

## 秸秆-钢渣混合填料对低C/N比污水脱氮研究

葛冠华, 潘达鑫, 郑勇, 熊兴军, 林杉, 王砚, 胡荣桂

### 引用本文:

葛冠华, 潘达鑫, 郑勇, 熊兴军, 林杉, 王砚, 胡荣桂. 秸秆-钢渣混合填料对低C/N比污水脱氮研究[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(4): 906-915.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0959>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 不同遮阴处理下施肥对稻田CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>O排放的影响

王坤, 姜运生, 邢钰媛, 刘健

农业环境科学学报. 2021, 40(2): 464-472 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0953>

#### 不同处理梯度污水对细菌群落和酶活性的影响

吴晓斐, 何源, 黄治平, 张丹丹, 郑宏艳, 丁健

农业环境科学学报. 2020, 39(9): 2026-2035 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0155>

#### 猪粪秸秆沼液短程硝化反硝化快速启动及稳定运行研究

高兴东, 陈杨武, 付世玉, 董世阳, 周后珍, 罗娅君, 谭周亮

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1062-1070 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1323>

#### 同步硝化反硝化菌(*Alcaligenes faecalis* WT14)养殖污水脱氮效果研究

陈均利, 张树楠, 戴桂金, 张苗苗, 吴金水, 刘锋

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1811-1817 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0325>

#### 不同黄贮预处理对水稻秸秆干法厌氧发酵特性的影响

王振旗, 张敏, 沈根祥, 王晨, 钱晓雍, 倪远之, 张心良

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 894-901 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1100>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

葛冠华, 潘达鑫, 郑勇, 等. 秸秆-钢渣混合填料对低 C/N 比污水脱氮研究[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(4): 906-915.

GE G H, PAN D X, ZHENG Y, et al. Nitrogen removal of wastewater with low C/N ratio by straw and steel slag mixed fillers[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(4): 906-915.



开放科学 OSID

# 秸秆-钢渣混合填料对低 C/N 比污水脱氮研究

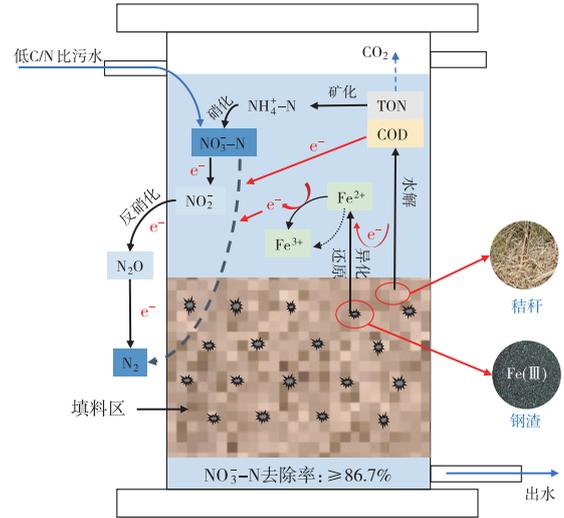
葛冠华<sup>1</sup>, 潘达鑫<sup>2</sup>, 郑勇<sup>3</sup>, 熊兴军<sup>3</sup>, 林杉<sup>1</sup>, 王砚<sup>1\*</sup>, 胡荣桂<sup>1,3</sup>

(1. 华中农业大学资源与环境学院, 农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070; 2. 中建三局绿色产业投资有限公司, 武汉 430058; 3. 中国电建集团昆明勘测设计研究院有限公司, 昆明 650051)

**摘要:**为探讨作物秸秆和钢渣对低 C/N 比污水脱氮的影响, 本研究分别以空白(CK)、小麦秸秆(W组)、水稻秸秆(R组)、小麦秸秆+钢渣(WF组)、水稻秸秆+钢渣(RF组)、钢渣(F)为填料, 在厌氧循环系统中对 C/N 比为 0.23~0.93 的污水进行处理, 探究 6 种不同的填料系统对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除效果。结果表明: W 组、R 组、WF 组和 RF 组的  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率分别为 94.99%、86.70%、98.75% 和 94.70%; 相比于 WF 组和 RF 组填料系统, 纯秸秆填料系统(W 组和 R 组)对污水中  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除速度更快, 但在处理过程中的可溶性有机碳(DOC)浓度更高; WF 组和 RF 组钢渣中含铁化合物的释放及转化会消耗有机质, 因此其 DOC 浓度保持在较低水平, 避免了因 DOC 浓度过高而引起的二次污染问题。综合考虑, 小麦秸秆+钢渣混合填料在脱氮过程中能够在保持高效脱氮的同时避免出水二次污染问题, 更适用于低 C/N 比污水的脱氮。

**关键词:** 秸秆; 钢渣; 脱氮; 反硝化过程

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2024)04-0906-10 doi:10.11654/jaes.2023-0959



## Nitrogen removal of wastewater with low C/N ratio by straw and steel slag mixed fillers

GE Guanhua<sup>1</sup>, PAN Daxin<sup>2</sup>, ZHENG Yong<sup>3</sup>, XIONG Xingjun<sup>3</sup>, LIN Shan<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>1\*</sup>, HU Ronggui<sup>1,3</sup>

(1. Key Laboratory of Cultivated Land Conservation in Middle and Lower Yangtze River, Ministry of Agriculture, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. Green Industry Investment Co. Ltd., China Construction Third Bureau, Wuhan 430058, China; 3. Kunming Engineering Corporation Limited of Power China, Kunming 650051, China)

**Abstract:** To investigate the impact of crop straw and steel slag on nitrogen removal from low carbon-to-nitrogen ratio (C/N) sewage, this study employed wheat straw (W group), rice straw (R group), wheat straw + steel slag (WF group), and rice straw + steel slag (RF group) as packing materials in an anaerobic circulation system for treating sewage. The effectiveness of these six different packing systems in removing nitrate nitrogen ( $\text{NO}_3^-$ -N) was evaluated. The results demonstrated that the  $\text{NO}_3^-$ -N removal rates for the W, R, WF, and RF

收稿日期: 2023-11-14 录用日期: 2024-01-22

作者简介: 葛冠华(2000—), 女, 硕士研究生, 主要从事农业废弃物资源化利用与水生态环境修复研究。E-mail: 1837253882@qq.com

\*通信作者: 王砚 E-mail: windy@mail.hzau.edu.cn

基金项目: 云南省科技人才与平台计划项目(202205AF150004); 中国电建集团昆明勘测设计研究院有限公司重点研发项目(KD-KJRW2023-011); 武汉市科技计划项目(2020020601012284)

Project supported: Science and Technology Talents and Platform Project of Yunnan Province, China(202205AF150004); Key Research Project of Kunming Engineering Corporation Limited of Power China(KD-KJRW2023-011); Science and Technology Project of Wuhan, China(2020020601012284)

groups were 94.99%, 86.70%, 98.75%, and 94.70% respectively. Compared with the WF and RF groups which utilized mixed packings of straw and steel slag, the pure straw packing systems (W and R groups) exhibited higher rates of  $\text{NO}_3^-$ -N removal but resulted in elevated concentrations of dissolved organic carbon (DOC) during the treatment process. The presence of iron-containing compounds released from the steel slag in both WF and RF groups facilitated organic matter consumption, thereby maintaining a lower DOC concentration level throughout the treatment process to prevent potential secondary pollution caused by high DOC concentration. After comprehensive consideration, the utilization of a wheat straw + steel slag mixed filler could effectively prevent secondary pollution in the process of nitrogen removal while maintaining efficient nitrogen removal, making it more suitable for practical applications in low C/N ratio sewage treatment.

**Keywords:** straw; steel slag; nitrogen removal; denitrification process

随着国家对水环境中氮含量要求日益严格,污水在排入环境之前应尽可能地去掉其中氮素<sup>[1-2]</sup>。生物反硝化脱氮过程具有成本低、效能高等优点,在生活污水处理过程中得到了广泛应用<sup>[3]</sup>。我国的生活污水C/N比通常低于3.5,碳源或无机电子供体的缺乏严重限制了生物脱氮效果<sup>[4-5]</sup>。城镇污水处理厂通常采用补充液体碳源的方法(如甲醇、乙醇和乙酸等)提高脱氮效率。还有研究表明,新型高分子聚合物(聚己内酯、聚乙烯醇和聚乳酸等)碳源具有良好的脱氮性能。但是,上述两种碳源在低C/N比污水脱氮应用中均存在运行成本过高、用量不易控制等问题<sup>[6]</sup>。近年,大量研究表明,富含纤维素、多孔结构和活性基团的稻秆、麦秆、玉米芯等农业废弃物具有高效脱氮的能力<sup>[7-8]</sup>。但是,Jia等<sup>[9]</sup>和Yang等<sup>[10]</sup>的研究结果表明水稻秸秆、玉米芯和小麦秸秆虽然具有较强的碳释放和反硝化脱氮能力,在运行过程中却存在着反硝化速率不稳定、出水有机物含量过高等问题<sup>[6]</sup>。

铁基物质作为无机电子供体可强化低C/N比污水反硝化脱氮过程<sup>[11-12]</sup>。Zhang等<sup>[13]</sup>建立的 $\text{Fe}^{2+}$ 型厌氧铁氧化脱氮系统中, $\text{Fe}^{2+}$ 能够有效促进反硝化脱氮作用,硝酸盐去除效率高达95.58%。Cao等<sup>[14]</sup>以黄铁矿和钢渣作为人工湿地基质处理低C/N比污水,有效去除了污水中的 $\text{NH}_4^+$ -N和TN。但是,这些单一的铁基反硝化脱氮系统存在反硝化速率偏低且容易钝化、板结等问题<sup>[15]</sup>。因此,有部分研究者在低C/N比污水中同时投加铁和有机碳,构建自养-异养混合反硝化耦合脱氮体系,实现高效脱氮<sup>[16]</sup>。Deng等<sup>[17]</sup>以乙酸钠和 $\text{Fe}^0$ 耦合的反硝化系统脱氮效率就高达90.70%。目前,关于铁-碳耦合脱氮体系的研究较少,其中的铁基材料主要为 $\text{Fe}^0$ ,碳源也以小分子碳源为主。农业废弃物等生物质碳源与钢渣等铁基材料混合处理低C/N比污水的研究尚未见报道。

钢渣中铁含量约为2%~8%,廉价易得,可为反硝化脱氮过程提供电子供体<sup>[18]</sup>。因此,本研究拟用钢渣

分别与水稻秸秆和小麦秸秆进行混配,构建起铁碳混合填料系统,以低C/N比污水为处理对象,探究水稻秸秆和小麦秸秆等碳源及其与钢渣混合填料对氮素的去除效果,阐明秸秆-钢渣混合填料对水中氮素的去除机制,为低C/N比污水的高效脱氮以及农业废弃物和钢渣的再生利用提供思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

水稻秸秆取自华中农业大学试验田,含C量32.91%;小麦秸秆取自江苏省连云港东海县,含C量40.36%,秸秆取回后破碎为长度约2~5 cm小段,保存备用。钢渣(200目)为河北敬业钢厂转炉出渣,含铁量17.80%。

试验用水为人工配制污水,在自来水中加入硝酸钾( $\text{KNO}_3$ )、葡萄糖及微量元素配制而成。可溶性有机碳(DOC)浓度为 $7.00\sim 29.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{NO}_3^-$ -N浓度为 $30.00\sim 33.41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,C/N(DOC/ $\text{NO}_3^-$ -N)为0.23~0.93,相关微量元素组分二水氯化铜、四水钼酸铵、六水氯化钴、EDTA、四水硫酸锰和硼酸浓度分别为0.70、2.70、5.00、5.00、2.60  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 1.2 试验装置

试验装置如图1所示。填料柱柱体高490 mm,直径为140 mm,上下两端采用法兰阀加硅胶圈密封,

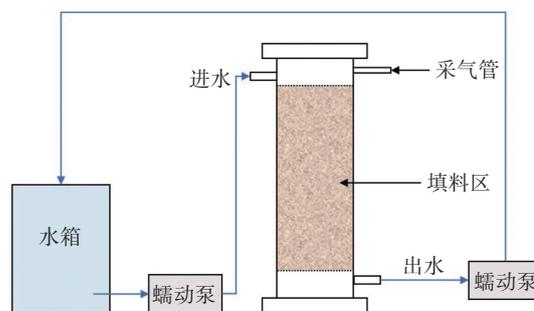


图1 试验装置图

Figure 1 Diagram of the test setup

有效容积为 33.29 L,主要材质为 10 mm 厚黑色有机玻璃。柱内填料区高 400 mm。进水方式为上进下出,进水蠕动泵流量控制在  $72 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采气口置于柱体上部,水样采集口置于柱体下部。

### 1.3 试验设计

试验共设 6 个处理装置,分别为空白(CK)、水稻秸秆(R)、小麦秸秆(W)、水稻秸秆+钢渣(RF)、小麦秸秆+钢渣(WF)、钢渣(F)。其中,CK组不添加任何填料;R组和W组每装置按添加 60 g C 计算秸秆添加量,分别添加  $23.99 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $19.55 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的水稻秸秆和小麦秸秆;秸秆与钢渣混合填料组(RF和WF)按 C/Fe 质量比为 20 进行配制,水稻秸秆和小麦秸秆的添加量同 R 组和 W 组,钢渣添加量为  $2.22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;F 组每装置只添加  $2.22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的钢渣。每组设置 3 个重复装置进行试验。

试验正式开始前,取少量水稻土与配制污水按泥水比 1/20(质量比)混合,通入反应器中循环运行至系统脱氮稳定后排出反应器中泥水混合物,完成反应器挂膜。挂膜结束后将钢渣与秸秆按比例混合、翻拌均匀,通过称质量法称取一定质量的混合物装入尼龙网袋后,置于反应装置中,以保证钢渣和秸秆在反应器中混合均匀,完成填料装填,通入配制污水,正式开始试验。含氮污水在系统内循环 25 d,分别在第 0、0.25、1、2、3、4、5、6、8、10、13、16、19、22、25 天采集气体和水体样品,气体装入 12 mL 顶空瓶中保存,用于测定  $\text{CO}_2$  含量,水样过  $0.45 \mu\text{m}$  水系滤膜后保存,用于测定 pH、DOC、TN、 $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N、亚铁、总铁等指标。

### 1.4 分析方法

pH 采用梅特勒 FE20 pH 计测定、DOC 采用燃烧

氧化-非分散红外吸收法进行测定、TN 采用碱性过硫酸钾消解分光光度法测定、 $\text{NH}_4^+$ -N 采用水杨酸分光光度法测定、 $\text{NO}_3^-$ -N 选用紫外分光光度法测定、 $\text{NO}_2^-$ -N 采用分子吸收分光光度法测定、亚铁离子采用邻菲罗啉分光光度法测定。

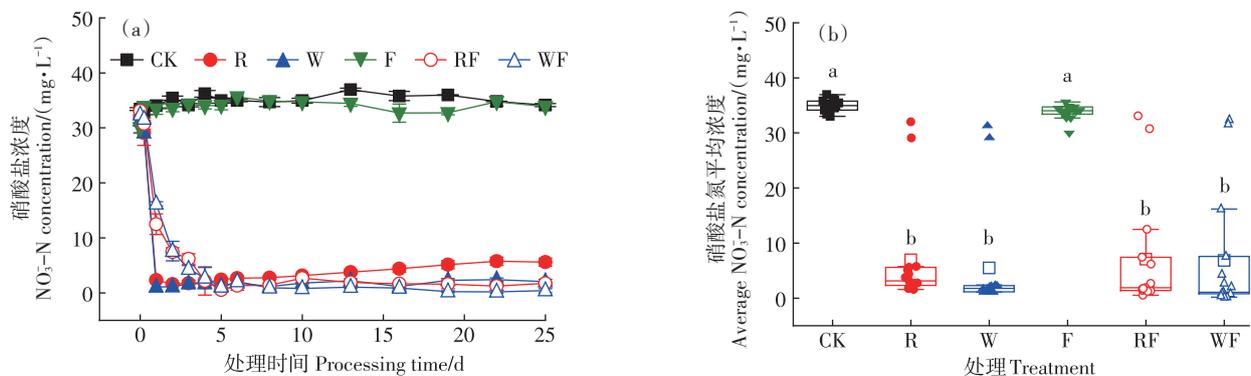
$\text{CO}_2$  浓度由气相色谱仪(Agilent 7890A)测定,采用的标准气来自国家标准物质中心。 $\text{CO}_2$  排放量根据气体排放通量公式进行计算<sup>[9]</sup>。

扫描电镜(SEM)采用日本 NTC 公司 JSM-6390/LV 扫描电镜拍摄。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{NO}_3^-$ -N 的去除效果

各装置中  $\text{NO}_3^-$ -N 的浓度变化如图 2a 所示。未添加秸秆的 CK 组和 F 组,其  $\text{NO}_3^-$ -N 含量在整个处理过程没有明显变化。添加秸秆的 R、W、RF 和 WF 组污水中  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度均在试验前期(0~5 d)快速降低,试验 5 d 后趋于稳定。其中,未添加钢渣的 R 组和 W 组在试验第 0~5 天的  $\text{NO}_3^-$ -N 去除速率比添加钢渣的 RF 和 WF 组更快。试验第 25 天,不同的秸秆体系中,添加钢渣的 RF 组和 WF 组  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除率分别为 94.70% 和 98.75%,高于未添加钢渣的 R 组的 86.70% 和 W 组的 94.99%。此外,R 组在试验后期  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度有小幅回升,这可能是由于水稻秸秆中的有机氮释放以及微生物矿化作用所致<sup>[20]</sup>。从图 2b 中则可以看出添加小麦和水稻秸秆的几组  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度显著低于 CK 组和 F 组,但添加钢渣的 RF 组和 WF 组和未添加钢渣的 R 组和 W 组之间的  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度并无显著差异。可见,添加小麦和水稻秸秆可以有效去除水中



不同小写字母表示处理间差异显著( $P < 0.05$ )。下同。  
 Different lowercase letters indicate significant differences among treatments ( $P < 0.05$ ). The same below.

图2 处理过程中  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度变化情况(a)与  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度箱线图(b)

Figure 2 Changes of  $\text{NO}_3^-$ -N concentration during treatment (a) and box diagram of  $\text{NO}_3^-$ -N concentration (b)

$\text{NO}_3^-$ -N,而钢渣的添加会减缓水中 $\text{NO}_3^-$ -N的初期去除速率。

## 2.2 $\text{NO}_2^-$ -N和 $\text{NH}_4^+$ -N的积累

图3a和图3b分别是水中 $\text{NO}_2^-$ -N和 $\text{NH}_4^+$ -N的变化情况。可以看出,CK、F组在整个过程中几乎没有 $\text{NO}_2^-$ -N产生。添加秸秆的R、W、RF和WF组的 $\text{NO}_2^-$ -N浓度均呈现出前期快速升高而后降低至趋近零的变化趋势。但是,当试验进行到第10~19d时,秸秆与钢渣混合的RF、WF组中 $\text{NO}_2^-$ -N再次出现少量的累积现象。

试验过程中,CK、F组极少产生 $\text{NH}_4^+$ -N,R、W、RF、WF组在试验初期均表现为先升高后下降的趋势,最高值分别为2.04、0.87、1.78  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和1.35  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;在试验后期,R组 $\text{NH}_4^+$ -N浓度一直保持在0.2  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低水平以下,W组 $\text{NH}_4^+$ -N浓度呈现逐渐上升的趋势,在试验结束时升至0.85  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;RF组和WF组则均表现为再次上升后下降趋势,试验结束时其 $\text{NH}_4^+$ -N浓度均降至0.05  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。所有处理组在试验期间 $\text{NH}_4^+$ -N浓度均未超过《城镇污水处理厂污染物排放标

准》(GB 18918—2002)一级A排放标准。

## 2.3 pH的变化情况

本研究系统中的pH变化如图4所示。CK组和F组pH在试验初期有小幅下降,后期变化较小。试验初期,CK组和F组微生物活动产生酸性物质,从而导致水体pH小幅下降,之后系统中有机物不足,微生物活动减弱或死亡,pH便不会受到影响,故保持稳定。添加秸秆的R、W、RF组和WF组的pH均先降低,后趋于稳定。其中,添加秸秆的R组和W组pH降低速度更快,5d后稳定在5.98~6.19和6.05~6.45之间,RF和WF组pH在试验开始时持续降低,直至第10天后才分别稳定在6.23~6.67和6.23~6.74范围内。在整个试验过程中,CK组和F组pH变化幅度较小,R、W、RF组和WF组的pH显著低于CK组和F组( $P<0.05$ ),呈现弱酸性,这可能是秸秆溶出有机酸所致。可见,添加秸秆会显著降低系统的pH值,而钢渣的加入对系统pH值影响相对较小。

## 2.4 DOC浓度的变化

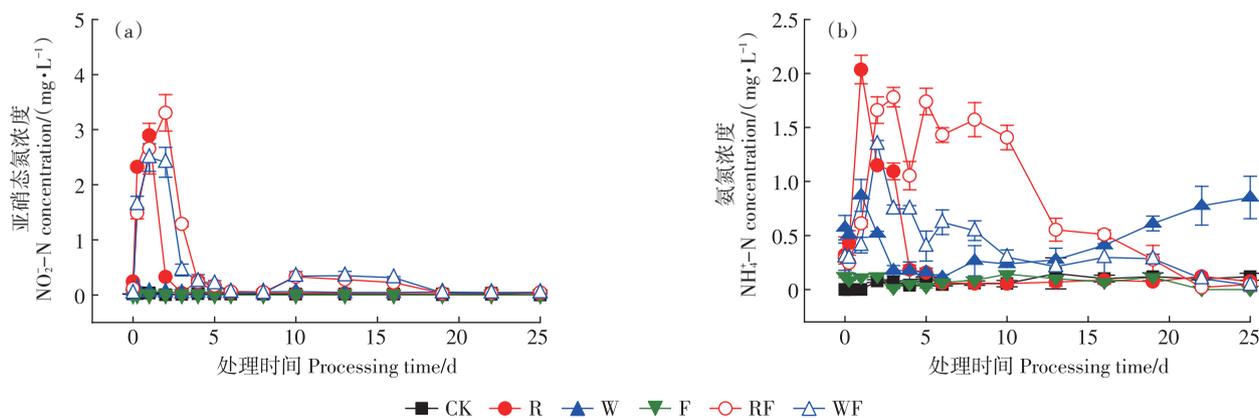


图3  $\text{NO}_2^-$ -N(a)和 $\text{NH}_4^+$ -N(b)的变化

Figure 3 Changes in  $\text{NO}_2^-$ -N(a) and  $\text{NH}_4^+$ -N(b)

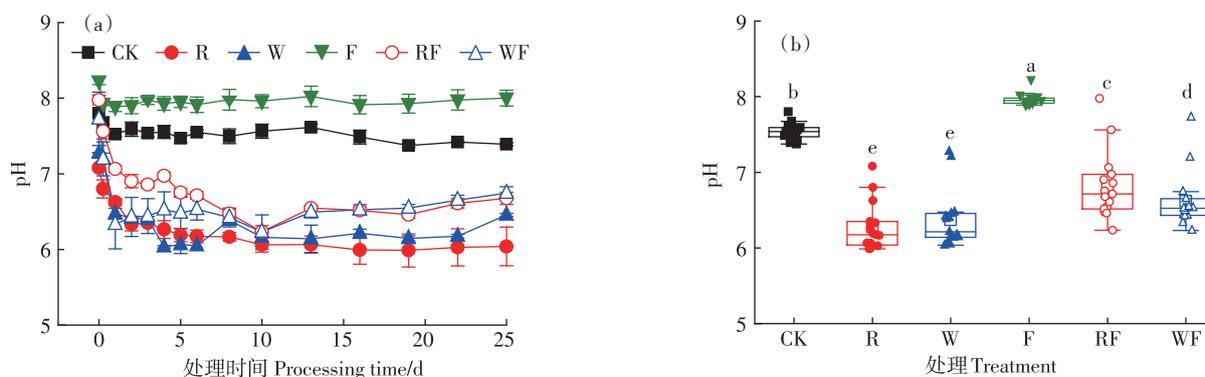


图4 不同基质材料处理含氮废水中pH变化

Figure 4 pH changes in nitrogen-containing wastewater treated by different matrix materials

试验过程中DOC浓度的变化见图5。CK组和F组无DOC释出；R、W、RF、WF组在试验过程中均有DOC的释出，但变化趋势不同。在试验结束时，R组、RF组和WF组的DOC浓度表现为持续上升的趋势，第25天的DOC分别为271.60、136.63、124.22 mg·L<sup>-1</sup>。W组则表现为先升后降的趋势，DOC浓度在第10天时达到最大值190.38 mg·L<sup>-1</sup>，第25天时降至94.06 mg·L<sup>-1</sup>。秸秆的添加明显增加了处理过程中DOC的浓度，添加了钢渣会抑制秸秆DOC的释放。

从图5b还可以看出，R组和RF组DOC均值及变化幅度分别高于W组和WF组，这表明在本试验中，水稻秸秆的碳释放能力比小麦秸秆更强。

### 2.5 不同处理的CO<sub>2</sub>排放

系统中CO<sub>2</sub>排放情况如图6所示。CK组和F组CO<sub>2</sub>排放量很低，分别在1.01~5.09 mg·kg<sup>-1</sup>和0.96~5.80 mg·kg<sup>-1</sup>范围内波动。R、W、RF、WF组CO<sub>2</sub>排放量均随时间的延长逐渐上升，后保持稳定，其高低次序为R组>W组>RF组≈WF组，与废水中DOC浓度的高低次序一致，添加钢渣的组别中CO<sub>2</sub>的排放量均低于未添加钢渣组。由图6b可见，CO<sub>2</sub>释放量与DOC

呈正相关关系，秸秆释碳量越大，CO<sub>2</sub>的排放量也越大，这是因为碳源促进了微生物驱动的矿化作用<sup>[21]</sup>。钢渣的加入抑制了DOC释放，也抑制了CO<sub>2</sub>的排放。

### 2.6 Fe<sup>2+</sup>含量的变化

添加了钢渣的F组、RF组和WF组在处理过程中的Fe<sup>2+</sup>变化如图7所示。秸秆-钢渣混合体系RF组和WF组在试验过程中均有Fe<sup>2+</sup>的溶出，且Fe<sup>2+</sup>浓度变化情况相似，水中Fe<sup>2+</sup>浓度均随时间的延长呈现持续上升的趋势，直至第25天时出现小幅下降，而仅添加了钢渣的F组并未见Fe<sup>2+</sup>的产生。在此过程中，RF和WF两组的C/Fe<sup>2+</sup>比基本保持在50~100之间，如图7b。可见，在添加秸秆的系统中，有机物会促使钢渣中的含铁化合物的溶解与还原转化。

### 2.7 试验过程中秸秆表面的变化

水稻秸秆和小麦秸秆表面形貌在试验前后的SEM图见图8。试验前，水稻秸秆(图8a)表面紧密排列着均匀的果胶和蜡质层结构<sup>[22]</sup>，试验第25天时，R组和RF组的水稻秸秆表面的果胶和蜡质层消失，孔隙度增加。与R组(图8b)相比，RF组水稻秸秆表面形成的孔隙和破碎程度较小，这可能是由于钢渣抑制了

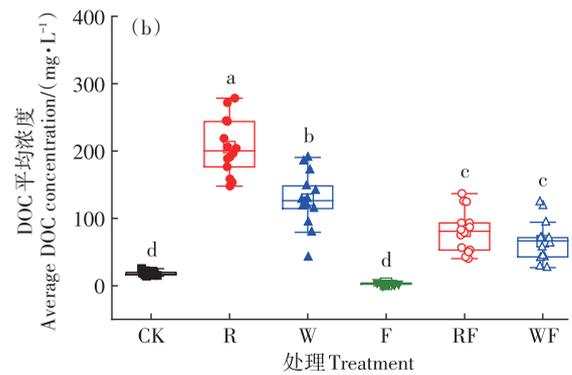
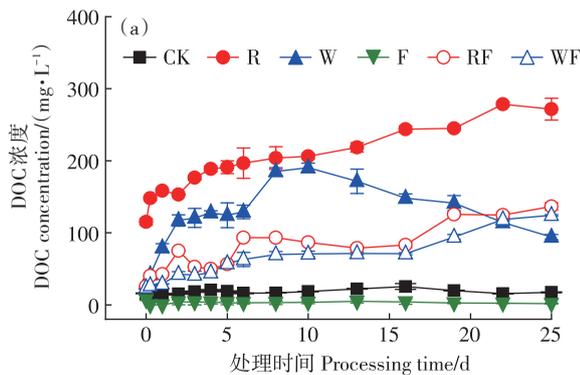


图5 不同基质材料处理含氮废水中DOC变化

Figure 5 Changes of DOC in nitrogen-containing wastewater treated by different matrix materials

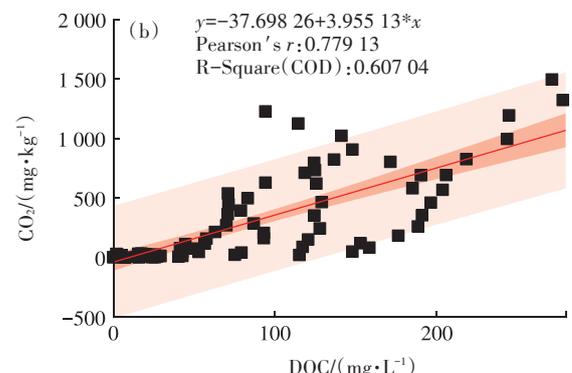
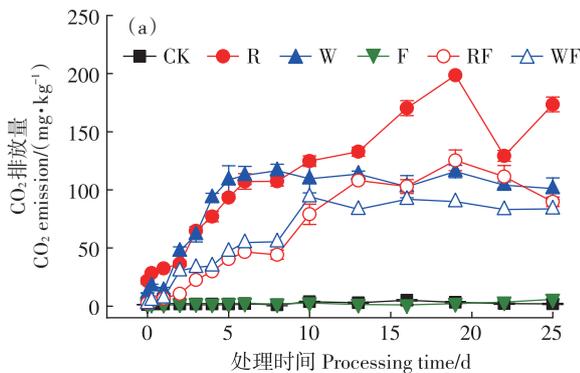


图6 系统中CO<sub>2</sub>的变化(a)及CO<sub>2</sub>与DOC的相关关系(b)

Figure 6 Changes of CO<sub>2</sub> in the system(a) and the correlation between CO<sub>2</sub> and DOC(b)

水稻秸秆的分解作用所导致的(图8c)。试验前的小麦秸秆表面紧实光滑(图8d),试验结束时的小麦秸秆表面变得粗糙,出现一些裂痕(图8e)。WF组小麦秸秆表面破损程度比W组的更大,产生的孔洞更多,表面纤维结构也随之暴露(图8f)。可见,秸秆表面在试验过程中不同程度地被破坏,其内部结构随之暴露,而钢渣的存在对秸秆的溶解有一定的控制作用。

## 2.8 水质指标相关性分析

对本研究中水质指标之间的相关性分析结果显示,水中 $\text{NO}_3^-$ -N浓度与DOC浓度呈显著负相关关系(图9a),与pH值呈显著正相关关系,这意味着水中DOC浓度越大、pH值越低, $\text{NO}_3^-$ -N的浓度也越低。此

外,DOC与 $\text{Fe}^{2+}$ 之间呈显著正相关关系,说明DOC的释放和钢渣的溶解相互影响(图9b)。

## 3 讨论

### 3.1 硝态氮去除的控制因子

前人的研究表明,污水中的 $\text{NO}_3^-$ -N主要是通过生物反硝化作用将其转化为气态氮而去除,该过程主要受电子供体和环境因素(如pH)的影响<sup>[23]</sup>。本研究中,随着DOC浓度升高,pH值降低, $\text{NO}_3^-$ -N随之被去除。这表明,试验过程中作物秸秆可释放有机酸,使系统的pH值降低,同时为异养反硝化作用提供了充足的碳源,使水中 $\text{NO}_3^-$ -N被去除。

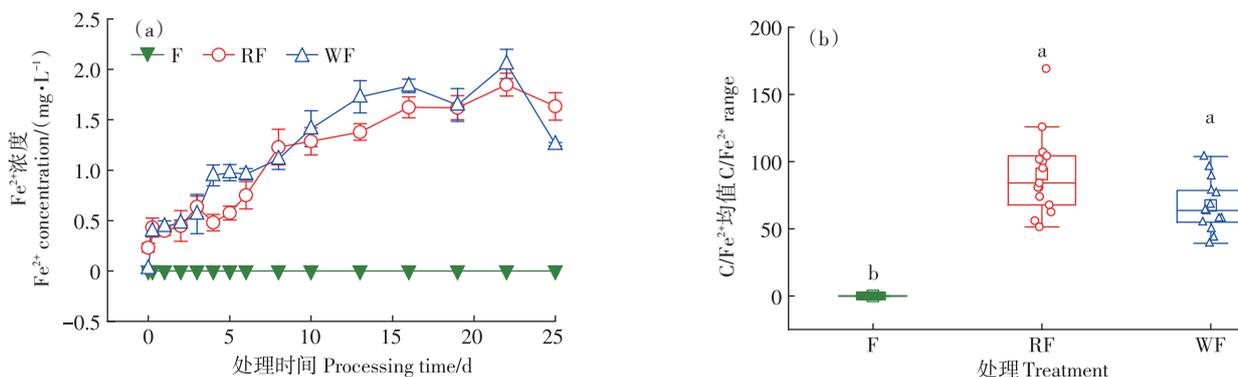
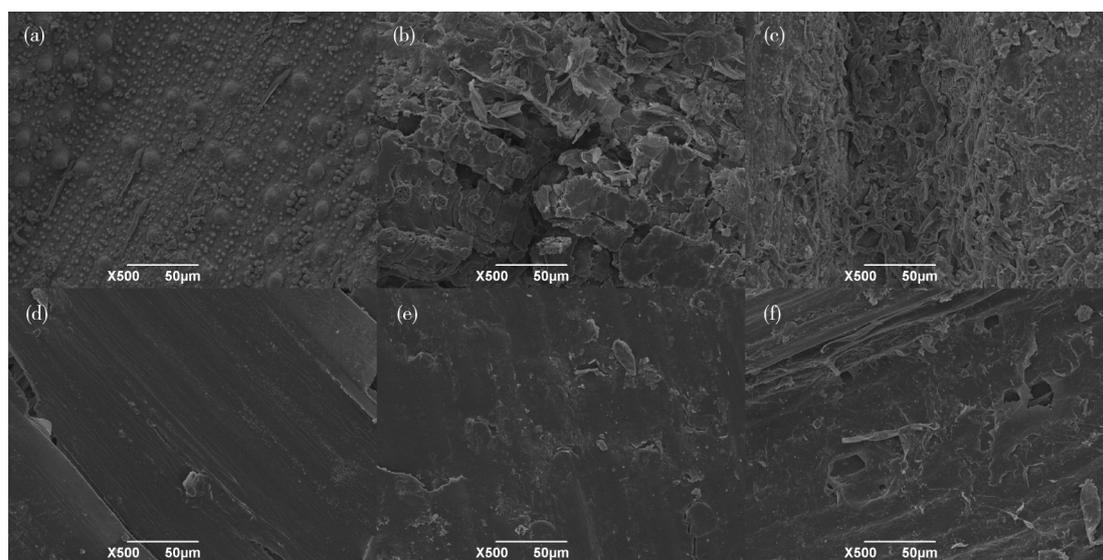


图7 添加钢渣组中 $\text{Fe}^{2+}$ 含量(a)和C/ $\text{Fe}^{2+}$ 的均值(b)

Figure 7  $\text{Fe}^{2+}$  content(a) and average value of C/ $\text{Fe}^{2+}$  in steel slag addition group(b)



(a) 试验前的原水稻秸秆 Raw rice straw before the test; (b) R组试验后的水稻秸秆 Rice straw after R group test; (c) RF组试验后的水稻秸秆 Rice straw after RF group test; (d) 试验前的原小麦秸秆 Raw wheat straw before the test; (e) W组试验后的小麦秸秆 Wheat straw after group W test; (f) WF组试验后的小麦秸秆 Wheat straw after WF group test。

图8 水稻秸秆和小麦秸秆试验前后SEM图( $\times 500$ 倍)

Figure 8 SEM images of rice straw and wheat straw before and after tests( $\times 500$  times)

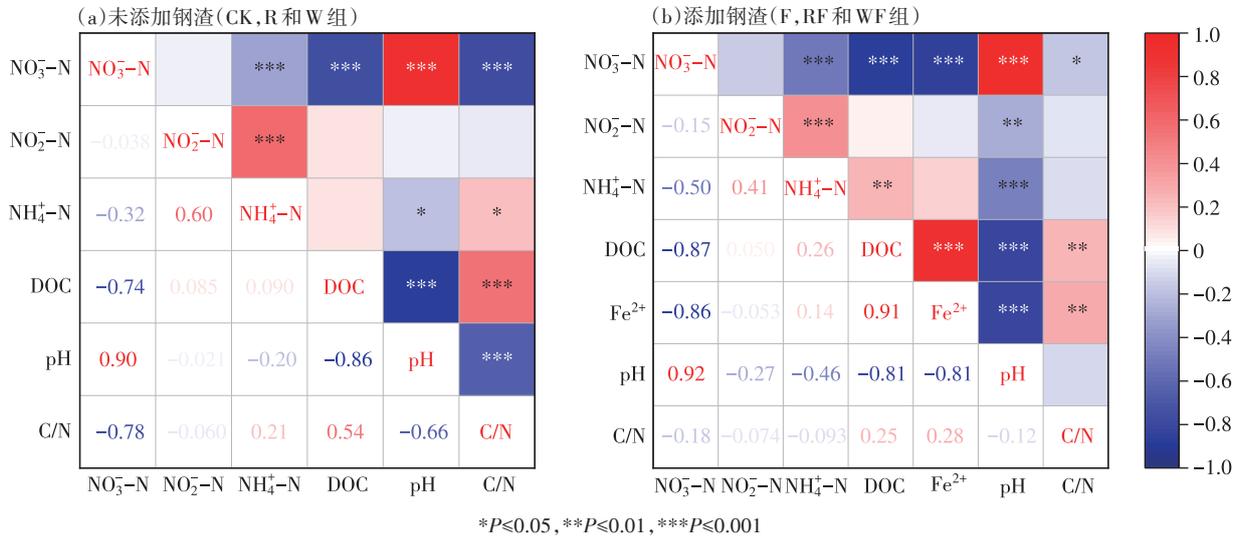


图9 相关性分析

Figure 9 Correlation analysis

周娅等<sup>[24]</sup>的研究表明,反硝化过程可以利用Fe<sup>2+</sup>转化为Fe<sup>3+</sup>所释放的电子作为电子供体实现硝态氮的转化去除。本研究的钢渣-秸秆混合填料体系中,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度与Fe<sup>2+</sup>呈显著负相关,这表明其中可能发生了铁自养反硝化过程,钢渣分解转化出的Fe<sup>2+</sup>,作为电子供体促进了反硝化过程的发生,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度得以保持在更低水平。已有研究证实了钢渣的溶解过程主要发生在厌氧条件下,Fe<sup>3+</sup>从固相表面溶入水中会消耗有机物异化还原为Fe<sup>2+</sup><sup>[25]</sup>。在本研究系统中,添加了秸秆的体系均表现为DOC浓度升高,pH降低,进而使废水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N得到去除,而在钢渣体系中,当有秸秆释放出有机质时,钢渣才能够分解释放出Fe<sup>2+</sup>,而表现出Fe<sup>2+</sup>和DOC之间的显著正相关关系,这说明了厌氧条件下,有机物作为电子供体使固相表面的Fe<sup>3+</sup>异化还原为Fe<sup>2+</sup>,从而促进反硝化过程的发生。

秸秆和钢渣混合的RF组和WF组的pH高于仅添加了秸秆的R组和W组。这是因为钢渣中含有CaO、MgO和Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>等碱性物质,可中和部分秸秆释放的酸度<sup>[14,26]</sup>。pH值会影响反硝化细菌的活性,当水中pH值呈现弱酸性时,会导致反硝化过程中NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N和N<sub>2</sub>O的积累<sup>[23,27]</sup>。因此,秸秆的酸化作用有抑制反硝化作用的风险。而钢渣的存在能够削弱秸秆的酸化作用,理论上更利于水中反硝化微生物的生长繁殖<sup>[14]</sup>。结合本试验结果来看,不同处理的硝酸盐去除效果并未受到pH波动的影响。

### 3.2 秸秆对污水中硝酸盐去除的影响

与不加任何碳源的CK组和F组相比,以水稻秸

秆和小麦秸秆作为外加碳源的R组、W组、RF组和WF组,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N去除率均达到94.0%以上。有研究认为,低C/N比污水中硝酸盐氮的高效去除可以通过补充外加碳源作为异养反硝化的电子供体实现,而选择合适的外加碳源则是高效脱氮的关键<sup>[28]</sup>。Yang等<sup>[10]</sup>证实了农业废弃物可作为反硝化作用的碳源和生物膜载体。

水稻秸秆和小麦秸秆的主要组分为纤维素、半纤维素和木质素<sup>[29]</sup>,是重要的天然碳源,在水中的分解释放过程分为3个阶段,即物理淋溶、易分解组分分解和难分解组分分解阶段<sup>[30]</sup>。本研究中的R组、W组、RF组和WF组均有不同浓度的DOC释出(图5),在试验初期,其表面的可溶性有机物首先溶解进入水中,随着时间延长,秸秆中纤维素、半纤维素等难溶性有机质也会因微生物作用和水解作用逐渐释出,水中DOC浓度逐步升高。在此过程中随着秸秆碳的释出,微生物活动加剧,矿化作用释放出的CO<sub>2</sub>也随之增加(图6)。而随着秸秆矿化作用的进行,以乙酸为主的小分子酸类物质也会释放进入水中,使R组、W组、RF组和WF组pH均有降低(图4),这与张雯等<sup>[31]</sup>的研究结果一致。

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N是反硝化作用时的中间产物。在试验前期(0~5 d),R组、W组、RF组和WF组四个系统中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N快速下降,绝大部分NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N被去除,而此时NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N表现为快速升高然后降低的趋势(图3),这意味着NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N还原为NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N,再转化为气态氮化合物使其从水体中去除。随着系统中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N含量的降低,虽然秸秆释

碳仍在继续,但由于电子受体的不足,微生物的反硝化活动受到了抑制,因此系统中几乎检测不到 $\text{NO}_2^-$ -N的存在。

在试验初期,R、W、RF组和WF组还伴随有 $\text{NH}_4^+$ -N产生,表现为先升高后降低的趋势,这可能是由于秸秆分解释放碳过程中同时分解释放出了有机氮,而有机氮经过微生物的氨化作用转化生成 $\text{NH}_4^+$ -N,而 $\text{NH}_4^+$ -N再经微生物活动转化成其他形态<sup>[32]</sup>。RF组和WF组在前期 $\text{NH}_4^+$ -N释放作用较弱(图5),但随着试验的进行仍然表现出 $\text{NH}_4^+$ -N在增加(图3)。有研究指出,当有机碳源不足时,容易发生异化硝酸盐还原的过程,使体系 $\text{NH}_4^+$ -N浓度大幅升高<sup>[33]</sup>。RF组和WF组中C/N比相对较低,因此体系中的 $\text{NO}_3^-$ -N可能发生异化还原成 $\text{NH}_4^+$ -N的过程,使 $\text{NH}_4^+$ -N浓度增加。Kim等<sup>[34]</sup>研究表明, $\text{Fe}^{2+}$ 存在的条件下,硝酸盐可通过非生物和生物反应部分转化为 $\text{NH}_4^+$ -N,从而造成 $\text{NH}_4^+$ -N的积累。

### 3.3 钢渣对污水中硝酸盐去除的影响

本研究中,R组和W组的 $\text{NO}_3^-$ -N浓度在2 d内即达到了最低,而RF组和WF组直至第5天时 $\text{NO}_3^-$ -N浓度才降至最低值,但后期未见明显回升。试验结束时,RF组和WF组 $\text{NO}_3^-$ -N去除率高于R组和W组。研究表明,以 $\text{Fe}^{2+}$ 为电子供体的自养反硝化作用也能够实现对低C/N比污水中硝酸盐的去除<sup>[17,35]</sup>。RF组和WF组中添加的钢渣含有 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和少量Fe,在试验过程中转化释放出 $\text{Fe}^{2+}$ ,可以作为自养反硝化的电子供体,促进反硝化作用的发生<sup>[36]</sup>。

RF组和WF组的DOC释放量明显低于R组和W组,同时这两组均检测出 $\text{Fe}^{2+}$ ,而仅添加钢渣的F组并未检出 $\text{Fe}^{2+}$ 。有研究证实在厌氧环境中,铁氧化物中的 $\text{Fe}^{3+}$ 异化还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 的过程会消耗有机物<sup>[25]</sup>。Deng等<sup>[17]</sup>的研究也提出有机碳可以促进 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的生物转化作用,减少 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对零价铁的包覆。本试验中,随着秸秆分解,有机质溶入水体,DOC浓度逐渐升高,微生物活动加剧,从而促进钢渣中铁氧化物中 $\text{Fe}^{3+}$ 的异化铁还原过程,转化成溶解态的 $\text{Fe}^{2+}$ 。在此过程中,秸秆中释放的有机碳会被Fe的异化还原作用消耗,从而导致RF组和WF组DOC浓度低于R组和W组。

钢渣中 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 的过程需要秸秆分解出的有机质提供能源和电子供体,该过程会在处理前期与反硝化过程竞争秸秆释放出的有机质。此时反硝化作用因水中可利用的有机碳不足而导致电子供体缺乏,使得其对 $\text{NO}_3^-$ -N的去除速度较慢<sup>[10]</sup>。随着秸秆继

续分解释碳,系统中同时存在 $\text{Fe}^{2+}$ 和大量的有机质,反硝化微生物同时利用有机质和 $\text{Fe}^{2+}$ 作为电子供体将 $\text{NO}_3^-$ -N转化去除,此时能够实现自养-异养耦合反硝化作用, $\text{NO}_3^-$ -N浓度得以持续保持在低水平,异养反硝化过程是氮素脱除的主要途径<sup>[16]</sup>。Cao等<sup>[14]</sup>的研究用钢渣作为人工湿地的基质,结果同样表明钢渣能够促进铁自养反硝化作用,提高硝态氮的去除效率。综上,本研究RF组和WF组系统中可能发生的电子转移及脱氮过程如图10所示。

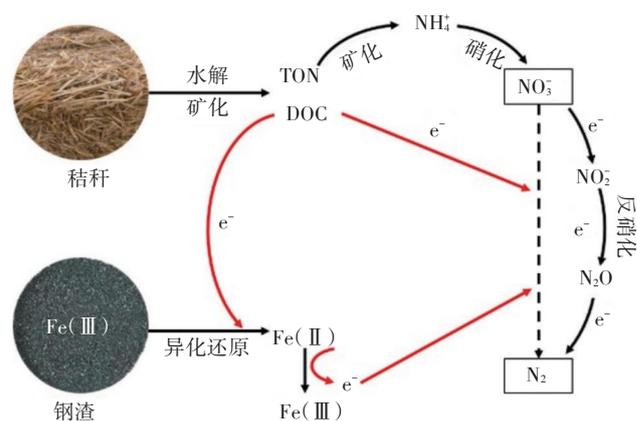


图10 秸秆-钢渣体系中电子转移及脱氮过程

Figure 10 Electron transfer and nitrogen removal process in straw-steel slag system

在钢渣-秸秆混合填料系统中,硝态氮去除的主要途径依旧是利用秸秆释放出的碳源实现的异养反硝化作用。RF组和WF组 $\text{NO}_3^-$ -N去除率高于R组和W组,并能持续保证污水中低污染物浓度。除此之外,钢渣的添加能够有效抑制秸秆的释碳作用,降低系统的DOC含量,在一定程度上缓解秸秆类碳源在应用过程中出水水质不稳定和容易造成二次污染的问题。因此,钢渣-秸秆混合填料可以实现低C/N比污水中硝酸盐的高效去除,本研究结果为低C/N比污水硝酸盐的脱除及农业秸秆和钢渣的再生利用提供了新的思路和方法。

## 4 结论

(1)水稻秸秆处理(R组),小麦秸秆处理(W组),水稻秸秆+钢渣处理(RF组)以及小麦秸秆+钢渣处理(WF组)试验结束(25 d)时 $\text{NO}_3^-$ -N去除率分别为86.70%、94.99%、94.7%和98.8%,其中未添加钢渣的R组和W组去除速度更快。

(2)R组和W组在处理过程中污水可溶性有机碳(DOC)浓度远高于RF组和WF组,存在出水有机质

浓度累积的风险。

(3)RF组和WF组的Fe<sup>2+</sup>浓度与DOC浓度呈显著相关关系。钢渣中含铁化合物的分解转化过程可消耗一部分的有机质,从而降低了RF组和WF组系统中的DOC浓度,避免出水DOC浓度过高。

(4)小麦秸秆+钢渣混合填料在脱氮过程中能够在保持高效脱氮的同时避免出水二次污染问题,更适用于低C/N比污水的脱氮。

#### 参考文献:

- [1] BERGER M, CANTY S W J, TUHOLSKE C, et al. Sources and discharge of nitrogen pollution from agriculture and wastewater in the Mesoamerican Reef region[J]. *Ocean & Coastal Management*, 2022, 227: 106269.
- [2] ZHOU Q, SUN H, JIA L, et al. Simultaneous biological removal of nitrogen and phosphorus from secondary effluent of wastewater treatment plants by advanced treatment: a review[J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 134054.
- [3] WU H, LI A, YANG X, et al. The research progress, hotspots, challenges and outlooks of solid-phase denitrification process[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 858: 159929.
- [4] WANG J, CHU L. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process[J]. *Biotechnology Advances*, 2016, 34(6): 1103-1112.
- [5] ZHENG Y, CAO T, ZHANG Y, et al. Characterization of dissolved organic matter and carbon release from wetland plants for enhanced nitrogen removal in constructed wetlands for low C-N wastewater treatment [J]. *Chemosphere*, 2021, 273: 129630.
- [6] ZHANG F, MA C, HUANG X, et al. Research progress in solid carbon source-based denitrification technologies for different target water bodies[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 782: 146669.
- [7] SUN Q, LIN Y, PING Q, et al. Exploring recycled agricultural wastes for high-rate removal of nitrogen in wastewater: emphasizing on the investigation of the inner driving force and comparison with conventional liquid carbon sources[J]. *Water Research*, 2022, 226: 119292.
- [8] LIANG X, LIN L, YE Y, et al. Nutrient removal efficiency in a rice-straw denitrifying bioreactor[J]. *Bioresour Technol*, 2015, 198: 746-754.
- [9] JIA L, GOU E, LIU H, et al. Exploring utilization of recycled agricultural biomass in constructed wetlands: characterization of the driving force for high-rate nitrogen removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(3): 1258-1268.
- [10] YANG X L, JIANG Q, SONG H L, et al. Selection and application of agricultural wastes as solid carbon sources and biofilm carriers in MBR[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 186-192.
- [11] LI R, ZHANG Y, GUAN M. Investigation into pyrite autotrophic denitrification with different mineral properties[J]. *Water Research*, 2022, 221: 118763.
- [12] 宋宾学, 何月玲, 贾林春, 等. 基于Fe~0的地下水混养反硝化脱氮效能与机制[J]. *环境工程*, 2022, 40(8): 22-30, 54. SONG B X, HE Y L, JIA L C, et al. Efficiency and mechanism of denitrification denitrification and denitrification of groundwater polyculture based on Fe~0[J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(8): 22-30, 54.
- [13] ZHANG M, ZHANGZHU G, WEN S, et al. Chemolithotrophic denitrification by nitrate-dependent anaerobic iron oxidizing (NAIO) process: insights into the evaluation of seeding sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 345-352.
- [14] CAO X, ZHENG H, LIAO Y, et al. Effects of iron-based substrate on coupling of nitrification, aerobic denitrification and Fe(II) autotrophic denitrification in tidal flow constructed wetlands[J]. *Bioresour Technol*, 2022, 361: 127657.
- [15] 于妍, 刘宁, 廖祖刚, 等. 铁型反硝化脱氮技术研究进展[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(1): 83-91. YU Y, LIU N, LIAO Z G, et al. Research progress on denitrification and denitrification technology of iron type[J]. *Chinese Environmental Science*, 2022, 42(1): 83-91.
- [16] 郑力, 江鹰, 程晓夏. 铁屑耦合固相反硝化对低碳氮比废水中总氮的处理[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(11): 3716-3727. ZHENG L, JIANG Y, CHENG X X. Treatment of total nitrogen in wastewater with low carbon nitrogen ratio by iron-filing-coupled solid-reverse nitrification[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16(11): 3716-3727.
- [17] DENG S, PENG S, XIE B, et al. Influence characteristics and mechanism of organic carbon on denitrification, N<sub>2</sub>O emission and NO<sub>2</sub> accumulation in the iron[Fe(0)]-oxidizing supported autotrophic denitrification process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124736.
- [18] 嵇鹰, 祝永超, 朱刚, 等. 高活性钢渣粉的制备及性能分析[J]. *材料科学与工程学报*, 2023, 41(1): 126-131. JI Y, ZHU Y C, ZHU G, et al. Preparation and performance analysis of highly active steel slag powder[J]. *Chinese Journal of Materials Science and Engineering*, 2023, 41(1): 126-131.
- [19] LIN S, IQBAL J, HU R, et al. Nitrous oxide emissions from yellow brown soil as affected by incorporation of crop residues with different carbon-to-nitrogen ratios: a case study in central China[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, 65(2): 183-192.
- [20] HUANG F, LIN X, YIN K. Effects of algal-derived organic matter on sediment nitrogen mineralization and immobilization in a eutrophic estuary[J]. *Ecological Indicators*, 2022, 138: 108813.
- [21] 沈征涛, 施斌, 王宝军, 等. 土壤有机质转化及CO<sub>2</sub>释放的温度效应研究进展[J]. *生态学报*, 2013, 33(10): 3011-3019. SHEN Z T, SHI B, WANG B J, et al. Research progress on temperature effects of soil organic matter transformation and CO<sub>2</sub> release[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2013, 33(10): 3011-3019.
- [22] 吕顺, 吴志超, 王志伟, 等. 碱预处理稻草补充反硝化碳源特性研究[J]. *水处理技术*, 2012, 38(12): 25-29. LÜ S, WU Z C, WANG Z W, et al. Study on the characteristics of denitrification carbon source supplemented by alkali pretreated straw[J]. *Water Treatment Technology*, 2012, 38(12): 25-29.
- [23] GLASS C, SILVERSTEIN J. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation

- [J]. *Water Research*, 1998, 32(3):831-839.
- [24] 周娅, 买文宁, 代吉华, 等. 硫代硫酸钠联合硫铁矿自养反硝化脱氮性能[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(5):2081-2086. ZHOU Y, MAI W N, DAI J H, et al. Sodium thiosulfate combined with pyrite autotrophic denitrification and denitrification performance[J]. *Chinese Environmental Science*, 2020, 40(5):2081-2086.
- [25] XU L, SU J, HUANG T, et al. Simultaneous removal of nitrate and diethyl phthalate using a novel sponge-based biocarrier combined modified walnut shell biochar with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in the immobilized bioreactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 414:125578.
- [26] GOMES H, MAYES W, ROGERSON M, et al. Alkaline residues and the environment: a review of impacts, management practices and opportunities[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 112:3517-3582.
- [27] LV Y T, ZHANG X, ZHU C, et al. Micro-analysis of nitrous oxide accumulation in denitrification under acidic conditions: the role of pH and free nitrous acid[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 47:102767.
- [28] WANG H, CHEN N, FENG C, et al. Insights into heterotrophic denitrification diversity in wastewater treatment systems: progress and future prospects based on different carbon sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780:146521.
- [29] 张旭, 刘佳, 许兵. 缓释碳源材料及其在低碳氮比废水处理中的应用[J]. *工业用水与废水*, 2021, 52(2):1-5. ZHANG X, LIU J, XU B. Slow-release carbon source materials and their applications in wastewater treatment with low carbon nitrogen ratio[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2021, 52(2):1-5.
- [30] 张海洋, 杨清贤, 杨倩, 等. 水环境中秸秆源溶解有机质的组成及光化学活性特征[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(6):2521-2528. ZHANG H Y, YANG Q X, YANG Q, et al. Composition and photochemical activity characteristics of dissolved organic matter from straw source in aqueous environment[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(6):2521-2528.
- [31] 张雯, 张亚平, 尹琳, 等. 以10种农业废弃物为基料的地下水反硝化碳源属性的实验研究[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(5):1787-1797. ZHANG W, ZHANG Y P, YIN L, et al. Experimental study on carbon denitrification source properties of groundwater based on 10 kinds of agricultural wastes[J]. *Journal of Environmental Science*, 2017, 37(5):1787-1797.
- [32] 罗昱东, 黑生强, 宋广清. 难降解有机氮工业废水氨化预处理技术研究进展[J]. *水处理技术*, 2022, 48(9):21-25. LUO Y D, HEI S Q, SONG G Q. Research progress on ammoniation pretreatment technology for refractory organic nitrogen industrial wastewater[J]. *Water Treatment Technology*, 2022, 48(9):21-25.
- [33] KISKIRA K, PAPIRIO S, VAN HULLEBUSCH E D, et al. Fe(II)-mediated autotrophic denitrification: a new bioprocess for iron bioprecipitation/biorecovery and simultaneous treatment of nitrate-containing wastewaters[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 119:631-648.
- [34] KIM I, CHA D K. Effect of low temperature on abiotic and biotic nitrate reduction by zero-valent iron[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754:142410.
- [35] CHEN S, ZHOU B, CHEN H, et al. Iron mediated autotrophic denitrification for low C/N ratio wastewater: a review[J]. *Environmental Research*, 2023, 216:114687.
- [36] PREZZI M, BANDINI P, CARRARO J A H, et al. Use of recyclable materials in sustainable civil engineering applications[J]. *Advances in Civil Engineering*, 2011, 2011:896016.

(责任编辑:叶飞)