

纳米零价铁对好氧颗粒污泥储存及恢复的影响

曾凌聪, 罗 怡, 李少清, 程媛媛, 康建林, 龙 焙*

(江西理工大学 土木与测绘工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 以 52.0 L 的序批式反应器中的泥水混合物 (固体质量浓度 7.5 g/L) 为好氧颗粒污泥 (AGS), 在 1 L AGS 中加入纳米零价铁 (nZVI) 构建储存体系 (S1、S2、S3 分别代表 nZVI 加入量 0、1、10 g), 通过 60 d 储存实验、6 d 恢复实验和有机碳源 (COD) 批次实验, 考察了 nZVI 加入量对 AGS 储存和恢复过程中理化性质、脱氮性能的影响。结果表明, nZVI 的加入对储存前后 AGS 的颗粒形状影响不大, 但储存后, AGS 颗粒颜色会不同程度变黑, 胞外聚合物含量、氨氮氧化速率及硝态氮反硝化速率均明显减小; 恢复期结束后, 大部分 AGS 颗粒恢复成黄色, S2 和 S3 的比耗氧速率及胞外聚合物含量明显降低, nZVI 的加入对颗粒的沉降性无明显影响, 但能够明显抑制 AGS 的生物活性, 且抑制效果与 nZVI 的加入量呈正相关。S1 的脱氮性能恢复至最佳, 氨态氮和总无机氮去除率分别在第 1 个和第 3 个周期达到 95.1% 和 84.8%; S2 分别在第 4 个和第 5 个周期达到 93.0% 和 81.3%; S3 在第 8 个周期分别达到 90.0% 和 85.0%; S2 的硝化反应与 S1 差异不显著, 但 S2 的亚硝态氮反硝化速率增加, 硝态氮反硝化速率降低。COD 和 nZVI 为亚硝态氮反硝化过程提供了电子, 提高了亚硝态氮反硝化速率, 但降低了硝态氮反硝化速率。

关键词: 好氧颗粒污泥; 纳米零价铁; 脱氮; 储存; 恢复; 水处理技术

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 07-1617-08

Effect of nano-zero-valent iron on storage and recovery of aerobic granular sludge

ZENG Lingcong, LUO Yi, LI Shaoqing, CHENG Yuanyuan, KANG Jianlin, LONG Bei*

(School of Civil and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: The sludge-water mixture (solid mass concentration of 7.5 g/L) in a 52.0 L sequencing batch reactor was used as aerobic granular sludge (AGS), and nano-zero-valent iron (nZVI) was added to 1 L AGS to construct a storage system (S1, S2, and S3 represented the addition amount of nZVI was 0, 1, and 10 g, respectively). The effects of nZVI addition on the physicochemical properties and denitrification performance of AGS during storage and recovery were investigated by 60 d storage experiment, 6 d recovery experiment and organic carbon source (COD) batch experiment. The results showed that the addition of nZVI had little effect on the particle shape of AGS before and after storage. However, after storage, the color of AGS particles became black to varying degrees, and the extracellular polymer content, ammonia nitrogen oxidation rate and nitrate nitrogen denitrification rate decreased significantly. After the recovery period, most of the AGS particles returned to yellow, and the specific oxygen consumption rate and extracellular polymer content of S2 and S3 decreased significantly. The addition of nZVI had no significant effect on the sedimentation of the particles, but it could significantly inhibit the biological activity of AGS, and the inhibitory effect was positively correlated with the amount of nZVI added. The denitrification performance of S1 recovered to the best, and the removal rates of ammonia nitrogen and total inorganic nitrogen reached 95.1% and 84.8 % in the first and third cycles, respectively. S2 reached 93.0%

收稿日期: 2024-06-10; 定用日期: 2024-07-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240464

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52060007); 江西理工大学清江青年英才支持计划项目 (JXUSTQJYX2020008); 江西省大学生创新创业训练计划项目 (S202310407060、S202210407024)

作者简介: 曾凌聪 (2001—), 男, 硕士生, E-mail: 1807416511@qq.com。联系人: 龙 焙 (1986—), 男, 副教授, E-mail: 17770132146@189.cn。

and 81.3% in the fourth and fifth cycles, respectively. S3 reached 90.0% and 85.0% in the 8th cycle, respectively. The nitrification rate of S2 was not significantly different from that of S1, but the nitrite denitrification rate of S2 increased and the nitrate denitrification rate decreased. COD and nZVI provided electrons for the denitrification process of nitrite nitrogen, which increased the denitrification rate of nitrite nitrogen, but decreased the denitrification rate of nitrate nitrogen.

Key words: aerobic granular sludge; nano-zero-valent iron; denitrification; storage; recovery; water treatment technology

好氧颗粒污泥 (AGS) 是微生物在高选择压下自凝聚而形成的颗粒状微生物聚集体^[1], 具有结构致密、沉降速率快、耐毒性强和脱氮除磷同步等诸多优点^[2-3]。与传统活性污泥法废水生物处理技术相比, AGS 系统建设费用和运行成本更低, 技术应用前景更广阔^[4-5]。然而, 为了应对运行时的突发情况以及对 AGS 进行运输转移, 不可避免需要对 AGS 进行储存, 而环境的突变势必会影响 AGS 的稳定性。

为了高效利用 AGS, 国内外学者采用诸多方法来实现 AGS 的储存及恢复, 主流方法分为干式储存和湿式储存^[6]。干式储存主要是对 AGS 进行脱水干燥储存, 其操作较繁琐而较少被采用^[7]; 常见的湿式储存又可分为湿式常温储存和湿式低温储存^[8]。不同的储存介质有着不同的 AGS 储存效果。湿式常温储存具有操作简便、运行成本低等优势, 被多数研究者采用^[9]。邹金特等^[10]通过常温清水储存 AGS, 20 d 基本恢复了 AGS 的活性。刘前进等^[11]采用苯酚储存 AGS, 其微生物活性第 28 d 才得以恢复。GAO 等^[12]采用葡萄糖对 AGS 进行储存, 10 d 便恢复了其活性。研究表明, 一定含量的纳米材料对生物脱氮有强化作用^[13], 但纳米材料对 AGS 的储存及恢复影响鲜有报道。

纳米零价铁 (nZVI) 是粒径 $<100\ \mu\text{m}$ 的颗粒状金属铁, 具有大比表面积、良好反应活性^[14-15]和强还原能力^[16], 广泛应用于重金属^[17]、有机化合物^[18]、硝酸盐^[19]等不同类型的污染物处理中^[20]。在 AGS 反硝化过程中, 亚硝态氮 ($\text{NO}_2\text{-N}$) 和硝态氮 ($\text{NO}_3\text{-N}$) 获得电子而被还原为 N_2 ^[21]。一些学者已尝试将 nZVI 加入到颗粒污泥中, 探究其对 AGS 的脱氮性能及理化性质的影响。刘小鹏等^[22]探讨了不同 nZVI 含量对亚硝化颗粒污泥 (NGS) 性能的影响, 发现 nZVI 的加入会促进体系对氨氮 ($\text{NH}_4\text{-N}$) 的去除性能。ZHANG 等^[23]在 AGS 系统中加入零价铁 (ZVI), 提高了系统的总氮 (TN) 去除率, 降低了温室气体 N_2O 的排放量。此外, nZVI 对 AGS 颗粒化进程也有促进作用。KONG 等^[24]在 AGS 的培养过程中加入了 nZVI, 43 d 内实现了其好氧颗粒化, 并且提高了 AGS 的生物活性。由此可见, nZVI 对 AGS 的脱氮及形成均有不同程度的影响。但 nZVI

对 AGS 的储存和恢复效果的影响尚缺乏系统研究。

本文拟将 AGS 储存在不同含量的 nZVI 介质中, 探究 nZVI 含量对 AGS 储存及其性能恢复的影响, 以期对 AGS 强化脱氮提供技术支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NH_4Cl 、 NaNO_2 、 NaNO_3 、 CH_3COONa 、 NaHCO_3 、 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 西陇科学股份有限公司; KH_2PO_4 , 分析纯, 广东光华科技股份有限公司; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MnSO_4 , 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 、 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 AlCl_3 , 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; nZVI, 清河县兴业金属材料有限公司。

AKDS-II 型纯水机, 成都唐氏康宁科技发展有限公司; LC-JY96-IIN 型超声波细胞破碎仪, 上海力辰仪器科技有限公司; TG16-WA 型台式高速离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; FuXing 型电子万用炉, 沪兴电热器厂; ACO-012A 型电磁式空气泵, 饶平县兴城机电水族用品有限公司; PB-10 型 pH 计, 赛多利斯斯泰帝 (上海) 贸易有限公司; X-7S 型紫外分光光度计, 上海元析仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 储存和恢复实验模拟废水的配制

进水 pH 维持在 8.5 左右, 由 CH_3COONa 提供有机碳源 (COD), NH_4Cl 提供氨氮 ($\text{NH}_4\text{-N}$)、 NaHCO_3 提供碱度, KH_2PO_4 提供总磷 (TP), 同时加入 Ca、Mg、Fe 等常量元素和 Co、Cu、Mn 等微量元素, 模拟污水配制方法参照文献[25]。进水碱度 12 mmol/L, 进水 TP 为 2.88 mmol/L, 进水氨氮质量浓度 100 mg/L, 氨氮容积负荷 $0.1\ \text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, 进水 COD 质量浓度为 600 mg/L, 有机负荷 $0.6\ \text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。

1.2.2 恢复实验

接种 AGS 取自实验室 52.0 L 的序批式反应器 (SBR) S0, 30 min 污泥沉降比 (SV) 和 5 min 污泥沉降比 ($\text{SV}_{30}/\text{SV}_5$) 为 0.94, 污泥容积指数 (SVI) 为 48.2 mL/g, 平均粒径为 0.98 mm, 颗粒化率为 99%,

混合液挥发性悬浮固体 (MLVSS) 和混合液悬浮固体 (MLSS) 质量浓度之比 (MLVSS/MLSS) 为 0.82, 胞外聚合物 (EPS, 为 PN 和 PS 之和) 含量 48.34 mg/g_{MLVSS}, 蛋白质和多糖比 (PN/PS) 为 1.66。处理对象为模拟无机高氨氮废水 (质量浓度 300 mg/L), 运行方式为曝气-缺氧-曝气三段各 120 min, 在缺氧段开始时投加 CH₃COONa 溶液 (COD 质量浓度 900 mg/L) 以促进反硝化。接种污泥对氨氮的去除率在 90.0% 以上, 对总无机氮 (TIN) 的去除率为 80% 左右, 对 COD 的去除率为 90% 左右。污泥中硝化细菌主要是 *Nitrosomonas* (相对丰度 3.5%), 反硝化细菌主要是 *Thauera* (相对丰度 27.6%)。

从 S0 中取 1 L 泥水混合物, 用去离子水清洗 3 次, 定容至 3 个 1 L 量筒中, 此时混合液悬浮固体质量浓度约为 7.5 g/L, 其中, 将加入 0、1、10 g nZVI 的混合物分别记为 S1、S2、S3, 储存量筒置于阴凉处, 避免阳光直射引起的温度变化和藻类生长。储存 60 d 后, 将污泥与液相均匀混合, 沉淀 3 min, 上清液用滤纸过滤, 存入取样瓶中用于水质分析。

1.2.3 恢复实验

在 S1、S2 及 S3 中进行原位恢复, 换水率 50%。曝气由 1 台电磁式气泵提供, 利用转子流量计控制流量, 每个反应器曝气量 5 L/min, 液面上升高度 3 cm。2 个运行周期/d, 12 h/周期, 包括进水 (5 min)、静置 (55 min)、交替 5 次曝气 (60 min) 与静置 (60 min)、曝气 (50 min)、沉淀 (5 min) 和排水

(5 min)。储存期间为冬季 (9~26 °C, 平均气温 16 °C)。

1.2.4 批次实验模拟废水的配制

批次实验模拟废水进水 pH 维持在 8.5 左右。由 NH₄Cl 提供氨氮 (NH₄⁺-N)、NaNO₂ 提供亚硝态氮 (NO₂⁻-N)、NaNO₃ 提供硝态氮 (NO₃⁻-N)。由 NaHCO₃ 提供碱度, 每 8.4 g NaHCO₃ 提供 0.1 mol 碱度; 由 CH₃COONa 提供 COD, 每 1 g CH₃COONa 提供 0.68 g COD。

1.2.5 批次实验

批次实验于 200 mL 烧杯中进行, AGS 取自实验室中 S0, 其理化性质同 1.2.2 节部分。从 S0 中取 100 mL 泥水混合物, 用去离子水清洗 3 遍, 去除上清液, 将洗净的污泥和配制好的反应基质放入烧杯, 定容至 200 mL, 污泥质量浓度为 3 g/L 左右。分别测定有无 nZVI 影响下的反硝化体系电子供体及脱氮速率, 具体反应条件见表 1。反应时长 1 h、曝气量 2.8 L/min, 通过水浴加热维持水温在 28 °C 左右。

1.3 表征方法与性能测试

参照《水和废水监测分析方法》^[26]测定 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、COD、SV、SVI, TIN 为 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 三者之和。利用数码相机记录污泥形态变化。采用 pH 计测定 pH。采用文献^[27]方法测定比好氧速率 (SOUR), SOUR_H 为异养菌的耗氧速率, SOUR_N 为硝化细菌的耗氧速率。采用热提取法^[28]对 EPS 进行提取, 采用改进的 LOWRY 法^[29]测定 PN, 采用硫酸-苯酚法^[28]测定 PS。

表 1 批次实验条件
Table 1 Determination of denitrification rate

项目	底物	底物质量 浓度/(mg/L)	碱度/ (mmol/L)	COD 质量 浓度/(mg/L)	曝气量 (L/min)	搅拌 速率/(r/min)	反应 时间/h	nZVI/g
亚硝态氮电子供体分析	NO ₂ ⁻ -N	100	—	300	—	100	1	1
	NO ₂ ⁻ -N	100	—	—	—	100	1	1
硝态氮电子供体分析	NO ₃ ⁻ -N	100	—	300	—	100	1	1
	NO ₃ ⁻ -N	100	—	—	—	100	1	1
氨氮氧化	NH ₄ ⁺ -N	100	10	—	2.8	—	1	1
亚硝态氮氧化	NO ₂ ⁻ -N	100	10	—	2.8	—	1	1
亚硝态氮反硝化	NO ₂ ⁻ -N	100	—	300	—	100	1	1
硝态氮反硝化	NO ₃ ⁻ -N	100	—	300	—	100	1	1

注: “—” 代表无此条件, 下同。

2 结果与讨论

2.1 储存实验结果分析

2.1.1 污泥形态变化

图 1 为 AGS 存储 60 d 前后的数码照片。图 2 为颗粒形貌高清数码照片。

从图 1 和图 2 可以看出, 储存前的 AGS 呈浅黄

色, 表面光滑、结构致密, 形状大多为不规则的椭球体。在经原位储存 60 d 后, S1 的液相变得浑浊, S2 与 S3 的液相变黄。颗粒形态随着 nZVI 加入量的不同而变化: S1 中黑色颗粒和黄色颗粒共存 (图 2d); S2 中则是黄色颗粒较多、黑色颗粒较少 (图 2e); S3 中则是大多数颗粒变黑、少数颗粒为黄色 (图 2f)。这可能是因为, 储存过程中微生物发生了内源呼吸而导致 AGS 内核变黑^[30]。

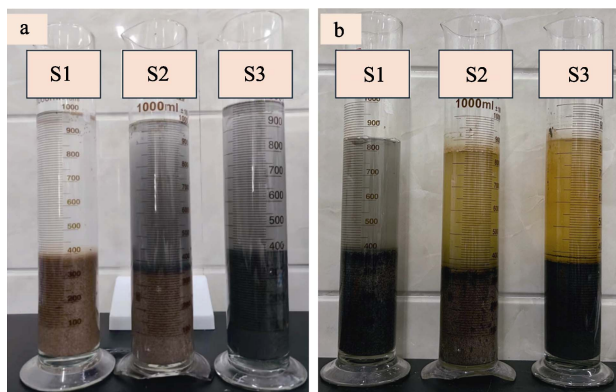
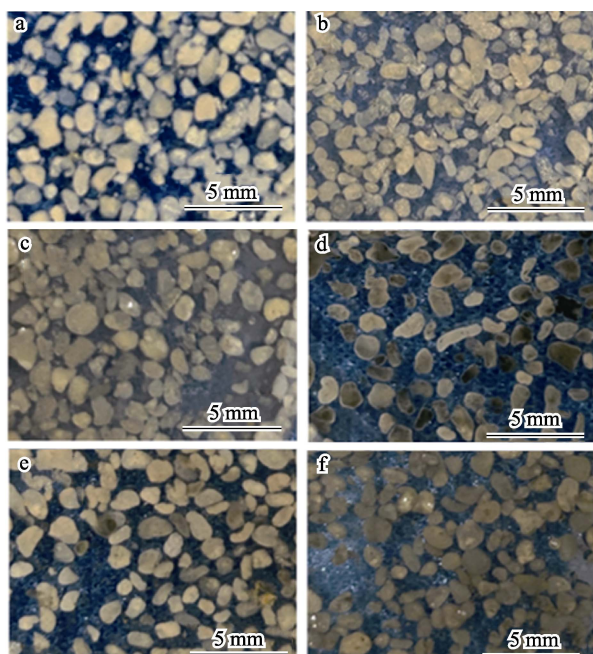


图 1 AGS 存储前 (a)、存储 60 d 后 (b) 的数码照片
Fig. 1 Digital photos of AGS before (a) and after storing for 60 d (b)

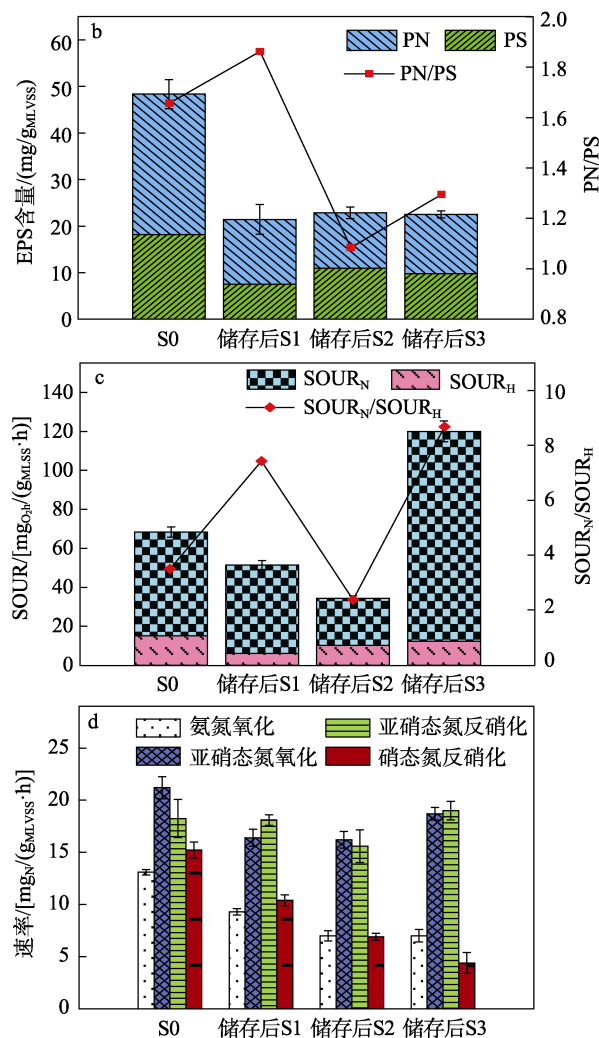
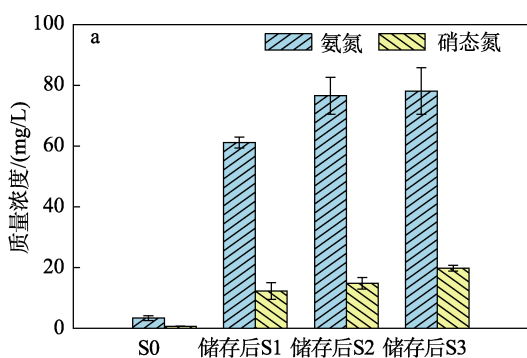


a、d—S1; b、e—S2; c、f—S3

图 2 AGS 存储 60 d 前 (a~c)、后 (d~f) 的颗粒形貌高清图
Fig. 2 High-resolution digital photos of particle morphology of AGS before (a~c) and after (d~f) storing for 60 d

2.1.2 理化性质及脱氮性能变化

图 3 为 AGS 存储 60 d 前后的脱氮性能变化。



a—液相污染物质量浓度; b—EPS 和 PN/PS; c—SOUR 和 SOUR_N/SOUR_H; d—硝化及反硝化速率

图 3 存储过程 AGS 性能变化

Fig. 3 Changes of AGS performance during storage

从图 3a 可以看出,在 60 d 的储存过程中,AGS 会向液相释放 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 。储存前,由于使用去离子水清洗干净, S0 液相中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 的实测值接近零。储存 60 d 后,液相中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 随着 nZVI 加入量的增加而增大, S3 的液相中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 质量浓度最高,分别为 78.13 和 19.76 mg/L。这可能是因为,加入的 nZVI 释放出铁离子,毒害了 AGS 内部的微生物,影响了膜及酶活性^[31],导致 AGS 内部的氮元素得到了释放。

从图 3b 可以看出,储存 60 d 后,AGS 内 EPS 因其内源消耗而减少, S1、S2 和 S3 中的 EPS 含量分别为 21.44、22.86 和 22.51 mg/gMLVSS,比 S0 的 48.34 mg/gMLVSS 均有明显减少。这是因为,在储存过程中,为了维持 AGS 稳定性,颗粒内部的 EPS 会被微生物作为内碳源消耗降解^[32-33]。加入 nZVI 的 S2、S3 的 PN/PS (1.08、1.29) 较未加入 nZVI 的 S1 (1.66) 有明显降低, S2、S3 的 PS 分泌量略高于 S1,所以

PN/PS 波动较大。这可能是由于微生物在 nZVI 的刺激下分泌了 PS 来维持 AGS 正常的生命活动^[34]。

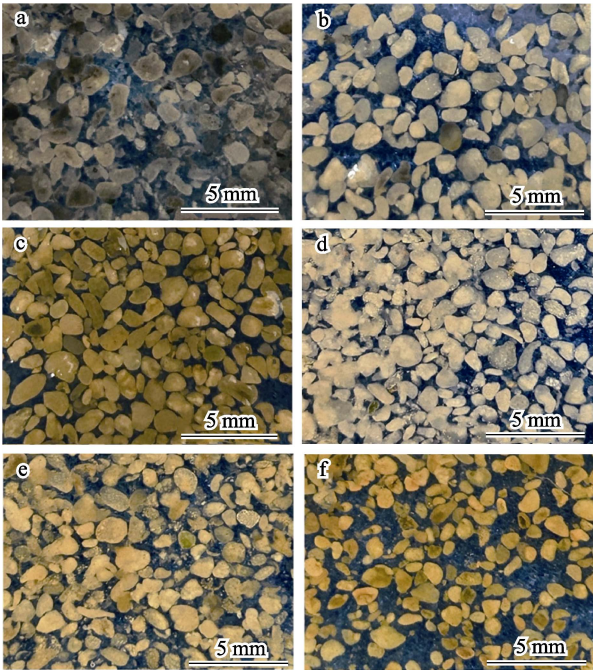
从图 3c 可以看出, 与 S0 相比, 经 60 d 的储存后 S1、S2 和 S3 的 SOUR_H 活性变化不大, 保持在 $2.3\sim 8.7\text{ mgO}_2/(\text{gMLSS}\cdot\text{h})$ 。S1 和 S2 的 SOUR_N 活性降低, 从 S0 的 $53.20\text{ mgO}_2/(\text{gMLSS}\cdot\text{h})$ 分别降至 45.30 和 $24.20\text{ mgO}_2/(\text{gMLSS}\cdot\text{h})$, 且 S2 下降更明显; S3 的 SOUR_N 明显增大, 增至 $107.60\text{ mgO}_2/(\text{gMLSS}\cdot\text{h})$, 因而导致 $\text{SOUR}_\text{H}/\text{SOUR}_\text{N}$ 波动较大。

从图 3d 可以看出, 储存 60 d 后的 S1、S2 和 S3 氨氮氧化速率、亚硝态氮氧化速率和硝态氮反硝化速率较 S0 均有不同幅度的降低, 硝态氮反硝化速率变化不明显。S2 的氨氮氧化速率、亚硝态氮反硝化速率和硝态氮反硝化速率较 S1 有所下降, 亚硝态氮氧化速率变化不大, 在 $16.2\text{ mgN}/(\text{gMLVSS}\cdot\text{h})$ 左右; S3 的氨氮氧化速率与 S2 相近, 均在 $7\text{ mgN}/(\text{gMLVSS}\cdot\text{h})$ 左右, 硝态氮反硝化速率有所降低, 亚硝态氮氧化速率和硝态氮反硝化速率却略微增高, 表明 nZVI 会对氨氧化细菌和硝态氮反硝化细菌有不同程度的抑制作用。加入 nZVI (10 g) 的 S3 中 AGS 的亚硝态氮氧化速率和亚硝态氮反硝化速率略微增大, 这与图 3c 中的硝化细菌和异养菌活性更强一致。

2.2 恢复实验结果分析

2.2.1 污泥形态变化分析

图 4 为 AGS 恢复期前后的颗粒形貌高清数码相机照片。



a、d—S1; b、e—S2; c、f—S3

图 4 AGS 恢复期前 (a~c) 后 (d~f) 的颗粒形貌高清数码相机照片

Fig. 4 High-resolution digital photos of particle morphology of AGS before (a~c) and after (d~f) recovery

从图 4 可以看出, 恢复过程中, nZVI 的加入量对 AGS 的形态有影响。经 6 d 的恢复, S1 的颗粒形态恢复到储存前的浅黄色, 其内部的黑色内核消失, 但出现许多细小的颗粒; S2 和 S3 中 AGS 表面变黄, 也观测到部分颗粒变得扁长且存有少量黑色颗粒, 其中, S3 的黑色颗粒较多, 颗粒更细小。

2.2.2 理化性质变化分析

表 2 为 AGS 恢复期后的理化数据。

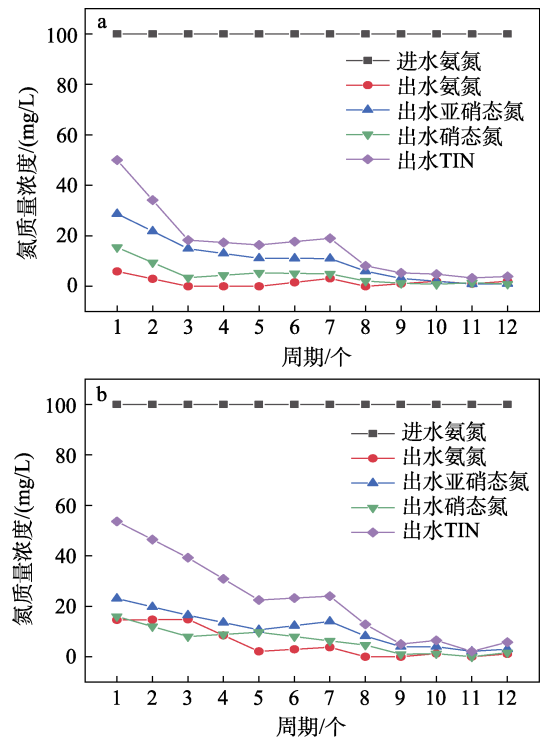
表 2 AGS 恢复期后的理化性能
Table 2 Physicochemical properties during recovery process

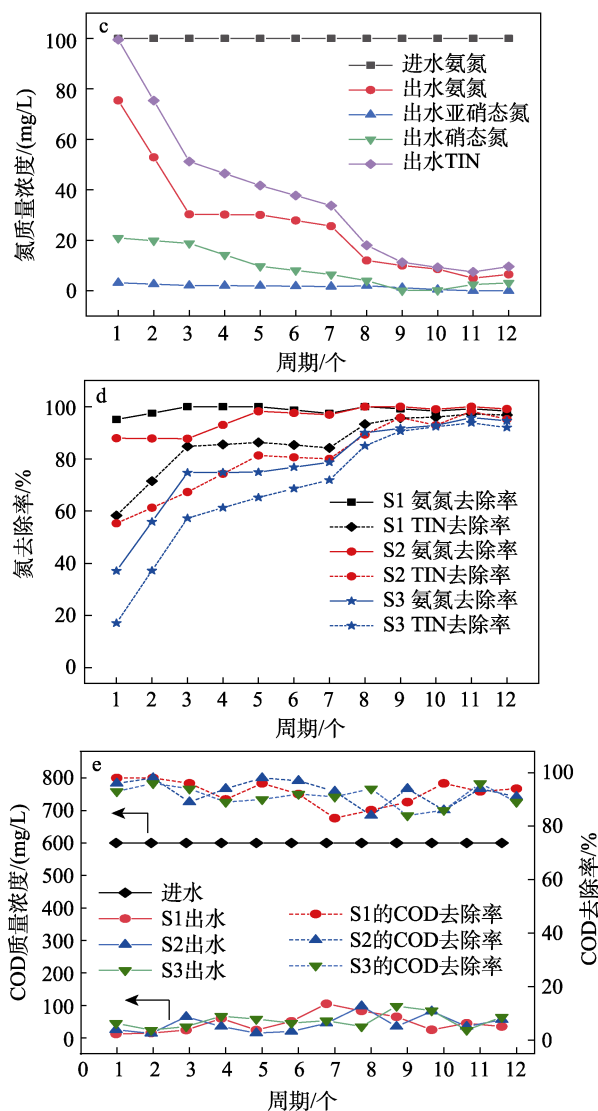
理化性质	AGS			
	S0	S1	S2	S3
$\text{SV}_{30}/\text{SV}_5$	0.94 ± 0.02	0.98 ± 0.01	0.97 ± 0.01	0.97 ± 0.01
$\text{SOUR}/[\text{mgO}_2/(\text{gMLSS}\cdot\text{h})]$	68.40 ± 1.65	66.50 ± 1.16	42.60 ± 0.98	23.50 ± 1.34
$\text{SOUR}_\text{H}/\text{SOUR}_\text{N}$	3.50 ± 0.05	3.16 ± 0.12	2.88 ± 0.25	0.74 ± 0.09
$\text{EPS}/[\text{mg}/\text{gMLVSS}]$	48.34 ± 3.36	40.60 ± 3.22	22.80 ± 2.68	8.90 ± 1.44
PN/PS	1.66 ± 0.06	1.91 ± 0.05	1.44 ± 0.13	0.75 ± 0.07

从表 2 可以看出, 经过 6 d 的恢复, S1、S2 和 S3 的 $\text{SV}_{30}/\text{SV}_5$ 维持在 0.97 以上, 沉降性能良好。而恢复后的 AGS 中 SOUR 、 $\text{SOUR}_\text{H}/\text{SOUR}_\text{N}$ 、EPS 较储存前的 S0 均明显减小。S1 的恢复效果最佳, S2 次之, S3 最差。结果表明, nZVI 的加入对颗粒的沉降性无明显影响, 而对 AGS 的生物活性有明显的抑制效果, 且抑制效果与 nZVI 的加入量呈正相关。

2.2.3 污染物去除性能分析

图 5 为恢复过程 AGS 脱氮性能及 COD 降解性能。





a—S1 氮质量浓度；b—S2 氮质量浓度；c—S3 氮质量浓度；
d—脱氮效率；e—COD 降解性能

图 5 恢复过程 AGS 脱氮性能及 COD 降解性能

Fig. 5 Denitrification performance and COD degradation performance of AGS during recovery process

从图 5 可以看出,恢复过程中, S1、S2 和 S3 的出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 TIN 均呈现明显下降趋势(图 5a~c)。S1 的出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和出水 TIN 分别在第 3 个和第 10 个周期分别趋于稳定(图 5a); S2 的出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和出水 TIN 分别在第 5 个和第 11 个周期趋于稳定(图 5b); S3 的出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和出水 TIN 均在第 11 个周期趋于稳定(图 5c)。S1 出水稳定时间最短且脱氮效果最佳(图 5d), $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和出水 TIN 去除率分别在第 1 个和第 3 个周期达到 95.1% 和 84.8%, 恢复到储存前 S0 的脱氮性能; S2 次之, 分别在第 4 个和第 5 个周期趋于稳定并恢复到储存前 S0 的脱氮性能, 去除率分别为 93.0% 和 81.3%; S3 最差, 在第 8 个周期的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TIN 去除率为 90.0% 和 85.0%, 趋于稳定, 其脱氮性能达到储存前

S0 的脱氮性能。表明经 nZVI 的胁迫储存抑制了 AGS 的脱氮性能恢复, 且其抑制效果随着 nZVI 的加入量增加而递增。S1、S2 和 S3 的出水 COD 质量浓度大部分周期在 60 mg/L 以下, 去除率大多维持在 90% 以上(图 5e), 其 COD 去除性能与储存前的 S0 相差无几。

2.3 nZVI+AGS 反硝化体系分析

2.3.1 电子供体分析

图 6 为 nZVI+AGS 反硝化体系中 COD 的添加对体系反硝化的影响。

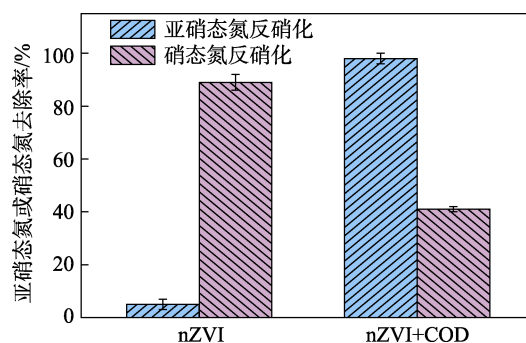


图 6 nZVI+AGS 的反硝化体系

Fig. 6 nZVI+AGS denitrification system

从图 6 可以看出,在亚硝态氮反硝化中,加入 COD 体系(脱氮率为 98%),比未投加体系(脱氮率为 5%)的脱氮效果更佳;在硝态氮反硝化中,加入 COD 体系(脱氮率为 41%)比未投加体系(脱氮率为 89%)的脱氮效果变得更差。这可能是因为,亚硝态氮反硝化过程中 COD 为电子供体^[35]。在硝态氮反硝化过程中,单独的 nZVI 会与体系中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 发生氧化还原反应^[36-37],硝态氮反硝化体系利用 nZVI 提供的电子,加快了硝态氮反硝化脱氮速率;而 CH_3COONa 可能与 nZVI 反应形成了稳定的配合物^[38],消耗了 COD 和 nZVI,体系因缺少反硝化所需电子进而降低了硝态氮反硝化脱氮速率。

2.3.2 脱氮速率分析

图 7 为 AGS 和 AGC+nZVI 的脱氮速率。

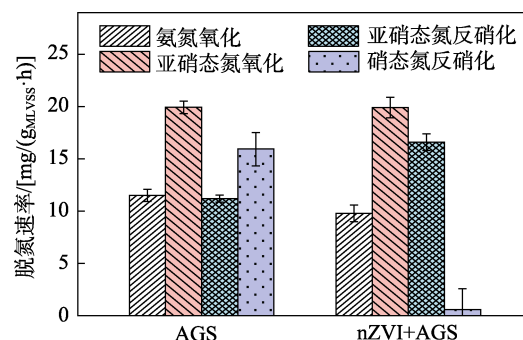


图 7 nZVI+AGS 的反硝化体系脱氮速率

Fig. 7 Denitrification rate of nZVI+AGS

从图7可以看出, nZVI对AGS的氨氮氧化和亚硝态氮氧化速率无明显影响, 二者的硝化脱氮速率变化不大。添加了nZVI的AGS亚硝态氮反硝化脱氮速率 $16.61 \text{ mg}/(\text{g}_{\text{MLVSS}} \cdot \text{h})$, 高于单独AGS的反硝化速率 $11.21 \text{ mg}/(\text{g}_{\text{MLVSS}} \cdot \text{h})$, 而加入了nZVI的AGS体系硝态氮反硝化脱氮速率 $0.59 \text{ mg}/(\text{g}_{\text{MLVSS}} \cdot \text{h})$ 较单独AGS体系 $15.94 \text{ mg}/(\text{g}_{\text{MLVSS}} \cdot \text{h})$ 有显著的降低。这是因为, nZVI对反硝化菌群的生长活性^[39-40]和脱氮性能相关的酶^[41]均有促进作用。在亚硝态氮反硝化进程中, nZVI的加入增强了AGS对COD的利用效果, 这与FENG等^[42]研究结果一致, 而nZVI的加入也能提供部分电子促进硝态氮反硝化。结合图6中nZVI+COD亚硝态氮去除率(98%)可得, 在亚硝态氮反硝化进程中, 主要以COD为电子供体, nZVI也提供了部分电子供给亚硝态氮反硝化^[43]。但在硝态氮反硝化进程中, 结合图6和图7, 硝态氮反硝化反应缺少进程所需的电子, 进而降低了硝态氮反硝化脱氮性能。

3 结论

(1) 恢复过程实验中, S1的形态变化、理化特性和脱氮性能恢复得最好, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和TIN去除率分别第1个和第3个周期达到95.1%和84.8%; S2的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和TIN去除率分别第4个和第5个周期达到93.0%和81.3%; S3的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和TIN去除率均第8个周期才趋于稳定, 分别为90.0%和85.0%。

(2) nZVI的加入量为1和0 g, S2的硝化反应与S1差异不显著。但S2的亚硝态氮反硝化速率增加, 硝态氮反硝化速率降低。这是因为, 亚硝态氮反硝化过程主要以COD为电子供体, nZVI也提供了部分电子供给亚硝态氮反硝化, 提高亚硝态氮反硝化速率; 在硝态氮反硝化过程中, 硝态氮反硝化受到抑制, nZVI与COD发生反应, 缺少体系所需电子, 降低了硝态氮反硝化速率。

参考文献:

- [1] LIU Y, TAY J H. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2004, 22(7): 533-563.
- [2] WANG Q H, KONG J W, LIANG J H, *et al.* Nitrogen removal intensification of aerobic granular sludge through bioaugmentation with "heterotrophic nitrification-aerobic denitrification" consortium during petroleum wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 361: 127719.
- [3] ZENG M J (曾敏静), ZHANG B C (张斌超), ZENG Y (曾玉), *et al.* Effects of alkalinity and external carbon source concentration on denitrification efficiency of aerobic granular sludge[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1679-1685.
- [4] LI Z H, CHENG Y Y, ZENG M J, *et al.* Algal-bacterial granular sludge for simultaneous denitrification and yttrium removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111316.
- [5] LI Z H (李正昊), LUO Y (罗怡), LONG B (龙焙), *et al.* Effect of nitrogen loading rate on stability of aerobic granular sludge in continuous flow[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(1): 174-184.
- [6] WAN C L, FU L Y, LI Z W, *et al.* Formation, application, and storage-reactivation of aerobic granular sludge: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 323: 116302.
- [7] ZHAO J (赵珏), CHENG Y Y (程媛媛), XUAN X P (宣鑫鹏), *et al.* Room-temperature wet storage of aerobic granular sludge and its deactivation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2018, 37(1): 381-388.
- [8] TANAVAROTAI K, KAMYAB H, ANUAR A N, *et al.* Storage and reactivation of aerobic granular sludge: A review[J]. *Fuel*, 2022, 330: 125536.
- [9] ZHAO J (赵珏), XUAN X P (宣鑫鹏), CHENG Y Y (程媛媛), *et al.* Research progress in the storage stability of aerobic granular sludge[J]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2018, 38(2): 1-5.
- [10] ZOU J T (邹金特), HE H T (何航天), PAN J Y (潘继杨), *et al.* Reactivation of aerobic granular sludge cultivated by low-strength wastewater after room-temperature storage[J]. *China Environmental Science (中国环境科学)*, 2018, 38(12): 4530-4536.
- [11] LIU Q J (刘前进), LIU L F (刘立凡). Activity recovery effect of aerobic granular sludge stored in phenol solution[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2021, 15(10): 3400-3409.
- [12] GAO D W, YUAN X J, LIANG H. Reactivation performance of aerobic granules under different storage strategies[J]. *Water Research*, 2012, 46(10): 3315-3322.
- [13] YOU G X, WANG P F, HOU J. The use of zero-valent iron (ZVI)-microbe technology for wastewater treatment with special attention to the factors influencing performance: A critical review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2017, 47(10): 877-907.
- [14] XUE W J, SHI X Y, GUO J M, *et al.* Affecting factors and mechanism of removing antibiotics and antibiotic resistance genes by nano zero-valent iron (nZVI) and modified nZVI: A critical review[J]. *Water Research*, 2024, 253: 121309.
- [15] ZHANG X G, WANG W, TAN P, *et al.* Study on the kinetics and mechanisms of Cr(VI) removal by nZVI modified with four modifiers[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 342: 127022.
- [16] WAN Q (万琼), SUN D D (孙荡荡), CAO Y X (曹逸希), *et al.* Research and progress on removing nitrate from water by nano-zero-valent iron[J]. *China Water & Wastewater (中国给水排水)*, 2023, 39(16): 21-28.
- [17] LI S L, LI L, ZHANG W X. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) for heavy metal wastewater treatment: A perspective[J]. *Engineering*, 2023, 36: 2095-8099.
- [18] LOWRY G V, JOHNSON K M. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(19): 5208-5216.
- [19] ZHU Y, LI L Z, LIU H L, *et al.* The synthetic composite materials using PHBV, nZVI and biochar enhanced denitrification performance in water treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108958.
- [20] DHARMENDRA S K, ALOK S. Recent developments in surface modification of nano zero-valent iron (nZVI): Remediation, toxicity and environmental impacts[J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2020, 14: 100344.
- [21] DONG J J (董晶晶), WU D (吴迪), MA K (马柯), *et al.* Review on enhanced denitrification of aerobic granular sludge technology[J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental (应用与环境生物学报)*, 2018, 24(1): 177-186.
- [22] LIU X P (刘小鹏), QIAN F Y (钱飞跃), WANG J F (王建芳), *et al.* The effect of nanoscale zero-valent iron on the performance of nitrosation granular sludge[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2016, 36(5): 1622-1629.
- [23] ZHANG F Y, CHENG S Q, ZHAO J B, *et al.* Effects of zero-valent

- iron (ZVI) on nitrogen conversion, transformation of sulfamethoxazole (SMX) and abundance of antibiotic resistance genes (ARGs) in aerobic granular sludge process[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 348: 119194.
- [24] KONG Q, NGO H H, SHU L, *et al.* Enhancement of aerobic granulation by zero-valent iron in sequencing batch airlift reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279: 511-517.
- [25] ZENG M J, ZENG Y, ZHANG B C, *et al.* Coupling of endogenous/exogenous nitrification and denitrification in an aerobic granular sequencing batch reactor[J]. *Environmental Technology*, 2022, 4(24): 3641-3655.
- [26] State Environmental Protection Administration (国家环境保护总局). *Methods for monitoring and analysis of water and wastewater*[M]. Beijing: China Environmental Science Press (中国环境出版社), 2002.
- [27] OCHOA J C, COLPRIN J, PALACIOS B, *et al.* Active heterotrophic and autotrophic biomass distribution between fixed and suspended systems in a hybrid biological reactor[J]. *Water Science & Technology*, 2002, 46(1/2): 397-404.
- [28] ADAV S S, LEE D J. Extraction of extracellular polymeric substances from aerobic granule with compact interior structure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154: 1120-11226.
- [29] LOWRY O H, ROSEBROUGH N J, FARN A L, *et al.* Protein measurement with the folin phenol reagent[J]. *Journal Biological Chemistry*, 1951, 193(1): 265-275.
- [30] CHENG Y Y, XUAN X P, ZHANG L N, *et al.* Storage of aerobic granular sludge embedded in agar and its reactivation by real wastewater[J]. *Water Health*, 2018, 16(6): 958-969.
- [31] DIAO M H, YAO M S. Use of zero-valent iron nanoparticles in inactivating microbes[J]. *Water Research*, 2009, 43(20): 5243-5251.
- [32] ZHANG L N (张立楠), XUAN X P (宣鑫鹏), LIAO C (廖超), *et al.* Study on *ex-situ* wet storage of room temperature and material migration and transformation mechanism of aerobic granular sludge[J]. *Environmental Pollution & Control (环境污染与控制)*, 2019, 41(4): 412-415.
- [33] LIU X Y, PEI Q Q, HAN H Y, *et al.* Functional analysis of extracellular polymeric substances (EPS) during the granulation of aerobic sludge: Relationship among EPS, granulation, and nutrients removal[J]. *Environmental Research*, 2022, 208: 112692.
- [34] DURMAZ B, SANIN F D. Effect of carbon to nitrogen ratio on the composition of microbial extracellular polymers in activated sludge[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44(10): 221-229.
- [35] GONG Y K (巩有奎), WANG Y B (王一冰), SUN H W (孙洪伟). Electronic acceptor denitrifying polyphosphorous PAOs-GAOs competition and N₂O emission characteristics in bioreactor[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报)*, 2020, 36(23): 241-249.
- [36] RODRÍGUEZ-MAROTO J M, GARCÍA-HERRUZO F, GARCÍA-RUBIO A, *et al.* Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(6): 804-809.
- [37] SUZUKI T, MORIBE M, OYAMA Y, *et al.* Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: Equilibrium and kinetics studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183: 271-277.
- [38] LENG Y X (冷迎祥), LIU F (刘菲), WANG W J (王文娟), *et al.* Effects of small molecule organic acids on nanometer iron for stabilization of arsenic[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2017, 11(5): 3195-3203.
- [39] SHI Y P, LIU T, YU H T, *et al.* Enhancing anoxic denitrification of low C/N ratio wastewater with novel ZVI composite carriers[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 112: 180-191.
- [40] ZHANG L L, SONG Y D, ZUO Y, *et al.* Integrated sulfur- and iron-based autotrophic denitrification process and microbial profiling in an anoxic fluidized-bed membrane bioreactor[J]. *Chemosphere*, 2019, 221, 375-382.
- [41] LIU C L, GUO Z R, ZHANG H R, *et al.* Single-cell Raman spectra reveals the cytochrome *c*-mediated electron transfer in nanoscale zero-valent iron coupled denitrification process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454(P2): 140241.
- [42] FENG Z T, MA X, SUN Y J, *et al.* Promotion of nitrogen removal in a denitrification process elevated by zero-valent iron under low carbon-to-nitrogen ratio[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 386: 129566.
- [43] PENG S, KONG Q, DENG S H, *et al.* Application potential of simultaneous nitrification/Fe⁰-supported autotrophic denitrification (SNAD) based on iron-scrap and micro-electrolysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711: 135087.

(上接第 1572 页)

- [18] MA Y Q, XIU W Y, WANG X, *et al.* Structural characterization and *in vitro* antioxidant and hypoglycemic activities of degraded polysaccharides from sweet corn cob[J]. *Journal of Cereal Science*, 2022, 108: 130579.
- [19] ZHENG P Z, CAI D X, ZHAO J H, *et al.* Thermodynamic properties of mixed surfactants of dodecyltri methylammonium bromide and 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2017, 113: 394-398.
- [20] YAN Q X, HUANG M X, SUN P, *et al.* Steroids, fatty acids and ceramide from the mushroom *Stropharia rugosoannulata* Farlow apud Murrill[J]. *Biochemical Systematics and Ecology*, 2020, 88: 103963.
- [21] ABUDUWAILI A, NUERXIATI R, MUTAILIFU P, *et al.* Isolation, structural modification, characterization, and bioactivity of polysaccharides from *Folium Isatidis*[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 17(6): 114-122.
- [22] HOSEINIYAN BENVIDI S M, JAHANBIN K. A new water-soluble polysaccharide from *Echinops pungens* Trautv roots. Part I. Isolation, purification, characterization and antioxidant activity[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 161: 909-916.
- [23] CI L Y (慈璐雨), NI T Y (倪天颖), LAN W B (蓝蔚冰), *et al.* Comparative analysis of preparation, structure, and antioxidant activity of carboxymethylated and phosphorylated curdlan[J]. *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2024, 50(16): 249-255.
- [24] CHEN Y T (陈月彤), ZHANG S S (张闪闪), LI W Y (李文意), *et al.* Structural characterization and hypoglycemic effect *in vitro* of phosphorylated *Auricularia auricularia* polysaccharide[J]. *Food Science (食品科学)*, 2022, 43(8): 29-35.
- [25] YANG J X (杨嘉欣), LI Y (李瑶), HUANG X J (黄显健), *et al.* Optimization of carboxymethylation modification process and study on biological activity of *Laminaria japonica* polysaccharide[J/OL]. *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2023, 1-12 [2023-11-17]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037176>. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037176.
- [26] ZHANG W T, DUAN W, HUANG G L, *et al.* Ultrasonic-assisted extraction, analysis and properties of mung bean peel polysaccharide[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 98: 106487.
- [27] PAN L C, ZHU Y M, ZHU Z Y, *et al.* Chemical structure and effects of antioxidation and against alpha-glucosidase of natural polysaccharide from *Glycyrrhiza inflata* Batalin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 15(5): 560-571.
- [28] CHUANG L H, ZHANG H L, HONG T Q, *et al.* Evaluating the preferences and willingness-to-pay for oral antidiabetic drugs among patients with type 2 diabetes mellitus in China: A discrete choice experiment[J]. *Patient*, 2023, 17(5): 565-574.
- [29] ZHUO M, REN G Y, ZHANG B, *et al.* Screening and identification of a novel antidiabetic peptide from *Collagen hydrolysates* of Chinese giant salamander skin: Network pharmacology, inhibition kinetics and protection of IR-HepG2 cells[J]. *Food & Function*, 2022, 13(6): 3329-3342.