

氢自养反硝化系统中亚硝酸盐的累积特性

陆彩霞, 顾平*

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要:建立了序批式反应器氢自养反硝化系统中亚硝酸盐累积的数学模型, 定义了反硝化系数 来描述亚硝酸盐的累积状况, 研究了序批式反应器内加入亚硝酸盐前后硝酸盐和亚硝酸盐还原速率以及亚硝酸盐累积浓度的变化情况. 结果表明, 第 1 阶段中硝酸盐的还原速率为 6.52 mg/(L·h), 亚硝酸盐的还原速率为 4.40 mg/(L·h), 亚硝酸盐累积明显, 加入亚硝酸盐后亚硝酸盐的还原速率上升到 4.89 mg/(L·h); 第 2 阶段中硝酸盐的还原速率下降到 3.94 mg/(L·h), 此时几乎无亚硝酸盐累积. 亚硝酸盐的加入, 改变了硝酸盐和亚硝酸盐的还原速率, 从而最终影响了亚硝酸盐的累积浓度. 亚硝酸盐的累积过程与根据模型计算得出的理论值吻合较好; 反硝化系数 能够准确反映亚硝酸盐的累积状况: < 1 时, 亚硝酸盐累积明显, 最大累积浓度达到 11.06 mg/L, > 1 时, 亚硝酸盐累积浓度很低, < 0.30 mg/L.

关键词:亚硝酸盐累积; 反硝化系数; 氢自养反硝化; 饮用水

中图分类号: X516 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)10-2830-05

Characteristics of Nitrite Accumulation in a Hydrogenotrophic Denitrification System

LU Cai-xia, GU Ping

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: A mathematic model for nitrite accumulation in a hydrogenotrophic denitrification system running in a sequencing batch mode was developed and denitrification coefficient was defined to describe the process of nitrite accumulation. The reduction rates of nitrate and nitrite and the nitrite accumulation before/after the nitrite addition were investigated using a sequencing batch reactor. The result showed that in Run 1 the reduction rates of nitrate and nitrite were 6.52 mg/(L·h) and 4.40 mg/(L·h) respectively, accompanied with the remarkable nitrite accumulation. The reduction rate of nitrite increased to 4.89 mg/(L·h) after nitrite addition. In Run 2, the reduction rate of nitrate decreased to 3.94 mg/(L·h) and almost no nitrite accumulation was observed. The addition of nitrite changed both the reduction rates of nitrate and nitrite, and finally showed an effect on the accumulated concentration of nitrite. The process of nitrite accumulation was identical with the theoretical one calculated according to the model. The nitrite accumulation could be exactly reflected by the defined denitrification coefficient. When was less than 1, nitrite accumulation was observed obviously with the maximum concentration 11.06 mg/L. While when was more than 1, accumulated nitrite concentration was lower than 0.30 mg/L.

Key words: nitrite accumulation; denitrification coefficient; hydrogenotrophic denitrification; drinking water

饮用水中日益增加的硝酸盐对人类的身体健康构成了威胁. 我国饮用水卫生标准 (GB 5749-2006) 规定硝酸盐浓度不得高于 10 mg/L (以 N 计, 下同), 推荐的亚硝酸盐浓度不得高于 0.3 mg/L. 与物化工艺相比, 生物反硝化工艺由于其操作简单、成本低而受到关注. 近年来, 生物反硝化工艺中的自养反硝化技术, 尤其是以氢气为电子供体的氢自养反硝化技术受到研究者的广泛关注^[1,2]. 氢气是一种理想的电子供体, 其清洁无污染、无毒, 反应剩余的氢气易从已处理的水中去除. 但是氢气的易燃易爆性以及较低的水溶性限制了其在工程中的应用. 随着各种新型供氢方式的出现, 该技术备受关注^[3,4]. 透气膜作为氢气的扩散装置, 能够有效地增强氢气的传质, 提高氢气的利用率, 同时也降低了氢气爆炸的危险性. 在中空纤维膜生物膜反应器中, 透气膜作为氢气扩

散器的同时也作为生物膜的载体. 由于硝酸盐和氢气的传质方向相反, 在水相氢气浓度较低的环境下也能获得较好的硝酸盐去除效果^[5]. Terada 等^[6]以管式膜作为氢气扩散器, 以铁-镍纤维渣为生物膜载体能够实现反应器的快速启动并获得较高的反硝化速率. 透气膜也可嵌于悬浮生长型膜生物反应器中以解决附着生长系统生物膜难以控制、生物活性低等问题^[7]. 交替缺氧-好氧序批式反应器可同时去除硝酸盐和可溶性生物代谢产物 (soluble microbial products, SMP), 稳定状态下反硝化速率高达 0.8 kg/(m³·d), 且缺氧段产生的 SMP 仅有 5% 进入出水中^[8]. 另外, 透气膜应用于氢自养反硝化技术之后,

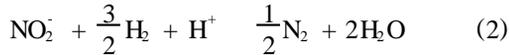
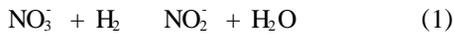
收稿日期: 2007-09-29; 修订日期: 2007-12-01

作者简介: 陆彩霞 (1982~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水和废水处理技术, E-mail: luyiping1024@sina.com

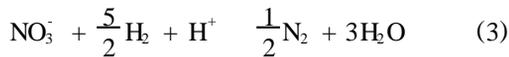
* 通讯联系人, E-mail: guping@tju.edu.cn

该技术更适用于地下水的原位修复^[9,10]。

硝酸盐经过一系列的反应最终转化为氮气,从系统中去除.反应过程可简化为以下 2 个步骤^[11]:



总反应式为:



如果反应(2)的反应速率比较慢,则会引起反应器内亚硝酸盐的累积.反应(2)的反应速率降低,引起亚硝酸盐累积的因素很多,水相中氢气浓度的影响尤为显著.当溶解氢气浓度低于 0.2 mg/L 时,亚硝酸盐还原酶的活性会受其限制,致使反硝化不完全、亚硝酸盐大量累积^[12].反应器内 pH 值高于 8.6 时也能够引起显著的亚硝酸盐累积^[13,14].另外,磷作为自养反硝化菌不可缺少的营养元素,浓度较低时会造成亚硝酸盐的累积,只有当磷的浓度高于 0.5 mg/L 时,这种影响才可以忽略^[12,15]。

本研究旨在建立一种数学模型用以描述序批式反应器内氢自养反硝化系统中亚硝酸盐的累积过程,寻求某一物理参数来反映亚硝酸盐的累积状况;同时对亚硝酸盐加入前后硝酸盐、亚硝酸盐还原速率以及亚硝酸盐累积状况的变化情况进行了分析。

1 模型的建立

保证碳源和氢源充足不会限制反硝化菌生长,氢自养反硝化技术中硝酸盐和亚硝酸盐的还原反应均可用零级动力学模型来描述^[14]。

由式(1)所示反应的零级动力学表达式:

$$\frac{dc_{\text{NO}_3^-}}{dt} = -k_1 \quad (4)$$

式中, $c_{\text{NO}_3^-}$ 为硝酸盐浓度, mg/L; t 为反应时间, h; k_1 为硝酸盐的零级动力学常数, mg/(L·h)。

由式(2)所示的亚硝酸盐还原动力学表达式:

$$\frac{dc_{\text{NO}_2^-}}{dt} = -k_2 \quad (5)$$

式中, $c_{\text{NO}_2^-}$ 为亚硝酸盐浓度, mg/L; k_2 为亚硝酸盐的零级动力学常数, mg/(L·h)。

硝酸盐先后经反应(1)和反应(2)最终转化为氮气从系统中去除.但是,如果硝酸盐经反应(1)还原得到的亚硝酸盐在进行反应(2)时没有全部被还原为氮气,其中部分仍以亚硝酸盐的形式存在于序批式反应器内,则随着反应时间的推移,这些亚硝酸盐

将在序批式反应器内不断累积。

序批式反应器内仅存在硝酸盐时,此时亚硝酸盐的累积速率应为反应(1)中亚硝酸盐的生成速率与反应(2)中亚硝酸盐的还原速率之差,表达式为:

$$\frac{dc_{\text{NO}_2^-}}{dt} = k_1 - k_2 \quad (6)$$

将式(6)积分后可得到反应器内的亚硝酸盐浓度为:

$$c_{\text{NO}_2^-} = (k_1 - k_2)t \quad (7)$$

将式(4)积分后可得到反应器内的硝酸盐浓度为:

$$c_{\text{NO}_3^-} = c_0 - k_1 t \quad (8)$$

式中, c_0 为反应器内硝酸盐的初始浓度, mg/L。

将式(8)代入式(7)可得:

$$\begin{aligned} c_{\text{NO}_2^-} &= (k_1 - k_2)(c_0 - c_{\text{NO}_3^-})/k_1 \\ &= (1 - k_2/k_1)(c_0 - c_{\text{NO}_3^-}) \end{aligned} \quad (9)$$

由式(9)可见,反应器内硝酸盐恰好完全去除时,累积的亚硝酸盐浓度达到最大:

$$(c_{\text{NO}_2^-})_{\max} = (1 - k_2/k_1)c_0 \quad (10)$$

从式(10)可以看出,序批式反应器内累积的最大亚硝酸盐浓度与初始的硝酸盐浓度以及反应(1)和反应(2)的零级动力学常数有关.由式(4)和式(5)可知,在零级动力学反应中,动力学常数数值上与还原速率相等.因此,累积的最大亚硝酸盐浓度实际上与反应器内初始的硝酸盐浓度、硝酸盐和亚硝酸盐的还原速率有关.因初始的硝酸盐浓度根据实际水质而定,不可人为改变,所以解决亚硝酸盐累积的问题时,主要是优化工艺运行参数从而调整硝酸盐和亚硝酸盐的还原速率,使反应器内亚硝酸盐维持在较低浓度。

为了描述反应(3)所示反硝化反应的限制步骤,定义反硝化系数 α ,令其为亚硝酸盐和硝酸盐还原速率之比,由式(4)和式(5)得:

$$\alpha = \frac{dc_{\text{NO}_2^-}/dt}{dc_{\text{NO}_3^-}/dt} = k_2/k_1 \quad (11)$$

式(9)可简化为:

$$c_{\text{NO}_2^-} = (1 - \alpha)(c_0 - c_{\text{NO}_3^-}) \quad (12)$$

根据式(12)得出以下结论:当 $0 < \alpha < 1$ 时,即亚硝酸盐还原速率小于硝酸盐的还原速率,此时反应(2)成为反硝化进行的限制步骤,亚硝酸盐有累积,且 α 值越小,亚硝酸盐的累积浓度越高,式(9)

和(10)适用于这一情况; 当 $\alpha = 1$ 时, 反应(1)产生的亚硝酸盐恰好完全被转化为氮气, 不会产生累积问题; 当 $\alpha > 1$ 时, 此时反硝化菌对亚硝酸盐的还原能力较强, 产生的亚硝酸盐能够被迅速的还原为氮气. 因此, 当 $\alpha = 1$ 时, 反硝化系统内理论上不会产生亚硝酸盐的累积.

但是在氢自养反硝化工艺中, 待处理的原水中通常只含有硝酸盐以及少量的亚硝酸盐, 亚硝酸盐还原菌所能利用的主要反应基质来自于硝酸盐的还原产物, 因此亚硝酸盐还原菌浓度及其活性受硝酸盐还原速率的限制. 当这样的系统达到稳态时, 亚硝酸盐还原菌浓度与硝酸盐的还原速率维持一平衡关系, 此时理想状态下 α 为 1, 但不可能观察到 $\alpha > 1$. 通过外加亚硝酸盐有可能实现 $\alpha > 1$, 其本质是通过改变菌群生存环境而改变了反应器内的菌群结构.

2 材料与方 法

2.1 实验装置

实验装置如图 1 所示. 反硝化系统主要由反应器、透气膜组件以及高纯氢气发生器 (DGH-300) 组成. 反应器为密封的有机玻璃柱, 内径 100 mm, 柱高度为 900 mm, 总容积为 7.07 L, 工作容积为 5 L (含回流系统). 反应器内保持缺氧状态, 稳定运行状态下溶解氧浓度低于 0.3 mg/L. 实验所用透气膜为中空纤维膜, 由天津工业大学提供, 其性能参数如表 1 所示. 透气膜倒置于反应器内以达到较好的传质效果. 氢气由高纯氢气发生器制取, 经透气膜孔进入水相. 进气口处, 氢气压力维持在 40 kPa 左右, 出气口与外界大气相通, 剩余的废气以及生成的氮气直接排入大气中. 所用填料为多面空心球, 其直径为 25 mm, 总表面积为 0.235 m², 因其密度与水接近而悬浮于反应器内. 回流量为 35 L/h, 保证反应器内接近完全混合状态. 所有实验均在室内进行, 水温变化范围为 15~20 ℃.

表 1 透气膜性质参数

Table 1 Parameters of the gas permeable membrane

材料	最大孔径/ μm	外径/ mm	内径/ mm	面积/ m^2	最大压力/ kPa
改性的聚偏氟乙烯	0.15	1.5	1.2	0.3	100

2.2 生物膜的培养

实验所用接种污泥取自普通活性污泥系统中的混合液. 原水由蒸馏水配制而成, 其中含 NaNO_3 242 mg/L (以 N 计为 40 mg/L 左右), KH_2PO_4 110 mg/L,

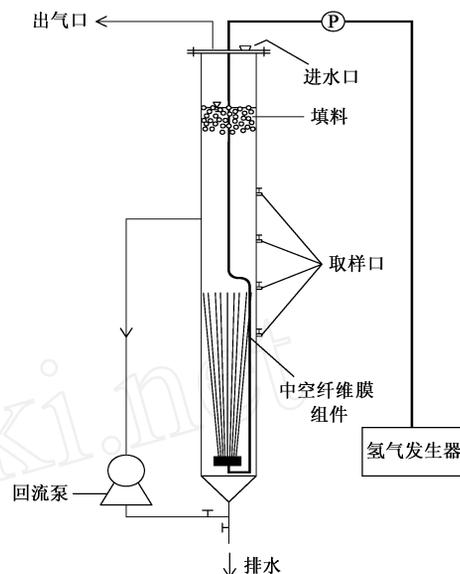


图 1 氢自养反硝化装置示意

Fig. 1 Setup of the hydrogenotrophic denitrification system

K_2HPO_4 90 mg/L, NaHCO_3 400 mg/L, 微量元素 1 mL/L^[6]. 反应器以序批模式运行, 反应时间为 12 h. 经连续培养 30 d 后, 生物膜趋于稳定, 此阶段称为第 1 阶段. 在此之后连续 3 d 向反应器内加入亚硝酸盐 (以 N 计 40 mg/L 左右) 替代硝酸盐, 之后仅投加硝酸盐, 此时称为第 2 阶段.

2.3 分析方法

硝酸盐和亚硝酸盐采用离子色谱法 (仪器型号为戴安 DX-600) 测定, 淋洗液为浓度分别为 3.5 mmol/L 的 Na_2CO_3 和 1.0 mmol/L 的 NaHCO_3 的混合液.

3 结果与讨论

3.1 第 1 阶段亚硝酸盐的累积状况

该阶段中, 反应器内初始的硝酸盐浓度为 39.38 mg/L 时, 硝酸盐、亚硝酸盐以及总氮的浓度变化情况如图 2 所示. 由于反应(2)是简化的反硝化反应的最后一步, 只有这一步骤完成后产物氮气从液相中被去除, 总氮的去除才算完成. 因此亚硝酸盐的还原速率可由总氮的去除速率来表征. 由于前 2 h 内存在氢气浓度限制的影响, 故在计算还原速率时不考虑前 2 h 的情况. 从图 2 中可以看出, 硝酸盐的还原曲线近似为直线, 其斜率等于硝酸盐的还原速率, 为 6.52 mg/(L·h). 亚硝酸盐的还原曲线亦为直线, 但其斜率小于硝酸盐的曲线斜率, 说明亚硝酸盐的还原速率小于硝酸盐的还原速率, 实验测得亚硝酸盐的还原速率为 4.40 mg/(L·h).

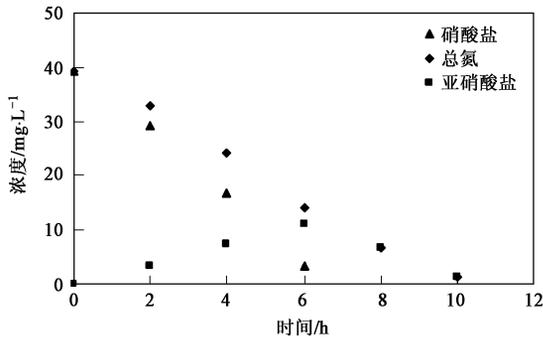


图2 第1阶段硝酸盐和亚硝酸盐的还原情况

Fig. 2 Reductions of nitrate and nitrite in Run 1

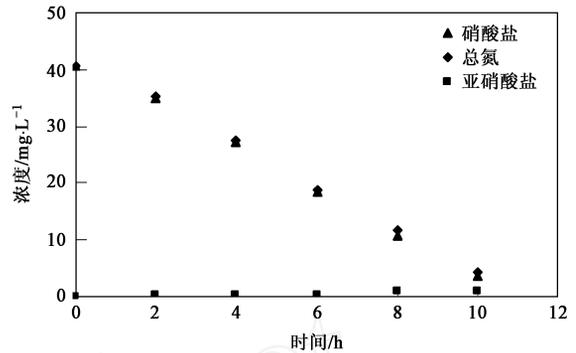


图3 第2阶段硝酸盐和亚硝酸盐的还原情况

Fig. 3 Reductions of nitrate and nitrite in Run 2

由于亚硝酸盐的还原速率低于硝酸盐的还原速率,因此存在亚硝酸盐的累积.从图2中可以看出,在硝酸盐未完全去除时,亚硝酸盐浓度近似线性累积,在硝酸盐恰好完全去除时,达到最大浓度 11.06 mg/L,之后近似线性降低.累积的亚硝酸盐浓度远高于国家饮用水标准(CB 2006-5749)所推荐的 0.30 mg/L.因此,应采取有效措施来降低反应器内亚硝酸盐的累积.

3.2 第2阶段亚硝酸盐的累积

连续 3 d 向反应器内加入亚硝酸盐替代硝酸盐,目的是改变菌群的生存环境,从而改变反应器内的菌群结构.在此之后试验进入第2阶段.第2阶段初期,硝酸盐的还原速率与亚硝酸盐的还原速率相差不大,亚硝酸盐累积浓度很低,均小于 0.30 mg/L,如图3所示.图中硝酸盐的还原速率为 3.94 mg/(L·h),与第1阶段相比有所下降.分析其原因,可认为是在生物膜内存在多种硝酸盐还原菌,这些菌能够将硝酸盐还原为亚硝酸盐,而不能进一步将亚硝酸盐还原为氮气.亚硝酸盐替代硝酸盐的加入致使这些硝酸盐还原菌缺乏反应基质,其活性受到影响,对硝酸盐的还原能力下降.2 d后,硝酸盐的还原速率恢复到 4.46 mg/(L·h).亚硝酸盐的还原速率为 3.87 mg/(L·h),与第1阶段相比也有所下降.但是应该考虑到由于此时硝酸盐还原速率也下降,亚硝酸盐的还原速率可能受反应(1)限制.图4为反应器内初始仅存在亚硝酸盐和第2阶段仅存在硝酸盐时亚硝酸盐和硝酸盐的还原情况.从中可以看出,在无硝酸盐还原速率限制的情况下,亚硝酸盐的还原速率高达 4.89 mg/(L·h),比第1阶段高出 0.49 mg/(L·h).

因此,第2阶段反应器内累积亚硝酸盐浓度较低的原因如下:通过向反应器内投加亚硝酸盐,亚硝

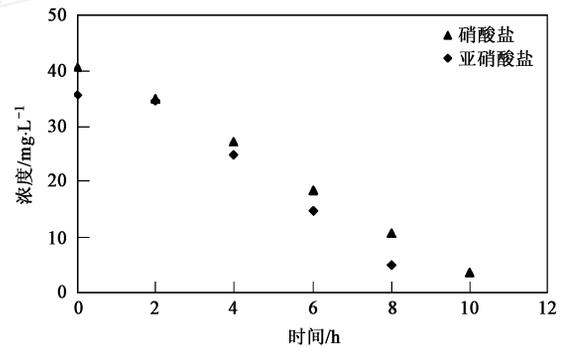


图4 亚硝酸盐加入阶段亚硝酸盐还原情况及第2阶段初期硝酸盐的还原情况

Fig. 4 Reductions of nitrite during the period of nitrite addition and nitrate in initial days of Run 2

酸盐还原菌的还原活性增强,亚硝酸盐的还原速率增加;同时,由于部分硝酸盐还原菌因缺乏反应基质而活性降低,硝酸盐的还原速率降低,因此反应(2)中亚硝酸盐的生成速率降低.亚硝酸盐还原速率增加而其生成速率降低这2个因素最终导致反应器内累积的亚硝酸盐浓度大幅度降低.但是,加入亚硝酸盐带来的影响只是暂时的,从硝酸盐还原速率的恢复即可看出,反硝化效果有恢复到第1阶段的趋势.

3.3 模型验证

式(9)可以准确地描述亚硝酸盐的累积过程,实验测得反应器内累积的亚硝酸盐浓度与根据式(9)计算得到的亚硝酸盐浓度相吻合,如图5所示.

第1阶段中,反硝化系数 = 4.40/6.52 = 0.675 < 1,此时能明显观察到反应器内有亚硝酸盐累积,最大浓度达到 11.06 mg/L.第2阶段中,反硝化系数 = 4.89/3.94 = 1.24 > 1,此时亚硝酸盐累积浓度很低.

由此可见,模型能够准确地反映序批式反应器内亚硝酸盐的累积情况.同时,根据反硝化系数

与 1 的大小关系可以判断亚硝酸盐是否有累积及其累积程度。

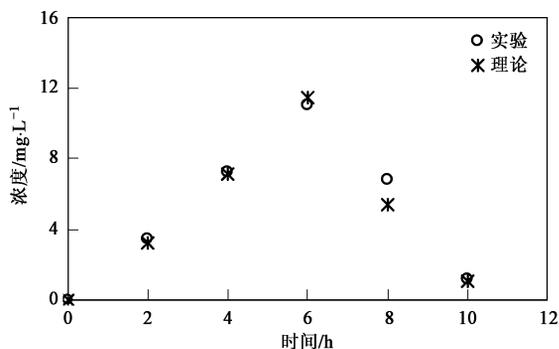


图 5 反应器内亚硝酸盐累积过程

Fig. 5 Process of nitrite accumulation in the reactor

4 结论

(1) 在氢自养反硝化系统中,第 1 阶段中存在明显的亚硝酸盐累积,其最大累积浓度达到 11.06 mg/L;第 2 阶段,亚硝酸盐的还原速率高于硝酸盐还原速率,但是反应器内初始仅存在硝酸盐时,亚硝酸盐还原速率受硝酸盐还原速率的限制,亚硝酸盐存在累积,但其浓度很低, < 0.30 mg/L。

(2) 亚硝酸盐的加入影响了反硝化菌的活性,降低了只能以硝酸盐为基质的反硝化菌的活性,致使硝酸盐还原速率降低;而亚硝酸盐还原菌的活性有所增强,亚硝酸盐的还原速率升高,从而大大降低了亚硝酸盐的累积浓度。但这种影响是暂时的,无法从根本上解决亚硝酸盐累积问题,建议通过优化反应器的工艺参数来调整硝酸盐和亚硝酸盐的还原速率,使反硝化反应在硝酸盐和亚硝酸盐还原速率较高且 接近于 1 的条件下进行。

(3) 试验测得亚硝酸盐的累积过程与模型相吻合,定义的反硝化系数 能够准确地反映亚硝酸盐的累积状况。第 1 阶段中 $\alpha = 0.675 < 1$,亚硝酸盐存在明显累积;第 2 阶段中 $\alpha = 1.24 > 1$,累积的亚硝酸盐浓度低。

参考文献:

- [1] Smith R L, Buckwalter S P, Reper D A, *et al.* Small-scale, hydrogen oxidizing-denitrifying bioreactor for treatment of nitrate-contaminated drinking water [J]. *Water Research*, 2005, **39**(10): 2014-2023.
- [2] Shin J H, Sang B, Chung Y C. The removal of nitrogen using an autotrophic hybrid hollow-fiber membrane biofilm reactor [J]. *Desalination*, 2005, **183**(1-3): 447-454.
- [3] Lee K C, Rittmann B E. A novel hollow-fiber membrane biofilm reactor for autohydrogenotrophic of drinking water [J]. *Water Science and Technology*, 2000, **41**(4-5): 219-226.
- [4] Rezaia B, Oleszkiewicz J A, Cicek N. Hydrogen-dependent denitrification of water in an anaerobic submerged membrane bioreactor coupled with a novel hydrogen delivery system[J]. *Water Research*, 2007, **41**(5): 1074-1080.
- [5] Lee K C, Rittmann B E. Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water [J]. *Water Research*, 2002, **36**(8): 2040-2052.
- [6] Terada A, Kaku S, Matsumoto S, *et al.* Rapid autohydrogenotrophic denitrification by a membrane biofilm reactor equipped with a fibrous support around a gas-permeable membrane [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, **31**(1): 84-91.
- [7] Mb H, Oleszkiewicz J A, Cicek N, *et al.* Incorporating membrane gas diffusion into a membrane bioreactor for hydrogenotrophic denitrification of groundwater [J]. *Water Science and Technology*, 2005, **51**(6-7): 357-364.
- [8] Rezaia B, Oleszkiewicz J A, Cicek N, *et al.* Hydrogen-dependent denitrification in an alternating anoxic-aerobic SBR membrane bioreactor [J]. *Water Science and Technology*, 2005, **51**(6-7): 403-409.
- [9] Haugen K S, Semmens M J, Novak P J. A novel in situ technology for treatment of nitrate contaminated groundwater [J]. *Water Research*, 2002, **36**(14): 3497-3506.
- [10] Schnobrich M R, Chaplin B P, Semmens M J, *et al.* Stimulating hydrogenotrophic denitrification in simulated groundwater containing high dissolved oxygen and nitrate concentrations [J]. *Water Research*, 2007, **41**(9): 1869-1876.
- [11] Kurt M, Dunn I J, Bourne J R. Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H₂ in a fluidized-bed biofilm reactor [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1987, **29**: 493-501.
- [12] Chang C C, Tseng S K, Huang H K. Hydrogenotrophic denitrification with immobilized *Alcaligenes eutrophus* for drinking water treatment [J]. *Bioresource Technology*, 1999, **69**(1): 53-58.
- [13] Lee K C, Rittmann B E. Effects of pH and precipitation on autohydrogenotrophic denitrification using the hollow-fiber membrane-biofilm reactor [J]. *Water Research*, 2003, **37**(7): 1551-1556.
- [14] Rezaia B, Cicek N, Oleszkiewicz J A. Kinetics of hydrogen-dependent denitrification under varying pH and temperature conditions [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2005, **92**(7): 900-906.
- [15] Germopre R, Liessens J, Verstraete W, *et al.* Methylophilic and hydrogenotrophic denitrification at the Blankart plant [J]. *Water Supply*, 1992, **10**(3): 53-64.