

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第7期

Vol.35 No.7

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

区域污染对本底地区气溶胶光学特性及辐射强迫影响的地基和卫星遥感观测研究 张小玲,夏祥鳌,车慧正,汤洁,唐宜西,孟伟,董璠 (2439)

北京上甸子区域大气本底站甲基氯仿在线观测研究 姚波,周凌晔,刘钊,张根,夏玲君 (2449)

浙江临安大气本底站 CO 浓度及变化特征 方双喜,周凌晔,栾天,马千里,王红阳 (2454)

南京北郊夏季大气颗粒物中有机碳和元素碳的污染特征 段卿,安俊琳,王红磊,缪青 (2460)

西安冬季非灰霾天与灰霾天 PM_{2.5} 中水溶性有机氮污染特征比较 程玉婷,王格慧,孙涛,成春雷,孟静静,任艳芹,李建军 (2468)

沙尘天气对兰州市 PM₁₀ 中主要水溶性离子的影响 王芳,陈强,张文煜,郭勇涛,赵连彪 (2477)

上海大气降水中细菌气溶胶的多样性研究 梁宗敏,杜睿,杜鹏瑞,王亚玲,李梓铭 (2483)

重庆主城区降水中重金属的分布特征及其沉降量 彭玉龙,王永敏,覃蔡清,王定勇 (2490)

宁波人为源 VOC 清单及重点工业行业贡献分析 李璇,王雪松,刘中,吴梁,翁燕波,胡杰 (2497)

包装印刷行业挥发性有机物控制技术评估与筛选 王海林,王俊慧,祝春蕾,聂磊,郝郑平 (2503)

氨水混合吸收剂脱除 CO₂ 实验研究 夏芝香,项群扬,周旭萍,方梦祥 (2508)

焦炉烟气中二噁英类物质排放水平研究 孙鹏程,李晓璐,成钢,陆勇,吴昌敏,罗锦洪 (2515)

2012 年夏季长江口颗粒有机碳、氮分布特征及其来源 邢建伟,钱薇微,绳秀珍 (2520)

千岛湖水体悬浮颗粒物吸收特性及其典型季节差异 王明珠,张运林,施坤,高贇,刘刚,蒋浩 (2528)

千岛湖溶解氧的动态分布特征及其影响因素分析 殷燕,吴志旭,刘明亮,何剑波,虞左明 (2539)

太湖夏季水体中尿素的来源探析 韩晓霞,朱广伟,许海,Steven W. Wilhelm,秦伯强,李兆富 (2547)

鄱阳湖阻隔湖泊浮游植物群落结构演化特征:以军山湖为例 刘霞,钱奎梅,谭国良,邢久生,李梅,陈宇炜 (2557)

不同营养湖泊沉积物中²¹⁰Pb_{ex}和营养盐垂向分布特征及相关性分析 王小雷,杨浩,顾祝军,张明礼 (2565)

地下水硝酸盐污染抽出处理优化方法模拟研究 姜烈,何江涛,姜永海,刘菲 (2572)

预压力混凝沉淀除藻工艺中 DOC 变化规律研究 陈雯婧,丛海兵,徐亚军,王巍,蒋新跃,刘玉娇 (2579)

类水滑石 Mg/Zn/Al 焙烧产物对高氯酸盐的吸附 王红宇,刘艳 (2585)

粉煤灰对阴离子水溶性混合染料的吸附动力学 孙德帅,郑强强,张晓东,方龙 (2590)

SDS 对两性修饰膨润土吸附 Cd²⁺ 的影响 王建涛,孟昭福,杨亚提,杨淑英,李彬,马麟莉,许绍娥 (2596)

老化的生物质炭性质变化及对非吸持的影响 唐伟,郭悦,吴景贵,黄兆琴,代静玉 (2604)

TiO₂ 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究 李明洁,喻泽斌,陈颖,王莉,刘晴,刘钰鑫,何丽丽 (2612)

荧光猝灭法研究洛克沙肿与腐殖酸的相互作用 朱江鹏,梅婷,彭云,葛思怡,李时银,王国祥 (2620)

改性活性炭纤维电芬顿降解苯酚废水性能研究 马楠,田耀金,杨广平,谢鑫源 (2627)

催化铁强化低碳废水生物反硝化过程的探讨 王梦月,马鲁梅 (2633)

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)为反硝化固体碳源的脱氮特性研究 刘佳,沈志强,周岳溪,曹蓉,李元志 (2639)

某造纸厂废水中二噁英含量及其电子束辐照降解 青亮,黄锦琼,余小巍,张素坤,杨艳艳,任明忠,温玉龙 (2645)

嘉兴市规模化养猪场沼液水质调查研究 卫丹,万梅,刘锐,王根荣,张讯达,文晓刚,赵远,陈吕军 (2650)

提高污泥碱性发酵挥发酸积累的新方法 李晓玲,彭永臻,柴同志,朱建平,王淑莹 (2658)

滴水湖及其水体交换区沉积物和土壤中 PAHs 的分布及生态风险评价 郭雪,毕春娟,陈振楼,王薛平 (2664)

舟山近海水体和沉积物中多环芳烃分布特征 江敏,Le Huy Tuan,梅卫平,阮慧慧,吴昊 (2672)

青藏高原湖泊流域土壤与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析 谢婷,张淑娟,杨瑞强 (2680)

福建鹭峰山脉土壤有机氯农药分布特征及健康风险评估 黄焕芳,祁士华,瞿程凯,李绘,陈文文,张莉,胡婷,石燎 (2691)

不同功能区表层土壤中全氟化合物污染指纹及其来源解析 张鸿,赵亮,何龙,柴之芳,沈金灿,杨波 (2698)

桑沟湾溶解态无机砷的分布、季节变化及影响因素 李磊,任景玲,刘素美,蒋增杰,杜金洲,方建光 (2705)

引黄灌区不同尺度农田土壤重金属空间分布及污染评价:以银川市兴庆区为例 王幼奇,白一茹,王建宇 (2714)

三峡水库消落区土壤、植物汞释放及其在斑马鱼体的富集特征 李楚娴,孙荣国,王定勇,赵铮,张金洋,马明,张成 (2721)

广东典型海水养殖区沉积物及鱼体中磺胺类药物的残留及其对人体的健康风险评估 何秀婷,王奇,聂湘平,杨永涛,程章 (2728)

青岛市区大气降尘重金属对人体健康风险的评价 张春荣,吴正龙,姚春卉,高宗军 (2736)

焦炉排放多环芳烃与人体健康风险评估研究 伯鑫,王刚,温柔,赵春丽,吴铁,李时蓓 (2742)

Cd、Cu 和 Pb 复合污染对蚯蚓抗氧化酶活性的影响 王辉,谢鑫源 (2748)

3 种氯酚对嗜热四膜虫的毒性效应 李雅洁,崔益斌,蒋丽娟,窦静,李梅 (2755)

施硅方式对稻米镉阻隔潜力研究 陈喆,铁柏清,雷鸣,刘孝利,叶长城,罗梅梅,毛懿德 (2762)

保护性耕作对后茬冬小麦土壤 CO₂ 和 N₂O 排放的影响 潘莹,胡正华,吴杨周,孙银银,盛露,陈书涛,肖启涛 (2771)

渭北生草果园土壤有机碳矿化及其与土壤酶活性的关系 贾曼莉,郭宏,李会科 (2777)

蒸汽-空气混合注射修复 TCE 污染的二维土箱实验研究 王宁,彭胜,陈家军 (2785)

铜离子对双室微生物燃料电池电能输出的影响研究 牟姝君,李秀芬,任月萍,王新华 (2791)

连续流强制通风槽式污泥堆肥工艺的温室气体和氨气排放特征 赵晨阳,魏源送,葛振,钟佳,才兴,张媛丽,李洪枚 (2798)

冬季猪粪固体堆放过程中 NH₃、N₂O 和 NO 排放特征研究 丁钢强,韩圣慧,袁玉玲,罗琳,王立刚,李虎,李萍 (2807)

填埋场渗滤液腐殖酸随填埋龄的变化特性及模型研究 黄友福,许心雅,范良鑫,方艺民 (2816)

渗滤液反渗透浓缩液回灌出水水质变化规律的研究 王东梅,刘丹,刘庆梅,陶丽霞,刘颖 (2822)

中国铅流变化的定量分析 马兰,毛建素 (2829)

半短程亚硝化与厌氧氨氧化联合脱氮工艺微生物特征研究进展 赵志瑞,侯彦林 (2834)

《环境科学》征稿简则(2679) 《环境科学》征订启事(2735) 信息(2476,2556,2713,2770)

催化铁强化低碳废水生物反硝化过程的探讨

王梦月, 马鲁铭*

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 研究了低碳氮比条件下催化铁耦合生物反硝化的脱氮效率以及 N_2O 产生。结果表明, 相对常规低碳氮比反硝化, 催化铁耦合组能大大提高硝酸根的转化率, 但产生亚硝态氮积累, 总氮去除率变化不大。耦合组 N_2O 释放量高于常规生物对照组, 源于亚铁氧化物与亚硝酸根的化学反应, 但最高累积量小于 8%, 且可继续生物还原为 N_2 。催化铁可以消除体系的溶解氧和降低氧化还原电位, 对维持缺氧反硝化环境有利。

关键词: 反硝化; 低碳氮比; 硝酸根转化; 催化铁; 氧化亚氮; 氧化还原电位

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)07-2633-06 DOI: 10.13227/j.hjkk.2014.07.028

Investigation of Enhanced Low Carbon Wastewater Denitrification by Catalytic Iron

WANG Meng-yue, MA Lu-ming

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The nitrogen removal efficiency and N_2O production during the process of coupling catalytic iron and biological denitrification for low C/N ratio wastewater were studied. The results showed that biological denitrification coupled with catalytic iron could significantly improve nitrate transforming efficiency, but led to nitrite accumulation, resulting in little difference in total nitrogen removal efficiency, compared with traditional biological denitrification. N_2O production from the catalytic iron group was obviously higher than the traditional control group, among which chemical reaction between ferrous oxide and nitrite had great contribution. However, the highest amount of accumulated N_2O was less than 8% of the removed nitrate, and N_2O was further reduced to N_2 by microorganisms. Furthermore, catalytic iron group could eliminate dissolved oxygen and lower the oxidation reduction potential, which is beneficial for keeping anoxic conditions during denitrification.

Key words: denitrification; under low carbon-nitrogen ratio; nitrate transformation; catalytic iron; nitrous oxide; oxidation-reduction potential

生物脱氮技术是污水处理中广为应用的方法, 部分城市污水中碳源不足影响了脱氮效率。Kuba 等^[1]研究表明, 当进水 C/N 比低于 3.4 时, 需投加外碳源来保证生物脱氮效果。实际处理过程中污水厂通过投加甲醇或乙醇而提高脱氮效率的方式, 既消耗了有机资源, 又增加了水厂的运行费用。因此, 改进传统工艺从而实现高效脱氮, 具有重大的现实意义。与此同时, 作为生物反硝化的中间产物, N_2O 的产生也不容忽视^[2~4]。 N_2O 具有高温室效应, 其增温潜势是 CO_2 的 250 倍^[5], 是近几年来备受关注的研究热点。

催化铁方法, 在铁刨花材料上表面镀铜从而形成双金属体系, 在中性以及碱性条件下具有比零价铁更大的还原能力^[6]。Chi 等^[7]研究表明, 在低 pH 条件下, Fe^0 无机还原 NO_3^- -N 产物以氨氮为主, 高 pH 条件下, 还原产物主要是微量气态 N_2O 。Huang 等^[8]发现, 在高 NO_3^- 负荷下, 随着 pH 的降低, Fe^0 还原 NO_3^- -N 速率与去除率不断增加。相比之下, 零

价铁与生物相互作用脱除 NO_3^- 方面的研究较少, 王子^[9]研究表明催化铁与 *Paracoccus* 反硝化微生物耦合脱氮是可行的, pH = 8 时脱氮效率接近于直接使用氢气。催化铁还可以与水中的溶解氧发生反应, 降低周围的氧化还原电位, 这对于消除体系内溶解氧, 使 NO_3^- 成为唯一电子受体具有重要的意义。

本研究尝试催化铁与生物耦合, 解决低碳氮比条件下反硝化电子供体不足的问题, 从而实现高效脱氮, 并考察反硝化阶段 N_2O 的产生影响。

1 材料与方法

1.1 水质及污泥驯化

污泥驯化采用人工配水, 以 $NaNO_3$ 作为反硝化氮源, CH_3COONa 作为有机碳源, KH_2PO_4 作为磷源, 适当加入碳酸氢钠缓冲液以维持体系 pH 的稳

收稿日期: 2013-11-19; 修订日期: 2013-12-30

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2013BAZ024901)

作者简介: 王梦月(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理技术, E-mail: wangmy_1988@126.com

* 通讯联系人, E-mail: lumingma@tongji.edu.cn

定. 配水中还投加硫酸镁、牛肉浸膏、酵母浸出液等物质以及适量的微量元素,见表1. 其中,微量元素由氯化铁、氯化钴、碘化钾、五水硫酸铜、钼酸钠、硫酸锌、氯化锰、硼酸、EDTA组成. 碳氮比控制在6左右. 有机负荷(以 $BOD_5/MLSS$ 计,下同)为 $0.3 \sim 0.4 \text{ kg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$,总氮负荷为 $0.076 \sim 0.1 \text{ kg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$.

表1 营养元素投加表/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

营养物	投加浓度
乙酸钠(以COD计)	360~480
硝酸钠(以N计)	60~80
磷酸二氢钾	10
碳酸氢钠	83
牛肉浸膏及酵母浸出液	20
微量元素/ $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$	1

接种污泥取自污水处理厂二沉池回流污泥. 培养前闷曝24 h,养泥反应器采用10 L有机玻璃反应器,反应运行周期为3 h,进水、搅拌、沉淀、排水时间分别为11、130、30、9 min. 由于反应器完全密闭,其溶解氧含量在 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下. 控制培养温度为 $20 \sim 25^\circ\text{C}$,污泥浓度在 $3\,000 \sim 4\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,HRT为8.25 h,SRT为15 d. 将污泥培养一个月左右将其驯化为反硝化污泥,进出水COD、 NO_3^- -N、TN、 Fe^{3+} 基本稳定,总氮去除率达99%.

1.2 试验装置与运行方式

试验采用的SBR反应器如图1所示,有效容积5.5 L,内径19 cm,高32 cm,试验采用两个SBR反应器进行对比,SBR1传统反硝化反应器,SBR2为催化铁与反硝化耦合反应器,内置铁床,铁投加量为 $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,反应器运行周期均为3 h,通过时间控制器实现进水,厌氧搅拌,静置沉淀,出水各个阶段. 每次进排水2 L,充水比为0.364. 进水、搅拌、沉淀、排水时间分别为11、130、30、9 min.

批次试验所用污泥均为之前已驯化完毕污泥,不同水平批次试验开展之前,需将所用污泥在去离子水中清洗3次,然后根据需要(不同碳氮比、不同pH)投加不同浓度的营养物质进行试验.

1.3 常规指标及 N_2O 测定方法

采用溶解氧、pH计、ORP测定仪进行DO、pH、ORP的分析测定, NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N、COD采用国家标准方法测定,TN、TOC采用岛津TOC-L CPH CN200进行测定.

气态 N_2O 测定采用Agilent公司7890A气相色谱仪,HP-mole毛细管色谱柱测定 N_2O . 色谱条件:

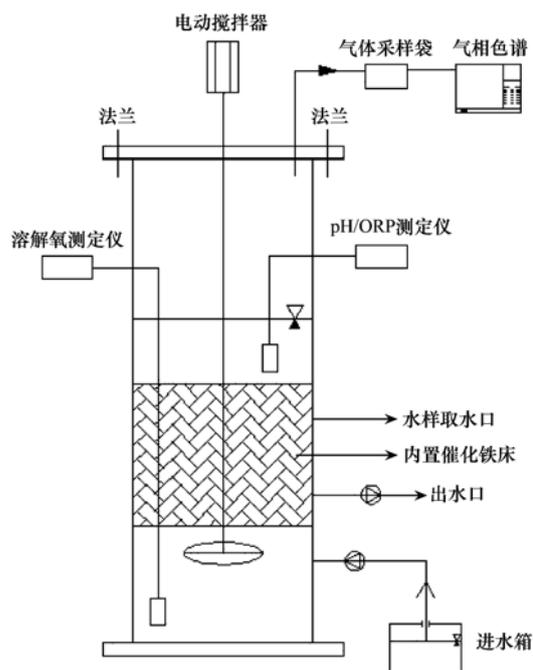


图1 序批式活性污泥反应器装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of SBR system

进样口温度 105°C ,炉温 180°C ;ECD检测器温度 300°C ,载气为95% Ar + 5% CH_4 ,所有气体样品均测定3次,结果取平均值.

亚铁离子与总铁离子采用邻菲罗啉分光光度法,上清液中亚铁离子含量通过 $3\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心后测得,酸化后亚铁离子经过1:1盐酸密闭溶解振荡10 h后测得.

2 结果与分析

2.1 催化铁对反硝化效果的影响

零价铁无机反应为纯化学反应,反应效果受多因素影响^[10-13]. 本试验中,催化铁反应体系pH呈中性,溶液中零价铁、 Fe^{2+} 与 NO_3^- 的无机反应(即不通过微生物作用而直接进行的纯化学反应,下同)进行得十分缓慢,最终对总氮及硝氮的去除效果不明显,均没有超过10%;催化铁耦合组对总氮的去除与对照组相比差异不大,均为28%~29%;但对硝氮的转化非常明显,有98.4%硝酸根得到转化,其中有63.7%转化为亚硝酸根,29.7%转化为氧化亚氮及氮气. 对照组硝酸根转化率明显较低,仅为51.2%(图2).

图3为反硝化2 h结束后各组氮形态分析,无机组仍有大量硝态氮没有得到去除,说明催化铁在中性条件下与 NO_3^- 很难发生无机反应. 生物对照组由于外加碳源不足,使得 NO_3^- 的还原停留在 NO_2^- 阶段,

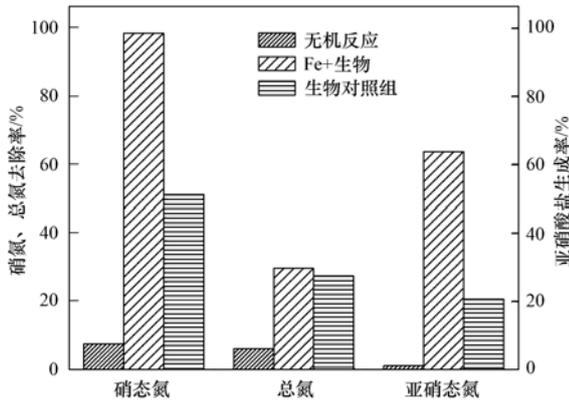


图 2 3 种工艺硝酸根去除及转化

Fig. 2 Nitrate removal and transformation under three conditions

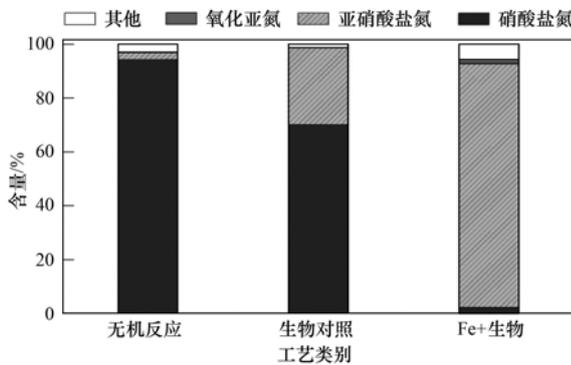


图 3 反应 2 h 后不同形态氮比例

Fig. 3 Proportions of different nitrogen forms after 2 hours reaction

因此有一定量 NO_2^- 的积累. 催化铁与生物耦合组 NO_3^- 转化率高, 排除催化铁与 NO_3^- 发生无机反应生成 NO_2^- 的可能性, 由此推断微生物利用了催化铁体系的电子用于 NO_3^- 的还原, 生成 NO_2^- ; 同时过量的 NO_2^- 对其还原有一定的抑制作用. 综合两种作用, 催化铁与生物耦合可以促进 NO_2^- 的积累.

2.2 催化铁耦合反硝化过程中 N_2O 释放规律

图 4 为初始硝酸盐浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 pH

为 7.88、碳氮比为 1 的催化铁与生物反硝化耦合反应 N_2O 的产生过程. 在反应开始后, 催化铁的存在促进了 NO_2^- 的积累, 而 NO_2^- 对 N_2O 还原酶有较大的抑制作用, 使得 N_2O 无法继续被还原; 与此同时, 催化铁体系不断向溶液中释放 Fe^{2+} , Fe^{2+} 在 pH 约为 8 的环境中几乎完全沉淀, 形成亚铁氢氧化物. 而亚铁氢氧化物与 NO_2^- 在中性条件下的反应产物主要是 N_2O . 在两者的综合作用下 N_2O 气体在 60 min 达到最大值. 此时外加碳源已完全耗尽, 微生物开始进行内源反硝化, 而此时 NO_3^- 的浓度已降低至很低, 微生物进行 N_2O 的还原, 体系中 N_2O 含量开始降低, 至反应结束时微量的 N_2O 几乎被完全还原成氮气.

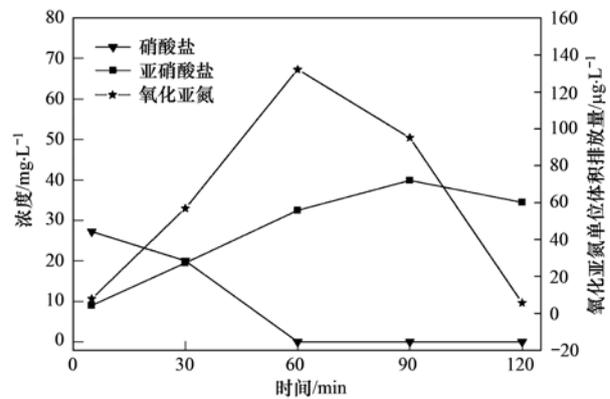


图 4 Fe-50-1, 初始 pH 为 7.88 催化铁耦合组反硝化过程中 N_2O 产生规律

Fig. 4 Release of N_2O in denitrification coupled with catalytic iron (Fe-50-1)

为对此过程有更精确地描述, 表 2 为初始硝酸盐浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 pH 为 6.05、碳氮比为 1 的催化铁与生物反硝化耦合过程中各个指标的积累量及生成速率.

表 2 Fe-50-1, 初始 pH 6.05 催化铁耦合组反硝化过程各指标变化情况

Table 2 Dynamics of NO_3^- , NO_2^- , N_2O in denitrification coupled with catalytic iron (initial pH 6.05, Fe-50-1)

时间/h	NO_3^- 降解速率 $/\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$	NO_2^- 生成速率 $/\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$	NO_2^- 积累量 $/\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$	总铁离子生成速率 $/\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$	N_2O 生成速率 $/\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$	$Y(\text{N}_2\text{O})^{1)}/\%$
0 ~ 30	21.73	19.22	29.25	28.93	127.55	3.5
30 ~ 60	5.22	8.04	38.73	21.25	248.382	3.4
60 ~ 90	0	-6.38	31.21	13.56	49.90	7.5
90 ~ 120	0	-3.41	27.19	7.56	-248.38	1.3

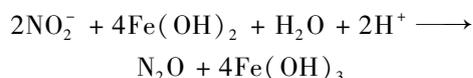
1) Y 为生成的 N_2O 占已脱除总氮的比例, $Y = m(\text{N}_2\text{O})/m(\Delta \text{总氮})$

2.3 无机反应与生化反应对 N_2O 生成的贡献

除生物反应外, $\text{Fe}(\text{II})$ (化合物中的二价铁, 下同) 与 NO_2^- 发生化学反应也可以产生 N_2O ^[14,15], 为

明确了催化铁耦合组中无机纯化学与生物作用产生 N_2O 的比例, 开展了初始投加亚硝酸根 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 碳氮比为 1, 初始 pH 7.5 的对比试验.

通过图 5 可以看出,无机反应组随着 NO_2^- 的消耗, N_2O 生成速率逐渐降低, 最终浓度(以 N 计)达到 $300 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 同时产物经气相色谱检测, 未发现氮气. 主要化学反应为:



对照组中, N_2O 释放一直处于较低水平, 由此可见, NO_2^- 对生物酶抑制产生的 N_2O 量远远低于亚铁氧化物与 NO_2^- 无机反应产生的 N_2O 量. 催化铁耦合组中, 无机反应与 N_2O 还原酶抑制作用共同促进产生了 N_2O , 但生物作用对 N_2O 的反硝化, 降低了 N_2O 的生成量, 经 3 条曲线对比可知, 无机反应的贡献较大. 在图 5 中可以发现, 在 0 ~ 180 min 内, 催化铁组 N_2O 释放量明显低于无机组, 这是由于少量的有机碳源促进了 N_2O 的还原. 反硝化 120 min 后, 碳源已全部耗尽, 亚铁氧化物继续与 NO_2^- 发生无机反应产生 N_2O , 同时 N_2O 还原酶竞争电子能力较弱^[16], 其还原也由于电子(有机物提供)的不足而被迫停止, 宏观表现为 N_2O 产生速率增加.

2.4 反应过程中的铁形态

铁为多价态过渡金属, 水解过程中较易发生各种聚合反应, 生成具有较长线型结构的多核羟基络

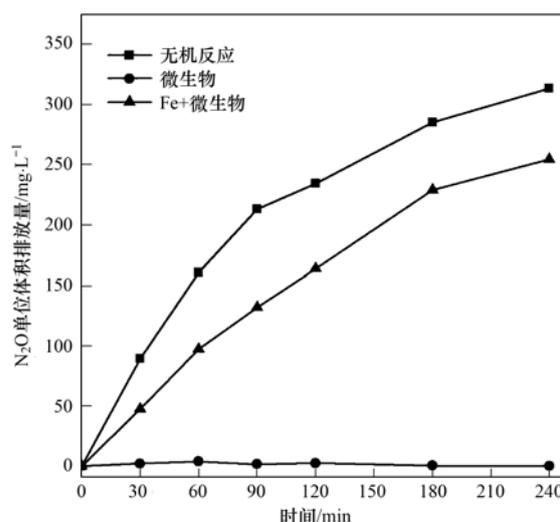


图 5 不同工艺下 N_2O 产生情况

Fig. 5 Release of N_2O under different conditions

合物, 如 FeOOH 、 $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ 等, 因此中间产物对反硝化段 N_2O 释放影响复杂. 从上文中可以看出, $\text{Fe}(\text{II})$ 主要借助生物作用产生, 而 $\text{Fe}(\text{III})$ 则主要来源于 NO_2^- 与 $\text{Fe}(\text{II})$ 无机反应. 因此可以通过各时刻 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 含量表征氧化还原反应进行的程度(表 3).

表 3 反硝化过程中铁离子形态变化

Table 3 Dynamics of iron ion forms during denitrification

时间 /min	pH	上清液中亚铁离子 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	混合液酸溶后亚铁离子 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	混合液总铁离子 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	混合液中 $\text{Fe}(\text{III})^{1)}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	30 min 内新生成的 $\text{Fe}(\text{III})$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
0	6.05	2.24	10.73	28.43	15.46	—
30	6.30	1.55	15.85	62.5	45.1	29.64
60	6.74	2.27	16.13	87.5	69.11	24.01
90	7.38	2.34	17.00	103.5	84.16	15.06
120	7.57	0.79	10.73	112.4	100.9	16.73

1) $\text{Fe}(\text{III})$ 为化合物中的三价铁

$K_{\text{sp}}(\text{FeOH})_2 = 7.9 \times 10^{-16}$ (25°C), Fe^{2+} 开始沉淀的理论 pH 为 6.95, 因此, 反应体系内亚铁以化合物的形式存在, 故酸溶后的 Fe^{2+} 浓度较高. 随着反应的进行, 催化铁体系表面逐渐呈现黑色, 氧化层由二价铁与三价铁氧化物混合组成, 由于反应活性表面逐渐被覆盖, 溶液中铁离子产生速率也慢慢降低.

反应过程中铁离子价态变化为 $\text{Fe}^0 \longrightarrow \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$, 可用表中混合液酸溶后 Fe^{2+} 作为 $\text{Fe}^0 \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的参考, 同时将 30 min 内新生成的 $\text{Fe}(\text{III})$ 作为 $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的参考: 可以看出, 在反硝化 0 ~ 30 min、30 ~ 60 min 内, 30 min 内新生成的三价铁离子多于 0 min 和 30 min 时刻亚铁离子量, 因此可

以判断, $\text{Fe}^0 \longrightarrow \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$ 反应速率较快, Fe^0 被大量腐蚀. $\text{Fe}(\text{II})$ 有短暂积累, 但是很快会被 NO_2^- 氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$, 相对应的 N_2O 产率也处于最高峰. 反硝化进行 1h 以后, 30 min 内新生成的三价铁离子少于 60 min 和 90 min 时刻亚铁离子量, 说明 $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$ 反应速率大幅度减慢, 体系中所剩 NO_2^- 已经不能完全氧化溶液中的 $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$ 以较慢的速度进行积累. 而随着 NO_2^- 与 $\text{Fe}(\text{II})$ 反应的减慢, N_2O 生成速率小于降解速率, 宏观表现为 N_2O 浓度的下降.

在整个反硝化过程中, 体系 pH 呈现不断上升的趋势, 这是由于在较大氧化还原电位的驱使下, 铁不断被氧化, H^+ 不断被消耗的结果.

2.5 不同初始 pH 值对 N₂O 产生的影响

研究表明,较低的 pH 会对 N₂O 还原酶活性产生影响,从而增加 N₂O 气体的产生(图 6 和表 4)。而在催化铁耦合组中,低 pH 还能促进铁的腐蚀,铁由零价变为二价,新生成的亚铁氢氧化物立即与 NO₂⁻ 反应生成 N₂O,因此,pH 6~7 组 N₂O 产生量最大,在 90 min 达到最大积累量,相比其他两组有一定的延后。

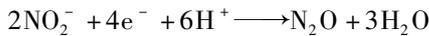
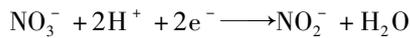
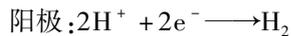
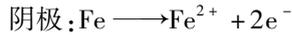


表 4 反应结束时各指标含量

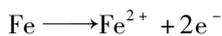
Table 4 Concentrations of total iron ions, NO₂⁻, N₂O after reaction

pH	反应结束时总铁离子 (MLSS)	最大亚硝酸根积累量 (N/MLSS)	N ₂ O 最大积累量 (MLSS)
	/mg·g ⁻¹	/mg·g ⁻¹	/μg·g ⁻¹
6~7	38.17	13.15	170.1
7~8	26.82	13.59	45.02
>8	15.07	2.89	0.11

2.6 铁离子对反硝化体系 ORP 的影响

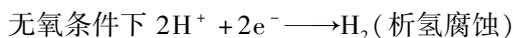
有学者指出^[17,18],反硝化阶段溶解氧的存在会对 N₂O 的产生有较大的影响。能否利用催化铁体系高还原能力,消除溶解氧的干扰,由于铁是活泼金属,在水溶液中的腐蚀可以自发进行,主要电极反应式如下。

阳极:

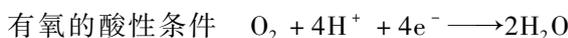


$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$$

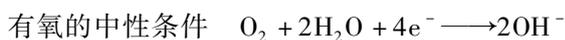
阴极:



$$E^0(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$



(吸氧腐蚀) $E^0(\text{O}_2) = 1.23 \text{ V}$



(吸氧腐蚀) $E^0(\text{O}_2/\text{OH}^{-}) = 0.41 \text{ V}$

因此将催化铁与反硝化耦合可以控制反应体系 ORP 在一个很低的水平,从而有利于缺氧反硝化的进行,结果如图 7 所示。

催化铁耦合组 ORP 明显低于对照组,越靠近铁刨花骨架,所测 ORP 越低,铁刨花表面 ORP 能达到 -700 mV,可见铁刨花的存在可以消除反应体系的溶解氧,降低周围氧化还原电位,从而使 NO₃⁻ 成为唯一的有机电子受体被还原。

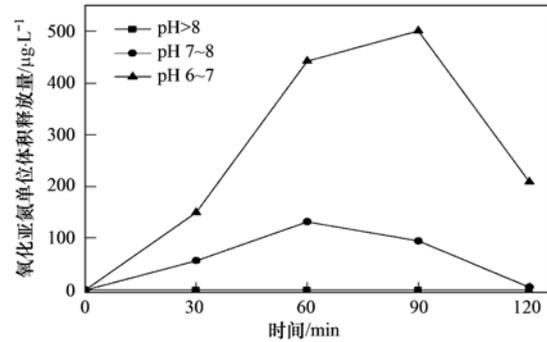


图 6 不同 pH 对催化铁耦合组反硝化过程中 N₂O 产生影响

Fig. 6 Effect of pH on N₂O emission during denitrification coupled with catalytic iron

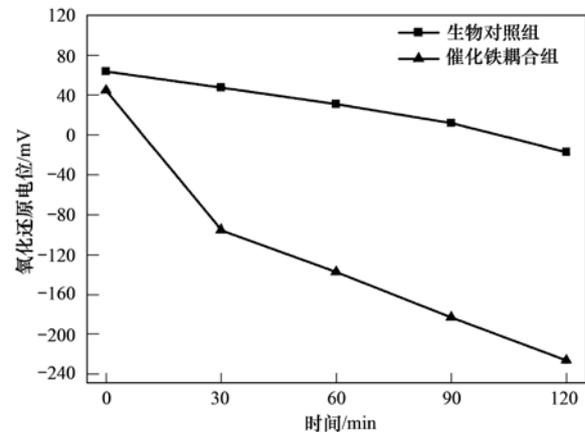


图 7 反硝化氧化还原电位 ORP 变化

Fig. 7 Dynamics of ORP during denitrification

3 结论

(1) 低碳氮比反硝化过程中,催化铁可以提高硝氮转化率。

(2) 低碳氮比催化铁耦合生物反硝化,产生 N₂O 高于生物对照组,主要源于体系内存在亚铁氧化物与 NO₂⁻ 的无机反应;催化铁组产生的 N₂O 低于无机反应组,体系内耦合生物反应减少了 N₂O 产生。

(3) 较低的 pH 值可以加速催化铁的阳极反应,使 NO₂⁻ 浓度增加,从而增加了 N₂O 的产生。催化铁可以降低体系的氧化还原电位,有利于反硝化的还

原环境.

参考文献:

- [1] Kuba T, Van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal cod requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system[J]. *Water Research*, 1996, **30**(7): 1702-1710.
- [2] Hanaki K, Hong Z, Matsuo T. Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater [J]. *Water Science & Technology*, 1992, **26**(5-6): 1027-1036.
- [3] 彭永臻, 尚会来, 张静蓉, 等. $\rho(C)/\rho(N)$ 对污水反硝化过程中 N_2O 产生的影响[J]. *北京工业大学学报*, 2010, **36**(4): 517-522.
- [4] 尚会来, 彭永臻, 王淑莹, 等. 污水生物脱氮过程中 N_2O 的产生和减量化控制[J]. *中国给水排水*, 2008, **24**(16): 104-108.
- [5] Beline F, Martinez J, Chadwick D, *et al.* Factors affecting nitrogen transformations and related nitrous oxide emissions from aerobically treated piggery slurry [J]. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 1999, **73**(3): 235-243.
- [6] 马鲁铭. 废水的催化还原处理技术[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [7] Chi J, Zhang S T, Lu X, *et al.* Chemical reduction of nitrate by metallic iron [J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 2004, **53**(1): 37-41.
- [8] Huang C P, Wang H W, Chiu P C. Nitrate reduction by metallic iron[J]. *Water Research*, 1998, **32**(8): 2257-2264.
- [9] 王子. 零价铁与生物反硝化耦合脱除硝态氮的研究[D]. 上海: 同济大学, 2012. 44-66.
- [10] Zhang Z, Hao Z W, Yang Y P, *et al.* Reductive denitrification kinetics of nitrite by zero-valent iron [J]. *Desalination*, 2010, **257**(1-3): 158-162.
- [11] Hu H Y, Goto N, Fujie K. Effect of pH on the reduction of nitrite in water by metallic iron [J]. *Water Research*, 2001, **35**(11): 2789-2793.
- [12] Huang Y H, Zhang T C. Nitrite reduction and formation of corrosion coatings in zerovalent iron systems [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(6): 937-943.
- [13] Suzuki T, Moribe M, Oyama Y, *et al.* Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: Equilibrium and kinetics studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **183**: 271-277.
- [14] Tai Y L, Dempsey B A. Nitrite reduction with hydrous ferric oxide and Fe(II): Stoichiometry, rate, and mechanism [J]. *Water Research*, 2009, **43**(2): 546-552.
- [15] Kampschreur M J, Kleerebezem R, de Vet W W J M, *et al.* Reduced iron induced nitric oxide and nitrous oxide emission [J]. *Water Research*, 2011, **45**(18): 5945-5952.
- [16] Schalk-Otte S, Seviour R J, Kuenen J G, *et al.* Nitrous oxide (N_2O) production by *Alcaligenes faecalis* during feast and famine regimes [J]. *Water Research*, 2000, **34**(7): 2080-2088.
- [17] Tallec G, Garnier J, Billen G, *et al.* Nitrous oxide emissions from denitrifying activated sludge of urban wastewater treatment plants, under anoxia and low oxygenation [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(7): 2200-2209.
- [18] Otte S, Grobbsen N G, Robertson L A, *et al.* Nitrous oxide production by *Alcaligenes faecalis* under transient and dynamic aerobic and anaerobic conditions [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, **62**(7): 2421-2426.

CONTENTS

Observation Study on Aerosol Optical Properties and Radiative Forcing Using the Ground-based and Satellite Remote Sensing at Background Station During the Regional Pollution Episodes	ZHANG Xiao-ling, XIA Xiang-ao, CHE Hui-zheng, <i>et al.</i>	(2439)
<i>In-situ</i> Measurement of Atmospheric Methyl Chloroform at the Shangdianzi GAW Regional Background Station	YAO Bo, ZHOU Ling-xi, LIU Zhao, <i>et al.</i>	(2449)
Distribution of CO at Lin'an Station in Zhejiang Province	FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, LUAN Tian, <i>et al.</i>	(2454)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in Atmospheric Particles in Nanjing Northern Suburb in Summer	DUAN Qing, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(2460)
Characteristics of Water-soluble Organic Nitrogen of PM _{2.5} in Xi'an During Wintertime Non-haze and Haze Periods	CHENG Yu-ting, WANG Ge-hui, SUN Tao, <i>et al.</i>	(2468)
Effect of Sand Dust Weather on Major Water-soluble Ions in PM ₁₀ in Lanzhou, China	WANG Fang, CHEN Qiang, ZHANG Wen-yu, <i>et al.</i>	(2477)
Diversity of Bacterial Areasols in Precipitation of Shanghai Area	LIANG Zong-min, DU Rui, DU Peng-rui, <i>et al.</i>	(2483)
Concentrations and Deposition Fluxes of Heavy Metals in Precipitation in Core Urban Areas, Chongqing	PENG Yu-long, WANG Yong-min, QIN Cai-qing, <i>et al.</i>	(2490)
Anthropogenic VOC Emission Inventory and Contribution from Industrial Sources in Ningbo	LI Xuan, WANG Xue-song, LIU Zhong, <i>et al.</i>	(2497)
Evaluation and Selection of VOCs Treatment Technologies in Packaging and Printing Industry	WANG Hai-lin, WANG Jun-hui, ZHU Chun-lei, <i>et al.</i>	(2503)
Experimental Study on CO ₂ Absorption by Aqueous Ammonia-based Blended Absorbent	XIA Zhi-xiang, XIANG Qun-yang, ZHOU Xu-ping, <i>et al.</i>	(2508)
Preliminary Investigation on Emission of PCDD/Fs and DL-PCBs Through Flue Gas from Coke Plants in China	SUN Peng-cheng, LI Xiao-lu, CHENG Gang, <i>et al.</i>	(2515)
Distribution and Source of Particulate Organic Carbon and Particulate Nitrogen in the Yangtze River Estuary in Summer 2012	XING Jian-wei, XIAN Wei-wei, SHENG Xiu-zhen	(2520)
Characteristics of Optical Absorption Coefficients and Their Differences in Typical Seasons in Lake Qiandaohu	WANG Ming-zhu, ZHANG Yun-lin, SHI Kun, <i>et al.</i>	(2528)
Dynamic Distributions of Dissolved Oxygen in Lake Qiandaohu and Its Environmental Influence Factors	YIN Yan, WU Zhi-xu, LIU Ming-liang, <i>et al.</i>	(2539)
Source Analysis of Urea-N in Lake Taihu During Summer	HAN Xiao-xia, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i>	(2547)
Phytoplankton Community Structure and Its Succession in Isolated Lakes of Poyang-Junshan Lake	LIU Xia, QIAN Kui-mei, TAN Guo-liang, <i>et al.</i>	(2557)
Vertical Distribution and Relationship Between ²¹⁰ Pb _{ex} Activities and Nutrients in Sediment Cores of Two Different Eutrophication Level Lakes	WANG Xiao-lei, YANG Hao, GU Zhu-jun, <i>et al.</i>	(2565)
Simulation of Nitrate Pollution in Groundwater Using Pump-and-treat Optimization Method	JIANG Lie, HE Jiang-tao, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i>	(2572)
Variation of Water DOC During the Process of Pre-pressure and Coagulation Sedimentation Treatment	CHEN Wen-jing, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i>	(2579)
Adsorption of Perchlorate by Calcined Mg/Zn/Al Layered Double Hydroxides	WANG Hong-yu, LIU Yan	(2585)
Adsorption Kinetic Mechanism of Ionic Soluble Dye Mixture on Fly Ash	SUN De-shuai, ZHENG Qiang-qiang, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i>	(2590)
Effect of SDS on the Adsorption of Cd ²⁺ onto Amphoteric Modified Bentonites	WANG Jian-tao, MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, <i>et al.</i>	(2596)
Structural Changes of Aged Biochar and the Influence on Phenanthrene Adsorption	TANG Wei, GUO Yue, WU Jing-gui, <i>et al.</i>	(2604)
Photocatalytic Degradation Kinetics of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in TiO ₂ Dispersion and Its Mechanism	LI Ming-jie, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i>	(2612)
Characterizing the Interaction Between Roxarsone and Humic Acid by Fluorescence Quenching Experiment	ZHU Jiang-peng, MEI Ting, PENG Yun, <i>et al.</i>	(2620)
Modification of Activated Carbon Fiber for Electro-Fenton Degradation of Phenol	MA Nan, TIAN Yao-jin, YANG Guang-ping, <i>et al.</i>	(2627)
Investigation of Enhanced Low Carbon Wastewater Denitrification by Catalytic Iron	WANG Meng-yue, MA Lu-ming	(2633)
Denitrification Performance of PBS as a Solid Carbon Source of Denitrification	LIU Jia, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i>	(2639)
Concentrations, Distribution Characteristics and Electron Beam Radiolysis Degradation of PCDD/Fs in Waste Water from a Paper Mill	QING Xian, HUANG Jin-qiong, YU Xiao-wei, <i>et al.</i>	(2645)
Study on the Quality of Digested Piggery Wastewater in Large-Scale Farms in Jiaying	WEI Dan, WAN Mei, LIU Rui, <i>et al.</i>	(2650)
New Ways to Improve Volatile Fatty Acids Accumulation in Sludge Alkaline Fermentation System	LI Xiao-ling, PENG Yong-zhen, CHAI Tong-zhi, <i>et al.</i>	(2658)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Soils from Dishui Lake and Its Water Exchange Areas	GUO Xue, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i>	(2664)
Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment from Zhoushan Coastal Area, China	JIANG Min, Le Huy Tuan, MEI Wei-ping, <i>et al.</i>	(2672)
Contamination Levels and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Soils and Grasses from Lake Catchments in the Tibetan Plateau	XIE Ting, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang	(2680)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Soil from Jiufeng Mountain Range in Fujian, China	HUANG Huan-fang, QI Shi-hua, QU Cheng-kai, <i>et al.</i>	(2691)
Pollution Fingerprints and Sources of Perfluorinated Compounds in Surface Soil of Different Functional Areas	ZHANG Hong, ZHAO Liang, HE Long, <i>et al.</i>	(2698)
Distribution, Seasonal Variation and Influence Factors of Dissolved Inorganic Arsenic in the Sanggou Bay	LI Lei, REN Jing-ling, LIU Su-mei, <i>et al.</i>	(2705)
Distribution of Soil Heavy Metal and Pollution Evaluation on the Different Sampling Scales in Farmland on Yellow River Irrigation Area of Ningxia; A Case Study in Xingqing County of Yinchuan City	WANG You-qi, BAI Yi-ru, WANG Jian-yu	(2714)
Release of Mercury from Soil and Plant in Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area and Its Accumulation in Zebrafish	LI Chu-xian, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i>	(2721)
Residues and Health Risk Assessment of Sulfonamides in Sediment and Fish from Typical Marine Aquaculture Regions of Guangdong Province, China	HE Xiu-ting, WANG Qi, NIE Xiang-ping, <i>et al.</i>	(2728)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Dust of Qingdao City	ZHANG Chun-rong, WU Zheng-long, YAO Chun-hui, <i>et al.</i>	(2736)
Health Risk Assessment of Coke Oven PAHs Emissions	BO Xin, WANG Gang, WEN Rou, <i>et al.</i>	(2742)
Effects of Combined Pollution of Cd, Cu and Pb on Antioxidant Enzyme Activities of Earthworm in Soils	WANG Hui, XIE Xin-yuan	(2748)
Toxicity of Three Chlorophenols to Protozoa <i>Tetrahymena thermophila</i>	LI Ya-jie, CUI Yi-Bin, JIANG Li-juan, <i>et al.</i>	(2755)
Phytoexclusion Potential Studies of Si Fertilization Modes on Rice Cadmium	CHEN Zhe, TIE Bo-qing, LEI Ming, <i>et al.</i>	(2762)
Effects of Conservation Tillage on Soil CO ₂ and N ₂ O Emission During the Following Winter-Wheat Season	PAN Ying, HU Zheng-hua, WU Yang-zhou, <i>et al.</i>	(2771)
Mineralization of Soil Organic Carbon and Its Relationship with Soil Enzyme Activities in Apple Orchard in Weibei	JIA Man-li, GUO Hong, LI Hui-ke	(2777)
Steam and Air Co-injection in Removing TCE in 2D-Sand Box	WANG Ning, PENG Sheng, CHEN Jia-jun	(2785)
Effect of Cu ²⁺ on the Power Output of Dual-chamber Microbial Fuel Cell	MU Shu-jun, LI Xin-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i>	(2791)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from Sewage Sludge Composting by Continuous Aerated Turning Pile	ZHAO Chen-yang, WEI Yuan-song, GE Zhen, <i>et al.</i>	(2798)
Emissions of NH ₃ , N ₂ O, and NO from Swine Manure Solid Storage in Winter	DING Gang-qiang, HAN Sheng-hui, YUAN Yu-ling, <i>et al.</i>	(2807)
Variation Characteristics and Mathematical Model of Humic Substances in Landfill Leachates with Different Landfill Ages	HUANG You-fu, XU Xin-ya, FAN Liang-xin, <i>et al.</i>	(2816)
Research on the Variation Regularity of Effluent from the Leachate Reverse Osmosis Concentrate Recirculation	WANG Dong-mei, LIU Dan, LIU Qing-mei, <i>et al.</i>	(2822)
Quantitative Analysis on the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su	(2829)
Research Progress in Microbiological Characteristics in Combined N ₂ Removal Process by Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation	ZHAO Zhi-ru, HOU Yan-lin	(2834)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年7月15日 第35卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 7 Jul. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行