

综述

人工湿地反硝化外加碳源研究进展

肖蕾^{1,2}, 贺锋¹, 黄丹萍^{1,2}, 梁雪^{1,2}, 徐栋¹, 吴振斌¹

(1. 中国科学院水生生物研究所淡水生态和生物技术国家重点实验室, 湖北武汉 430072;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

Research Advances of Adding Extra Carbon Sources to Denitrification for Constructed Wetlands

XIAO Lei^{1,2}, HE Feng¹, HUANG Dan-ping^{1,2}, LIANG Xue^{1,2}, XU Dong¹, WU Zhen-bin¹

(1. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology,

Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

摘要:碳源作为反硝化过程的电子供体,是影响人工湿地反硝化过程的主要因素。污水中碳氮比偏低时,需要考虑使用外加碳源提供反硝化电子供体,以保证反硝化反应的顺利进行。对现有人工湿地反硝化碳源补充材料的优缺点进行对比分析,低分子有机化合物和糖类物质等传统碳源补充材料易被生物降解,但仍存在运输困难、利用率低、易堵塞等问题;纤维素类物质和工业废水等新型碳源补充材料可以降低投资运行成本,但水力停留时间延长、碳源可控性降低等因素阻碍了其大规模的应用。基于各类型碳源材料的优缺点,未来可考虑使用混合碳源的形式提高污水脱氮效率,并加强投加碳源后氮元素的动力学模型和碳源投加方式优化研究。

关键词:人工湿地;碳源;氮;反硝化

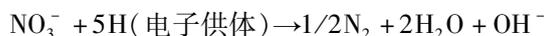
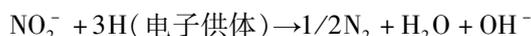
中图分类号:X171.4 文献标志码:A 文章编号:1674-3075(2012)01-0139-05

人工湿地是20世纪70年代发展起来的一种污水处理工艺,指人工设计的、模拟自然湿地结构和功能的复合体,人工湿地通过基质的过滤、吸附、沉淀、离子交换、植物吸收和微生物的分解等物理、化学和生物3重协同作用来实现对污水的高效净化(Hammer et al, 1989)。由于人工湿地可以因地制宜的构建,投资和运行费用低,具有良好水质净化和景观效果等优点,近几十年来,人工湿地已经被广泛用于处理各种污水,如生活污水(Newman & Clausen, 1997)、工业废水(Ji et al, 2002)、暴雨径流(Green & Martin, 1996)、农业面源废水(Braskerud et al, 2002)等,在污染控制方面发挥了独特的作用。随着人工湿地工程实例的逐年增多,尤其是在处理典型南方城市污水、污水处理厂尾水以及河流、

湖泊、水库等水体富营养化问题时,脱氮效率不理想的现状日益凸显。

人工湿地系统通过多种机理的协同作用去除氮,主要包括挥发(卢少勇等, 2006)、氨化(陶敏等, 2008)、硝化反硝化(吴振斌等, 2000)、植物摄取(贺锋等, 2004)和基质吸附(Zhang et al, 2004; 吴振斌等, 2008)。研究表明,湿地中的主要除氮机理是微生物的硝化反硝化作用(贺锋等, 2005),其去氮量占去氮总量的60%~86%(US EPA, 1988)。碳源为反硝化作用提供电子供体,是制约反硝化作用的关键因素。

反硝化作用是在无氧或低氧条件下,微生物将硝态氮和亚硝态氮转化成氮气并释放到大气中的过程。这个过程可以用下列反应式表示:



反硝化作用过程中,微生物在缺氧条件下利用水体中的有机碳作为电子供体,以硝化作用的产物硝态氮和亚硝态氮作为电子受体,将硝态氮和亚硝态氮还原为氮气从系统中去除。可见,碳源是反硝

收稿日期:2011-09-19

基金项目:国家自然科学基金(50808172;51178452);湖北省杰出青年基金(2010CDA093);国家“十一五”水专项(2009ZX07106-002-004)。

通讯作者:贺锋,博士,研究员,博导。E-mail:hefeng@ihb.ac.cn

作者简介:肖蕾,1985年生,女,硕士研究生,主要研究方向为水环境生态工程。E-mail:xiaolei-c617@163.com

化过程所不可缺少的一种物质,生物反硝化过程需要提供足够数量的碳源,保证一定的碳氮比才能使反硝化反应顺利完成(Hume et al, 2002)。

在我国南方比较常见的是低碳氮比的污水,部分城市进水中 COD 浓度低于 200 mg/L。因此,湿地内反硝化作用可能因为缺乏可利用的有机碳而受到抑制(Knowles et al, 1982; Tanner & Kadlec, 2003),补充合适的碳源可以提高脱氮效率。

1 外加碳源种类

现有研究表明,多种物质可以作为反硝化过程的外加碳源,不同物质被反硝化菌利用的程度和代谢产物均不相同,对反硝化过程产生的影响亦不相同(马文漪和杨柳燕, 1998; 邵留等, 2007)。现有的外加碳源大体上可以分为 2 大类:一是传统碳源,以液态有机物为主,包括葡萄糖、甲醇、乙醇和乙酸等;二是新型碳源,包括含纤维素类物质的天然植物和工业废水等。

1.1 传统碳源

目前,污水脱氮工艺研究中大多采用低分子有机物类(如甲醇、乙醇、乙酸等)和糖类物质(如葡萄糖和蔗糖等)作为液体碳源(王宏成等, 2011)。

1.1.1 低分子有机物 低分子有机物易被生物降解和被反硝化细菌利用,且微生物细胞产率较低,在污水脱氮工艺中常常作为外加碳源的首选。甲醇是应用和研究最为广泛的反硝化碳源。Gersberg 等(1983)向湿地中补充甲醇,脱氮效率可达 95%。由于甲醇有毒、运输不便且价格昂贵,污水脱氮中往往选择乙醇作为甲醇的替代品,乙醇作为反硝化过程的外加碳源时,也可以得到较为理想的处理效果。

近年来,乙酸也越来越多地被用作污水脱氮的外加碳源。Pochana 等(1999)报道外加碳源是影响反硝化过程的关键因素之一,以乙酸为碳源能极大地提高同步硝化反硝化的进程。Rustige 等(2007)在使用垂直—水平复合流人工湿地处理垃圾渗滤液时,在水平流段添加了乙酸作为反硝化碳源,垂直流段氨氮的去除率达到 94%,随着乙酸剂量的增加,反硝化速率也随之增加,硝酸盐氮去除率最高可达 98%。Sikora 等(1995)等发现不投加碳源时湿地的硝酸盐去除率仅为 14%~30%,以乙酸盐作为碳源后,硝酸盐去除率上升为 55%~70%。该工艺的不足之处是出水中剩余乙酸的含量较高。

理论上说,碳源分子越小,反硝化菌利用越好,污水的脱氮效果越好(王丽丽等, 2004)。因此,甲

醇、乙醇、乙酸等低分子有机物被认为是理想的外加碳源。但该类碳源也存在一些不容忽视的缺点:如甲醇脱氮的效率虽然高,但本身的毒性会对环境造成潜在的危险(Shrimali & Singh, 2001),其运营成本高,出水的 COD 也较高(吴一平和王旭东, 2005);乙醇、乙酸等碳源虽然毒性没有甲醇强,但运行成本高、出水的有机碳含量超标仍是阻碍其进一步开发使用的瓶颈问题。

1.1.2 糖类物质 糖类物质如葡萄糖和蔗糖不仅是日常生活中常见的甜味剂,且均是优质廉价的化工原料,较适宜作为碳源,处理效果较好,成本也较低。Lu 等(2009)向人工湿地系统中添加葡萄糖作为补充反硝化碳源,发现当硝酸盐氮含量为 30~40 mg/L 时,夏季的脱氮效率可以比未添加的系统提高 20%~50%,冬季可以提高 10%~30%。余丽华等(2009)利用复合垂直流人工湿地特有的通气管和底部放空管,进行碳源调控以改善湿地内部反硝化环境,从而提高系统脱氮性能,发现补充碳源能够很好地提高系统的反硝化能力,且葡萄糖作为补充碳源要优于羧甲基纤维素(CMC)。赵联芳等(2006)使用葡萄糖作为外加碳源,湿地的 C/N 由 2 提高到 8, TN 去除率也由 55% 提高到 89%。姜桂华(2001)发现在脱氮工艺中添加葡萄糖后,硝酸氮去除率明显上升,且在一定范围内,随着葡萄糖量的增加,硝酸氮的去除率也持续上升。Lin 等(2002)使用果糖作为人工湿地反硝化碳源,在进水硝酸盐氮为 40 mg/L 时,随着进水中果糖投加量的增加,湿地系统中硝酸盐的去除率显著提高,当进水 COD/N 为 3.5 时,硝酸盐去除率达到 90% 以上。

以葡萄糖作为碳源,费用高,大大增加了处理工艺的运行成本。以蔗糖为碳源价格相对便宜,但以蔗糖为碳源的反硝化作用容易受溶解氧限制,易产生亚硝酸盐。糖类物质导致高微生物生长量,容易导致工艺出现堵塞现象。由于液态碳源反应速度快,需要不断补充,碳源投加系统等配套设施的建设也增加了运行管理费用,同时,向进水中添加液态碳源从本质上讲只是改变进水性质的一种方式,部分碳源会因氨氧化和硝化作用而浪费,在进水水质波动情况下容易造成碳源投加不足或过量,从而影响出水水质(周海红和王建龙, 2006),也增加了污水处理的成本。

1.2 新型碳源

为了降低水体脱氮成本,弥补传统碳源不足,寻找新型碳源成为目前的研究热点。

1.2.1 纤维素类物质 纤维素类碳源取材方便、来源充足、成本低廉。近年来,富含纤维素类物质的天然固体有机物正逐渐用作外加碳源。纤维素是由葡萄糖通过糖苷键联结而成的线性长链高分子聚合物,也是植物的主要成分之一。植物材料在纤维素分解酶的作用下可以释放出单糖和其他营养元素,作为反硝化的外加碳源。

麦秆做碳源具有便宜、简便等特点。陈云峰等(2010)通过对麦秆、花生壳、红薯干、玉米芯、美人蕉枯叶、可降解餐盒、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和聚羟基脂肪酸酯(PHAs)的预处理及比选,优选出麦秆更适合作为污水处理厂尾水反硝化补充碳源。

纸中含有大量的木质纤维素(纤维素、半纤维素和木质素),在木质纤维素分解菌的作用下可释放出单糖和其他营养元素,作为反硝化碳源。Volkita等(1996)在实验室条件下,以报纸为碳源去除饮用水中的硝酸氮,在该工艺中报纸既是外加碳源,又是微生物生长的基质。试验结果表明,该工艺的脱氮效果明显,进水中,质量浓度为100 mg/L的硝酸盐能在较短时间内完全去除,且出水有机物含量低,没有检出色度和气味,无氮气堵塞和亚硝酸盐积累。该工艺缺点是受温度影响较大,25~32℃时,硝酸盐的去除率是14℃时的3倍多。

赵联芳等(2009)通过实验分析了玉米秸秆、稻壳、木屑及芦苇秆的有机物释放规律及植物体分解对水质的潜在影响,确定芦苇秆为较适宜的植物碳源,将其添加到垂直流人工湿地表面,芦苇秆添加量为1.0 kg/m²时,TN去除率由未添加时的60%提高到80%。

闻岳等(2010)通过向湿地系统中添加经过碱处理和未经碱处理的香蒲残体,发现在实验初期经过碱处理的湿地系统的脱氮效果要明显优于未经处理的湿地系统,试验中期和后期的结果则相反。Ingersoll等(1998)研究了切碎后的香蒲作为反硝化碳源对系统脱氮效果的影响,结果表明添加香蒲的系统是对照系统脱氮效率的10倍。

姜应和等(2011)利用树皮和碎石混合,作为垂直流人工湿地强化反硝化脱氮填料,在进水NO₃⁻-N为50 mg/L,水力负荷0.1 m³/(m²·d)时,出水NO₃⁻-N为9 mg/L左右,硝酸盐去除率可达到80%。

Hume等(2002)还研究了许多常见的天然植物枝条或茎秆作为反硝化碳源和细菌生长的基质,比较了浮萍、芦苇、香蒲和石莲花4种水生植物作为外加碳源对系统反硝化效率的影响,认为香蒲和石莲

花的硝酸盐去除率高于浮萍和芦苇。

固态碳源的投加提高了系统的脱氮效率,但脱氮效率并不随着投加量的增加而持续提高,一般认为当系统中BOD₅/TN为3~5及以上时碳源充足(杨思璐,2008)。

以天然有机物作为碳源的最大优点是投资与运行成本低。然而,利用天然固体有机物作为反硝化系统的碳源,同样存在一些问题亟待解决,如需要较长的水力停留时间、碳源可控性降低等。

1.2.2 工业废水 各种工业废水一般都是高碳源废水,若能将它们作为反硝化的外加碳源,不仅能实现经济的外加碳源投加方式,还能解决部分工业废水的处理问题。现在国内外有许多研究者开始了这方面的探索。Vymazal等(2003)提出将垂直流—水平流进行分流,部分进水超越垂直段,直接进入水平流人工湿地以增加系统反硝化碳源。谭洪新等(2007)利用潜流—表面流组合湿地处理Anoxic-Oxic工艺(A/O工艺)出水发现,由于A/O工艺反应器消耗了大量的COD,使得湿地接受的有机物负荷相当低,进水C/N严重失调,导致湿地系统脱氮效率受到了进水碳源的限制,通过向湿地进水中混合少量城市原污水,将湿地进水的C/N从1.00升高到3.55,提高了湿地系统的反硝化效率,总氮去除率可达65.9%,面积负荷提高到5.42 g/(m²·d),是原工艺面积负荷的3.4倍。

以工业废水作为外加碳源时,反硝化速率很大程度上受到了原污水中低分子有机物含量的限制,如果原污水中低分子有机物含量低,将不会有有效的提高湿地系统的反硝化效率(刘刚等,2010)。因此,以工业废水作为外加碳源时,应选择低分子有机物含量较高的污水,同时必须控制污水的投加比例,防止出水水质恶化。

2 不同种类外加碳源对比

反硝化菌在不同的碳源下,通过不同的呼吸途径,不仅产生的能量不同,而且细胞的产率也不相同,有机物质并非全部发生氧化,还有部分转化成为细胞物质。有机物质转化成细胞的利用率越低,则对其的需求量就会越大(杨殿海,1995;章非娟,1996)。反硝化菌的细胞产率与所采用的碳源的性质密切相关。一般来说,在反硝化过程中,易于生物降解的有机物是最好的电子供体,不仅其硝化速率快,而且还能够提高系统处理能力的稳定性。

甲醇的消化率很高,极易被反硝化细菌所利用,

但其价格高、有毒性且运输不便;乙醇作为甲醇的替代物提高硝化速率效果明显,但是其反应快需要需经常添加,提高了运行管理费用;糖类物质如葡萄糖、蔗糖、果糖等也存在运行管理费用高的问题,同时,微生物的高生长量也容易引起湿地堵塞,且低分子糖类容易随水流失,所以将其作为外加碳源时,碳的利用率较低。

纤维素类物质价廉易得,储量丰富,以天然有机物为碳源的最大优点是投资与运行成本低。其次,其具有缓效释放的功能,可以稳定的释放湿地系统中反硝化所需的碳源,克服了液体碳源需经常添加的困难,后续管理方便。大量的植物纤维作为废弃物,浪费资源还造成二次污染,以植物作为碳源达到了废物利用的目的,符合我国提出的节能减排要求。但由于其需要较长的水力停留时间等原因,目前还不适宜大规模实际应用。

以工业废水作为外加碳源,反硝化速率很大程度上受到原污水中低分子有机物含量的限制,应根据现场条件,尽量选择低分子有机物含量较高的污水,同时控制污水的投加比例,防止出水水质恶化。

3 外加碳源研究的发展方向

3.1 投加方式优化

无论是传统碳源还是新型碳源,其投加量过少会导致反硝化反应不完全,出水硝酸氮含量超标,投加量过多会影响出水质量,甚至造成水质恶化。因此,投加碳源后氮元素的动力学模型和碳源投加方式优化(投加量、投加位置和投加时间等)等研究工作亟待进一步开展。

3.2 混合碳源

以单一物质作为外加碳源往往存在各种问题,理想的碳源必须价廉高效,未来外加碳源的研究方向可以考虑采用混合碳源的进行反硝化脱氮。单一物质作为外加碳源时,仅一部分细菌能直接利用它,混合碳源作为反硝化反应的电子供体时,多种类型的细菌可利用不同的物质获取所需能量,其反硝化速率优于单一碳源情况。另外,以混合物质为外加碳源可以使工艺系统在处理效果、成本、管理等多方面得到优化。因此,未来外加碳源的研究方向应着眼于多种物质复合,相互之间取长补短,而不是仅选择某种单一的物质。

参考文献

- 贺锋,吴振斌,陶菁,等. 2005. 复合垂直流人工湿地污水处理系统硝化与反硝化作用[J]. 环境科学,26(1):47-50.
- 贺锋. 2004. 复合垂直流构建湿地水处理工艺的设计及其对营养物质氮的净化效果研究[D]. 武汉:中国科学院水生生物研究所.
- 姜桂华. 2001. 碳源对人工微生物脱氮的影响研究[J]. 水资源保护,63(1):29-30.
- 姜应和,李超. 2011. 树皮填料补充碳源人工湿地脱氮初步试验研究[J]. 环境科学,32(1):158-164.
- 刘刚,闻岳,周琪. 2010. 人工湿地反硝化碳源补充研究进展[J]. 水处理技术,36(4):1-5.
- 卢少勇,金相灿,余刚. 2006. 人工湿地脱氮机理[J]. 生态学报,26(8):2670-2677.
- 马文漪,杨柳燕. 1998. 环境微生物工程[M]. 南京:南京大学出版社.
- 邵留,徐祖信,尹海龙. 2007. 污染水体脱氮工艺中外加碳源的研究进展[J]. 工业水处理,27(12):10-14.
- 余丽华,贺锋,徐栋,等. 2009. 碳源调控下复合垂直流人工湿地脱氮研究[J]. 环境科学,30(11):3300-3305.
- 谭洪新,刘艳红,周琪,等. 2007. 添加碳源对潜流+表面流组合湿地脱氮除磷的影响[J]. 环境科学,28(6):1209-1215.
- 陶敏,贺锋,徐栋,等. 2008. 复合垂直流人工湿地氧化还原特性及不同功能区净化作用研究[J]. 长江流域资源与环境,17(2):291-294.
- 王宏成,伍昌年,郑树兵,等. 2011. 污水反硝化过程外加碳源研究进展[J]. 中国西部科技,10(7):15-17.
- 王丽丽,赵林,谭欣,等. 2004. 不同碳源及其碳氮比对反硝化过程的影响[J]. 环境保护科学,30(1):15-18.
- 吴一平,王旭东. 2005. 初沉污泥作为生物脱氮除磷快速碳源的转化因素研究[J]. 西安科技大学学报:自然科学版,37(4):501-503.
- 吴振斌,陈辉蓉,雷腊梅,等. 2000. 人工湿地系统去除藻毒素研究[J]. 长江流域资源与环境,(9):242-247.
- 吴振斌. 2008. 复合垂直流人工湿地[M]. 北京:科学出版社.
- 徐亚同. 1994. 不同碳源对生物反硝化的影响[J]. 环境科学,15(2):29-32.
- 杨殿海,章非娟. 1995. 碳源和碳氮比对焦化废水反硝化工艺的影响[J]. 同济大学学报,23(4):413-416.
- 杨思璐. 2008. 潜流人工湿地启动期反硝化碳源补充技术研究[D]. 上海:同济大学.
- 章非娟,杨殿海,傅威. 1996. 碳源对生物反硝化的影响[J]. 给水排水,22(7):26-28.
- 赵联芳,朱伟,高青. 2009. 补充植物碳源提高人工湿地脱氮效率[J]. 解放军理工大学学报,10(6):644-649.

- 赵联芳,朱伟,赵建. 2006. 人工湿地处理低碳氮比污染河水时的脱氮机理[J]. 环境科学学报, 26(11): 1821-1827.
- 周海红,王建龙. 2006. 利用可生物降解聚合物同时作为反硝化微生物的碳源和附着载体研究[J]. 中国生物工程杂志, 26(2): 95-98.
- Braskerud B C. 2002. Factors affecting nitrogen retention in small constructed wetlands treating agricultural non-point source pollution [J]. Ecological Engineering, 18: 351-370.
- Gersberg R M, Elkins B V, Coldman C R. 1983. Nitrogen removal in artificial wetlands [J]. Water Research, 17 (9): 1009-1014.
- Green M B, Martin J R. 1996. Constructed reed beds cleans up storm overflow on small wastewater treatmentworks [J]. Wat Environ Res. , 68: 1054-1060.
- Hammer D A. 1989. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Municipal, and Agricultural [M]. Michigan: Lewis Publishers Inc. : 5-20.
- Hume N P, Flemming M S, Home A J. 2002. Denitrification potential and carbon quality of four aquatic plants in wetland microcosms [J]. Soil Science Society of America Journal, 66 : 1706-1712.
- Ingersoll T L, Baker L A. 1998. Nitrate removal in wetland microcosms [J]. Water Research, 32(2): 667-684.
- Ji G D, Sun T H, Zh Q X, et al . 2002. Constructed subsurface flow wetland for treating heavy oil-produced water for the Liaohe Oilfield in China [J]. Ecological Engineering, 18 : 459-465.
- Knowles R. 1982. Denitrification [J]. Microbiological Reviews, 46 : 43-70.
- Lin Y F, Jing S R, Wang T W, et al. 2002. Effects of macrophytes and external carbon sources on nitrate removal from groundwater in constructed wetlands [J] . Environmental Pollution, 119 : 413-420.
- Lu S L, Hu H Y, Sun Y X, et al. 2009. Effect of carbon source on the denitrification in constructed wetlands [J] . Environmental Sciences, 21 : 1036-1043.
- Newman J M, Clausen J C. 1997. Seasonal effectiveness of a constructed wetland for processing milkhouse wastewater [J]. Wetlands, 17 (3): 375-382.
- Pochana K, Keller J. 1999. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND) [J] . Water Science and Technology, 39(6) : 61-68.
- Rustige H, Ndde Erwin. 2007. Nitrogen elimination from landfill leachates using an extra carbon source in subsurface flow constructed wetlands [J]. Water Science and Technology, 56 (3) : 125-133.
- Sikora F J, Tong Z, Behrends L L, et al. 1995. Ammonium removal in constructed wetlands with recirculating subsurface flow: Removal rates and mechanisms [J]. Water Science and Technology, 32(3): 193-202.
- Shrimali M, Singh K P. 2001. New methods of nitrate removal from water [J] . Environmental Pollution, 112(3) : 351-359.
- Tanner C C, Kadlec R H. 2003. Oxygen flux implications of observed nitrogen removal rates in subsurface-flow treatment wetlands [J] . Water Science Technology, 48 (5) : 191-198.
- US EPA. 1988. Design manual of constructed wetlands and aquatic plant systems for municipal wastewater Treatment [M]. EPA 625/1-88/022: 23-25.
- Volokita M, Abeliovich A, Soares M I M. 1996. Denitrification of groundwater using cotton as energy source [J] . Water Science and Technology, 34(1) : 379-385.
- Vymazal J, Masa M. 2003. Horizontal subsurface flow constructed wetland with pulsing water level [J]. Water Science and Technology, 48(5): 143-148.
- Wen Y, Chen Y, Zheng N, et al . 2010. Effects of plant biomass on nitrate removal and transformation of carbon sources in subsurface-flow constructed wetlands [J] . Bioresource Technology, 101: 7286-7292.
- Zhang X, Wu W Z, Wen D H, et al. 2004. Adsorption and desorption of ammonia-nitrogen onto nature zeolite [J]. Environmental Chemistry, 22 (2) .

(责任编辑 杨春艳)