

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 2 月 11 日 (11.02.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/019677 A1

- (51) 国际专利分类号:
C02F 3/32 (2006.01) C02F 3/28 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/094197
- (22) 国际申请日: 2014 年 12 月 18 日 (18.12.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410384106.6 2014 年 8 月 6 日 (06.08.2014) CN
- (71) 申请人: 南京大学 (NANJING UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210000 (CN)。
- (72) 发明人: 杨柳燕 (YANG, Liuyan); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210000 (CN)。 陈乾坤 (CHEN, Qiankun); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210000 (CN)。 焦一澄 (JIAO, Yiyong); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210000 (CN)。 张权 (ZHANG, Quan); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210000 (CN)。 李丽 (LI, Li); 中国江苏省南京市栖霞

区仙林大道 163 号, Jiangsu 210000 (CN)。 陈旭 (CHEN, Xu); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210000 (CN)。

(74) 代理人: 南京苏高专利商标事务所 (普通合伙) (NANJING SUGAO PATENT AND TRADEMARK FIRM (ORDINARY PARTNERSHIP)); 中国江苏省南京市白下区中山东路 198 号龙台国际大厦 1912 室, Jiangsu 210005 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ,

[见续页]

(54) Title: APPLICATION OF POTAMOGETON CRISPUS FERMENTATION LIQUOR IN CONSTRUCTED WETLAND DENITRIFICATION

(54) 发明名称: 一种菹草发酵液在人工湿地脱氮中的应用

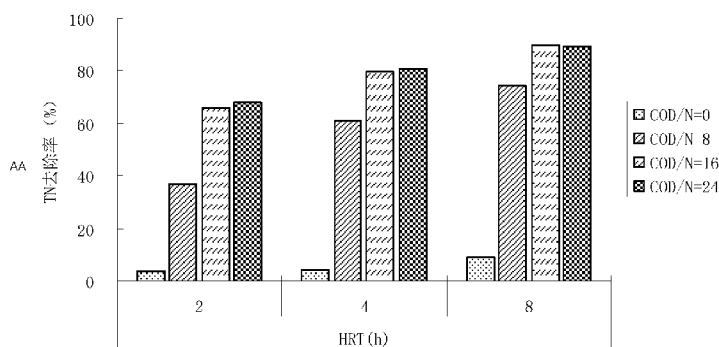


图 2 / FIG. 2

AA TN REMOVING RATE

(57) Abstract: Disclosed in the present invention is an application of potamogeton crispus fermentation liquor in constructed wetland denitrification. The potamogeton crispus fermentation liquor is prepared according to the following method: draining off and grinding potamogeton crispus after collecting it, then putting the ground potamogeton crispus into a fermentation tank to mix with the naturalized fermentation sludge, then adding water, carrying out constant temperature fermentation, removing potamogeton crispus residues, and obtaining the potamogeton crispus fermentation liquor. An application of the potamogeton crispus fermentation liquor in the constructed wetland denitrification is also disclosed in the present invention. The method has the advantages of simple operation, cheap and easily obtained raw materials, good denitrification effect and the like, and has important social, economic and ecological benefits.

(57) 摘要: 本发明公开了一种菹草发酵液在人工湿地脱氮中的应用。按照如下方法制备菹草发酵液: 菹草收集后沥干, 粉碎, 然后将粉碎后的菹草置于发酵罐中, 与经过驯化的发酵污泥混合, 再加入水, 恒温发酵, 去除菹草残渣, 制备得到菹草发酵液。本发明还公布了上述菹草发酵液在人工湿地脱氮中的应用。该方法具有操作简单、原料廉价易得、脱氮效果好等优点, 具有重要的社会、经济、生态效益。



WO 2016/019677 A1



BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

— 包括经修改的权利要求(条约第 19 条(1))。

一种菹草发酵液在人工湿地脱氮中的应用

技术领域

本发明属于环境工程领域，具体涉及一种菹草发酵液在人工湿地脱氮中的应用。

背景技术

近年来，太湖流域河流水质全年综合评价结果显示，85.2%的监测断面水质无法达到III类要求，大部分为V类和劣V类。其中主要的超标污染物为氨氮、高锰酸盐指数、溶解氧、五日生化需氧量、石油类、总磷和化学需氧量。上游入湖河流和湖荡地区水质持续恶化直接导致太湖入湖污染物总量不断增加。受入湖污染物增加的影响，太湖水体中的TP、TN含量在近年来基本呈持续上升趋势。因此，保护太湖水环境的关键是从源头将进入太湖的污染物截留，重点控制入湖河流排入湖区的污染物总量。

目前，太湖流域共有城镇污水处理厂近200座，均执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)中的一级A排放标准。但一级A排放标准(TN 15mg/L, NH₃-N 5(8) mg/L, TP 0.5mg/L)仍然是大大超过地表水环境质量标准(地表水V类水标准TN 2mg/L, NH₃-N 2mg/L, TP 0.4(湖泊0.2) mg/L)。面对太湖水体富营养化日趋严重的现状，大量排放的污水处理厂尾水若不经深度处理直接排放，将对入湖河道的水质产生极大影响，继而加剧太湖水体氮、磷污染程度，威胁饮用水安全。同时，对尾水进行深度处理、回用也是解决太湖流域水资源短缺、开辟第二水资源、减少新鲜水用量的有力措施，是城市可持续发展的必然要求，具有显著的环境、经济和社会效益。

目前常用的污水处理厂尾水深度处理技术主要有物化法(过滤法、吸附法等)、生物法(生物反应器、生物滤池、人工湿地等)和膜分离法(反渗透、微滤、纳滤等)，其中人工湿地技术因其投资和维护费用低、氮磷去除效果好、二次污染小且兼具景观效果等优点而被广泛应用。

对污水厂尾水进行水质分析，发现其氮素高度硝化、碳源严重不足。调查还显示，太湖流域的城镇污水厂中有将近50%的污水处理厂进水碳源不足。而碳源是反硝化过程中的电子供体，是制约反硝化作用的关键因素，要实现污水厂尾水的深度处理，必须添加足够的外加碳源，保证一定的碳氮比才能使反硝化过程顺利完成。

传统的反硝化外加碳源以液态有机物为主，包括葡萄糖、甲醇、乙醇和乙酸等。但

脱氮成本高,且甲醇、乙醇、乙酸等碳源有一定毒性,会对环境造成潜在危险。近年来,国内外许多研究者通过多种途径寻找低毒、廉价的新型碳源来代替传统碳源。

人工湿地中种植了大量富含纤维素类物质的水生植物,这些植物在冬季收割后经过厌氧发酵可以产生大量挥发性脂肪酸(VFAs)和其他营养元素,是优良的潜在外加碳源。

以人工湿地中大量种植的水生植物为原料,通过厌氧发酵将植物体中富含的纤维素类物质转化为挥发性脂肪酸(VFAs)和其他营养元素,作为反硝化外加碳源,实现污水厂尾水的深度脱氮处理,同时可解决人工湿地植物收割后的处置问题,实现水生植物的资源化利用,重要的研究意义和应用价值。

已有的研究表明,微生物的硝化反硝化作用是自然界氮素循环的重要途径之一。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。反硝化脱氮的主要影响因素有溶解氧(DO)、pH、温度、碳源等。

(1) 溶解氧(DO)一般认为,溶解氧保持在 0.5 mg/L 以下时,反硝化作用才能正常进行。这是因为 O_2 接受电子的能力高于 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N, 当同时存在分子态氧和硝酸盐时,反硝化细菌优先进行有氧呼吸。

(2) pH 反硝化作用的最佳 pH 是 7~8。

(3) 温度反硝化作用的最佳温度是 15~30℃。对于温度的降低,反硝化细菌比硝化细菌更加敏感。当出现季节性降温时,反硝化过程将先于硝化过程而受到抑制,此时需要外加碳源来改善脱氮效果。此外,温度对微生物活性也会产生显著影响,进而影响反效果效果。

(4) 碳源碳源是反硝化过程中的电子供体,同时也是微生物生长和繁殖所需能量的主要来源。碳源不足将直接影响反硝化作用,添加外加碳源是提高反硝化脱氮效率的有效方法之一。外加碳源的种类和投加量均会对反硝化效率产生显著影响。

现有的外加碳源大体可以分为两类,即传统碳源和新型碳源。传统碳源以液态有机物为主,包括低分子有机物类(如甲醇、乙醇和乙酸等)和糖类物质(如葡萄糖、蔗糖等)。新型碳源主要包括富含纤维素类物质的天然固体有机物(如植物秸秆等)、一些可降解的人工材料(如废纸、可降解餐盒等)以及高含碳量的工业废水等。

甲醇、乙醇、乙酸等低分子有机物因分子小、易被反硝化菌利用而被认为是理想的外加碳源。Gersberg 等(1983)通过添加甲醇使人工湿地系统脱氮效率达到 95%。Pochana

等（1999）的研究结果表明，添加乙酸为碳源可以大大提高同步硝化反硝化的进程。Rustige 等（2007）在复合流人工湿地的水平流段添加乙酸作为碳源处理垃圾渗滤液，结果表明反硝化速率随着乙酸添加量的增加而增大，硝酸盐去除率最高可达 98%。该类碳源脱氮效率虽然高，但是存在价格昂贵、运营成本高等缺点，且甲醇具有一定毒性、运输不便。

糖类物质作为外加碳源，处理效果较好，成本也较低。赵联芳等（2006）以人工湿地处理城市污染河水，对于硝氮浓度高的污水，通过添加葡萄糖可以有效提高除氮效果，湿地 C/N 由 2 提高至 8 时，TN 去除率由 55% 提高至 89%。余丽华等（2009）通过复合垂直流人工湿地（IVCW）系统特有的通气管补充碳源到湿地底部强化湿地脱氮效果，结果表明，葡萄糖作为外加碳源时的脱氮效果优于羧甲基纤维素（CMC），对于处理量 60L/d 的 IVCW 系统最佳葡萄糖投加量为 1.5 g，葡萄糖与硝氮的质量比仅为 4.3，投加量远低于反硝化所需的 C/N。但是葡萄糖作碳源时，微生物细胞产率高，容易导致人工湿地等工艺出现堵塞现象。

刘刚等（2010）认为，以工业废水作为外加碳源时反硝化效率受到工业废水中低分子有机物含量的限制，如果废水中低分子有机物含量低，反硝化效率就不会得到明显提高。同时废水投加过程中必须控制投加比例，防止出水水质恶化。

纤维素类碳源来源广泛、成本低廉，目前研究的富含纤维素类物质的固体有机碳源有废纸、玉米秸秆、麦秆、稻草以及香蒲、芦苇等水生植物枝条或茎秆等。文辉等（2011）研究了以麦秆作为外加碳源时对模拟人工湿地脱氮效果的促进作用，结果表明进水硝氮浓度为 30 mg/L 时，去除硝氮最优条件是温度 25℃，反应时间 10h，麦秆与水的质量比为 1:50。扫描电镜结果显示，反应过的麦秆表面出现了空洞，由致密的横纹结构变为破裂的丝状结构，表明麦秆表面的可生物降解成分被微生物大量分解作为反硝化的碳源。金赞芳等（2004）研究了棉花和纸作为碳源时的脱氮效果，结果显示这两种碳源均能使反应器快速启动，在室温 25℃，进水硝氮分别为 22.6、45.2mg/L，水力停留时间分别为 9.8、8.6h 时，硝氮去除率分别可达到 100%、99.6%，且出水无亚硝氮累积。陈云峰等（2010）比较了麦秆、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）作为碳源时的反硝化效果，优选出麦秆更适合作为污水处理厂尾水反硝化补充碳源。赵连芳等（2009）根据玉米秸秆、稻壳、木屑及芦苇秆这 4 种富含有机质的植物材料有机物释放规律及植物体分解水质的潜在影

响情况, 确定芦苇竿为较适宜的植物碳源, 当其添加量为 1.0 kg/m^2 时, 垂直流人工湿地 TN 去除率由 60% 提高至 80%。以纤维素类物质作为碳源不仅脱氮效果较好, 价廉易得, 且达到废物利用的目的, 符合我国现阶段节能减排和循环经济的发展要求。但其缺陷是碳源的释放不能得到有效控制、需要的水力停留时间较长、出水水质易受外界温度影响。

城市有机废水(如酿酒废水、糖蜜废水、淀粉废水等)及城市污水厂剩余污泥中含有大量易生物降解物质, 经厌氧发酵后能产生大量的短链挥发性脂肪酸, 如乙酸、丙酸等, 是优质的反硝化外加碳源, 可以被反硝化微生物优先利用。表 1 总结了研究较多的城市有机废弃物厌氧产酸发酵液作为反硝化补充碳源时的脱氮效果。

表 1 废弃生物质厌氧产酸发酵液作为反硝化碳源研究概况

基质	产酸量 /mgCOD·L ⁻¹	产物组成/%			VFA/SCOD	反硝化效率 /mgNO ₃ ⁻ -N·(gVSS·h) ⁻¹
		乙 酸	丙 酸	丁 酸		
剩余污泥发 酵物	92~370	-	-	-	0.1~0.2	2.4
初沉污泥发 酵物	3500~8700	41	36	18	0.69~0.94	2.34
水解糖蜜	100~200					2.9~3.6
水解淀粉废 水	1165	54	23	31	0.72	0.9
水解初沉污 泥	-	-	-	-	-	41
食品废水发 酵物	9500	25	14	18	0.33	8.2

目前国内外学者研究较多的是利用城镇污水厂剩余污泥厌氧发酵酸化产物作为外加碳源时的脱氮效果。以剩余污泥作为发酵底物, 既减少了污泥量, 降低了污泥的处理成本, 又为污水脱氮除磷提供了优质碳源, 降低了碳源成本。佟娟(2008)以剩余污泥在碱性条件下得到的发酵液作为补充碳源处理低 COD 的生活污水, 并以实际污水作为碳源进行对比研究, 结果表明添加发酵液后 SBR 的脱氮除磷效果得到大大提升, COD、TN 和 SOP 的去除率分别达到 93%、80.9%和 97.2%, 而添加实际污水作碳源时 COD、TN 和 SOP 的去除率分别只有 85%、63.5%和 43.9%。刘道广采用表面活性剂促进污泥发酵产酸, 以发酵液作为脱氮除磷系统的碳源, TP、NH₃-N 和 TN 的去除率分别达到 97%、95%和 81%, 发酵液中 VFAs 被利用的顺序为丁酸、丙酸、乙酸。

菹草生命力强、适应力广，因而在人工湿地中得到大量种植。菹草富含纤维素类物质，收割后经过厌氧发酵可以产生大量挥发性脂肪酸（VFAs）和其他营养元素，是优良的潜在外加碳源，可作为反硝化的碳源供给，实现污水厂尾水的潜流式人工湿地深度脱氮处理，同时可解决人工湿地植物收割后的处置问题，实现水生植物的资源化利用。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是提供菹草发酵液作为碳源，添加到人工湿地中，对污水进行脱氮处理的应用。

为解决上述技术问题，本发明所采用的技术方案如下：

一种菹草发酵液在人工湿地脱氮中的应用。

其中，所述的菹草发酵液按如下方法制备得到：

（1）菹草的准备：菹草收集后用水洗净，沥干，粉碎；

（2）发酵液的制备：将粉碎后的菹草置于发酵罐中，与经过驯化的活性污泥混合，再加入去除了溶解氧的水，恒温发酵，过滤去除菹草残渣，制备得到菹草发酵液。

其中，步骤（2）中，菹草、活性污泥以及水按 100 kg:1L: 1L 比例投放。

步骤（2）中，活性污泥的驯化方法采用本领域公知的方法培养驯化，通过控制驯化培养基的成分和驯化温度、pH、时间，最终使反硝化微生物成为优势菌群；优选采用如下方法驯化：

驯化培养基的组成如下：葡萄糖 15g/L、 NaNO_3 3.04g/L、 KH_2PO_4 0.44g/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.96g/L、 CaCl_2 0.72g/L、 NaHCO_3 0.96g/L、 MnCl_2 0.11g/L。

将 2.5kg 污水处理厂脱水后的剩余污泥装入 5 L 的发酵罐中，加入 4 L 驯化培养基，调节 pH 为 7.4，28℃驯化一周，每天监测 pH。

其中，步骤（2）中，发酵温度为 12-30℃，优选为 20-30℃，最优选为 30℃。

其中，发酵的时间为 5-10 天，优选为 7 天。

其中，发酵过程中的 pH 控制为 7~8，优选为 7~7.5。

其中，污水为污水处理厂尾水，其中氮的含量为 10-15mg/L，优选为 12mg/L。

其中，将菹草发酵液按照如下添加量计算投加入污水：菹草发酵液的 COD 值与污水中的 N 含量的比值为 8-16，优选为 9-10；同时尾水的水力停留时间为 4-8h，优选为 6 h。

有益效果:

本发明具有如下显著特点和效果:

- 1、菹草原料来源广、成本低,制备菹草发酵液方法简单易行。
- 2、将菹草再次资源化利用,解决了菹草收割后难处理的问题,减轻了其对环境的危害。
- 3、将菹草发酵液作为碳源添加到污水尾水处理的人工湿地中,能够快速有效地提高潜流式人工湿地的脱氮效率,且随发酵液添加带入的氮磷不会影响出水水质。

附图说明

图 1 水平潜流式人工湿地装置图;

图 2 潜流式人工湿地 TN 去除率;

图 3 潜流式人工湿地 NO_3^- -N 去除率;

图 4 潜流式人工湿地 NH_3 -N 去除率;

图 5 潜流式人工湿地 TP 去除率。

具体实施方式

根据下述实施例,可以更好地理解本发明。然而,本领域的技术人员容易理解,实施例所描述的内容仅用于说明本发明,而不应当也不会限制权利要求书中所详细描述的本发明。

实施例中所用的实验装置其结构如图 1 所示。该实验装置为水平潜流式人工湿地,由 PVC 有机玻璃板制成,内径长 $\times$ 宽 $\times$ 高=40cm $\times$ 15cm $\times$ 30cm,分布水区、处理区和集水区三部分。布水区长 5cm,宽 15cm,通过穿孔板与处理区隔开,穿孔板由下至上均匀分布 4 个直径为 2cm 的圆形过水孔,区内铺设粒径为 3cm 的砾石,对进水初步过滤,以防止湿地内部堵塞。处理区长 30cm,宽 15cm,填充 25cm 厚的混有蛭石的土壤(蛭石与土壤混合质量比例为 1:1,蛭石粒径为 1cm),区内种植菹蒲 6 株,菹蒲采自南京大学仙林校区天籁河,植株高约 50~60cm,生长旺盛。集水区长 5cm,宽 15cm,通过穿孔板与处理区隔开,区内铺设粒径为 3cm 的砾石。出水阀有 3 个,分别设在 0cm、10cm、25cm 高度,以调节水位。

实施例中所用到的仪器有:保定兰格 BT-2 型恒流泵,XX 型磁力搅拌器,1.5L 抽

滤瓶, 1.25L 哇哈哈纯净水瓶, 植物粉碎机, 隔水式恒温培养箱, 紫外-可见分光光度计 UV2450, D-1 型自动蒸汽灭菌锅, 电子天平, 25 mL 具塞玻璃磨口比色管, 石英比色皿, 超纯水系统 (Milli-Q, Millipore), 0.45 μ m 水系滤膜。

实施例出水和进水的组分的检测方法如下: (1) TN 测定采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法; (2) NO_3^- -N 测定采用紫外分光光度法; (3) NO_2^- -N 测定 N- (1- 萘基) -乙二胺光度法; (4) NH_3 -N 测定采用纳氏试剂光度法; (5) TP 测定采用过硫酸钾消解-钼酸铵显色法; COD_{Cr} 测定采用重铬酸钾法; (6) DO 测定采用哈希 HQ30d 便携式溶氧仪; (7) pH 测定采用哈希 HQ30d 便携式 pH 计。

在进行正式试验前, 需对人工湿地系统进行调试。系统于 2013 年 8 月中旬启动, 在前 3 次进水中添加一定量以反硝化培养基驯化后的活性污泥, 进行微生物接种, 进水以 NaNO_3 为氮源, 葡萄糖为碳源, 进水硝氮浓度为 15mg/L, C/N 设为 8, 运行 1 个月后出水水质稳定, 4 套湿地装置均达到稳定运行状态, 且相同条件下的脱氮效率无显著差异。

进水由恒流泵自储水池以恒定速率抽入人工湿地的布水区, 处理后的水由集水区最上端出水阀流入集水池。以 NaNO_3 为氮源, NO_3^- -N 浓度 12 mg/L, 菹草发酵液为碳源, 通过改变菹草发酵液添加量使进水 COD/N 依次为 0、8、16、24, 通过恒流泵调节进水速率使水力停留时间为 2、4、8h。每个水力停留时间下连续进出水 2d, 每隔 8h 取出水样, 测定总氮、硝氮、氨氮、亚硝氮、总磷、 COD_{Cr} 、pH、DO。实验重复 3 次。

实施例 1: 发酵污泥的制备。

实验所用发酵污泥取自某污水处理厂脱水后的剩余污泥。

以下组分配制驯化培养基: 葡萄糖 15g/L、 NaNO_3 3.04g/L、 KH_2PO_4 0.44g/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.96g/L、 CaCl_2 0.72g/L、 NaHCO_3 0.96g/L、 MnCl_2 0.11g/L。再将 2.5kg 污水处理厂脱水后的剩余污泥装入 5 L 的发酵罐中, 加入 4 L 驯化培养基, 调节 pH 为 7.4, 28 $^\circ\text{C}$ 驯化一周, 每天监测调控 pH。

以下实施例中的发酵污泥均按照上述方法制备。

实施例 2: 菹草发酵液的制备。

实验所用菹草采自南京大学仙林校区天籟河。菹草采集后沥干, 称取 1.3kg, 用植

物粉丝机粉碎，置于体积为 5L 的发酵罐中，同时加入驯化后的发酵污泥 350ml，以及自来水 3000ml，调节 pH 为 7-8。发酵罐置于隔水式恒温培养箱中，30℃厌氧发酵 7 天，发酵液过滤除去菹草残渣，收集滤液，4℃保存备用。

以下实施例中的菹草发酵液均按照上述方法制备。

实施例 3：添加菹草发酵液对人工湿地脱氮效果的影响。

添加菹草发酵液作为水平潜流式人工湿地的外加碳源，不同进水 COD/N、不同水力停留时间（HRT）条件下，出水水质如表 2 所示。

由图 1、2 可知，3 种水力停留时间下，TN、NO₃⁻-N 去除率均随进水 COD/N 值增大而提高。进水 COD/N=0 即未添加菹草发酵液时，3 种水力停留时间下 TN、NO₃⁻-N 去除率分别为 4%~9%、4%~14%，说明此时反硝化脱氮效率很低；进水 COD/N=8 时，TN、NO₃⁻-N 去除率分别提高至 37%~74%、68%~87%，系统脱氮效率较未添加菹草发酵液时显著提升（ $p=0.001$ ）；继续提高进水 COD/N=16、20 时，TN、NO₃⁻-N 去除率分别达到 66%~90%、84%~100%，系统反硝化作用强烈，出水 NO₃⁻-N 浓度（HRT=4、8h）低于检测限，出水 NO₂⁻-N 未出现累积，说明此时菹草发酵液的添加量足够反硝化微生物实现完全反硝化。

比较相同进水 COD/N、不同水力停留时间条件下的 TN、NO₃⁻-N 去除率，发现 TN、NO₃⁻-N 去除率随着水力停留时间的延长而升高。以进水 COD/N=16 为例，HRT=2、4、8h 时，TN 去除率分别为 66%、80%、90%，NO₃⁻-N 去除率分别为 84%、100%、100%，说明在碳源充足时，水力停留时间对出水氮含量有重要影响，适当延长水力停留时间有助于反硝化微生物去除更多的氮。

由表 2 可知，进水 COD/N 和水力停留时间均对出水 NO₂⁻-N 含量有重要影响。进水 COD/N=8 条件下，HRT=2、4、8h 时，出水 NO₂⁻-N 浓度分别为 4.1、2.1、0.35 mg/L，分别较进水累积了 205、105、17.5 倍，这是因为此时碳源不足，反硝化过程停留在 NO₃⁻-N 转化为 NO₂⁻-N 的阶段，致使系统中 NO₂⁻-N 不断累积。在提高进水 COD/N=16 后，出水 NO₂⁻-N 含量显著降低，累积程度极大减弱。同时发现出水 NO₂⁻-N 浓度会随着水力停留时间的延长而降低，以进水 COD/N=16 为例，HRT=2、4、8h 时，出水 NO₂⁻-N 浓度分别为 1.3、0.08、0.02 mg/L，说明碳源充足时反硝化脱氮的 NO₂⁻-N 转化为 N₂ 的过程主要发生在 2~4h。

实施例 4：添加菹草发酵液对出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 的影响。

添加菹草发酵液作为水平潜流式人工湿地的外加碳源，出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 结果如表 2 所示。

表 2 人工湿地出水水质

HRT (h)	进 水 COD/N	TN (mg/L)	$\text{NO}_3^- \text{-N}$ (mg/L)	$\text{NO}_2^- \text{-N}$ (mg/L)	$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)	TP (mg/L)	COD_{Cr} (mg/L)	COD 消耗量 /N
2	0	14.55	13.7	0.02	0.17	0.11	8	1.1
	8	10.37	4.5	4.1	1.3	0.56	56	3.9
	16	6.1	2.3	1.3	2.3	0.87	120	7.0
	20	6.2	2.1	1.6	3.6	0.98	212	8.6
4	0	14.45	13.5	0.02	0.12	0.08	8	1.1
	8	6.4	2.5	2.1	0.94	0.21	34	5.5
	16	3.65	0	0.08	1.8	0.48	83	9.6
	20	3.71	0	0.08	2.3	0.55	188	10.3
8	0	13.7	12.2	0.01	0.08	0.07	6	1.3
	8	4.2	1.9	0.35	0.73	0.17	32	5.6
	16	1.8	0	0.02	1.3	0.33	57	11.5
	20	2.1	0	0.02	1.5	0.42	198	9.6

图 3、4 分别反映了水平潜流式人工湿地系统对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果。出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 浓度均随着进水 COD/N 值得提高而增大，这主要是因为进水 COD/N 越高，随添加菹草发酵液带入的氮（主要是氨氮）、磷就越多。由图 3、图 4 可知， $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 去除率与进水 COD/N 之间无明显相关性，但均随水力停留时间的延长而升高。已有的研究表明，人工湿地系统中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除主要有 3 个途径：（1）湿地表面水体的氨氮通过挥发进入大气；（2）氨氧化细菌和氨氧化古菌将氨氮转化为硝氮，再通过反硝化作用转为 N_2 ；（3）植物吸收和基质吸附。人工湿地系统中磷的去除主要靠土壤的吸附作用。适当延长水力停留时间，可以使氨氧化细菌和氨氧化古菌有更多的时间转化氨氮，同时土壤吸附的氨氮、磷也更多。进水 COD/N=16、HRT=4h 时，人工湿地系统出水 TP

含量为 0.48mg/L，已接近地表水 V 类水标准。

根据以上分析可知，HRT=4h 时，只要进水碳源充足，人工湿地系统中的反硝化微生物可以将进水 NO_3^- -N 完全去除，此时 $\text{COD}_{\text{消耗量}}/\text{N}=9.6$ ，即为最佳进水 COD/N。在最佳进水 COD/N=9.6 时出水氨氮、TP 含量完全可达到地表水 V 类水标准，添加发酵液带入的氮磷可以被系统自身去除，不会影响出水水质。

权利要求书

- 1、一种菹草发酵液在人工湿地脱氮中的应用。
- 2、根据权利要求1所述的应用，其特征在于，所述的菹草发酵液按如下方法制备得到：
 - (1) 菹草的准备：菹草收集后沥干，粉碎；
 - (2) 发酵液的制备：将粉碎后的菹草置于发酵罐中，与经过驯化的发酵污泥混合，再加入水，恒温发酵，去除菹草残渣，制备得到菹草发酵液。
- 3、根据权利要求2所述的菹草发酵液制备方法，其特征在于，步骤(2)中，菹草、活性污泥以及水按 100 kg:1L: 1L 比例投放。
- 4、根据权利要求2所述的菹草发酵液制备方法，其特征在于，步骤(2)中，发酵温度为 12-30℃。
- 5、根据权利要求2所述的菹草发酵液的制备方法，其特征在于，步骤(2)中，发酵的时间为 5-10 天。
- 6、根据权利要求2所述的菹草发酵液的制备方法，其特征在于，步骤(2)中，发酵过程中 pH 控制为 7~8。
- 7、根据权利要求1所述的应用，其特征在于，污水为污水处理厂尾水，其中氮的含量为 10-15mg/L。
- 8、根据权利要求1所述的应用，其特征在于，将菹草发酵液按照如下添加量计算投加入污水处理厂尾水：菹草发酵液的 COD 值与尾水中的 N 含量的比值为 8-16；尾水的水力停留时间为 4-8h。

经修改的权利要求
国际局收到日：2015年12月9日(09.12.2015)

1、一种菹草发酵液在人工湿地脱氮中的应用；

其中，所述的菹草发酵液按如下方法制备得到：

(1) 菹草的准备：菹草收集后沥干，粉碎；

(2) 发酵液的制备：将粉碎后的菹草置于发酵罐中，与经过驯化的发酵污泥混合，再加入水，恒温发酵，去除菹草残渣，制备得到菹草发酵液；

步骤(2)中，菹草、活性污泥以及水按 100 kg:1L: 1L 比例投放；

污水为污水处理厂尾水，其中氮的含量为 10-15mg/L；

将菹草发酵液按照如下添加量计算投加入污水处理厂尾水：菹草发酵液的 COD 值与尾水中的 N 含量的比值为 8-16；尾水的水力停留时间为 4-8h。

2、根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，步骤(2)中，发酵温度为 12-30℃。

3、根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，步骤(2)中，发酵的时间为 5-10 天。

4、根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，步骤(2)中，发酵过程中 pH 控制为 7~8。

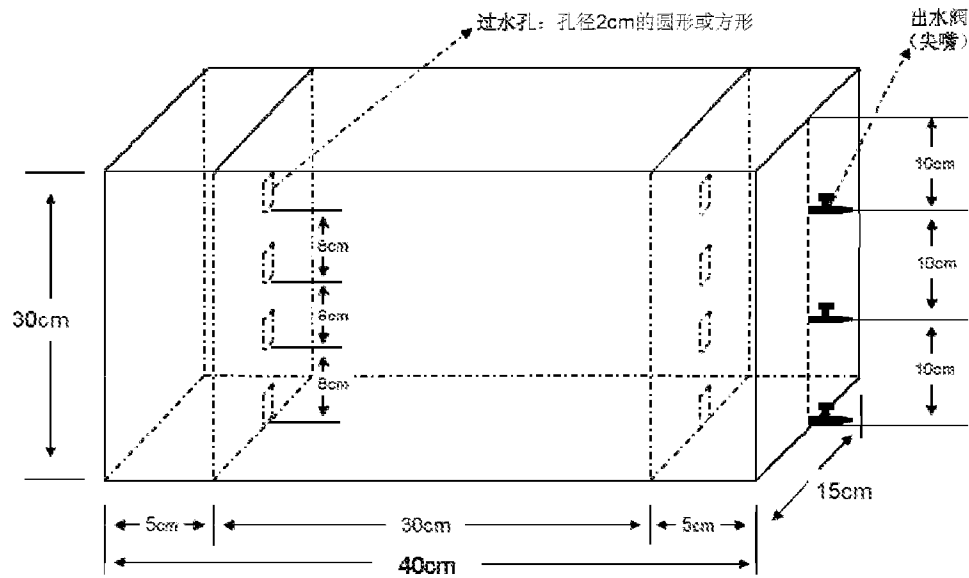


图 1

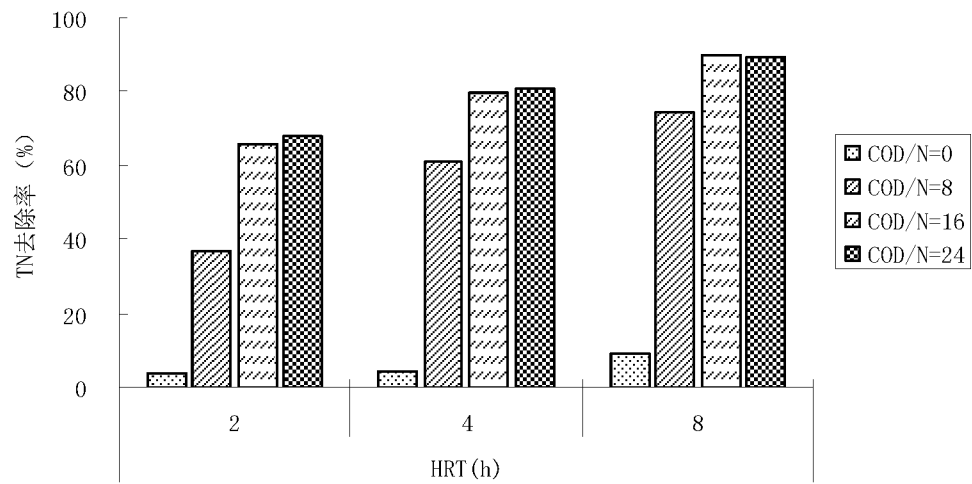


图 2

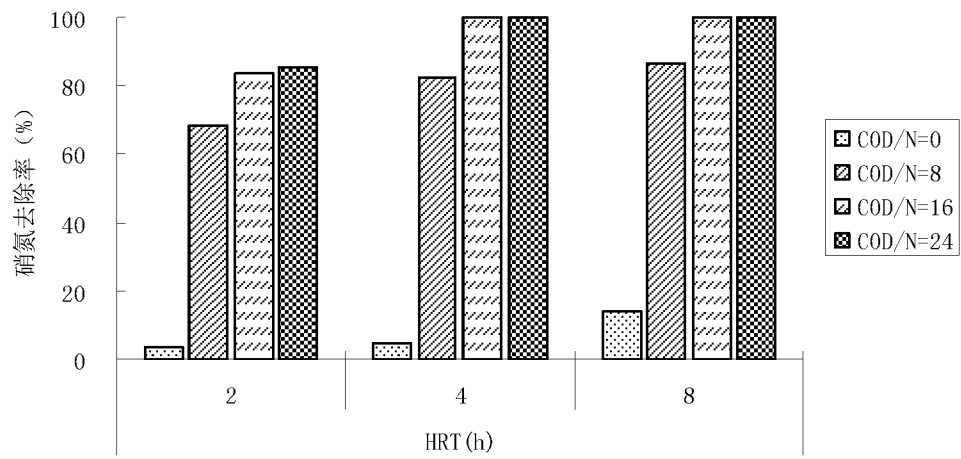


图 3

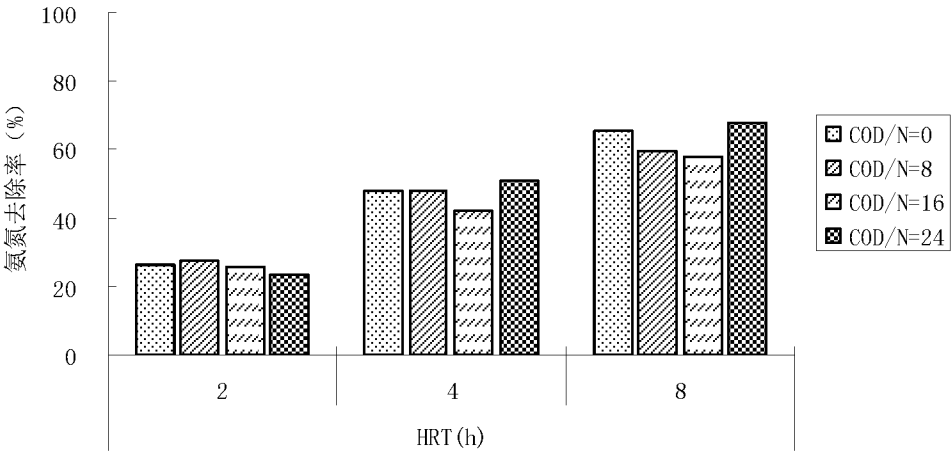


图 4

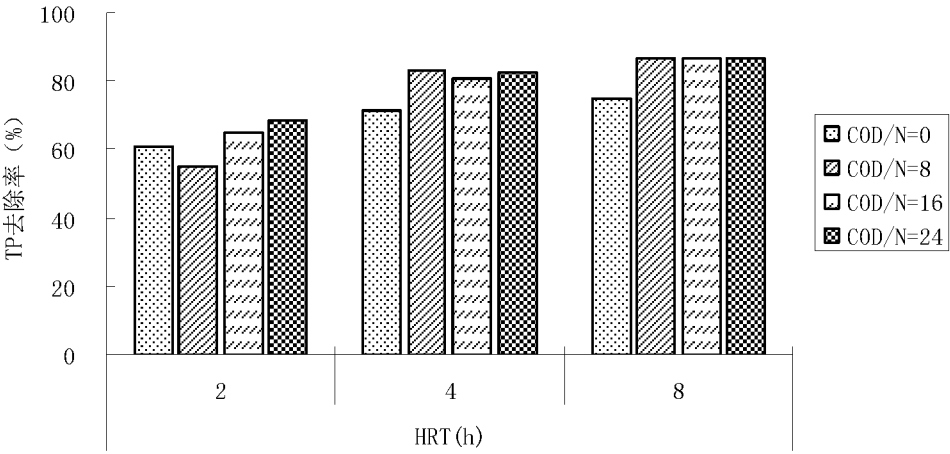


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/094197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 3/32 (2006.01) i; C02F 3/28 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: carbon source, activated sludge, cellulose, curly pondweed, crispus, ferment

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104118943 A (NANJING UNIVERSITY) 29 October 2014 (29.10.2014) claims 1-8	1-8
PX	CN 104131039 A (NANJING UNIVERSITY) 05 November 2014 (05.11.2014) claims 1-8, description, paragraphs [0002] to [0025]	1-8
PX	CN 104118937 A (NANJING UNIVERSITY) 29 October 2014 (29.10.2014) claims 1-8	1-8
X	CN 102174580 A (CHINESE ACAD SCI INST PROCESS ENG) 07 September 2011 (07.09.2011) claims 1-5, description, paragraphs [0037] to [0040]	1-8
A	CN 102701450 A (SHANGHAI NORMAL UNIVERSITY) 03 October 2012 (03.10.2012) the whole document	1-8
A	CN 101492206 A (HEFEI TECHNOLOGY UNIVERSITY) 29 July 2009 (29.07.2009) the whole document	1-8
A	EP 2093196 A1 (MEERS ERIK et al.) 26 August 2009 (26.08.2009) the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 April 2015	Date of mailing of the international search report 06 May 2015
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer SUN, Zhenjun Telephone No. (86-10) 62084781

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/094197

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104118943 A	29 October 2014	None	
CN 104131039 A	05 November 2014	None	
CN 104118937 A	29 October 2014	None	
CN 102174580 A	07 September 2011	None	
CN 102701450 A	03 October 2012	CN 102701450 B	10 September 2014
CN 101492206 A	29 July 2009	CN 101492206 B	20 April 2011
EP 2093196 A1	26 August 2009	EP 2093196 B1	29 October 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/094197

A. 主题的分类

C02F 3/32(2006.01)i; C02F 3/28(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C02F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 碳源, 活性污泥, 纤维素, 茼蒿, 发酵, carbon source, activated sludge, cellulose, curly pondweed, crispus, ferment

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 104118943 A (南京大学) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 权利要求1-8	1-8
PX	CN 104131039 A (南京大学) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 权利要求1-8, 说明书【0002】至【0025】段	1-8
PX	CN 104118937 A (南京大学) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 权利要求1-8	1-8
X	CN 102174580 A (中国科学院过程工程研究所) 2011年 9月 7日 (2011 - 09 - 07) 权利要求1-5, 说明书【0037】至【0040】段	1-8
A	CN 102701450 A (上海师范大学) 2012年 10月 3日 (2012 - 10 - 03) 全文	1-8
A	CN 101492206 A (合肥工业大学) 2009年 7月 29日 (2009 - 07 - 29) 全文	1-8
A	EP 2093196 A1 (MEERS ERIK等) 2009年 8月 26日 (2009 - 08 - 26) 全文	1-8

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2015年 4月 23日

国际检索报告邮寄日期

2015年 5月 6日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

孙振军

电话号码 (86-10)62084781

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/094197

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104118943	A	2014年 10月 29日	无			
CN	104131039	A	2014年 11月 5日	无			
CN	104118937	A	2014年 10月 29日	无			
CN	102174580	A	2011年 9月 7日	无			
CN	102701450	A	2012年 10月 3日	CN	102701450	B	2014年 9月 10日
CN	101492206	A	2009年 7月 29日	CN	101492206	B	2011年 4月 20日
EP	2093196	A1	2009年 8月 26日	EP	2093196	B1	2014年 10月 29日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)