

技术总结

纳米零价铁耦合氢自养反硝化去除水中硝酸盐

袁 帅¹, 肖 椿¹, 褚正虎¹, 尹 鑫²

(1. 中交第二公路勘察设计研究院有限公司 中交城乡建设规划设计研究院有限公司, 湖北 武汉 430056; 2. 兰州理工大学 土木工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 首先采用液相还原法制备纳米零价铁粒子,然后将制得的纳米零价铁与氢自养反硝化菌进行耦合,组成纳米零价铁-氢自养反硝化耦合体系,考察了不同温度、pH值、Fe/N值、初始硝酸盐浓度和H₂对耦合体系去除硝酸盐的影响,并对硝酸盐去除机理进行了讨论。结果表明,纳米零价铁-氢自养反硝化耦合体系对硝酸盐有很好的去除作用,反应速率高于单一的化学还原或生物反硝化过程。Fe/N值对硝酸盐还原速率的影响不大,但对反应产物影响显著,试验条件下,纳米零价铁的最佳投量为10 mL。不同pH值条件下耦合体系对硝酸盐的去除趋势非常接近。温度对耦合体系降解硝酸盐的速率有一定影响,温度越高,硝酸盐的去除速率越快,但整体差别不大。初始硝酸盐浓度为25、65、105和150 mg/L时,对硝酸盐的平均去除速率分别为13.64、11.63、16.55和13.73 mg/(L·h)。给予耦合体系充足氢气的情况下,硝酸盐的降解速率较快,高于不额外供给氢气的耦合体系。

关键词: 硝酸盐; 纳米零价铁; 氢自养反硝化; 耦合体系

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)15-0043-05

Nitrate Removal by Coupled Nanoscale Zero-valent Iron and Autohydrogenotrophic Denitrifying Bacteria

YUAN Shuai¹, XIAO Chun¹, CHU Zheng-hu¹, YIN Xin²

(1. CCCC Urban and Rural Construction Planning Consultant Co. Ltd., CCCC Second Highway Consultant Co. Ltd., Wuhan 430056, China; 2. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Nanoscale zero-valent iron was prepared using the liquid reduction method. The nitrate removal process by the coupled nanoscale zero-valent iron and autohydrogenotrophic denitrifying bacteria (nZVI-AB) system was investigated. Influences of temperature, pH, Fe/N ratio, initial nitrate concentration, and H₂ on nitrate removal effect were investigated. The results showed that nZVI-AB system had excellent efficiency in nitrate removal, and the reaction rate was much higher than uncoupled systems. The effect of Fe/N ratio on the reaction reduction rate was insignificant, but was significant on the nitrate reaction products. Under the experimental conditions, the optimal dosage of nanoscale zero-valent iron was 10 mL. The removal patterns of nitrate by the coupled system under different pH values were very close. Temperature had a partial effect on the degradation rate of nitrate in the coupled system. The higher the temperature was, the faster the removal rate of nitrate was, but the difference was mild overall. When the initial nitrate concentration was 25 mg/L, 65 mg/L, 105 mg/L, and 150 mg/L, the

average removal rates of nitrate were 13.64 mg/(L·h), 11.63 mg/(L·h), 16.55 mg/(L·h), and 13.73 mg/(L·h), respectively. When sufficient hydrogen was provided to the coupled system, the degradation rate of nitrate was faster than that without additional hydrogen supply.

Key words: nitrate; nanoscale zero-valent iron (nZVI); autohydrogenotrophic denitrification; coupled system

近年来,利用纳米零价铁去除水中硝酸盐的方法因具有简单有效、成本低廉且相对安全等特点而成为国内外研究的热点^[1]。与普通零价铁相比,纳米零价铁颗粒尺寸更小、比表面积更大,故对硝酸根离子的吸附性能更强^[2-3]。硝酸根离子在纳米零价铁的作用下会发生氧化还原反应,根据反应条件的不同,其最终产物可以是氮气^[4],而且利用铁表面的氧化还原作用释放出的电子可以有效分解多种有机、无机污染物^[5]。因此,纳米零价铁在水体脱氮领域具有广泛的应用前景^[3,6-7]。但是由于纳米零价铁在环境中表面活性难以长期保持、表面与空气接触易形成氧化膜影响反应活性等局限性,限制了零价铁化学反硝化技术的进一步发展;另一个主要弊端就是还原产物有一部分为氨氮,而且即使是纳米级别的零价铁,去除硝酸盐(氮)对pH值要求也相对较为苛刻^[8-9]。因此,对硝酸盐去除方法加以改进成为该领域研究的新方向。

为此,笔者在纳米零价铁的基础上,提出了纳米零价铁与氢自养反硝化菌耦合反硝化脱氮工艺,将化学反硝化与生物反硝化结合起来,以进一步提高对硝酸盐的去除效率,同时对纳米零价铁-氢自养反硝化耦合系统去除硝酸盐的机理进行深入研究,以期获得一种高效、低耗的硝酸盐脱除技术。

1 试验材料与方法

1.1 氢自养反硝化污泥的驯化

试验所用活性污泥取自武汉市二郎庙污水处理厂二沉池。取回的活性污泥首先经过前期2个月的驯化培养,驯化方法详见前期研究^[10],简言之:取2 L活性污泥及其上清液密封在10 L容器中,并投加4 L营养液。其中营养液成分如下:0.425 g/L的NaNO₃、7.5 g/L的NaHCO₃、0.975 g/L的KH₂PO₄以及1 mL/L微量元素溶液(主要成分:0.68 mg/L的ZnCl₂、0.19 mg/L的CoCl₂·6H₂O、0.12 mg/L的MnSO₄·7H₂O、0.27 mg/L的NiCl₂·6H₂O、0.32 mg/L的CuCl₂·2H₂O、0.36 mg/L的Na₂MoO₄·2H₂O、0.28 mg/L的MgCl₂·6H₂O、0.35 mg/L的

H₃BO₃)。每7 d更换1次新鲜营养液。每次试验前通氮气脱氧15 min,驱除容器顶空部分的空气,之后通过氢气罐将氢气以0.01 MPa的压力注入到容器液面上空部分,保证驯化过程中有充足的氢气供应。整个驯化过程中,每天定时取瓶中上清液,对其中的NO₃⁻-N、NO₂⁻-N和NH₄⁺-N含量进行测定,以此为依据判断反硝化微生物的驯化培养情况。待NO₃⁻-N的降解速率达到稳定后,污泥驯化阶段基本完成。

1.2 纳米零价铁的制备

采用液相还原法制备纳米零价铁^[11]。室温下将11.12 g的FeSO₄·7H₂O溶于200 mL乙醇水溶液(乙醇:水=3:7)并置于1 000 mL烧瓶中;向烧瓶中加入1.0 g聚乙烯吡咯烷酮,在氮气保护下,机械搅拌;将200 mL浓度为0.12 mol/L的KBH₄碱性溶液快速滴加到FeSO₄溶液中,继续搅拌反应30 min;静置几分钟后真空抽滤,先用无氧水洗涤数次,再用无水乙醇洗涤数次,即得纳米零价铁产品。

1.3 耦合体系去除硝酸盐试验

在250 mL锥形瓶中,取一定量新鲜制备的纳米零价铁(5.6 g/L)与一定体积经过驯化的活性污泥(MLSS=77.9 g/L,MLVSS=35.1 g/L)及一定浓度配制好的硝酸盐水样组成体积为200 mL的混合溶液,进行恒温振荡反应,控制转速为160 r/min,间隔一定时间取适量水样测定溶液中NO₃⁻-N、NO₂⁻-N和NH₄⁺-N含量。

反应器和溶液在进行反应前均经过脱氧处理,整个还原过程在无氧环境中进行。

1.4 分析项目与方法

NH₄⁺-N:纳氏试剂分光光度法;NO₂⁻-N:N-(1-萘基)-乙二胺光度法;NO₃⁻-N:紫外分光光度法;Fe和Fe²⁺:邻菲罗啉分光光度法;MLSS和MLVSS:称重法。

2 结果与讨论

2.1 Fe/N值对硝酸盐去除效果的影响

当硝酸盐初始浓度为65 mg/L、反应温度控制

在 30 ℃ 时,通过投加不同量的纳米零价铁(0、5、10、20、30 mL),考察不同 Fe/N 值耦合条件下反应体系对硝酸盐的去除效果,结果见图 1。

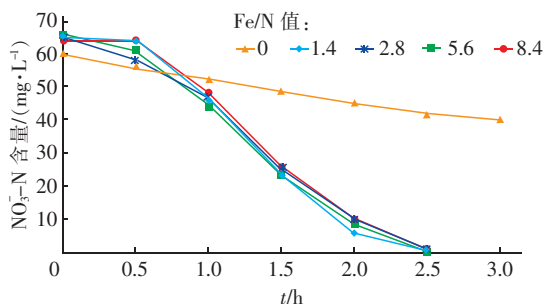


图 1 Fe/N 值对硝酸盐去除效果的影响

Fig. 1 Influence of Fe/N ratio on nitrate removal effect

从图 1 可以看出,纳米零价铁-氢自养反硝化耦合体系的反应活性远远高于单一氢自养反硝化体系,纳米零价铁的引入可以明显提高系统的反应活性,反硝化速率由 3.39 mg/(L·h) 提高到 14.29 mg/(L·h)。

与此同时,纳米零价铁的引入会使系统反硝化的中间产物氨氮含量明显增加(见图 2)。这是由于投加的纳米铁具有很强的还原性以及优良的表面吸附性,能以很高的活性还原硝酸盐,其中大部分产物为氨氮,同时纳米零价铁也可能吸附部分反应物或中间产物。

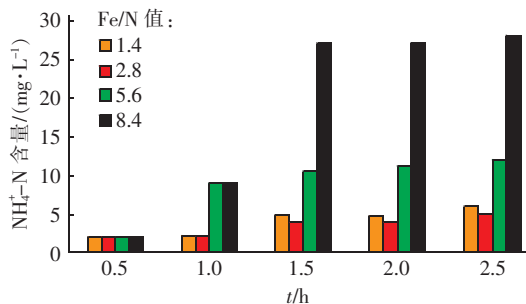


图 2 Fe/N 值对硝酸盐还原产物氨氮的影响

Fig. 2 Influence of Fe/N ratio on $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ of nitrate reduction products

上述数据表明,Fe/N 值对硝酸盐还原速率的影响不大,却对其产物影响显著。综合考虑反硝化速率和反硝化产物,本试验条件下,纳米零价铁的最佳投量为 10 mL。

2.2 pH 值对硝酸盐去除效果的影响

试验表明,不同 pH 值条件下纳米零价铁-氢自养反硝化耦合体系对硝酸盐的去除趋势非常接近。试验中不同初始 pH 值溶液都可在 2.5 h 之内

达到完全脱氮效果,硝酸盐平均降解速率在 12 mg/(L·h) 左右。在本试验条件下,随着溶液 pH 值的增大,NO₃⁻-N 去除速率虽略有下降但却差别不大。Lee 等^[12]报道了在 pH 值较高时不利于纳米零价铁还原硝酸盐,这主要是因为 pH 值较高时,纳米铁表面会沉积铁的氧化物和氢氧化物,造成铁表面钝化而影响了铁的活性,降低反应速率;同时,反硝化的最适 pH 值在 7~8 之间,pH 值升高会影响反硝化细菌体内酶的活性,因而随着反应的进行,相应时间的去除率降低。另有研究^[13]表明,当 pH 值 > 8.6 时,反硝化作用不能继续进行,但本试验耦合体系在 pH 值 = 9 时仍然可以完全脱氮,可能是因为经过之前的驯化,活性污泥对碱性环境的适应能力有所增强,在较高的 pH 值条件下仍可以继续生长,从而起到脱氮的作用。这表明本研究的纳米零价铁-氢自养反硝化耦合系统在去除硝酸盐方面远比单一的纳米零价铁反应系统或者氢自养反硝化系统更具优势,即纳米零价铁-氢自养反硝化耦合体系可以在不调节 pH 值的条件下去除硝酸盐,这在实际水处理中有潜在的应用前景。

此外,反应过程中仅当 pH 值 = 9 时在体系中检测到了亚硝酸盐,但是随着时间的推移,所产生的亚硝酸盐也能够被降解。这可能是由于在后续的反应体系中,活性污泥占据主导地位,其反硝化作用在降解亚硝酸盐的过程中起到了作用。

2.3 温度对硝酸盐去除效果的影响

试验结果表明,温度对耦合体系降解硝酸盐的速率有一定程度的影响,温度越高,硝酸盐的去除速率越快。但是在不同温度下,耦合体系去除硝酸盐的速率差别不大。例如在 30 ℃ 和 35 ℃ 下,2.5 h 就可以完成脱氮过程,而在 20 ℃ 和 25 ℃ 下,也仅需要 3~3.5 h 就可以完成脱氮过程。这可能是由于温度对耦合体系去除硝酸盐速率的影响程度小于温度对单一化学或生物体系去除速率的影响程度。根据阿伦尼乌斯公式,反应的活化能与反应速率呈负相关。根据试验数据,笔者推测由于纳米零价铁与氢自养反硝化菌的耦合使得耦合系统的活化能降低,从而更有利于硝酸盐降解反应的进行。

2.4 初始硝酸盐浓度对其去除效果的影响

图 3 显示了不同初始硝酸盐浓度下,纳米零价铁-氢自养反硝化耦合体系对硝酸盐的去除效果。结果表明,几个体系的硝酸盐去除速率具有相似的

趋势,且都可以迅速反应完全;硝酸盐初始浓度越大,完全脱氮所需时间也就越长。当初始硝酸盐浓度为25、65、105和150 mg/L时,其平均去除速率分别为13.64、11.63、16.55和13.73 mg/(L·h)。

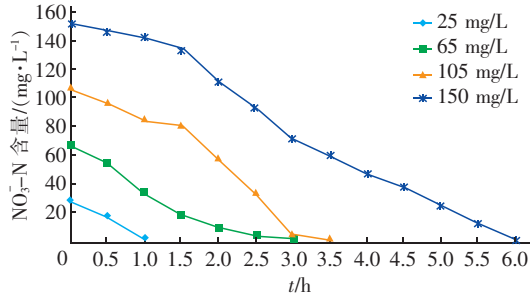


图3 不同初始浓度下硝酸盐浓度的变化

Fig. 3 Change of nitrate concentration under different initial concentrations

2.5 H₂对硝酸盐去除效果的影响

在之前的研究中已经证明^[10],充足的氢气供应是氢自养反硝化系统顺利进行反硝化过程的重要条件。现设计对照试验考察氢气对纳米零价铁-氢自养反硝化耦合体系的影响,结果见图4。可以看出,给予耦合体系充足氢气的情况下,硝酸盐的降解速率较快,高于不额外供给氢气的耦合体系。前面试验表明,在活性污泥反硝化体系中,若不给予氢气则生物体系因为缺乏电子供体而不进行反硝化脱氮过程;而耦合体系即使不外部补给氢气仍具有去除硝酸盐的能力,可能原因有二:一是耦合体系中的纳米零价铁进行了化学反硝化过程,还原了硝酸盐,此过程不受环境中氢气浓度的影响;二是纳米零价铁在水中由于微电解作用而产生的氢可被氢自养反硝化菌有效利用,作为电子供体进行反硝化,从而使水中硝酸盐浓度降低。

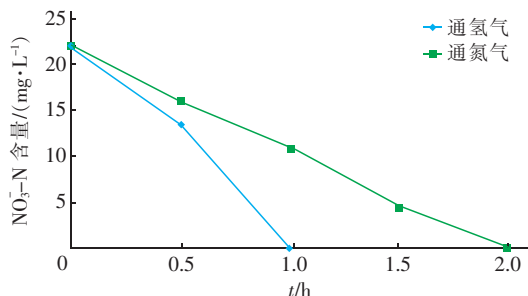


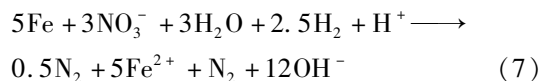
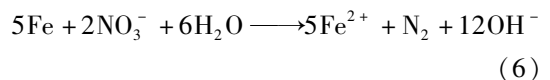
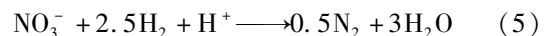
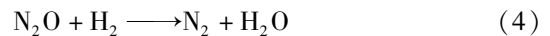
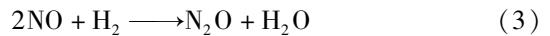
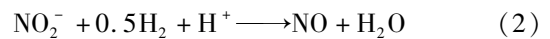
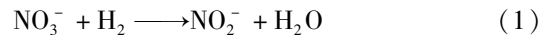
图4 H₂对硝酸盐浓度的影响

Fig. 4 Influence of H₂ on nitrate concentration

2.6 去除机理分析

上述试验表明,纳米零价铁-氢自养反硝化耦

合体系在反应过程中,随着时间的推移,水中硝酸盐含量逐渐下降,且反应速率高于单一的化学还原或生物反硝化过程。虽然在有些反应条件下会在一定阶段出现亚硝酸盐的积累,但随后累积的亚硝酸盐仍然可以被耦合体系所降解。在单一纳米零价铁还原硝酸盐的过程中,体系中有大量的氨氮积累^[3],而在纳米零价铁-氢自养反硝化耦合体系去除硝酸盐的过程中只要合理控制影响因素就可以避免氨氮的产生,这是因为氨氮的产生量主要取决于吸附到纳米铁表面的硝酸盐量,而当耦合体系中出现自养反硝化微生物时,微生物的脱氮作用大量利用了硝酸盐,减少了硝酸盐吸附到纳米铁表面的几率。反应过程中总氮有一定程度的减少,表明在反硝化过程中可能生成了其他含氮的中间产物逸出了系统,如N₂、N₂O、NO₂、NO。反应过程中生成的NO₂⁻量很少,在0.05 mg/L以下,因此硝酸盐转化成亚硝酸盐的比例可忽略不计。纳米零价铁主要转化生成了Fe²⁺,Fe³⁺的含量很少。纳米零价铁-氢自养反硝化耦合体系去除硝酸盐可能发生的反应如下:



3 结论

① 纳米零价铁-氢自养反硝化耦合体系的反应活性远远高于自养反硝化菌,纳米铁的引入可以明显提高系统的反应活性,且该耦合体系具有较强的稳定性和适应性。

② Fe/N值对于硝酸盐还原速率的影响不大,却对其产物影响显著,本试验条件下,纳米零价铁的最佳投量为10 mL。

③ 不同pH值条件下纳米零价铁-氢自养反硝化耦合体系对硝酸盐的去除趋势非常接近。试验中不同初始pH值溶液都可在2.5 h内达到完全脱氮效果,硝酸盐平均降解速率在12 mg/(L·h)左右。

④ 温度对耦合体系降解硝酸盐的速率有一定

的影响,温度越高,硝酸盐的去除速率越快。但在不同温度下,耦合体系去除硝酸盐的速率差别不大。

⑤ 硝酸盐初始浓度越大,完全脱氮所需时间也越长。初始硝酸盐浓度为 25、65、105 和 150 mg/L 时,平均去除速率分别为 13.64、11.63、16.55 和 13.73 mg/(L·h)。

⑥ 给予耦合体系充足氢气的情况下,硝酸盐的降解速率较快,高于不额外供给氢气的耦合体系。

参考文献:

- [1] 刘雨. 纳米铁的制备及去除水中硝酸盐氮研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2009.
Liu Yu. Preparation of Nanoscale Zero-valent Iron and Research on Nitrate and Nitrite Removal[D]. Hefei: Hefei University of Technology,2009(in Chinese).
- [2] Huang Y H,Zhang T C. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder[J]. Water Res,2004,38(11):2631-2642.
- [3] 张环,金朝晖,韩璐,等. 负载型纳米铁化学反硝化法去除硝酸盐氮的研究[J]. 中国给水排水,2006,22(15):83-87.
Zhang Huan,Jin Zhaohui,Han Lu,et al. Study on nitrate nitrogen removal in chemical denitrification by supported nano zero-valent iron[J]. China Water & Wastewater,2006,22(15):83-87(in Chinese).
- [4] Siantar D P,Schreier C G,Chou C S,et al. Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts[J]. Water Research,1996,30(10):2315-2322.
- [5] 陈曦. 纳米零价铁及其与微生物联合修复多氯联苯污染土壤[D]. 杭州:浙江大学,2014.
Chen Xi. Remediation of Polychlorinated Biphenyls Contaminated Soil by Nanoscale Zerovalent Iron or nZVI-microorganism Integrated Treatment[D]. Hangzhou: Zhejiang University,2014(in Chinese).
- [6] Yang G,Lee H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron:Kinetics and pathways[J]. Water Res,2005,39(5):884-894.
- [7] Kapoor A,Viraraghavan T. Nitrate removal from drinking water—review[J]. J Environ Eng,1997,123(4):371-380.
- [8] Hu H Y,Goto N,Fujie K,et al. Reductive treatment characteristics of nitrate by metallic iron in aquatic solution[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan,2001,34(9):1097-1102.
- [9] Choe S H,Liljestrand H M,Khim J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes[J]. Appl Geochem,2004,19(3):335-342.
- [10] Chen D,Yang K,Wang H Y,et al. Nitrate removal from groundwater by hydrogen-fed autotrophic denitrification in a bio-ceramsite reactor[J]. Water Sci Technol,2014,69(12):2417-2422.
- [11] 高树梅,王晓栋,秦良,等. 改进液相还原法制备纳米零价铁颗粒[J]. 南京大学学报:自然科学版,2007,43(4):358-364.
Gao Shumei,Wang Xiaodong,Qin Liang,et al. Preparation of nano zero-valent iron particles by modified liquid phase reduction method[J]. Journal of Nanjing University:Natural Sciences,2007,43(4):358-364(in Chinese).
- [12] Lee K C,Rittmann B E. Effects of pH and precipitation on autohydrogenotrophic denitrification using the hollow-fiber membrane-biofilm reactor[J]. Water Res,2003,37(7):1551-1556.
- [13] 东美英,安毅,李倩倩,等. 纳米铁-微生物耦合体系去除硝酸盐的影响因素研究[J]. 环境工程学报,2010,4(11):2449-2454.
Dong Meiyang,An Yi,Li Qianqian,et al. Study of influential elements on nitrate reduction by nanoscale iron particles integrated with microorganisms[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2010,4(11):2449-2454(in Chinese).



作者简介:袁帅(1987-),男,河南商丘人,硕士,工程师,研究方向为水处理工艺。

E-mail:yuanshuai2317@163.com

收稿日期:2019-01-12