

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022112703

冯琪瑞, 唐玉朝, 伍昌年, 等. 活性污泥-悬浮生物膜系统处理低 C/N 污水深度脱氮性能[J]. 环境化学, 2023, 42(5): 1697-1707.

FENG Qirui, TANG Yuchao, WU Changnian, et al. Deep nitrogen removal performance of activated sludge suspended biofilm system for treating low C/N ratio wastewater[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(5): 1697-1707.

活性污泥-悬浮生物膜系统处理低 C/N 污水深度脱氮性能*

冯琪瑞 唐玉朝** 伍昌年 黄显怀 王坤 薛莉婷 蔡丽丽

(安徽建筑大学, 环境污染控制与废弃物资源化利用安徽省重点实验室, 合肥, 230601)

摘要 通过农业废弃物玉米芯悬浮生长生物膜的载体, 构建了活性污泥-悬浮生物膜混合系统, 以 SBR 工艺运行方式对低浓度低 C/N 污水的深度脱氮性能进行了研究. 探究了挂膜启动阶段系统脱氮效果; 在工艺稳定运行后, 考察了温度、HRT、DO、进水 C/N、进水 pH 等参数对工艺脱氮性能的影响. 经过 24 d 挂膜后, 结合污染物去除情况及镜检显示生物膜挂膜成功. 运行结果表明, 以预处理后的生活污水作为模拟原水, 控制反应温度为 26—30 °C, HRT=8 h, COD/TN 为 (4.0±0.1), DO=(2.2±0.1) mg·L⁻¹, 进水 pH=(8.0±0.1) 的条件下, 系统达到最佳运行条件, COD、NH₄⁺-N、TN 平均去除率分别为 70.2%、94.8% 和 80.8%, 平均出水 COD、NH₄⁺-N、TN 浓度分别为 14.89 mg·L⁻¹、0.57 mg·L⁻¹ 和 2.40 mg·L⁻¹. 好氧阶段 DO 浓度对 TN 去除率有一定的影响, 当好氧阶段 DO 浓度为 (2.2±0.1)mg·L⁻¹ 时, TN 去除率达到峰值 84.38%. 结果表明, 活性污泥-悬浮生物膜混合系统处理低浓度低 C/N 污水具有优良性能, 为低浓度低 C/N 污水的深度脱氮及玉米芯的资源化利用提供新的思路.

关键词 玉米芯, 悬浮生物膜, 混合系统, 低浓度, 低 C/N, 深度脱氮.

Deep nitrogen removal performance of activated sludge suspended biofilm system for treating low C/N ratio wastewater

FENG Qirui TANG Yuchao** WU Changnian HUANG Xianhuai WANG Kun
XUE Liping CAI Lili

(Anhui Provincial Key Lab of Environmental Pollution Control and Resource Reuse, Anhui Jianzhu University, Hefei, 230601, China)

Abstract Agricultural waste corncob was used to construct an activated sludge-suspended biofilm mixed system. Deep nitrogen removal performance of low concentration and C/N ratio wastewater was studied in the SBR process operation mode. The nitrogen removal effect of the system at the start-up stage of biofilm formation was explored; when the process was at a steady stage, the effects of parameters such as temperature, HRT, DO, influent C/N ratio and influent pH on the nitrogen removal performance of the process were investigated. After 24 days, it showed that the biofilm was considered to be successfully formed combined with the removal of pollutants and microbial images of corncob. Pretreated domestic wastewater was used as the simulated raw water and reaction temperature was controlled to be 26—30 °C, HRT=8 h, COD/TN=(4.0±0.1), and pH of influent water was (8.0±0.1). The results showed that average removal ratios of COD, NH₄⁺-N and TN were 70.2%,

2022年11月27日收稿(Received: November 27, 2022).

* 国家自然科学基金(51978003)和安徽省自然科学基金(2208085US20)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51978003) and Anhui Natural Science Foundation (2208085US20).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 0551-63828253, E-mail: tangyc@ahjzu.edu.cn

94.8% and 80.8%, respectively. The average effluent concentrations of COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and TN were 14.89, 0.57, 2.40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The DO concentration in aerobic phase had a certain influence on TN removal ratio. When the DO concentration in aerobic phase was $(2.2\pm 0.1)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the TN removal ratio reached a peak value of 84.38%. The above results showed that the activated sludge-suspended biofilm mixed system had an excellent performance in the treatment of low concentration and C/N ratio wastewater, which provided a new idea for the deep nitrogen removal of low concentration and C/N ratio wastewater and resource utilization of corncob.

Keywords corncob, suspended biofilm, mixed system, low concentration, low C/N ratio, deep nitrogen removal.

我国城镇污水厂进水 C/N 普遍较低, 常规生物处理技术在处理此类低 C/N 污水时存在碳源不足、抗冲击负荷能力差等问题, 难以实现高效脱氮^[1-4]. 目前很多地方标准已经将出水 TN 浓度限制在 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 随着排放标准的提高, 污水深度脱氮问题愈显突出. 低 C/N 污水碳源供应不足是限制生物脱氮效率的主要因素^[5], 而直接向污水中投加碳源的方式会导致成本增加、副产物增多等问题^[6-8], 并可能导致出水 COD 超标^[9]. 因此, 寻找一种经济、高效、稳定的工艺对深度脱氮有重要意义.

此前, 本课题组开发了一种两段 SBR 缺氧—好氧生物深度脱氮工艺^[10], 主流程是进水—缺氧—沉淀(回流过程中增加好氧反应)—缺氧—好氧—沉淀—出水, 此工艺对低 C/N 污水具有较高的脱氮效率, 但是该工艺第二段缺氧—好氧过程运行效率较低, 出水 TN 平均浓度为 $6.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, TN 平均去除率仅为 47.9%. 主要是原污水经过第一段缺氧—沉淀(回流好氧)—出水处理后, 污水 COD 浓度较低(一段处理后 COD 浓度常常只剩下 $40\text{—}50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 出水 C/N 为 3.8, 传统活性污泥难以适应, 导致第二段脱氮效率低下.

为了解决经该工艺第一段处理后污水浓度及 C/N 较低难以高效脱氮的问题, 实验利用颗粒玉米芯作为轻质挂膜载体附着生物膜, 构建了活性污泥—悬浮生物膜复合系统, 对低浓度低 C/N 污水深度脱氮性能进行探究. 玉米芯填料表面具有规则的蜂窝状结构, 表面粗糙且比表面积大, 微生物在其表面更易形成密实的生物膜. 填料外层与污水直接接触, 易于吸收溶解氧和养分, 形成由好氧和兼氧微生物组成的好氧层; 内层则形成由厌氧和兼氧微生物组成的厌氧层, 通过生物膜的周期更新降解污水中的污染物. 本文探索了该复合系统用于低浓度低 C/N 污水处理的技术可行性, 为低浓度污水深度脱氮提供一定的技术参考.

1 材料与amp;方法(Materials and methods)

1.1 生物膜载体

本实验使用购自安徽亳州某农场的废弃玉米芯, 用破碎机将玉米芯粉碎成 3 mm 左右的小颗粒, 蒸煮、洗净后烘干. 将烘干后的玉米芯颗粒用 2% NaOH 溶液浸泡 24 h, 处理后的玉米芯表面粗糙, 木质素大部分被去除, 且孔隙较多, 拥有良好的亲附性能, 有利于微生物附着^[11]. 颗粒状玉米芯密度适中, 均可在曝气和轻微搅拌时悬浮于反应器水体中. 随后洗净再次烘干, 置于密封袋内保存.

1.2 实验水质及分析方法

本实验进水为原生活污水经过一段缺氧/好氧活性污泥工艺处理后的出水, 经过此工艺处理后残留的 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 浓度分别为 $41.67\text{—}53.54\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $9.48\text{—}11.83\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $11.04\text{—}13.59\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 为低浓度低 C/N 污水. 现为了简化试验, 以模拟污水代替. 取原污水(取样点为污水厂沉砂池后)用放置 1 天的自来水稀释 4 倍, 并加入葡萄糖和氯化铵调节 C/N 为 3.8 左右, 原污水和稀释后的模拟污水水质见表 1. 实验过程中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN、COD、pH 等水质指标均按《水和废水监测分析方法(第四版)》方法测定^[12].

表 1 实验水质

Table 1 Experimental water quality

水质指标 Water quality indexes	原水水质 Raw water quality		模拟污水水质 Simulated wastewater quality	
	范围 Range	平均值 Average value	范围 Range	平均值 Average value
pH	6.59—7.88	7.48	6.54—7.79	7.35
COD/(mg·L ⁻¹)	98.26—316.18	161.35	42.64—53.12	47.26
NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	23.73—43.19	34.75	9.82—12.04	10.68
TN/(mg·L ⁻¹)	30.43—51.67	41.43	11.28—13.67	12.32

1.3 实验装置与运行条件

实验装置采用序批式反应器(SBR),有效容积为 6 L(图 1). 实验分为挂膜启动阶段和稳定运行阶段. 接种污泥取自合肥市某污水厂污泥浓缩池的回流污泥,污泥浓度(MLSS)约为 14500 mg·L⁻¹,污泥容积指数(SVI)约为 79.43 mg·g⁻¹,接种污泥取回后连续曝气 24 h. 反应器内投加处理后的玉米芯颗粒 60 g,同时取 3 L 活性污泥置于反应器内,加入经稀释调配后的污水,使反应器内悬浮固体混合液体积为 6 L,玉米芯悬浮填料的浓度约为 10 g·L⁻¹. 实验采用接种挂膜法以加快挂膜速率,水力停留时间(HRT)为 8 h(0.25 h 进水、2 h 缺氧搅拌、4.5 h 好氧、1 h 沉淀、0.25 h 出水),每天运行 3 个周期. 进水 C/N 为 3.8 左右,缺氧和好氧阶段 DO 浓度分别为(0.3±0.05)mg·L⁻¹和(2.0±0.1) mg·L⁻¹,进水 pH 维持在 7.0—8.0 之间,搅拌器转速为 60—100 r·min⁻¹,温度维持在 21—27℃. 反应器连续运行 24 d 后挂膜成功,在稳定运行阶段通过改变温度、HRT、DO、进水 C/N 和进水 pH 来探究运行参数的改变对工艺脱氮性能的影响,并定期更换部分腐烂失效的玉米芯.

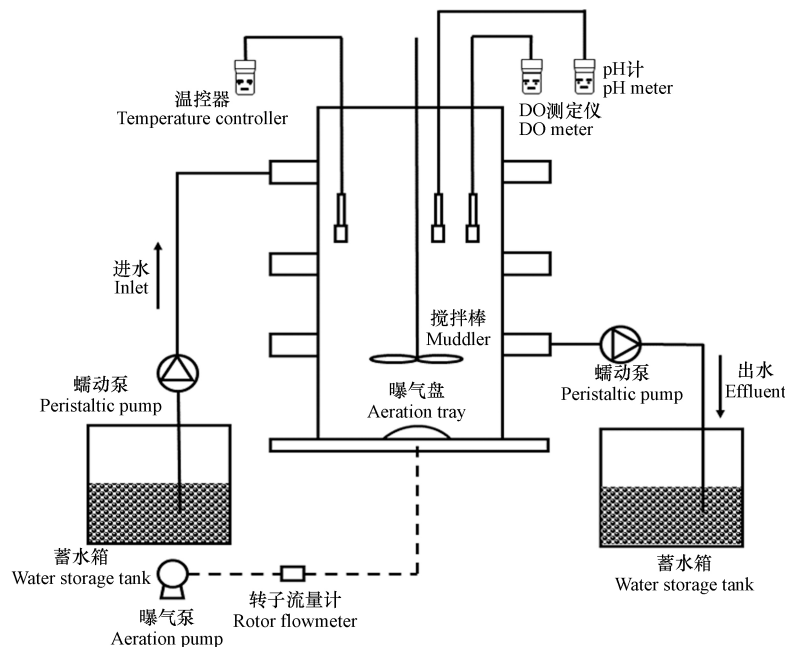


图 1 SBR 反应器示意图

Fig.1 Schematic diagram of SBR system

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 生物相观察

反应器启动后,每隔一段时间从反应器内取出玉米芯悬浮载体观察生物膜的生长情况.在第 4 天时观察到玉米芯悬浮载体表面有细丝绒状微生物大量附着,手触有明显的滑腻感.当挂膜持续至第 14 天时,镜检发现大部分载体表面有一层明显的淡黄色菌落,此结果表明玉米芯悬浮载体表面已初步

形成薄层生物膜. 当挂膜持续至第 24 天时, 取部分玉米芯分别置于 40 倍显微镜和 200 倍光学显微镜下镜检如图 2 所示, 观察到玉米芯悬浮载体表面附着一层黄褐色的生物膜, 并且发现大量指示性微生物, 如轮虫、钟虫、线虫等, 结合生物膜镜检和挂膜启动阶段 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN 去除情况, 基本认定玉米芯填料悬浮载体已挂膜成功^[13-14].

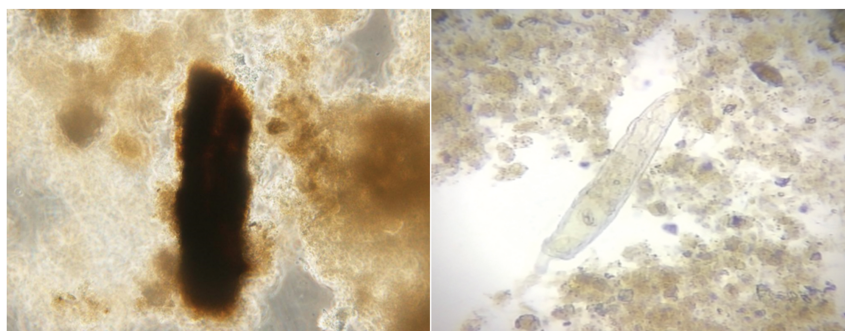


图 2 玉米芯挂膜镜检图(分别为 40 倍和 200 倍)

Fig.2 Microbial images of corn cob biofilm formation(40x and 200x respectively)

2.2 挂膜启动阶段运行效果

挂膜启动阶段 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN 去除效果如图 3 所示. 由图 3 可知, 前 4 天出水 COD 浓度显著高于进水 COD 浓度, 这是因为玉米芯可以充当固体碳源, 水溶性有机物在玉米芯表面快速溶解, 导致出水 COD 浓度偏高^[15-16]; 随着挂膜时间的推移, COD 去除率逐渐趋于稳定, 第 20 天后出水 COD 浓度均在 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右.

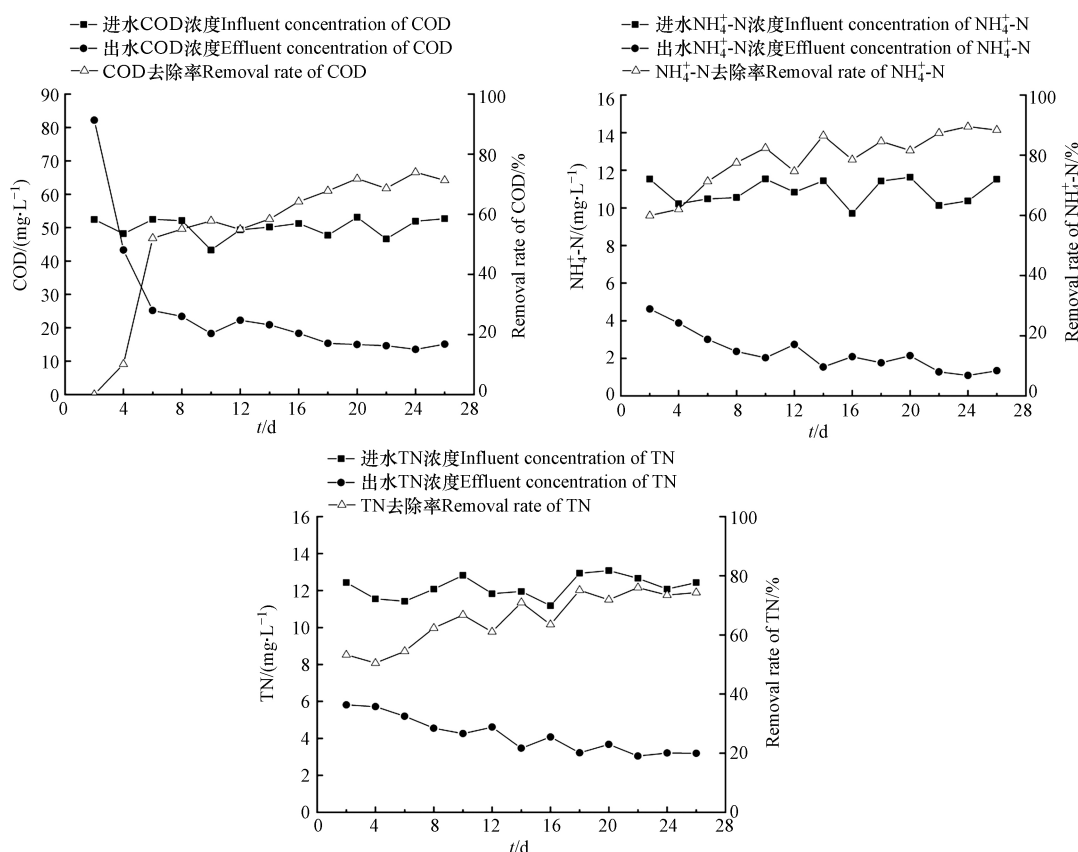


图 3 挂膜启动阶段运行效果

Fig.3 Process effect in the start-up stage of biofilm formation

由图 3 可知, 挂膜初期反应器 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率表现不佳, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除率仅为 50% 左右; 分析认为, 硝化细菌生长较为缓慢, 挂膜前 4 天硝化细菌的数量还不足去除污水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$. 随着挂膜时间的推

移,玉米芯悬浮载体表面生物膜不断生长繁殖,硝化细菌占主导地位,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度逐渐降低,平均去除率均达到85%左右.挂膜前期TN的去除效果与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 类似,TN去除率在第4天后有明显提升,主要因为玉米芯填料在第4天能观察到明显的生物膜附着,硝化菌活性增强, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和TN去除率得以明显提高;随着挂膜进行,载体表面生物膜逐渐成熟,硝化细菌数量显著增加,硝化性能逐步增强并趋于稳定^[17].

2.3 温度对系统脱氮效果的影响

研究表明,温度是影响微生物体内酶催化作用和代谢能力的重要因素,温度的变化会引起微生物种群组成、降解与吸附能力的变化^[18-19].通过调节温控器控制反应器温度分别为11—15℃、16—20℃、21—25℃、26—30℃.每天对出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN、COD取样检测,结果如图4所示.

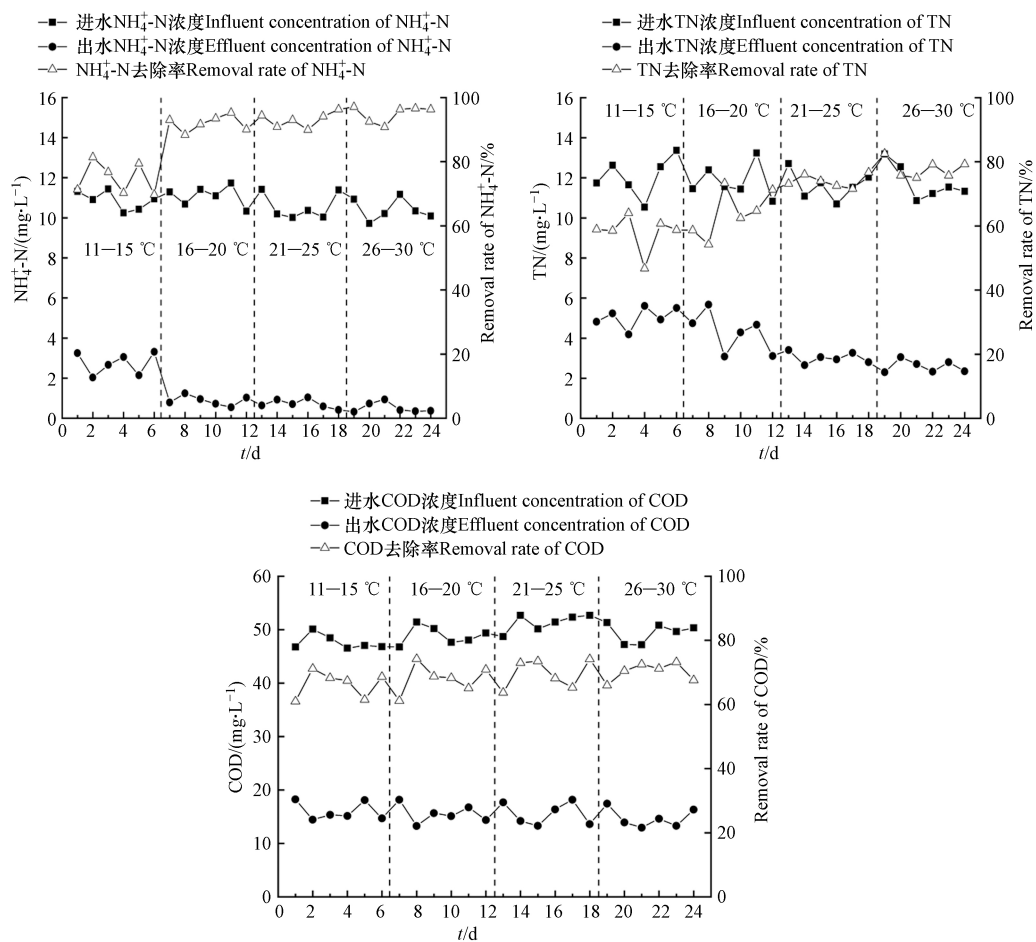


图4 温度对系统脱氮效果的影响

Fig.4 Effect of temperature on the nitrogen removal efficiency of the system

由图4可知,温度小于15℃时,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $2.74\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率仅为74.81%;温度升至16—20℃时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率明显升高;当温度升至26—30℃时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率进一步提升至94.94%.可以看出, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率随温度升高而升高.分析认为,温度较低时,硝化过程受限导致 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率相对较低.WANG等^[20]研究发现温度会影响有机物和营养物质的传质效果与微生物代谢效率,降低水中基质的传递速率,进而影响硝化过程.

TN去除率随温度升高亦呈现出上升趋势.反应温度为11—15℃时,TN去除率为57.96%;当温度升至到26—30℃时,TN去除率达到77.92%.主要由于硝化过程受限使得 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率较低,导致低温下TN平均去除率相对较低^[21].但相较于传统活性污泥法,低温下活性污泥—悬浮生物膜系统仍具有相对较高的脱氮效率,分析原因可能为:随着温度降低,对温度变化敏感的微生物被逐渐淘汰,而新的优势微生物逐渐富集在生物膜上,这些新微生物对低温的抵御能力相对更强,并表现出较高的生物活性.这可能与生物膜特有的性质和胞外聚合物对生物膜的保护作用有关^[22].

由图4可知,温度的改变对于COD的去除没有显著影响,出水COD浓度均维持在 $15.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右.分析认为,生物膜表面含有大量菌胶团,使得膜内微生物能较快适应反应器温度的变化,使得COD去除率变化不大.

2.4 HRT对系统脱氮效果的影响

实验通过调节时控开关控制系统HRT分别为6 h(缺氧1.5 h+好氧3 h)、8 h(缺氧2 h+好氧4.5 h)、10 h(缺氧2.5 h+好氧6 h),每天对出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN、COD取样检测,结果如图5所示.

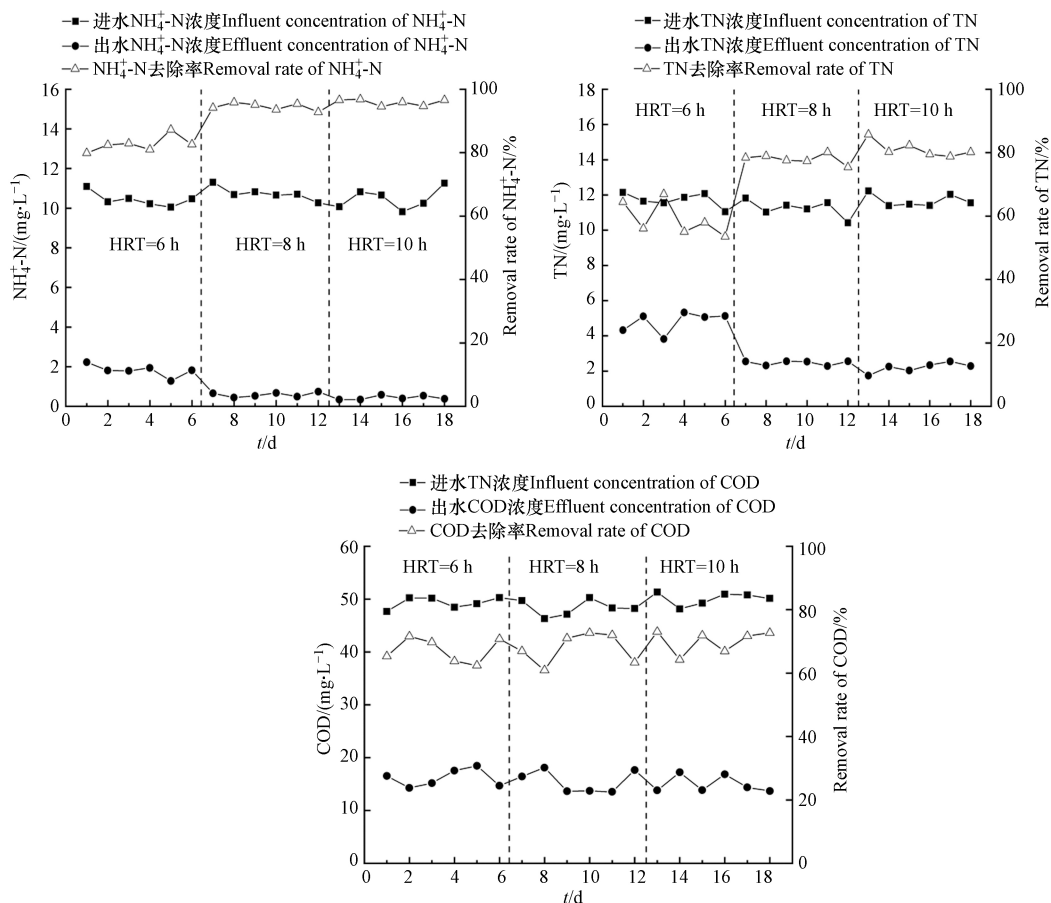


图5 水力停留时间对系统脱氮效果的影响

Fig.5 Effect of HRT on the nitrogen removal efficiency of the system

由图5可知, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除率随HRT的增加而增加.当HRT=6 h增加至HRT=8 h时,系统中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率从80.07%跃升至94.50%;HRT增加到10 h时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率为95.97%,相比于HRT为8 h时略微提升.分析认为,HRT的提升能够增加 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与硝化菌的接触时间,使硝化反应能充分进行, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率也相应升高.当HRT \geq 8 h时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率上升极为缓慢,这表明反应前8小时消耗了大部分进水碳源,过长的HRT导致水中残留有低浓度COD和硝酸盐氮,进而抑制微生物的活性,使得 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除率变化很小.由此可得出,在一定范围内增加HRT有利于硝化菌的生长繁殖,从而更快地去除水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ^[23].

系统TN平均去除率随HRT增加均呈现上升趋势.由图5可知,当HRT=6 h时,TN平均去除率不高,仅为61.61%.主要由于HRT过短导致生物膜与反应底物接触时间减少,氮素的硝化反硝化不能充分进行,过短的HRT同时降低了玉米芯溶解和扩散速率,导致释碳量不足,从而影响系统整体脱氮效果^[24];当HRT=8 h时,此时系统中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 基本被去除,硝化作用不是影响TN去除的主要因素.硝态氮作为反硝化过程的电子受体处于缺氧阶段进行反硝化脱氮,其含量多少直接影响缺氧阶段微生物的反硝化过程^[25].当HRT=10 h时,TN去除率虽略有提升,但会使得玉米芯释碳量超过反硝化菌利用量,导致有机物积累,存在二次污染的问题^[26].

而在不同 HRT 条件下, 系统的 COD 平均出水浓度均在 $15.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 始终维持在较低的水平. 当 HRT=8 h 时, 系统对 COD 的降解基本完成, 此时再增加 HRT 对 COD 的去除率影响不大. 实验表明^[27], 适当增大 HRT 可延长反硝化菌与硝态氮接触时间, 载体生物膜表明能够附着更多的微生物, 同时玉米芯的释碳量也有所提高, 使得反硝化更为彻底, 提高 TN 去除率.

2.5 DO 对系统脱氮效果的影响

实验通过调节曝气量将系统好氧阶段 DO 分别维持在 $(1.0\pm 0.1) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(1.6\pm 0.1) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(2.2\pm 0.1) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(2.8\pm 0.1) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 每天对出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN、COD 取样检测, 结果如图 6 所示.

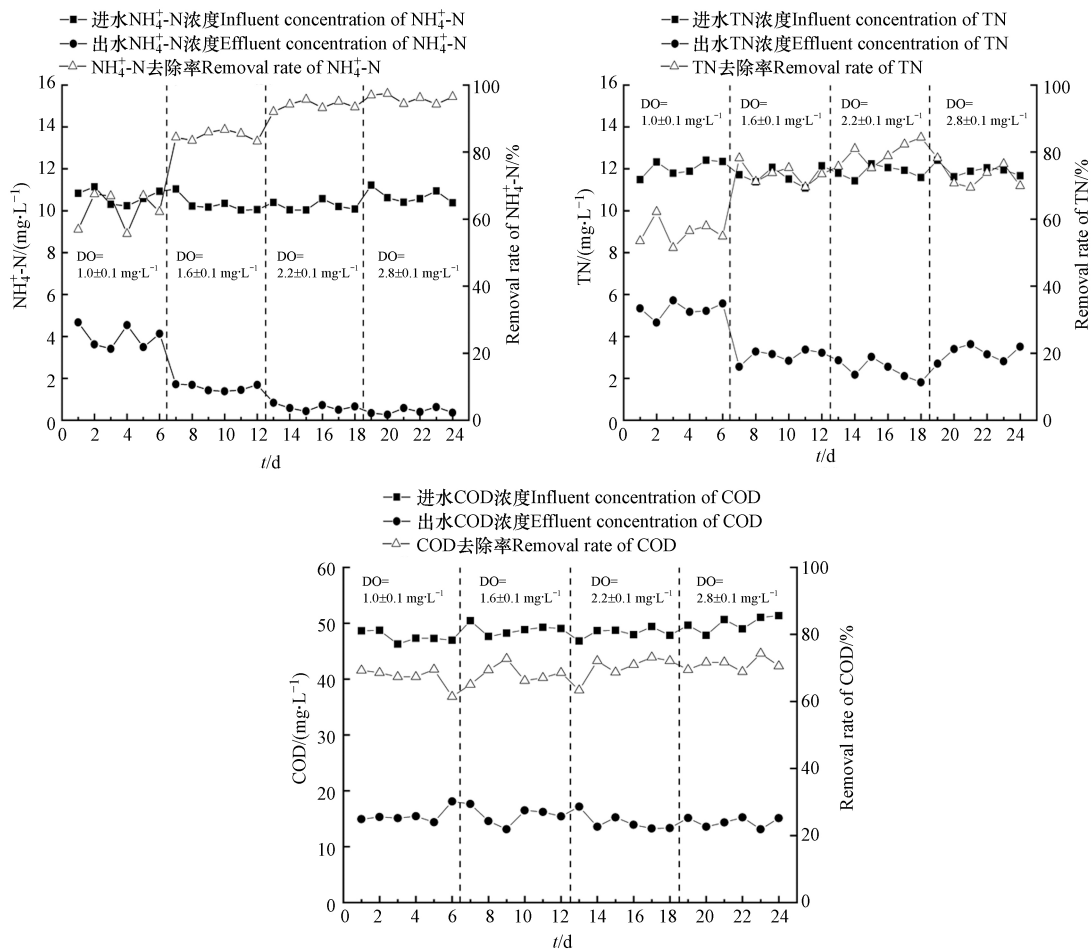


图 6 DO 对系统脱氮效果的影响

Fig.6 Effect of DO on the nitrogen removal efficiency of the system

由图 6 可知, DO 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除性能有显著影响. DO 为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时, DO 的不足抑制了硝化菌的生长繁殖, 系统硝化作用受到影响, 导致 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果较差, 平均去除率仅为 62.69%. 当 DO 增加到 $2.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 平均去除率达到 93.95%, 此时水中 DO 相对充足, 有利于硝化细菌的生长, 促进硝化反应的进行, 系统内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 基本被转化为 $\text{NO}_x^-\text{-N}$. 继续增加 DO 浓度至 $2.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 系统 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率仅有微小幅度增长.

系统 TN 去除率随 DO 浓度的上升呈现出先升后降的趋势. 在四种不同 DO 浓度条件下, 系统的 TN 平均去除率分别为 56.08%、73.60%、79.59% 和 73.12%. 当 DO 为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 系统 TN 去除率较低, 结合 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果可知, 此时 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 TN 的主要成分, 低 DO 使得生物膜硝化过程受到抑制, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 的效率降低, 同时低 DO 浓度大大降低了传输能力, 生物膜内部更容易形成缺氧区, 从而促进反硝化作用的进行, $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 浓度减少, 导致最终出水 TN 中含有大量 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ^[28]. 当 DO 浓度为 $2.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应系统的平均 TN 去除率达到峰值; 随着 DO 浓度增加到 $2.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 平均 TN 去除率降低. 分析认为高浓度的 DO 导致生物膜中氧分子的传质驱动力增强, DO 极易渗入生物膜内部,

使得膜内好氧区体积扩大,压缩了缺氧区体积,在一定程度上抑制了反硝化作用^[29]。

反应器出水 COD 浓度随 DO 变化不大,去除率基本维持在 60%—70% 之间,平均出水 COD 浓度均在 $15.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下. 主要原因是 COD 不仅被好氧异养细菌或其他好氧微生物消耗,而且在反硝化过程中也被反硝化细菌消耗,因此改变反应中的 DO 浓度对 COD 去除率的影响较小. 以上实验表明,控制 DO 浓度对系统脱氮至关重要. 结合实测数据,系统最适宜 DO 浓度为 $(2.2\pm 0.1) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.6 进水 C/N 对系统脱氮效果的影响

为考察进水 C/N 对系统脱氮效果的影响,向实验进水中投加适量的葡萄糖和氯化铵,调配进水的 C/N 分别为 (3.0 ± 0.1) 、 (4.0 ± 0.1) 、 (5.0 ± 0.1) ,每天对出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN、COD 取样,检测结果如图 7 所示。

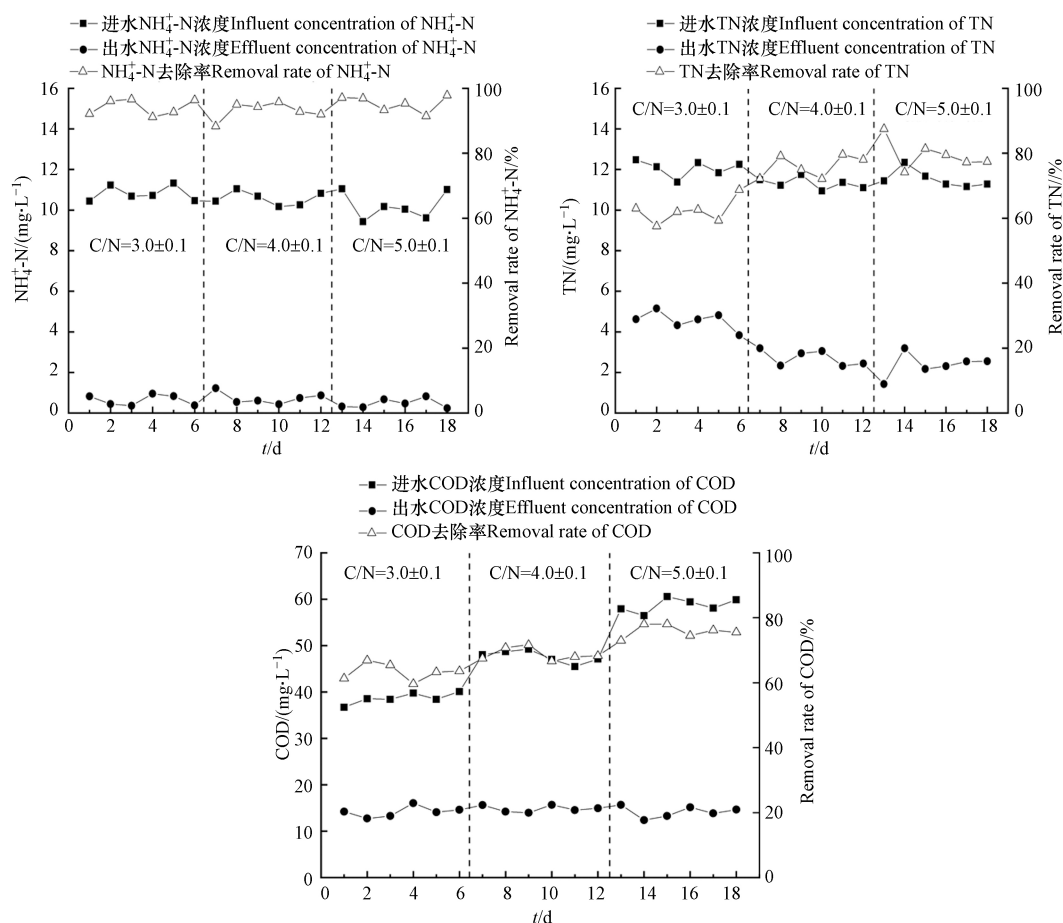


图 7 进水 C/N 对系统脱氮效果的影响

Fig.7 Effect of influent C/N on the nitrogen removal efficiency of the system

由图 7 观察可得,在不同 C/N 条件下,系统中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除率均保持在很高水平. 当 C/N 提升至 5.0 左右时,平均去除率为 95.33%,相较于 C/N=3.0 时略微提升. 研究表明^[30],在一定范围内系统脱氮速率随进水 COD/TN 的增加而增加,但总体而言, C/N 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果影响不大. 主要原因为随着 C/N 提升,进水碳源增加速率远远超过外部生物膜层中碳源的消耗速率,且硝化菌属于化能自养菌,无需依靠有机物就能正常生长,故增加进水 C/N 对其去除效果影响较小^[31]。

C/N 从 3.0 升高到 5.0 时,反应系统的 TN 平均去除率逐渐增加. 当 C/N=4.0 时,系统的平均 TN 去除率达到 76.01%, TN 的平均出水浓度为 $2.71 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,后续继续增加 C/N 对 TN 去除的贡献效果不明显. 研究表明^[32-33],不同进水 C/N 下, TN 的去除主要是基于生物膜缺氧条件下的反硝化作用,而反硝化过程普遍要难于硝化过程,且低 C/N 使得有机物扩散速率变慢,无法为生物膜内部的反硝化菌提供充足的碳源,故在实际处理过程中往往出现出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 达标而 TN 超标的现象^[34]。

随着进水 C/N 的增加,系统对 COD 的去除能力均逐步升高, COD 的平均去除率由 C/N=3.0 的 63.36% 提升至 C/N=5.0 的 75.88%. 平均出水 COD 浓度均在 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,波动不大且均处于较低的

水平. 以上结果表明, 反应器在处理低浓度低 C/N 污水时脱氮效率随进水水质的波动影响较小.

2.7 pH 对系统脱氮效果的影响

为考察进水 pH 对系统脱氮效果的影响, 向实验进水中加入适量的稀 HCL 溶液和 NaHCO₃ 溶液分别控制进水 pH 在 (6.0±0.1)、(7.0±0.1)、(8.0±0.1) 和 (9.0±0.1) 进行试验, 每天对出水 NH₄⁺-N、TN、COD 取样, 检测结果如图 8 所示.

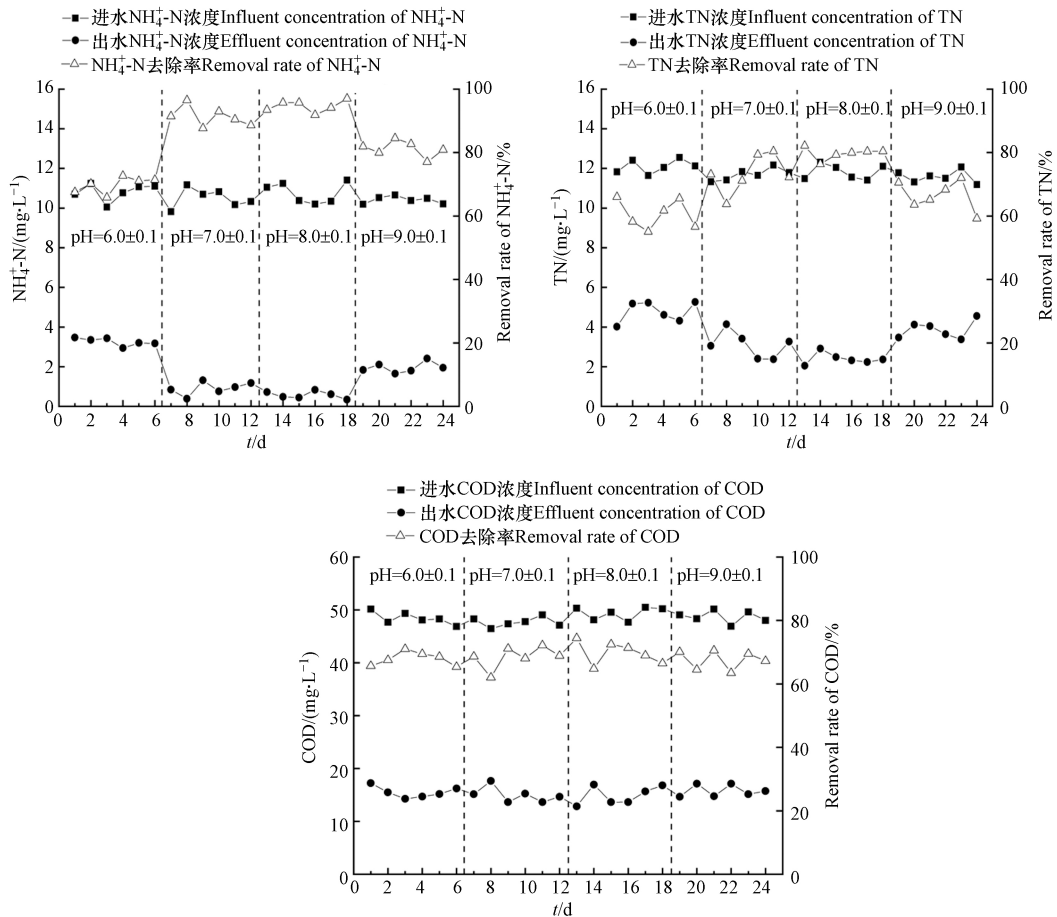


图 8 进水 pH 值对系统脱氮效果的影响

Fig.8 Effect of pH value on the nitrogen removal efficiency of the system

由图 8 可知, 进水 pH 从 6.0 升高至 9.0 左右时, 出水 NH₄⁺-N 平均去除率分别为 69.81%、91.27%、94.66%、81.17%, NH₄⁺-N 的去除率呈现先上升后下降的趋势. 当进水 pH 为 6.0 时, 氨氧化菌(AOB)的活性受到抑制, 使得系统的硝化效率不高; 进水 pH 在 7.0—8.0 的范围内, 反应器 NH₄⁺-N 的平均去除率上升明显且去除效果较为稳定. 主要因为 AOB 最佳 pH 范围为 7.0—8.0 之间, 此范围 AOB 活性最高. 当进水 pH 升高为 9.0 时, 系统 NH₄⁺-N 去除率均出现了不同程度的下降, 因为碱性条件下硝化作用会受到一定抑制, 导致 NH₄⁺-N 去除效果变差^[35].

进水 pH 对 TN 的去除效果与去除 NH₄⁺-N 类似. 随着进水 pH 的增加, 系统 TN 平均去除率亦呈现先上升后下降的趋势. 进水 pH 为 6.0 时, 系统内硝化细菌和反硝化细菌均受到一定程度抑制, TN 平均去除率较低; 随着进水 pH 值升高, 硝化菌和反硝化菌的活性及代谢速率提高, TN 去除率得以提升; 当进水 pH 上升至 9.0 时, 硝化菌及反硝化菌的活性和代谢速率在碱性条件下受到一定抑制, 导致系统 TN 去除率明显降低. 实验结果表明, pH 在一定程度上能够影响系统的脱氮效果, pH 过高或过低均不利于硝化菌和反硝化菌的生长^[36-37]. 生物膜能保护膜内部的反硝化细菌, 进而缓冲进水 pH 的改变对反硝化细菌的影响, 进一步说明活性污泥-悬浮生物膜系统对 pH 耐冲击能力强; 同时, 由于反应系统的生物量大、生物相丰富, 因此相较于传统活性污泥系统具有更好的 TN 去除效果.

进水 pH 值的变化对 COD 去除效果影响较小, 出水 COD 均保持在较低水平. 分析认为, 虽然微生物

物的活性和新陈代谢易受 pH 值变化的影响,但是微生物细胞不能被 H⁺和 OH⁻穿透,细胞质中 H⁺的浓度不受外部介质中 H⁺的影响,因此系统 pH 的变化对 COD 去除效果无显著影响^[38].一些学者在研究生物膜反应器脱氮效果时也发现 pH 变化会在一定程度上影响 COD 的去除效果,但是影响程度较小,这与本实验结果类似^[39].

3 结论(Conclusion)

(1)活性污泥—悬浮生物膜系统适宜于处理低浓度低 C/N 污水,具有不易发生堵塞、抗冲击负荷能力较强、无污泥膨胀等优点;作为挂膜载体的玉米芯具有来源广、成本低等优势.

(2)实验数据表明,随着工艺参数的改变,平均出水 COD 浓度为 14.89 mg·L⁻¹,波动不大且均处于较低的水平;NH₄⁺-N、TN 平均去除率在一定范围内与温度、HRT 成正相关,随 pH 增加呈现出先升后降的趋势,运行过程中应将这些参数控制在合适的范围内以获得最佳脱氮效果.相比之下,本研究中 C/N 对反应器脱氮效果的影响较小.

(3)在最佳运行条件下,平均出水 TN 浓度远低于 GB18918 一级 A 排放标准,工艺深度脱氮性能良好.

参考文献 (References)

- [1] SONG C, ZHAO C, WANG Q, et al. Impact of carbon/nitrogen ratio on the performance and microbial community of sequencing batch biofilm reactor treating synthetic mariculture wastewater [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 298: 113528.
- [2] 王建辉,游庆国,申渝,等.短程反硝化-厌氧氨氧化耦合脱氮工艺影响因素与调控研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(4): 1216-1231.
WANG J H, YOU Q G, SHEN Y, et al. Research advances on influence factors and regulation of Partial denitrification and Anammox coupling denitrification process [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(4): 1216-1231 (in Chinese).
- [3] 毛世超,王燕萍,陈芳媛.低碳氮比废水好氧颗粒污泥系统稳定性及微生物种群多样性研究 [J]. *环境化学*, 2021, 40(3): 904-913.
MAO S C, WANG Y P, CHEN F Y. Stability and microbial diversity of the aerobic granular sludge under low carbon to nitrogen ratio [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(3): 904-913 (in Chinese).
- [4] WU B, DAI X, CHAI X. Critical review on dewatering of sewage sludge: Influential mechanism, conditioning technologies and implications to sludge re-utilizations [J]. *Water Research*, 2020, 180: 115912.
- [5] YANG S S, YU X L, DING M Q, et al. Simulating a combined lysis-cryptic and biological nitrogen removal system treating domestic wastewater at low C/N ratios using artificial neural network [J]. *Water Research*, 2021, 189: 116576.
- [6] XU X, MA B, LU W, et al. Effective nitrogen removal in a granule-based partial-denitrification/anammox reactor treating low C/N sewage [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 297: 122467.
- [7] CHENG Y, LI J Y, REN X, et al. High efficiency of simultaneous nitrification, denitrification, and organics removal in the real-scale treatment of high C/N ratio food-processing wastewater using micro-aerobic reactors [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2022, 177: 108218.
- [8] 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: 153061.
- [9] CASTELLAR J A C, FORMOSA J, FERNÁNDEZ A I, et al. Cork as a sustainable carbon source for nature-based solutions treating hydroponic wastewaters—Preliminary batch studies [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 267-276.
- [10] 唐玉朝,陈徐庆,薛莉娉,等.两段SBR串联工艺处理低C/N城市污水的效率研究 [J]. *环境科学与技术*, 2022, 45(5): 15-21.
TANG Y C, CHEN X Q, XUE L P, et al. Study on biological denitrification efficiency of two-stage sbr reactor for treatment of municipal wastewater with low C/N ratio [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 45(5): 15-21 (in Chinese).
- [11] CAI X, HU C H, WANG J, et al. Efficient high-solids enzymatic hydrolysis of corncobs by an acidic pretreatment and a fed-batch feeding mode [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 326: 124768.
- [12] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
State Environmental Protection Administration. *Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods* [M]. 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002(in Chinese).
- [13] LI L, HE Z, LIANG T, et al. Colonization of biofilm in wastewater treatment: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 293: 118514.
- [14] HONG Q K, ZHANG H L, ZHANG S X. Study on the efficiency treatment of polluted water by biofilm process filled with bamboo filler [J]. *Strategic Planning for Energy and the Environment*, 2022, 41(3): 4131.

- [15] ZHANG L, CUI B, YUAN B, et al. Denitrification mechanism and artificial neural networks modeling for low-pollution water purification using a denitrification biological filter process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 257: 117918.
- [16] LIU J, FU X, YUAN R, et al. Carbon sources derived from corncobs enhanced nitrogen removal in SBBR treating low C/N domestic sewage [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 166: 628-637.
- [17] WANG Z, ZHENG M, HE C, et al. Enhanced treatment of low-temperature and low carbon/nitrogen ratio wastewater by corncob-based fixed bed bioreactor coupled sequencing batch reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 351: 126975.
- [18] WANG F, XU S, LIU L, et al. One-stage partial nitrification and anammox process in a sequencing batch biofilm reactor: Start-up, nitrogen removal performance and bacterial community dynamics in response to temperature [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 772: 145529.
- [19] 孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 等. 温度对SBR生物脱氮效能及胞外聚合物的影响 [J]. *环境科学*, 2017, 38(11): 4648-4655.
SUN H W, CHEN C Z, WU C F, et al. Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance and the Extracellular Polymeric Substance (EPS) in a Sequencing Batch Reactor (SBR) [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(11): 4648-4655 (in Chinese).
- [20] WANG X, YE C, ZHANG Z, et al. Effects of temperature shock on N₂O emissions from denitrifying activated sludge and associated active bacteria [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 605-611.
- [21] BHATTACHARYA R, MAZUMDER D. Simultaneous nitrification and denitrification in moving bed bioreactor and other biological systems [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2021, 44(4): 635-652.
- [22] LI C, LIU S, MA T, et al. Simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal in a sequencing batch reactor (SBR) under low temperature [J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 132-141.
- [23] HENDRASARIE N, ZARFANDI F I, ROSARIAWARI F, et al. Addition of fixed bed biofilm in sequencing batch reactor to remove carbon-nitrogen for apartment wastewater [C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2021, 1125(1): 012089.
- [24] WAN A, ZHAO B, XIE Y, et al. Study on the effect of new type of suspended carrier on oxygen mass transfer characteristics [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(27): 36911-36923.
- [25] RAJTA A, BHATIA R, SETIA H, et al. Role of heterotrophic aerobic denitrifying bacteria in nitrate removal from wastewater [J]. *Journal of applied microbiology*, 2020, 128(5): 1261-1278.
- [26] 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.
- [27] 凌宇, 赵远哲, 王海燕, 等. HRT对A/O-BF处理低碳氮比农村生活污水脱氮的影响 [J]. *环境科学研究*, 2021, 34(4): 927-935.
LING Y, ZHAO Y Z, WANG H Y, et al. Effects of HRT on A/O-BF Nitrogen Removal of Low C/N Rural Domestic Sewage [J]. *Research of Environment Sciences*, 2021, 34(4): 927-935 (in Chinese).
- [28] YAN L, LIU S, LIU Q, et al. Improved performance of simultaneous nitrification and denitrification via nitrite in an oxygen-limited SBR by alternating the DO [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 275: 153-162.
- [29] ZHENG Z, HUANG S, BIAN W, et al. Enhanced nitrogen removal of the simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) biofilm reactor for treating mainstream wastewater under low dissolved oxygen (DO) concentration [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 283: 213-220.
- [30] PAN Z, ZHOU J, LIN Z, et al. Effects of COD/TN ratio on nitrogen removal efficiency, microbial community for high saline wastewater treatment based on heterotrophic nitrification-aerobic denitrification process [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 301: 122726.
- [31] CAO S, DU R, PENG Y, et al. Novel two stage partial denitrification (PD)-Anammox process for tertiary nitrogen removal from low carbon/nitrogen (C/N) municipal sewage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 107-115.
- [32] LU W, ZHANG Y, WANG Q, et al. Achieving advanced nitrogen removal in a novel partialdenitrification/anammox-nitrifying (PDA-N) biofilter process treating low C/N ratio municipal wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 340: 125661.
- [33] HU B, QUAN J, HUANG K, et al. Effects of C/N ratio and dissolved oxygen on aerobic denitrification process: A mathematical modeling study [J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129521.
- [34] CHEN X, ZHANG Q, ZHU Y, et al. Response of wastewater treatment performance, microbial composition and functional genes to different C/N ratios and carrier types in MBBR inoculated with heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacteria [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 336: 125339.
- [35] ALBINA P, DURBAN N, BERTRON A, et al. Influence of hydrogen electron donor, alkaline pH, and high nitrate concentrations on microbial denitrification: a review [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(20): 5163.
- [36] 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 D M, ZHANG L Q, LI S G, 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).
- [37] CAO X, ZHOU X, XUE M, et al. Evaluation of nitrogen removal and N₂O emission in a novel anammox coupled with sulfite-driven autotrophic denitrification system: Influence of pH [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 321: 128984.
- [38] SRIWIRIYARAT T, NUCHLEK P. Effects of pH on extracellular polymeric substances compositions of biofilm in integrated fixed film activated sludge process [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2022, 19(1): 73-84.
- [39] WANG J, RONG H, GAO Y, et al. Factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND) in a moving bed sequencing batch reactor (MBSBR) system as revealed by microbial community structures [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2020, 43(10): 1833-1846.