乙烯醇,海绵铁(含铁量为95.0%~98.0%)。

1.2 复合释碳填料的制备

将烘干备用的玉米芯按照以下3种方法进行处理:1)机械粉碎方法:机械粉碎后放入蒸馏水中浸泡12 h(JX填料);2)机械粉碎+碱处理方法:机械粉碎后放入1% NaOH中浸泡12 h(JJ填料);3)机械粉碎+生物处理方法:机械粉碎后发酵48 h(发酵菌主要为枯草芽孢杆菌、乳酸杆菌等,其中枯草芽孢杆菌 $\geq 5\times 10^7\text{ CFU}\cdot\text{g}^{-1}$)(JS填料)进行处理,机械粉碎后粒径为0.5~1.0 mm,处理之后洗净干燥备用。

将经过以上3种方法处理后的玉米芯粉末,以聚乙烯醇为粘结剂与海绵铁固定成直径为 $(15\pm 0.2)\text{ mm}$ 的球型填料(前期实验得玉米芯粉:聚乙烯醇:海绵铁组分比为3:1:0.3时硬度、密度最佳),浸水密度为 $1.1\sim 1.3\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。3种填料实物外观如图1所示。

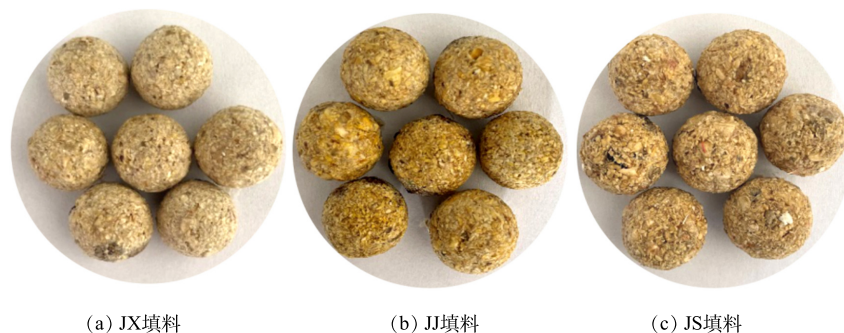


图 1 3 种填料实物图

Fig. 1 Physical map of three fillers

1.3 实验设计

1) 填料静态释碳、释氮实验。为研究 3 种填料释碳能力的差异, 将 3 种填料各取 (6.5 ± 0.2) g 分别放入 250 mL 棕色瓶中, 加入 200 mL 蒸馏水浸泡, 常温静置。并在实验开始后每 3 d 取浸出液样品, 测量水样的 COD, 同时在 15、30 d 测定浸出液荧光光谱, 每次取样后彻底换蒸馏水 200 mL; 为研究 3 种填料释氮情况, 将 3 种填料各取 (6.5 ± 0.2) g 分别放入 250 mL 棕色瓶中, 加入 200 mL 蒸馏水浸泡, 常温静置。并在实验开始后每 5 d 取浸出液样品, 测量水样的 TN 指标, 每次取样后彻底换蒸馏水 200 mL。

2) 静态反硝化实验。为探究 3 种填料反硝化特性, 取 4 个 500 mL 棕色瓶作为反应器, 在 3 个棕色瓶中分别加入 3 种填料 (9 ± 0.2) g, 另外 1 个不添加任何填料和碳源作为空白样。全部添加富集培养反硝化菌的活性污泥 50 mL (使用前用蒸馏水清洗 3 次) 和实验配水 400 mL, 盖紧瓶盖后放入恒温振荡培养箱中培养 $(20\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 每隔 24 h 取样 400 mL, 密封沉淀 1 h 后测定 TN、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 质量浓度及 COD, 取样完后补充实验配水 400 mL。将添加填料作为反硝化碳源的实验组依次命名 JX 填料组、JJ 填料组、JS 填料组, 将不添加填料和碳源的实验组作为对照。

1.4 测试指标及方法

1) 水质测试。所有理化指标的测定均参照中国环境科学出版社出版的《水和废水监测分析方法》(第四版)^[17] 所述方法进行, COD 采用快速消解-分光光度法测定 (盛奥华 6B-12 消解仪/6B-201 速测仪, 江苏), 总氮 (TN) 采用碱性过硫酸钾消解-分光光度法 (岛津 Uvmini 1240, 日本), 硝态氮 (NO_3^- -N) 采用麝香草酚-分光光度法 (岛津 Uvmini 1240, 日本), 亚硝态氮 (NO_2^- -N) 采用 N-(1-萘基)-乙二胺-分光光度法 (棱光 721G, 上海), 氨氮 (NH_4^+ -N) 采用纳氏试剂-分光光度法 (棱光 721G, 上海)。

2) DOM 测定。三维荧光光谱测定采用荧光分光光度计 (Hitachi F-7100, 日本) 测定^[18]。将水样用孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 用超纯水作为实验空白, 激发波长 (Ex) 扫描范围 200~400 nm, 发射波长 (Em) 扫描范围 250~550 nm, 狭缝宽带 5 nm, 扫描速度 $12000\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

3) 扫描电子显微镜测定。表面结构采用扫描电子显微镜 (Zeiss GeminiSEM 500, 德国) 测定。对 3 种预处理的玉米芯进行干燥和喷金 3 min 后, 置于扫描电子显微镜 (SEM) 下观察表面结构。

1.5 数据分析与方法

1) 动力学分析。为了解 3 种填料静态释碳机制, 采用 2 种动力学方程建立时间 t 与 COD 释放量的关系, 并拟合出不同填料释碳过程。准二级动力学方程如式 (1) 所示。传质系数根据式 (2) 进行计算。Ritger-peppas 方程如式 (3) 所示。

$$\frac{t}{c_t} = \frac{1}{c_m} t + \frac{1}{k_2 c_m^2} \quad (1)$$

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

式中： C_t 为 t 时释放的COD量， $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{L})^{-1}$ ； C_m 为COD释放的最终总量， $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{L})^{-1}$ ； k_2 为碳释放速率常数， $\text{g}\cdot\text{L}\cdot(\text{d}\cdot\text{mg})^{-1}$ ； K 为传质系数， $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ ； $t_{1/2}$ 为释碳特征曲线中COD达到最终释放总量(C_m)50%时所需的时间，d。

$$c_t = c_m k t^N \quad (3)$$

式中： C_t 为 t 时释放的COD量， $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{L})^{-1}$ ； C_m 为COD释放的最终总量， $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{L})^{-1}$ ； k 为动力学方程常数； N 为碳释放指数，当 $N < 0.45$ 时扩散过程占优势，当 N 为 $0.45 \sim 0.89$ 时主要机制为扩散和分解，当 $N > 0.89$ 时分解过程占优势。

2) DOM分析。运用Origin 2021软件处理数据得到三维荧光光谱图。根据WANG等^[19]和蔡华玲等^[20]的研究，可将三维荧光光谱划分为6个区域(表1)，结合区域积分法(FRI)计算得到各区域积分标准体积。

3) COD理论利用率分析。将 1 mg NO_3^- 还原为 NO_2^- 只需消耗 1.15 mg 的COD，而完全还原为 N_2 则需要消耗 2.86 mg 的COD^[4]，通过计算 NO_3^- -N去除的质量及 NO_2^- -N生成的质量，可得COD理论消耗量和利用率。

表1 荧光光谱区域及对应物质类型

Table 1 Fluorescence spectral region and the corresponding substance type

荧光区域	Ex/nm	Em/nm	物质类型
I	200~250	250~400	酪氨酸/色氨酸
II	250~300	250~400	酪氨酸/色氨酸蛋白
III	300~400	250~400	多糖
IV	300~400	400~550	聚羧酸类腐植酸
V	250~300	400~550	多环芳烃类腐植酸
VI	200~250	400~550	富里酸

2 结果与讨论

2.1 3种填料中玉米芯表面特征

图2为机械粉碎、机械粉碎+碱处理、机械粉碎+生物处理的玉米芯不同放大倍数表面扫描电镜图。如图2所示，只经过机械粉碎的玉米芯结构紧密表面平整光滑，机械粉碎+碱处理和机械粉碎+生物处理的玉米芯表面呈现出不同程度的断层凹陷、网状孔洞，机械粉碎+碱处理的释碳填料表面粗糙程度最大、孔洞最多，并且孔洞分布相对均匀。机械粉碎+碱处理可有效破坏原有玉米芯表面的封闭结构，形成有效释放孔道，从而促使碳源的释放更加持续稳定，且其结构更适合微生物

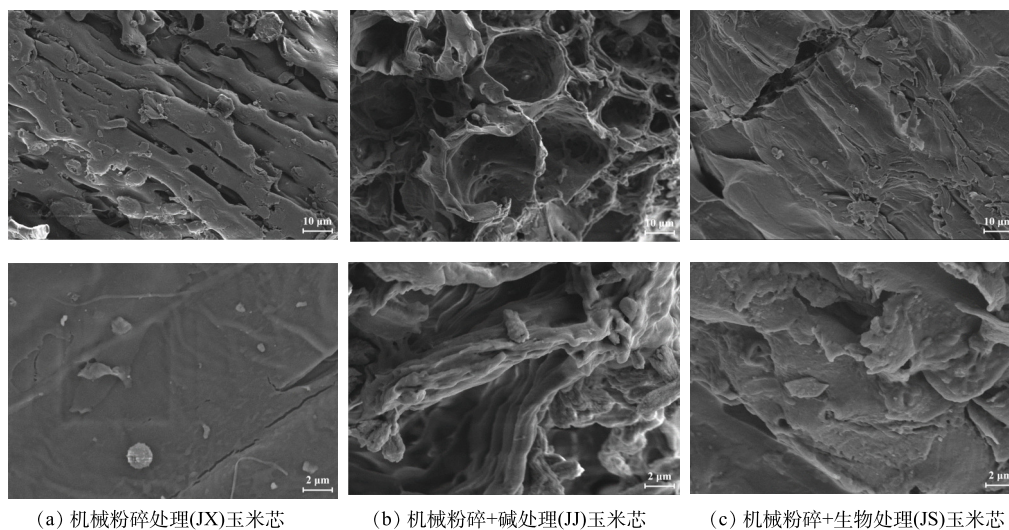


图2 3种方法预处理后的玉米芯表面的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of corncob surface after pretreatment by three methods

物的附着生长^[21]。

2.2 3 种填料静态释放性能

1) 3 种填料静态释碳过程分析。3 种填料碳源静态释放过程可分为 3 阶段：急速释放(阶段 I)、快速释放(阶段 II)和缓释阶段(阶段 III)。如图 3 所示，第 I 阶段(1~3 d)为急速释放阶段，3 种填料的释放速率均在该阶段达到最大值，分别为 13.266、13.462、14.976 mg·(g·d)⁻¹；第 II 阶段(4~12 d)为快速释放阶段，3 种填料的释放速率减小，分别为 2.333、3.595、2.128 mg·(g·d)⁻¹；第 III 阶段(13~60 d)为缓释阶段，此阶段 3 种填料释放速率下降且趋于稳定，分别为 0.675、0.904、0.292 mg·(g·d)⁻¹。范天凤等^[22]

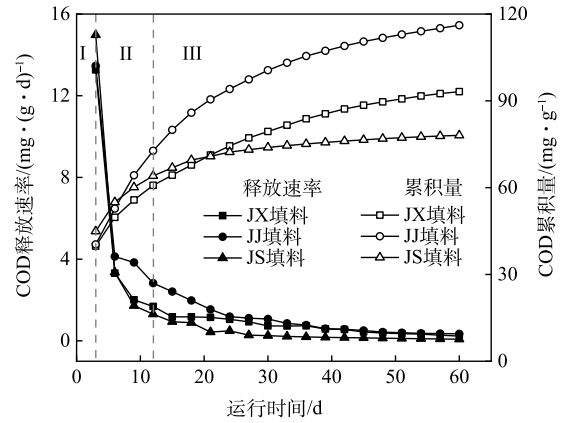


图 3 3 种填料 COD 释放情况

Fig. 3 COD release of three fillers

使用 20% 甲醇与 1% NaOH 改性枸杞枝后研究碳源释放速率时，只出现急速释放和缓慢释放 2 个阶段，相比而言，本论文制作的复合碳源存在稳定且长期的 3 个阶段，这有利于微生物对碳源的稳定长效利用。

碳源释放出现 3 个阶段的原因主要是：第 I、II 阶段，由于填料表面裸漏和内部包裹的玉米芯粉中含有大量水溶性物质和易分解的碳水化合物^[23]，导致 COD 快速释放；第 III 阶段，由于玉米芯粉中易溶解和分解的有机物已溶出，剩余难分解的有机物在少量微生物的作用下缓慢释放从而达到稳定状态^[22]。以上结果证实聚乙烯醇作为填料骨架可均衡整个释放过程的速率。此外，通过对 3 种填料 60 d 静态释碳累积量相比较，得 JJ 填料(116.139 mg·g⁻¹)>JX 填料(93.200 mg·g⁻¹)>JS 填料(78.079 mg·g⁻¹)。综上所述，JJ 填料在 4~60 d 内释放速率都处于最大，在整体释放过程中释放速率相比其他两者较稳定且静态释碳累积量最多。

2) 3 种填料释碳动力学机制分析。为了解 3 种填料静态释碳机制，参考 LV 等^[24]和 RITGER 等^[25]使用的动力学拟合方法对本研究中 3 种填料释碳过程进行拟合。3 种填料释碳过程通过式(1)和式(3)进行拟合，具体方程及参数见表 2。可见，3 种填料释碳过程均满足准二级动力学方程，且具有很高的相关性；同时 Ritger-Peppas 方程也表现出较好的拟合效果。由准二级动力学拟合结果可知，当 C_m 越大，填料的 COD 最终释放总量越大，K 越大，填料的传质阻力越小，t_{1/2} 越小，这表明填料在短时间内释放出大量碳源^[24]。3 种填料中 JJ 填料的 C_m 值最大，具有较好的释碳能力；JS 填料的 K 值最大，其传质阻力最小，导致其在释放过程前期快速释放，JX、JJ 填料 K 值较小，在释放过程中释放缓慢；JS 填料的 t_{1/2} 值最小，其在短时间内释放大量碳源，这与前面提及的 JS 填料所有传质阻力最小、最易释放碳源的结论相一致；JJ 填料 t_{1/2} 值最大，其在释放过程中稳定，前后期释放速率差距小，这与 3 种填料静态释碳速率分析结果一致。由 Ritger-Peppas 方程拟合

表 2 3 种填料释碳动力学拟合结果

Table 2 Fitting results of carbon release kinetics of three fillers

填料类型	准二级动力学方程					Ritger-peppas 方程		
	拟合方程	R ²	C _m	K	t _{1/2}	拟合方程	R ²	N
JX 填料	t/C _t =0.001 91t+0.0160 4	0.995	523.56	62.34	8.40	C _t =151.798t ^{0.279}	0.996	0.279
JJ 填料	t/C _t =0.001 50t+0.0141 8	0.998	666.67	70.52	9.45	C _t =165.619t ^{0.316}	0.975	0.316
JS 填料	t/C _t =0.002 44t+0.0076 8	0.999	409.84	130.21	3.15	C _t =213.452t ^{0.155}	0.940	0.155

结果可知, 3种填料 N 值均小于 0.45, 说明释碳机制主要为扩散过程, 从而表明 3种填料中溶解性有机物可通过填料孔洞溶出。

3) 3种填料 TN 释放过程分析。图 4 为 3种填料二次污染物 TN 释放情况。如图 4 所示, TN 表现出与碳释放类似的释放过程, 3种填料 TN 释放速率在 1~5 d 均达到最大值, JJ 填料 1~5 d 释放速率最小, 为 $0.018 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$, JX 填料、JS 填料释放速率均小于 $0.032 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$, 且 3种填料在 20 d 后释放速率接近于 $0 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 。此外, 3种填料 TN 释放累积量为 JX 填料 ($0.064 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > JS 填料 ($0.046 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > JJ 填料 ($0.036 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。以上结果表明: 3种填料中 TN 经前期少量释放后, 释放速率总体接近于 $0 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 的极低水平, 这与已报道的玉米芯、玉米淀粉、植物秸秆释放结果接近^[2,18]; 生物处理和 1% NaOH 碱处理对玉米芯中的氮元素有一定的去除, 且 1% NaOH 碱处理效果更佳。

4) 3种填料浸出液荧光光谱分析。已有研究表明^[26], 玉米芯浸出液存在大量的甲酸、乙酸、草酸等小分子有机酸和葡萄糖、木糖等糖类物质, 均具有较高的可生化性, 可作为反硝化良好的碳源, 通过三维荧光检测继续研究分析释放的可溶荧光性有机物的种类。图 5 为 JX、JJ 和 JS 填料浸出液三维荧光光谱解析图。如图 5 所示, 从 3种填料在 13~15 d 和 28~30 d 浸出液的三维荧光光谱观察到 2 个明显的峰, 峰 A (Ex/Em 220~225 nm/310~320 nm), 峰 B (Ex/Em 275 nm/320~330 nm), 分

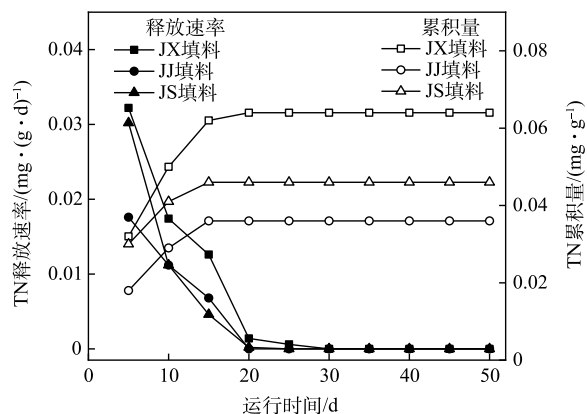


图 4 3种填料 TN 释放情况

Fig. 4 TN release of three fillers

从 3种填料在 13~15 d 和 28~30 d 浸出液的三维荧光光谱观察到 2 个明显的峰, 峰 A (Ex/Em 220~225 nm/310~320 nm), 峰 B (Ex/Em 275 nm/320~330 nm), 分

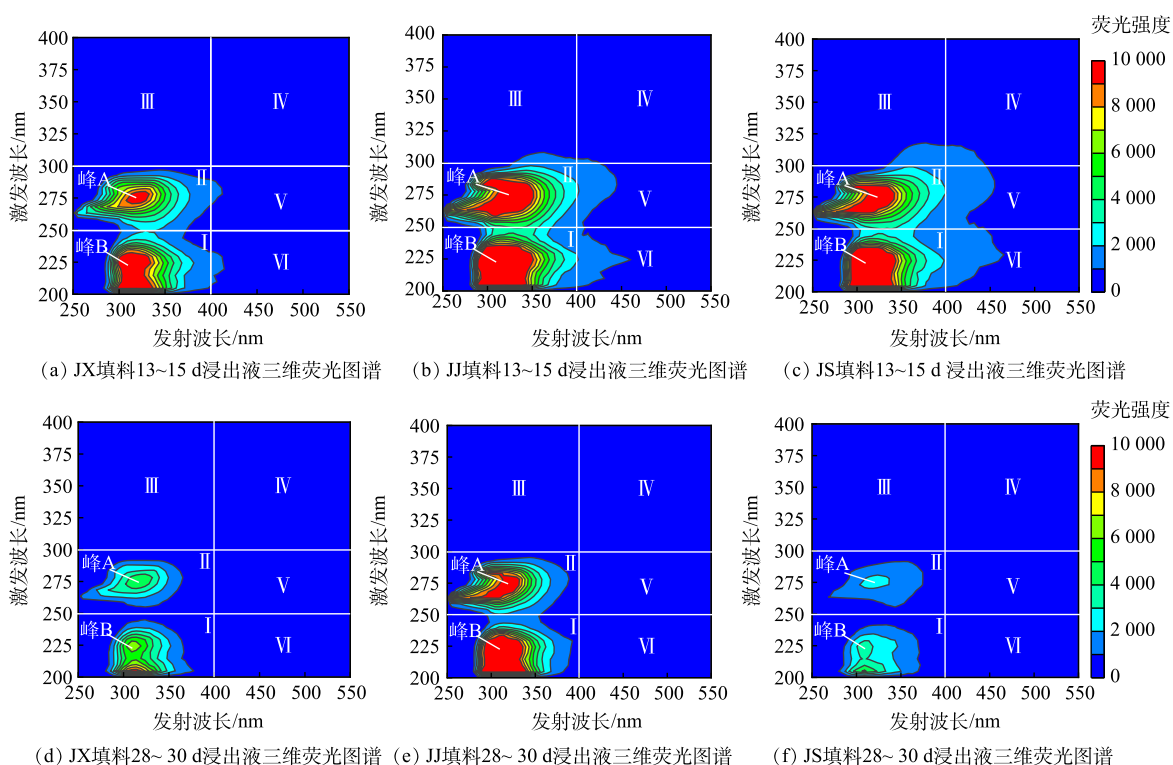


图 5 3种填料 13~15 d、28~30 d 浸出液三维荧光图谱

Fig. 5 Three dimensional fluorescence spectroscopy of three kinds of filler leach solution from 13 to 15 days and 28 to 30 days

表 3 3 种填料 13~15 d、28~30 d 浸出液的荧光区域积分标准体积

Table 3 Fluorescence region integral standard volume of leachate from 13 to 15 days and 28 to 30 days for three fillers

填料类型	13~15 d		28~30 d	
	区域 I 积分标准 体积/(au·nm ²)	区域 II 积分标准 体积/(au·nm ²)	区域 I 积分标准 体积/(au·nm ²)	区域 II 积分标准 体积/(au·nm ²)
JX 填料	2.293 2×10 ⁷	1.900 1×10 ⁷	1.216 5×10 ⁷	7.980 2×10 ⁶
JJ 填料	3.127 1×10 ⁷	3.138 3×10 ⁷	2.387 3×10 ⁷	2.047 1×10 ⁷
JS 填料	2.842 6×10 ⁷	2.719 7×10 ⁷	8.243 4×10 ⁶	5.613 2×10 ⁶

别代表为酪氨酸/色氨酸^[19]、酪氨酸/色氨酸蛋白^[27,28], 有研究表明, 类酪氨酸物质和类色氨酸物质均属于类芳香蛋白物质, 易被生物降解^[29], 且色氨酸类的有机物在生物降解过程中, 容易被微生物所利用^[30]。凌宇等^[18]就 6 种农业废弃物初期碳源及溶解性有机物释放机制研究表明, 玉米芯浸出液的可生化性好, 更易被反硝化菌利用, 不易造成二次污染。而三维荧光光谱对应的聚羧酸类腐植酸 (IV 区)、多环芳烃类腐植酸 (V 区)、富里酸 (VI 区) 难生化的可溶荧光性有机物未在对应该区域显示明显峰, 表明玉米芯释放出的可溶荧光性有机物具有较好的可生化性。结合区域积分法 (FRI) 计算得到各区域积分标准体积 (表 3), 随着时间的延长 JX、JS 填料浸出液区域积分标准体积大幅度减小, 而 JJ 填料变化不大, 说明 JJ 填料的酪氨酸/色氨酸类物质释放更均匀与稳定, 这与填料静态释碳实验中 COD 的释放速率结果吻合。

2.3 不同填料对反硝化性能的影响

1) 不同填料对反硝化过程 TN 去除效果的影响。图 6 为不同填料条件下不同形态氮元素质量浓度及去除率变化。TN 的去除率及质量浓度变化如图 6(a) 所示, 3 种填料均呈现较好的脱氮效果, JJ 填料组在第 12 天、JX、JS 填料组在第 30 天去除率达 90% 以上。而赵文莉^[7]将体积为 1 cm³ 的玉米芯采用 1.5% NaOH 浸泡 18 h 后作为碳源, 其 NO₃⁻-N 质量浓度为 40 mg·L⁻¹ 时, 运行至 41 d 时 NO₃⁻-N 去除率才为 91.37%, 杨惠兰等^[2]用 PCL 与 PCL/玉米淀粉批式反硝化脱氮效果对比, 试验进水 NO₃⁻-N 质量浓度均为 15 mg·L⁻¹ 左右时, PCL 的 NO₃⁻-N 去除率最高仅为 50.60%, PCL/玉米淀粉的 NO₃⁻-N 去除率最高仅为 64.20%。

填料中铁离子溶出可增强异养微生物活性, 加速了木质素的分解并提供电子供体。同时, 海绵铁的缓慢腐蚀也在不断产生氢气, 供氢自养反硝化菌生长, 可进一步加强反硝化^[15]。随着时间延长, 3 种填料对 TN 的去除出现差异, JX、JS 填料组在 39 d 后对 TN 的去除率开始呈现下降趋势, JJ 填料组在 45 d 内去除率持续上升且 TN 的去除率稳定, 第 45 天去除效率达到 97.3%。这说明机械粉碎+碱处理相比机械粉碎和机械粉碎+生物处理更能使植物木质素结构遭到破坏使纤维素和半纤维素暴露出来, 更容易为反硝化细菌提供电子供体。对照组在 45 d 内对 TN 有一定的去除率, 前 3 d 去除率为 50.7%, 在第 30 天去除率最高, 为 86.3%, 之后去除率迅速下降到 62.5%。对照组前期部分微生物死亡分解, 可为异养型反硝化菌提供电子供体, 后期随着微生物被分解消耗殆尽导致电子供体不足, 异养型反硝化菌逐渐分解, 只剩余自养型反硝化菌, 后期微生物的衰亡会释放含氮磷物质, 导致溶液中 TN 质量浓度不降反升。

2) 不同填料对反硝化过程 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 及 NH₄⁺-N 去除效果的影响。反硝化菌利用有机碳作为电子供体在一系列的生物酶作用下先将 NO₃⁻ 还原为 NO₂⁻, 再逐步还原为 N₂ 的过程, 且硝酸盐还原酶对碳源的竞争能力强于亚硝酸盐还原酶^[21]。填料静态反硝化实验过程中 NO₃⁻-N 的去除率及 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 质量浓度变化见图 6(b、c), 3 种填料 NO₃⁻-N 的去除趋势与 TN 一致, JJ 填料组在 45 d 内 NO₃⁻-N 的去除率持续上升, 最高为 98.1%。而 SHEN 等^[31]将 PLC 与淀粉混合, 用其进行

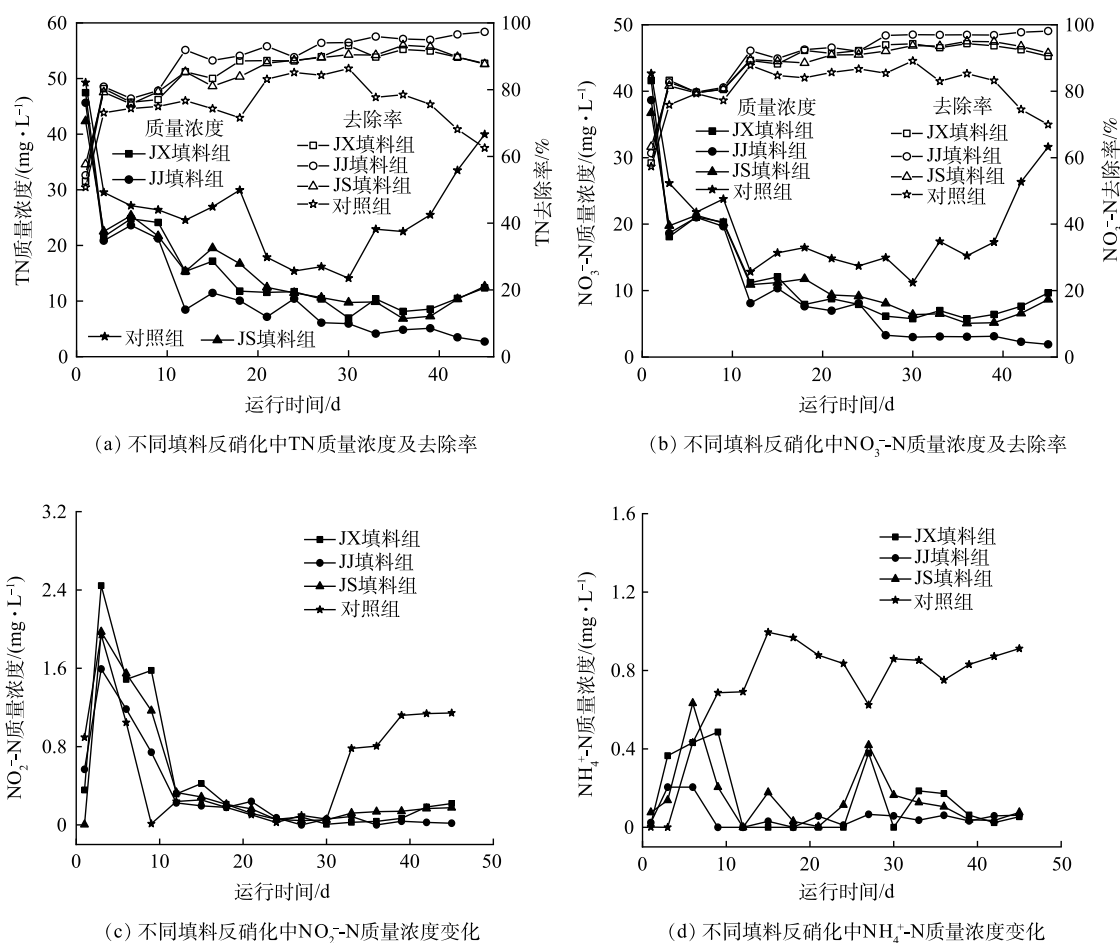
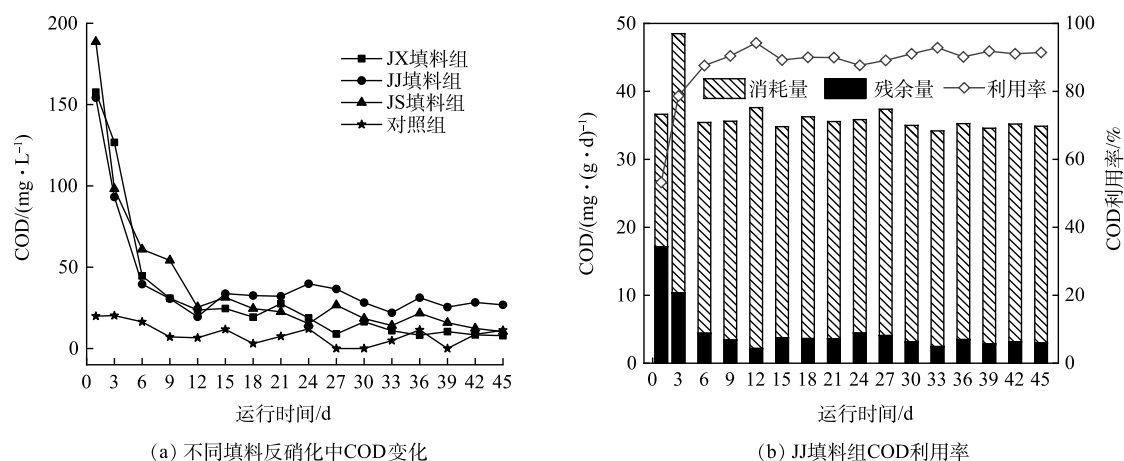


图6 不同填料反硝化中TN、 NO_3^- -N去除率及TN、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N质量浓度变化

Fig. 6 TN and NO_3^- -N removal rates and changes in TN, NO_3^- -N, NO_2^- -N and NH_4^+ -N in denitrification with different fillers

NO_3^- -N 质量浓度仅有 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的实验配水脱氮, 对 NO_3^- -N 去除率为 90%, 闫续^[12] 等将淀粉和 PVA 共混, 并于硼酸溶液中浸泡交联, 制备了淀粉含量为 43% 的缓释碳源, 反硝化脱氮 15 d 后, 随着碳源的释放殆尽, 脱氮效果就开始出现下降现象。添加填料组与对照组在 1~6 d 均出现 NO_3^- -N 质量浓度快速下降和 NO_2^- -N 少量累积的现象, 主要由于前期提供的碳源被硝酸盐还原酶利用^[22], 导致 NO_3^- 还原为 NO_2^- 的速率大于 NO_2^- 还原为 N_2 的速率, 从而造成 NO_2^- -N 的累积。添加填料组在 6 d 后 NO_2^- -N 的累积逐渐降低, 其中 JJ 填料组在 24~45 d 的 NO_2^- -N 平均累积量最小, 为 $0.037 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而对照组在 33~45 d 时再次开始出现 NO_2^- -N 的累积现象, 原因是对照组没有添加外部电子供体, 当电子供体不足时, 容易引起 NO_2^- -N 的积累^[32]。填料静态反硝化实验过程中 NH_4^+ -N 质量浓度变化见图 6(d), 添加填料组在 1~9 d 内 NH_4^+ -N 的质量浓度高于对照组, 最高为 $0.633 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 结合释放实验推测 NH_4^+ -N 可能由于玉米芯粉自身浸泡产生, 在 10~45 d 内 NH_4^+ -N 质量浓度趋于稳定, 保持在 $0.073 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, JJ 填料组 NH_4^+ -N 质量浓度最低。对照组在 10~45 d 内 NH_4^+ -N 质量浓度远高于添加填料组, 原因是对照组无外部碳源供养微生物, 可能导致微生物死亡释放 NH_4^+ -N。

3) 不同填料条件下反硝化过程中 COD 的变化。图 7 为不同填料反硝化中 COD 变化及 JJ 填料组 COD 利用率。如图 7(a) 所示, 添加填料组在 1~9 d 反硝化实验出水 COD 呈快速降低趋势, 并且与图 6(a) 中 TN 的去除率在 1~12 d 呈现快速增长趋势吻合。这表明填料中附着的小分子有机物被微生物大量利用, 从而表现出良好的脱氮效果^[33]。添加填料组在 10~45 d 反硝化实验出水 COD 处于



(a) 不同填料反硝化中COD变化

(b) JJ填料组COD利用率

图 7 不同填料反硝化中 COD 变化及 JJ 填料组 COD 利用率

Fig. 7 Change of COD in denitrification with different fillers and COD utilization rate in JJ filler group

稳定状态，JX、JJ 和 JS 填料反硝化实验出水 COD 平均值分别为 15.412、29.690、19.877 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，表明释碳与反硝化耗碳达到平衡，且机械粉碎+碱处理的玉米芯粉合成的填料更能为反硝化脱氮提供足够的碳源，从而保持着较高的脱氮效率，这与 TN 的去除结果吻合。而唐丹琦等^[4]以聚乳酸/淀粉固体缓释碳源生物反硝化实验时平均出水 COD 高达 30~70 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，李斌等^[34]单独以农业废弃物稻草、玉米芯作为反硝化固体碳源，出水 COD 均超过 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。反硝化中 COD 的释放量大于静态释碳中 COD 的释放量，表明玉米芯中的纤维素、木质素容易被微生物分解释放。实验周期内对照组 COD 为 0~20.271 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，这是由于对照组无外部碳源供养微生物，导致部分微生物在死亡和被其它存活的微生物降解之间循环，从而使 COD 处于波动状态。理论上还原 1 $\text{mg}\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 为需要消耗 2.86 mgCOD 。通过计算 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 的去除量可得 COD 的理论消耗量。如图 7(b) 所示，JJ 填料组在 1~12 d 对 COD 理论利用率由 53.21% 升高至 94.25%，12~45 d 对 COD 理论利用率稳定在 90.34%。以上结果表明微生物在反硝化过程中对 JJ 填料释放出的碳源利用率较高，降低了因碳源利用不足而导致的 COD 残余。

3 结论

1) 60 d 静态释碳累积量为 JJ 填料 ($116.139\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > JX 填料 ($93.200\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > JS 填料 ($78.079\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)，TN 释放总体上近于 $0\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ 的极低水平，表明 JJ 填料在释放过程中前后释放速率较稳定且释碳量多，二次污染物释放最小。

2) 3 种填料释碳过程同时符合准二级动力学方程和 Ritger-Peppas 方程。JJ 填料 C_m 、 $t_{1/2}$ 值最大，具有较好的释碳能力和稳定的释放速率；Ritger-Peppas 方程拟合结果为 3 种填料 $N < 0.45$ ，释放机制均为扩散。

3) 3 种填料释放出的可溶荧光性有机物均为酪氨酸/色氨酸、酪氨酸/色氨酸蛋白类物质，易被生物降解；机械粉碎+碱处理后的玉米芯结构使碳源的释放更加多而稳定，且适合微生物的附着生长。

4) 通过在玉米芯中掺杂海绵铁增加了释碳填料的反硝化功能。JJ 填料组在第 12 天，JX、JS 填料组在第 30 天对 TN 的去除率达 90% 以上，JJ 填料组对 TN 的去除率最高达 97.3%；JX、JJ 和 JS 填料组在 10~45 d 反硝化过程中的出水 COD 平均值分别为 15.412、29.690、19.877 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，JJ 填料组对 COD 理论利用率稳定在 90.34%，表明玉米芯经机械粉碎+1% NaOH 碱处理与海绵铁、聚乙烯醇复合后，更适合作为长期反硝化复合释碳填料。

参考文献

- [1] LIU Y, WEI D, XU W, et al. Nitrogen removal in a combined aerobic granular sludge and solid-phase biological denitrification system: system evaluation and community structure[J]. *Bioresource technology*, 2019, 288: 121504.
- [2] 杨惠兰, 张丹, 兰书焕, 等. 聚己内酯复合固体碳源的制备及其深度脱氮性能研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(5): 263-273.
- [3] QI W, TAHERZADEH M J, RUAN Y, et al. Denitrification performance and microbial communities of solid-phase denitrifying reactors using poly (butylene succinate)/bamboo powder composite[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 305: 123033.
- [4] 唐丹琦, 王娟, 郑天龙, 等. 聚乳酸/淀粉固体缓释碳源生物反硝化研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(6): 2236-2240.
- [5] WANG J, CHU L. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process[J]. *Biotechnology Advances*, 2016, 34(6): 1103-1112.
- [6] YU S, DONG X, ZHAO P, et al. Decoupled temperature and pressure hydrothermal synthesis of carbon sub-micron spheres from cellulose[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1-10.
- [7] 赵文莉. 复合碳源填料深度反硝化脱氮特性研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2015.
- [8] 凌云. 高效缓释碳源填料用于污水厂尾水深度脱氮的研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2021.
- [9] XIONG R, YU X, YU L, et al. Biological denitrification using polycaprolactone-peanut shell as slow-release carbon source treating drainage of municipal WWTP[J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 434-439.
- [10] YANG Z, SUN H, ZHOU Q, et al. Nitrogen removal performance in pilot-scale solid-phase denitrification systems using novel biodegradable blends for treatment of waste water treatment plants effluent[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 305: 122994.
- [11] 王润众, 郝瑞霞, 赵文莉. 新型缓释碳源的制备及其性能[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(1): 81-87.
- [12] 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.
- [13] WATANABE K, MANEFIELD M, LEE M, et al. Electron shuttles in biotechnology[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2009, 20(6): 633-641.
- [14] LIU H, CHEN Z, GUAN Y, et al. Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: A review[J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 51-62.
- [15] 李斌, 郝瑞霞, 赵文莉. 玉米芯与海绵铁复合填料的反硝化脱氮特性[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(7): 31-34.
- [16] JIA W, WANG Q, ZHANG J, et al. Nutrients removal and nitrous oxide emission during simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal process: Effect of iron[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23: 15657-15664.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[J]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 210-284.
- [18] 凌云, 闫国凯, 王海燕, 等. 6种农业废弃物初期碳源及溶解性有机物释放机制[J]. *环境科学*, 2021, 42(5): 2422-2431.
- [19] WANG Z P, ZHANG T. Characterization of soluble microbial products (SMP) under stressful conditions[J]. *Water Research*, 2010, 44(18): 5499-5509.
- [20] 蔡华玲, 宁寻安, 陈晓晖, 等. 印染外排废水中溶解性有机质的荧光特性[J]. *环境化学*, 2021, 40(5): 1592-1601.
- [21] 赵文莉, 郝瑞霞, 李斌, 等. 预处理方法对玉米芯作为反硝化固体碳源的影响[J]. *环境科学*, 2014, 35(3): 987-994.
- [22] 范天凤, 董伟羊, 赵转军, 等. 改性枸杞枝作为反硝化脱氮碳源的研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(9): 3513-3520.
- [23] 商振达, 谭占坤, 李家奎, 等. 西藏地区荞麦与玉米混合青贮对发酵品质和微生物多样性的影响[J]. *草业学报*, 2019, 28(4): 95-105.
- [24] LV D, ZHOU X, ZHOU J, et al. Design and characterization of sulfide-modified nanoscale zerovalent iron for cadmium (II) removal from aqueous solutions[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 442: 114-123.
- [25] RITGER P L, PEPPAS N A. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices[J]. *Journal of controlled release*, 1987, 5(1): 37-42.
- [26] 张雯, 张亚平, 尹琳, 等. 以10种农业废弃物为基料的地下水反硝化碳源属性的实验研究[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(5): 1787-1797.
- [27] 陈诗雨, 李燕, 李爱民. 溶解性有机物研究中三维荧光光谱分析的应用[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(5): 64-68+73.
- [28] 周圆, 李怀波, 郑凯凯, 等. 新型组合工艺处理印染废水中试效能及微生物菌群分析[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(11): 3030-3041.
- [29] MENG F, ZHOU Z, NI B J, et al. Characterization of the size-fractionated biomacromolecules: tracking their role and fate in a membrane bioreactor[J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4661-4671.
- [30] LEE M H, OSBUM C L, SHIN K H, et al. New insight into the applicability of spectroscopic indices for dissolved organic matter(DOM)source discrimination in aquatic systems affected by biogeochemical processes[J]. *Water Research*, 2018, 147: 164-176.
- [31] SHEN Z, WANG J. Biological denitrification using cross-linked starch/PCL blends as solid carbon source and biofilm carrier[J]. *Bioresource technology*, 2011, 102(19): 8835-8838.
- [32] 宋亚男, 陆圆, 陆勇泽, 等. 电流对DF-BER反硝化和有机物转化的影响[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(7): 2880-2887.
- [33] 彭锦玉, 张克峰, 王全勇, 等. 以4种天然植物材料为碳源的固相反硝化研究[J]. *工业水处理*, 2021, 41(10): 104-108.
- [34] 李斌, 郝瑞霞. 固体纤维素类废物作为反硝化碳源滤料的比选[J]. *环境科学*, 2013, 34(4): 1428-1434.

(责任编辑: 曲娜)

Preparation of composite carbon release filler and its denitrification properties

LI Pengcheng^{1,2}, WANG Baoshan^{1,2,*}, XU Yabing^{1,2}, WANG guangzong^{1,2}, ZHANG Jicheng^{1,2}, ZHANG Yang^{1,2}

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

*Corresponding author, E-mail: wbs@mail.lzjtu.cn

Abstract In order to explore the ways to improve the carbon-releasing and denitrifying performance of composite carbon-releasing fillers during the long-term denitrification process, three methods of mechanical pulverization (JX), mechanical pulverization+alkali treatment (JJ), and mechanical pulverization+biological treatment (JS) were used to treat corncob. After pretreatment, it was used as the core substrate of the filler, and sponge iron was added to improve the electron donors release ability of the composite carbon-releasing filler. The generated Fe^{2+} and Fe^{3+} acted as electron transfer intermediates between carbon source, microorganisms and nitrate, and polyvinyl alcohol was used as binder for the adhesion of the core substrate and sponge iron. Three kinds of biofilm carrier composite decarburization fillers, JX, JJ and JS filler, were prepared. Their release performance and static denitrification characteristics were studied. The results showed that the 60 d static carbon release process of the three fillers was divided into three stages, and the accumulation amount of carbon release was JJ filler ($116.139 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) > JX filler ($93.200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) > JS filler ($78.079 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), and the secondary pollutant TN release was close to 0. Pseudo-second-order kinetics were used to fit the carbon release process. JJ filler had the largest C_m and $t_{1/2}$ values, and better carbon release ability and stable release rate. The fitting result of Ritger-Peppas equation was following: N values of 3 kinds of fillers were lower than 0.45, and their release mechanisms were diffusion. The soluble fluorescent organic matter released from the three fillers were tyrosine/tryptophan amino acid and tyrosine/tryptophan protein, which were easily biodegradable, and the structure of corncob after mechanical crushing+alkali treatment made carbon source release more abundant and stable, which was suitable for microbial attachment and growth. In the static denitrification process of the three fillers, TN removal rate was higher than 90% during the stabilization period, and the highest TN removal rate of 97.3% was achieved by the JJ filler group. The average COD concentrations of JX, JJ and JS fillers in the 10-45 d denitrification experiments were 15.412, 29.690 and 19.877 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The theoretical utilization rate of COD in JJ filler group was stable at 90.34%. In conclusion, the results showed that corncob was suitable for long-term denitrification composite carbon release filler after mechanical crushing+1% NaOH alkali treatment and compounding with sponge iron and polyvinyl alcohol.

Keywords denitrification; composite carbon release filler; corncob; denitrification efficiency; kinetics