

Removal Effect of the Immobilized Biological Medium of PRB on Groundwater Nitrate

Wei YANG¹, Shuang SHI¹, Bing-shuang SUN²

1. College of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168;

2. Liaoning Urban Construction & Renewal Project Office, Liaoning Shenyang, China, 110016,

Email: shishuang0306@163.com

Abstract: Permeable Reactive Barrier (PRB) is a new technology for in-situ remediation of polluted groundwater. Nitrate was selected as target contaminant and polyvinyl alcohol (PVA) as the body of microbial load in column experiment of simulating groundwater environment. The medium of PRB was made by microbial immobilization technology and material-embedding method to immobilize the mixed nitrifying and denitrifying bacteria. The results indicate that the maximum nitrate removal efficiency of the system is 90.1% with the water temperature of 13-15°C, pH of 7.2-7.5 and COD of 600mg/L. Using the immobilized biological medium in PRB technology is feasible to some extent for remediation of nitrate contaminated groundwater.

Keywords: PRB; nitrate; immobilized bacteria; removal effect

PRB 负载生物介质去除地下水中硝酸盐试验研究

杨 维¹, 施 爽¹, 孙炳双²

1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 沈阳, 中国, 110168; 2. 辽宁省城市建设改造项目办公室, 沈阳, 中国 110016

Email: shishuang0306@163.com

摘 要: 可渗透反应屏 (PRB) 技术是原位修复污染地下水的新型技术。通过柱试验, 考察地下水环境条件下, 将聚乙烯醇 (PVA) 作为微生物负载体, 采用固定化技术-包埋法将硝化和反硝化细菌混合包埋固定, 制成负载生物介质作为 PRB 装置的反应介质, 考察以硝酸盐为靶污染物对 PRB 试验去除效果。结果表明: 保持 pH 7.2-7.5、温度 13-15°C、进水 COD 在 600mg/L 左右时, 负载生物介质对硝酸盐的去除率较高, 最大可达 90.1%。同时, 可采用中试试验来增加反应介质的使用寿命。以负载生物介质作为 PRB 墙体活性反应材料治理硝酸盐污染的地下水具有一定的可行性。

关键词: 可渗透反应墙; 硝酸盐; 负载生物介质; 处理效果

1 引言

由第四纪松散砂质岩石构成的浅层地下水因自身埋藏条件决定了其防污性能差^[1], 一旦受到某些物质污染则难以处理, 硝酸盐即为其中一种棘手的污染物^[2]。研究表明, 各种污水 (点源污染) 是地下水硝酸盐污染的主要来源^[3]。

经济而有效的原位修复污染地下水的 PRB 新技术愈加受到人们的青睐^[4]。其关键技术之一是反应介质的研制。国外就屏体活性反应介质的研究工作主要集中在对零价铁去除各种污染物效能的探究, 零价铁对重金属、氯代有机物等均有较好去除效果^[5-8]。

我国现阶段主要停留在 PRB 反应介质去除靶污染物的试验研究^[9-11], 未见实际 PRB 修复工程的报道, 而采用生物负载介质原位修复硝酸盐污染地下水的研究尚未见报道。

采用负载生物介质包埋法是近二十年来发展迅速的一种污水处理新技术, 因其具有细胞密度高、微生物流失少、抗冲击能力强等优点, 已被应用到污水处理中。常用包埋材料大致分为天然高分子凝胶材料和有机合成高分子凝胶材料, 针对水处理的实际情况, 一般认为海藻酸钠及聚乙烯醇 (PVA) 是比较合适的包埋剂^[12]。

PVA 因其具有亲水性能优良、机械强度高、反应性能良好、对微生物无毒等特点, 成为在环境治理等领域且具有潜在应用价值的微生物负载体材料。weil^[13]

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (20072012), 建设部重点科技项目 (2007-K4-24)。

等人通过试验比较认为, PVA 是采用包埋固定化微生物处理废水相对更好的生物负载体, 并且发现将 PVA 凝胶进行冷冻或在硫酸钠水溶液中浸泡, 可以增强其稳定性。

本研究以此为出发点, 针对被硝酸盐污染的地下水, 运用 PVA 包埋法制成负载生物介质, 作为 PRB 装置的反应介质, 模拟地下水环境, 试验所用的条件参数(温度、pH、含水层孔隙率、流速等)依据辽河流域脆弱性强的地下水环境给出^[14], 设计 PRB 柱试验, 通过系列模拟试验进行去除地下水硝酸盐的研究, 为实施 PRB 工程提供技术参数。

1. 试验装置与方法

1.1 模拟废水

本试验预处理污水为实验室合成, 模拟受硝酸盐污染的地下水。其组成如下: KNO_3 : 50 mg/L、 KH_2PO_4 : 3 mg/L、 K_2HPO_4 : 3 mg/L、葡萄糖为有机碳源、调节 pH 在 7.2-7.5、水温 13-15℃。

1.2 试验仪器及测试分析方法

1.2.1 试验仪器

本项试验采用的仪器包括: UV-9100 紫外可见分光光度计、UV-2100 可见分光光度计、DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱、SHP-250 型生化培养箱、HJQ-X-100 型振荡培养箱、TDL-5-A 台式离心机、SW-CJ-2D 型超净工作台、LDZX-40 II 型立式自动电热压力蒸汽灭菌锅, 日立 S-3400N 型扫描电子显微镜等。

1.2.2 分析方法

$\text{NO}_3\text{-N}$ 采用紫外分光光度法、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法、COD 采用快速密闭消解法进行测量分析。

1.3 试验介质制备

包括细菌的分离纯化, 细菌的富集和负载生物介质的制备三个部分。

1.3.1 细菌分离纯化

硝化细菌培养基: NaNO_2 1g、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.03g、 K_2HPO_4 0.075g、 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.01g、 KH_2PO_4 0.25g、 Na_2CO_3 1g、蒸馏水 1000ml、pH=7.2-7.5 高温灭菌。

反硝化细菌培养基: 柠檬酸钠(或葡萄糖) 5g、 KH_2PO_4 1g、 KNO_3 2g、 K_2HPO_4 1g、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2g、蒸馏水 1000mL、pH=7.2-7.5 高温灭菌。

污泥(取自沈阳市北部污水处理厂二沉池)的驯化

和筛选采用稀释平板涂布法, 其中反硝化细菌采用厌氧分离, 平板表面用石蜡密封以隔绝空气, 硝化细菌保持好氧环境。28℃ 恒温培养, 2 周作为一个驯化周期。经过 3 个周期后筛选出长势良好的硝化与反硝化细菌菌种。

1.3.2 细菌富集

将经过 3 个周期分离出的硝化与反硝化细菌分别接种到富集培养基中, 置 28℃、150r/min 震荡培养箱中进行富集培养。

1.3.3 负载生物介质制作方法

负载生物介质的制备包括硝化与反硝化细菌的菌泥分离及 PVA^[15] 固定化两个部分, 如下所示。

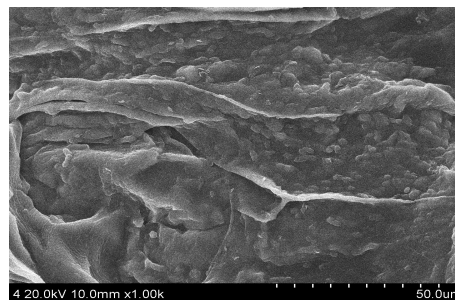
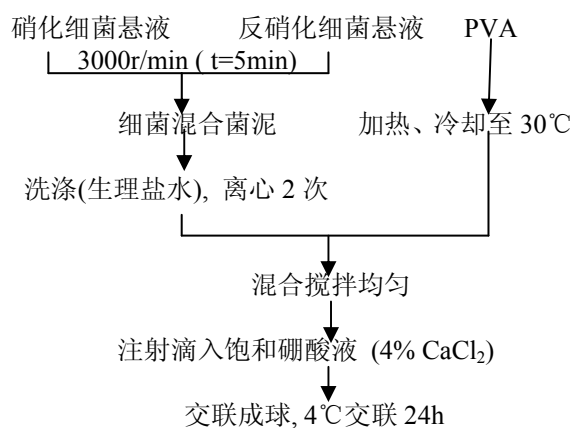


Figure. 1 Scanning electron microscope of the immobilized biological medium

图 1 负载生物介质 5000 倍电镜扫描图

1.4 试验装置

试验中设计小型有机玻璃柱反应器, 总长度为 50 cm, 内径为 5 cm。试验装置如图 1 所示。分为 A、B、C 三部分, 图中 A 为 6 cm 厚的石英砂层, 粒径为 0.5-1.0mm, 起过滤、缓冲和保护作用; B 为模拟含水层, 由粒径小于 0.25 mm 的砂组成, 厚度为 10 cm; C 为反应器, 厚度为 18 cm, 是本试验的主体部分。

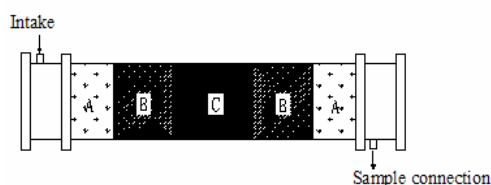


Fig. 2 Diagram of the experiment equipment
图 2 试验装置图

1.5 试验方法

① 将负载生物介质与适量石英砂混合,装入有机玻璃柱,使反应器C的渗透系数为含水层B的1.5-2.5倍,达到稍大于天然含水层孔隙程度;② 模拟地下水实际环境,经试验操作将试验温度控制在13-15℃、pH7.2-7.5,阀门控制渗流速度45-85 cm/d;③ 于取样口系列取样,测试水质指标。

2. 试验结果与分析

2.1 有机碳源对硝酸盐去除过程的影响

有机碳源作为生物生长代谢必需的物质和能量来源^[16],是影响硝酸盐去除效果的一个重要影响因素。因此,本试验要先确定适宜的进水COD含量,保证负载生物介质中微生物的良好活性,以提高处理效果。本试验保持进水NO₃-N值在50.0mg/L时,采用进水不同COD浓度,考察有机碳源对硝酸盐去除的影响,如图3所示。

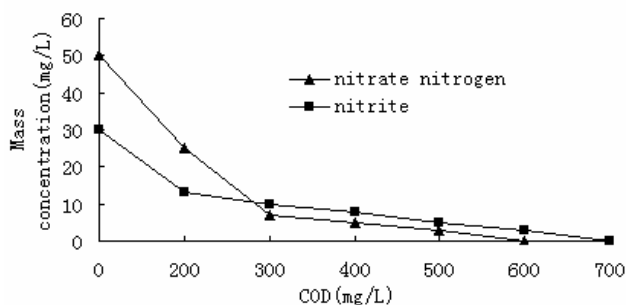


Fig.3 Relationship curve between COD and nitrate of effluent
图3 COD与出水硝酸氮关系曲线

从图 3 可知,随着进水 COD 浓度的增加,出水两种形态氮的质量浓度都在下降,同时亚硝酸比硝酸氮降解缓慢。这是由于在反硝化过程中硝酸盐还原酶处于优势地位,对亚硝酸还原酶存在竞争性抑制作用^[17]。试验结果表明,保持进水 COD 值在 600mg/L

左右时,有助于负载生物介质降解硝酸氮,降低出水硝态氮浓度。

2.2 硝酸氮去除效果

2.2.1 试验结果

本试验考察温度控制在13-15℃、pH7.2-7.5,保持COD值600mg/L左右时,负载生物介质对硝酸氮的去除效果,如图4所示。

从图 4 可以看出,前 30 天均检测到 NO₃-N 浓度在 5mg/L 左右(初期);从第 31 天开始至 45 天时,出水检测到 NO₃-N 浓度在 5-15mg/L 之间(中期);从第 46 天开始,出水 NO₃-N 浓度逐渐增大,在第 53 天时基本达到试验原水浓度 50mg/L,即负载生物介质失去其活性,反应器穿透。

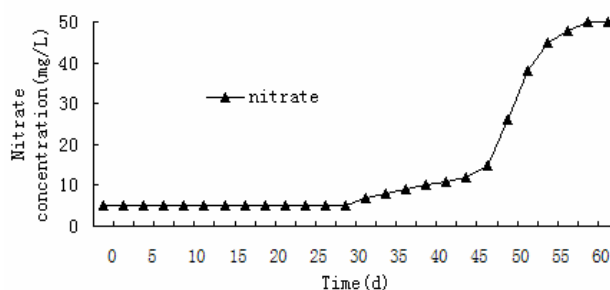
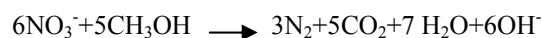


Fig.4 Nitrate mass concentration of effluent
图4 出水硝酸氮质量浓度变化曲线

2.2.2 反应机理分析

PRB装置中装填负载生物介质能将靶污染物硝酸盐去除是由于将硝化菌和反硝化菌混合固定,在好氧条件下可实现同时硝化和反硝化的单级脱氮过程。在该反应系统中,硝化细菌把氮源NH₄⁺转化为NO₃⁻,反硝化细菌把NO₃⁻转化为N₂,从而达到脱氮的目的。反应式如下:



在活性污泥絮体和生物膜内发生同步硝化与反硝化是由于氧扩散限制形成的DO浓度梯度的结果^[18]。活性污泥絮体和生物膜外表面与气、液相直接接触而DO浓度较高,微生物群以好氧硝化菌为主;而深入絮体和膜内部,由于氧传递受阻以及外部氧被大量消耗而形成缺氧微环境,以反硝化菌占优势;正是由于微生物絮体内缺氧微环境的存在,导致了同步硝化与反硝化的发生。

初始反应阶段负载生物介质活性较高,微生物活动剧烈,使得硝酸氮转化为氮气,进而达到高效去除的效果;反应中期受到反应条件及环境因素的影响,使得反应器中的硝酸氮出水浓度出现不规则变化;在反应后期由于有机碳源含量消耗殆尽,微生物逐渐死亡,导致负载生物介质的活性急剧下降,失活微生物堵塞填料,反应器穿透,出水硝酸盐质量浓度急剧增大。

3. 结论

(1)通过试验可知,当进水COD保持在600mg/L时有助于提高微生物活性,降低出水硝酸氮含量。

(2)PRB负载生物介质对于硝酸盐的去除效率较高,最大达90.1%,可持续稳定运行达45天左右,以该介质作为PRB墙体反应材料有一定可行性。

(3)本研究规模为小试,在装置启动时只添加适量有机碳源,运行到后期(>45d)微生物失活,反应器穿透。

(4)从介质持效性,即技术经济性角度分析,有待对本项试验做进一步研究,可在装置运行后期适时添加有机碳源保证负载生物介质的较高活性以达到更好的去除效果。

致 谢

感谢辽宁省自然科学基金(20072012),建设部重点科技项目(2007-K4-24)的资助。

References (参考文献)

- [1] Yang Wei, Wang En-de, Chen Xi, The model of groundwater flow based on AQUA3D [J], Engineering Survey, 2004, 3: P32-34(Ch). 杨维,王恩德,陈曦,基于 AQUA3D 的地下水流模拟实例[J],工程勘察, 2004, 3: P32-34.
- [2] RODRIGUEZ-MAROTO J M, GARCIA-HERRUZO F, GARCIA-RUBIO A, et al, Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron[J], Chemosphere, 2009, 74(6): P804-809.
- [3] CHEN J Y, TANG C Y, SHEN Y J, et al, Nitrate pollution of groundwater in a wastewater irrigated field of Hebei Province, China[J], Wastewater Re-Use and Groundwater Quality, 2004, 285(7): P23-27.
- [4] THIRUVENKATACHARI R, VIGNES-WARAN S, NAIDU R, Permeable reactive barrier for groundwater remediation[J], Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008, 14(2): P145-56.
- [5] GANDHI S, OH B T, SCHNOOR J L, et al, Degradation of TCE, Cr(VI), sulfate, and nitrate mixtures by granular iron in flow-through columns under different microbial conditions[J], Water Res, 2002, 36(8): P1973-1982.
- [6] KENNEKE J F, MCCUTCHEON S C, Use of pretreatment zones and zero-valent iron for the remediation of chloroalkenes in an oxic aquifer[J], Environ. Sci. Technol, 2003, 37(12): P2829-2835.
- [7] MORRISON S J, METZLER D R, DWYER B P, Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from Groundwater by Zero-valent Iron in a Passive Treatment Cell: Reaction Progress Modeling[J], Journal of Contaminant Hydrology, 2002, 56(1-2): P99-116.
- [8] LOOKMAN R, BASTIAENS L, BORRE MANS B, et al, Batch-test Study on the Dechlorination of 1,1,1-Trichloroethane in Contaminated Aquifer Material by Zero-valence[J], Journal of Contaminant Hydrology, 2004, 74(1-4): P133-144.
- [9] Dong Jun, Zhao Yong-sheng, Zhao Xiao-bo, et al, PRB Technology in Situ Remediation of Groundwater Polluted by Landfill Leachate[J], Environmental Science, 2003, 24(5): P151-156(Ch). 董军, 赵永胜, 赵晓波, 等, 垃圾渗滤液对地下水污染的 PRB 原位处理技术[J], 环境科学, 2003, 24(5): P151-156.
- [10] Du Lian-zhu, Zhang Lan-ying, Wang Li-dong, et al, Removal of heavy metal ions from groundwater by permeable reactive barrier[J], Environmental Pollution and Control, 2007, 29(8): P578-582(Ch). 杜连柱, 张兰英, 王立东, 等, PRB 技术对地下水中重金属离子的处理研究[J], 环境科学学报, 2007, 29(8): P578-582.
- [11] Li Sheng-ye, Jin Zhao-hui, Jin Xiao-qiu, et al, Removal of Nitrate in Groundwater by zero-Valent Iron Packed Columns[J], Journal of Agro-Environment Science, 2004, 23(6): P1203-1206(Ch). 李胜业, 金朝晖, 金秋秋, 等, 还原铁粉反应柱去除地下水中硝酸盐的研究[J], 农业环境科学学报, 2004, 23(6): P1203-1206.
- [12] Wu Li-guo, Zhang Yue-ting, Polyvinyl alcohol gel in water treatment [J], Weilun communication, 2001, 21(4): P4-6(Ch). 吴李国, 章悦庭, 聚乙烯醇凝胶在水处理上的应用, 维纶通讯, 2001, 21(4): P4-6.
- [13] G. Wele, et al, Bioengineering, 1993; 6:2
- [14] Yang Wei, Wang Hu, Han Ru-mei, et al, Design and Development of the Groundwater Vulnerability Information System in Some Cities of Central South Liaoning Province[J], Journal of Anhui Agri. Sci., 2007, 35(29): P9226-9227, 9230(Ch). 杨维, 王虎, 韩儒梅, 等, 辽宁省中南部城市地下水脆弱性信息系统的设计开发[J], 安徽农业科学, 2007, 35(29): P9226-9227, 9230.
- [15] BAI Xue, YE Zheng-fang, LI Yan-feng, et al, Preparation of cross-linked macroporous PVA foam carrier for immobilization of microorganisms[J], Process Biochemistry, 2010, 45(1): P60-66.
- [16] CHRISTOPHER B. HILL, EAKALAK Khan, A Comparative Study of Immobilized Nitrifying and Coimmobilized Nitrifying and Denitrifying Bacteria for Ammonia Removal from Sludge Digester Supernatant[J], Water, Air & Soil Pollution, 2008, 195(11): 23-33.
- [17] CHARLES G. JLANNIS, Denitrification Kinetics of High Nitrate Concentration Water: PH Effect on Inhibition and Nitrite and Accumulation[J], WatRes, 1998, 32(3): 831-839.
- [18] Huang Mei, Zhou Shao-qi, Analysis on Mechanism and Affecting Factors of Nitrogen Removal by Simultaneous Nitrification and Denitrification[J], Environmental Sanitation Engineering, 2006, 14(5): P22-29(Ch). 黄梅, 周少奇, 同时硝化反硝化脱氮机理及影响因素分析[J], 环境卫生工程, 2006, 14(5): P22-29.