

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.23.013

温度对硫自养水平潜流人工湿地脱氮效果的影响

王翔¹, 陈涛², 孔德芳², 朱召军¹, 李鸿³

(1. 河南省正大环境科技咨询工程有限公司, 河南 郑州 450000; 2. 郑州大学环境技术咨询工程有限公司, 河南 郑州 450000; 3. 驻马店市污水处理有限责任公司, 河南 驻马店 463000)

摘要: 反硝化作用是湿地脱氮的主要途径,低 C/N 值作为污水厂尾水的典型特征,限制了异养反硝化作用,硫自养反硝化与湿地技术相结合,可有效解决潜流湿地脱氮难的瓶颈。以污水厂尾水为研究对象,筛选适宜潜流湿地脱氮的功能基质,最终确定还原态硫-沸石-砾石的体积比为 1:1:1 时脱氮效果最佳,还原态硫的添加显著提升了潜流湿地的脱氮效果。此外,温度对硫自养潜流湿地脱氮效果的影响较大,在 25~30、17~19℃ 条件下,硫自养潜流湿地脱氮率可达 90% 以上,11~13℃ 时脱氮率维持在 80% 左右,6~8℃ 时硫-石灰石-砾石湿地的脱氮率降至 47%。在硫自养潜流湿地内共发现 37 个属,优势菌属中包括 *Thiobacillus*、*Sulfurimonas* 等硫自养反硝化菌属,硫自养反硝化菌的数量与系统反硝化速率呈正相关。

关键词: 水平潜流人工湿地; 硫自养反硝化; 湿地基质组配; 脱氮效果; 生物群落
中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)23-0075-06

Effect of Temperature on Denitrification of Sulfur Autotrophic Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetland

WANG Xiang¹, CHEN Tao², KONG De-fang², ZHU Zhao-jun¹, LI Hong³

(1. Henan Zhengda Environmental Technology & Consulting Co. Ltd., Zhengzhou 450000, China;
2. Zhengzhou University Environmental Technology and Consulting Engineering Co. Ltd., Zhengzhou 450000, China; 3. Zhumadian Sewage Treatment Co. Ltd., Zhumadian 463000, China)

Abstract: Denitrification is the main way of nitrogen removal in wetlands. A typical characteristic of low C/N ratio of wastewater treatment plant tail water restricts the effect of heterotrophic denitrification. However, the application of sulfur autotrophic denitrification technology to constructed wetlands can effectively solve the bottleneck of poor nitrogen removal efficiency in horizontal subsurface flow wetlands. Appropriate functional matrix for subsurface flow wetland denitrification was selected to treat tail water from a wastewater treatment plant, and the optimal denitrification performance was eventually obtained when the volume ratio of reduced sulfur, zeolite and gravel was 1:1:1. The addition of reduced sulfur could significantly improve the denitrification efficiency of the subsurface flow wetland. The temperature had great influence on denitrification efficiency of sulfur autotrophic subsurface flow wetlands. When temperatures were 25~30℃ and 17~19℃, nitrogen removal rate was above 90%, and about 80% at

temperature of 11 – 13 °C. However, the nitrogen removal efficiency of the wetlands with sulfur, limestone and gravel as matrix decreased to 47% at temperature of 6 – 8 °C. Thirty-seven genera were discovered in sulfur autotrophic subsurface flow wetlands. The dominant sulfur autotrophic bacteria included *Thiobacillus*, *Sulfurimonas* and so on, and the number of sulfur autotrophic denitrifying bacteria was positively correlated with the denitrifying rate of the system.

Key words: horizontal subsurface flow constructed wetland; sulfur autotrophic denitrification; wetland matrix combination; denitrification effect; microbial community

《河南省 2019 年水污染防治攻坚战实施方案》要求“具备条件的县级以上污水处理厂全部建设尾水人工湿地”“到 2019 年底,全省基本完成 91 个城镇污水处理厂、污水管网工程及尾水湿地项目建设任务”。人工湿地是一个综合的生态处理系统^[1],因其具有运行及维护成本低、处理效果好等优点,并兼具生态景观效应和土地多重利用等特色,目前多用于河流污染水体和污水处理厂外排尾水的生态处理^[2-5]。

污水厂尾水需要经过深度处理才能更好地去除其中的剩余污染物(主要是氮、磷、微量有机物等)^[6]。低 C/N 值和 TN、硝态氮浓度高是污水厂尾水的典型特征,即便选择污染负荷较高的潜流湿地,对尾水中的剩余污染物尤其是 TN、硝态氮的去除效果仍较低,如何提高低 C/N 值污水的脱氮效率已成为近年来的研究热点。生物脱氮技术是一种经济有效的硝酸盐处理方法,分为异养反硝化技术和自养反硝化技术。异养反硝化技术需投加甲醇等有机碳源,存在成本高、后续有二次污染等问题;而自养反硝化法能够以无机物作为电子供体,不需要外加有机物增加运行成本,因而出水不会残留有机物。

笔者将硫自养反硝化与人工湿地生态处理技术进行有机结合,在选定湿地脱氮基质及还原态硫的基础上,通过设置潜流湿地脱氮实验,考察不同温度条件下硫自养潜流湿地的运行状况,探寻温度对湿地脱氮效果的影响,力求提出一种经济、长效、广谱的生态净化方法,突破低 C/N 值污水厂尾水脱氮技术瓶颈。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置采用有机玻璃材质,尺寸为 700 mm × 300 mm × 600 mm,共 3 套。装置基质床设置高、中、低 3 个出水管,基质床内安置导气管,便于调节基质床内水位和大气复氧效果。基质床内种植菖蒲,种

植密度为 25 cm × 25 cm。

1.2 进水水质

实验用水来自河南某综合类产业集聚区污水处理厂排放的尾水,实验装置借助计量泵采用连续进水方式,以自然挂膜形式历经 3 个月完成启动(基质表面附着有 2 ~ 4 mm 的生物膜,湿地脱氮率持续维持在 85% 以上)。实验期间进水水质情况:COD、TN、NO₃⁻ - N、NH₃ - N 的浓度分别为 21.07 ~ 37.62、17.84 ~ 31.54、11.61 ~ 23.24、0.25 ~ 6.95 mg/L,DO 为 3.2 ~ 6.1 mg/L,pH 值为 7.3 ~ 8.6,水温为 5.7 ~ 30.2 °C。

1.3 水平潜流湿地脱氮实验

筛选适用于湿地脱氮的基质,设置 3 组湿地脱氮实验,在每组装置内分别装填砾石、石灰石、沸石,孔隙率均在 35% 左右,借助 JP-064 计量泵和液体流量计控制进水流量,控制 3 组湿地装置的水力负荷均为 0.5 m³/(m² · d),进水流量为 30 L/d,水力停留时间为 36 h,3 组湿地启动成功后,取样监测 TN、NH₃ - N、NO₃⁻ - N、NO₂⁻ - N 等水质指标。

1.4 硫自养水平潜流湿地脱氮实验

硫自养反硝化工艺一般是以按一定体积比添加还原态硫和石灰石等基质作为反应介质,通过脱氮硫杆菌来进行生物反硝化,脱氮硫杆菌利用还原态物质,如硫化物、硫代硫酸盐或单质硫作为电子供体,还原硝酸盐为氮气,实现反硝化过程^[7]。硫自养反硝化多采用单质硫作为电子供体,但成本相对较高,硫铁矿是地壳中含量丰富且主要以矿物加工厂废弃物形式存在的硫化矿物,价格低廉。本实验选择硫单质和硫铁矿作为电子供体,对 3 组湿地基质进行合理组配,1[#]装置的基质为硫 - 石灰石 - 砾石,2[#]装置的基质为硫 - 沸石 - 砾石,3[#]装置的基质为硫铁矿 - 沸石 - 砾石,3 组装置的体积比均为 1 : 1 : 1,铺设方式为分层铺设,各基质表层均覆 5 cm 厚的砂石。实验装置的运行参数同水平潜流湿

地脱氮实验,3组湿地装置出水水质稳定后,分别在温度为25~30、17~19、11~13、6~8℃时取样检测,每个阶段连续取样1周,每天取样1次,检测COD、TN、NH₃-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N等水质指标。

1.5 检测项目及方法

COD采用重铬酸钾法(GB 11914—89)测定;TN采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636—2012)测定;NH₃-N采用纳氏试剂比色法(HJ 535—2009)测定;NO₃⁻-N采用酚二磺酸分光光度法(GB 7480—87)测定;NO₂⁻-N采用N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法(GB 7493—87)测定;BOD₅采用稀释与接种法(GB 7488—87)测定。

2 结果与讨论

2.1 水平潜流湿地脱氮实验

图1为不同湿地基质对氮的去除效果。可以看出,湿地进水TN、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、NH₃-N的平均浓度分别为16.03、13.00、0.21、0.51 mg/L, TN主要以NO₃⁻-N形式存在,砾石湿地、石灰石湿地、沸石湿地的平均出水TN浓度分别为14.51、14.48、13.55 mg/L,3组湿地对TN的平均去除率分别为9.48%、9.70%、15.47%。3组湿地对TN的去除效果均较低,沸石对TN的去除效果略高于砾石和石灰石,主要是因为沸石是一族架装结构的多孔性含水铝硅酸盐矿物,具有良好的离子交换选择性能,另外硅氧四面体是其基本单位,大量的孔穴和孔道使其具有较大的比表面积,因而具有很好的吸附性能,本实验使用的沸石比表面积可达896 m²/g。

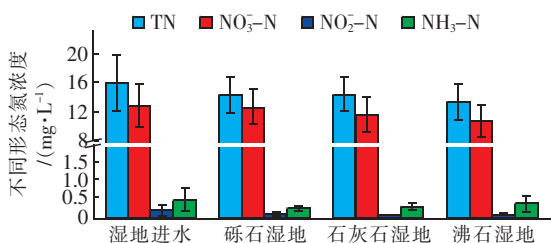


图1 不同湿地基质对氮的去除效果

Fig.1 Removal effect of nitrogen by different wetland substrates

微生物的硝化和反硝化作用是湿地脱氮的主要途径,反硝化作用是氮去除的关键环节,能进行反硝化作用的细菌称为反硝化菌,反硝化菌虽包括自养菌和异养菌两种,但多以异养菌为主。污水厂尾水经过了二级生化处理,污水中可生化的有机物已处理至较低水平,其可生化性较低(B/C值一般不高

于0.18),限制了异养反硝化菌的脱氮效果,研究需向自养反硝化脱氮方向探索。

2.2 硫自养潜流湿地脱氮实验

2.2.1 硫自养潜流湿地对COD的去除效果

图2为3组潜流湿地对COD的去除效果。可以看出,进水COD浓度在21.07~37.62 mg/L之间,1[#]、2[#]、3[#]湿地的出水COD浓度分别为15.69~30.21、17.17~35.15、18.64~34.61 mg/L,1[#]湿地对COD的去除效果不足10%,2[#]和3[#]湿地对COD基本没有去除效果,这与周新程等人^[8]的研究结果一致。人工湿地对污水厂尾水COD的去除效果很有限,主要是因为污水厂尾水中可生化性碳源含量很低,湿地中微生物降解有机污染物的量很小,对COD的去除主要依靠水生植物根系和湿地基质的吸收和吸附作用,但去除效果微乎其微。

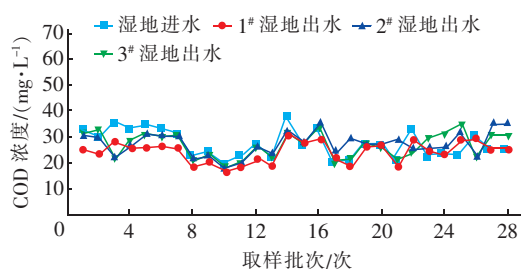


图2 3组潜流湿地对COD的去除效果

Fig.2 Removal effect of COD by three subsurface flow wetlands

2.2.2 温度对硫自养潜流湿地脱氮效果的影响

图3为温度对3组硫自养潜流湿地脱氮效果的影响。从图3(a)可以看出,当污水温度为25~30、17~19℃时,进水TN浓度为27.32~31.54 mg/L,1[#]、2[#]、3[#]湿地的出水TN浓度分别为1.01~4.51、1.05~3.84、1.63~4.04 mg/L,3组湿地对TN的去除率基本都维持在90%以上,同期对NO₃⁻-N的去除率达到98%,主要是硫、硫铁矿等还原态硫(S²⁻、S⁰、S₂O₃²⁻)作为电子供体提高了湿地的硫自养反硝化脱氮效果,2[#]湿地的出水TN低于1[#]湿地和3[#]湿地,说明硫与沸石的基质组配更有利于潜流湿地自养脱氮;当污水温度为11~13℃时,进水TN浓度为24.32~31.54 mg/L,1[#]、2[#]、3[#]湿地对TN的平均去除率分别为82%、83%、79%,同期对NO₃⁻-N的去除率均降至90%以下;当污水温度为6~8℃时,由于受集聚区企业排水的影响,湿地进水TN浓度在17.84~23.96 mg/L之间,1[#]、2[#]、3[#]湿地对TN的

平均去除率分别为47%、71%、60%,对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的平均去除率分别为56%、74%、81%。温度对硫自养反硝化潜流湿地脱氮的影响较为显著,反硝化菌最适宜的温度为25~35℃,脱氮硫杆菌最适宜的温度也为25~35℃,其在10~37℃条件下可以生存,7℃以下微生物活性急剧降低。低温条件下植物枯萎,通过自身生长吸收去除氮的能力减弱,同时植物根系通过分泌小分子有机酸为湿地系统提供额外碳源的量减少,进一步限制了湿地的脱氮效果^[9]。

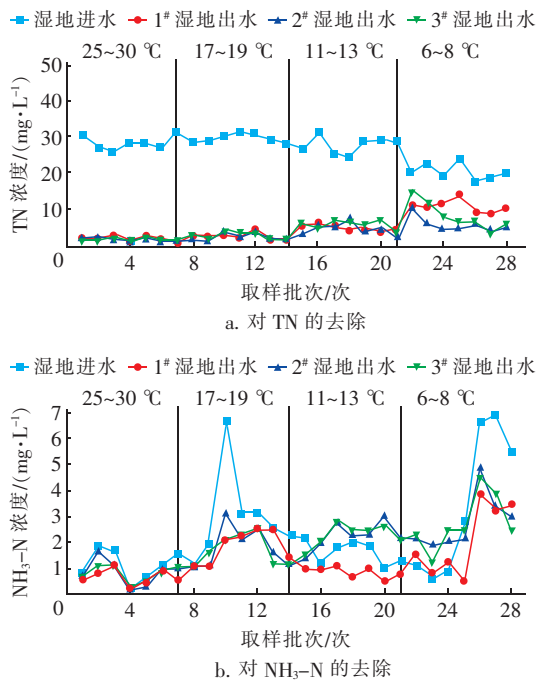


图3 温度对3组硫自养潜流湿地脱氮效果的影响

Fig.3 Effect of temperature on nitrogen removal by three sulfur autotrophic subsurface flow wetlands

从图3(b)可知,当温度为25~30、17~19℃时,进水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度为0.25~6.71 mg/L,3组湿地出水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度大多在2.4 mg/L以下,出水水质比较好;当温度为11~13、6~8℃时,进水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度为0.64~6.95 mg/L,3组湿地出水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度均较高,尤其是2#和3#湿地,出现了出水浓度高于进水浓度的情况。吴芳磊^[10]在研究低温下复合生物滤池和硫/陶粒自养反硝化污水深度脱氮时,出现了同样的现象,认为在较低的温度下氨氧化细菌的代谢率降低,同时低温影响了传质速率,30℃时氮的利用率是10℃的5.3倍。

2.3 硫自养潜流湿地生物群落结构分析

为研究硫电子供体对湿地系统微生物群落结构

的影响,选择在3组硫自养潜流人工湿地稳定运行期,湿地基质床深10、40 cm处取基质,样品编号分别为A、A1、B、B1、C、C1,借助PCR-DGGE-R语言编译软件、16S rDNA测序等手段对硫自养潜流人工湿地不同深度处的微生物群落进行分类学分析,图4反映了属水平下硫自养潜流湿地不同深度处的微生物群落结构。

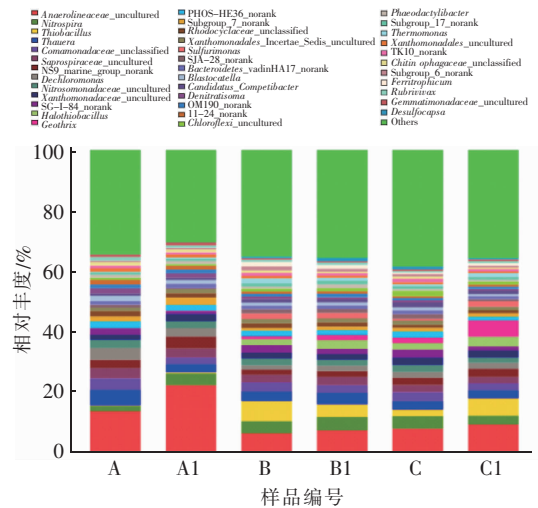


图4 微生物菌群属水平结构分析

Fig.4 Analysis of microbial community at genus level

从图4可以看出,6个湿地样品中共鉴定出37个属,同一个湿地的两个样品属水平下的群落分布几近相同;3组湿地系统中优势种群基本一致,只是数量上略有差别,优势种群分别为*Anaerolineaceae* _uncultured、*Nitrospira*、*Thauera*、*Comamonadaceae* _unclassified。此外B、B1、C、C1四个样品中发现了优势菌属*Thiobacillus*、*Sulfurimonas*等多种脱氮菌属,*Thiobacillus*和*Sulfurimonas*被认为是硫自养反硝化系统中最常见的菌属和最优势菌属^[11],这些硫自养反硝化菌的存在保障了湿地系统的脱氮效果。张晓一等^[12]也得出了相似的结论,多种脱氮菌属共存的现象足以证明湿地系统形成了完整的硝化-反硝化脱氮微生物体系,脱氮菌群的结构及多样性对于水体脱氮有着重要的意义。

本实验的结果表明,当温度从6~8℃升高至25~30℃时,湿地脱氮速率逐步增大,这与车轩等^[13]研究结果一致,在10~40℃范围内,温度对脱氮硫杆菌的生长和反硝化代谢活动有明显影响,但基本不会改变微生物的种类数。当温度为10℃时,脱氮硫杆菌的生长量为0.08;当温度从10℃升高至30℃时,菌体的生长速率逐步增大,反硝化速率

达到90%以上;当温度为30℃时,脱氮硫杆菌的生长量为0.45;当温度继续升高至40℃时,菌体的生长速率减慢,生长量降至0.15,脱氮硫杆菌的数量与系统反硝化速率呈正相关。

3 结论

① 污水厂尾水中TN浓度较高,主要以硝态氮形式存在,受可生化性低的影响,常规潜流湿地借助沸石等基质较大的比表面积对TN有一定的吸附去除,但对COD基本没有去除效果。

② 还原态硫的添加显著提升了潜流湿地的脱氮效果,温度对硫自养潜流湿地脱氮除氨影响较大。当温度为25~30、17~19℃时,硫自养潜流湿地的脱氮率可达90%以上,11~13℃时脱氮率维持在80%左右,6~8℃时硫-石灰石-砾石湿地的脱氮率降至47%。硫自养潜流湿地温度低于13℃时,去除氨氮的效果受到较大影响。总体而言,硫-沸石-砾石湿地去除污染物效果要优于硫-石灰石-砾石湿地和硫铁矿-沸石-砾石湿地。

③ 在硫自养水平潜流湿地内共发现37个属,湿地系统内群落结构较为复杂,优势种群主要是*Anaerolineaceae_uncultured*、*Nitrospira*、*Comamonadaceae_* *unclassified*、*Thauera*。在铺设硫-沸石和硫铁矿-沸石两组湿地系统内发现了优势菌属*Thiobacillus*、*Sulfurimonas*等硫自养反硝化菌属,硫自养反硝化菌的数量与系统反硝化速率呈正相关。

参考文献:

- [1] 周翔,郑晓英,周橄,等. 内电解耦合人工湿地对某工业园区污水厂尾水的脱氮除磷效果[J]. 净水技术, 2018,37(9):106-112.
Zhou Xiang, Zheng Xiaoying, Zhou Gan, et al. Enhanced nitrogen and phosphorus removal of permitted effluent from industrial park sewage treatment plant by internal electrolysis constructed wetland[J]. Water Purification Technology, 2018,37(9):106-112(in Chinese).
- [2] 李建军,张会儒,熊志祥,等. 水源涵养林健康评价指标系统的结构解析[J]. 中南林业科技大学学报, 2014,34(7):19-26.
Li Jianjun, Zhang Huiru, Xiong Zhixiang, et al. Structure analysis of forest ecosystem health assessment indicators system of water conservation forest[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2014,34(7):19-26(in Chinese).
- [3] 孙晓涛,陈传胜,肖波,等. 植被过滤带拦截径流和泥沙效果的模型研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2014,34(42):96-101.
Sun Xiaotao, Chen Chuansheng, Xiao Bo, et al. Model study of interception effects of vegetative filter strips on runoff and sediment[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2014, 34(42): 96-101(in Chinese).
- [4] 吴后建,但新球,王隆富,等. 中国国家湿地公园的空间分布特征[J]. 中南林业科技大学学报, 2015,35(6):50-57.
Wu Houjian, Dan Xinqiu, Wang Longfu, et al. Spatial distribution characteristics of national wetland parks in China[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2015, 35(6): 50-57(in Chinese).
- [5] 陈涛,于鲁冀,柏义生,等. 冬、夏两季组合湿地系统的净化力对比分析[J]. 环境工程, 2018,36(5):16-20.
Chen Tao, Yu Luji, Bo Yisheng, et al. Contrastive analysis of seasonal changes on pollutant removal rate of a constructed wetland system established for treatment of polluted river[J]. Environmental Engineering, 2018,36(5):16-20(in Chinese).
- [6] 赵赞. 人工湿地处理城镇污水厂尾水深度脱氮实验研究[D]. 南京:南京理工大学, 2012.
Zhao Zan. The Research about Taking Advanced Removal of Nitrogen by Making Use of Constructed Wetland to Treat Tailwater in Sewage Treatment Plants of Town[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2012(in Chinese).
- [7] 叶良涛,左胜鹏. 脱氮硫杆菌自养反硝化及其影响因素研究进展[J]. 环境科学与管理, 2011,36(3):58-63.
Ye Liangtao, Zuo Shengpeng. Research advances in autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans* and its influencing factors[J]. Environmental Science and Management, 2011,36(3):58-63(in Chinese).
- [8] 周新程,彭明国,陈晶,等. 低温低碳源下表面流人工湿地净化污水厂尾水[J]. 中国给水排水, 2017,33(17):113-116.
Zhou Xincheng, Peng Mingguo, Chen Jing, et al. Treatment of tail water of WWTP by surface flow constructed wetland under conditions of low temperature and low carbon source[J]. China Water & Wastewater,

- 2017,33(17):113-116(in Chinese).
- [9] Ijaz A, Shabir G, Khan Q M, *et al.* Enhanced remediation of sewage effluent by endophyte-assisted floating treatment wetlands [J]. *Ecol Eng*, 2015, 84: 58-66.
- [10] 吴芳磊. 基于硫自养反硝化的深度除磷脱氮研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
Wu Fanglei. Advanced Phosphorus and Nitrogen Removal Based Sulfur Autotrophic Denitrification[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015 (in Chinese).
- [11] Gao L, Zhou W L, Wu S Q, *et al.* Nitrogen removal by thiosulfate-driven denitrification and plant uptake in enhanced floating treatment wetland [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 621(15):1550-1558.
- [12] 张晓一, 陈盛, 查丽娜, 等. 表面流人工湿地和复合型生态浮床处理污水厂尾水的脱氮性能分析[J]. *环境工程*, 2019, 37(6):46-51.
Zhang Xiaoyi, Chen Sheng, Zha Lina, *et al.* Analysis on nitrogen removal performance in treatment of wastewater treatment plant effluent with surface flow constructed wetland and integrated ecological floating-bed [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(6):46-51 (in Chinese).

- [13] 车轩, 罗国芝, 谭洪新, 等. 脱氮硫杆菌的分离鉴定和反硝化特性研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(10):2931-2937.
Che Xuan, Luo Guozhi, Tan Hongxin, *et al.* Isolation, identification and denitrification characterization of *Thiobacillus denitrificans* [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(10):2931-2937(in Chinese).



作者简介:王翔(1976-),男,河南郑州人,大学本科,高工,研究方向为水污染防治与水生态修复。

E-mail:wx0056@163.com

收稿日期:2019-07-11

(上接第74页)

- EPI Suite™ and future perspectives on chemical property estimation in US toxic substances control act new chemical risk assessments [J]. *Environ Sci Process Impacts*, 2017, 19(3):203-212.
- [14] He X X, Cruz A A D L, O'Shea K E, *et al.* Kinetics and mechanisms of cylindrospermopsin destruction by sulfate radical-based advanced oxidation processes [J]. *Water Res*, 2014, 63:168-178.
- [15] 郭佑罗, 关小红, 高乃云, 等. 紫外/过硫酸盐工艺降解水中氯贝酸的研究[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(7):2014-2019.
Guo Youluo, Guan Xiaohong, Gao Naiyun, *et al.* Kinetics of clofibric acid degradation by UV/persulfate system in aqueous solution [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(7):2014-2019(in Chinese).
- [16] Romero A, Santos A, Vicente F, *et al.* Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and

oxidant dosage[J]. *Chem Eng J*, 2010, 162(1):257-265.



作者简介:徐彬(1992-),男,江苏盐城人,硕士,主要研究方向为水污染控制与治理。

E-mail:982156005@qq.com

收稿日期:2019-05-07