

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.124



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



# 沸石颗粒填料固定床生物膜免曝气污水处理工艺

郭其艺, 成亮, 黎启明, 吴向阳

(江苏大学 环境与安全工程学院, 江苏 镇江 212013)

**摘要:**为降低污水处理能耗,利用沸石颗粒充当生物填料构建固定床生物膜反应器,通过序批式进水-排水的方式使反应器内填料表面生物膜处于交替厌氧-好氧环境,避免了传统污水处理曝气工艺所需的大量能耗,并能有效去除 COD 和脱氮。该工艺主要原理:在厌氧阶段(进水),污水与生物膜和沸石颗粒接触,聚糖菌(GAOs)将有机碳源转化为胞内聚羟基烷酸(PHAs),沸石吸附污水中的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。在好氧阶段(排水),通过聚糖菌、硝化菌和反硝化菌的共同作用,将沸石吸附的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  转化为氮气,使得生物膜和沸石颗粒得以再生。沸石颗粒固定床生物膜反应器以活性污泥为接种污泥,在序批式厌氧-好氧交替运行模式下,2 周内成功启动;长期运行中污水 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和 TN 去除率分别为 87%、83% 和 83%,且出水中未检出硝态氮;长期运行后,反应器内生物膜菌群以 *Thauera*、*Candidatus competitivebacter*、*Nitrospira* 细菌属为主,它们是去除 COD 和脱氮的关键微生物。

**关键词:**固定床生物膜反应器;沸石颗粒;聚糖菌(GAOs);聚羟基烷酸(PHAs)

**中图分类号:**X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2023)04-0192-09

## Non-aeration wastewater treatment process using zeolite particle based fixed-bed biofilm bioreactor

GUO Qiyi, CHENG Liang, LI Qiming, WU Xiangyang

(School of the Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, P. R. China)

**Abstract:** In order to reduce the energy consumption of sewage treatment, this study uses zeolite particles as biological fillers to build a fixed-bed biofilm reactor, and the biofilm on the filler surface in the reactor is placed in an alternating anaerobic-aerobic environment through the sequential batch water-drainage method. It avoids the large amount of energy consumption required by the traditional sewage treatment aeration process, and effectively removes COD and denitrification at the same time. The main principle of the process is that in the anaerobic stage (influent), the sewage is in contact with the biofilm and zeolite particles, and the glycan bacteria (GAOs) convert the organic carbon source into intracellular polyhydroxyalkanoates (PHAs), and the zeolite absorbs  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  in the sewage. In the aerobic stage (drainage), the combined action of glycan bacteria,

收稿日期:2021-05-27

基金项目:江苏大学人才启动基金(4111370003)

作者简介:郭其艺(1996-),男,主要从事污水处理研究,E-mail:2221809020@stmail.ujs.edu.cn。

吴向阳(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:wuxy@ujs.edu.cn。

Received: 2021-05-27

Foundation item: Talent Launch Fund of Jiangsu University (No. 4111370003)

Author brief: GUO Qiyi (1996-), main research interest: wastewater treatment, E-mail: 2221809020@stmail.ujs.edu.cn.

WU Xiangyang (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: wuxy@ujs.edu.cn.

nitrifying bacteria and denitrifying bacteria converts the  $\text{NH}_4^+$ -N adsorbed by the zeolite into nitrogen, so that the biofilm and zeolite particles can be regenerated. The zeolite particle fixed-bed biofilm reactor uses activated sludge as the inoculation sludge. Under the sequential batch anaerobic-aerobic alternate operation mode, it successfully started within 2 weeks; in the long-term operation, removal of COD,  $\text{NH}_4^+$ -N and TN rate in sewage was 87%, 83% and 83%, respectively, and no nitrate nitrogen was detected in the effluent; after long-term operation, the biofilm flora in the reactor was dominated by *Thaurea*, *Candidatus competitivebacter*, and *Nitrospira*. They are the key microorganisms for COD removal and denitrification.

**Keywords:** fixed-bed biofilm reactor; zeolite particles; glycogen accumulating organisms (GAOs); polyhydroxyalkanoates (PHAs)

随着城市化和工业化的快速发展,对高效、节能、环境可持续污水处理技术的需求日益增长<sup>[1-2]</sup>。目前,市政污水处理工艺以生化法为主导(约80%),按照微生物的形态其工艺可分为:基于悬浮态的活性污泥法和基于固定态的生物膜法。其中,活性污泥法处理工艺主要有厌氧-好氧工艺法(A/O)、厌氧-缺氧-好氧工艺法(A<sup>2</sup>/O)、序批式活性污泥工艺法(SBR)等,生物膜法的污水处理工艺主要有移动床生物膜反应器(MBBR)、生物接触氧化法等。这些工艺的一个共同特点是通过向水体曝气的方式为微生物提供氧气作为电子受体,用于降解污水中污染物。然而,这种氧传输方式效率较低,能耗较大。对污水处理厂实际曝气过程进行分析,结果表明,氧传输效率(OTE)一般在4.8%~34.1%范围内<sup>[3-5]</sup>,较低的OTE导致曝气系统的能耗通常占整个污水处理工艺能耗的50%以上<sup>[6-8]</sup>。因此,提高氧传输效率、降低曝气能耗是实现低能耗污水处理工艺的关键。

已有研究证实,在厌氧条件下,交替厌氧-好氧环境能够促使聚糖菌(Glycogen Accumulating Organisms, GAOs)富集并利用糖原代谢所产生的能量将有机碳源(例如乙酸、丙酸等)转化为胞内聚羟基烷酸(PHAs)<sup>[9]</sup>。同时,在好氧状态下,GAOs可进行有氧呼吸,分解胞内PHAs并合成糖原<sup>[10]</sup>。在厌氧条件下,部分具有反硝化功能的聚糖菌(DGAOs)能够利用细胞内储存的PHAs作为电子供体,用于硝酸根与亚硝酸根的反硝化<sup>[5,11-12]</sup>。因此,Flavigny等<sup>[5]</sup>利用聚糖菌(GAOs)在厌氧状态下将有机碳转化为PHAs的特点,构建了以GAOs为主导的固定床生物膜反应器,通过进水厌氧-排水好氧的运行方式,利用空气在多孔填料内的自然流通为生物膜提供氧气,成功地在免曝气情况下实现了较高的COD去除率(94.3%)。为了提高污水的

氨氮去除效率,Hossain等<sup>[13-15]</sup>和Cheng等<sup>[16]</sup>在Flavigny等<sup>[5]</sup>的生物膜基础上负载了沸石粉末,通过沸石的离子交换作用强化了厌氧条件下的氨氮吸附<sup>[17]</sup>。研究结果显示,在厌氧条件下,通过GAOs与沸石的共同作用实现了COD和氨氮的共同去除。该工艺被命名为被动曝气同步硝化反硝化(PASND)工艺。与传统活性污泥工艺相比,基于PASND工艺的生物膜反应器的能量需求在理论上可以降低约50%<sup>[18-19]</sup>。

虽然PASND工艺具有较高的去除COD和脱氮能力,但是在长期运行过程中黏附在生物膜上的沸石粉末容易随着生物膜的脱落而损失,从而导致氨氮去除效率的下降。笔者以固定化离子交换材料沸石颗粒为生物填料,以有效解决离子交换材料损失的问题,并研究了一种低能耗的固定床生物膜免曝气污水处理工艺。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料

所用沸石颗粒是一种天然斜沸石原料(河南景盈水处理材料有限公司)。使用前,用去离子水反复洗涤,除去附着的污垢和可溶性杂质,并在105℃下干燥24h。经振动筛将干燥沸石颗粒分为5~10mm、10~16mm和>16mm三种不同尺寸。经试验测得5~10mm、10~16mm和>16mm每克沸石颗粒的氨氮饱和吸附量分别为27.15、15.73、11.08  $\mu\text{g NH}_4^+$ -N。

根据文献[5],使用的人工合成污水组成见表1。

### 1.2 反应器的构建和运行

反应器装置如图1(a)所示,由2个独立的 $\phi 6\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ 柱状有机玻璃容器、蠕动泵等组成。反应器A内填充均匀混合的不同粒径沸石颗粒,其中

表 1 人工合成污水的组成(含微量元素溶液)

Table 1 Composition of artificial wastewater (trace elements included)

模拟废水成分	浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	微量元素溶液成分	浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$\text{CH}_3\text{COONa}$	660	乙二胺四乙酸(EDTA)	15
$\text{NH}_4\text{Cl}$	160	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.43
$\text{NaHCO}_3$	125	$\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.24
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	44	$\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.99
$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.25
$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	300	$\text{NaMoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.22
$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.25	$\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.19
酵母	50	$\text{NaSeO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	0.21
微量元素溶液	1	$\text{H}_3\text{BO}_4$	0.014
		$\text{NaWO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05

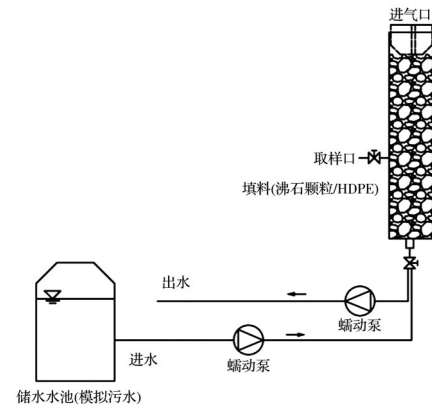
5~10 mm、10~16 mm 和 >16 mm 的沸石颗粒质量占比分别为 60%、35% 和 5%。反应器 B 内填充尺寸为  $\varnothing 25\text{ mm}\times 12\text{ mm}$  的高密度聚乙烯填料(HDPE),用作对比测试。2 个反应器分别接种活性污泥(来自镇江市水业总公司城市有机质协同处理中心),接种生物量约为 10 g。

反应器以序批式厌氧-好氧的模式运行,工艺流程如图 1(b)所示。整个处理周期分为两个阶段,第 1 阶段为注水/厌氧阶段,人工合成污水由蠕动泵从储水水箱送至反应器中,完全充满并保持厌氧状态 6 h;第 2 阶段为排水/好氧阶段,厌氧处理后的污水通过蠕动泵从反应器排空,空气从反应器上端口进入,反应器保持好氧状态 6 h。各阶段具体运行时段为:进水 10 min、厌氧 350 min、排水 10 min 和好氧 350 min,即整体水力停留时间 HRT 为 12 h。整个试验过程反应器温度维持在  $(25\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 。

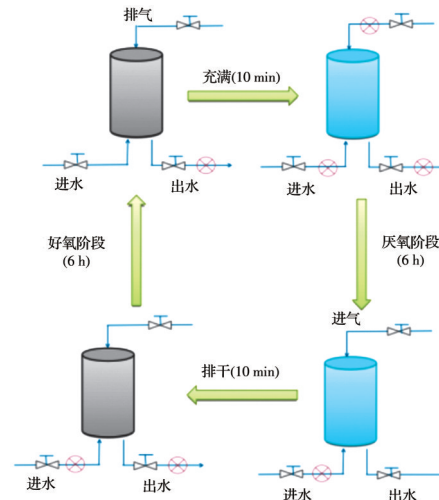
经测定,厌氧段反应器内 DO 为 0 mg/L,好氧段反应器中 DO 最低为 7.5 mg/L。为测定反应器对各项污染物的去除效果,厌氧阶段中,在反应器中段取 10 mL 水样,使用 0.22  $\mu\text{m}$  的水相滤头过滤,进行 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$  和总磷(TP)测定。

### 1.3 分析和测试方法

污水 COD 测量采用重铬酸钾氧化消解光度法,铵根、亚硝酸盐、硝酸盐和总磷浓度按照标准方法测定<sup>[20]</sup>。由于系统中有机氮的含量很低,故总氮(TN)为  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$  之和。使用液相色谱仪测量污水中乙酸盐浓度<sup>[21]</sup>。



(a) 试验装置示意图



(b) 工艺流程图

图 1 试验装置和工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of bioreactor and treatment procedure

糖原采用蒽酮法<sup>[22-23]</sup>测定,具体过程为:将所取生物膜在磷酸盐缓冲液中进行搅拌,取得填料上的生物膜,8 000 r/min 离心 10 min 后取沉淀冷冻干燥制备成冻干泥。取 2 mg 冻干泥加入 5 mL 的 5% HCl 溶液,在 100  $^\circ\text{C}$  下消解 3 h,冷却后离心,之后取 1 mL 上清液到消解管中,加入 4 mL 蒽酮-硫酸溶液(0.2% 蒽酮+80% 硫酸),在 100  $^\circ\text{C}$  下水浴 10 min,冷却后使用分光光度计在波长 625 nm 下测定吸光度。依据文献<sup>[24-26]</sup>的方法,PHAs 的测试过程为:在消解管中分别加入上述制备的 20 mg 冻干泥、1.45 mL 正丙醇-浓盐酸( $V_{\text{正丙醇}}:V_{\text{HCl}}=4:1$ )、1.5 mL 二氯甲烷和 50  $\mu\text{L}$  苯甲酸溶液(2 g 苯甲酸加入 100 mL 正丙醇),在 100  $^\circ\text{C}$  下消解 4 h,冷却后加入 3 mL 去离子水,振荡后静置分液,取 1 mL 下层有机相,加入无水硫酸钠干燥后转移至气相小瓶中。

将 1 μL 样品加入 Shimadzu 气相色谱仪,进样口设定温度为 275 °C。初始柱温为 80 °C,以 8 °C/min 的速度上升到 150 °C,然后保持 1 min,再以 25 °C/min 的速度上升到 255 °C,柱温保持 3 min。测试过程中分别采用葡萄糖(AR, aladdin)和 PHAs 标准样品(86%PHB 和 14%PHV, sigma)作为标准样绘制标准曲线。为了揭示反应系统中生物膜微生物群落的演化,在不同时间段采集生物膜样品进行高通量生物 16S rDNA 测序<sup>[5]</sup>,将得到的 OTU(Operational Taxonomic Unit)与 Silva 库进行对比聚类,结合分类学分析方法进行分析。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 生物膜反应器启动

沸石颗粒固定床生物膜反应器经过 2 周启动运行后,COD 去除率达到 86%,COD 降低至 70 mg/L,氨氮去除率达到 80%,出水中氨氮浓度降低至 8 mg/L。值得注意的是,由于本工艺在厌氧状态下对污水进行处理,出水中的硝酸根与亚硝酸根均为 0 mg/L,因此,氨氮去除率等同于总氮去除率(见图 2(a))。以上结果表明,使用沸石颗粒作为填料和活性污泥作为接种污泥时,系统大约需要 2 周的启动时间,相比于 Hossain 等<sup>[13]</sup>的研究,驯化时间减少

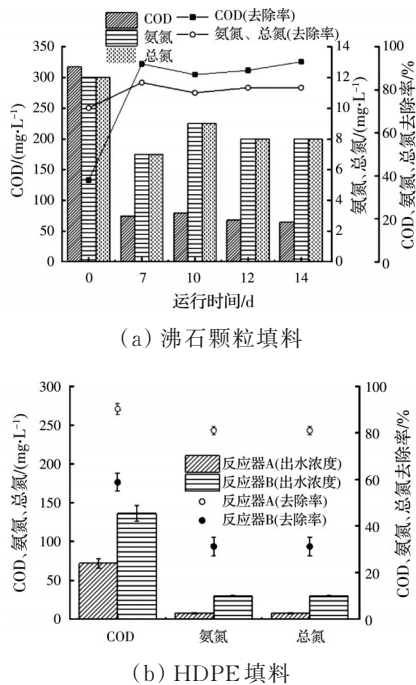


图 2 固定式生物膜反应器对 COD 及氨氮的去除  
Fig. 2 Removal of COD and ammonia nitrogen by fixed biofilm reactor

了约 30 d。

塑料填料反应器 B 运行约 21 d 后,系统 COD 去除率逐渐稳定(约 60%),出水 COD 达到 200 mg/L 左右。氨氮去除率始终维持在 30% 以下,出水中氨氮浓度在 28.5 mg/L 左右。在之后一个月, COD 及氨氮去除率无明显变化(见图 2(b))。对比沸石颗粒填料反应器和塑料填料反应器的氨氮去除率可知,沸石显著提高了反应器的氨氮去除性能,这主要与沸石颗粒在厌氧条件下对氨氮的吸附有关。同时,使用沸石颗粒作为填料对 COD 去除率有所提高,这可能是由于不同填料表面用于去除 COD 的微生物(如聚糖菌 GAOs)的丰度差异性所致。

### 2.2 生物膜反应器厌氧段去除效率

图 3 是反应器内污水 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$  和总磷(TP)的浓度变化,由图 3(a)可见, COD 在厌氧阶段的前 1 h 内急剧降低约 85%,在随后 5 h 内 COD 几乎不变;约 75% 的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  在前 1 h 内被快速吸附去除,在后 5 h 内缓慢降低,最终去除率达到约 85%;厌氧处理阶段未产生  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  与  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,因此, TN 浓度及变化趋势与  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  十分

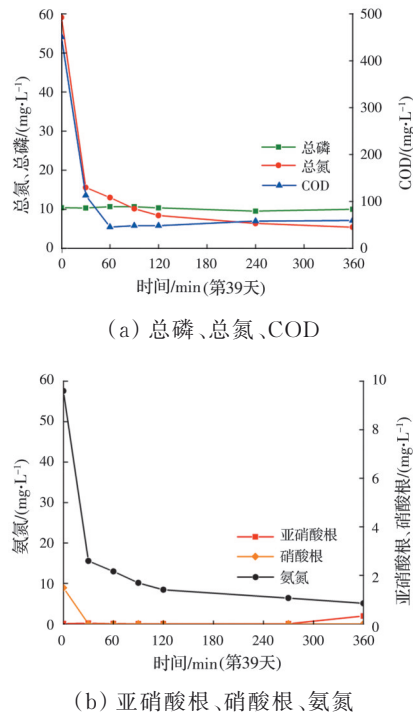


图 3 稳定运行期反应器厌氧段 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、总氮(TN)和总磷(TP)的浓度变化  
Fig. 3 Changes in the concentration of COD, ammonia nitrogen, nitrate, nitrite, TN and TP during the anaerobic phase at stable operation

相近,最终 TN 浓度为 7.1 mg/L。

图 3(b)显示了沸石颗粒反应器在厌氧阶段总磷(TP)的浓度变化,可见总磷浓度在厌氧阶段基本保持不变。通常来说,聚磷菌(PAOs)和聚糖菌(GAOs)都能够在厌氧条件下以溶液中可溶性有机碳作为碳源合成胞内聚羟基烷酸(PHAs),以满足生长需要。然而,PAOs能够在好氧(缺氧)条件下超量吸附磷、累积聚磷酸盐,在厌氧条件下分解聚磷酸盐并释放到环境中。由于本研究的反应器在厌氧阶段并未监测到TP的增加,因此,可以认为厌氧条件下COD的去除主要是由于聚糖菌(GAOs)的作用。

### 2.3 生物膜反应器好氧段反硝化

试验结果证实了在厌氧条件下沸石固定床生物膜反应器能够持续有效地去除COD和脱氮。厌氧条件下氨氮浓度的快速降低主要归因于沸石颗粒对铵根离子的化学吸附<sup>[27]</sup>。然而,长期稳定的氨氮去除效果则主要归因于沸石颗粒的周期性再生,即在排水好氧阶段,硝化细菌氧化沸石颗粒所吸附的氨氮生成硝酸根或亚硝酸根。Cheng等<sup>[16]</sup>证实了,在好氧条件下由于生物膜内缺氧区的存在,反硝化反应得以进行。因此,为了验证在本系统中好氧阶段是否存在反硝化反应,在厌氧段结束后立即取部分填料置于300 mL密闭反应器中,其中空隙体积约为180 mL。向反应器注入180 mL氮气(80%)和氧气(20%)的混合气体,密封并监测氧气和氮气的浓度变化<sup>[16]</sup>,结果见图4。试验结果表明,好氧阶段6 h内约有29 mL的氧气消耗和6.5 mL的氮气生成,其中氮气的生成证明了生物膜内反硝化过程的存在。已有研究结果表明<sup>[17,28-29]</sup>,好氧阶段反应器内生物过程主要包括:氨氮的硝化反应(氧气消耗)、胞内PHAs的好氧分解(氧气消耗)及以胞内PHAs为碳

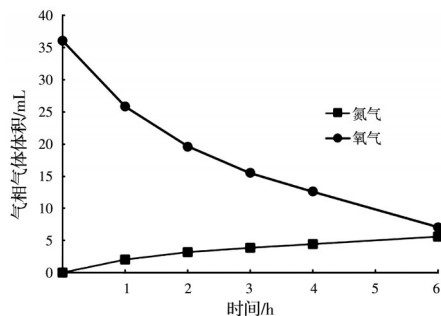
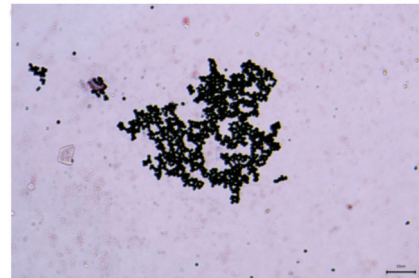


图 4 排水好氧过程中反应器内氮气的生成和氧气的消耗  
Fig. 4 Production of nitrogen and consumption of oxygen during the aerobic phase of bioreactor

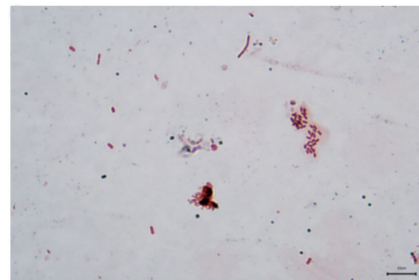
源的反硝化反应(氮气生成)。好氧条件下生物膜的反硝化过程可归因于生物膜内溶解氧浓度梯度的变化,其使得生物膜内存在缺氧区。例如,Stewart等<sup>[30]</sup>和Cooney等<sup>[31]</sup>认为,在生物膜内175~220  $\mu\text{m}$ (生物膜由表面往内的深度)处氧气已经完全被消耗。

### 2.4 生物膜反应器厌氧-好氧段胞内PHAs变化

已有研究发现,苏丹黑B对胞内PHAs染色为阳性<sup>[24,32]</sup>。因此,为了解反应器不同运行阶段(厌氧-好氧)微生物胞内PHAs的变化,对生物膜进行苏丹黑B和番红染色。图5(a)为显微镜下厌氧阶段结束时的生物膜染色图,结果显示,微生物细胞内有明显的黑色胞内脂质颗粒。图5(b)为同一批生物膜好氧阶段结束时的染色图,结果显示,细胞未出现特征性染色。这一变化证实了厌氧阶段生物膜细胞内PHAs的累积,且在经过好氧阶段后PHAs降解消失。这一发现与Hossain等<sup>[33]</sup>的观察结果一致,间接证明了生物膜内聚糖菌GAOs的存在。



(a) 厌氧阶段 6 h



(b) 生物膜连续曝气 18 h

注:黑色圆点体表示亲脂细胞,即PHAs。

图 5 生物膜苏丹黑B和番红染色图

Fig. 5 Staining pattern with Sudan black B and safranin

为了获得反应周期中PHAs和糖原的最大值/最小值,在厌氧段结束和好氧段结束时分别取生物膜(厌氧结束段为A<sub>1</sub>,好氧结束段为A<sub>0</sub>),测定微生物胞内PHB(PHAs的一种)和糖原的含量,结果见

表2。测试结果显示,厌氧阶段结束时反应器生物膜胞内PHB含量明显高于好氧段结束时,糖原含量的变化趋势则相反,这与Wei等<sup>[29]</sup>得出的GAOs细胞内PHAs和糖原的变化规律相同。

表2 反应器生物膜胞内PHB和糖原的含量  
Table 2 PHB and glycogen contents in biofilm of the bioreactor

样品	PHB/(mg·g <sup>-1</sup> )	糖原/(mg·g <sup>-1</sup> )
A <sub>1</sub> (厌氧结束)	7.07±0.39	0
A <sub>0</sub> (好氧结束)	1.65±0.10	4.62±0.16

## 2.5 生物膜反应器长期运行情况

图6是沸石颗粒固定床生物膜反应器长期运行情况。结果显示,反应器具有稳定的COD和氨氮去除效率,其中,出水COD平均值为(62.2±10.2) mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N平均浓度为(7.1±1.1) mg/L,二者平均去除率分别为87.0%±3.2%和82.7%±2.1%,且出水中不含硝态氮。与Hossain等<sup>[15]</sup>和Cheng等<sup>[16]</sup>使用沸石粉改性HDPE塑料悬浮填料生物膜反应器相比,COD去除率降低了约7%,而氨氮去除

率升高了10%。该结果表明,在长期运行过程中,采用沸石颗粒作为生物填料能够稳定去除污水中的氨氮。同时,相比于Hossain<sup>[33]</sup>研究中采用沸石粉作为氨氮吸附材料,在长期运行过程中,氨氮去除率逐步下降(运行90 d下降约10%),在长期运行工况下(运行80 d),本研究有着更加稳定的氨氮和总氮去除率。

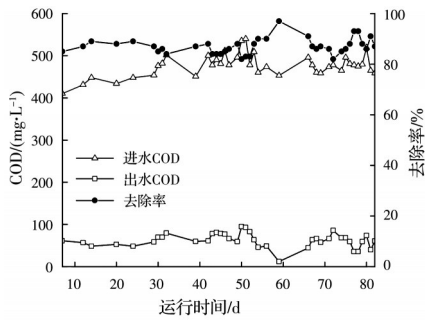
## 2.6 生物膜反应器微生物群落分析

为了揭示固定生物膜反应器运行过程中微生物群落结构的动态变化,在第46天和第84天采集生物膜样品进行高通量16S rRNA扩增子测序分析,结果如图7所示。

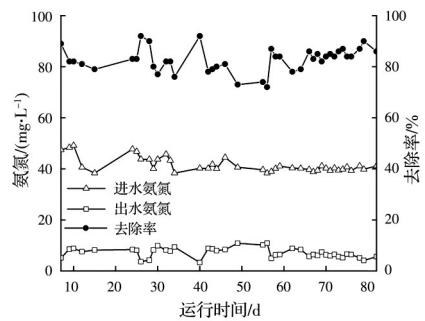
初始活性污泥中,脱氯单胞菌 *Dechloromonas* (6.28%)、硝化菌 *Nitrospira* (3.23%) 和陶厄氏菌属 *Thauera* (2.55%) 是优势菌种,其中, *Dechloromonas* 在强化生物除磷反应器(EBPR)中较为常见,具有反硝化和积累磷酸盐的作用<sup>[34]</sup>。 *Nitrospira* (NOB) 在活性污泥废水处理系统中较为常见,具有亚硝酸盐氧化还原酶基因,因此被认为是亚硝酸盐氧化菌<sup>[35]</sup>。有研究表明<sup>[36]</sup>,陶厄氏菌具有高效的异养硝化-好氧反硝化能力。

反应器运行第46天,生物膜中占主导地位的3种菌属依次是 *Thauera* (13.8%)、*Candidatus Competibacter* (GAOs, 12.4%) 和 *Nitrospira* (2.26%)。与驯化前的活性污泥相比,GAOs的丰度增加了10倍,具有好氧反硝化功能的陶厄氏菌属 *Thauera* 的丰度增加了6倍,表明本工艺能富集GAOs,同时增强好氧反硝化作用。此外,与原始活性污泥相比,生物膜中氨氧化菌(Ammonium Oxidizing Bacteria, AOB)丰度上升了0.3%。

反应器运行第84天,生物膜中占主导地位的3种菌属分别为 *Candidatus Competibacter* (GAOs)、*Uliginosibacterium* 和 *Thauera*, 其各自占比分别9.79%、6.32%和6.25%,其中 *Uliginosibacterium* 同样能在细胞内积累聚-β-羟丁酸(PHB),起到厌氧状态下去除COD的作用<sup>[37]</sup>。与第46天的微生物群落结构相比,GAOs的丰度略有下降,从12.4%下降至9.79%, *Thauera* 的丰度同样下降,而 *Dechloromonas* 和 *Uliginosibacterium* 丰度出现增长。 *Dechloromonas* 和 *Thauera* 的丰度变化可能是反应器内不同菌属对氨氮氧化产物亚硝酸根和硝酸根竞争的结果。



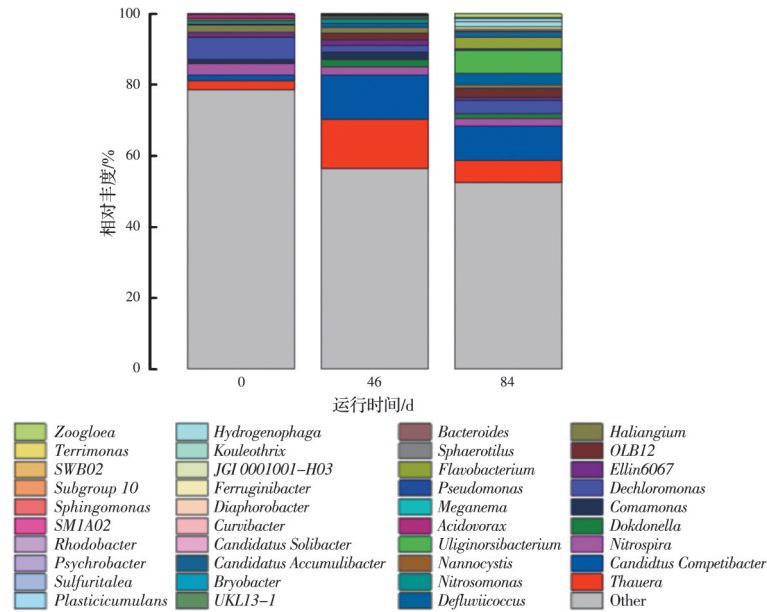
(a) COD



(b) 氨氮

图6 固定床生物膜反应器长期运行条件下COD和氨氮的去除效果

Fig. 6 Removal effect of COD and ammonia nitrogen under long-term operation condition of fixed-bed biofilm reactor



注:只列出占总 OTUs 至少 1% 的基因;其他的包括在“其他”类别中,其中也包括一些不能在属水平上分类的 OTUs。

图 7 OTUs 在属级分类上的相对丰度

Fig. 7 The relative abundance of OTUs in genera classification

### 3 结论

1) 构建了基于沸石颗粒载体的固定床生物膜单反应器,该反应器通过序批式进水(厌氧)-排水(好氧)的运行方式,可以在免曝气的条件下稳定去除 COD 并脱氮。

2) 以活性污泥为接种污泥,通过交替性进水(厌氧)-排水(好氧)工艺成功驯化出富含以 *Candidatus Competibacter* 等 GAOs(12.4%) 为主的生物膜。

3) 在进水(厌氧)过程中,通过 GAOs 和沸石颗粒的共同作用可有效去除污水中的 COD 和氨氮,其中 COD 和氨氮平均去除率分别为  $87.0\% \pm 3.2\%$  和  $82.7\% \pm 2.1\%$ ,且出水中未检测出硝态氮。在排水(好氧)过程中,依靠自由流通的空气为生物膜供氧。

#### 参考文献

[1] VAN LOOSDRECHT M C M, BRDJANOVIC D. Anticipating the next century of wastewater treatment [J]. *Science*, 2014, 344(6191): 1452-1453.

[2] 郑文禹, 李翠翠. 市政污水处理面临的问题及解决对策 [J]. *工程建设与设计*, 2017(18): 76-77.

ZHENG W Y, LI C C. Problems and countermeasures of municipal sewage treatment [J]. *Construction & Design for Engineering*, 2017(18): 76-77. (in Chinese)

[3] BOYLE W C, HELLSTROM B G, EWING L. Oxygen transfer efficiency measurements using off-gas techniques [M]//*Water pollution research and control* brighton. Amsterdam: Elsevier, 1988: 1295-1300.

[4] CAPODICI M, CORSINO S F, DI TRAPANI D, et al. Effect of biomass features on oxygen transfer in conventional activated sludge and membrane bioreactor systems [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 240: 118071.

[5] FLAVIGNY R M G, CORD-RUWISCH R. Organic carbon removal from wastewater by a PHA storing biofilm using direct atmospheric air contact as oxygen supply [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 187: 182-188.

[6] GU Y F, LI Y, LI X Y, et al. The feasibility and challenges of energy self-sufficient wastewater treatment plants [J]. *Applied Energy*, 2017, 204: 1463-1475.

[7] DREWNOWSKI J, REMISZEWSKA-SKWAREK A, DUDA S, et al. Aeration process in bioreactors as the main energy consumer in a wastewater treatment plant. Review of solutions and methods of process optimization [J]. *Processes*, 2019, 7(5): 311.

[8] GROVES K P, DAIGGER G T, SIMPKIN T J, et al. Evaluation of oxygen transfer efficiency and alpha-factor on a variety of diffused aeration systems [J]. *Water Environment Research*, 1992, 64(5): 691-698.

[9] HIRAISHI A, KHAN S T. Application of polyhydroxyalkanoates for denitrification in water and

- wastewater treatment [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2003, 61(2): 103-109.
- [10] MEYER R L, SAUNDERS A M, BLACKALL L L. Putative glycogen-accumulating organisms belonging to the *Alphaproteobacteria* identified through rRNA-based stable isotope probing [J]. Microbiology, 2006, 152(2): 419-429.
- [11] LEMOS P C, SERAFIM L S, REIS M A M. Synthesis of polyhydroxyalkanoates from different short-chain fatty acids by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding [J]. Journal of Biotechnology, 2006, 122(2): 226-238.
- [12] SANTORIO S, FRA-VÁZQUEZ A, DEL RIO AVAL, et al. Potential of endogenous PHA as electron donor for denitrification [J]. Science of the Total Environment, 2019, 695: 133747.
- [13] HOSSAIN M I, PAPANINI A, CORD-RUWISCH R. Direct oxygen uptake from air by novel glycogen accumulating organism dominated biofilm minimizes excess sludge production [J]. Science of the Total Environment, 2018, 640/641: 80-88.
- [14] HOSSAIN M I, PAPANINI A, CORD-RUWISCH R. Rapid adaptation of activated sludge bacteria into a glycogen accumulating biofilm enabling anaerobic BOD uptake [J]. Bioresource Technology, 2017, 228: 1-8.
- [15] HOSSAIN M I, CHENG L, CORD-RUWISCH R. Energy efficient COD and N-removal from high-strength wastewater by a passively aerated GAO dominated biofilm [J]. Bioresource Technology, 2019, 283: 148-158.
- [16] CHENG L, FLAVIGNY RAPHAELM G, HOSSAIN M I, et al. Proof of concept of wastewater treatment via passive aeration SND using a novel zeolite amended biofilm reactor [J]. Water Science and Technology, 2018, 78(10): 2204-2213.
- [17] 张新颖, 余杨波, 王美银, 等. 天然斜发沸石的氨氮改性吸附与化学再生[J]. 环境化学, 2016, 35(5): 1058-1066.
- ZHANG X Y, YU Y B, WANG M Y, et al. Modification and chemical regeneration of natural clinoptilolite for ammonium nitrogen adsorption [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(5): 1058-1066. (in Chinese)
- [18] 李卫. 城镇污水处理厂运行能耗分布特征及工况控制研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2016.
- LI W. The distribution of urban sewage treatment plant energy consumption and study on working conditions control [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2016. (in Chinese)
- [19] 刘娜娜. 城镇污水处理厂能耗分析及节能措施研究[D]. 河北 邯郸: 河北工程大学, 2013.
- LIU N N. Research on energy consumption and energy-saving measures of municipal wastewater treatment plants [D]. Handan, Hebei: Hebei University of Engineering, 2013. (in Chinese)
- [20] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, et al. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. American Public Health Association, 1912.
- [21] 郝俊光, 陈婉玲, 杨丽, 等. 红茶菌发酵罗城毛葡萄13种有机酸的同时检测[J]. 食品工业科技, 2020, 41(22): 260-266.
- HAO J G, CHEN W L, YANG L, et al. Simultaneous determination of 13 organic acids during the fermentation of Luocheng *Vitis quinnquangularis* rehd by kombucha consortium [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(22): 260-266. (in Chinese)
- [22] WANG Z Y, PANE V E, CRIDDLE C S. Metabolic model of nitrite reduction to nitrous oxide coupled to alternating consumption and storage of glycogen and polyhydroxyalkanoate [J]. Bioresource Technology Reports, 2020, 9: 100370.
- [23] 殷逸虹, 周俊兆, 孙悦, 等. 萘酚比色测定污泥中糖原的预处理研究[J]. 工业安全与环保, 2012, 38(8): 34-36.
- YIN Y H, ZHOU J Z, SUN Y, et al. The pretreatment conditions analyses of glycogen content in sludge by anthrone colorimetric method [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2012, 38(8): 34-36. (in Chinese)
- [24] OSHIKI M, SATOH H, MINO T. Rapid quantification of polyhydroxyalkanoates (PHA) concentration in activated sludge with the fluorescent dye Nile blue A [J]. Water Science and Technology, 2011, 64(3): 747-753.
- [25] OEHMEN A, KELLER-LEHMANN B, ZENG R J, et al. Optimisation of poly- $\beta$ -hydroxyalkanoate analysis using gas chromatography for enhanced biological phosphorus removal systems [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1070(1/2): 131-136.
- [26] SRUAMSIRI D, THAYANUKUL P, SUWANN-ASILP B B. In situ identification of polyhydroxyalkanoate (PHA)-accumulating microorganisms in mixed microbial cultures under feast/famine conditions [J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 1-10.
- [27] 张海璇, 唐玉霖, 于水利. 我国沸石去除水中氨氮的现状研究[J]. 四川环境, 2011, 30(5): 80-84.
- ZHANG H X, TANG Y L, YU S L. Status quo of



- removing ammonia nitrogen from water by zeolite in China [J]. *Sichuan Environment*, 2011, 30(5): 80-84. (in Chinese)
- [28] TARRAHI R, FATHI Z, SEYDIBEYOĞLU M Ö, et al. Polyhydroxyalkanoates (PHA): From production to nanoarchitecture [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 146: 596-619.
- [29] WEI Y, WANG S Y, MA B, et al. The effect of poly- $\beta$ -hydroxyalkanoates degradation rate on nitrous oxide production in a denitrifying phosphorus removal system [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 170: 175-182.
- [30] STEWART P S, FRANKLIN M J. Physiological heterogeneity in biofilms [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2008, 6(3): 199-210.
- [31] COONEY E L, BOOKER N A, SHALLCROSS D C, et al. Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. II. pilot-scale study using continuous packed column process [J]. *Separation Science and Technology*, 1999, 34(14): 2741-2760.
- [32] 李夕耀, 彭永臻, 王淑莹, 等. 聚磷菌胞内多聚物的分析检测方法[J]. *四川环境*, 2009, 28(2): 106-111.
- LI X Y, PENG Y Z, WANG S Y, et al. Analytical method for intracellular polymers of polyphosphate accumulating organisms [J]. *Sichuan Environment*, 2009, 28(2): 106-111. (in Chinese)
- [33] HOSSAIN M I. Evaluation and validation of passive aeration simultaneous nitrification and denitrification (PASND) in a biofilm reactor for low-energy wastewater treatment [D]. Murdoch University, 2017.
- [34] PENG X X, GUO F, JU F, et al. Shifts in the microbial community, nitrifiers and denitrifiers in the biofilm in a full-scale rotating biological contactor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(14): 8044-8052.
- [35] 鞠峰, 张彤. 活性污泥微生物群落宏组学研究进展[J]. *微生物学通报*, 2019, 46(8): 2038-2052.
- JU F, ZHANG T. Advances in meta-omics research on activated sludge microbial community [J]. *Microbiology China*, 2019, 46(8): 2038-2052. (in Chinese)
- [36] WANG Q K, HE J Z. Complete nitrogen removal via simultaneous nitrification and denitrification by a novel phosphate accumulating *Thauera* sp. strain SND5 [J]. *Water Research*, 2020, 185: 116300.
- [37] WEON H Y, KIM B Y, YOO S H, et al. *Uliginosibacterium gangwonense* gen. nov., sp. nov., isolated from a wetland, Yongneup, in Korea[J]. *International Journal of Systematic & Evolutionary Microbiology*, 2008, 58(1): 131-135.

(编辑 黄廷)