

新型反硝化固体碳源释碳性能研究

邵留¹, 徐祖信^{2*}, 王晟², 金伟², 尹海龙²

(1. 上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要:碳源在生物硝酸盐去除过程中起着重要的提供电子供体的作用, 因此是生物反硝化的核心物质之一。选出玉米芯、稻壳、稻草、木屑 4 种农业废弃物做为反硝化碳源和生物膜载体, 研究了 4 种碳源物质的释碳规律及外界因子对其释碳能力的影响。结果表明, 4 种碳源材料的释碳过程均满足二级动力学方程; 比较而言, 稻草的有机物释放量最大, 释放速率也最快, 24 h 内溶液 COD 浓度就超过了 30 mg/(g·L); 木屑的有机物释放量最少, 木屑的释碳能力是 4 种材料中最差的, 整个研究过程中溶液 COD 浓度始终未超过 17 mg/(g·L)。综合比较而言, 玉米芯更适宜作为反硝化碳源。正交试验表明, 固液比的增加和水温的提高都会导致碳源释碳能力的提高, 而水体 pH 的变化则对碳源释碳能力没有显著的影响; 水温、pH 值、固液比对碳源材料的释碳影响显著程度排序依次为固液比 > 水温 > pH 值。

关键词:反硝化; 固体碳源; 农业废弃物; 释碳; 硝酸盐

中图分类号:X522 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2011)08-2323-05

Performance of New Solid Carbon Source Materials for Denitrification

SHAO Liu¹, XU Zu-xin², WANG Sheng², JIN Wei², YIN Hai-long²

(1. College of Fisheries and Life, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Organic carbon is needed as the electron donor in the process of reduction of nitrate transformation to nitrogen gas, which is essential for biological denitrification. Based on previous research, agriculture wastes including corncob, rice hull, rice straw and sawdust were selected as potential carbon source for denitrification. Using the static organic material of carbon source leaching kinetics test and orthogonal experiments of external factors on carbon emission process, carbon release and its mechanism of a variety of carbon materials were studied. Study showed that release process of various types of carbon source materials follows the second dynamics formula, the release curve displayed a better double-reciprocal relationship. It revealed that release amount of rice straw was the highest and sawdust was the lowest. Results showed that corncob could better be used as carbon source for denitrification. Orthogonal test indicated that the increasing of solid-liquid ratio and water temperature would lead to an enhanced release capacity of carbon, however, the change of pH had no significant effect on release capacity of carbon; according to significant degree of water temperature, pH, solid-liquid ratio impacted on the carbon release, it was sorted by solid-liquid ratio > temperature > pH.

Key words: denitrification; solid carbon source; agriculture waste; carbon release; nitrate

依据生物反硝化理论, 碳源是异养反硝化反应的核心基质, 而碳源材料释碳规律及其影响因素是选择合适碳源的重要指标。现有的反硝化外加碳源大体上可以分为两大类: 一是传统型外加碳源。传统的反硝化碳源以葡萄糖、甲醇、乙醇、乙酸等液态有机物为主; 二是新型外加碳源。新型碳源主要是以一些低廉的固体有机物为主, 包括含纤维素类物质的天然植物及一些可生物降解的聚合物等^[1]。基于安全性和经济性等方面的优势, 富含纤维素的天然材料正日益成为新型反硝化碳源的研究热点。在生物反硝化脱氮工艺中加入固体碳源, 可同时起到为生物体提供生长载体的作用, 为反硝化细菌创造一个更稳定的生存环境。目前已有不少研究结果表明以富含纤维素的固态有机物作为反硝化作用的外加碳源, 可以取得较好的硝酸盐去除效果^[2~14]。

本研究针对低碳氮比水体由于缺乏电子供体

(碳源) 而导致生物反硝化无法顺利进行的问题, 提出以农业废弃物做为反硝化外加碳源的设想。本着廉价、易得的原则, 本研究选取了玉米芯、稻壳、稻草、木屑共 4 种农业废弃物作为反硝化外加碳源的备选材料。采用静态有机碳释放的方式开展备选碳源材料的释碳机制的研究。以单位质量材料释放的 COD 作为有机碳释放衡量指标, 结合数学模拟, 分析其释碳动力学及供碳机制。本研究的目的是通过该试验, 摸索出碳源在各种条件下的释放规律, 进一

收稿日期: 2010-09-17; 修订日期: 2010-12-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51008219); 上海高校选拔培养优秀青年教师科研专项基金项目(ssc09003); 上海市教育委员会重点学科建设项目(J50701); 上海海洋大学博士启动基金项目(A2400090143); 环境科学上海市教育高地基金项目

作者简介: 邵留(1980~), 女, 博士, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: sl317500@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xzx@stesm.gov.cn

步解释不同种类固体碳源间的脱氮效果差异,从而更好地指导实际应用.

1 材料与方法

1.1 材料

所用试验材料(玉米芯、稻壳、稻草、木屑)收购于上海市崇明县农村地区.回收后洗净、晾干,储藏于干燥箱中.

1.2 碳源释碳动力学研究

分别称取备用的4种碳源材料(玉米芯、稻壳、稻草、木屑)各10 g,灭菌后放入1 L的具塞三角瓶中,注入800 mL去离子水,采用注射器经软管取样.试验温度控制在 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,pH在7.2~7.5之间.分别在第0、1、2、4、8、12、24、36、48、60、72、96、120和168 h取样,测定水溶液中的COD浓度.

1.3 碳释放规律模拟正交试验

1.3.1 碳释放正交试验各因素水平的选定

首先要确定碳源材料释放试验的环境影响因素.在已掌握的理论基础上,认为以下一些主要环境因素会对碳源释放产生影响.

(1)水温 温度升高更有利于碳源物质的快速释碳,即水温较高情况下,有机碳释放出的碳浓度更高.

(2)水体pH 前期探索研究表明,碳源材料在分解过程中会释放出一些酸性物质,使水体的pH降低,因此预期结果是弱碱性水体条件更利于碳源有机物的释放,即弱碱性条件下,碳源释碳速率更高.

(3)固液比 固液比越小,传质阻力越小,碳源的释放速率就会越大.

综上所述,碳源材料释碳正交试验影响因素选定如下.

(1)温度水平 试验共分4组,其设定温度分别为5、15、25和 30°C ,探讨温度对释碳的影响.

(2)pH值水平 模拟水体pH变化对碳释放的影响,调节pH值为6.5、7、7.5、8这4种水平.

(3)固液比水平 模拟水体本底碳浓度对碳释放的影响,试验共分4组,选取不同的碳源材料各10 g分别投加到400、800、1 600和3 200 mL去离子水中,其固液比分别为1:40、1:80、1:160和1:320.

1.3.2 碳释放正交试验设计

称取10 g灭菌后的碳源材料(玉米芯)于各具塞三角瓶中,按方案分别加入一定体积去离子水,采用注射器取样.模拟试验考虑影响碳释放主要因素:

温度、pH、固液比.采用正交试验设计法,选择三因素四水平表,设计16种试验方案.分别在第1 h、2 h、4 h、8 h、12 h、24 h、2 d、3 d……取样,测定水溶液中的COD浓度.为保证试验的合理性和数据的可靠性,每种试验设2个平行组,测定结果取其均值.具体试验设计见表1和表2.

表1 因素水平表

Table 1 Factors and levels of carbon release			
水平	A(水温)/ $^{\circ}\text{C}$	B(pH值)	C(固液比)/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
1	5	6.5	10/400
2	15	7	10/800
3	25	7.5	10/1 600
4	30	8	10/3 200

表2 碳源释放模拟正交试验

Table 2 Orthogonal test of carbon source release			
试验编号	A(水温)/ $^{\circ}\text{C}$	B(pH值)	C(固液比)/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
1	5	6.5	10/400
2	5	7	10/800
3	5	7.5	10/1 600
4	5	8	10/3 200
5	15	6.5	10/800
6	15	7	10/400
7	15	7.5	10/3 200
8	15	8	10/1 600
9	25	6.5	10/1 600
10	25	7	10/3 200
11	25	7.5	10/400
12	25	8	10/800
13	30	6.5	10/3 200
14	30	7	10/1 600
15	30	7.5	10/800
16	30	8	10/400

2 结果与分析

2.1 碳源物质的释碳动力学

玉米芯、稻壳、稻草和木屑这4种物质的释碳特征曲线如图1~4所示.由图1~4可以看出,随着释放时间的延长,4种材料释放的有机物含量均逐渐增加.以玉米芯、稻壳、稻草、木屑为材料的实验组在72 h内释碳较为迅速,96 h后逐渐减慢至最终基本保持平稳.这一曲线变化规律可由以下原理来解释:碳源物质释放有机物的过程可分为2个阶段,在初期水体COD浓度上升迅速与材料的水溶性物质和易分解的碳水化合物化合物的快速降解有关,即附着在材料表面的小分子物质,以及随着碳源物质的溶胀而逐渐脱出内部的小分子物质快速溶解到水溶液中,因此表现为水体COD浓度的迅猛上升;之后,随着碳源材料内部的物质进一步分解、释放到水体中,木

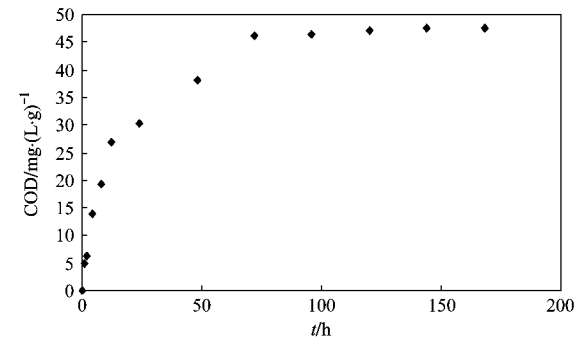


图 1 玉米芯释碳特征曲线
Fig.1 COD releasing curve of corncob

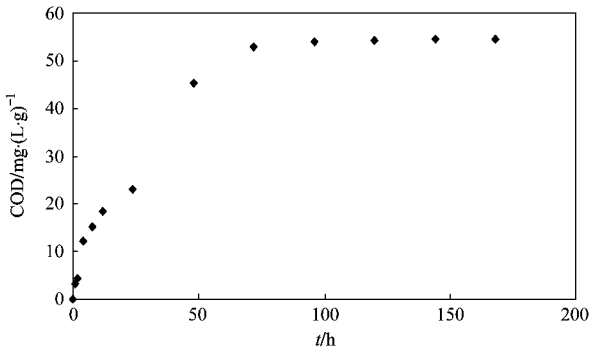


图 2 稻壳释碳特征曲线
Fig.2 COD releasing curve of rice hull

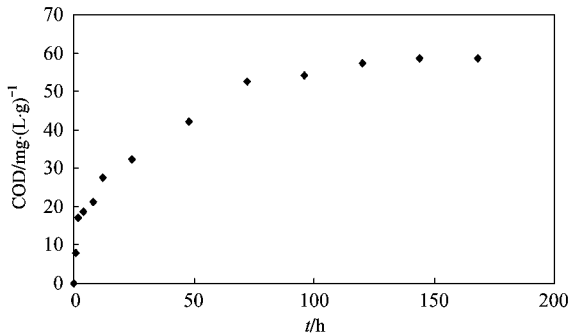


图 3 稻草释碳特征曲线
Fig.3 COD releasing curve of rice straw

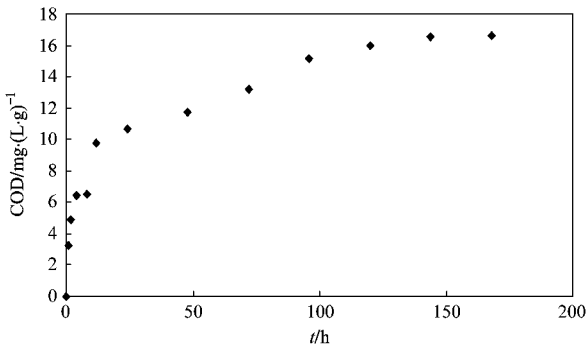


图 4 木屑释碳特征曲线
Fig.4 COD releasing curve of sawdust

质素等难分解物质不断累积,材料的分解受到抑制,因此分解速度放缓,并逐渐达到一个平衡状态^[15].相比较而言,稻草的有机物释放量最大,释放速率也最快,24 h 内溶液 COD 浓度就超过了 30 mg/(g·L);木屑的有机物释放量最少,整个研究过程中溶液 COD 浓度始终未超过 17 mg/(g·L).

碳源材料的释碳过程满足二级动力学公式,释放曲线呈现较好的双倒数关系,即溶液中 COD 浓度(c)与时间(t)符合二级动力学关系,其表达式为:

$$dc/dt = kc^2 \tag{1}$$

$$\text{即} \quad 1/c - 1/c_m = k/t \tag{2}$$

式中, c_m 为单位质量材料在溶液中释放的饱和 COD 浓度, mg/(g·L); k 为常数, h·g·L/mg.

令 $K = 1/k$, 则式 (2) 即为:

$$1/c - 1/c_m = 1/Kt \tag{3}$$

式中 K 为传质系数,反映释放阻力, mg/(h·L·g).

$$K = c_m/t_{1/2} \tag{4}$$

式中 $t_{1/2}$ 是 COD 释放浓度达饱和浓度一半时所用时间, h.

各种碳源物质的释碳拟合参数如表 3 所示.由表 3 可以看出,4 种农业废弃物的释碳拟合曲线均具有较高的相关系数,可以认为玉米芯、稻壳、稻草和木屑这 4 种碳源材料的释碳过程均满足二级动力学公式.其中, c_m 越大,材料最终释放 COD 浓度越高,表明材料释碳能力越大; $t_{1/2}$ 越小,有机碳释放达平衡状态进行越快; K 越大,表明材料传质阻力越小,有机碳越易于释放.在表 3 中,玉米芯、稻壳、稻草的 c_m 值较为接近,均达 40 mg/(L·g) 以上,而木屑的 c_m 值仅为 12.98 mg/(L·g),远低于其他 3 种材料的 c_m 值,由此可见木屑的供碳能力是 4 种材料中最差的.另外,从 K 值比较而言:稻壳 < 玉米芯 < 稻草,表明稻草受到的传质阻力最小,最易释放出有机碳,因此在图 3 中表现为较高的 COD 浓度和较快的释放速率;稻壳受到的传质阻力最大,这与其表面坚硬,有致密层,不利于物质的传质与扩散有关^[16].此外,从 $t_{1/2}$ 值比较而言:稻草 < 玉米芯 < 稻壳,表明稻草实验组达到碳释放平衡状态所需的时间最短,这与前面提及的稻草所有传质阻力最小、最易释放有机物的结论是相一致的.高青^[17]通过实验同样得出,在同等条件下稻壳的有机物释放量要大于木屑.

考虑到工程中实际应用,在满足一定供碳量的情况下,材料具有较小的 c_m 值和较大的 K 值时较为合适.在碳释放能力满足反硝化要求的前提下, c_m 较小符合缓释碳源的定义,不易造成对地下水体的有

机污染; K 值较大时,传质较快,释放容易,可很快达到平衡稳定状态. 稻壳和稻草的 c_m 值偏大,而木屑的 c_m 值又过小,质量一定情况下,不足以提供足够

的反硝化碳源. 玉米芯的 c_m 值适中,且 K 值也适中. 因此,综合比较而言玉米芯最适宜作为实际应用中的反硝化碳源.

表 3 各种碳源物质在蒸馏水中的释碳特征比较

Table 3 Carbon releasing characteristics of different agriculture wastes					
材料	拟合公式	R^2	$c_m/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{L})^{-1}$	$K/\text{mg}\cdot(\text{h}\cdot\text{g}\cdot\text{L})^{-1}$	$t_{1/2}/\text{h}$
玉米芯	$1/c=0.1988/t+0.0233$	0.9587	42.92	5.03	8.53
稻壳	$1/c=0.3071/t+0.0214$	0.9622	46.73	3.25	14.35
稻草	$1/c=0.1008/t+0.0213$	0.9335	46.95	11.22	4.18
木屑	$1/c=0.2425/t+0.0770$	0.9376	12.98	4.13	3.14

2.2 正交试验结果

外界因子对碳源释碳的影响正交试验结果见表 4. 可以看出,在影响浸出液 COD 浓度的 3 个因素中,C(固液比)、A(水温)对 COD 浓度影响较为显著,而 B(pH 值)对浸出液 COD 浓度影响不显著. 即在各因素控制范围内,玉米芯释碳规律为随因素 C(固液比)的增大,释放的 COD 浓度增加;随因素 A

(水温) 的升高,释碳出的 COD 浓度增加;因素 B(pH 值) 的变化对玉米芯有机物的释放影响不明显. 由表 4 中的极差值大小可以看出,水温、pH 值、固液比对碳源材料的释碳的影响显著程度排序依次为固液比 > 水温 > pH 值. 因素 A(水温) 在 $\alpha=0.10$ 水平上显著;因素 B(pH 值) 影响不显著;因素 C 在 $\alpha=0.025$ 水平上显著.

表 4 正交试验结果统计和方差分析¹⁾

Table 4 Result of orthogonal test and variance analysis					
试验编号	因素 A(水温)	因素 B(pH 值)	因素 C(固液比)	空白列	COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
1	1	1	1	1	887.67
2	1	2	2	2	521.05
3	1	3	3	3	380.19
4	1	4	4	4	131.25
5	2	1	2	3	522.24
6	2	2	1	4	878.97
7	2	3	4	1	133.28
8	2	4	3	2	400.06
9	3	1	3	4	511.14
10	3	2	4	3	139.97
11	3	3	1	2	882.34
12	3	4	2	1	540.09
13	4	1	4	2	297.86
14	4	2	3	1	733.38
15	4	3	2	4	921.13
16	4	4	1	3	1854.44
极差	471.66	176.73	950.27	198.88	
偏差平方和	632005.10	81918.78	1863379.00	86114.48	
自由度	3	3	3	3	
均方	210668.40	27306.26	621126.40	28704.83	
F 值	7.34	0.95	21.64	1	

1) 临界值 $F_{0.01}=29.46$; $F_{0.025}=15.44$; $F_{0.1}=5.39$

浸出液 COD 浓度明显受固液比的影响,是因为固液比的增加,外界水体与碳源材料间的浓度差增大,有利于传质,增大了有机物的释放速率和释放量,因此浸出液中 COD 浓度增加明显. 浸出液 COD 浓度受温度影响明显,温度越高,浸出液中

COD 浓度越大,这是因为升高温度,增加了碳源材料(玉米芯)内分子的热运动,使得外界水体与碳源材料间的传递加速,有利于材料上有机物的释放,因此高温情况下玉米芯浸出液中的有机物含量就会增加.

3 结论

(1) 释碳动力学研究表明,4 种碳源材料(玉米芯、稻壳、稻草、木屑)的释碳过程均满足二级动力学方程,释放曲线呈现较好的双倒数关系,即溶液中 COD 浓度(c)与时间(t)符合二级动力学关系, $1/c - 1/c_m = 1/Kt$. 结合河流原位反硝化碳源应用实际,综合比较而言玉米芯具有适宜的 c_m 值和 K 值,较符合缓释碳源的定义,不易造成对地下水体的有机污染,因此较适宜作为实际应用中的反硝化碳源.

(2) 外界因子对碳源释碳的正交试验结果表明,固液比的增加和水温的提高都会导致碳源释碳能力的提高,而水体 pH 的变化则对碳源释碳能力没有显著的影响;水温、pH 值、固液比对碳源材料的释碳影响显著程度排序依次为固液比 > 水温 > pH 值.

参考文献:

[1] 邵留,徐祖信,尹海龙. 污染水体脱氮工艺中外加碳源的研究进展[J]. 工业水处理, 2007,27(12):10-14.

[2] 邵留,徐祖信,金伟,等. 以稻草为碳源和生物膜载体去除水中的硝酸盐[J]. 环境科学,2009,30(5):1414-1419.

[3] Xu Z X, Shao L, Yin H L, *et al.* Biological denitrification using corn cob as carbon source and biofilm carrier [J]. Water Environment Research, 2009,81(3):242-247.

[4] Shao L, Xu Z X, Jin W, *et al.* Rice husk as carbon source and biofilm carrier for water denireification [J]. Polish Journal of

Environmental Studies, 2009,18(4):693-699.

[5] 徐锁洪,施巍. 以稻壳为载体培养反硝化菌及硝酸盐氮的去除[J]. 大连铁道学院学报,2001,22(4):98-101.

[6] Volokita M, Abeliovich A, Soares M I M. Denitrification of ground water using cotton as energy source [J]. Water Science and Technology,1996,34(1): 379-385.

[7] 金赞芳,陈英旭,小仓纪雄. 以棉花为碳源去除地下水硝酸盐的研究[J]. 农业环境科学学报,2004,23(3):512-515.

[8] Ovez B. Batch biological denitrification using *Arundo donax*, *Glycyrrhiza glabra*, and *Gracilaria verrucosa* as carbon source [J]. Process Biochemistry, 2006, 41:1289-1295.

[9] Ovez B, Ozgen S, Yuksel M. Biological denitrification in drinking water using *Glycyrrhiza glabra* and *Arundo donax* as the carbon source [J]. Process Biochemistry, 2006, 41:1539-1544.

[10] 陈翔. 固体碳源生物反硝化去除水源水中的硝酸盐 [D]. 南京:南京林业大学,2008.

[11] 赵联芳,朱伟,高青. 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(自然科学版),2009,10(6):644-649.

[12] 李晔,章旻,陈家宏,等. 污水反硝化脱氮的固态有机碳源选择实验研究 [J]. 武汉理工大学学报,2010,32(6):27-31.

[13] 孙雅丽,张国臣,阎中,等. 以腐朽木为碳源去除废水中硝酸盐氮的研究 [J]. 环境科学,2010,31(6):1494-1498.

[14] 范振兴,赵璇,王建龙. 利用辐照预处理麦秆作为反硝化固体碳源的研究 [J]. 环境科学,2009,30(4):1090-1094.

[15] 周贵忠,孙静,张旭,等. 地下水生物反硝化碳源材料研究 [J]. 环境科学与技术,2008,31(7):4-6,10.

[16] 吕秀阳,夏文莉,刘田春,等. 稻壳资源化新工艺的研究 [J]. 农业工程学报,2001,17(2):132-135.

[17] 高青. 补充植物碳源对人工湿地脱氮作用的影响 [D]. 南京:河海大学,2008.