

氢自养反硝化技术去除饮用水中高浓度的硝酸盐

陆彩霞^{1,2}, 顾平¹, 张光辉¹

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 中海油天津化工研究设计院, 天津 300131)

摘要: 考察了附着生长型氢自养反硝化反应器对饮用水中高浓度硝酸盐的去除能力, 探讨了溶解氢气(DH)浓度对反硝化效果的影响。结果表明, 对硝酸盐的去除效果稳定, 平均出水浓度为1.49 mg/L, 去除率为95.4%; 在出水中检测到了亚硝酸盐, 平均浓度为5.39 mg/L, 且波动较大, 导致对总氮的去除率仅为80.6%。亚硝酸盐可通过次氯酸钠快速氧化去除, 计量关系为有效氯: 亚硝酸盐=4.96:1。硝酸盐的去除几乎不受DH浓度的影响, 但总氮的去除却受其影响很大, DH浓度的变化导致出水总氮值波动较大。填料堵塞是该反应器存在的主要问题, 建议通过加强反冲洗来解决。

关键词: 自养反硝化; 氢气; 生物膜; 高浓度硝酸盐; 饮用水

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2011)23-0040-05

Hydrogenotrophic Denitrification for Removal of High Concentration Nitrate from Drinking Water

LU Cai-xia^{1,2}, GU Ping¹, ZHANG Guang-hui¹

(1. School of Environmental Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
2. Tianjin Chemical Research and Design Institute, CNOOC, Tianjin 300131, China)

Abstract: The capability of a hydrogenotrophic denitrification reactor operated in the attached growth system for removal of high concentration nitrate from drinking water was investigated, and the influence of dissolved hydrogen (DH) on denitrification was discussed. The results show that nitrate is removed stably with an average effluent concentration of 1.49 mg/L and a removal rate of 95.4%, while nitrite is detected in the effluent with an average of 5.39 mg/L and a high fluctuation, leading to TN removal rate of 80.6%. Nitrite can be rapidly removed by sodium hypochlorite oxidizing, with the stoichiometric relationship between available chlorine and nitrite of 4.96:1. Nitrate removal is hardly influenced by DH concentration, while TN removal is significantly influenced by DH concentration. The variation of DH causes remarkable fluctuation of effluent TN. Clogging is the main problem of the reactor, which can be solved by backwashing.

Key words: autotrophic denitrification; hydrogen; biofilm; high concentration nitrate; drinking water

随着经济的发展, 饮用水水源受硝酸盐污染日益严重, 而我国对饮用水中硝酸盐浓度的限制却越来越严格, 新的饮用水卫生标准(GB 5749—2006)规定硝酸盐浓度的上限为10 mg/L(硝酸盐、亚硝酸

盐以及总氮均以N计), 从而对硝酸盐的去除技术提出了更高要求。氢自养反硝化技术可有效解决这一问题。

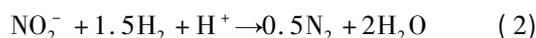
氢自养反硝化技术的研发始于20世纪70年代

末期,至 80 年代已有中试研究。在透气膜应用于氢气扩散之后,研究者开发了许多新型反应器,典型代表为膜生物膜反应器。在中空纤维膜生物膜反应器(HFMBR)中,中空纤维膜在作为生物膜载体的同时还起到氢气扩散器的作用^[1-3]。HFMBR 具有如下两个优点:氢气的利用率高,几乎达 100%,因而降低了电子供体的成本以及出水中氢气的残留浓度,同时也可防止爆炸性空气的产生;其次,反向传质保证氢气和硝酸盐具有较高的传质通量,加快反硝化速率,从而降低了水力停留时间。由于附着生长系统存在生物膜难以控制、生物膜活性低等问题,可将透气膜仅作为氢气的扩散装置嵌入悬浮生长型膜生物反应器中^[4-5]。为同时去除水中的硝酸盐和可溶性微生物产物,Rezania 等人还将缺氧-好氧序批式膜生物反应器用于氢自养反硝化工艺中,在缺氧段氢气经透气膜扩散溶解到水相中,进行氢自养反硝化反应;在好氧段去除可溶性微生物产物并实现固液分离。

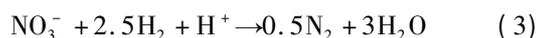
膜污染是透气膜应用于氢自养反硝化技术的限制因素。在膜生物膜反应器内,虽然在透气膜表面形成生物膜能够增加氢气和硝酸盐的利用速率,但是该技术仍存在很多问题^[6-7]。首先,氢气的扩散量和生物量均依赖于透气膜的透气性能,二者相互影响,系统独立性差,不稳定,生物量难以控制,无法对透气膜进行操作而不影响生物量。其次,液相主体中的气体传质效果变差,减小了透气膜的作用区域。再者,在透气膜表面生成的无机沉淀物降低了氢气进入生物膜的传质效果。这些将影响反应器的长期运行。

在悬浮生长型膜生物反应器内,离子沉淀、水汽在膜孔内凝结以及生物膜的形成会导致透气膜的频繁清洗与更换,增加了系统维护的复杂性以及工艺的运行成本^[8]。

氢自养反硝化的反应过程通常简化为以下两步:



总反应式为:



由氢自养反硝化的反应过程可知,硝酸盐还原产生亚硝酸盐,若产生的亚硝酸盐经反应后未能完全还原,系统中就会存在亚硝酸盐累积,因此,亚硝

酸盐的累积主要取决于硝酸盐和亚硝酸盐两者的相对还原速率。在氢自养反硝化体系中,亚硝酸盐累积现象较为普遍。

笔者采用微孔曝气管扩散氢气,考察氢自养反硝化技术对饮用水中高浓度硝酸盐的去除效果以及反应器的运行状况,探讨溶解氢气(DH)浓度对反硝化的影响及其影响机理。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

氢自养反应器装置如图 1 所示。该反应器将氢气扩散与二氧化碳扩散置于同一装置内进行,因此氢自养反应器主要由两部分构成:进行反硝化反应的生物反应区和气体扩散区。生物反应区为有机玻璃柱,内径为 100 mm,总高度为 700 mm,有效容积为 4.71 L,内有中空填料(型号为 CLS III),总表面积为 1.46 m²。生物反应区具有双层套管结构,在水温较低时,循环 30 ℃ 热水用于保持生物反应区的水温。气体扩散区亦为有机玻璃柱,内径为 50 mm,长为 250 mm,容积为 0.49 L。气体扩散区同时实现了氢气和二氧化碳的扩散。氢气和二氧化碳的扩散采用微孔曝气管,管材为发泡聚丙烯,内径为 5 mm,外径为 10 mm,公称孔径为 0.4 μm。氢气扩散管长为 200 mm,二氧化碳扩散管长为 100 mm。通过调整氢气和二氧化碳压力来调整进入反应器的氢气和二氧化碳量。氢气由氢气发生器提供,二氧化碳由二氧化碳钢瓶提供(用于调整反应器内的 pH 值),剩余气体直接排入大气。

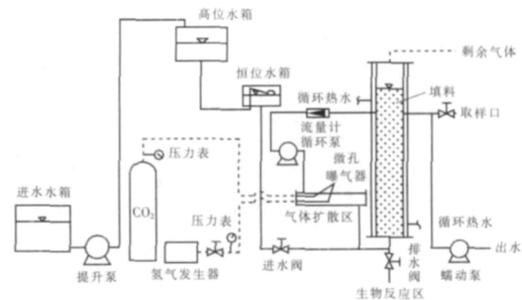


图 1 氢自养反硝化装置

Fig. 1 Setup of hydrogenotrophic denitrification reactor

1.2 进水水质与运行参数

进水由自来水加入硝酸钠和磷酸二氢钠配制而成,硝酸盐为(34.97 ± 1.43) mg/L,磷酸盐为(3.19 ± 0.35) mg/L(以 P 计),pH 值为 7.46 ± 0.11;出水 pH 值控制在 7.35 ± 1.08,水温为(21.0 ± 2.7) ℃。

生物反应器所用接种液来自先前的氢自养反硝化系统。

根据硝酸盐负荷的不同,将整个试验分为三个阶段(如表 1 所示)。其中,第 1 阶段为调整阶段(该阶段的运行情况不予以讨论),HRT 经由 6、4、3 h 调整至第 2 阶段的 2.5 h,硝酸盐负荷也随之变化。

表 1 反应器运行参数

Tab. 1 Operation parameters of hydrogenotrophic denitrification reactor

项目	运行时间/d	HRT/h	硝酸盐负荷/($g \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$)
阶段 1	7	3~6	138.64~254.72
阶段 2	27	2.5	336.38
阶段 3	17	3	283.24

1.3 分析方法

常规水质指标根据标准方法测定^[9]; NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 采用离子色谱法测定;浊度采用便携式浊度计测定;生物量采用重量法测定;水相中溶解氢气(DH)浓度采用气相色谱法测定^[10]。

在试验结束后,将填料与透气膜上的生物膜用刷子全部刷下,用蒸馏水定容至 5 L,混合均匀后取样,取样体积为 100 mL,经定量滤纸过滤后测定活性生物量。活性生物量的测定过程:首先在 105 °C 下烘干至质量恒定,测得总生物量;之后在 600 °C 马福炉内灼烧至质量恒定,测得活性生物量。

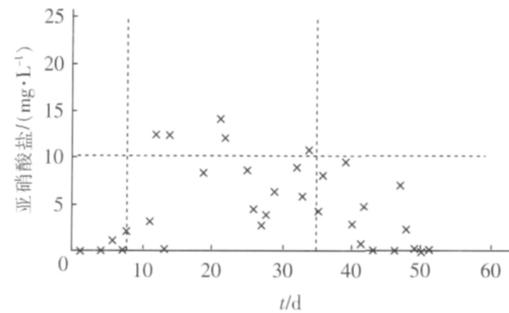
2 结果与讨论

2.1 硝酸盐的去除与亚硝酸盐累积

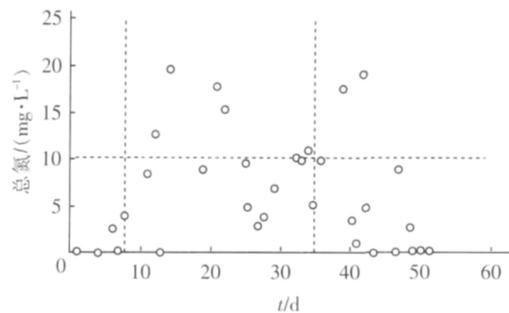
在整个反硝化过程中,对硝酸盐的去除效果比较稳定,出水平均浓度仅为 1.49 mg/L,平均去除率达到 95.4%。但是反应器出水中存在一定浓度的亚硝酸盐,平均为 5.39 mg/L,且变化范围较大(为 0~14.05 mg/L)。出水中的亚硝酸盐可在后续处理中通过氧化作用将其转化为硝酸盐,从而得以去除^[11]。因此将出水总氮浓度也作为反硝化效果的重要指标之一。与硝酸盐的去除情况相比,由于亚硝酸盐的存在,对总氮的去除率相对低一些,平均仅为 80.6%,且波动较明显(见图 2)。

第 2 阶段初期,出水硝酸盐和总氮浓度逐渐升高,随着硝酸盐还原菌逐渐适应高负荷环境,出水硝酸盐浓度逐渐降低;在第 2 阶段末期两者的浓度又逐渐升高。硝酸盐负荷从 336.38 $g/(m^3 \cdot d)$ 降至 283.24 $g/(m^3 \cdot d)$,反应器运行进入第 3 阶段。但

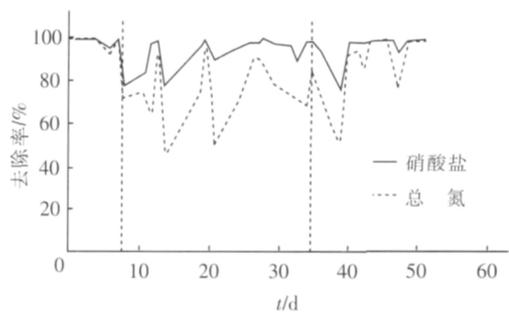
是反硝化效果没有得到有效改善,出水硝酸盐和亚硝酸盐浓度仍呈上升趋势,在第 39 天,出水硝酸盐和总氮浓度分别为 8.01 mg/L 和 17.53 mg/L,推测反硝化效果变差可能与反应器长时间运行导致填料堵塞有关。因此在第 39 天对反应器进行了反冲洗,虽然生物量有所损失,但出水硝酸盐基本上未检出,去除率达到 98.8%;亚硝酸盐浓度也大幅度下降,出水平均浓度仅为 1.78 mg/L,对总氮的去除率高达 93.9%,比第 2 阶段的平均值高出了 19.2%。



a. 出水亚硝酸盐



b. 出水总氮



c. 对硝酸盐和总氮的去除率

图 2 氢自养反硝化效果

Fig. 2 Hydrogenotrophic denitrification results

由此可见,填料堵塞是影响附着生长型反硝化系统正常运行的主要问题。由于反应器内硝酸盐负荷较高,生物膜生长迅速,但水力负荷小,无法对生物膜进行有力冲刷,导致生物膜脱落速度慢,久而久

之, 填料发生堵塞。填料堵塞后, 反应器内水流短路, 有效生物量(真正参加反硝化反应的生物量)减少, 传质阻力增大, 引起反硝化效果变差。

与硝酸盐的去除相比, 亚硝酸盐的去除受填料堵塞的影响更大。分析其原因, 认为这种现象可能与反硝化菌的种类与生物量有关。在活性污泥系统中, 有很多细菌能够将硝酸盐还原为亚硝酸盐, 而不能进一步还原亚硝酸盐, 因此, 这些细菌并不是真反硝化菌(可称之为硝酸盐还原菌)。硝酸盐还原菌耐负荷冲击, 适应环境的能力强, 因此对硝酸盐的去除稳定; 而真反硝化菌还原亚硝酸盐时, 对环境变化尤其是氢气浓度比较敏感, 易受干扰, 因此出水亚硝酸盐浓度表现出很大的波动性^[12]。由于总氮的去除与亚硝酸盐的还原有关, 因此也随之出现较大的波动性。另外, 也与两菌群的数量有关。硝酸盐还原菌在混合菌群中具有竞争优势, 据报道, 其细胞产率比真反硝化菌高三倍。发生填料堵塞后, 有效生物量减少, 但反应器内硝酸盐还原菌数量依然能够满足去除硝酸盐的需要; 而真反硝化菌的生长速率慢, 需充分利用有效生物量进行反硝化, 因此受传质阻力的影响, 亚硝酸盐还原速率降低, 导致出水亚硝酸盐浓度升高, 对总氮的去除率降低。

针对出水存在亚硝酸盐的情况, 采用次氯酸钠作为氧化剂将其氧化为硝酸盐, 以保证饮用水安全。在 pH 值为 7 时, 氯氧化反应迅速, 接触 2 min 后在出水中未检出亚硝酸盐, 表明亚硝酸盐可在较短接触时间内被氧化去除。经测定, 次氯酸钠与亚硝酸盐氧化反应的计量比关系为有效氯: 亚硝酸盐 = 4.96: 1。

2.2 氢气浓度的影响

在第 2 阶段反应器内 DH 浓度平均为 0.091 mg/L, 第 3 阶段的为 0.197 mg/L。忽略其他影响条件, 考察 DH 浓度对反硝化效果的影响。结果表明, 无论是在第 2 阶段还是在第 3 阶段, 硝酸盐的去除受 DH 浓度的影响都不大, 去除率没有发生明显变化($y_2 = 30.76x + 91.52$, $R^2 = 0.028$; $y_3 = 0.75x + 99.35$, $R^2 = 0.031$)。对总氮的去除率在第 2 阶段表现出随 DH 浓度升高而增加的趋势($y_2 = 141.36x + 62.93$, $R^2 = 0.400$), 而在第 3 阶段则变化不显著($y_3 = 16.15x + 92.67$, $R^2 = 0.086$)。

由先前的动力学试验结果可知, 反应(1)的氢气饱和常数(K_{H_2})为 0.059 mg/L, 反应(2)的氢气饱

和常数(K_{H_2})为 0.006 mg/L^[10]。在本试验中, 第 2 阶段反应器内 DH 浓度高达 0.091 mg/L, 但是对去除硝酸盐的影响不大, 而对去除总氮的影响显著, 原因可能是下面几种原因中的一种或几种。第一, 亚硝酸盐的还原对氢气浓度更为敏感, 因此总氮的去除受 DH 浓度的影响会比较显著^[12]。第二, DH 浓度对总氮去除率的影响主要是发生在第 2 阶段, 而在第 3 阶段则不显著, 这可能与填料堵塞有关。填料堵塞后水流短路, 氢气在反应器中的分布不均匀, 这会引发两种变化: 一是部分生物膜无法获得基质, 二是部分可获得基质的生物膜内氢气传质阻力加大。对硝酸盐还原菌而言, 其生长速率快, 反应器内生物量足够, 虽然有效生物量减少, 但依然能满足反硝化需要; 而对于真反硝化菌, 其生长速率慢, 需利用所有生物量进行反硝化, 因此受氢气传质阻力影响, 从而与水相中 DH 浓度有较大的关系。第三, 第 2 阶段和第 3 阶段对硝酸盐的去除率分别为 94.2% 和 96.9%, 即便 DH 浓度大幅度增加, 由于受低浓度硝酸盐的限制, 增加的幅度也不会很大; 总氮的去除率低于硝酸盐的, 在第 2 阶段仅为 74.7%, 出水亚硝酸盐浓度较高, 平均为 7.29 mg/L, 因此 DH 浓度的变化可影响到对总氮的去除。

2.3 硝酸盐和总氮的生物利用速率

硝酸盐及总氮的生物利用速率是指单位质量的活性生物在单位时间内所利用的硝酸盐或总氮的质量。试验结束后, 测定了反应器内的生物膜质量, 总生物量为 12.24 g, 其中活性生物量为 10.80 g, 由此可知, 活性生物量占总生物量的 88%, 表明生物膜中无机沉淀不多。先前的序批式试验测得硝酸盐的生物利用速率为 0.33 ~ 0.60 g/(g·d), 亚硝酸盐生物利用速率为 0.30 ~ 0.45 g/(g·d)^[13]。经测定, 硝酸盐和总氮的生物利用速率分别达(0.13 ~ 0.15)、0.12 g/(g·d), 低于序批式试验的。分析其原因为: ①连续试验中的基质浓度低于序批式试验的, 对硝酸盐和总氮的去除速率低; ②连续试验中存在填料堵塞, 有效生物量小于实际测定的活性生物量, 因此计算得到的生物利用速率低于实际值。

3 结论

① 反应器对硝酸盐的去除效果比较稳定, 出水平均浓度仅为 1.49 mg/L, 平均去除率达到 95.4%。但是出水中存在一定浓度的亚硝酸盐, 平均为 5.39 mg/L, 且有所波动, 导致对总氮的去除效

果不是很好,平均仅为80.6%。在暂时缓解填料堵塞后,对总氮的去除率可达93.9%。出水亚硝酸盐可被次氯酸钠迅速氧化去除,反应的计量关系为有效氯:亚硝酸盐=4.96:1。

② 硝酸盐的去除几乎不受DH浓度变化的影响;对总氮的去除在第2阶段随DH浓度的升高而增加,在第3阶段则与DH浓度没有明显关系。

③ 试验结束后,反应器内活性生物量占总生物量的88%,硝酸盐的生物利用速率为0.13~0.15 g/(g·d),总氮的生物利用速率为0.12 g/(g·d)。

④ 出水总氮浓度受反应器内DH浓度的影响较大。为获得更好的反硝化效果,反应器内可维持稍高浓度的DH。

参考文献:

- [1] Lee K C, Rittmann B E. A novel hollow-fiber membrane biofilm reactor for autohydrogenotrophic denitrification of drinking water[J]. *Water Sci Technol* 2000, 41(4/5): 219-226.
- [2] Lee K C, Rittmann B E. Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water[J]. *Water Res* 2002, 36(8): 2040-2052.
- [3] Zhang Y H, Zhong F H, Xia S Q, et al. Autohydrogenotrophic denitrification of drinking water using a polyvinyl chloride hollow fiber membrane biofilm reactor[J]. *J Hazard Mater* 2009, 170(1): 203-209.
- [4] Mo H, Oleszkiewicz J A, Cicek N, et al. Incorporating membrane gas diffusion into a membrane bioreactor for hydrogenotrophic denitrification of groundwater[J]. *Water Sci Technol* 2005, 51(6/7): 357-364.
- [5] Rezaia B, Oleszkiewicz J A, Cicek N, et al. Hydrogen-dependent denitrification in an alternating anoxic-aerobic SBR membrane bioreactor[J]. *Water Sci Technol*, 2005, 51(6/7): 403-409.
- [6] 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.
- [7] Roggy D K, Novak P J, Hozalski R M, et al. Membrane gas transfer for groundwater remediation: chemical and biological fouling[J]. *Environ Eng Sci* 2002, 19(6): 563-574.
- [8] Ma X, Novak P J, Clapp L W, et al. Evaluation of polyethylene hollow-fiber membranes for hydrogen delivery to support reductive dechlorination in a soil column[J]. *Water Res* 2003, 37(12): 2905-2918.
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社 2002.
- [10] Lu Caixia, Gu Ping, He Pan, et al. Characteristics of hydrogenotrophic denitrification in a combined system of gas-permeable membrane and a biofilm reactor[J]. *J Hazard Mater* 2009, 168(2/3): 1581-1589.
- [11] McAdam E J, Judd S J. Denitrification from drinking water using a membrane bioreactor: Chemical and biochemical feasibility[J]. *Water Res* 2007, 41(18): 4242-4250.
- [12] Ghafari, Hasan M, Aroua M K. Improvement of autohydrogenotrophic nitrite reduction rate through optimization of pH and sodium bicarbonate dose in batch experiments[J]. *J Biosci Bioeng* 2009, 107(3): 275-280.
- [13] 陆彩霞, 顾平. 氢自养反硝化去除饮用水中硝酸盐的试验研究[J]. *环境科学* 2008, 29(3): 671-676.

作者简介:陆彩霞(1982-),女,河北唐山人,博士,从事水处理技术研究。

电话:13821465310

E-mail: luyiping1024@sina.com

收稿日期:2011-07-29

保护水资源,保护水环境,防治水污染