



全国中文核心期刊  
中国科技核心期刊

# 环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第9期

Vol.9 No.9

中国科学院 主办  
生态环境研究中心  
科学出版社 出版

9  
2015

## 目 次

### 水 污 染 防 治

紫外线消毒对3种大肠杆菌的灭活效果和耐药性影响 .....	张崇森	庄凯	巨欣	王晓昌(4097)
强化除磷型 A/O-MBR 工艺运行稳定性 .....	任金柱	李军	王朝朝	刘彬 高金华 常江(4102)
超声波紫外线一体化推流式反应器中试装置用于污水消毒 .....				
.....	郭浩	周瑛	周晓琴	李子富 闫圆圆 靳昕(4107)
Ca <sup>2+</sup> 强化短程硝化颗粒污泥培养 .....	吕永涛	贾燕妮	鞠恺	赵洁 苗瑞 王磊(4112)
猪场废水厌氧自电解处理过程中关键参数优化 .....	王云	朱能武	沈伟航	李小虎 吴平霄(4117)
碳纳米管稳定纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 的制备及降解染料橙 II .....		邓景衡	李佳喜	余侃萍 谢建国(4125)
湿式过氧化氢氧化活性艳蓝 KN-R .....	贺玲	刘红玉	杨春平	彭艳蓉 曾光明 王鹏 刘芬(4131)
草皮缓冲带对洱海流域面源污染的削减效果 .....			胡威	王毅力 储昭升(4138)
共培养条件下黄菖蒲和狭叶香蒲对铜绿微囊藻光合系统的影响 .....	陈国元	李青松	谢莆尧	陈燕虹(4145)
Fenton 试剂协同 TiO <sub>2</sub> 光催化降解三氯乙酸及协同机理 .....	王芬	赵宝秀	李想	李伟江 杨龙(4153)
城市大型缓流景观水体流场模拟及人工循环水动力优化 .....		贾泽宇	郑剑锋	孙力平 于静洁(4159)
短程硝化反硝化工艺处理低 C/N 餐厨废水 .....	张周	赵明星	阮文权	缪恒锋 任洪艳 黄振兴(4165)
改性天然菱铁矿去除水中六价铬 .....			周晓倩	郭华明 赵凯(4171)
2种载体对厌氧同步消化、反硝化的影响 .....	冉春秋	邹学军	范立明	崔玉波 周集体(4178)
基于有效去除铅(II)的中孔炭乙二胺改性及影响因素分析 .....				
.....	杨美蓉	李坤权	徐恩兵	乔小朵 潘根兴 郑正(4185)
城市污水处理过程中不同形态氮类营养物的转化特性 .....			金鹏康	宋利 任武昂(4193)
曝气对潜流人工湿地中木本植物的影响 .....	陈永华	吴晓芙	纪智慧	马群 陈明利(4199)
变权组合模型在景观水体水质模拟中的应用 .....			赵加斌	赵新华 彭森(4206)
鱼菜共生系统氮素迁移转化的研究与优化 .....	邹艺娜	胡振	张建	谢慧君 梁爽(4211)
基于虚拟治理成本法的生态环境损害量化评估 .....	蔡锋	陈刚才	彭枫	杨清玲 赵士波 鲜思淑 吴飞(4217)
漂浮型可见光催化剂 Fe-N-TiO <sub>2</sub> /FP-CTS 的制备及其对溶解性柴油的降解 .....				
.....	黄嘉瑜	王学江	卜云洁	张晶 马荣荣 赵建夫(4223)
非晶态 Co <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 的制备及对水中五氯苯酚的吸附 .....			孙梦圆	崔春月 吴娟 宋姿蓉(4228)
pH 对同步硝化反硝化生物膜内溶解氧分布的影响 .....			黄胜娟	荣宏伟 林孟霞(4233)
稻壳制备介孔状二氧化硅的光催化性 .....			穆浩荣	张玲玲 白淑琴(4239)
玉米秆碳源去除地下水硝酸盐 .....		李同燕	李文奇	胡伟武 冯传平(4245)
提高低 C/N 值农村生活污水中 TN 的去除效果 .....	匡武	王翔宇	周其胤	杨远盛(4252)
油田聚驱采出液乳化特性及其破乳-絮凝 .....	翁艺斌	阎光绪	李敏	翟星月 郭绍辉 张佩佩(4259)
西安某人工湖水水质时空分布特征及其荧光特性 .....		于佳真	王晓昌	薛涛 陈荣(4265)
改性钙基蒙脱土酸性条件下吸附油酸钠 .....	任瑞晨	张乾伟	石倩倩	李彩霞 王秀兰 孟媛媛(4273)
天然沸石对海水中氨氮的吸附特性 .....	王文华	赵瑾	张晓青	成玉 王静 张雨山 李陆杨(4281)
微孔曝气器脉冲式充氧效果 .....		徐鹏	单继宏	金晓航 于江忠 孙毅 张建中(4287)
厌氧、好氧、厌氧/好氧交替状态对活性污泥性质的影响 .....		杨波	单晓明	田晴 李方 马春燕(4293)
城市人工湖的生态治理 .....		徐后涛	赵凤斌	张玮 王丽卿 郑小燕(4300)
载钴催化剂的制备及对染料降解 .....	李洁冰	李玉龙	Asif Hussain	王瑾 李登新(4309)
低温季大型表流湿地对微污染水体脱氮效果及优化运行 .....				
.....	左倬	仓基俊	朱雪诞	成必新 胡伟 商志清 卿杰(4314)
沸石负载高锰酸钾去除低浓度氨氮 .....	郭华	王军林	张小燕	王娜 刘俊良(4321)
2-乙基蒽醌修饰石墨毡催化电极电化学降解土霉素废水二级出水 .....				
.....	李贵霞	岳琳	潘贵芳	刘艳芳 李伟 李再兴(4326)
抗菌剂三氯卡班在水溶液中的光降解 .....		冯振涛	刘海津	汪应灵 冯家豪(4333)
磁性水滑石快速吸附水体中 Cu(II) 离子 .....	张琪	罗琳	张嘉超	刘武嫦 胡伟斌(4339)
零价铁对水中六价铬还原性能及沉淀污泥中铬的固定化 .....	陈忠林	李金春子	沈吉敏	王斌远 樊磊涛(4345)
椰壳活性炭对水中 N-DBP 前体物的吸附 .....			张一凡	金腊华 周元(4353)

混凝和活性炭吸附深度处理制药废水中有机物去除特征 .....	崔凤国	杨 鹏	张伟军	王东升(4359)
Fenton 试剂氧化处理火炸药污染土壤淋洗液 .....	薛江鹏	王建中	赵泉林	王中友 叶正芳(4365)
微波法对吸附扑热息痛废水活性炭的再生 .....	吴 坚	夏洪应	彭金辉	张利波 郑照强 张声洲(4371)
ES 稳定重金属污染底泥效果 .....	蒋玉广	袁珊珊	杨 伟	梁静波 巢军委(4376)
<i>Halothiobacillus neapolitanus</i> 脱硫性能及限制性因素影响 .....			冯守帅	陈金才 杨海麟(4385)
曝气速率对附加微通道湍流促进器 SMBR 流体动力学性能的影响 .....			解 芳	王建敏 刘进荣(4391)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>0</sup> 、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> 、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> 3种体系处理印染废水 .....			姚 兴	颜幼平 冯 霞(4398)
以游泳馆污水为处理对象的 SBR 中不同污泥负荷下氨氧化菌群落的演变 .....				
.....	薛士琼	孙宝盛	于凤庆	王明圆 李 恺 薛圆圆(4403)
环糊精改性蛭石对水中 Cr(VI) 的吸附 .....			张太亮	吴 凤 阳 萍 欧阳斌(4409)
滤材的表面改性对淤泥脱水过程中渗透性能的影响 .....			浩 婷	王 曦 周 颜 吴 燕(4415)
不同混凝剂处理低温低浊水 .....				洪 云 徐 慧(4421)
SMBBR 工艺不同填料处理生活污水 .....	李卫平	李 杰	朱浩君	杨文焕 敬双怡 殷震育 刘 燕(4427)

## 大气污染防治

煤矿井下高压喷雾雾化特性研究 .....	王鹏飞	刘荣华	汤 梦	张 文	桂 哲(4433)
露天堆场防风抑尘网遮蔽效果的数值模拟 .....			潘武轩	宋翀芳	何鸿展(4440)
TEPA/TETA 改性 SBA-15 对 CO <sub>2</sub> 吸附性能的影响 .....			魏建文	和凯凯	孟令硕 廖 雷(4447)
改性粉煤灰基吸附剂烟气脱汞 .....			郑慧敏	刘清才	王 铸 孟 飞 牛德良(4453)
改性 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 脱硫剂脱除 H <sub>2</sub> S 反应特性 .....	沈洪波	张 辉	刘应书	李皓琰	张 贺 郝智天(4458)
一株鱼粉加工硫化氢恶臭气体脱除菌株的分离与鉴定 .....			孙佩璇	娄永江	庄荣玉 严小军(4465)
北京市近 12 年空气污染变化特征及其与气象要素的相关性分析 .....	谢志英	刘 浩	唐新明	李腾腾	张文君(4471)
循环灰加湿量对密相塔半干法脱硫效率的影响 .....			韩剑宏	黄永海	卢熙宁 童震松(4479)
折流式反应器空气净化效果 .....			刘 鹏	郑 洁	宋雪瑞 王小艳(4483)

## 固体废物处置

市政污泥干化动力学研究 .....	范海宏	武亚磊	李斌斌	马 增(4488)	
响应曲面法优化 CO <sub>2</sub> 活化制备夏威夷坚果壳基活性炭 .....	程 松	张利波	夏洪应	彭金辉	张声洲 周朝金(4495)
胞外聚合物对生物浸出线路板金属粉末中铜的作用 .....			杨 崇	朱能武	崔佳莹 吴平霄(4503)
微波超声协同处理废弃印刷线路板中非金属 .....			蔡丽楠	殷 进	张 桐 孔晓露(4509)
水淬钢渣碳化固定 CO <sub>2</sub> .....	涂茂霞	雷 泽	吕晓芳	赵宏欣	王丽娜 张军玲 陈德胜 宋文婉 齐 涛(4514)
O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> 气氛下市政污泥混煤燃烧及动力学特性 .....			邵志伟	黄亚继	严玉朋 刘长奇(4519)
提高硅钙渣胶凝活性的热活化实验 .....			杨志杰	孙俊民	张战军 苗瑞平(4526)
医疗废物处理中生物指示剂湿热灭菌动力学方程 .....			靳登超	李 阳	鲍振博 刘 娜(4531)
三七渣固态发酵生产康宁木霉生防菌 .....	谭显东	王君君	王 浪	羊依金	郭俊元 彭 兰 覃璐琳(4535)
3 种畜禽粪便产气特性差异分析 .....			陈 芬	李 伟	刘奋武 张吴平 李筱梅 卜玉山(4540)
黑曲霉固态发酵三七渣产纤维素酶 .....			黄 凡	谭显东	胡 伟 羊依金 林巧玉 任晓霞(4547)
常温下好氧颗粒污泥的形成过程及除污性能 .....			姚 力	信 欣	郭 毅 宋 幻 李 姣(4553)
垃圾填埋场 HDPE 膜漏洞密度及其影响因素的统计分析 .....			徐 亚	能昌信	刘玉强 刘景财 董 路(4558)
富集同型产乙酸菌污泥厌氧产酸 .....			王 晋	李习伟	符 波 杨 彦 刘 和(4565)

## 土壤污染防治

海泡石及其复配原位修复镉污染稻田 .....	梁学峰	韩 君	徐应明	谭适娟	雷 勇 罗文军(4571)
水泥固封镉污染土离子释放规律与微观结构 .....				董祯琴	陆海军 李继祥(4578)

## 环境生物技术

嗜酸氧化亚铁硫杆菌脱煤矸石中硫影响因素的筛选及条件优化 .....					
.....	赵尚明	何 环	于忠琦	黄冠华	冷云伟 陶秀祥(4585)
高岭土固定 GY2B 优化其降解性能 .....			李跃武	吴平霄	李丽萍 党 志(4591)

## 环境 监 测

成都市道路细颗粒物污染特征 .....	袁小燕	叶芝祥	杨怀金	张 菊(4598)
基于远程图像色度的点源水质监测方法 .....			李 文	杨守波 罗学科(4603)
海洋石油工程新型溢油监测系统研究 .....	隋迎光	彭吉友	刘志明	任 华(4609)

# 玉米秆碳源去除地下水硝酸盐

李同燕<sup>1</sup> 李文奇<sup>2\*</sup> 胡伟武<sup>1,3</sup> 冯传平<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院,北京 100083; 2. 中国水利水电科学研究院,北京 100044;  
3. 中国地质大学(北京)期刊中心,北京 100083)

**摘要** 研究比较了经氢氧化钠、氨水预处理的玉米秆和玉米芯作为生物反硝化碳源时,不同氮负荷条件下的脱氮性能。结果表明,经3%氢氧化钠溶液预处理的玉米秆,在不同氮负荷下均具有较高的硝酸盐去除率,最高达到了97.17%。在原位净化模拟实验中,用该方法预处理的玉米秆作为可渗透反应墙(PRB)的填充介质,硝酸盐和总氮的去除率分别达到了89.68%和84.97%,且出水中没有亚硝酸盐氮和氨氮的积累。结果表明,经3%氢氧化钠溶液预处理的玉米秆,可以作为地下水原位净化修复的固相碳源。

**关键词** 预处理 玉米秆 PRB 固体碳源 反硝化

**中图分类号** X523 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2015)09-4245-07

## Performances of bio-denitrification using maize stalks as carbon source for nitrate-contaminated groundwater in-situ remediation

Li Tongyan<sup>1</sup> Li Wenqi<sup>2</sup> Hu Weiwu<sup>1,3</sup> Feng Chuanping<sup>1</sup>

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China;  
2. China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100044, China;  
3. The Journal Center, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract** This study compared the denitrification performances at different nitrogen loadings when using maize stalks and maize cobs pretreated by sodium hydroxide and ammonia solution, respectively. The results showed that the nitrate removal efficiency was higher at different nitrogen loadings when using maize stalks pretreated by 3% NaOH solution (by weight) as carbon sources, and the highest nitrate removal efficiency reached 94.76%. In in-situ simulation experiments, maize stalks pretreated by 3% NaOH solution were considered as the packing medium of permeable reactive barrier(PRB). Results showed that the nitrate and TN removal efficiencies were 89.68% and 84.97%, respectively, and no accumulation of nitrite and ammonium was observed. These results indicated that it was applicable using maize stalks pretreated by 3% NaOH solution as carbon sources for nitrate-contaminated groundwater in-situ remediation.

**Key words** pretreatment; maize stalks; PRB; solid carbon source; denitrification

水资源是人类生存、发展不可或缺的重要部分,它关系着整个社会的发展与前进。地球上的淡水资源仅占全球水量的4.9%,其中地下水占淡水资源的30%。而我国以地下水为主要饮用水源的人口占总人口的70%<sup>[1]</sup>。近年来,随着我国工业化进程的推进,大量的生活污水和工业废水排放到水源中,使污染物浓度不断上升,通过渗滤作用导致地下水中污染物浓度升高。在我国,地下水硝酸盐污染已经相当严重,一些农村地区甚至超过了130 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L<sup>[2]</sup>。目前,我国大约有3 500万人在饮用受到硝酸盐污染的水,而且东北、西北、华北地区硝酸盐的污染已经十分严重<sup>[3]</sup>。饮用受到硝酸盐污

染的地下水,会对人体的健康造成很大危害,如高铁血红蛋白症,癌症<sup>[4]</sup>等。为确保居民饮用水安全,世界卫生组织(WHO)规定了地下水饮用标准为10 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L,我国规定饮用地下水源的Ⅲ类标准为20 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L(GB/T14848-93)。

目前,国内外治理地下水硝酸盐污染的技术主要有异位修复技术和原位修复技术<sup>[5,6]</sup>,由于原位

基金项目:国家科技支撑计划项目(2012BAJ25B00)

收稿日期:2015-03-26; 修订日期:2015-05-13

作者简介:李同燕(1988—),女,硕士,主要从事地下水污染净化技术研究。E-mail:1007115869@qq.com

\* 通讯联系人,E-mail:liwenqi@iwhr.com

修复技术具有处理费用低廉,污染物暴露率低,环境扰动性小等优点,已经成为一种很有前景的地下水污染修复技术,其中可渗透反应墙技术(permeable reactive barrier, PRB)<sup>[7]</sup>应用最为广泛。在PRB技术中,生物反硝化技术由于其经济高效的特点,越来越受到人们的青睐<sup>[8]</sup>。但是地下水中的有机碳含量较低,不足以支持生物反硝化的进行,所以需要在反硝化过程中投加外部碳源。目前,常用的碳源主要有液相碳源和固相碳源2种。液相碳源主要有乙醇、乙酸钠、甲醇等<sup>[9-11]</sup>。但是,液相碳源具有不可控性,易造成二次污染,而且其后期的运行和维护也比较困难。因此,近年来固相碳源反硝化技术渐进入人们的视野,固相碳源既可作为生物反硝化的电子供体,也可作为微生物的载体,而且固相碳源可控性好,利于系统后期的稳定运行。固相碳源主要有棉花、纸、可生物降解的聚合物、玉米芯等<sup>[12-15]</sup>。由于我国是一个农业大国,每年的农业废弃物产量很高,而一部分农业废弃物可作为固相碳源使用,这样既减少了对环境的危害,又可充分利用农业废弃物的剩余价值。

本研究采用3%氢氧化钠溶液和4%氨水预处理的玉米秆和玉米芯作为碳源,以未处理的玉米秆和玉米芯作为对照,分析其释碳性能和在不同氮负荷下的脱氮效果,优选出合适的碳源,进行地下水原位净化模拟实验,以期为生物反硝化工艺在原位修复工程的实际应用中提供技术参考。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

(1)碳源。本实验在天津蓟县农村进行,玉米秆和玉米芯均取自当地农户农田,为当年成熟植株,品种为华农118号。玉米秆取用整株玉米秆的中间部位,玉米芯取用去除玉米粒后的整个玉米芯。玉米秆和玉米芯在使用前去除枯叶,茎秆剪成2~3 cm长的小段,分别用3%氢氧化钠溶液和4%氨水浸泡24 h,然后用流水冲洗干净,使其不残留NaOH和氨。本文中,未处理的玉米秆和玉米芯简称为玉米秆和玉米芯,用氢氧化钠溶液预处理过的玉米秆和玉米芯简称为NaOH玉米秆和NaOH玉米芯,用氨水预处理过的玉米秆和玉米芯简称为氨水玉米秆和氨水玉米芯。

(2)实验用水。静态实验用水由KNO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>和KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>配置而成,使N/P为6:1,

K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>和KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>作为pH缓冲剂,使pH保持在7.0左右,地下水原位净化模拟实验用水抽取自天津蓟县的地下水。

(3)接种污泥。实验所用的接种污泥取自北京清河污水处理厂,然后对接种污泥进行反硝化菌富集培养一个月,每3 d换一次培养液。培养液主要成分为C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> 0.1562 g/L; KNO<sub>3</sub> 0.37 g/L; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.044 g/L; CH<sub>3</sub>OH 320 μL/L。污泥富集培养后,污泥浓度(MLSS)和污泥容积指数(SVI)分别为2 817 mg/L和102 mL/g。

### 1.2 实验装置

静态释放实验和反硝化实验的反应器均为500 mL的锥形瓶,瓶口用橡胶塞密封,橡胶塞上打有排气孔和取样孔。

地下水原位净化模拟实验装置见图1。该模拟装置由配水池、蠕动泵、进水槽、含水层介质、PRB反应墙、出水槽、循环水槽等组成。模拟装置为长方体,长×宽×高为160 cm×40 cm×50 cm,由玻璃钢制成。整个模拟装置通过蠕动泵来调节进水量。在整个装置的外面有一层循环水槽,该水槽中的水是直接抽取地下水,循环保温,以确保模拟实验槽温度与地下水温度相一致。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 静态释放实验

COD<sub>Mn</sub>静态释放实验:分别取玉米秆、NaOH玉米秆、氨水玉米秆、玉米芯、NaOH玉米芯、氨水玉米芯5 g(干重),放入到6个500 mL的锥形瓶,每个锥形瓶加入500 mL的去离子水,放置在20℃的培养箱中,每隔2 d取样测定COD<sub>Mn</sub>、pH并重新换水,考察其碳释放特性。

氮静态释放实验:与COD<sub>Mn</sub>静态释放实验相同的装置,每隔3 d取样测定NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、pH,不重新换水,分析其释放氮污染物的特性。

#### 1.3.2 反硝化静态实验

分别取玉米秆、NaOH玉米秆、氨水玉米秆、玉米芯、NaOH玉米芯、氨水玉米芯5 g(干重),放入到6个500 mL的锥形瓶,每个锥形瓶加入450 mL的去离子水和20 mL接种污泥,放置在20℃的培养箱中,每天取样测定NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、pH。根究我国地下水硝酸盐污染程度不同,静态反硝化实验共做3组,分为低、中、高污染浓度进行实验,相对应的将硝酸盐起始浓度分别设置为30、80和150 mg/L。每组实验设置一个平行实验,将实验结果进

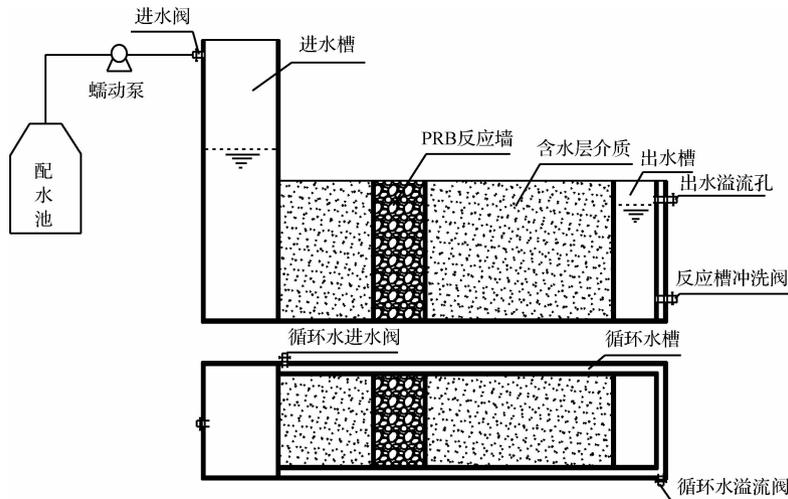


图1 地下水原位净化模拟装置

Fig. 1 Schematic diagram of the groundwater in-situ remediation system

行统计学分析,得出各平行实验数据的偏差均小于 1.5 mg/L,故取平行实验的算数平均值进行分析。

### 1.3.3 地下水原位模拟实验

将 250 g(干重)NaOH 玉米秆和 150 mL 接种污泥放置在 PRB 反应墙中,含水层介质使用孔隙率为 35% 的沙子填充。实验开始前,先用自来水对整个实验装置预冲洗 5 h,以消除沙子本身的影响。通过抽水泵将地下水抽取到地面配水池中,然后添加  $\text{KNO}_3$  配制成 30 mg  $\text{NO}_3^-$ -N/L 的实验用水。用水泵向循环水槽中注入地下水,保证整个模拟装置与地下水的温度相一致。

本实验,首先考察了静态条件下的硝酸盐去除效果。实验时,将实验用水加注至砂滤层顶面。每 3 d 取样测定  $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、TN、pH、DO。

### 1.4 分析方法

本实验中各项水质指标的检测方法,均采用《水和废水监测分析方法》中规定的标准测试方法进行。实验数据采用 SPSS 19.0 统计软件进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 释放实验

#### 2.1.1 释碳实验分析

玉米秆和玉米芯含有较高成分的纤维素物质,主要由纤维素、半纤维素、木质素组成,还含有多糖类物质<sup>[16]</sup>。其中玉米秆和玉米芯中纤维素、半纤维素、木质素分别各占 37.72%、29.17%、9.47%<sup>[15]</sup>和

32%~36%、35%~40%、17%~20%<sup>[17]</sup>。

6 种碳源  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的释放情况如图 2(d) 所示,不同预处理方法对释碳效果存在显著差异 ( $P < 0.05$ )。由图 2(d) 可以看出,随着时间的推移,6 种材料释放的有机物含量在第 2 d 时达到最多,前 4 d  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的释放速率依次为:NaOH 玉米秆 > 玉米秆 > 氨水玉米秆 > 玉米芯 > NaOH 玉米芯 > 氨水玉米芯,然后急剧下降,最后趋于稳定状态。而  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  释放总量依次为:NaOH 玉米秆 > 玉米秆 > 氨水玉米秆 > 玉米芯 > 氨水玉米芯 > NaOH 玉米芯。其中单位干重 NaOH 玉米秆  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的总释放量为 71.57 mg/g,而单位干重 NaOH 玉米芯  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的总释放量为 40.56 mg/g。6 种材料每 2 d 的释碳量在第 16 天后基本保持稳定且相差不大,保持在 7~9 mg/L 之间,且一直到第 26 天实验结束时,释碳量都没有大的变化。

#### 2.1.2 释氮实验分析

图 2 展示了 6 种碳源释放含氮化合物的情况。如图 2(a) 所示,3 种玉米秆碳源释放的硝酸盐氮比相应的玉米芯碳源要多,而且玉米秆释放硝酸盐氮持续的时间比比玉米芯要长。其中 NaOH 玉米秆释放的硝酸盐氮最多,浓度为 9.3 mg/L,氨水玉米芯最少,浓度为 3 mg/L。其中单位干重 NaOH 玉米秆硝酸盐氮释放量为 0.026 mg/g。从图 2(b) 和 (c) 中可以看出,6 种碳源材料都释放了一定量的亚硝酸盐和氨氮,其中释放最多的为玉米秆,释放了 0.21 mg  $\text{NO}_2^-$ -N/L 和 18.9 mg  $\text{NH}_4^+$ -N/L,其他碳源的释放量都均衡在 0.08 mg  $\text{NO}_2^-$ -N/L 和 4.8 mg  $\text{NH}_4^+$ -N/L

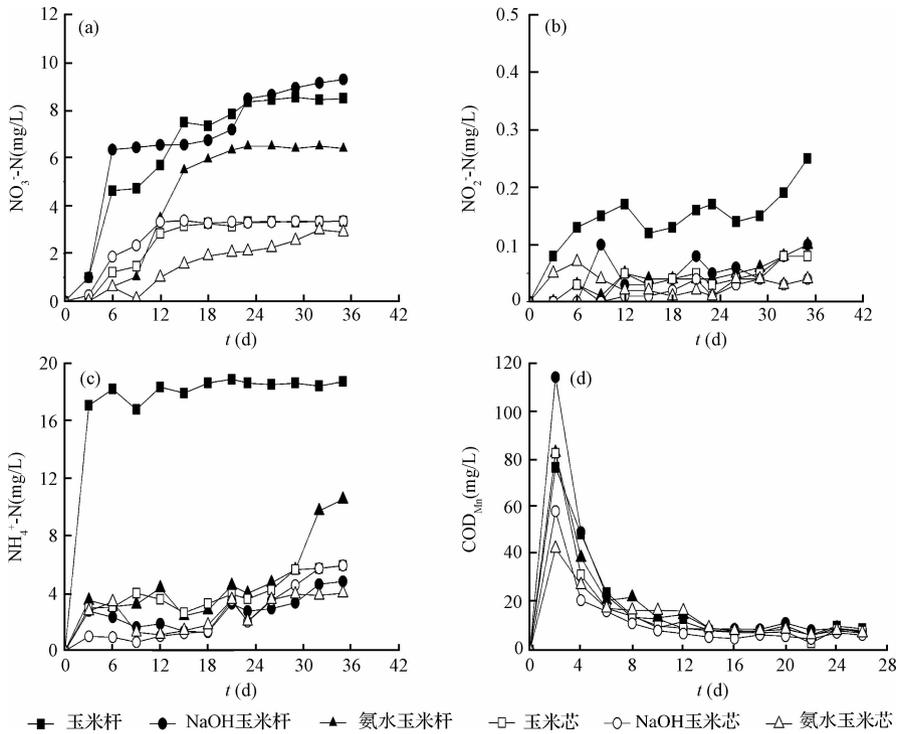


图2 不同预处理方式对碳源溶出物的影响

Fig. 2 Effects of different pretreatments on dissolved substances from carbon sources

左右。该结果说明,预处理过的碳源释放含氮化合物量大幅下降。对玉米秆和玉米芯进行预处理,可以减轻其氮污染物对水体影响。用氨水处理过的碳源,易产生氨氮残留,对地下水造成污染。所以,用3%氢氧化钠溶液预处理过的玉米秆是相对合适的原位反硝化碳源。

## 2.2 静态反硝化实验

### 2.2.1 脱氮效果分析

图3为静态反硝化实验的运行结果。如图3中(a)、(b)和(c)分别表示初始硝酸盐氮浓度为30 mg/L、80 mg/L、150 mg/L时的运行结果。由图3(a)可知,不同氮负荷条件下,针对6种碳源的反硝化效果进行单变量方差分析,发现它们有着显著性差异( $P < 0.05$ )。玉米秆和玉米芯的反效果效果存在显著性差异( $P < 0.05$ ),玉米秆的脱氮效率明显要优于玉米芯。当初始硝酸盐浓度为30 mg/L时,第6天硝酸盐的浓度达到最低,去除率均为95%左右;当初始硝酸盐浓度为80 mg/L时,第9天硝酸盐的浓度达到最低,去除率均为94%左右;当初始硝酸盐浓度为150 mg/L时,第11天硝酸盐浓度达到最低,去除率均为97%左右。当初始浓度为80 mg/L和150 mg/L,用NaOH玉米秆作为碳源能显著的提高硝酸盐的去除速率( $P < 0.05$ ),硝酸盐浓度在

第4天和第7天降到了最低,分别为5.5 mg/L和4.25 mg/L。实验运行后期普遍出现了硝酸盐浓度略有上升的情况,这可能是由氨氧化作用引起的,氨氧化细菌能与厌氧异养细菌共存,并将氨氧化成硝酸盐<sup>[18]</sup>,而且碳源本身也会释放一定量的硝酸盐。

### 2.2.2 亚硝酸盐和氨氮的积累

实验过程中亚硝酸盐和氨氮的积累情况,如图3(B)和(C)所示。由图3(B)可知,实验前半阶段出现了亚硝酸盐的积累,并且随着硝酸盐初始浓度的递增,亚硝酸盐积累浓度也呈增长趋势。这种现象的原因是亚硝酸盐是反硝化过程中的中间产物,而且高浓度的硝酸盐会抑制亚硝化还原酶的活性,因此会导致亚硝酸盐的积累,之后硝酸盐浓度下降,减少了抑制作用,从而亚硝酸盐浓度下降<sup>[19]</sup>。玉米秆和玉米芯的亚硝酸盐积累量明显比预处理过的玉米秆和玉米芯高,其中NaOH玉米秆亚硝酸盐的积累量最少,而且在最短的时间内亚硝酸盐浓度降到最低(0.1 mg/L左右)。

从图3(C)中可以看出,不同氮负荷情况下,氨氮的积累情况相差不多。3组实验中,以玉米秆为碳源时,氨氮的积累最为严重,最多时达到了33.7 mg/L,其他均稳定在1 mg/L以下。由图3(C)可

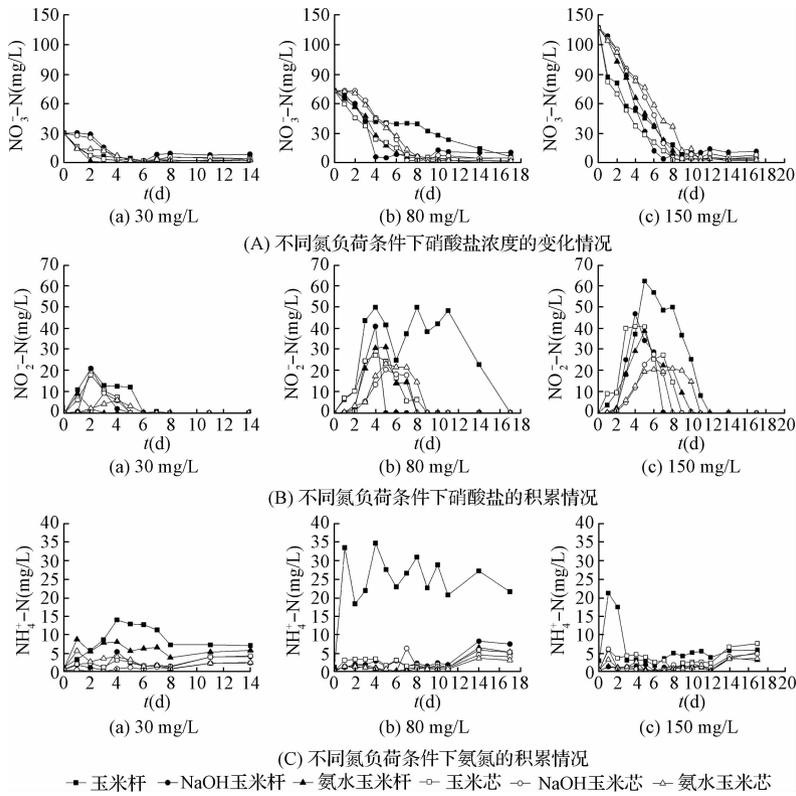


图 3 碳源不同预处理方式对氮污染物去除效果的影响

Fig. 3 Effects of different pretreatments for carbon source on the nitrogenous pollutants removal efficiency

以看出,实验运行后期,出现了氨氮上升的情况,这可能是由碳源本身释放的氨氮所造成的,这与图 2(c)的结果相一致。

由此实验可以得出,用 3% 氢氧化钠溶液预处理的玉米秆是较为合适的原位生物反硝化固相碳源。

### 2.3 地下水原位净化模拟实验

地下水原位净化模拟实验的基本反应条件为:进水温度 10 ~ 15℃、pH 7.0 ~ 8.0、DO 5.0 mg/L 左右。N/P 比对反硝化效果也有一定的影响,磷源是微生物生长所必需的营养物质,研究表明,进水 P/N 比为 0.01 ~ 0.02 时,适宜反硝化进行,当进水磷浓度小于 0.25 mg/L 会限制反硝化的进行<sup>[20]</sup>。本研究中,PRB 反应区和出水中 TP 一直保持在 0.4 ~ 0.6 mg/L 之间,说明实验中不需要额外添加磷源来保证反硝化的正常进行。Wang 等<sup>[21]</sup>研究表明,根据完全反硝化作用的反应式得出 C/N(COD/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)理论值为 2.86,而实际应用中 C/N 比大于 5 时,反硝化作用的效果较好,C/N 比最优值一般在 5 ~ 10 之间<sup>[22]</sup>。对静态释碳实验数据进行 TOC 分析,得出 NaOH 玉米秆释放液中 TOC 占 COD<sub>m</sub> 的 55.7%。根据静态释碳实验得出,单位干重 NaOH

玉米秆 COD<sub>m</sub> 的总释放量为 71.57 mg/g,即单位干重 NaOH 玉米秆 TOC 的总释放量为 39.86 mg/g。而原位净化模拟实验在 PRB 反应区添加 250 g 碳源,经过计算可以得出 C/N(COD/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)约为 10.64,即 TOC/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 约为 5.93,处在反硝化最佳碳氮比的范围。

图 4 所示为地下水原位净化模拟实验结果。如图 4(a)所示,在第 3 天取样时,PRB 反应区和出水的硝酸盐浓度就已经从 30 mg/L 分别降到了 4.75 mg/L 和 21 mg/L,这说明 PRB 反应区的微生物已经发挥了重要作用。随着时间的推移,PRB 反应区的硝酸盐浓度基本保持在 5 mg/L,而出水的硝酸盐浓度一直在下降,直到第 52 天降到 3.25 mg/L 后保持稳定,硝酸盐的去除率一直呈现上升趋势,最后达到了 89.68%。由图 4(e)可以得知,第 12 天 PRB 反应区的 TN 就由进水的 30 mg/L 降到了 8.59 mg/L,然后一直保持稳定,而出水 TN 浓度一直持续下降。TN 的去除率在整个实验过程中一直呈现上升趋势,直到实验结束达到 84.97%。这是因为 PRB 反应区是反硝化作用的主要作用区域,硝酸盐和 TN 的浓度降低很快,这就会在整个模拟区域形成一个很大

的浓度差,从而导致硝酸盐和 TN 由出水区域向 PRB 反应区扩散,使得出水硝酸盐和 TN 浓度降低。从图 4(d)中可以看出,整个反应过程 PRB 反应区和出水均能监测到  $COD_{Mn}$  的存在,而且最后稳定在 25 mg/L 和 8 mg/L 左右,这说明 NaOH 玉米秆能够长期有效地为原位生物反硝化提供有机质。

由图 4(b)和(c)可知,实验过程中出现了亚硝酸盐和氨氮的积累现象,PRB 反应区亚硝酸盐和氨氮的积累量明显高于出水,最高达到了 2.1 mg  $NO_2^-$ -N/L 和 3.2 mg  $NH_4^+$ -N/L,这是因为 PRB 反应区是地下水原位净化模拟的反应主体,硝酸盐的去除主要是发生在这里,而出水的亚硝酸盐和氨氮分别稳定在 0.2 mg  $NO_2^-$ -N/L 和 0.4 mg  $NH_4^+$ -N/L。这表明,将用 3% 氢氧化钠溶液预处理过的玉米秆作为原位生物反硝化碳源时,既能保证高的反硝化效率,又避免了亚硝酸盐和氨氮的积累。

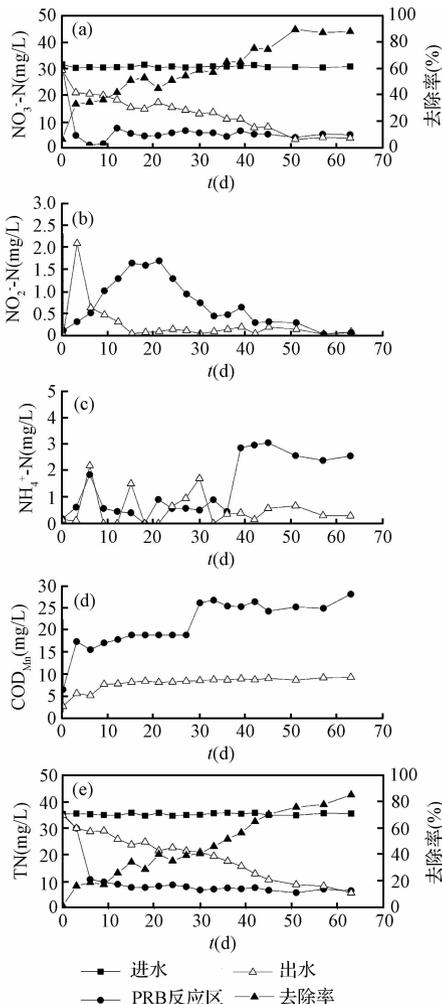


图4 地下水原位模拟实验效果

Fig. 4 Results of groundwater in-situ simulation experiments

### 3 结论

(1) NaOH 玉米秆、玉米秆、氨水玉米秆、玉米芯、氨水玉米芯、NaOH 玉米芯释放  $COD_{Mn}$  的总量依次减少。玉米秆和玉米芯释放含氮化合物的量明显比预处理过的玉米秆和玉米芯多。

(2) 以 NaOH 玉米秆为碳源时,硝酸盐的去除率,在初始硝酸盐浓度为 30 mg  $NO_3^-$ -N/L、80 mg  $NO_3^-$ -N/L、150 mg  $NO_3^-$ -N/L 时,分别达到了 94.76%、93.12% 和 97.17%,且没有亚硝酸盐积累现象。

(3) 地下水原位净化模拟实验中,进水硝酸盐初始浓度为 30 mg/L 时,硝酸盐和总氮的去除率分别达到了 89.68% 和 84.97%,同时,出水中也没有出现亚硝酸盐和氨氮积累的现象。

### 参考文献

- [1] 韩宁,魏连启,刘久荣,等. 地下水中常见有机污染物的原位治理技术现状. 城市地质, 2009, 4(1): 22-30  
Han Ning, Wei Lianqi, Liu Jiurong, et al. Progresses in the in-situ groundwater treatment technologies for organic contaminants. Urban Geology, 2009, 4(1): 22-30 (in Chinese)
- [2] Wan Dongjin, Liu Huijuan, Qu Jiuhui, et al. Using the combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification system for groundwater denitrification. Bioresource Technology, 2009, 100(1): 142-148
- [3] 闫素云,匡颖,张焕祯. 硝酸盐氮污染地下水修复技术. 环境科技, 2011, 24(S2): 7-10  
Yan Suyun, Kuang Ying, Zhang Huanzhen. Remediation of groundwater polluted by nitrate nitrogen. Environmental Science and Technology, 2011, 24(S2): 7-10 (in Chinese)
- [4] Allan S., Cakici H. Biological denitrification of drinking water in a slow sand filter. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148(1-2): 253-258
- [5] Gómez M. A., Rodelas B., Sáez F., et al. Denitrifying activity of *Xanthobacter autotrophicus* strains isolated from a submerged fixed-film reactor. Applied Microbiology and Biotechnology, 2005, 68(5): 680-685
- [6] Schipper L. A., Vojvodě-Vukově M. Nitrate removal from groundwater and denitrification rates in a porous treatment wall amended with sawdust. Ecological Engineering, 2000, 14(3): 269-278
- [7] 刘菲,黄园英,何小娟. 与铁相关的几种渗透反应格栅材料性能的比较. 地学前缘, 2005, 12(S1): 170-175  
Liu Fei, Huang Yuanying, He Xiaojuan. Comparison of capabilities of permeable reactive barrier (PRB) mediums

- related to iron. *Earth Science Frontiers*, **2005**, 12(S1): 170-175(in Chinese)
- [8] 宋晓薇, 蒋亚萍, 陈余道, 等. 2种生物反硝化法去除地下水中硝酸盐的研究. *环境科学与技术*, **2013**, 36(5): 108-111  
Song Xiaowei, Jiang Yaping, Chen Yudao, et al. Two biological denitrifications to remove nitrate from groundwater. *Environmental Science & Technology*, **2013**, 36(5): 108-111(in Chinese)
- [9] Hamazah Z., Ghararah A. Biological denitrification of high nitrate water: influence of type of carbon source and nitrate loading. *Journal of Environmental Science and Health*, **2006**, 31(7): 1651-1668
- [10] 曹相生, 钱栋, 孟雪征. 乙酸钠为碳源时的污水反硝化规律研究. *中国给水排水*, **2011**, 27(21): 76-79  
Cao Xiangsheng, Qian Dong, Meng Xuezheng. Characteristics of denitrification process with sodium acetate as sole carbon source. *China Water & Wastewater*, **2011**, 27(21): 76-79(in Chinese)
- [11] Rustige H., Nolde E. Nitrogen elimination from landfill leachates using an extra carbon source in subsurface flow constructed wetlands. *Water Science and Technology*, **2007**, 56(3): 125-133
- [12] Volokita M., Abelivich A., Soares M. I. M. Denitrification of groundwater using cotton as energy source. *Water Science and Technology*, **1996**, 34(1-2): 379-385
- [13] 金赞芳, 陈英旭, 小仓纪雄. 以纸为碳源去除地下水硝酸盐的研究. *应用生态学报*, **2004**, 15(12): 2359-2363  
Jin Zangfang, Chen Yingxu, Ogura N. Using paper as the carbon source for groundwater nitrate removal. *Chinese Journal of Applied Ecology*, **2004**, 15(12): 2359-2363(in Chinese)
- [14] Takahashi M., Yamada T., Tanno M., et al. Nitrate removal efficiency and bacterial community dynamics in denitrification processes using Poly(L-lactic acid) as the solid substrate. *Microbes and Environments*, **2011**, 26(3): 212-219
- [15] 李国朝, 张新华, 陈捷, 等. 以玉米芯为碳源和生物膜载体的反硝化反应器启动性能研究. *安徽农业科学*, **2011**, 39(10): 5994-5995  
Li Guochao, Zhang Xinhua, Chen Jie, et al. Study on the starting performance of denitrification reactor with corncob as carbon source and biofilm carrier. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, **2011**, 39(10): 5994-5995(in Chinese)
- [16] 康爱彬, 程艳坤, 霍鹏, 等. 农业废弃物为碳源去除硝酸盐氮研究. *安徽农业科学*, **2012**, 40(6): 3510-3512  
Kang Aibin, Chen Yankun, Huo Peng, et al. Study on removing nitrate with agriculture waste as carbon source. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, **2012**, 40(6): 3510-3512(in Chinese)
- [17] 吕晓霞, 李海燕, 黄克瀛. 不同预处理方法对玉米芯成分的影响. *林产化工通讯*, **2004**, 38(2): 11-13  
Lv Xiaoxia, Li Haiyan, Huang Keying. Effect of different pretreatment methods on constituents of corn-cob component. *Journal of Chemical Industry of Forest Products*, **2004**, 38(2): 11-13(in Chinese)
- [18] Xu Xiaochen, Xue Yuan, Wang Dong, et al. The development of a reverse anammox sequencing partial nitrification process for simultaneous nitrogen and COD removal from wastewater. *Bioresource Technology*, **2014**, 155: 427-431
- [19] Peng Yongzhen, Zhu Guibing. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2006**, 73(1): 15-26
- [20] Boltz J. P., Morgenroth E., Daigger G. T., et al. Method to identify potential phosphorus rate-limiting conditions in post-denitrification biofilm reactors within systems designed for simultaneous low-level effluent nitrogen and phosphorus concentrations. *Water Research*, **2012**, 46(19): 6228-6238
- [21] Wong B. T., Lee D. J. Denitrifying sulfide removal and carbon methanogenesis in a mesophilic, methanogenic culture. *Bioresource Technology*, **2011**, 102(12): 6673-6679
- [22] Zhao Yongjun, Zhang Hui, Xu Chao, et al. Efficiency of two-stage combinations of subsurface vertical down-flow and up-flow constructed wetland systems for treating variation in influent C/N ratios of domestic wastewater. *Ecological Engineering*, **2011**, 37(10): 1546-1554