

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.17.005

三维电极生物膜与硫自养耦合工艺脱氮特性

王旭峰, 杨涛, 徐秀丽, 付琪轩, 高斌杰
(武汉市市政工程设计研究院有限责任公司, 湖北 武汉 430023)

摘要: 采用三维电极生物膜与硫自养耦合工艺去除模拟地下水中的硝酸盐氮,考察了水力停留时间(HRT)和进水 NaHCO_3 浓度对脱氮特性的影响。当温度为20~25℃、进水 NO_3^- -N浓度为70 mg/L左右、电流强度(I)为400 mA、进水pH为7.0~7.5时,反应器的最佳HRT为16.0 h,最佳进水 NaHCO_3 浓度为1.0 g/L。HRT对反应器去除 NO_3^- -N的影响比较显著, NO_3^- -N去除率随HRT的缩短而下降,但在各种HRT条件下均能保持较稳定的 NO_3^- -N去除负荷。进水 NaHCO_3 浓度对反应器去除 NO_3^- -N影响显著, NO_3^- -N去除率随进水 NaHCO_3 浓度的减小而急剧下降。HRT与进水 NaHCO_3 浓度均能显著影响反应器中 NO_2^- -N的积累程度; SO_4^{2-} 的积累量随HRT的缩短和进水 NaHCO_3 浓度的减小而下降。HRT能显著影响反应器中氢自养与硫自养各自所占比例,而进水 NaHCO_3 浓度对氢自养与硫自养各自所占比例均无明显影响。

关键词: 地下水; 硝酸盐; 三维电极生物膜; 硫自养反硝化; 水力停留时间(HRT); NaHCO_3 浓度

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2024)17-0031-05

Nitrogen Removal in Three-dimensional Electrode Biofilm Coupled with Sulfur Autotrophic Process: Influence of HRT and Sodium Bicarbonate

WANG Xu-feng, YANG Tao, XU Xiu-li, FU Qi-xuan, GAO Bin-jie
(Wuhan Municipal Engineering Design and Research Institute Co. Ltd., Wuhan 430023, China)

Abstract: The three-dimensional electrode biofilm coupled with sulfur autotrophic process was used to remove nitrate in simulated groundwater, and the effects of HRT and influent sodium bicarbonate (NaHCO_3) concentration on the denitrification characteristics were explored. When the temperature was 20–25 °C, the influent NO_3^- -N concentration was about 70 mg/L, the current intensity was 400 mA, and the influent pH was 7.0–7.5, the optimal HRT and influent NaHCO_3 concentration of the reactor was 16.0 hours and 1.0 g/L respectively. The impact of HRT on the removal efficiency of NO_3^- -N was significant. The removal rate of NO_3^- -N decreased with the shortening of HRT, but it could maintain a relatively stable NO_3^- -N removal load under various HRTs. The influent NaHCO_3 concentration had a significant impact on the removal efficiency of NO_3^- -N. The removal rate of NO_3^- -N decreased sharply with the decrease of influent NaHCO_3 concentration. Both HRT and influent NaHCO_3 concentration could significantly affect the accumulation of NO_2^- -N in the reactor. The accumulation of SO_4^{2-} decreased with the shortening of HRT or the decreasing of NaHCO_3 concentration in the influent. HRT could significantly affect the proportion of hydrogen autotrophic and sulfur autotrophic in the reactor, while the concentration of NaHCO_3 in the influent had no significant effect on their proportions.

Key words: groundwater; nitrate; three-dimensional electrode biofilm; sulfur autotrophic

denitrification; HRT; NaHCO_3 concentration

硝酸盐氮是地下水中广泛存在的一种污染物,有研究表明,滇池流域地下水中硝酸盐氮的含量为 $0.05\sim99.52\text{ mg/L}$ ^[1],湛江市浅层地下水中硝酸盐氮的含量为 $(51.13\pm48.72)\text{ mg/L}$ ^[2]。生物法被认为是目前最经济有效的脱氮方法^[3-4],但对于低有机物浓度的含氮地下水处理,传统的异养反硝化脱氮技术往往需要补充碳源,不仅增加了处理成本,还容易造成二次污染^[5-6]。

三维电极生物膜技术是自养反硝化细菌利用电解水产生的 H_2 为电子供体将硝酸盐直接还原为氮气的过程^[7-8],并产生碱度。当以石墨棒为反应器阳极时,阴极优先发生反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$,产生的 H_2 作为自养反硝化反应的电子供体;阳极优先发生反应: $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$,产生的 CO_2 可作为自养微生物的无机碳源。

硫自养反硝化技术是自养反硝化细菌利用单质S为电子供体将硝酸盐直接还原为氮气的过程^[9],且该过程会消耗碱度。王旭峰等^[10]设计了一种三维电极生物膜与硫自养耦合脱氮反应器,可实现氢自养反硝化与硫自养反硝化碱度互补,同时硫自养产生的 H^+ 可以作为电化学产氢气的前驱物,提高系统产氢速率,从而使系统能为氢自养微生物提供更多的 H_2 供体,增强系统的脱氮能力。

耦合反应器脱氮效果的影响因素主要有电流强度、水力停留时间(HRT)、无机碳源浓度等^[11]。前期研究表明,反应器对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率随电流强度的增加而增大,在电流强度为 400 mA 时去除率最高,但反应器去除单位 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的电耗随电流强度的增大而升高。笔者重点研究水力停留时间、无机碳源浓度对反应器脱氮效果的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验装置如图1所示。反应器高为 1 m ,内径为 0.24 m ,有效容积为 20 L ,由有机玻璃制成。阳极采用5根 $\varnothing 10\text{ mm}$ 石墨棒,分散对称布置于反应器内;阴极采用活性炭纤维毡,紧贴于反应器内壁;反应器底部采用卵石作为承托层,厚为 10 cm ;在反应器中按体积比为 $1:1$ 填充单质硫颗粒(粒径为 $3\sim 5\text{ mm}$)和柱状活性炭颗粒(粒径为 $2\sim 3\text{ mm}$,长为 $4\sim 7$

mm)的混合物作为第三电极,厚度为 60 cm 。

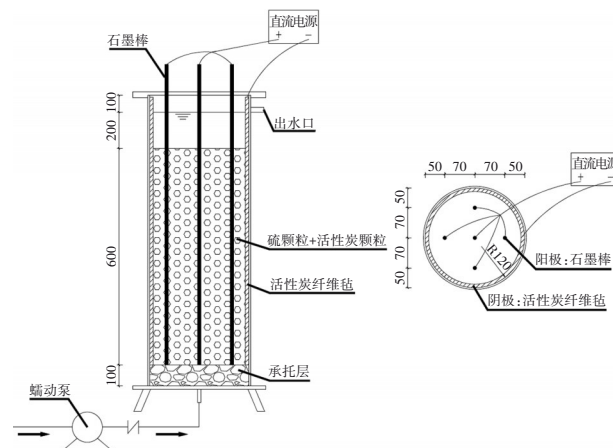


图1 试验装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

1.2 原水水质

原水为人工配水,通过向自来水中投加硝酸钠模拟地下水中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,投加氯化镁模拟地下水中的无机阴、阳离子,投加碳酸氢钠模拟地下水中的碳酸盐,按 $\text{N}:\text{P}=10:1$ 投加 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 作为微生物生长代谢所需的磷元素,同时向水中投加微量元素溶液。模拟地下水的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 70 mg/L ,TP为 7 mg/L , NaHCO_3 为 $0.3\sim 1.0\text{ g/L}$, MgCl_2 为 50 mg/L ,pH为 $7.0\sim 7.5$ 。微量元素溶液的 H_3BO_3 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 KI 、 $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度分别为 0.15 、 0.12 、 1.5 、 1.5 、 0.03 、 0.2 、 0.12 、 0.06 、 1.5 g/L ,投加量为 0.2 mL/L 。

1.3 检测项目及方法

$\text{NO}_3^- - \text{N}$:紫外分光光度法, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$:纳氏试剂分光光度法, $\text{NO}_2^- - \text{N}$:N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法, SO_4^{2-} :EDTA滴定法,pH:pH计,温度:温度计。

1.4 试验方法

耦合反应器微生物的接种、挂膜、驯化过程同文献^[10]。反应器稳定运行后,控制水温在 $20\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 、进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 70 mg/L 左右、电流强度(I)为 400 mA 、进水pH为 $7.0\sim 7.5$ 。在进水 NaHCO_3 浓度为 1.0 g/L 条件下,考察HRT分别为 16.0 、 14.3 、 12.9 、 10.7 h 时的脱氮效果;在HRT为 16.0 h 条件下,考察进水 NaHCO_3 浓度(0.3 、 0.5 、 0.7 、 1.0 g/L)

对脱氮效果的影响。

试验过程中每天监测进出水 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 SO_4^{2-} 浓度的变化情况,取每个梯度试验后6 d检测数据的平均值作为该梯度下反应器的水质指标值。有研究^[7]表明,在 NO_3^- -N 的降解过程中可能会有 NH_4^+ -N 生成,但在本研究并未检测出。

2 结果与分析

2.1 HRT对脱氮效果的影响

2.1.1 对 NO_3^- -N 去除率的影响

HRT对耦合反应器去除 NO_3^- -N 的影响比较显著,HRT从16.0 h逐步缩短至10.7 h时,反应器出水 NO_3^- -N 浓度不断增加,对 NO_3^- -N 的平均去除率由97.15%降至56.99%(见图2)。分析其原因,主要是缩短HRT减少了模拟地下水与生物膜的接触时间,同时增大了水流对生物膜的冲刷作用,生物膜脱落导致反应器中的微生物数量减少。

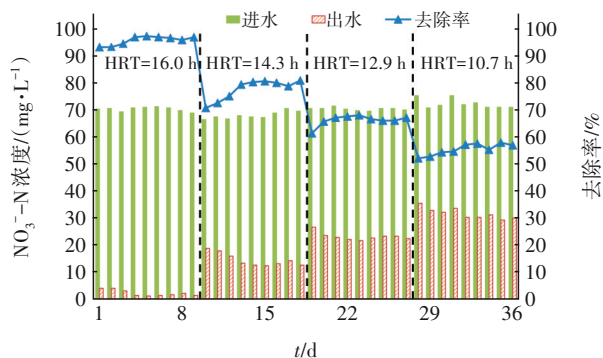


图2 HRT对 NO_3^- -N 去除率的影响

Fig.2 Effect of HRT on NO_3^- -N removal rate

在4种HRT下,进水 NO_3^- -N 浓度平均值分别为70.80、68.98、70.52、72.55 mg/L,出水 NO_3^- -N 浓度平均值分别为2.01、13.52、23.04、31.21 mg/L,相应的去除负荷依次为103.18、93.17、88.32、93.00 g/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)。可见,随着HRT的不断缩短,虽然反应器对 NO_3^- -N 的去除率迅速降低,但去除负荷的降幅却较小,基本维持在90.00 g/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)左右。

2.1.2 对 SO_4^{2-} 、 NO_2^- -N 积累量的影响

以反应器进出水中 SO_4^{2-} 、 NO_2^- -N 的浓度差表示脱氮过程中 SO_4^{2-} 、 NO_2^- -N 的积累量,结果见图3。随着HRT的缩短,反应器中 NO_2^- -N 的积累量先急剧增大,再逐步下降。 NO_3^- -N 完全转化为 N_2 需经过以下阶段: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$, NO_2^- -N 为中间产物。缩短HRT相当于提高了反应器的 NO_3^- -N 容积负荷, NO_3^- -N 与 NO_2^- -N 竞争电子供体从而抑

制 NO_2^- -N 的还原,导致反应器出水 NO_2^- -N 积累。 SO_4^{2-} 的积累量随HRT的缩短不断下降,推测原因是模拟地下水与生物膜接触时间的减少以及微生物流失导致硫自养细菌对单质硫的利用量降低。

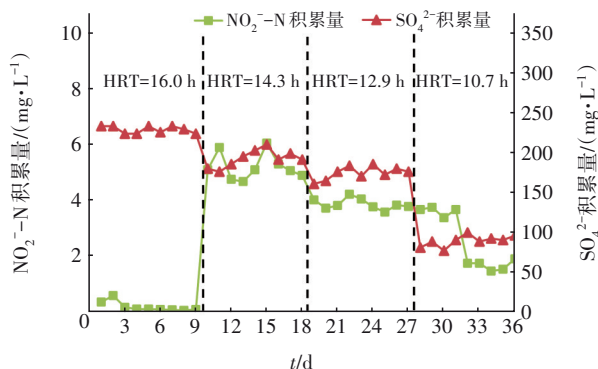


图3 不同HRT下 SO_4^{2-} 及 NO_2^- -N 的积累量

Fig.3 Accumulation concentrations of SO_4^{2-} and NO_2^- -N under different HRTs

2.1.3 对氢自养与硫自养所占比例的影响

参考文献[10]中的方法,计算反应器中氢自养与硫自养各自所占比例,结果见图4。

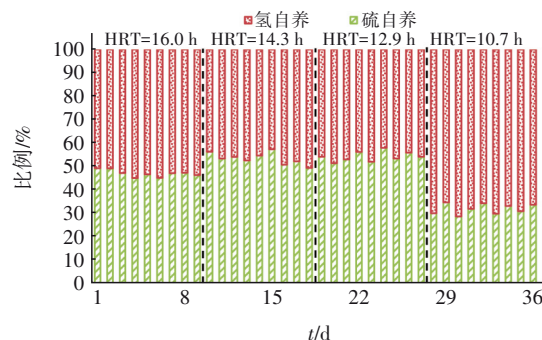


图4 不同HRT下的自养比例

Fig.4 Autotrophic ratio under different HRTs

由图4可知,随着HRT的缩短,氢自养所占比例先缓慢减小而后急剧增大,硫自养所占比例先缓慢增大而后急剧减小。推测原因为:①HRT由16.0 h缩短至12.9 h过程中,相较于硫自养反硝化细菌,氢自养反硝化细菌对HRT的变化更加敏感,导致氢自养所占比例缓慢减小,而硫自养所占比例缓慢增大。②当HRT继续由12.9 h缩短至10.7 h时,水流对生物膜的冲刷作用变得非常显著,相较于以氢自养反硝化细菌为主的阴极活性炭纤维毡上附着的生物膜,以硫自养反硝化细菌为主的填料上附着的生物膜与水流接触的面积更大,更易被水流冲刷带出反应器,从而导致硫自养反硝化所占比例急剧减

小,而氢自养反硝化所占比例急剧增大。

2.2 进水 NaHCO_3 浓度对脱氮效果的影响

2.2.1 对 NO_3^- -N 去除率的影响

进水 NaHCO_3 浓度对耦合反应器去除 NO_3^- -N 影响显著,随进水 NaHCO_3 浓度的逐步减小,反应器出水 NO_3^- -N 浓度不断增大,对 NO_3^- -N 的平均去除率由 97.15% 急剧下降至 26.75% (见图 5)。究其原因,主要是 NaHCO_3 作为自养型微生物的无机碳源,其投加量的减少使微生物的生长代谢受到了限制,导致其数量减少,系统脱氮能力减弱。

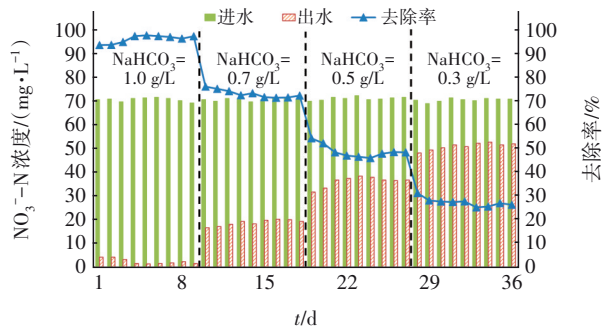


图 5 进水 NaHCO_3 浓度对 NO_3^- -N 去除率的影响

Fig.5 Effect of influent NaHCO_3 concentration on NO_3^- -N removal rate

2.2.2 对 SO_4^{2-} 、 NO_2^- -N 积累量的影响

不同进水 NaHCO_3 浓度下 SO_4^{2-} 和 NO_2^- -N 的积累量见图 6。

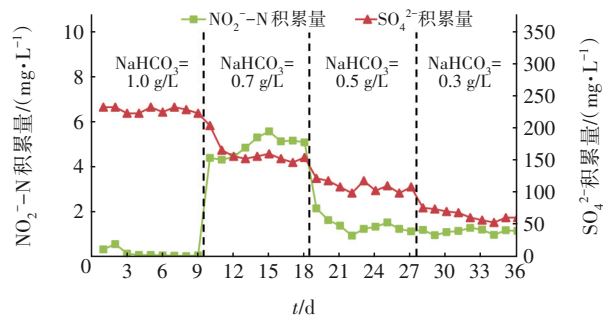


图 6 不同进水 NaHCO_3 浓度下的 SO_4^{2-} 及 NO_2^- -N 积累量

Fig.6 Accumulation concentrations of SO_4^{2-} and NO_2^- -N under different influent NaHCO_3 concentrations

反应器中 NO_2^- -N 的积累量随进水 NaHCO_3 浓度的减小呈先上升再下降的趋势。进水 NaHCO_3 浓度由 1.0 g/L 降低至 0.7 g/L 时 NO_2^- -N 积累量突然增大,推测原因是无机碳源投加量的减少使得反硝化反应进行得不完全,从而导致中间产物 NO_2^- -N 积累量增大。随着进水 NaHCO_3 浓度由 0.7 g/L 逐渐降低至 0.3 g/L,系统反硝化脱氮能力进一步减弱,越来

越多的 NO_3^- -N 未来得及降解就被排出系统,只有少量 NO_3^- -N 被转化为 NO_2^- -N 或 N_2 ,因此 NO_2^- -N 的积累量不升反降。反应器中 SO_4^{2-} 的积累量随进水 NaHCO_3 浓度的下降而减少,这是因为无机碳源的不断减少限制了硫自养微生物对单质硫的利用。

2.2.3 对氢自养与硫自养所占比例的影响

当进水 NaHCO_3 浓度为 1.0、0.7、0.5、0.3 g/L 时,氢自养和硫自养比例均值分别为 53.71%、55.08%、54.88%、53.25% 和 46.29%、44.92%、45.12%、46.75% (见图 7),即两者所占比例均无明显变化,这说明随着无机碳源投加量的减少,氢自养与硫自养微生物的生物量也在同步变化。

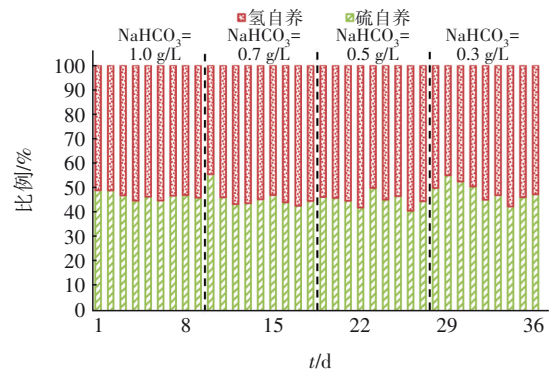


图 7 不同进水 NaHCO_3 浓度下的自养比例

Fig.7 Autotrophic ratio under different influent NaHCO_3 concentrations

3 结论

① HRT 对耦合反应器去除 NO_3^- -N 的影响比较显著, NO_3^- -N 去除率随 HRT 的缩短而不断下降,但 NO_3^- -N 去除负荷保持较稳定。

② NaHCO_3 作为自养型细菌的无机碳源,对耦合反应器去除 NO_3^- -N 的影响显著, NO_3^- -N 去除率随进水 NaHCO_3 浓度的降低而急剧下降。当进水 NaHCO_3 浓度由 1.0 g/L 逐步减小至 0.3 g/L 时,反应器对 NO_3^- -N 的平均去除率由 97.15% 降至 26.75%。

③ 在各种运行工况下,反应器中均存在不同程度的 NO_2^- -N 积累, HRT 与进水 NaHCO_3 浓度均能显著影响反应器中 NO_2^- -N 的积累程度。

④ 反应器中 SO_4^{2-} 的积累量随 HRT 的缩短或 NaHCO_3 浓度的降低而减少。

⑤ 反应器中氢自养所占比例随 HRT 的缩短先缓慢减小而后急剧增大,硫自养所占比例随 HRT 的缩短先缓慢增大而后急剧减小;而进水 NaHCO_3

浓度对氢自养与硫自养所占比例无明显影响。

参考文献:

- [1] 黄强盛,李清光,卢玮琦,等.滇池流域地下水、河水硝酸盐污染及来源[J].地球与环境,2014,42(5):589-596.
HUANG Qiangsheng, LI Qingguang, LU Weiqi, *et al.* Characteristics and potential sources of nitrate pollution in groundwater and river water in the Dianchi Lake basin [J]. *Earth and Environment*, 2014, 42 (5): 589-596 (in Chinese).
- [2] 崔静思,刘树锋,高延康,等.土地利用变化下湛江市地下水硝酸盐含量评估[J].环境化学,2022,41(7):2264-2275.
CUI Jingsi, LIU Shufeng, GAO Yankang, *et al.* Assessment of groundwater nitrate content under land use changes in Zhanjiang City [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41 (7): 2264-2275 (in Chinese).
- [3] 郭昌梓,燕倩,罗轩,等.铁(II)基质自养反硝化的脱氮效率及其影响因素研究[J].陕西科技大学学报,2020,38(2):40-45.
GUO Changzi, YAN Qian, LUO Xuan, *et al.* Study on nitrogen removal efficiency and influencing factors of iron (II) autotrophic denitrification [J]. *Journal of Shaanxi University of Science and Technology*, 2020, 38 (2): 40-45 (in Chinese).
- [4] CERVANTES F J, DE LA ROSA D A, GOMEZ J. Nitrogen removal from wastewaters at low C/N ratios with ammonium and acetate as electron donors [J]. *Bioresource Technology*, 2001, 79(2):165-170.
- [5] 王建超,郝瑞霞,周彦卿.电流对MEC-3DBER-S脱氮除磷效果的影响及机理分析[J].中国环境科学,2016,36(8):2388-2394.
WANG Jianchao, HAO Ruixia, ZHOU Yanqing. Influence of electric current for enhancing nitrogen and phosphorus removal efficiency and mechanism analysis on micro electrocoagulation combined 3-dimensional-biofilm-electrode with sulfur autotrophic denitrification technology [J]. *Chinese Environmental Science*, 2016, 36 (8): 2388-2394 (in Chinese).
- [6] HUANG B, FENG H, WANG M, *et al.* The effect of C/

- N ratio on nitrogen removal in a bioelectrochemical system[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 132:91-98.
- [7] 姚静华.复三维电极-生物膜反应器脱除饮用水中硝酸盐的试验研究[D].杭州:浙江大学,2012.
YAO Jinghua. Nitrate Removal from Drinking Water by a Three-dimensional Electrode-Biofilm Reactor [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012 (in Chinese).
- [8] SAKAKIBARA Y, NAKAYAMA T. A novel multi-electrode system for electrolytic and biological water treatments: electric charge transfer and application to denitrification [J]. *Water Research*, 2001, 35 (3): 768-778.
- [9] 赵静,付昆明,黄少伟,等.不同电子供体的部分自养反硝化研究进展[J].中国给水排水,2023,39(14):19-26.
ZHAO Jing, FU Kunming, HUANG Shaowei, *et al.* Research progress of partial autotrophic denitrification with different electron donors [J]. *China Water & Wastewater*, 2023, 39(14): 19-26 (in Chinese).
- [10] 王旭峰,丛培龙,何培弘,等.电流强度对三维电极生物膜与硫自养耦合脱氮的影响[J].中国给水排水,2019,35(23):22-27.
WANG Xufeng, CONG Peilong, HE Peihong, *et al.* Effect of current intensity on denitrification of three-dimensional electrode biofilm coupled with sulfur autotrophic process [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35 (23): 22-27 (in Chinese).
- [11] 时晓宁,王培京,孙洪伟,等.三维生物膜电极反应器氢自养反硝化脱氮技术进展[J].净水技术,2021,40(9):6-13.
SHI Xiaoning, WANG Peijing, SUN Hongwei, *et al.* Research progress on hydrogen autotrophic denitrification technology in three-dimensional biofilm electrode reactor [J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40 (9): 6-13 (in Chinese).

作者简介:王旭峰(1992-),男,贵州铜仁人,硕士,工程师,主要从事水处理工艺技术和市政给排水工程设计。

E-mail:wangxufengwhuer@163.com

收稿日期:2024-03-12

修回日期:2024-04-09

(编辑:李德强)