



响应面法优化复合缓释碳源填料的制备及其脱氮特性

李朝阳¹, 崔双双², 黄天寅^{1,3}, 吴玮^{1,3}, 吴兵党^{1,3}, 许晓毅^{1,3}✉

1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州高新水质净化有限公司, 苏州 215000; 3. 苏州市海绵城市技术重点实验室, 苏州 215009

摘要 针对污水处理厂出水普遍存在有机碳源不足的问题, 以湿地植物菖蒲 (*Acorus calamus*) 和 β -羟基丁酸与 β -羟基戊酸共聚物 (PHBV) 为原料优化制备复合填料。采用响应面法 Box-Behnken Design 模型研究了碳源质量配比、冷冻及交联时间等关键参数对填料有机物 (以 TOC 计) 释放特性的影响。结果表明, 冷冻时间单因素、质量配比-交联时间组合因素对释碳性能的影响显著。静态浸出实验结果表明, 该填料具备优良的碳源缓释特征, 有机碳释放量和平均释放速率分别为 $(35.27 \pm 1.50) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(0.88 \pm 0.05) \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$, 释碳过程遵循二级动力学和 Ritger-Peppas 动力学模型。实验条件下, 在初始 NO_3^- -N 质量浓度为 $5\sim20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的反硝化批次实验中, 生物脱氮效果优良, NO_3^- -N 平均去除率为 $84.42\%\sim92.20\%$ 。BET 表征结果表明优化制备填料的比表面积为 $3.05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径为 26.38 nm 。扫描电镜 (SEM) 和荧光激发发射矩阵 (EEM) 分析结果表明, 优化制备填料表面粗糙多孔, 有利于微生物的生长利用与附着, 浸出液有机物主要为类蛋白类物质等, 具有良好的脱氮微生物可利用性。复合填料实现了持续释碳和生物脱氮过程的协同, 可为基于碳源填料强化的污水深度脱氮技术研发提供参考。

关键词 响应面法; 复合填料; 释碳动力学; 生物脱氮

随着污水处理厂排放标准的日益严格和水污染防治要求的提档升级, 硝态氮 (NO_3^- -N) 已成为水中主要的氮污染类别^[1-3], 进一步削减污水处理厂低 C/N 比尾水或受污染河流和湖泊中的硝态氮污染负荷, 对于控制水体富营养化并维持水生态健康至关重要^[4]。

NO_3^- -N 的传统生物去除机制在很大程度上依赖于能够为微生物反硝化作用提供电子供体的充足碳源^[5], 目前适宜固体碳源填料的开发和制备成为研究热点。固体碳源一方面可为微生物的生长增殖提供栖息载体, 富集反硝化脱氮功能微生物, 增加体系中的优势微生物量, 同时固体碳源填料的碳源释放具有缓释可控, 针向性脱氮的特性^[6-7]。因此, 投加碳源填料是提高污染水体中氮去除率的一种有效方法。近年来, 天然纤维素类^[8-9]、生物可降解聚合物类^[7,10]及复合型合成类等基质作为碳源供给型填料被用于污水深度处理、尾水湿地、湖滨岸带修复以促进水中生物强化脱氮效应^[11]。天然纤维素类固体碳源存在色度、易腐败、稳定性差、二次污染等局限^[6,12], 生物可降解聚合物类固体碳源则因具有较高成本限制了应用^[12-13]。研究人员针对复合固体缓释碳源填料, 主要开展了不同碳源的释碳性能与反硝化性能的相关性研究^[6], 以及骨架、碳源和交联剂种类对脱氮效果影响的研究^[7]。XIONG 等^[14]以聚己内酯和花生壳为碳源, 通过冷冻交联法制备了一种新型固体缓释碳源, 在初始 NO_3^- -N 质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的批次实验中脱氮效果良好。有研究^[15]表明, 植物碳基质复合碳源中的质量配比与机械强度、释碳过程特性至关重要。为了提高复合碳源的孔隙率, 改善其释碳特性, 除了具有一定的机械强度外, 更需要具有多孔的表层和内部结构。周蜜^[16]发现冷冻时间、交联时间均影响复合碳源制备的孔隙特征。结合优化的制备条件以进一步开发经济性好、适用性强, 碳释量与有效利用相宜的碳源填料, 是强化生物脱氮技术领域的研究热点之一^[17]。

收稿日期: 2024-03-28; 录用日期: 2024-06-17

基金项目: 江苏省研究生科研与实践创新计划项目 (SJCX22_1575); 苏州市水利科技项目 (2022001); 苏州市科技计划项目 (2022SS18)

第一作者: 李朝阳 (1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为污水处理与回用技术, 1278014789@qq.com ✉通信作者: 许晓毅 (1974—), 女, 博士, 教授, 研究方向为水污染控制理论与技术, xuxiaoyiskd@usts.edu.cn

在废物资源化利用持续推进的背景下,本研究以湿地收割典型植物菖蒲(*Acorus calamus*)和 β -羟基丁酸与 β -羟基戊酸共聚物(poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), PHBV)为主要原材料,通过响应面设计方法,优化制备了一种复合缓释碳源填料,开展了填料物理性能、释碳特性、反硝化脱氮能力、生物附着性能等方面的研究,该研究结果以期为低碳氮比污水中氮素去除技术的提升提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

合成聚合物 β -羟基丁酸与 β -羟基戊酸共聚物(poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), PHBV)、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)、海藻酸钠(sodium alginate, SA)购自上海麦克林生化科技股份有限公司。收割菖蒲残体(Cal)来自苏州市某城镇污水处理厂的尾水湿地。化学试剂购自上海阿拉丁生化科技有限公司、国药化学试剂有限公司等,均为分析级。

1.2 材料制备

1) 菖蒲碱预处理:洗净后60℃烘干,剪切过8目孔径的目筛,1%NaOH溶液中90℃水浴热解1 h后洗净60℃烘干备用;2)凝胶液的制备:8 g PVA和1 g SA在蒸馏水中混合并稀释至100 mL,在95℃条件下加热溶解2 h,冷却至室温,得到均匀的水凝胶;3)成型及交联:将不同质量配比PHBV和Cal与水凝胶混合均匀后,用注射器注入体积为2 cm³的方形模具内,放置在-20℃下冷冻,成型后脱模,放入含4%CaCl₂的饱和硼酸溶液中交联一定时间,去离子超纯水冲洗表面,60℃条件下烘干备用。

1.3 响应面法优化实验设计

采用响应面法中Box-Behnken Design(BBD)模型优化复合缓释碳源制备条件。以菖蒲与PHBV的质量配比(0.5、1、1.5)、冷冻时间(8、12、16 h)和交联时间(12、24、36 h)3个因素为自变量,以浸出液累计释放TOC质量浓度为响应值,选用3因素3水平进行响应面实验设计。其中,BBD实验的中心点:Cal和PHBV质量配比为1、冷冻时间为12 h、交联时间为24 h,中心点重复5次。采用软件Design-Expert 10.0设计得到17种实验方案并进行数据分析。预测制备最佳条件以及制备条件之间的相互作用的数学二次模型(式(1))^[18]。

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^3 \beta_j X_j + \sum_{j=1}^3 \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon \quad (1)$$

式中: Y 是预测响应值; β_0 是常量;其中 β_j 、 β_{jj} 和 β_{ij} 分别是线性系数、平方系数和交互系数; X_i 和 X_j 是自变量的水平; ϵ 是随机误差。用方差分析(ANOVA)预测二次模型的适用性和方程中各项的重要性^[19]。

1.4 释碳特性实验

250 mL的系列无菌锥形瓶中加入200 mL纯水和8 g优化制备的复合材料。橡胶塞封口锥形瓶后,置于25℃、100 r·min⁻¹的水浴恒温振荡器(HSHZ-A, 上海跃进医疗器械有限公司)中。在40 d实验周期内,每天更换200 mL纯水,用玻璃纤维过滤器(GF/F, 0.45 μm)过滤后,检测TOC、COD等指标。

采用二级动力学(式(2))和Ritger-Peppas动力学模型(式(3))^[20]计算复合填料的碳释放速率和碳释放容量。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t_{1/2}}{q_m} + \frac{t}{q_m} \quad (2)$$

$$\frac{q_t}{q_\infty} = kt^n \quad (3)$$

式中: q_t 为 t 时刻单位质量复合填料的TOC释放量,mg·g⁻¹; q_m 为单位质量填料TOC的最大释放量,mg·g⁻¹; q_∞ 为实验期结束时单位质量填料TOC的终期释放量,mg·g⁻¹; $t_{1/2}$ 表示TOC释放量为最大释放量50%的时间,d; k 为释碳速率常数; n 是碳释放指数。

1.5 反硝化批次实验

参考城镇污水处理厂出水的相关水质指标,实验用水采用人工模拟废水,不同批次实验初始NO₃⁻-N质量浓度分别为5、10、15、20 mg·L⁻¹,TP质量浓度均为0.5 mg·L⁻¹。合成废水其他主要无机盐试剂添加量

分别为 $5.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ FeSO_4 、 $5.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ MgSO_4 和 $5.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CuSO_4 等。批次实验在有效容积为 250 mL 的锥形瓶中进行，均加入 200 mL 不同初始质量浓度的配制废水和 50 mL 污泥（污泥取自苏州市某城镇污水处理厂集泥井，并在实验室用配制废水驯化一周），各反应器中混合液 MLVSS 值为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。系列锥形瓶中均放入 8 g 填料，封口置于水浴恒温振荡器中振荡 60 d (25°C , $50 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)，每天固定时间沉淀后排除上清液，并补充新鲜自配废水至设定体积。上清液分别检测 NO_3^- -N、COD 等指标。

1.6 水质分析方法

TOC 采用 TOC-L-CPH 型总有机碳分析仪检测。TN、TP、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N 和 COD 等水质指标的测定方法参考《水和废水监测分析方法(第四版)》。

1.7 理化性质分析

填料实验前后用 2.5% 的戊二醛固定、叔丁醇梯度脱水后，在临界点干燥、喷金后，用扫描电镜通过扫描电镜 (SEM, HITACHI SU8010, Japan) 观察碳源填料的样貌表征和微观结构。采用荧光激发发射矩阵 (EEM, Edinburgh FS5, Britain) 定性分析浸出实验中释放物质的有机物组成。使用比表面积分析仪 (BET, TriStar II Plus 3.03, America) 对填料进行 N_2 吸附-脱附测试，得到优选填料的比表面积、孔径分布等参数。

2 结果与讨论

2.1 响应面优化填料的制备和分析

基于响应面法 Box-Behnken Design 模型实验考察不同制备条件对填料有机物释放性能的影响，结果见表 1。当 Cal:PHBV 组分质量配比为 $1:1$ ($8 \text{ g}:8 \text{ g}$)、冷冻时间为 12 h 、交联时间为 24 h 时，有机物累积释放量最高可达 $35.20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。质量配比、冷冻时间、交联时间等制备条件对各批次填料有机物释放能力影响较为显著。冷冻过程可导致某一时刻水凝胶的分子运动呈冻结状态，导致彼此接触的分子链间易于相互作用形成微晶交联点，通过冷冻时间的优化可以实现水凝胶内部紧密的交联结构，从而提高凝胶率^[21]。因此，在复合碳源填料的制备过程中，冷冻时间对确保 PVA-SA 水凝胶骨架的结构稳定至关重要。同时， CaCl_2 交联时间对 PVA-SA 水凝胶基质的吸水保水性、凝胶分子数和溶蚀率具有显著影响^[22]， Ca^{2+} 与 SA 可快速发生螯合作用，一定程度上延长交联时间，可提高水凝胶在水中的稳定性，降低溶蚀率^[23]；但交联时间过长，会导致分子间距增大、凝胶强度减小。此外，有研究^[23-24]表明，组分含量、水力条件、温度和 pH 等制备条件或环境条件是造成材料释碳性能的影响因子。

采用 Box-Behnken Design 模型对实验结果进行回归分析，得到二次多元回归方程(式(4))。对多元回归方程进行方差分析和显著性检验。结果表

表 1 不同制备条件下填料有机物释放性能

Table 1 Release properties of organic matter from fillers under different preparation conditions

实验 编号	(A)Cal:PHBV 质量配比	(B)冷冻 时间/h	(C)交联 时间/h	TOC累计 释放量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	0.5	8	24	23.10
2	1.5	8	24	22.20
3	0.5	16	24	25.19
4	1.5	16	24	23.22
5	0.5	12	12	22.83
6	1.5	12	12	28.16
7	0.5	12	36	32.22
8	1.5	12	36	24.20
9	1	8	12	24.25
10	1	16	12	25.91
11	1	8	36	23.22
12	1	16	36	29.02
13	1	12	24	34.33
14	1	12	24	34.91
15	1	12	24	34.59
16	1	12	24	35.20
17	1	12	24	34.05

明，累计释碳量的二次方模型的 F 值分别为 68.94 ， P 值小于 0.0001 ，失拟项 P 值不显著 ($P=0.0517 > 0.05$)，具有统计学意义。模型方程回归系数 ($R^2 = 0.9888 > 0.95$) 和调整系数 ($R^2 = 0.9745$) 都很高，实现高度拟合。此外，变异系数 (2.88%) 较低，表明实验的精确度较高。上述结果表明，模型和多元回归方程在相应区间内具有较高置信度和精密度，可较好反映影响因素与释碳性能之间的关系。

$$Y = -65.4687 + 53.2290A + 9.2623B + 1.3042C - 0.1337AB - 0.5562AC + 0.0215BC - 19.8320A^2 - 0.3881B^2 - 0.0193C^2 \quad (4)$$

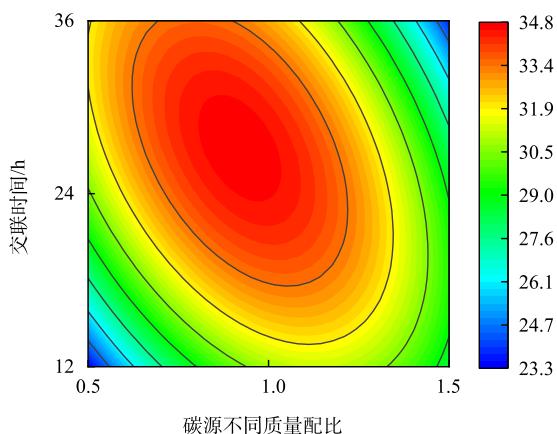
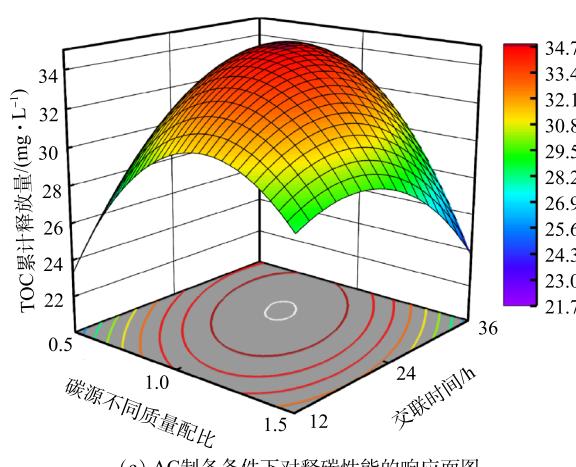
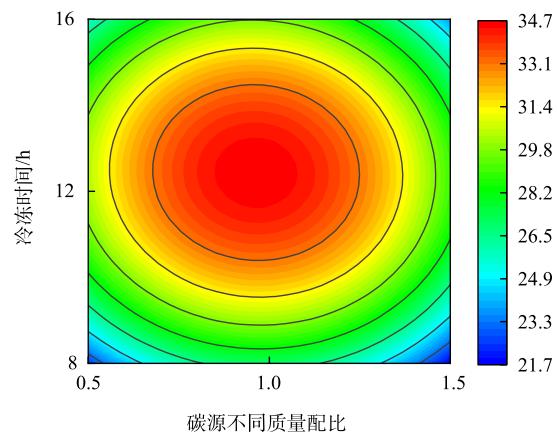
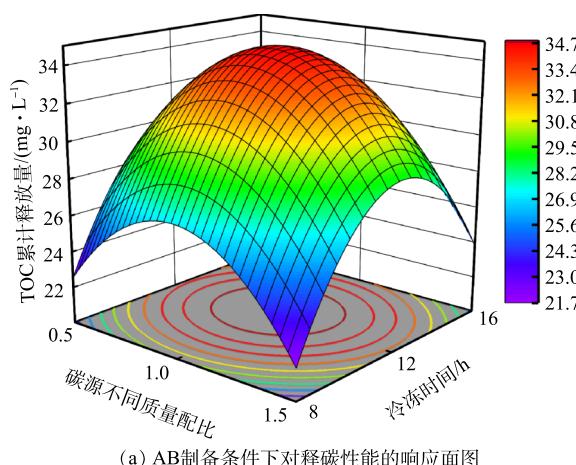
响应面二次模型的方差分析见表2,单因素影响中对释碳性能影响最显著的变量是冷冻时间($P<0.01$, F 绝对值>20),其次是交联时间($P<0.02$, F 绝对值>10),碳源材料质量配比($P<0.05$, F 绝对值>5)的影响程度相对最小。各制备条件对释碳特性关联影响的响应面及等高线关系见图1。质量配比-冷冻时间因素分析中,最强释碳性能出现在质量配比约为1和冷冻时间约为12.5 h处, $P=0.5283$,影响不显著。质量配比-交联时间因素分析中($P<0.01$),复合效应影响最显著,最强释碳性能出现在质量配比约为0.9和交联时间约为27 h处。冷冻时间-交联时间因素分析中($P<0.05$),复合效应影响显著,最强释碳性能出现在冷冻时间约为12.5 h和交联时间约为27 h处。

根据RSM模型的预测,最大释碳量的优化制备条件:Cal:PHBV为0.91,冷冻时间和交联时间分别为12.5 h和27.5 h,根据模型拟合得到TOC累积释

表2 响应面二次模型的方差分析

Table 2 ANOVA for response surface quadratic model

因素	平方和	df	均方	F值	P值
模型	403.47	9	44.83	68.94	<0.0001
A	3.86	1	3.86	5.94	0.0449
B	13.97	1	13.97	21.48	0.0024
C	7.05	1	7.05	10.84	0.0133
AB	0.2862	1	0.2862	0.4402	0.5283
AC	44.56	1	44.56	68.52	<0.0001
BC	4.28	1	4.28	6.59	0.0372
A^2	103.50	1	103.50	159.17	<0.0001
B^2	162.40	1	162.40	249.76	<0.0001
C^2	32.67	1	32.67	50.24	0.0002



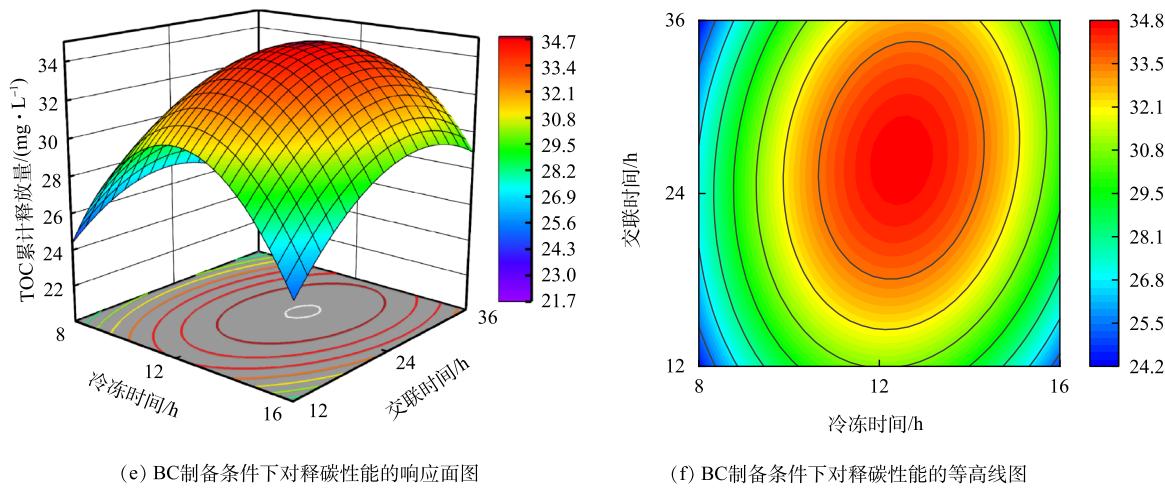


图1 不同制备条件关联效应对释碳性能的响应面图及等高线图

Fig. 1 Surface and contour plots of carbon release performance response to different preparation conditions

放量的目标预测值为 34.88 mg g^{-1} 。在此优化条件下, TOC 累积释放量的实际值为 $(35.27 \pm 1.50) \text{ mg g}^{-1}$ (图 2)。

2.2 优化填料的释放性能和动力学分析

优化制备填料清水释碳过程中 TOC 和 COD 值变化如图 2 所示。TOC 和 COD 值的释放均呈现出初期快速释放 ($< 9 \text{ d}$), $1\sim 2 \text{ d}$ 释放速率较快, 分别为 $(11.02 \pm 0.80) \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $(4.70 \pm 0.30) \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$, 随后释放速率变缓, $3\sim 8 \text{ d}$ 释碳速率为 $(1.11 \pm 0.20\sim 3.64 \pm 0.50) \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$, 第 9 天时下降为 $(0.92 \pm 0.4) \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$, 实验周期结束时释碳速率为 $(0.01 \pm 0.01\sim 0.64 \pm 0.02) \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$, 具备良好的碳源缓释特征。实验第 40 天时, 单位质量碳源填料累积释放的 TOC 和 COD 值分别为 $(35.27 \pm 1.50) \text{ mg g}^{-1}$ 和 $(83.55 \pm 2.28) \text{ mg g}^{-1}$ 。单位质量碳源填料 TN 和 NH_4^+ -N 的累积释放质量分数为 $(0.20 \pm 0.02) \text{ mg g}^{-1}$ 和 $(0.17 \pm 0.02) \text{ mg g}^{-1}$, TP 和 NO_3^- -N 累计释放质量分数低于 $(0.03 \pm 0.01) \text{ mg g}^{-1}$, 整个实验周期 NO_2^- -N 未有检出, 释放的优化制备填料不存在氮磷二次污染。

采用二级动力学和 Ritger-Peppas 动力学模型对清水释碳过程进行拟合计算, 结果如表 3 所示。由表 3 可见, 单位质量填料的 TOC 最大释放量 q_m 值为 37.90 mg g^{-1} , TOC 释放量为最大释放量 50% 的时间 $t_{1/2}$ 为 2.37 d , 碳释放速率常数 k 值为 0.4224 , 碳释放指数 n 值为 0.26 。此结果与 SUN 等^[25] 研究中以核桃壳作为碳源材料的拟合结果较为一致 ($t_{1/2}=2.18 \text{ d}$, $k=0.44$)。为更明晰碳源填料释碳的作用机制, 把 40 d 内

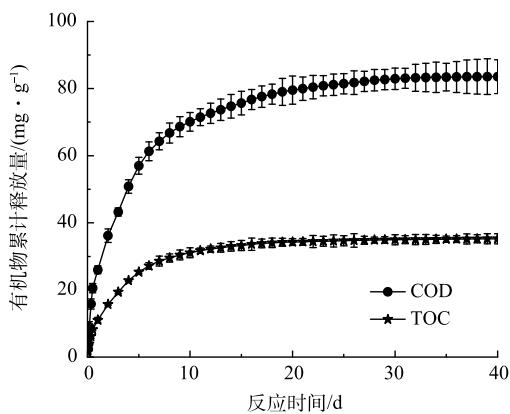


图2 浸出实验中优化填料释放的 TOC 和 COD 值

Fig. 2 The release of TOC and COD from optimized fillers during leaching experiments

表3 优化填料释放 TOC 的二阶动力学和 Ritger-Peppas 动力学拟合

Table 3 Second-order kinetic and Ritger-Peppas kinetic fitting of TOC release from optimized fillers

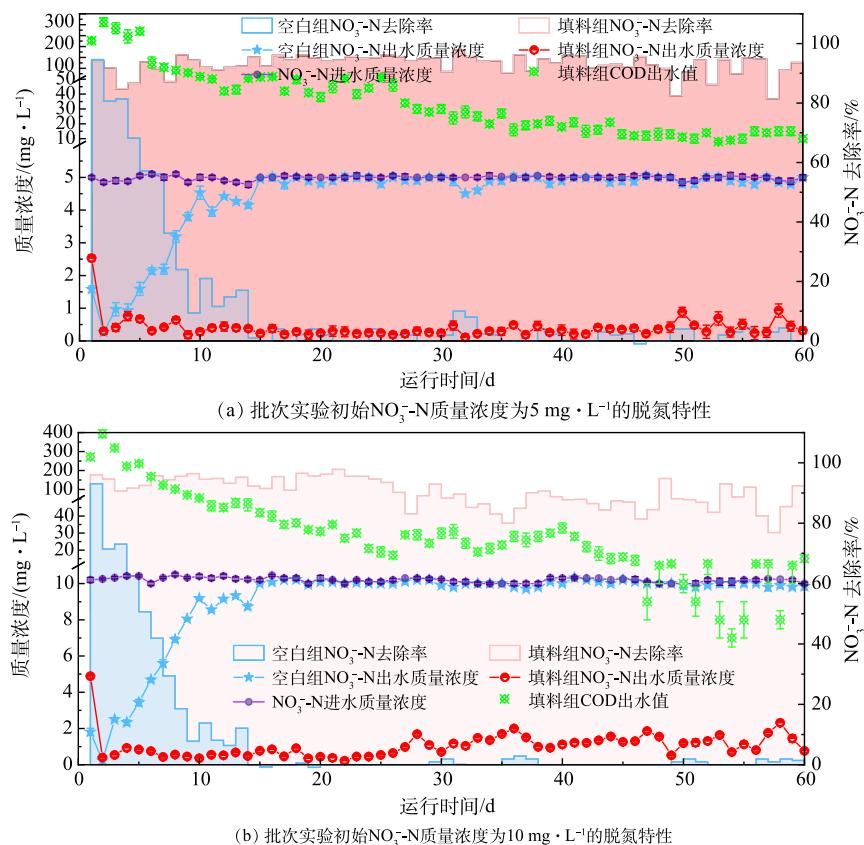
阶段	拟合公式	R^2	$q_m/(\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1})$	$t_{1/2}/\text{d}$	k	n
二级动力学($0\sim 40 \text{ d}$)	$t/q_t = (2.37+t)/37.9$	0.995 0	37.90	2.37	—	—
Ritger-Peppas动力学($0\sim 40 \text{ d}$)	$q_t = 0.4224 t^{0.26}$	0.921 5	—	—	0.4224	0.26
Ritger-Peppas动力学快速阶段($0\sim 48 \text{ h}$)	$q_t = 0.7018 t^{0.52}$	0.994 1	—	—	0.7018	0.52
Ritger-Peppas动力学缓速阶段($3\sim 40 \text{ d}$)	$q_t = 1.0686 t^{0.15}$	0.834 7	—	—	1.0686	0.15

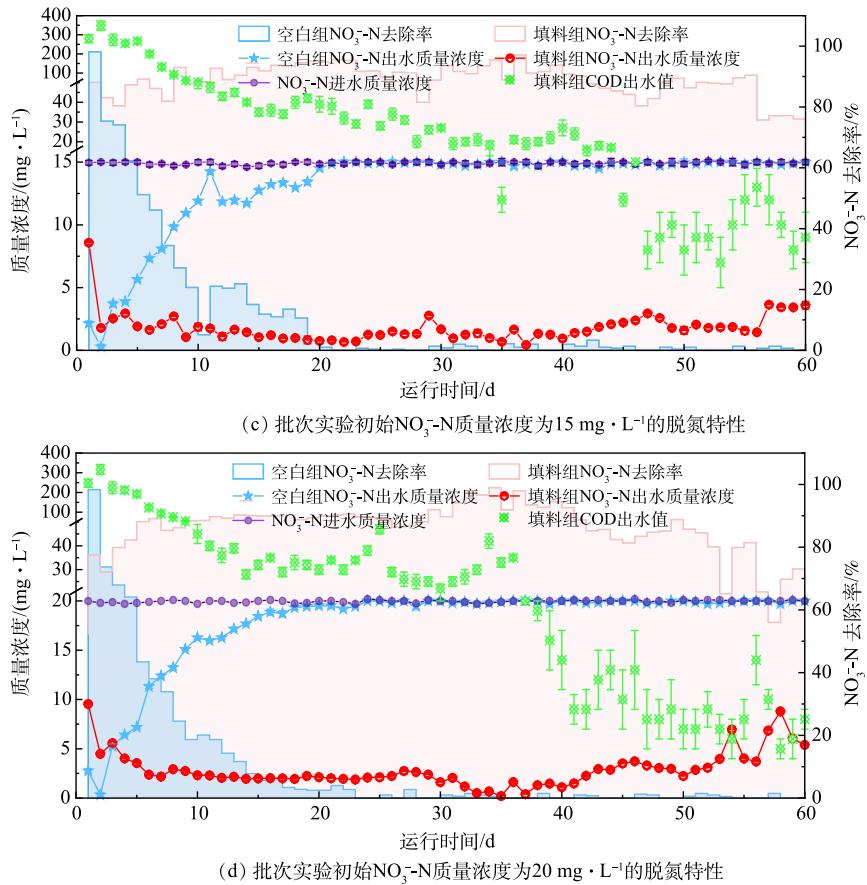
浸出实验的前 2 d (0~48 h) 作为快速释碳阶段，之后作为缓慢释碳阶段 (即 3~40 d)。表 3 所示的 Ritger-Peppas 动力学拟合结果为：快速释碳阶段碳释放指数 n 值为 0.52，说明 TOC 释放到溶液中主要依靠骨架溶蚀和扩散机制；缓慢释碳阶段的 n 值为 0.15，说明 TOC 释放到溶液中主要依靠扩散机制而不是分解机制^[26-27]。XIONG 等^[28]认为，界面传质阻力会影响固体碳源的碳释放速率常数，因此，本研究中制备的填料界面传质阻力较小，具备成为缓释碳源的优势。

2.3 反硝化批次实验效果分析

1) 脱氮效果分析。图 3(a)~(d) 为不同 NO_3^- -N 初始浓度下未添加碳源填料的空白组以及填料组中污染物质量浓度和去除率的变化曲线。如图 3(a)~(d) 所示，未添加碳源填料的空白组在反应初期主要为活性污泥中的反硝化微生物利用体内有机物通过内源性呼吸进行反硝化， NO_3^- -N 初始浓度分别为 5、10、15 和 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的空白组 0~14 d 内 NO_3^- -N 平均去除率分别为 42.77%、42.51%、33.82% 和 33.66%，随着初始硝态氮质量浓度的增加平均去除率逐步下降；14 d 之后微生物体内有机物逐渐消耗殆尽，碳源供给不足，反硝化作用受到抑制，出水 NO_3^- -N 质量浓度逐步上升至各组设定的初始硝态氮质量浓度值。相较而言，放置碳源的填料组则反硝化脱氮效果较好且稳定 (图 3(a)~(d))， NO_3^- -N 初始浓度分别为 5、10、15 和 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的填料组实验期内出水 NO_3^- -N 质量浓度分别在 1、3、5 和 8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下， NO_3^- -N 平均去除率分别为 92.20%、89.08%、87.34% 和 84.42%。计算得出填料组平均反硝化速率为 0.05、0.09、0.13 和 0.17 $\text{mg}\cdot(\text{mg}\cdot\text{d})^{-1}$ ，优于 XIONG 等^[28]制备的聚己内酯-花生壳碳源和 SHEN 等^[29]制备的淀粉-聚己内酯碳源的反硝化脱氮速率。结果表明，本研究制备的复合缓释碳源填料在批次反硝化脱氮系统中表现良好。

图 3 给出了放置碳源的填料组出水 COD 值。实验均存在 COD 值残留， NO_3^- -N 初始浓度分别为 5、10、15 和 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的填料组出水 COD 值分别为 8~312、5~344、5~48 和 5~317 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，平均出水 COD 值分别为 49.76、45.98、45.73 和 42.16 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从整个实验期来看，在 1~10 d 内出水 COD 值较高，在约 50~400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 内波动，10 d 之后出水 COD 值均低于 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (《城镇污水处理厂污染物排放标准》)



图3 批次实验不同初始NO₃⁻-N质量浓度下的脱氮特性Fig. 3 Denitrification characteristics of batch experiments with different initial NO₃⁻-N mass concentrations

(GB 18918-2002)一级A标)，碳源物质的释放和微生物的利用达到相对稳定的状态。在反硝化脱氮开始时，反硝化微生物所需的碳源主要来自于碳源填料释放的TOC和活性污泥内碳源。有研究认为随后部分菖蒲会发生分解，其副产物木质纤维素等会成为反硝化的主要碳源^[12]。木质纤维素包括纤维素、半纤维素和木质素^[30]。其中木质素难以生物降解，而纤维素和半纤维素容易水解并可以被微生物利用^[31]，并且材料内部的更多碳源需要在微生物作用下进一步释放，这也是复合缓释碳源填料能持续释碳的原因。同时可以看出多碳源复合载体具有长期释碳与强化脱氮的效果，且释放的碳源可生物利用性较好。

2) 碳源利用效率的分析。碳源的微生物利用效率与其释放速率和释放的有机质消耗率有关^[32]。根据填料清水释碳实验，40 d内COD的平均释放值为66.93 mg·L⁻¹(图2)。结合反硝化批次实验结果，初始硝态氮质量浓度为5、10、15和20 mg·L⁻¹的填料组中，出水硝态氮平均去除质量浓度为4.61、8.91、13.11和16.88 mg·L⁻¹(图3)。基于理论上完全脱氮1 g NO₃⁻-N所需的2.86 g COD计算^[33]，理论计算得出的COD平均所需值分别为13.18、25.48、37.49和48.27 mg·L⁻¹。根据反硝化过程中积累和消耗的有机物，理论计算得出复合碳源的利用效率分别为19.68%、38.03%、55.96%和72.05%。总体来看，碳源释放量高于脱氮反应和微生物同化所需的利用量。XIONG等^[14]以聚己内酯(PCL)和花生壳(PS)制备复合碳源，在NO₃⁻-N初始质量浓度为20 mg·L⁻¹的800 mL合成废水中，当复合碳源投加量分别为5、10 g时，根据反硝化过程中积累和消耗的有机质，其利用效率分别15.65%和27.57%。实际污水处理应用中，当C/N低于5~6，需补充外碳源^[34]。根据进水中总氮负荷、可利用的有机物量及目标氮去除率，确定需额外补充的COD理论值，结合单位质量碳源填料定期COD释放值及碳源利用率，即可计算出碳源填料的理论投加量。同时针对不同负荷的硝态氮废水，可以通过调控适宜碳源填料投加量实现不同目标的强化脱氮。

2.4 优化制备复合填料的理化性质

清水实验前后及反硝化实验后碳源填料的扫描电子显微镜(SEM)如图4所示。由图4中可以看出，优

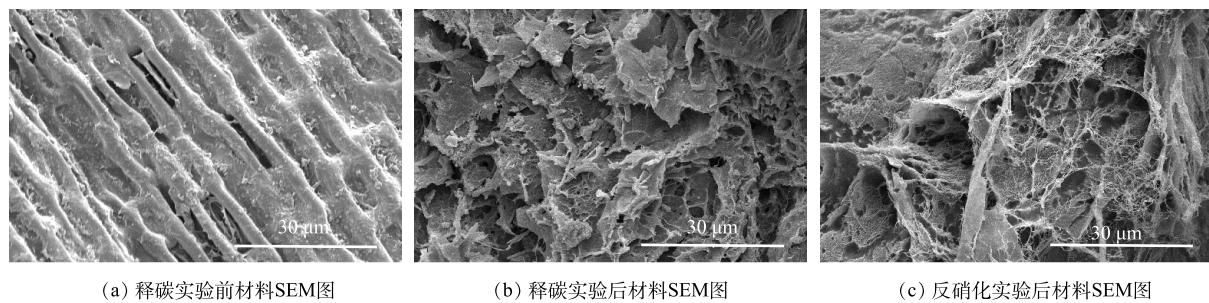


图 4 不同实验条件下的优化填料 SEM 图

Fig. 4 SEM images of optimized fillers under different experimental conditions

化制备的复合固体碳源材料的外表面粗糙多孔, 经 40 d 清水释碳过程后, 的基本碳骨架结构未发生明显崩塌, 部分 PVA-SA 分解导致表面积增加, 同时形成了大量的大孔隙。本研究中制备的复合固体碳源具有多孔结构, 作为填料也有利于微生物的附着生长, 可促进反硝化效率和污染物的吸附效应。在反硝化实验 60 d 后, 明显看到微生物膜附着在填料表面, 微生物呈松散的絮状, 挂膜效果明显, 当碳源填料投加实际工程中处理低 C/N 污水时, 生物膜附着及污水中形成的缺氧环境是实现反硝化的关键^[35]。

在清水释碳溶液 EEM 图(图 5)中可清晰看到 2 个独立的荧光峰(峰 1 和 2)。峰 1 为类酪氨酸蛋白类荧光组分^[36] ($Ex/Em=230\text{ nm}/320\text{ nm}$), 峰 2 位于 $Ex/Em=275\text{ nm}/315\text{ nm}$, 为溶解性微生物产物类荧光组分^[37]。这些化学物质普遍存在于生态系统中, 被认为可以通过微生物转化^[38], 与清水释碳溶液相比(图 5(a)), 反硝化后溶液中各成分被微生物利用后的荧光强度均有不同程度的减弱(图 5(b)), 其中蛋白类荧光组分的减弱明显, 表明系统微生物较好地利用了填料释放的蛋白组分, 该填料的释碳性能及生物可利用性良好。

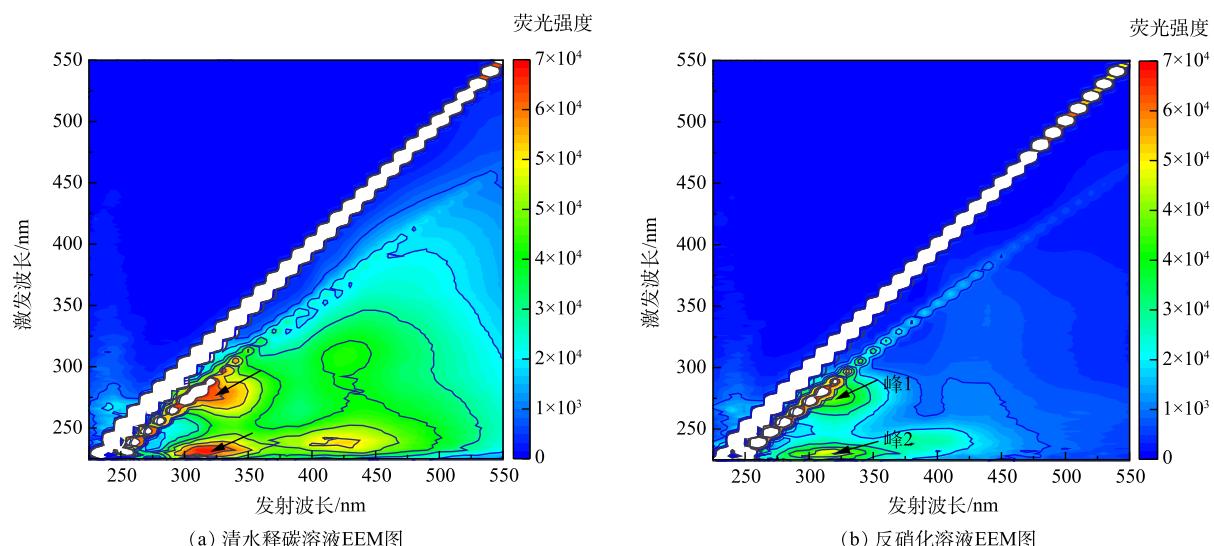


图 5 不同实验条件下溶液的 EEM 图

Fig. 5 EEMs of solutions under different experimental conditions

本研究优化制备碳源的比表面积为 $3.05\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔径为 26.38 nm (图 6), 相比于其他研究中的碳源材料^[15,39-40], 制备的填料具备相对较小的比表面积和孔径。由于本研究累积释碳量和释碳时间均相对较优, 推测本研究中填料的释碳稳定性、缓慢性与较小的比表面积和孔径密切相关^[41], 且有利于填料中有机物的缓慢释放和微生物的高效利用。

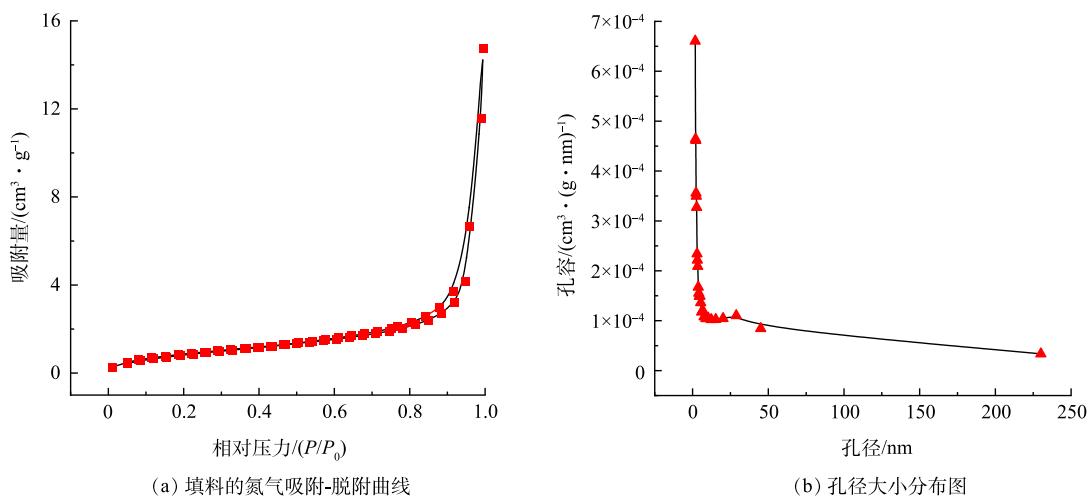


图6 优化填料的氮气吸附-脱附曲线及孔径大小分布图

Fig. 6 Nitrogen adsorption and desorption curves and pore size distribution of the optimized fillers

3 结论

1) 采用响应面法 Box-Behnken Design 模型优化制备菖蒲-PHBV 复合碳源填料, 最优释碳性能的制备条件为质量配比 0.91 (Cal :PHBV=7.63 g:8.37 g)、冷冻时间 12.5 h 和交联时间 27.5 h。复合碳源填料制备原料来源于湿地收割之植物残体, 实现了废物资源化利用, 具有经济性、长效性和高效性等优点。

2) 静态浸出实验结果表明, 该填料具备碳源缓释特征, TOC 累计释放量为 $(35.27 \pm 1.50) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 释放特性符合二级动力学和 Ritger-Peppas 动力学模型。在 $5\text{--}20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同初始 NO_3^- -N 质量浓度的反硝化批次实验中, 填料组表现出高脱氮性能, 实验周期内 NO_3^- -N 平均去除率达到 84.42%~92.20%。

3) 优选碳源填料表面粗糙多孔和填料浸出液释放物质利于微生物附着和生长, 具有较好的挂膜效果, 有助于反硝化菌的优势生长和靶向性碳源的利用。

参考文献

- [1] FURTULA V, OSACHOFF H, DERKSEN G, et al. Inorganic nitrogen, sterols and bacterial source tracking as tools to characterize water quality and possible contamination sources in surface water[J]. *Water Research*, 2012, 46(4): 1079-1092.
- [2] 郑晓英, 乔露露, 王慰, 等. 碳源对反硝化生物滤池运行及微生物种群的影响[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(5): 1434-1442.
- [3] 吴娟娟, 卞建民, 万罕立, 等. 松嫩平原地下水氮污染健康风险评估[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(8): 3493-3500.
- [4] YAN Z, CHEN D, QIU Y, et al. Performance and mechanism of pilot-scale carbon fibers enhanced ecological floating beds for urban tail water treatment in optimized ecological floating beds water surface coverage[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 393: 130095.
- [5] SUN S P, NÀCHER C P I, MERKEY B, 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.
- [6] FU X, HOU R, YANG P, et al. Application of external carbon source in heterotrophic denitrification of domestic sewage: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 817: 153061.
- [7] ZOU L, ZHOU M, LUO Z, et al. Selection and synthesis of multi-carbon source composites to enhance simultaneous nitrification-denitrification in treating low C/N wastewater[J]. *Chemosphere*, 2022, 288: 132567.
- [8] 沈秋实, 吉芳英, 魏嘉志, 等. A~2O 缺氧池添加天然碳源玉米芯的脱氮特征[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(4): 1635-1642.
- [9] 邵留, 徐祖信, 王晟, 等. 新型反硝化固体碳源释碳性能研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(8): 2323-2327.
- [10] 张辉鹏, 李思博, 张超杰, 等. 以可生物降解固体为碳源的城市污水厂尾水反硝化脱氮研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(7): 11-15.
- [11] 何强, 胡书山, 向泽毅, 等. 垂直流人工湿地系统净化污水厂尾水脱氮效果[J]. *中国环境科学*, 2023, 43(8): 3956-3965.
- [12] ZHANG F, MA C, HUANG X, et al. Research progress in solid carbon source-based denitrification technologies for different target water bodies[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 782: 146669.
- [13] YANG Z, YANG L, WEI C, et al. Enhanced nitrogen removal using solid carbon source in constructed wetland with limited aeration[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 248: 98-103.
- [14] 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.

- [15] 陈佳伟, 许晓毅, 时和敏, 等. 基于 D-最优混料设计的复合缓释碳源填料制备及其性能分析[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(6): 718-724.
- [16] 周蜜. 新型多碳源缓释复合材料的制备及其强化低 C/N 污水脱氮性能的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
- [17] 刘欢, 陈旺, 谭森文, 等. 不动杆菌 *Acinetobacter* sp. TAC-1 利用聚 (3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯) 的碳代谢机理[J]. 生物工程学报, 2023, 39(11): 4663-4681.
- [18] ZHOU R, ZHANG M, LI J, et al. Optimization of preparation conditions for biochar derived from water hyacinth by using response surface methodology (RSM) and its application in Pb²⁺ removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104198.
- [19] DEHGHANI M H, DEHGHAN A, NAJAFPOOR A. Removing reactive red 120 and 196 using chitosan/zeolite composite from aqueous solutions: Kinetics, isotherms, and process optimization[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 51: 185-195.
- [20] 凌宇, 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(05): 2422-2431.
- [21] 龚桂胜, 刘景勃, 钟玉鹏, 等. 聚乙烯醇水凝胶自修复性能[J]. 化工进展, 2016, 35(8): 2507-2512.
- [22] 张尚文, DANDAN H, ZONGXIAN D, et al. Fabrication and characterization of one interpenetrating network hydrogel based on sodium alginate and polyvinyl alcohol[J]. *Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science)*, 2019, 34(3): 744-751.
- [23] 高建军. 新型缓释碳源填料的制备及其强化 BAF 脱氮效能的研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2021.
- [24] 孙盼, 黄福珍, 余洋, 等. 天然固态碳源糙米的释碳优化及其反硝化脱氮性能[J]. 中国给水排水, 2024, 40(1): 15-21.
- [25] SUN Q, LIN Y, PING Q, et al. Exploring recycled agricultural wastes for high-rate removal of nitrogen in wastewater: Emphasizing on the investigation of the inner driving force and comparison with conventional liquid carbon sources[J]. *Water Research*, 2022, 226: 119292.
- [26] PEPPAS N A, SAHLIN J J. A simple equation for the description of solute release. III. Coupling of diffusion and relaxation[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1989, 57(2): 169-172.
- [27] ZHANG K, ZHUANG D, YANG J, et al. Performance on horizontal flow and folded plate denitrification bioreactor recycling waste sawdust and municipal sludge for continuously treating simulated agricultural surface runoff[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 316: 128299.
- [28] XIONG R, YU X, ZHANG Y, et al. Comparison of agricultural wastes and synthetic macromolecules as solid carbon source in treating low carbon nitrogen wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 739: 139885.
- [29] SHEN Z, ZHOU Y, LIU J, et al. Enhanced removal of nitrate using starch/PCL blends as solid carbon source in a constructed wetland[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 239-244.
- [30] 鲍文英, 江经纬, 周云, 等. 一株木质纤维素降解菌的筛选及其全基因组分析[J]. 微生物学报, 2016, 56(5): 765-777.
- [31] 赵文莉, 郝瑞霞, 王润众, 等. 复合碳源填料反硝化脱氮及微生物群落特性[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(10): 3003-3009.
- [32] KHURSHEED A, GAUR R Z, ShARMA M K, et al. Dependence of enhanced biological nitrogen removal on carbon to nitrogen and rbCOD to sbCOD ratios during sewage treatment in sequencing batch reactor[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 171: 1244-1254.
- [33] FU Z, YANG F, AN Y, et al. Characteristics of nitrite and nitrate in situ denitrification in landfill bioreactors[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(12): 3015-3021.
- [34] ZHANG H, JIANG J, LI M, et al. Biological nitrate removal using a food waste-derived carbon source in synthetic wastewater and real sewage[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 166: 407-413.
- [35] 邓时海, 李德生, 卢阳阳, 等. 集成模块系统同步硝化反硝化处理低碳氮比污水的试验[J]. 中国环境科学, 2014, 34(09): 2259-2265.
- [36] ZENG L, DAI Y, ZHANG X, et al. Keystone species and niche differentiation promote microbial N, P, and COD removal in pilot scale constructed wetlands treating domestic sewage[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(18): 12652-12663.
- [37] SHAO M Y, GUO L, SHE Z L, et al. Enhancing denitrification efficiency for nitrogen removal using waste sludge alkaline fermentation liquid as external carbon source[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(5): 4633-4644.
- [38] JIA L, GOU E, LIU H, et al. Exploring utilization of recycled agricultural biomass in constructed wetlands: Characterization of the driving force for high-rate nitrogen removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(3): 1258-1268.
- [39] 王静静. 含碳源载体碳源释放规律及反硝化特性研究[D]. 唐山: 河北联合大学, 2013.
- [40] 丁绍兰, 樊琼, 王娟娟. 曝气生物滤池多孔释碳填料的研制及其对氨氮废水的处理研究[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(2): 139-143.
- [41] LUO Z, SHI H, LYU H, et al. Preparation and performance verification of a solid slow-release carbon source material for deep nitrogen removal in urban tailwater[J]. *Molecules*, 2024, 29(9): 2031.

(责任编辑: 曲娜)

Optimization for preparation of composite slow-release carbon source filler by response surface methodology and its denitrification characteristics

LI Zhaoyang¹, CUI Shuangshuang², HUANG Tianyin^{1,3}, WU Wei^{1,3}, WU Bingdang^{1,3}, XU Xiaoyi^{1,3,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;
2. Suzhou New District Water Purification Co. Ltd., Suzhou 215000, China; 3. Key Laboratory of Suzhou Sponge City Technology, Suzhou 215009, China

*Corresponding author, E-mail: xuxiaoyiskd@usts.edu.cn

Abstract In response to the prevalent issue of inadequate organic carbon content in the effluent of urban wastewater treatment plants, the composite slow-release carbon source fillers were developed with *Acorus calamus*, a natural wetland plant, and β -hydroxybutyric acid and β -hydroxyvaleric acid copolymer (PHBV) as primary materials. The Box-Behnken Design model within the response surface methodology was utilized to study the impact of various mass ratios, freezing time, cross-linking time, and other key preparation parameters on the release properties of organic matter (measured in terms of TOC). The results indicated that both freezing time and the mass ratio-crosslinking time combination factors had a significant impact on carbon release properties. The results of the static leaching experiments indicated that the filler could slowly release carbon source with an average organic carbon release rate of $(0.88\pm0.05) \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ and a total organic carbon release of $(35.27\pm1.50) \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The carbon release behavior followed both second-order kinetic and Ritger-Peppas kinetic models. In denitrification batch experiments with initial NO_3^- -N concentrations ranging from $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the biological denitrification effect was good with an average NO_3^- -N removal rate of 84.42% to 92.20%. The BET characterization indicated that the optimally prepared filler had a specific surface area of $3.05 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and a pore size of 26.38 nm. The scanning electron microscopy (SEM) and the fluorescence excitation-emission matrix (EEM) analysis results indicated that the surface of the optimally prepared filler was rough and porous, which was conducive to the utilization of microbial growth and their attachment. The leachate organic matter consisted mainly of proteins, and they were available for microbial denitrification. The composite fillers demonstrated the combined effect of continuous carbon release and biological nitrogen removal processes, and can provide a reference for advanced denitrification technology from wastewater based on the carbon source fillers enhancement.

Keywords response surface methodology; composite filler; carbon release kinetics; biological denitrification