

以 4 种天然植物材料为碳源的固相反硝化研究

彭锦玉¹, 张克峰², 王全勇¹, 丁万德²

(1. 中国城市建设研究院有限公司, 北京 100120; 2. 山东建筑大学, 山东济南 250101)

[摘要] 针对污水处理反硝化过程碳源不足导致的脱氮效率低的问题, 以美人蕉、芦竹、香茅、香蒲 4 种天然植物材料为研究对象, 首先通过静态释放实验探究了经预处理的不同植物材料的释碳性能和氮磷释放规律; 然后以 4 种经预处理的植物材料作为外加碳源, 考察了其反硝化脱氮能力; 最后利用扫描电镜对预处理前后植物材料表面微观结构进行了表征。结果表明: 不同植物材料水解释碳存在差异, 其中香茅释碳量最大, 芦竹次之; 相较于美人蕉和香蒲, 以芦竹和香茅作为外加碳源的反硝化脱氮效果更好, 平均 NO_3^--N 去除率分别达到 90.53% 和 89.46%; 碱处理后的植物材料表面粗糙程度由大到小依次为香茅>芦竹>美人蕉>香蒲; 芦竹和香茅更适宜作为碳源材料。

[关键词] 天然植物材料; 反硝化; 缓释碳源; 预处理

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2021)10-0104-05

Solid phase denitrification using four natural plant materials as carbon sources

PENG Jinyu¹, ZHANG Kefeng², WANG Quanyong¹, DING Wande²

(1. China Urban Construction Design & Research Institute, Beijing 100120, China;

2. Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract: In order to solve the problem of low denitrification efficiency caused by insufficient carbon sources in the denitrification process of wastewater treatment, four natural plant materials including canna, arundo, citronella and cattail, were taken as the research objects. The carbon release performance, nitrogen and phosphorus release rules of different plant materials after pretreatment were investigated through static release tests. Besides, the denitrification capacity of four plant materials after pretreatment was also studied. The surface microstructures of plant materials before and after pretreatment were characterized by scanning electron microscope. The results showed that the four plant materials have different carbon release performance in water, and the carbon released by citronella was the largest, followed by arundo. Compared with canna and cattail, arundo and citronella had better denitrification efficiency, with an average removal rate to NO_3^--N about 90.53% and 89.46%, respectively. The surface roughness of plant materials after alkali treatment was in the order of citronella, arundo, canna and cattail. Arundo and citronella are more suitable as carbon source materials.

Key words: nature plant material; denitrification; slow-release carbon source; pretreatment

生物脱氮是彻底消除水中硝酸盐污染和降低脱硝成本的有效方法, 其中水体中碳氮比(C/N)是制约异养反硝化脱氮效果的关键因素^[1]。对我国不同地区污水处理厂尾水水质的统计结果表明, 一般尾水中的碳氮比<3, 显然对尾水进行深度脱氮时碳源是不足的, 这在很大程度上制约了反硝化进程, 导致

污水厂出水中的总氮(TN)往往过量排放, 很难达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中的一级 A 排放标准。因此, 对污水进行深度脱氮往往需要外加碳源^[2]。目前, 常用的外加碳源为传统的甲醇、乙醇和乙酸钠等^[3], 然而其存在成本高和运行要求高^[4]等缺陷。因此, 开发新型固体碳源已

[基金项目] 中国城市建设研究院有限公司科技创新基金项目(Y2000X100)

成为反硝化脱氮研究的热点之一。

目前,固体缓释碳源主要分为3大类:以纤维素为主的天然材料、人工合成的可生物降解的高分子材料和对天然材料进行改性所得的新型材料^[5-7]。其中,以纤维素为主的天然材料如农业废弃物、天然植物材料等由于来源广泛、取材方便、经济安全等优点而备受关注。此外,植物材料中含有丰富的纤维素、半纤维素和木质素,其被分解后会生成糖类和少量营养元素,不仅可以为微生物提供反硝化所需要的碳源,还可以促进微生物的生长^[8]。然而值得注意的是,植物材料由于木质素的包裹性、有色物质的排放性和化学耗氧量(COD)释放的不稳定性限制了其在实际工程中的广泛应用。金赞芳等^[9]以稻草和木屑为碳源进行反硝化研究,研究表明,由于稻草和木屑中所含的易被细菌降解的纤维素较少,在易降解纤维素被利用完后,纤维素降解菌提供碳源的速度减慢,导致反应器出现了明显的亚硝酸盐累积现象。因此,对植物材料的选择及其预处理的研究意义重大。

本研究选取美人蕉、芦竹、香茅、香蒲4种植物材料为研究对象,对其进行预处理后,首先通过静态释放实验比较分析了4种植物材料有机物和氮素释放规律;然后通过反硝化实验研究了其作为外加碳源的反硝化脱氮效果,优选出2种具有反硝化潜力的植物材料。该项研究可为新型缓释碳源的开发应用提供数据参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:FA2004N电子分析天平、UV754N紫外分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;HCA-102标准COD消解器,江苏泰州市华晨仪器有限公司;HH-WO恒温水浴锅,上海绪航科学仪器有限公司;TS-200B恒温振荡培养箱,上海天星试验仪器制造有限公司;PHS-3E型pH计,梅特勒-托利多(上海)有限公司;DHG-9053A电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏试验设备有限公司;高压蒸汽灭菌锅,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;JEM-2100扫描电镜,JEOL捷欧路(北京)科贸有限公司。

试剂:硝酸钾、磷酸二氢钾、碘化汞、碘化钾、氢氧化钠、硫酸银、酒石酸钾钠、重铬酸钾、盐酸、氨基

磺酸、硫酸亚铁铵、硫酸,所有试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 4种植物材料的预处理

收集美人蕉、芦竹、香茅、香蒲4种植物材料的茎叶部分,洗净后置于60℃烘箱中烘干至恒重,然后剪成2~3cm的小段。分别将其浸泡在质量分数为4%的NaOH溶液中,于90℃水浴恒温加热1h。然后用超纯水清洗4种植物材料至上清液呈中性,再分别于60℃烘箱中进行烘干处理。用密封袋保存,备用。

1.2.2 4种植物材料静态释碳实验

称取预处理后的4种植物材料各3g,分别置于盛有250mL超纯水的锥形瓶中,然后用橡胶塞塞紧瓶口,置于25℃的恒温培养箱中进行静态释碳实验。每种植物材料设置3组平行实验,每隔24h用纱布过滤浸泡液,测定浸泡液中的COD、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、TN、TP。之后重新换水浸泡,综合评价4种植物材料的静态释碳能力。其中,静态释碳实验持续31d,静态释氮、释磷实验持续15d。

1.2.3 4种植物材料为碳源的反硝化实验

称取预处理后的4种植物材料各3g,分别置于250mL的锥形瓶中,然后向其中加入200mL的实验配水(TN为50mg/L,TP为10mg/L),再加入50mL驯化1个月的活性污泥(污泥取自济南光大水务一厂二沉池,按照碳氮比为10:1投加乙酸钠作为碳源进行驯化),加入前对污泥水洗以去除残留有机物、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N。将实验体系pH调至7.5,然后用橡胶塞塞紧瓶口,用高压氮气吹洗水样后将锥形瓶置于恒温振荡培养箱中,温度设置为28℃,转速设置为100r/min。每24h更换锥形瓶中的实验配水,并将pH调至7.5;换水后再次用高压氮气吹洗水样,保证瓶内的缺氧环境。每隔24h取水样,过0.45μm滤膜,测定滤液中的COD、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N。实验共持续15d。实验装置如图1所示。

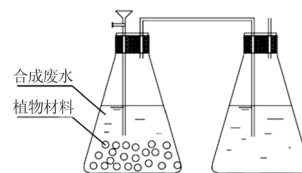


图1 反硝化实验装置

Fig. 1 Experimental device of denitrification

1.2.4 4种植物材料结构表征

将预处理前后的4种植物材料置于鼓风干燥箱中,于60℃下烘干,然后采用扫描电镜观察预处理前后植物材料的表面微观形貌。

1.2.5 分析方法

本实验的检测指标包括COD、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、TN、TP、pH。其中, NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、TN、TP等常规指标的测定参照《水和废水监测分析方法》^[10];COD、pH采用仪器厂商提供的方法测定。

2 结果与讨论

2.1 静态释碳实验结果

2.1.1 4种植物材料静态释碳特性

4种植物材料的静态释碳特性如图2所示。

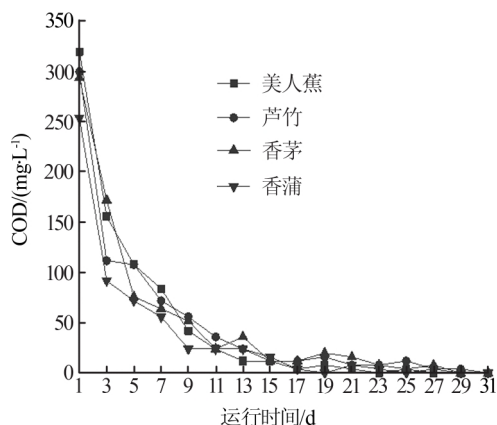


图2 4种植物材料的释碳特性

Fig. 2 Carbon release of four plant materials

由图2可知,4种植物材料具有基本相同的释碳特性,释碳速率表现为先快后慢。在最初的9d内,4种植物材料有机物释放迅速;第11天时浸出液中的COD均下降到50mg/L以下;此后COD的释放速度缓慢,且释放量大幅减小,进入稳定释碳阶段。美人蕉、芦竹、香茅、香蒲的COD释放量均在第1天时达到最大值,分别为320、300、294、254mg/L;释碳稳定之后,4种植物材料的平均的COD释放量分别为6.2、12.4、12.7、7.6mg/L。在实验周期内,就释碳总量而言,香茅>芦竹>美人蕉>香蒲。分析2阶段的释碳过程:第1阶段,4种植物材料中的水溶性有机物溶胀溶解,其表面附着的小分子有机物大量溶出,短时间内快速释放^[11];第2阶段,则是不溶性有机物缓慢释放到溶液中,主要是自身纤维素和半纤

维素的分解,由于清水中缺乏微生物,因此只有微量的微生物缓慢分解^[12-13],导致释碳水平较低。

2.1.2 4种植物材料氮素释放特性

4种植物材料的氮素释放情况如图3所示。

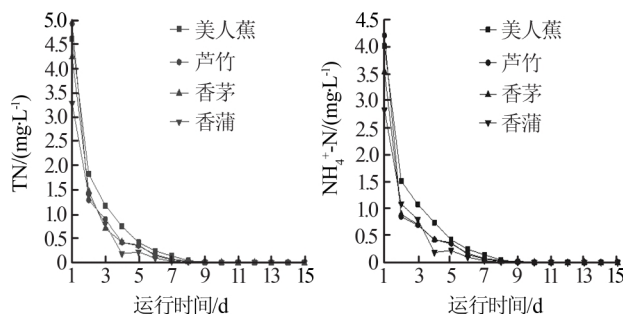


图3 4种植物材料的氮素释放情况

Fig. 3 Nitrogen release of four plant materials

植物体内含有蛋白质,其中的氮元素在蛋白质水解过程中会释放到水体中。由图3可知,4种植物材料的TN和 NH_4^+ -N释放特性与其COD的释放特性相似。就TN而言,芦竹、美人蕉、香茅、香蒲均在第1天达到最大释放量,分别为4.932、4.622、4.246、3.288mg/L;从第8天开始,4种植物材料浸出液中的TN一直维持在较低水平,此时植物材料中的蛋白质基本水解完全。纵观整个实验过程,美人蕉的TN累积释放量最大,为9.267mg/L;其次分别是芦竹、香茅,香蒲的TN累积释放量最小,为6.043mg/L。结合 NH_4^+ -N释放情况来看,植物材料浸出液中的N主要以氨氮的形式存在,4种植物材料 NH_4^+ -N累计释放量大小与TN保持一致。

2.1.3 4种植物材料磷素释放特性

4种植物材料的磷素释放情况如图4所示。

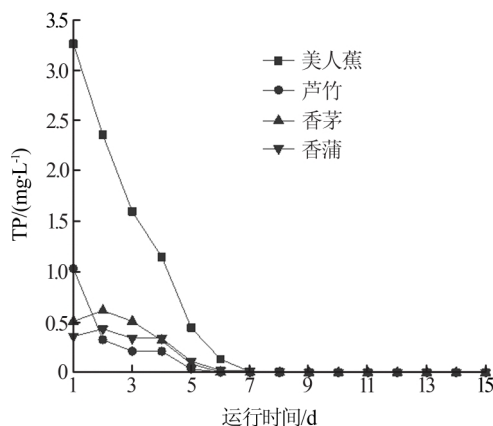


图4 4种植物材料磷释放情况

Fig. 4 Phosphorus release of four plant materials

由图4可知,美人蕉和芦竹的TP释放量随时间的延长呈逐步降低的趋势,总体释放特性与COD类似;2种植物材料均在第1天时达到最大TP释放量,分别为3.268、1.035 mg/L;从第7天开始,浸出液中基本检测不出TP。而香茅和香蒲的TP释放量随时间的延长呈先升高后降低的趋势,2种植物材料均在第2天时达到最大TP释放量,分别为0.618、0.434 mg/L;从第6天开始,2种植物材料不再释放磷。TP总释放量的大小顺序为美人蕉>芦竹>香茅>香蒲。

在实际应用中,植物材料释放过多的TN会导致反硝化处理中的碳氮比降低,影响脱氮效果^[14];而且会增加后续污水处理的难度,容易出现出水TN超标问题。TP释放过多同样会引发相同的问题。因此,应选择释碳量高且二次污染较少的植物材料作为外加碳源。就静态实验结果而言,芦竹和香茅更具优势,具有作为外加碳源的潜力。

2.2 反硝化实验结果

4种植物材料作为外加碳源的反硝化脱氮效果如图5所示。

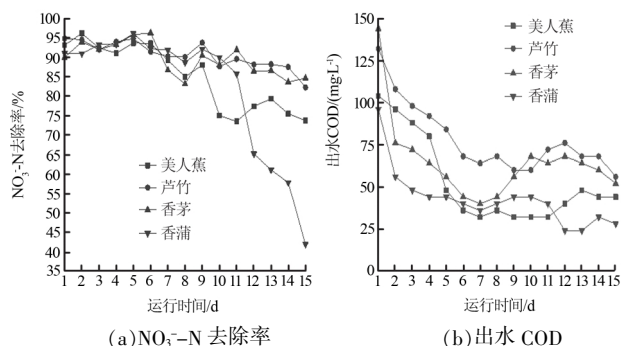


图5 4种植物材料作为外加碳源的反硝化脱氮效果

Fig. 5 Denitrification effect of four plant materials as external carbon source

从图5(a)可以看出,在实验初始阶段,4种植物材料的反硝化脱氮效果均较好,前6 d的 NO_3^- -N去除率均在90%以上,但后续实验的反硝化脱氮效果则各不相同。以芦竹和香茅为碳源时,实验周期内一直保持着较高的 NO_3^- -N去除率,平均 NO_3^- -N去除率分别达到90.53%和89.46%,可见这2种植物材料的生物降解性更优,其释放出的小分子有机物可被微生物有效利用。以美人蕉作为碳源时,在前9 d能保持较好的反硝化效果,之后 NO_3^- -N去除率有所下降,下降后的 NO_3^- -N去除率维持在75%左右。

以香蒲作为碳源,反硝化效果从第9天开始下降,此后脱氮效率一直降低,待实验结束时, NO_3^- -N去除率已降至41.99%,反硝化效果不理想。

从图5(b)可以看出,4种植物材料前7 d的反硝化出水COD呈快速降低的趋势,表明植物材料表面附着的小分子有机物被微生物大量利用,表现出良好的脱氮效果,这与图5(a)中 NO_3^- -N去除率的变化趋势相吻合。在后续实验中,芦竹和香茅的反硝化出水COD明显高于美人蕉和香蒲,表明芦竹和香茅能够为反硝化脱氮提供足够多的碳源,从而保持着较高的脱氮效率;而美人蕉和香蒲由于后期释碳不足,碳氮比显著降低,可被利用的小分子有机物不足以维持微生物的正常需求,导致反硝化速率降低, NO_3^- -N去除率也随之降低。实验周期内,美人蕉、芦竹、香茅、香蒲的反硝化平均出水COD分别为52.8、78.3、64.8、42.7 mg/L 。实验结果表明,相比美人蕉和香蒲,芦竹和香茅作为碳源的反硝化效果更佳。

2.3 4种植物材料结构表征

表面粗糙度对微生物的黏附和生长有着重要影响,具有良好表面粗糙度的生物膜载体可为微生物增殖提供有利的条件^[15]。在反硝化脱氮过程中,植物材料不仅要给微生物提供充足的有机物,还要充当微生物附着的载体。材料表面越粗糙,则越有利于微生物附着,这对高效脱氮起着至关重要的作用。图6是预处理前后4种植物材料的表面形态变化。

由图6可知,在预处理之前,4种植物材料表面纤维排列紧密,表面粗糙程度由强到弱依次为美人蕉>芦竹>香蒲>香茅。未经处理的4种植物材料表面都较为光滑,不适宜作为微生物的载体,且材料表面均有少量颗粒状物体,可能是植物内部生物质干燥后在植物表面形成的无机盐颗粒。经碱处理后,4种植物材料表面结构明显发生变化,表面纤维排列疏松,纤维结构被破坏,表面变得粗糙,粗糙程度由强到弱依次为香茅>芦竹>美人蕉>香蒲。由此可见,香茅和芦竹更易于微生物的附着生长,这与2种植物材料作为碳源反硝化脱氮效果好的结果相一致。

3 结论

(1)不同植物材料释碳能力不同,在实验周期内就释碳总量而言,香茅>芦竹>美人蕉>香蒲。芦竹和香茅释碳水平更高,持续释碳能力更强,且其浸出液

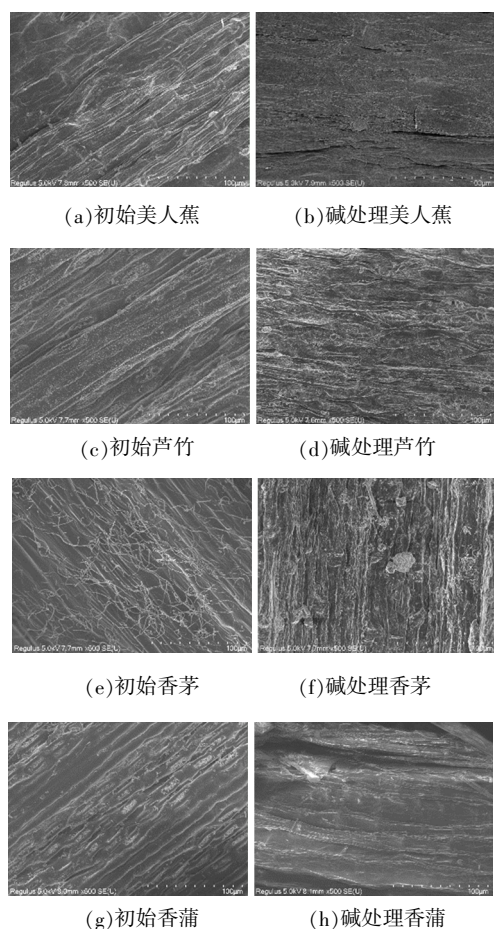


图6 4种植物材料预处理前后扫描电镜分析

Fig. 6 SEM analysis of four plant materials before and after pretreatment

中TN和TP含量不高。

(2)相较于美人蕉和香蒲,以芦竹和香茅作为外加碳源的反硝化效果更好,在实验周期内其一直保持着较高的 NO_3^- -N去除率,且释碳持久稳定。

(3)碱处理能够有效破坏植物材料内部结构,降低纤维素结晶度。经碱处理后,相比于美人蕉和香蒲,芦竹和香茅表面更粗糙,更有利于微生物附着生长。

综上,相较于美人蕉和香蒲,芦竹和香茅更适宜作为碳源材料。

参考文献

[1] 胡新,鹿飞,李修好,等. 好氧挡板式生物反应器去除氮素化合物

的研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(10): 51-54.

- [2] WU Weizhong, YANG Feifei, YANG Luhua. Biological denitrification with a novel biodegradable polymer as carbon source and biofilm carrier[J]. Bioresource Technology, 2012, 118: 136-140.
- [3] FEYEREISEN G W, MOORMAN T B, CHRISTIANSON L E, et al. Performance of agricultural residue media in laboratory denitrifying bioreactors at low temperatures[J]. Journal of Environmental Quality, 2016, 45(3): 779-787.
- [4] 裴廷权, 杨小毛, 刘欢, 等. 不同缓释碳源对低碳氮比污水反硝化的影响[J]. 工业水处理, 2013, 33(5): 40-43.
- [5] WANG Ruigang, ZHAO Xin, LIU Hai, et al. Elucidating the impact of influent pollutant loadings on pollutants removal in agricultural waste-based constructed wetlands treating low C/N wastewater[J]. Bioresource Technology, 2019, 273: 529-537.
- [6] WANG Jianlong, CHU Libing. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process[J]. Biotechnology Advances, 2016, 34(6): 1103-1112.
- [7] 孙金昭, 李明杰, 林恒兆, 等. 湿地植物作为低C/N比生活污水反硝化碳源的研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(10): 28-32.
- [8] 蓝梅, 许志欣, 孙文叶. 缓释碳源材料的选择与制备探究[J]. 工业水处理, 2017, 37(2): 24-28.
- [9] 金赞芳, 李文腾, 潘志彦, 等. 地下水硝酸盐去除方法[J]. 水处理技术, 2006, 32(8): 34-37.
- [10] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 210-284.
- [11] KAUR K, PHUTELA U G. Enhancement of paddy straw digestibility and biogas production by sodium hydroxide-microwave pretreatment[J]. Renewable Energy, 2016, 92: 172-184.
- [12] YANG Xiaoli, JIANG Qi, SONG Hailiang, 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.
- [13] 李华, 周子明, 刘青松, 等. 稻壳作为反硝化碳源在海水中的脱氮性能研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(3): 58-61.
- [14] 唐丹琦, 王娟, 郑天龙, 等. 聚乳酸/淀粉固体缓释碳源生物反硝化研究[J]. 环境科学, 2014, 35(6): 2236-2240.
- [15] 王玥, 秦帆, 唐燕华, 等. 农业废弃物作为反硝化脱氮外加碳源的研究[J]. 林业工程学报, 2019, 4(5): 146-151.

[作者简介] 彭锦玉(1988—), 硕士研究生. E-mail: pjy876@163.com. 通讯作者: 王全勇, 博士, 教授级高级工程师. E-mail: hkyys@vip.sina.com.

[收稿日期] 2021-08-02(修改稿)