

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第9期

Vol.9 No.9

中国科学院 主办
生态环境研究中心
科学出版社 出版

9
2015

目 次

水 污 染 防 治

紫外线消毒对3种大肠杆菌的灭活效果和耐药性影响	张崇森 庄凯 巨欣 王晓昌(4097)
强化除磷型 A/O-MBR 工艺运行稳定性	任金柱 李军 王朝朝 刘彬 高金华 常江(4102)
超声波紫外线一体化推流式反应器中试装置用于污水消毒	郭浩 周瑛 周晓琴 李子富 闫圆圆 靳昕(4107)
Ca ²⁺ 强化短程硝化颗粒污泥培养	吕永涛 贾燕妮 鞠恺 赵洁 苗瑞 王磊(4112)
猪场废水厌氧自电解处理过程中关键参数优化	王云 朱能武 沈伟航 李小虎 吴平霄(4117)
碳纳米管稳定纳米 Fe ₃ O ₄ 的制备及降解染料橙 II	邓景衡 李佳喜 余侃萍 谢建国(4125)
湿式过氧化氢氧化活性艳蓝 KN-R	贺玲 刘红玉 杨春平 彭艳蓉 曾光明 王鹏 刘芬(4131)
草皮缓冲带对洱海流域面源污染的削减效果	胡威 王毅力 储昭升(4138)
共培养条件下黄菖蒲和狭叶香蒲对铜绿微囊藻光合系统的影响	陈国元 李青松 谢莆尧 陈燕虹(4145)
Fenton 试剂协同 TiO ₂ 光催化降解三氯乙酸及协同机理	王芬 赵宝秀 李想 李伟江 杨龙(4153)
城市大型缓流景观水体流场模拟及人工循环水动力优化	贾泽宇 郑剑锋 孙力平 于静洁(4159)
短程硝化反硝化工艺处理低 C/N 餐厨废水	张周 赵明星 阮文权 缪恒锋 任洪艳 黄振兴(4165)
改性天然菱铁矿去除水中六价铬	周晓倩 郭华明 赵凯(4171)
2种载体对厌氧同步消化、反硝化的影响	冉春秋 邹学军 范立明 崔玉波 周集体(4178)
基于有效去除铅(II)的中孔炭乙二胺改性及影响因素分析	杨美蓉 李坤权 徐恩兵 乔小朵 潘根兴 郑正(4185)
城市污水处理过程中不同形态氮类营养物的转化特性	金鹏康 宋利 任武昂(4193)
曝气对潜流人工湿地中木本植物的影响	陈永华 吴晓芙 纪智慧 马群 陈明利(4199)
变权组合模型在景观水体水质模拟中的应用	赵加斌 赵新华 彭森(4206)
鱼菜共生系统氮素迁移转化的研究与优化	邹艺娜 胡振 张建 谢慧君 梁爽(4211)
基于虚拟治理成本法的生态环境损害量化评估	蔡锋 陈刚才 彭枫 杨清玲 赵士波 鲜思淑 吴飞(4217)
漂浮型可见光催化剂 Fe-N-TiO ₂ /FP-CTS 的制备及其对溶解性柴油的降解	黄嘉瑜 王学江 卜云洁 张晶 马荣荣 赵建夫(4223)
非晶态 Co _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄ 的制备及对水中五氯苯酚的吸附	孙梦圆 崔春月 吴娟 宋姿蓉(4228)
pH 对同步硝化反硝化生物膜内溶解氧分布的影响	黄胜娟 荣宏伟 林孟霞(4233)
稻壳制备介孔状二氧化硅的光催化性	穆浩荣 张玲玲 白淑琴(4239)
玉米秆碳源去除地下水硝酸盐	李同燕 李文奇 胡伟武 冯传平(4245)
提高低 C/N 值农村生活污水中 TN 的去除效果	匡武 王翔宇 周其胤 杨远盛(4252)
油田聚驱采出液乳化特性及其破乳-絮凝	翁艺斌 阎光绪 李敏 翟星月 郭绍辉 张佩佩(4259)
西安某人工湖水质时空分布特征及其荧光特性	于佳真 王晓昌 薛涛 陈荣(4265)
改性钙基蒙脱土酸性条件下吸附油酸钠	任瑞晨 张乾伟 石倩倩 李彩霞 王秀兰 孟媛媛(4273)
天然沸石对海水中氨氮的吸附特性	王文华 赵瑾 张晓青 成玉 王静 张雨山 李陆杨(4281)
微孔曝气器脉冲式充氧效果	徐鹏 单继宏 金晓航 于江忠 孙毅 张建中(4287)
厌氧、好氧、厌氧/好氧交替状态对活性污泥性质的影响	杨波 单晓明 田晴 李方 马春燕(4293)
城市人工湖的生态治理	徐后涛 赵凤斌 张玮 王丽卿 郑小燕(4300)
载钴催化剂的制备及对染料降解	李洁冰 李玉龙 Asif Hussain 王瑾 李登新(4309)
低温季大型表流湿地对微污染水体脱氮效果及优化运行	左倬 仓基俊 朱雪诞 成必新 胡伟 商志清 卿杰(4314)
沸石负载高锰酸钾去除低浓度氨氮	郭华 王军林 张小燕 王娜 刘俊良(4321)
2-乙基蒽醌修饰石墨毡催化电极电化学降解土霉素废水二级出水	李贵霞 岳琳 潘贵芳 刘艳芳 李伟 李再兴(4326)
抗菌剂三氯卡班在水溶液中的光降解	冯振涛 刘海津 汪应灵 冯家豪(4333)
磁性水滑石快速吸附水体中 Cu(II) 离子	张琪 罗琳 张嘉超 刘武嫦 胡伟斌(4339)
零价铁对水中六价铬还原性能及沉淀污泥中铬的固定化	陈忠林 李金春子 沈吉敏 王斌远 樊磊涛(4345)
椰壳活性炭对水中 N-DBP 前体物的吸附	张一凡 金腊华 周元(4353)

混凝和活性炭吸附深度处理制药废水中有机物去除特征	崔凤国	杨 鹏	张伟军	王东升(4359)
Fenton 试剂氧化处理火炸药污染土壤淋洗液	薛江鹏	王建中	赵泉林	王中友 叶正芳(4365)
微波法对吸附扑热息痛废水活性炭的再生	吴 坚	夏洪应	彭金辉	张利波 郑照强 张声洲(4371)
ES 稳定重金属污染底泥效果	蒋玉广	袁珊珊	杨 伟	梁静波 巢军委(4376)
<i>Halothiobacillus neapolitanus</i> 脱硫性能及限制性因素影响			冯守帅	陈金才 杨海麟(4385)
曝气速率对附加微通道湍流促进器 SMBR 流体动力学性能的影响			解 芳	王建敏 刘进荣(4391)
H ₂ O ₂ /Fe ⁰ 、H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 、H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ 3种体系处理印染废水			姚 兴	颜幼平 冯 霞(4398)
以游泳馆污水为处理对象的 SBR 中不同污泥负荷下氨氧化菌群落的演变				
.....	薛士琼	孙宝盛	于凤庆	王明圆 李 恺 薛圆圆(4403)
环糊精改性蛭石对水中 Cr(VI) 的吸附			张太亮	吴 凤 阳 萍 欧阳斌(4409)
滤材的表面改性对淤泥脱水过程中渗透性能的影响			浩 婷	王 曦 周 颜 吴 燕(4415)
不同混凝剂处理低温低浊水				洪 云 徐 慧(4421)
SMBBR 工艺不同填料处理生活污水	李卫平	李 杰	朱浩君	杨文焕 敬双怡 殷震育 刘 燕(4427)

大气污染防治

煤矿井下高压喷雾雾化特性研究	王鹏飞	刘荣华	汤 梦	张 文	桂 哲(4433)
露天堆场防风抑尘网遮蔽效果的数值模拟			潘武轩	宋翀芳	何鸿展(4440)
TEPA/TETA 改性 SBA-15 对 CO ₂ 吸附性能的影响			魏建文	和凯凯	孟令硕 廖 雷(4447)
改性粉煤灰基吸附剂烟气脱汞			郑慧敏	刘清才	王 铸 孟 飞 牛德良(4453)
改性 Fe ₂ O ₃ 脱硫剂脱除 H ₂ S 反应特性	沈洪波	张 辉	刘应书	李皓琰	张 贺 郝智天(4458)
一株鱼粉加工硫化氢恶臭气体脱除菌株的分离与鉴定			孙佩璇	娄永江	庄荣玉 严小军(4465)
北京市近 12 年空气污染变化特征及其与气象要素的相关性分析	谢志英	刘 浩	唐新明	李腾腾	张文君(4471)
循环灰加湿量对密相塔半干法脱硫效率的影响			韩剑宏	黄永海	卢熙宁 童震松(4479)
折流式反应器空气净化效果			刘 鹏	郑 洁	宋雪瑞 王小艳(4483)

固体废物处置

市政污泥干化动力学研究	范海宏	武亚磊	李斌斌	马 增(4488)	
响应曲面法优化 CO ₂ 活化制备夏威夷坚果壳基活性炭	程 松	张利波	夏洪应	彭金辉	张声洲 周朝金(4495)
胞外聚合物对生物浸出线路板金属粉末中铜的作用			杨 崇	朱能武	崔佳莹 吴平霄(4503)
微波超声协同处理废弃印刷线路板中非金属			蔡丽楠	殷 进	张 桐 孔晓露(4509)
水淬钢渣碳化固定 CO ₂	涂茂霞	雷 泽	吕晓芳	赵宏欣	王丽娜 张军玲 陈德胜 宋文婉 齐 涛(4514)
O ₂ /CO ₂ 气氛下市政污泥混煤燃烧及动力学特性			邵志伟	黄亚继	严玉朋 刘长奇(4519)
提高硅钙渣胶凝活性的热活化实验			杨志杰	孙俊民	张战军 苗瑞平(4526)
医疗废物处理中生物指示剂湿热灭菌动力学方程			靳登超	李 阳	鲍振博 刘 娜(4531)
三七渣固态发酵生产康宁木霉生防菌	谭显东	王君君	王 浪	羊依金	郭俊元 彭 兰 覃璐琳(4535)
3 种畜禽粪便产气特性差异分析			陈 芬	李 伟	刘奋武 张吴平 李筱梅 卜玉山(4540)
黑曲霉固态发酵三七渣产纤维素酶			黄 凡	谭显东	胡 伟 羊依金 林巧玉 任晓霞(4547)
常温下好氧颗粒污泥的形成过程及除污性能			姚 力	信 欣	郭 毅 宋 幻 李 姣(4553)
垃圾填埋场 HDPE 膜漏洞密度及其影响因素的统计分析			徐 亚	能昌信	刘玉强 刘景财 董 路(4558)
富集同型产乙酸菌污泥厌氧产酸			王 晋	李习伟	符 波 杨 彦 刘 和(4565)

土壤污染防治

海泡石及其复配原位修复镉污染稻田	梁学峰	韩 君	徐应明	谭适娟	雷 勇 罗文军(4571)
水泥固封镉污染土离子释放规律与微观结构				董祯琴	陆海军 李继祥(4578)

环境生物技术

嗜酸氧化亚铁硫杆菌脱煤矸石中硫影响因素的筛选及条件优化					
.....	赵尚明	何 环	于忠琦	黄冠华	冷云伟 陶秀祥(4585)
高岭土固定 GY2B 优化其降解性能			李跃武	吴平霄	李丽萍 党 志(4591)

环境 监 测

成都市道路细颗粒物污染特征	袁小燕	叶芝祥	杨怀金	张 菊(4598)
基于远程图像色度的点源水质监测方法			李 文	杨守波 罗学科(4603)
海洋石油工程新型溢油监测系统研究	隋迎光	彭吉友	刘志明	任 华(4609)

2种载体对厌氧同步消化、反硝化的影响

冉春秋^{1,2} 邹学军³ 范立明⁴ 崔玉波³ 周集体¹

(1. 大连理工大学环境学院, 大连 116024; 2. 大连民族大学工程教育学院, 大连 116600;
3. 大连民族大学环境与资源学院, 大连 116600; 4. 五家渠市环境科学与工程研究所, 五家渠 831300)

摘要 驯化培养的厌氧消化菌和反硝化菌分别在以网格间距为 180 μm 的不锈钢网和塑料网的载体上附着成膜, 研究两种载体上附着微生物对厌氧同步消化和反硝化去除有机污染物和含氮污染物的影响。以不锈钢网为载体的系统, COD 和 NO_3^- -N 的去除效率分别为 66.7% ~ 97.0% 和 89.0% ~ 100%; 以塑料网为载体的系统, COD 和 NO_3^- -N 的去除效率分别为 55.7% ~ 97.0% 和 81.7% ~ 98.4%。两系统对 NH_4^+ -N 的去除效果不明显, 但出水中 NO_2^- -N 没有明显积累; 连续运行 16 d 后, 不锈钢网和塑料网表面附着的微生物量分别为 (0.0204 ± 0.0022) g 和 (0.0305 ± 0.0017) g。仅反硝化菌附着成膜时, 塑料网为载体的系统对 COD 和 NO_3^- -N 的去除效果好于不锈钢网为载体的系统, 但均低于厌氧消化菌和反硝化菌附着成膜时。研究表明, 以可导电不锈钢网为载体的系统, 厌氧同步消化和反硝化协同去除有机污染物和硝态氮污染物的能力要好于不导电塑料网为载体的系统。

关键词 厌氧消化 反硝化 生物膜 导电性 脱氮

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)09-4178-07

Effect of two types of carrier on anaerobic simultaneous digestion and denitrification

Ran Chunqiu^{1,2} Zou Xuejun³ Fan Liming⁴ Cui Yubo³ Zhou Jiti¹

(1. School of Environmental Science & Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. College of Engineering Education, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China; 3. College of Environment and Resource, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China; 4. Wujiaqu Institute of Environmental and Engineering Research, Wujiaqu 831300, China)

Abstract A stainless iron net and plastic net with mesh spacing of 180 μm acted as carrier for anaerobic digestion bacteria and denitrifying bacteria adhesion, and the effect of two types of carrier on anaerobic simultaneous digestion and denitrification was investigated. The removal rates of COD and NO_3^- -N of the system with stainless iron net (SSI) changed from 66.7% and 89.0% to 97.0% and 100%, and that of the system with plastic net (SP) changed from 55.7% and 81.7% to 97.0% and 98.4%, respectively. However, NH_4^+ -N could not be efficiently removed in the two systems, and NO_2^- -N in effluent maintained low concentration. After 16 days of operation, the mass of biofilms adhered to the SSI and SP was (0.0204 ± 0.0022) g and (0.0305 ± 0.0017) g, respectively. Besides, the removal rates for COD and NO_3^- -N in the SSI was lower than that of SP under conditions of only denitrifying bacteria, all of which were lower than that of the two systems with digestion bacteria and denitrifying bacteria. These facts showed that the stainless iron net could improve the capacity of anaerobic simultaneous digestion and denitrification, and could efficiently remove organic pollutants and nitrate pollutants.

Key words anaerobic digestion; denitrification; biofilm; conductivity; nitrogen removal

在污水处理中, 一般通过好氧生物处理技术, 如生物膜法、活性污泥法进行去除有机污染物(以 COD 表示)的处理; 采用硝化、反硝化工艺, 如 A/O、A²/O 法进行脱氮处理^[1]。这些工艺都是将 COD 的去除、脱氮过程作为相对独立的处理单元, 这不仅在工艺上增加了构筑物, 还使得污水的处理效率降低、污泥的产生量增加, 因此增加了运行运行成本。能否在同一处理单元中同时进行 COD 和含氮污染物

的同步去除, 这将有助于提高污水的处理效率, 降低污泥的产生量, 显著降低污水的处理成本。孙洪伟

基金项目: 中央高校基本科研基金(DC201501070301); 国家自然科学基金项目(51278088); 新疆生产建设兵团六师科技局项目(1439)

收稿日期: 2014-06-16; **修订日期:** 2015-02-10

作者简介: 冉春秋(1976—), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境生物技术研究。E-mail: rancq@dlnu.edu.cn

等^[2]采用单一缺氧/厌氧 UASB 和 A/O 工艺处理垃圾渗滤液的研究中发现,在 UASB 反应器中通过厌氧同步反硝化和产甲烷作用实现了有机物和硝态氮的高效去除。操家顺等^[3]利用气提式反应器,通过反硝化颗粒污泥研究厌氧氨氧化、反硝化和甲烷化的耦合作用,对 NH_4^+ -N、TN、 NO_3^- -N 及 COD 的去除率分别为 45%、69%、94% 和 81%,成功实现了 COD、 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 的协同去除。研究发现,反硝化的产生的吉布斯自由能高于厌氧消化,反硝化过程先于厌氧消化^[4-6]; NO_x^- -N 的存在使得体系的氧化还原电位升高,对产甲烷菌产生明显的抑制作用^[5,7];同时,反硝化的中间产物可能对产甲烷菌产生毒性作用^[5,8]。因此,在同时厌氧消化和反硝化过程中,产甲烷菌的生物量和代谢活性会受到明显抑制,使得厌氧消化作用减弱。如何降低反硝化菌对产甲烷菌的抑制作用是实现同时厌氧消化和反硝化首先要解决的问题。Liu 等^[9]认为,同时驯化、培养产甲烷菌和反硝化菌,形成颗粒污泥或生物膜,产甲烷菌在颗粒污泥或生物膜的内部,而反硝化菌则生长在外层,能有效降低反硝化菌对产甲烷菌的抑制作用。

冉春秋等^[10,11]通过驯化培养具有较高生物相容性和代谢活性的厌氧消化菌和反硝化菌,构建无质子交换膜微生物燃料电池(MFC)污水处理系统,使厌氧消化菌和反硝化菌分别在阳极和阴极附着成膜,组成生物阳极和生物阴极,耦合阳极氧化和阴极还原过程,实现了模拟污水中有机污染物和含氮污染物的协同、高效去除。这表明加强电子、质子传递也能明显促进同时厌氧消化和反硝化作用。根据已有的研究,我们认为,微生物附着成膜的载体具有导电性可能强化有机污染物厌氧消化释放的电子传递给反硝化菌促进脱氮;利用载体的导电性,电势较高的反硝化菌和电势较低的厌氧消化菌组成可以组成大量的氧化还原电对,能促进厌氧同步消化和反硝化作用。因此,本实验分别以不锈钢网和塑料网为微生物附着成膜的载体(以下简称载体),驯化培养的厌氧消化菌和反硝化菌在其表面附着成膜,考察两种载体对厌氧同步消化和反硝化去除污水中的有机污染物和含氮污染物的影响。

1 材料与方法

1.1 微生物的驯化培养

厌氧消化菌培养基配方为: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 30 mg/L,

KH_2PO_4 30 mg/L, KHCO_3 500 mg/L, MgSO_4 200 mg/L, FeCl_3 100 mg/L, CaCl_2 30 mg/L, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 500 mg/L, NaNO_3 40 mg/L;反硝化菌培养基配方为: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 60 mg/L, KH_2PO_4 30 mg/L, KHCO_3 500 mg/L, MgSO_4 200 mg/L, FeCl_3 100 mg/L, CaCl_2 30 mg/L, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 200 mg/L, NaNO_3 200 mg/L。每升培养基添加微量元素液 1~2 ml,微量元素液配方: EDTA 50.0 g/L, ZnSO_4 2.2 g/L, CaCl_2 5.5 g/L, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5.06 g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.0 g/L, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.1 g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1.57 g/L, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.61 g/L。分别接种污水处理厂的厌氧消化污泥和反硝化污泥到密闭的锥形瓶中驯化培养,每天更换一次培养基,并用高纯氮气排除系统内的氧气,培养期间溶液 pH 均控制在 6.5~7.5 之间。控制污泥浓度在 3 500~4 000 mg/L,待出水中 COD 和 NO_3^- -N 的浓度保持稳定,表明厌氧消化菌和反硝化菌已经驯化好了。

1.2 实验装置及运行方式

以内径 6 cm、长 10 cm 的圆柱形有机玻璃为反应器,2 端采用螺母加盖固定,一端分别固定 50 mm × 80 mm 网格间距为 180 μm 的不锈钢网和塑料网。各接种 20 mL 驯化培养好的厌氧消化菌和反硝化菌悬浮液到反应器培养 4 d 后,用培养液洗掉网面上附着不牢的污泥,每天更换一次待处理的模拟污水,下部用磁力搅拌器搅拌(100 r/min)(见图 1)。

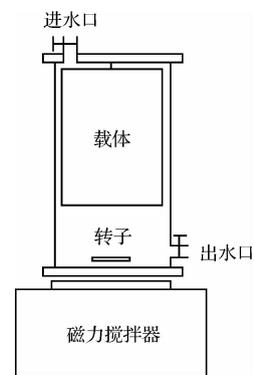


图1 厌氧同步消化、反硝化污水处理装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of wastewater treatment system for anaerobic simultaneous digestion and denitrification

1.3 模拟污水和分析测试方法

采用去离子水配制待处理的模拟污水: KH_2PO_4 30 mg/L, KHCO_3 500 mg/L, MgSO_4 200 mg/L, CaCl_2 30 mg/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 60 mg/L, FeCl_3 100 mg/L, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 500 mg/L, NaNO_3 100 mg/L, 每升添加 1~2

mL 微量元素液,调节 pH 为 7.0 ± 0.2 , 每天更换一次处理污水。

相关指标的测定:用 pH 计 (pHS-25 型,上海精科雷磁) 测定 pH;用重铬酸钾微波消解快速测定法测定 COD 含量,用纳氏试剂分光光度法测量 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量,用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量,用紫外分光光度法测定 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量^[12]。文中实验数据均为三次测定结果平均值。

2 结果与讨论

2.1 出水中 COD 含量变化

本实验中以葡萄糖作为唯一的有机污染物,处理前后其含量变化用 COD 表示,进水中 COD 负荷为 530 mg/L。分别以不锈钢网和塑料网为载体的处理系统出水中 COD 含量变化如图 2 所示。在连续运行 16 d 期间,以不锈钢网为载体的系统中,出水中 COD 的含量最大为 176 mg/L,最小为 16 mg/L;而以塑料网为载体的系统中,出水中 COD 的含量最大为 224 mg/L,最小也为 16 mg/L。

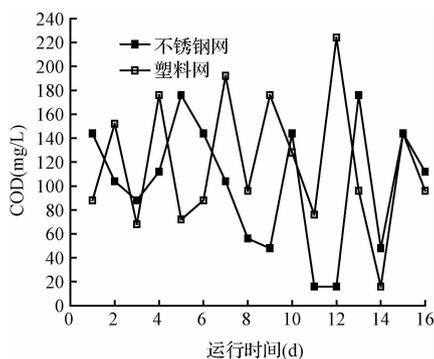


图 2 出水中 COD 含量变化

Fig. 2 Change of COD content in effluent

图 2 中 COD 的变化趋势表明,以不锈钢网为载体的处理系统对 COD 的去除效果,好于以塑料网为载体的处理系统。系统运行期间,COD 的去除效率主要受到厌氧消化菌和反硝化菌代谢作用的影响。已有的研究表明,当 $m(\text{COD})/m(\text{NO}_3^- - \text{N}) \geq 7$ 时能够同时发生厌氧反硝化产甲烷作用,氮源 ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) 的存在有利于 COD 的去除,且有机物优先作为反硝化的电子供体而被消耗^[13];在以 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 为碳源的反硝化脱氮工中,当 $m(\text{COD})/m(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 介于 8.86 ~ 53 时,同时存在反硝化和厌氧消化作用^[14];在本实验中 $m(\text{COD})/m(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 为 32.2,并结合 COD 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除情况,表明在 2 种处理系统

中同时存在厌氧反硝化和厌氧消化产甲烷作用;厌氧消化菌通过厌氧消化作用产酸产甲烷降解去除一部分 COD,同时反硝化菌在反硝化脱氮时以有机污染物为碳源也能直接去除一部分 COD。此外,在厌氧同步消化反硝化过程中 COD 的去除效率还与厌氧消化菌的生物量和代谢活性有关。有关反硝化作用对 COD 去除效率的影响将在后文中有关 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除效果的分析中进行讨论。

2.2 出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量变化

2 种载体处理系统出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量如图 3 所示。两处理系统出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的含量均表现为逐渐升高的趋势。进水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的含量为 12.73 mg/L,分别以不锈钢网和塑料网为载体的系统在运行期间出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的含量分别由初始的 4.23 和 7.78 mg/L 逐渐升高到 11.32 和 11.95 mg/L,这说明两种载体的处理系统在运行前期对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 有一定的处理效果。

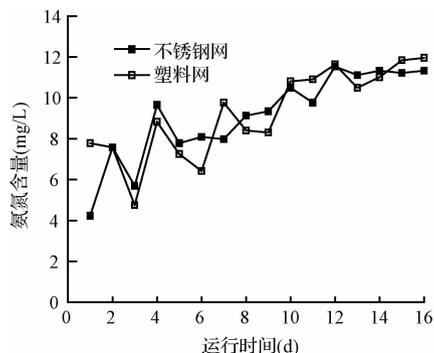


图 3 出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量变化

Fig. 3 Change of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ content in effluent

在反硝化菌的驯化培养中,培养基中含有一定浓度的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,且厌氧氨氧化菌和反硝化菌的代谢属性近^[3],因此在培养反硝化菌的系统中也生长有厌氧氨氧化菌。在本实验的厌氧体系中, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 主要是通过厌氧氨氧化作用和细胞同化作用被去除的。而在厌氧体系中以葡萄糖作为碳源时, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 易被异化还原为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ^[15,16],这可能是导致运行期间 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度逐渐升高的主要原因之一。因此,在后续研究中,笔者打算考察不同有机污染物(碳源)时在可导电载体表面异化硝酸盐还原成铵的效应。

2.3 出水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量变化

两处理系统进水中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量为 16.47 mg/L,运行期间出水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的含量均呈现先增

大后减小的变化趋势(图4)。以不锈钢网为载体的处理系统,出水中 NO_3^- -N的含量最高为1.81 mg/L, NO_3^- -N的去除效率高于89%;而以塑料网为载体的处理系统,出水中 NO_3^- -N的含量最高为3.02 mg/L, NO_3^- -N的去除效率高于81.7%。这表明两系统均有较好的有机污染物和硝酸盐氮污染物协同去除能力;但以不锈钢网为载体的系统对 NO_3^- -N的去除效果好于以塑料网为载体的系统,可见前者具有较好的反硝化脱氮能力。通过比较两处理系统对COD和 NO_3^- -N的去除效果,表明以不锈钢网为载体的处理系统具有较好的COD和 NO_3^- -N的协同去除能力。

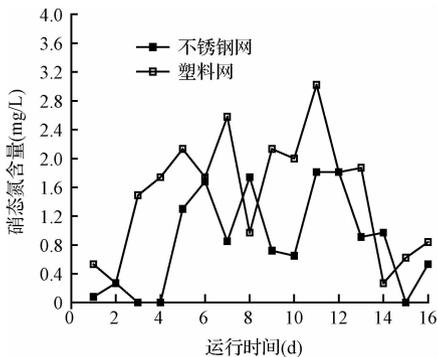


图4 出水中 NO_3^- -N含量变化

Fig. 4 Change of NO_3^- -N content in effluent

由于 NO_x^- -N对产甲烷菌有明显的抑制作用^[5,7],且反硝化的中间产物可能对产甲烷菌产生毒性作用^[5,8]。在本实验中,厌氧消化菌和反硝化菌在载体表面附着成膜,可能是由于厌氧消化菌生长在生物膜的内部,而反硝化菌生长在生物膜的外层,有效降了反硝化菌对厌氧消化菌的抑制^[9],实现了厌氧同步消化和反硝化作用。本课题组利用厌氧消化菌在阳极附着成膜、反硝化菌在阴极附着成膜,构建的无质子膜的MFC污水处理系统,当进水中COD/ NO_3^- -N为16.1时,同时存在明显的厌氧消化和反硝化作用^[10,11]。在本实验中,进水的COD/ NO_3^- -N为32.2,结合进出水中COD和 NO_3^- -N的含量变化表明在这2种载体的污水处理系统中也存在明显的厌氧消化和反硝化作用,这与已有的研究报道相一致^[14]。因此,在厌氧同步消化、反硝化过程中,一部分有机污染物通过厌氧消化被去除,一部分有机污染物被作为反硝化的碳源被去除。污水中污染物的去除效果还直接与载体表面附着的微生物量有直接关系,因此在后文中分析了2种载体表

面附着微生物量的差异。

2.4 出水中 NO_2^- -N含量变化

2种载体处理系统出水中的 NO_2^- -N含量始终保持较低水平(图5)。以不锈钢网为载体的处理系统,出水中 NO_2^- -N的含量则由最初的0.10 mg/L逐渐升高到0.34 mg/L(12 d)后降低到0.15 mg/L(16 d);而以塑料网为载体的处理系统出水中 NO_2^- -N的含量由最初的0.58 mg/L降低到0.01 mg/L(3 d)后逐渐升高到0.34 mg/L(16 d)。这表明两系统在运行过程中 NO_2^- -N没有明显的积累。

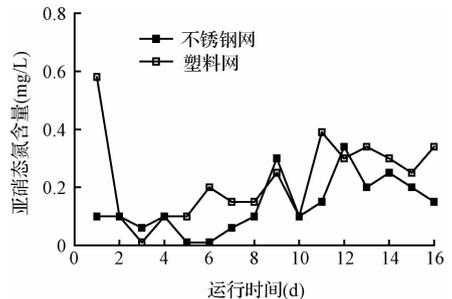


图5 出水中 NO_2^- -N含量变化

Fig. 5 Change of NO_2^- -N content in effluent

反硝化过程出水中 NO_2^- -N的积累主要受到 NO_2^- -N还原酶和 NO_3^- -N还原酶活性、C/N、 NO_2^- -N还原酶和 NO_3^- -N还原酶对碳源的竞争能力和碳源的形式等因素的影响^[17]。葛士建等采用SBR, MLSS为1500 mg/L,以葡萄糖作为单一碳源进行反硝化,当 $m(\text{COD})/m(\text{NO}_3^-$ -N)为11.7~17.5时,6 h后出水中的 NO_2^- -N几乎就降低到0^[18]。在本实验中 $m(\text{COD})/m(\text{NO}_3^-$ -N)为32.2,且出水中含有一定量的COD,表明碳源充足。因此,即使存在 NO_3^- -N还原酶和 NO_2^- -N还原酶的竞争作用^[18,19],但有充足的碳源作为电子供体时,出水中 NO_2^- -N也没有明显的积累,所以两系统出水中 NO_2^- -N均降低到0.60 mg/L以下;两系统出水中 NO_2^- -N浓度较低,这表明 NO_3^- -N反硝化代谢的中间产物对厌氧消化的抑制作用较低^[20]。而本实验中出水 NO_2^- -N的浓度与葛士建等的研究结果略有差异,可能是由于处理工艺和微生物量差异所致。

2.5 两载体表面附着微生物量的比较

污水处理过程中污染物的去除能力与微生物的代谢活性和微生物的生物量均有密切相关。因此在本实验中考察了2种载体表面附着微生物量的差异。将连续运行16 d后的不锈钢网和塑料网取出,

洗脱下表面附着的微生物膜,置于80℃的烘箱烘干至恒重,不锈钢网和塑料网表面附着的微生物量分别为 (0.0204 ± 0.0022) g和 (0.0305 ± 0.0017) g。微生物主要靠粘附作用附着在载体表面形成微生物膜^[21],由于不锈钢载体表面较塑料网表面光滑,因此不锈钢网表面附着的微生物量要明显少于塑料网。若以单位质量微生物去除污染物的量为依据来比较两处理系统协同去除污染物的能力,可见以不锈钢网为载体的处理系统的污染物去除能力高于以塑料网为载体的处理系统。

2.6 单一反硝化过程的比较分析

为了分析在2种载体表面附着厌氧消化菌和反硝化菌去除污染物的协同能力,仅将20 mL驯化培养好的反硝化菌悬浮液接种到2种载体的反应器中,其余操作条件完全同前。通过分析出水中COD和 NO_3^- -N含量变化,并与上述实验结果相比较,阐述2种载体对厌氧同步消化和反硝化过程的协同作用。

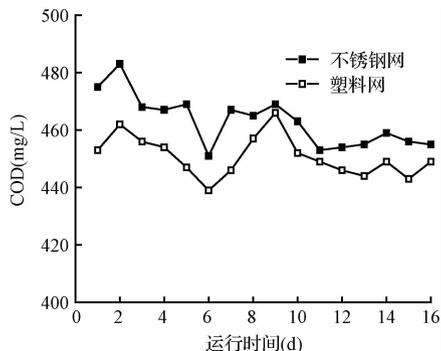


图6 单一反硝化时出水中COD含量变化

Fig. 6 Change of COD content in effluent during single denitrification

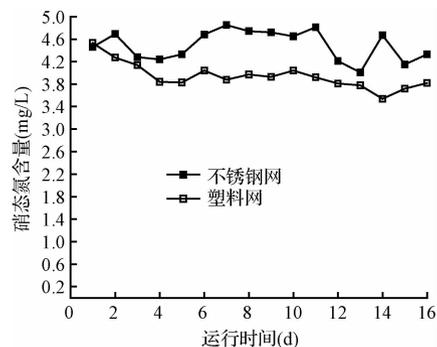


图7 单一反硝化时出水中 NO_3^- -N含量变化

Fig. 7 Change of NO_3^- -N content in effluent during single denitrification

COD和 NO_3^- -N含量变化。以不锈钢网为载体的系统,出水中COD的含量最大为483 mg/L,最小为451 mg/L;而以塑料网为载体的系统出水中COD的含量低于以不锈钢网为载体的系统,其出水中COD的含量最大为466 mg/L,最小也为439 mg/L。同时,在单一反硝化过程中以不锈钢网为载体的处理系统,出水中 NO_3^- -N的含量最大为4.85 mg/L,最小为4.01 mg/L;而以塑料网为载体的处理系统,出水中 NO_3^- -N的含量最大为4.54 mg/L,最小为3.72 mg/L。这表明在单一反硝化过程中,COD和 NO_3^- -N的去除效果均明显低于反硝化菌和厌氧消化菌共同附着时的系统,且以塑料网为载体的系统对COD和 NO_3^- -N的去除效果好于以不锈钢网为载体的系统。

已有的研究表明,碳源充足时可同时发生反硝化和产甲烷作用,且反硝化过程先于产甲烷过程^[13,14]。以葡萄糖作为碳源时发酵产生的主要是乙酸,而反硝化过程优先利用丁酸和丙酸,当反硝化结束后,剩余的乙酸才被用于产甲烷^[13,14,22]。在该单一反硝化过程中两种载体表面没有附着厌氧消化菌,葡萄糖不能被有效发酵产生小分子有机酸,这不仅使得葡萄糖的降解速率降低,出水中COD含量增加,也使得能够被反硝化菌利用的丙酸、丁酸减少,反硝化作用减弱,因此出水中的 NO_3^- -N浓度明显高于同时附着有厌氧消化菌时的系统。在单一反硝化过程中,以塑料网为载体的系统对COD和 NO_3^- -N的去除效果好于以不锈钢网的系统,这可能与不锈钢网表面较塑料网光滑,附着生长的反硝化菌生物量较少有关。

不锈钢网载体表面附着的厌氧消化菌和反硝化菌微生物量虽少于以塑料网为载体的系统,但对COD和 NO_3^- -N的平均去除效果均好于以塑料网为载体的系统,而单一反硝化过程中两系统对COD和 NO_3^- -N的去除效果均明显降低,且以塑料网为载体的系统对污染物的去除效果好于以不锈钢网为载体的系统。这说明有机物厌氧发酵产生小分子有机酸,如丙酸、丁酸等有利于反硝化作用,同时释放的电子可能通过导电的载体传递给了反硝化菌,也加速了反硝化菌的脱氮作用;而反硝化作用的加强也促进了厌氧消化作用,实现了有机污染物和含氮污染物的协同、高效去除,这一现象在本课题组前期的研究中也得到证实^[10,11]。

3 结 论

(1) 以不锈钢网为载体的系统, COD 和 NO_3^- -N 的去除效率分别介于 66.7% ~ 97.0% 和 89.0% ~ 100%; 以塑料网为载体的系统, COD 和 NO_3^- -N 的去除效率分别介于 55.7% ~ 97.0% 和 81.7% ~ 98.4%; 以不锈钢网为载体的系统 COD 和 NO_3^- -N 的平均去除效果好于以塑料网为载体的系统。

(2) 连续运行 16 d 后, 不锈钢网和塑料网表面附着的微生物量分别为 (0.0204 ± 0.0022) g 和 (0.0305 ± 0.0017) g, 基于微生物量比较污染物的去除能力时, 以不锈钢网为载体的系统较以塑料网为载体的系统具有较好的厌氧同步消化、反硝化去除有机污染物和硝态氮污染物的能力。

(3) 单独反硝化菌附着成膜的系统对 COD 和 NO_3^- -N 的去除效果均低于厌氧消化菌和反硝化菌共同附着成膜时; 厌氧消化菌和反硝化菌在载体表面附着成膜可实现厌氧同步消化和反硝化作用, 且在相同条件下导电的不锈钢网处理系统厌氧同步消化和反硝化能力优于不可导电的塑料网处理系统。

参 考 文 献

[1] 高廷耀, 顾国维, 周琪. 水污染控制工程(下册)(第3版). 北京: 高等教育出版社, 2007

[2] 孙洪伟, 王淑莹, 时晓宁, 等. 单一缺氧/厌氧 UASB 同步反硝化产甲烷与 A/O 组合工艺处理实际晚期渗滤液. 化工学报, 2009, 60(11): 2891-2896
Sun Hongwei, Wang Shuying, Shi Xiaoning, et al. Single anoxic/anaerobic UASB simultaneous denitrification and methanogenesis combined with A/O for treatment of real landfill leachate. CIESC Journal, 2009, 60(11): 2891-2896 (in Chinese)

[3] 操家顺, 周文理, 张玉涛, 等. 厌氧氨氧化、反硝化与甲烷化耦合研究. 南京理工大学学报(自然科学版), 2009, 33(4): 538-542
Cao Jiashun, Zhou Wenli, Zhang Yutao, et al. Experimental study on anaerobic ammonia oxidation microorganisms and integration of methanogenesis with denitrification. Journal of Nanjing University of Science and Technology (Natural Science), 2009, 33(4): 538-542 (in Chinese)

[4] Rittmann B. E., McCarty P. L. Environmental Biotechnology: Principles and Applications. Beijing: Tsinghua University Press, 2002: 59-135

[5] 谢丽, 陈金荣, 周琪. 厌氧同时反硝化产甲烷研究进展. 化工学报, 2011, 62(3): 589-597

Xie Li, Chen Jinrong, Zhou Qi. A review on anaerobic simultaneous denitrification and methanogenesis. CIESC Journal, 2011, 62(3): 589-597 (in Chinese)

[6] Tugtás A. E., Pavlostathis S. G. Inhibitory effects of nitrogen oxides on a mixed methanogenic culture. Biotechnology and Bioengineering, 2007, 96(3): 444-455

[7] Hendriksen H. V., Ahring B. K. Integrated removal of nitrate and carbon in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: Operating performance. Water Research, 1996, 30(6): 1451-1458

[8] Chen Kuocheng, Lin Yingfeng. The relationship between denitrifying bacteria and methanogenic bacteria in a mixed culture system of acclimated sludges. Water Research, 1993, 27(12): 1749-1759

[9] Lin Yingfeng, Chen Kuocheng. Denitrification and methanogenesis in a co-immobilized mixed culture system. Water Research, 1995, 29(1): 35-43

[10] 冉春秋, 李海燕, 王冰, 等. 电极面积对无质子交换膜微生物燃料电池协同去污能力的影响. 环境工程学报, 2013, 7(2): 563-567
Ran Chunqiu, Li Haiyan, Wang Bing, et al. Effect of electrode area on collaborative removal of pollutant by membrane-less microbial fuel cells. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(2): 561-567 (in Chinese)

[11] 冉春秋, 崔玉波, 李海燕, 等. 单室型无质子膜微生物燃料电池协同去除 COD 和含氮污染物. 高校化学工程学报, 2013, 27(2): 316-321
Ran Chunqiu, Cui Yubo, Li Haiyan, et al. Collaborative removal of COD and nitrogenous pollutant in a single chamber membrane-less microbial fuel cell. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2013, 27(2): 316-321 (in Chinese)

[12] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002

[13] 王蕊, 谢丽, 陈金荣, 等. COD/ NO_3^- -N 对厌氧同时反硝化产甲烷的影响. 水处理技术, 2012, 38(4): 21-24
Wang Rui, Xie Li, Chen Jinrong, et al. Effect of COD/ NO_3^- -N on anaerobic simultaneous denitrification and methanogenesis. Technology of Water Treatment, 2012, 38(4): 21-24 (in Chinese)

[14] Akunna J. C., Bizeau C., Moletta R. Denitrification in anaerobic digesters: possibilities and influence of wastewater COD/N- NO_x ratio. Environmental Technology, 1992, 13(9): 825-836

[15] Quevedo M., Guynot E., Muxí L. Denitrifying potential of methanogenic sludge. Biotechnology Letters, 1996, 18

- (12): 1363-1368
- [16] Srinandan C. S., D' souza G., Srivastava N., et al. Carbon sources influence the nitrate removal activity, community structure and biofilm architecture. *Bioresource Technology*, **2012**, 117: 292-299
- [17] Hunter W. J. Accumulation of nitrite in denitrifying barriers when phosphate is limiting. *Journal of Contaminant Hydrology*, **2003**, 66(1-2): 79-91
- [18] 葛士建, 王淑莹, 杨岸明, 等. 反硝化过程中亚硝酸盐积累特性分析. *土木建筑与环境工程*, **2011**, 33(1): 140-146
Ge Shijian, Wang Shuying, Yang Anming, et al. Analysis of nitrite accumulation during denitrification. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, **2011**, 33(1): 140-146 (in Chinese)
- [19] Oh J., Silverstein J. Acetate limitation and nitrite accumulation during denitrification. *Journal of Environmental Engineering*, **1999**, 125(3): 234-252
- [20] Banihani Q., Sierra-Alvarez R., Field J. A. Nitrate and nitrite inhibition of methanogenesis during denitrification in granular biofilms and digested domestic sludges. *Biodegradation*, **2009**, 20(6): 801-812
- [21] 方治华, 柯益华, 杨平, 等. 厌氧流化床反应器微生物固定化载体筛选的研究. *环境科学学报*, 1995, 15(4): 399-406
Fang Zhihua, Ke Yihua, Yang Ping, et al. Selection of microbes immobilization supports in an anaerobic fluidized bed reactor. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **1995**, 15(4): 399-406 (in Chinese)
- [22] Hendriksen H. V., Ahring B. K. Combined removal of nitrate and carbon in granular sludge: Substrate competition and activities. *Antonie van Leeuwenhoek*, **1996**, 69(1): 33-39