

Denitrification of Groundwater Using Hat Creek Lignite as Solid Phase Organic Carbon Source

LI Di¹, GUO Qiong², JIANG Ting-liang¹, WANG He-li^{1*}, K. L. Pinder²

¹School of water resources and environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing, China, 100083

²Department of Biological & Chemical Engineering, the University of British Columbia, Vancouver, B.C. V6T1Z3, Canada

¹lidi-dsyg@163.com

²wangheli@cugb.edu.cn

Abstract: The study discusses the different performance of nitrate removal from groundwater with extra carbon source adding or not, which is carried out by using Hat Creek Coal and Bio-ceramic as filter bed in two separated processes. The experimental results indicated that both stuffing can be used as biological denitrification carrier filter with extra carbon source and removed the nitrate effectively. The extra carbon source does not affect the nitrate removal effect of Bio-ceramic. On the contrary, Hat Creek Coal played the role as both carbon source and biofilm carrier. For treating groundwater with low nitrate pollution, the quality of effluent could achieved GB/T14848-93III standard of ground water.

Keywords: groundwater; nitrate pollution; denitrification; solid phase organic carbon source

Hat Creek 煤作为固相有机碳源去除地下水中硝酸盐氮的基础研究

李頔¹, 郭琼¹, 姜廷亮¹, 王鹤立^{1*}, K. L. Pinder²

¹中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京, 中国, 100083

²加拿大不列颠哥伦比亚大学生物与化学工程系, 温哥华, 加拿大, V6T1Z3

¹lidi-dsyg@163.com

²wangheli@cugb.edu.cn

【摘要】研究对比了有外加碳源两种情况下, Hat Creek 煤和陶粒滤床对地下水中硝酸盐的去除效果。结果表明, 在外加碳源条件下, 两种材料均可作为生物反硝化的载体填料, 有效去除硝酸盐; 在无外加碳源的情况下, 陶粒滤床对硝酸盐无明显去除效果, 而 Hat Creek 煤则可以同时发挥固相有机碳源和生物膜载体的双重作用, 对较低浓度的硝酸盐污染地下水修复, 出水水质可达到 GB/T14848-93III 类地下水标准。

【关键词】地下水; 硝酸盐污染; 生物反硝化; 固相有机碳源

1 引言

近年来, 由于生活污水和工业废水的排放及渗漏, 农村地区大量化肥和农药的施用, 粪便垃圾、固体废弃物的淋滤下渗, 大气氮氧化物干湿沉降, 污水的不合理回灌, 以及地下水的超量开采等, 导致地下水中硝酸盐氮浓度呈上升趋势^[1], 并成为重要的环境问题。

目前硝酸盐去除技术有离子交换法、反渗透法、电解法、化学还原法、生物脱氮法等。但从彻底消除地下

水中硝酸盐污染和降低脱硝成本这两个方面看, 生物反硝化方法是目前已投入实用的最经济和有效的方法^[2]。但地下水有机碳含量低, 通常需要外加碳源以满足生物反硝化对碳源的需求。已有试验研究结果表明, 常用液态碳源如甲醇、乙醇等供碳效果较好, 但存在管理和运行复杂、投资大且出水中常有液态碳源残留等缺点^[3-5]; 而固态碳源多为天然材料如锯屑、稻草、树皮等, 其碳释放量具有不可控性, 易造成二次污染和含水层堵塞等问题^[6]。

本研究以加拿大距离温哥华 32km 的 Cache Creek 地区出产的褐煤(以下称 Hat Creek 煤)作为固相有机

资助信息: 国家自然科学基金(2007A090302101); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07212-003); “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B09-04)

碳源和生物膜载体去除地下水中硝酸盐。Hat Creek 煤是含有有机成分的亚稳定固体材料, 含有 C、N、P 等成分, 可以向微生物提供少量营养^[7-8]; 由于 Hat Creek 煤是有机物但是具有比其他有机填料如堆肥、泥煤、木屑等更为坚硬的结构, 因而此种煤有望作为载体提供更好的微生物接触表面^[9], 为固相生物反硝化的实际应用提供新的碳源和载体。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

试验选用粒径为 10-40mm 的不规则颗粒状 Hat Creek 煤作为滤层填料, 同时选取无释碳能力的生物陶粒作为对比。生物陶粒密度为 1.62g/cm^3 , 堆积密度为 0.72g/cm^3 , 比表面积约为 $4\text{ m}^2/\text{g}$, 内孔隙率约为 28%。

试验进水由自来水配置而成, 以 KNO_3 为氮源, K_2HPO_4 为磷源。 NO_3^- -N 为 30mg/L 和 50 mg/L 两个浓度, 磷的浓度为 5 mg/L。

本试验所用的污泥取自于北京市清河污水处理厂曝气池, 污泥浓度 8g/L。

2.2 试验装置

试验装置采用 4 根内径 60mm 的有机玻璃柱制成, 总高度为 450mm, 填料高度为 300mm, 出水液面高度为 50mm 以保证缺氧环境, 反应柱顶端与大气连通以排除反硝化产生的氮气。4 根反应柱由两组配水箱经两台双通道恒流泵分别供水, 如图 1 所示。

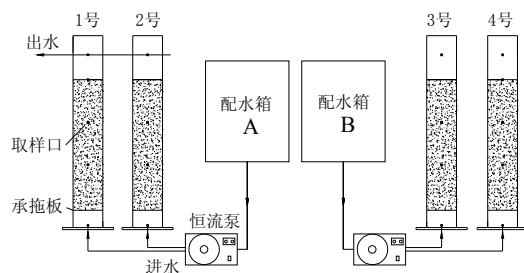


Figure 1. Test Equipment
图 1. 试验装置

2.3 分析方法

水质指标的检测方法均参照《水和废水检测分析方法》(第四版)执行, 具体方法如表 1。

Table 1. Method of water quality detection
表 1. 水质指标检测方法

项目	检测方法
硝酸盐氮	紫外分光光度法
COD_{Mn}	酸性法
pH	PHS-25 型 pH 计
温度	温度计

3 结果与分析

3.1 反应器的启动

载体材料填入反应器后用 NO_3^- -N 浓度为 30mg/L 的试验配水浸泡 3 天, 每天检测进出水 NO_3^- -N 浓度。运行期第 4-6 天, 在进水中添加浓度 150mg/L 的甲醇并在每个反应器内接种 200mL 污泥, 此三天内停止对 NO_3^- -N 浓度的检测。运行期第 7 天开始连续进水, NO_3^- -N 浓度为 30mg/L, 此后连续运行一个月, 水力停留时间为 24h。

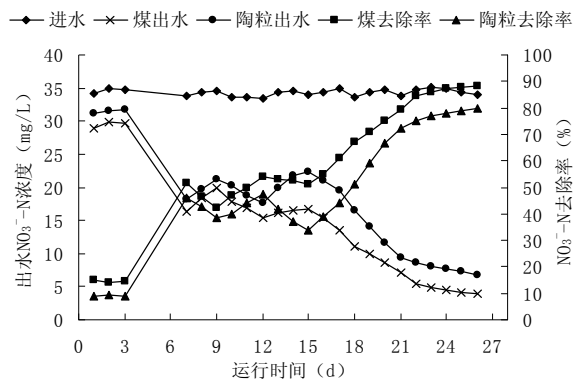


Figure 2. Variation of NO_3^- -N in reactor starting period
图 2. 反应器启动阶段 NO_3^- -N 变化

由图 2 可知, 在 20-25℃ 未接种反硝化细菌的情况下, 以陶粒为载体填料的反应器对 NO_3^- -N 的平均去除率约为 15%, 而以煤为载体填料的反应器对 NO_3^- -N 的平均去除率不到 10%, 且在前三天去除率基本稳定。这表明, 载体本身对 NO_3^- -N 有一定的去除作用, 但这一作用主要是物理吸附, 对于给定的固-液体系, 两个反应器在三天内均达到吸附平衡。

接种反硝化细菌后, 两反应器内 NO_3^- -N 去除率达到了 50%, 但在反应器启动前八天, NO_3^- -N 去除率又有所下降, 接近 20%。约 15 天后两个系统的去除率都开始回升并趋于稳定, 说明接种物逐渐适应反应器内的环境, 反硝化菌数量开始增加。到第 26 天, 去除率

均达到 80%以上, 反应器启动完成。

3.2 以甲醇为外加碳源的硝酸盐去除率对比试验

在进水 NO_3^- -N 浓度分别为 30mg/L 和 50mg/L, 水力停留时间为 24h 的条件下, 加入不同体积的甲醇, 控制进水甲醇浓度分别为 150mg/L, 100mg/L, 50mg/L 和 0mg/L, 每天检测 NO_3^- -N 浓度。

由图 3-图 6 可以看出, 外加碳源的量对反硝化作用有明显影响。

在进水 NO_3^- -N 浓度为 30mg/L 条件下, 由图 3、图 4 可知, 当甲醇浓度大于 100mg/L 时, 外加碳源充足, 分别装有陶粒和煤的两反应器均表现出很高的反硝化效率且差异不大, NO_3^- -N 平均去除率在 80%以上, 最高可达 92%。当甲醇浓度降为 50mg/L 时, 反硝化效率显著下降, 两反应器的 NO_3^- -N 去除率降为 40%-60%, 但两反应器间仍未出现明显差异。而未添加甲醇时, 两反应器的反硝化作用出现明显差异: 以煤为填料的反应器其 NO_3^- -N 去除率略有下降, 约为 40%-50%; 而以生物陶粒为填料的反应器其 NO_3^- -N 去除率下降到了 20%左右。

由图 3、图 4 对比分析可知, 在碳源充足的情况下, 反硝化速率快、效果好, 这主要是因为甲醇是易生物降解的低级醇类, 极易被反硝化细菌利用, 因此具有较高的生物利用率。当甲醇浓度降到 50mg/L 时, 碳源不足, 反硝化细菌的内源反硝化增强, 反硝化效率降低。虽然煤可以溶出少量有机物, 但此时反硝化细菌优先利用易生物降解的甲醇, 而对于难降解有机物的利用率很低, 因此两反应器的硝酸盐去除率没有明显差异。当未添加甲醇时, 以陶粒为载体的反应器内反硝化菌以内源反硝化为主, 但反硝化效率很低; 而以煤为载体的反应器内, 因为反硝化细菌可以利用煤中的固相有机碳源, 反硝化效率比以陶粒为载体的反应器明显提高。

当进水 NO_3^- -N 浓度增加为 50mg/L 后, 如图 5、图 6 所示, 在甲醇浓度大于 100mg/L 时, 其对硝酸盐去除率的影响与 NO_3^- -N 浓度为 30mg/L 时相似。但当甲醇浓度降到 50mg/L, 两反应器的 NO_3^- -N 去除率下降到了 20%左右。除去甲醇后, 以煤为载体的反应器 NO_3^- -N 去除率仍维持在 20%左右, 而以陶粒为载体的反应器 NO_3^- -N 去除率降为 10%左右。分析其原因, 主要是因为进水硝酸盐浓度提高, 细菌的分解负荷增加, 与此同时, 在低碳源的情况下, 菌体生长受到抑

制, 不能有效利用煤中的固相碳源, 反硝化效率降低。

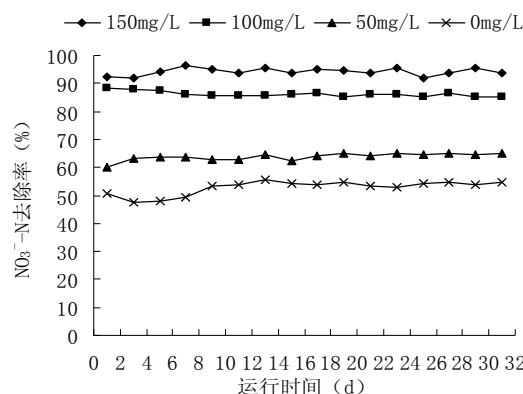


Figure 3. Nitrate removal rate by Hat Creek lignite under condition of influent NO_3^- -N concentration of 30mg/L and different concentration of external carbon sources

图 3 进水 NO_3^- -N 浓度为 30mg/L 时不同浓度外加碳源条件下 Hat Creek 煤对硝酸盐的去除率

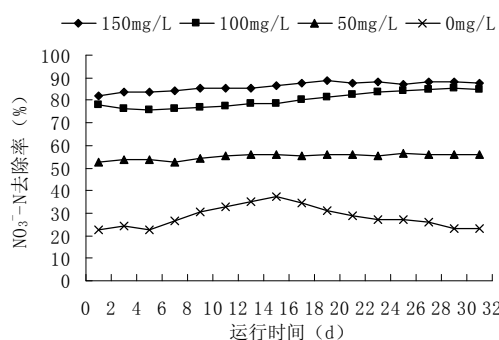


Figure 4. Nitrate removal rate by ceramic under condition of influent NO_3^- -N concentration of 30mg/L and different concentration of external carbon sources

图 4 进水 NO_3^- -N 浓度为 30mg/L 时不同浓度外加碳源条件下 陶粒对硝酸盐的去除率

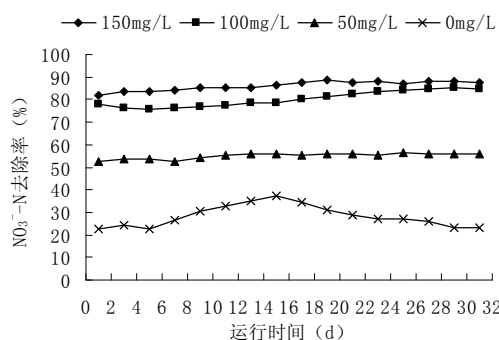


Figure 5. Nitrate removal rate by Hat Creek lignite under condition of influent NO_3^- -N concentration of 50mg/L and different concentration of external carbon sources

图 5 进水 NO_3^- -N 浓度为 50mg/L 时不同浓度外加碳源条件下 Hat Creek 煤对硝酸盐的去除率

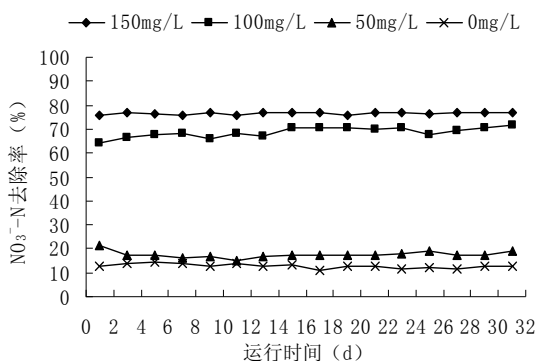


Figure 6. Nitrate removal rate by ceramic under condition of influent $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration of 50mg/L and different concentration of external carbon sources

图6 进水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度为 50mg/L 时不同浓度外加碳源条件下陶粒对硝酸盐的去除率

4 结论

通过对 Hat Creek 煤和陶粒两个试验系统的运行监测和试验数据的分析比较, 可以得出以下结论:

Hat Creek 煤与生物陶粒均有较好的物理吸附能力, 因此也易附着生长生物膜, 经培养驯化 26d 后, 生物膜可以成熟, 去除率可达 80%以上。

在有外加碳源的情况下, Hat Creek 煤与生物陶粒均可作为生物反硝化的载体填料, 可以有效去除硝酸盐, 并可以长期稳定运行。

在无外加碳源的情况下, Hat Creek 煤可以同时作为碳源和生物膜载体修复低浓度硝酸盐污染的地下

水, 出水水质达到我国饮用地下水源的 III 类标准 20mg/L (GB/T14848-93)。

References (参考文献)

- [1] M. Mocasland, YING Liang. The effects of nitrate in drinking water on human health. Water Purification Technology, 2000, 18 (1): 47.
M. Mocasland.
应亮译. 饮用水中的硝酸盐对健康的影响. 净水技术, 2000, 18 (1): 47.
- [2] Robert B. Mellor, Jörg Ronnenberg, Wilbur H. Campbell & Stephen Diekmann. Reduction of nitrate and nitrite in water by immobilized enzymes. Nature. 355, 1992: 717~719.
- [3] Dong UL. Effects of external carbon source and empty bed contact time on simultaneous heterotrophic and sulfur-utilizing autotrophic denitrification[J]. Process Biochemistry, 2001, 36: 1215-1224.
- [4] Hamazah Z, Ghararah A. Biological denitrification of high nitrate water: influence of type of carbon source and nitrate loading[J]. Journal of Environmental Science and Health, 2006, 31(7): 1651-1668.
- [5] Reyes S A, Ricardo B C, Margarita S, et al. Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment[J]. Water Research, 2007, 41: 1253-1262.
- [6] JIN Zan-fang, CHEN Ying-xu, Ogura Norio. Denitrification of Groundwater Using Cotton as Energy Source[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2004, 23(3): 512-515.
金赞芳, 陈英旭, 小仓纪雄. 以棉花为碳源去除地下水硝酸盐的研究. 农业环境科学学报, 2004, 23(3): 512-515.
- [7] S.N. Kaul et al., Fluidized Bed Reactor for Wastewater Treatment. CE W, 1990, 25(2): 25-42.
- [8] Oppelt, E.T. Biological Fluidized Bed Treatment of Water and Wastewater. Ellis Horwood Limited Publishers, edited by P.F. Cooper, 1981: 165.
- [9] Keunen J.G., Robertson L.A. combined nitrification and denitrification process. EMS Microbiol. Rev., 1994, 15(2): 109-117