

# 改性黄铁矿为电子供体的生物反硝化脱氮性能

邵磊, 唐玉朝\*, 伍昌年, 薛莉婷, 王坤, 黄显怀

(安徽建筑大学 环境污染控制与废弃物资源化安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230601)

**摘要:**将天然黄铁矿球磨至纳米尺度,与二甲基亚砜混合后经过 600 °C 无氧煅烧 2 h 得到改性黄铁矿。采用 XRD、SEM、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、VSM 对其进行了表征。探究了不同理化因素对改性黄铁矿生物脱氮性能的影响。结果表明,结晶度高的黄铁矿通过改性转变成结晶度低的磁黄铁矿 (Fe<sub>0.95</sub>S<sub>1.05</sub>) 且呈多孔蜂窝状结构,比表面积从 0.82 m<sup>2</sup>/g 增加到 10.54 m<sup>2</sup>/g,孔径从 7.70 nm 增加到 22.41 nm,改性黄铁矿的磁化强度为 12 emu/g。在改性黄铁矿平均粒径 200 nm、投加量 500.00 mg/L、温度 35 °C、pH=7.0 的条件下,模拟污水中 NO<sub>3</sub>-N 质量浓度从 18.50 mg/L 降至 0.36 mg/L,反应时间由改性前的 4.50 h 缩短至 0.75 h,NO<sub>3</sub>-N 去除率由改性前的 42.80% 提至 98.10%,表明改性黄铁矿能够作为电子供体被反硝化微生物高效利用。脱氮动力学分析表明,改性黄铁矿为电子供体的自养反硝化反应动力学符合零级反应特征 ( $R^2 > 0.97$ )。

**关键词:**黄铁矿; 电子供体; 改性; 反硝化; 磁黄铁矿; 水处理技术

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 09-2052-12

## Biological denitrification and nitrogen removal performance of modified pyrite as electron donor

SHAO Lei, TANG Yuchao\*, WU Changnian, XUE Liping, WANG Kun, HUANG Xianhuai

(Anhui Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Waste Recycling, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, Anhui, China)

**Abstract:** Natural pyrite was ball-milled to nanoscale, mixed with dimethyl sulfoxide, and then anaerobically calcined at 600 °C for 2 h to synthesize modified pyrite. The modified pyrite obtained was then characterized by XRD, SEM, N<sub>2</sub> adsorption-desorption and VSM. The effects of different physicochemical factors on the biological denitrification performance of modified pyrite were further investigated. The results showed that the modification reaction transformed the highly crystalline pyrite into low crystallinity pyrrhotite (Fe<sub>0.95</sub>S<sub>1.05</sub>) with a porous honeycomb structure, the specific surface area increased from 0.82 m<sup>2</sup>/g to 10.54 m<sup>2</sup>/g, pore size increased from 7.70 nm to 22.41 nm and the magnetization intensity increased to 12 emu/g. The NO<sub>3</sub>-N mass concentration decreased from 18.50 mg/L to 0.36 mg/L in the simulated wastewater when treated with modified pyrite of average particle size 200 nm and dosage 500.00 mg/L at temperature 35 °C and pH = 7.0. Meanwhile, the reaction time reduced from 4.50 h before modification to 0.75 h and the NO<sub>3</sub>-N removal rate increased from 42.80% before modification to 98.10%, showing that the modified pyrite could be efficiently utilized as electron donor by denitrifying microorganisms. Data from denitrification kinetic analysis demonstrated that the kinetics of the autotrophic denitrification (MNPAD) reaction with modified pyrite as electron donor was consistent with zero-level reaction characteristics ( $R^2 > 0.97$ ).

**Key words:** pyrite; electron donors; modification; denitrification; pyrrhotite; water treatment technology

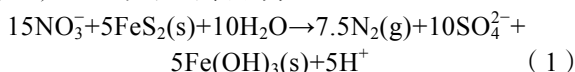
收稿日期: 2022-11-08; 定用日期: 2023-02-16; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221012

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51978003); 安徽省教育厅自然科学基金重大项目 (KJ2019ZD54); 安徽省教育厅自然科学基金一般项目 (KJ2019JD10)

作者简介: 邵磊 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 1456062119@qq.com。联系人: 唐玉朝 (1975—), 男, 教授, 硕士生导师, E-mail: tangyc@ahjzu.edu.cn。

城镇污水经过传统脱氮工艺〔如厌氧-缺氧-好氧法(A<sup>2</sup>O)<sup>[1]</sup>、氧化沟<sup>[2]</sup>、序批式活性污泥法(SBR)<sup>[3]</sup>等〕处理后脱氮率较高,出水总氮量低于15.00 mg/L,能够满足GB 18918—2002《城市污水处理厂污染物排放标准》的限值。随着社会对水环境保护要求的日益严格,总氮排放限值达地表水质量四类标准已成为趋势<sup>[4]</sup>,市政污水厂进水的主要特点为有机碳和氮的质量浓度比值(C/N)低,需通过外加碳源来弥补生物反硝化脱氮碳源的不足,增加了运营成本<sup>[5]</sup>。因此,寻求经济、高效的替代碳源,成为当前迫切需要解决的技术问题。

黄铁矿是地壳中最丰富的天然硫矿物之一,是全球硫和铁循环的主要组成部分,并且具有很好的还原特性,可作为电子供体参与微生物的代谢<sup>[6]</sup>。黄铁矿自养反硝化(PAD)具有3个主要优点:不需要外部碳源、较低的污泥生产率以及更低的运营成本<sup>[7]</sup>,PAD反应可表示为<sup>[8]</sup>:



LI等<sup>[9]</sup>开发了一种天然黄铁矿自养反硝化生物过滤器(PADB)技术,其中天然黄铁矿作为生物膜基质,用于从污水厂二次处理废水中去除NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N。然而,PADB需要长达24 h的水力停留时间(HRTs)才能有效地去除污染物,限制了其在污水处理厂中的应用。研究人员用各种方法来增强微生物对黄铁矿的氧化,如煅烧和酸洗,以研究其反硝化性能。LI等<sup>[10]</sup>和YANG等<sup>[11]</sup>煅烧黄铁矿时发现,硫从黄铁矿晶体结构中挥发形成了磁黄铁矿(Fe<sub>1-x</sub>S),磁黄铁矿为具有多孔结构的纳米晶粒,其比表面积(SSA)高于天然磁黄铁矿颗粒,增大了微生物与矿物质之间的接触面积,出水NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N质量浓度在10 d内从初始时的40.21 mg/L降到1.22 mg/L,但反应周期较长。PERCAK等<sup>[12]</sup>对黄铁矿进行酸洗使其发生氧化反应再使用,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N质量浓度在12 d内从初始时的105.00 mg/L降到6.30 mg/L,同样反应周期较长。反应周期长的原因是天然黄铁矿颗粒的SSA很小<sup>[13]</sup>,约0.02 m<sup>2</sup>/g,粒径为50~80 μm,这会导致反应动力学缓慢。TONG等<sup>[14]</sup>还发现了PAD动力学与黄铁矿负载量呈正相关,但与黄铁矿粒径呈负相关。为了提高PAD的实际应用,对天然黄铁矿进行细化及改性研究成为其应用的前提和关键。

本实验首先将黄铁矿通过机械球磨、酸洗、干燥和研磨得到天然纳米黄铁矿粉末,探究了不同改性剂与天然纳米黄铁矿混合煅烧后的脱氮性能。将天然黄铁矿机械球磨至纳米尺寸除了增大其比表面积,还可提高其晶体的晶格畸变率,进一步提高其反应活性<sup>[15]</sup>,选择不同改性剂进行混合煅烧是为了

提高改性黄铁矿的活性以及改变物质结构,从而使改性黄铁矿具有更大的比表面积和孔径,有利于固液传质,有望提高反硝化速率。同时,考察了温度、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N初始质量浓度和pH等因素对改性黄铁矿自养反硝化性能的影响以及NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的还原动力学,为城镇污水深度脱氮提供了一种新的解决方案。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

黄铁矿(FeS<sub>2</sub>),CP,国药集团化学试剂有限公司;碱性过硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>),AR,优耐德上海有限公司;盐酸(HCl,质量分数36.6%),AR,宿州化学试剂有限公司;高纯氮(质量分数99.99%),合肥众益化工产品有限公司;二甲亚砜(DMSO)、脂肪酸钠、明胶(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)、无水硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>)、无水磷酸氢二钠(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)、无水磷酸二氢钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)、无水硫酸铁(FeSO<sub>4</sub>)、硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)、碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>),AR,上海麦克林生化科技有限公司。

BT100-2J型蠕动泵,兰格恒流泵有限公司;1.5-I型WZM-实验球磨机,江苏宜兴市丁蜀镇浩强机械厂;DHG-9101-3型真空干燥箱,上海三发科学仪器有限公司;LG16-B型台式高速离心机,上海安亭科学仪器有限公司;JGL1200-100型管式气氛炉,上海久工电器有限公司;TU-1950型紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;SMart-Q30型去离子纯水机,上海和泰仪器有限公司;FW100型高速万能粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;雷磁PHS-3C型精密pH计,上海仪电科学仪器有限公司;DX-2700型X射线衍射仪(XRD),丹东浩元仪器有限公司;SU-8020型扫描电子显微镜(SEM),天美(中国)科学仪器有限公司;NOVA3000e型比表面积分析仪(BET-SSA),美国Quantachrome公司;ZEN3690型纳米激光粒度分析仪,英国Malvern公司;7404型振动样品磁强计(VSM),美国LakeShore公司。

### 1.2 天然纳米黄铁矿和改性纳米黄铁矿的制备

天然纳米黄铁矿粉末制备:将小块状的黄铁矿放入球磨罐中,加入粒径为1、5和10 mm的锆珠,再加入去离子水,使锆珠体积与黄铁矿的体积之比为3:1,在球磨机中机械活化12 h。将球磨后的黄铁矿溶液倒入烧杯中静置沉淀,沉淀完全后倒出上清液,用稀HCl洗涤沉淀物,随后将其用去离子水冲洗至中性,过滤后将沉淀物放入真空干燥箱120 ℃下干燥12 h,再用粉碎机打碎,将打碎的粉末倒入直径16 cm的研磨钵中研磨1 h,获得平均粒径为276 nm的天然纳米黄铁矿粉末。

煅烧黄铁矿制备: 称取 5 g 天然纳米黄铁矿粉末装入瓷舟, 随后放入石英管中, 升温前从石英管上部通入高纯氮气, 吹扫 5 min 置换管内的空气, 随后以 5 °C/min 的升温速率升至预设温度并保温 2 h。煅烧结束后, 在氮气保护下冷却至室温, 装入样品袋密封保存。

混合煅烧黄铁矿制备: 称取 5 g 天然纳米黄铁矿粉末装入瓷舟, 再加入 1 mL 二甲基亚砷混合搅拌均匀后放入石英管中, 升温前从石英管上部通入高纯氮气, 吹扫 5 min 置换管内的空气, 随后以 5 °C/min 的升温速率升至预设温度并保温 2 h。煅烧结束后, 在氮气保护下冷却至室温, 装入样品袋密封保存。

硝酸盐氮去除率 ( $R$ ) 和去除速率 [ $v$ , 单位为  $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ] 的计算公式为:

$$R/\% = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

$$v = \frac{\rho_0 - \rho_t}{t} \quad (3)$$

式中:  $\rho_t$  为  $t$  时刻溶液中  $\text{NO}_3\text{-N}$  质量浓度,  $\text{mg}/\text{L}$ ;  $\rho_0$  为初始溶液中  $\text{NO}_3\text{-N}$  质量浓度,  $\text{mg}/\text{L}$ ;  $t$  为反应时间,  $\text{h}$ 。

### 1.3 表征及性能测试

SEM 测试: 以 5~10 keV 的加速电压对改性前后黄铁矿的表面微观结构进行 SEM 测试; XRD 测试: 使用  $\text{Cu K}\alpha$  辐射源在 150 mA 和 40 kV 条件下进行 XRD 测试, 扫描速度为 5 (°)/min, 扫描范围 20°~80°; 比表面积及孔径测试: 先将样品在 105 °C 下干燥 2 h 后, 用比表面积分析仪在 77 K 下进行  $\text{N}_2$  吸附-脱附实验; 用粒度分析仪对样品的粒径进行分析, 将样品粉末放入 500 mL 蒸馏水中超声分散均匀, 设置颗粒折射率为 1.84; VSM 测试: 极头直径为 5 cm, 矩测量范围为  $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^3$  emu。

水质检测: 水样经 0.45  $\mu\text{m}$  有机滤膜过滤后, 参照国标进行水质测定。滤液中水质指标分析项目及主要测定方法:  $\text{NO}_3\text{-N}$  质量浓度采用酚二磺酸光度法 (GB 7480—1987);  $\text{NO}_2\text{-N}$  质量浓度采用  $N$ -(1-萘基)-乙二胺分光光度法 (GB 7493—1987);  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  质量浓度采用纳氏试剂分光光度法 (HJ 535—2009); TN 质量浓度采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 (HJ 636—2012)。

### 1.4 污泥中脱氮菌种的驯化

厌氧回流污泥取自合肥市某污水处理厂 (卡罗塞尔氧化沟工艺), 根据陈家轲等<sup>[16]</sup>的驯化方法, 全程采用 SBR 对厌氧回流污泥进行驯化, 得到具有稳定脱氮的菌群污泥。驯化用反应器内径 12 cm, 高约为 1.5 m, 有效容积为 4 L, 进水采用蠕动泵泵入反应器上端, 并起到调节进水的流速作用, 出水同

样采用蠕动泵将反应后的水从反应器下端泵出, 将进水和出水流量 ( $Q$ ) 均设定为 2 L/h。反应周期为进水 1 h, 反应 5 h, 静置沉淀 1 h, 出水 1 h, 共计 8 h, 每天 3 个反应周期。接种污泥初始基本特性如下: 污泥沉降比 (SV) 为 39%; 挥发性悬浮物质量浓度 (VSS) 为 1868  $\text{mg}/\text{L}$ ; 污泥质量浓度 (MLSS) 为 4281  $\text{mg}/\text{L}$ 。驯化污泥期间, 进水采用人工模拟含氮废水, 硫源和硝酸盐氮分别采用  $\text{FeS}_2$  和  $\text{NaNO}_3$ , 且进水中不投加有机物。进水 (即人工模拟含氮废水) 组成成分如下 (均为质量浓度):  $\text{NaNO}_3$  180  $\text{mg}/\text{L}$  ( $\text{NO}_3\text{-N}$  29.6  $\text{mg}/\text{L}$ )、 $\text{NaHCO}_3$  800  $\text{mg}/\text{L}$ 、 $\text{FeS}_2$  500  $\text{mg}/\text{L}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  50  $\text{mg}/\text{L}$ 、 $\text{FeSO}_4$  12  $\text{mg}/\text{L}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  200  $\text{mg}/\text{L}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  200  $\text{mg}/\text{L}$ , 每天定时检测出水  $\text{NO}_3\text{-N}$  质量浓度变化, 对驯化后的污泥进行微生物群落分析。

### 1.5 改性黄铁矿制备条件的优化

#### 1.5.1 不同煅烧温度下煅烧黄铁矿的脱氮实验

在 SBR 反应器中加入 1 L 驯化后的菌群污泥 (实验用泥均为 1 L 驯化后的菌群污泥),  $\text{NO}_3\text{-N}$  初始质量浓度为 14.00  $\text{mg}/\text{L}$  (将 6.07 g  $\text{NaNO}_3$  用去离子水溶解在 1 L 容量瓶中定容, 所得溶液即质量浓度为 1.00  $\text{g}/\text{L}$  的  $\text{NO}_3\text{-N}$  溶液, 取 14 mL 加入反应体系), 煅烧黄铁矿投加量为 500  $\text{mg}$  (煅烧温度分别为 500、600、800 和 1000 °C, 煅烧时间为 2 h), 以未投加煅烧黄铁矿的实验为空白对照组, 在  $\text{pH}=7.5\sim 8.0$ , 温度 25~30 °C, 转速为 90 r/min 的条件下, 定时取样检测 SBR 反应器中硝酸盐氮 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ )、亚硝酸盐氮 ( $\text{NO}_2\text{-N}$ )、总氮 (TN) 质量浓度变化, 确定最佳煅烧温度。

#### 1.5.2 不同改性剂混合煅烧黄铁矿的脱氮实验

在 SBR 反应器中加入 1 L 驯化后的菌群污泥,  $\text{NO}_3\text{-N}$  初始质量浓度为 15.00  $\text{mg}/\text{L}$  (加入 15 mL 质量浓度为 1.00  $\text{g}/\text{L}$  的  $\text{NO}_3\text{-N}$  溶液, 下同), 加入 500  $\text{mg}$  混合煅烧黄铁矿 [不同改性剂 (脂肪酸钠、明胶、二甲基亚砷), 煅烧温度 600 °C, 煅烧时间 2 h],  $\text{pH}=7.5\sim 8.0$ , 温度 25~30 °C, 转速为 90 r/min 的条件下, 定时取样检测 SBR 反应器中  $\text{NO}_3\text{-N}$  质量浓度变化, 确定最佳改性剂。

#### 1.5.3 不同煅烧时间下混合煅烧黄铁矿的脱氮实验

在 SBR 反应器中加入 1 L 驯化后的菌群污泥,  $\text{NO}_3\text{-N}$  初始质量浓度为 15.00  $\text{mg}/\text{L}$ , 加入 500  $\text{mg}$  混合煅烧黄铁矿 (改性剂为二甲基亚砷, 煅烧温度为 600 °C, 煅烧时间分别为 1、2、3 和 4 h),  $\text{pH}=7.5\sim 8.0$ , 温度 25~30 °C, 转速为 90 r/min 的条件下, 定时取样检测 SBR 反应器中  $\text{NO}_3\text{-N}$  质量浓度变化, 确定最佳煅烧时间。

### 1.6 改性黄铁矿脱氮单因素实验

单因素实验中所用改性黄铁矿均为混合煅烧黄

铁矿(煅烧时间 2 h, 煅烧温度 600 °C, 改性剂为二甲基亚砷)。

### 1.6.1 投加量的影响

在 SBR 反应器中加入 1 L 驯化后的菌群污泥,  $\text{NO}_3^-$ -N 初始质量浓度为 20.00 mg/L, 分别投加 200、300、400、500、600 mg/L 改性黄铁矿, 平均粒径为 276 nm, pH=7.5~8.0, 温度 25~30 °C, 搅拌器转速为 90 r/min 的条件下, 定时取样检测 SBR 反应器中  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度变化, 确定最佳投加量。

### 1.6.2 $\text{NO}_3^-$ -N 初始质量浓度的影响

在 SBR 反应器中加入 1 L 驯化后的菌群污泥, 初始  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度分别为 8.00、13.00、23.00、33.00、43.00 mg/L (分别加入 8、13、23、33、43 mL  $\text{NO}_3^-$ -N 溶液), 改性黄铁矿投加量 500 mg, 平均粒径为 276 nm, pH=7.5~8.0, 温度 25~30 °C, 转速为 90 r/min 的条件下, 定时取样检测 SBR 反应器中  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度变化, 考察不同初始  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度对改性黄铁矿脱氮性能的影响。

### 1.6.3 粒径的影响

通过球磨后酸洗再研磨得到黄铁矿粉末, 再用 1500 目、3000 目的滤布过滤得到平均粒径分别为 10 和 5  $\mu\text{m}$  的黄铁矿粉末, 同时通过只改变球磨时间(分别为 12 和 24 h)的方式得到平均粒径分别为 0.7 和 0.2  $\mu\text{m}$  的黄铁矿粉末。在 SBR 反应器中加入 1 L 驯化后的菌群污泥, 初始  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度为 20.00 mg/L (加入 20 mL  $\text{NO}_3^-$ -N 溶液), 改性黄铁矿投加量 500 mg/L, pH=7.5~8.0, 温度 25~30 °C, 搅拌器转速为 90 r/min 的条件下, 定时取样检测 SBR 反应器中  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度变化, 考察不同粒径对改性黄铁矿脱氮性能的影响。

### 1.6.4 pH 的影响

在 SBR 反应器中加入 1 L 驯化后的菌群污泥, 初始  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度为 18.00 mg/L (加入 18 mL  $\text{NO}_3^-$ -N 溶液), 改性黄铁矿投加量 500 mg/L, 平均粒径为 200 nm, 温度 25~30 °C, 搅拌器转速为 90 r/min 的条件下, 用稀 HCl 和 NaOH 溶液调节反应器中 pH 为 6.0、6.5、7.0、7.5 和 8.0, 定时取样检测 SBR 反应器中  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度变化, 考察不同 pH 对改性黄铁矿脱氮性能的影响。

### 1.6.5 温度的影响

在 SBR 反应器中加入 1 L 驯化后的菌群污泥, 初始  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度为 18.50 mg/L (加入 18.5 mL  $\text{NO}_3^-$ -N 溶液), 改性黄铁矿投加量 500 mg/L, pH=7.0, 平均粒径 200 nm, 搅拌器转速为 90 r/min 的条件下, 用加热棒调节反应器中温度为 20、25、30、35 和 40 °C, 定时取样检测 SBR 反应器中  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度变化, 考察不同温度对改性黄铁矿脱氮性能的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微生物群落分析

在第 25 d 时从 SBR 反应器中取出污泥进行微生物群落分析, SBR 反应器中微生物群落在属水平上的相对丰度(选择两个样本相对丰度高的前 20 个属)见图 1。从图 1 可以看出, 当黄铁矿为电子供体时, 优势属为硫杆菌属(*Thiobacillus*)、发酵菌属(*Ornatilinea*)和硝化螺旋菌属(*Nitrospira*), 相对丰度分别为 16.4%、7.4% 和 6.6%。结果表明, 在 SBR 反应器中, *Thiobacillus* 相对丰度最高, 它是黄铁矿自养反硝化的主要功能微生物, 是典型的硫氧化硝酸盐还原细菌, 能够利用化学能自养生长, 在氧化硫或硫化物的同时还原硝酸盐<sup>[17]</sup>。研究表明, *Thiobacillus* 除利用硫化物进行自养反硝化作用外, 还能利用 Fe(II) 进行自养反硝化作用<sup>[18]</sup>; *Ornatilinea* 是发酵细菌, 能够发酵多种蛋白质底物和糖类产生乙酸、乙醇和  $\text{H}_2$ , 在反应器中利用脱落的生物膜和死亡微生物发酵<sup>[19]</sup>; *Nitrospira* 是存在于污水处理厂和实验室反应器中主要的亚硝酸氧化菌, 可将亚硝酸盐氧化成硝酸盐。

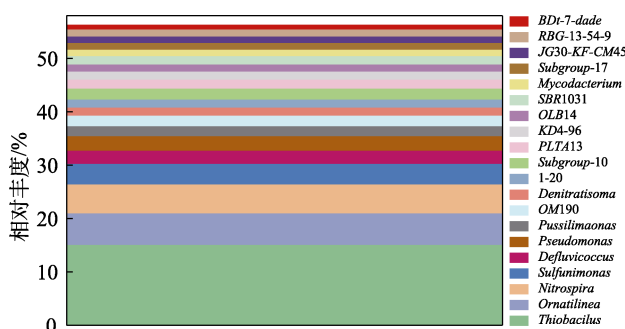


图 1 微生物在属水平上的群落结构

Fig. 1 Community structure of microorganisms at genus level

### 2.2 XRD 分析

天然黄铁矿、煅烧黄铁矿(煅烧温度分别为 500、600、800 和 1000 °C, 煅烧时间为 2 h)以及混合煅烧黄铁矿(煅烧温度 600 °C, 改性剂二甲基亚砷, 煅烧时间 2 h)的 XRD 如图 2 所示。实验所用天然黄铁矿主要成分为  $\text{FeS}_2$  且色谱纯度 100%, 不含其他杂质, 从图 2 可以看出, 在  $2\theta=28.5^\circ$ 、 $33.0^\circ$ 、 $37.0^\circ$ 、 $40.7^\circ$ 、 $47.4^\circ$ 、 $56.2^\circ$ 、 $59.0^\circ$ 、 $61.6^\circ$ 、 $64.3^\circ$  处衍射峰分别对应(111)、(200)、(210)、(211)、(220)、(311)、(222)、(023)、(321)晶面, 与黄铁矿的标准图谱(PDF#71-2219)一致。500 °C 煅烧下无其他物质生成; 但 600 °C 煅烧后, 在  $2\theta=44.0^\circ$  处出现新的衍射峰对应(102)晶面, 与磁黄铁矿的标准图谱(PDF#75-0600)一致; 煅烧温度提高至 800 °C 时,

煅烧黄铁矿衍射峰与天然磁黄铁矿衍射峰吻合,且天然黄铁矿的衍射峰消失,表明此时煅烧产物为磁黄铁矿( $\text{Fe}_{0.95}\text{S}_{1.05}$ );随着煅烧温度升到 1000 °C,磁黄铁矿结构从  $\text{Fe}_{0.95}\text{S}_{1.05}$  转变为  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 。XRD 图谱的结果与史亚丹等<sup>[20]</sup>研究的不同煅烧温度下黄铁矿矿物相变结果基本相同。不同的是,天然纳米黄铁矿与二甲基亚砷混合后,在 600 °C煅烧下就可将黄铁矿完全转变为磁黄铁矿( $\text{Fe}_{0.95}\text{S}_{1.05}$ )。尽管煅烧产物相同,但根据 XRD 衍射峰强度,可以发现混合煅烧黄铁矿相较于单一煅烧后产物,结晶度更低。

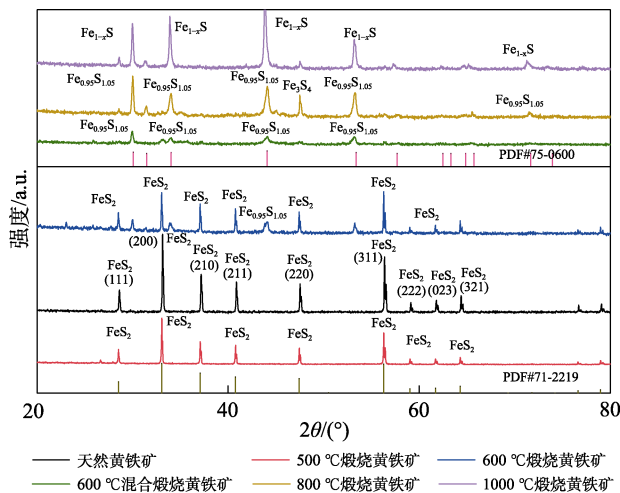


图 2 改性前后黄铁矿的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of pyrite before and after modification

### 2.3 BET 分析

表 1 列出天然黄铁矿、煅烧黄铁矿(600 °C, 2 h)以及混合煅烧黄铁矿(600 °C, 2 h, 二甲基亚砷)的比表面积和孔径。

表 1 黄铁矿、煅烧黄铁矿以及混合煅烧黄铁矿的比表面积和孔径

Table 1 Specific surface area and pore diameter of natural pyrite, pyrite calcined at 600 °C and pyrite calcined at 600 °C dimethyl sulfoxide

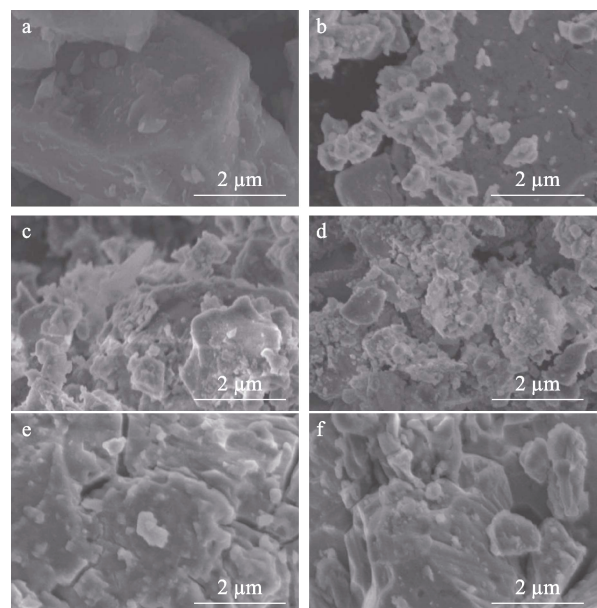
材料名称	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	平均孔径/nm
天然黄铁矿	0.82	7.70
煅烧黄铁矿	7.64	16.71
混合煅烧黄铁矿	10.54	22.41

由表 1 可见,与天然黄铁矿相比,煅烧黄铁矿和混合煅烧黄铁矿的比表面积分别从 0.82 m<sup>2</sup>/g 增加到 7.64 m<sup>2</sup>/g 和 10.54 m<sup>2</sup>/g,孔径也从 7.70 nm 增大到了 16.71 nm 和 22.41 nm。可以看出,煅烧可以明显提高黄铁矿的比表面积,且混合煅烧的效果明显优于单一煅烧。

### 2.4 SEM 分析

SEM 分析用样品煅烧时间均为 2 h,改性前后黄铁

矿的 SEM 结果如图 3 所示。天然黄铁矿粉末(图 3 a)断面平坦、表面无明显孔隙且呈块状,粒径较大。由图 3b 可以看到,500 °C煅烧黄铁矿表面开始出现些许裂痕且凹凸不平,但仍然观察不到明显孔隙,表面有细小颗粒附着,粒径约 600 nm。由图 3 c 可以观察到,600 °C煅烧黄铁矿粉末已经出现多孔结构,结合 XRD 表明有少量磁黄铁矿生成,表面大部分被粒径约 600 nm 的颗粒覆盖。由图 3d 可以明显观察到,600 °C混合煅烧黄铁矿(二甲基亚砷)下呈多孔蜂窝状结构且孔隙度较大,这一情况与 BET 分析结果相一致,即与煅烧黄铁矿相比,混合煅烧黄铁矿的比表面积和孔径均增加(表 1),同时由于多孔结构,表面被粒径约 400 nm 颗粒附着。由图 3e~f 可以观察到,当煅烧温度升到 800 °C 甚至 1000 °C 时,尽管可以观察到明显孔隙但无明显的多孔结构,结合 XRD 分析表明生成的磁黄铁矿结晶度高,整体粒径较大。



a—天然黄铁矿; b—500 °C煅烧黄铁矿; c—600 °C煅烧黄铁矿; d—600 °C混合煅烧黄铁矿; e—800 °C煅烧黄铁矿; f—1000 °C煅烧黄铁矿

图 3 改性前后黄铁矿的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of pyrite before and after modification

### 2.5 VSM 分析

磁化强度反映了物体在磁场作用下物质磁化强弱的程度。不同煅烧温度下改性黄铁的 VSM 如图 4 所示。从图 4 可以看出,改性黄铁矿的磁化强度随着温度的升高呈现先增大后减小的趋势。600 °C混合煅烧黄铁矿磁化强度达到最大值为 12 emu/g,表明有强磁性物质单斜磁黄铁矿生成,与上述 XRD 图谱分析结果( $\text{Fe}_{0.95}\text{S}_{1.05}$ )基本一致。但当煅烧温度提高到 800 °C 甚至 1000 °C 时,磁化强度却开始逐

渐降低, 结合 XRD 分析表明, 此时生成的磁黄铁矿结晶度高, 为六方磁黄铁矿, 磁性不强。

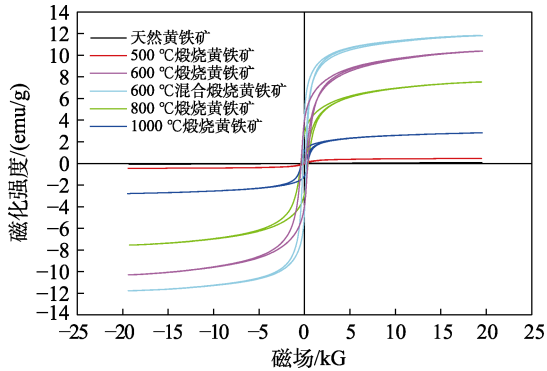


图 4 不同煅烧温度下改性纳米黄铁矿的磁化强度  
Fig. 4 Magnetization strength of modified nanopyrite at different calcination temperature

### 2.6 粒径分析

对天然黄铁矿、煅烧黄铁矿 (600 °C, 2 h) 以及混合煅烧黄铁矿 (600 °C, 2 h, 二甲基亚砷) 进行粒径分析, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 得到的黄铁矿粉末粒径均已达纳米, 平均粒径约为 276 nm。

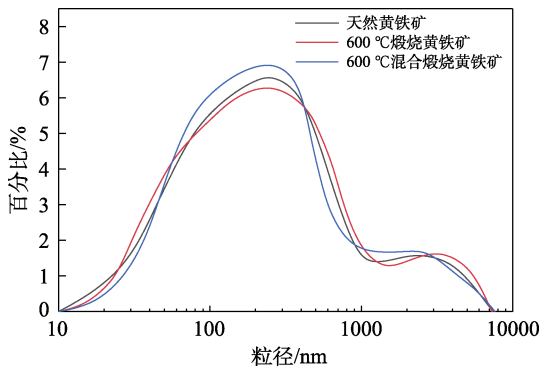
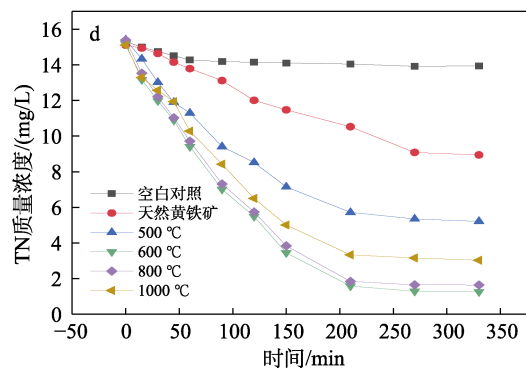
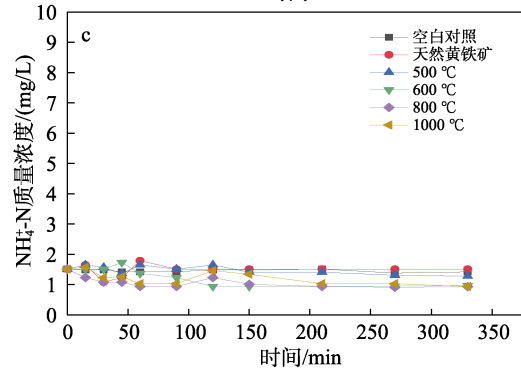
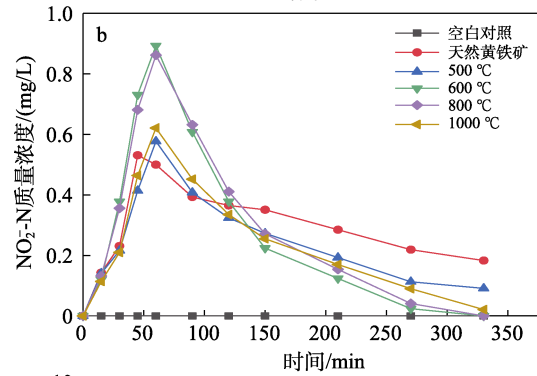
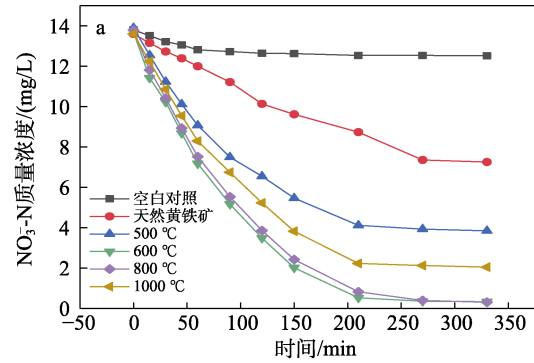


图 5 改性前后黄铁矿的粒径分布曲线  
Fig. 5 Particle size distribution of pyrite before and after modification

### 2.7 不同煅烧温度下煅烧黄铁矿的脱氮性能

图 6 为不同煅烧温度下黄铁矿体系的水质随时间的变化情况。由图 6a 可知, 在对照批次实验中,  $\text{NO}_3^-$ -N 在起始阶段质量浓度有微弱的降低, 应该是污泥内源代谢导致。反应 270 min 后, 各体系下  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率基本达到稳定, 500 °C 煅烧黄铁矿体系中的去除率为 71.40%, 而天然黄铁矿去除率仅有 42.80%, 表明煅烧后的黄铁矿作为电子供体具有优异的脱氮能力。然而, 600 °C 煅烧黄铁矿在 210 min 时基本到达硝酸盐去除终点,  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度从初始时的 14.00 mg/L 下降至 1.05 mg/L, 此时去除率高达 92.50%, 进一步延长反应时间,  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率不再明显增加。当温度提升到 800 °C 时, 反应 3.5 h

体系去除率也基本达到终点, 说明进一步提高煅烧温度无法得到更优异的脱氮效果。结合 SEM 和 BET 分析, 600 °C 煅烧黄铁矿有多孔结构且具有较大比表面积, 有利于微生物利用其进行反硝化。分析数据还能发现, 50 min 后反硝化速率开始变慢, 原因可能是  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀物阻隔反应的进行。



a—出水  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度; b—出水  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度; c—出水  $\text{NH}_4^+$ -N 质量浓度; d—出水 TN 质量浓度

图 6 不同煅烧温度下黄铁矿的脱氮性能  
Fig. 6 Nitrogen removal performance of pyrite at different calcination temperature

LI 等<sup>[9]</sup>在微生物利用硫铁矿石自养反硝化的研究中发现,会在黄铁矿表面形成了一种新的、更稳定的沉淀物,阻止了微生物与反应物之间的接触。同时,MIOT 等<sup>[21]</sup>报道了铁基质的反硝化过程中发现有固体沉淀物形成且附着在细胞壁上,会影响细胞与溶液之间的离子转移。因此,选取 600 °C 作为最佳煅烧温度进行改性黄铁矿的制备。

硝酸盐还原成双原子氮气分 4 个步骤进行,亚硝酸盐是中间产物之一,硝酸盐还原途径表示为  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ 。从图 6b 可以看出,瞬时  $\text{NO}_2^-$ -N 积累很明显,在 60 min 时  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度达到峰值,占初始  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度的 5%~10%。此外,图 6c 表明随着整个反应的进行,过程中没有检测到氨氮质量浓度的变化,可以排除  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 异化还原为氨的可能性<sup>[22]</sup>。图 6d 中,不同煅烧黄铁矿系统中随时间延长 TN 质量浓度呈下降的趋势,与  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度的变化趋势相似,再次证明整个系统中  $\text{NO}_3^-$ -N 的最终还原产物是  $\text{N}_2$ ,并没有其他产物生成。

## 2.8 混合煅烧黄铁矿的脱氮性能

### 2.8.1 不同改性剂混合煅烧的影响

王大刚等<sup>[23]</sup>以高级脂肪酸盐对天然黄铁矿进行改性,分析表明,改性前后黄铁矿表面 S 分别以  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $[\text{S}_2]^{2-}$  形式存在,而 Fe 均以  $\text{Fe}^{3+}$  形式存在。MONTORO 等<sup>[24]</sup>用明胶/二甲基亚砜对天然  $\text{FeS}_2$  进行电化学法改性处理,发现改性后  $\text{FeS}_2$  具有超大的可逆比容量。本实验分别选用脂肪酸钠、明胶以及二甲基亚砜对黄铁矿进行混合煅烧(煅烧温度 600 °C,煅烧时间 2 h)<sup>[25]</sup>,其脱氮性能如图 7 所示。

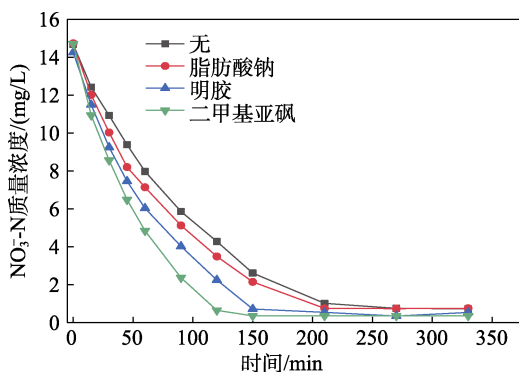


图 7 不同改性剂混合煅烧下黄铁矿的脱氮性能  
Fig. 7 Nitrogen removal performance of pyrite calcined with different modifiers

从图 7 可以看出,不同改性剂改性后的煅烧黄铁矿反应达到终点时,  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率均能够达到 95% 左右且都在 210 min 达到脱氮的上限值,相较于煅烧黄铁矿在 270 min 时达到极限值,有一定的提

升但并不显著。不同的是,经二甲基亚砜混合煅烧后能在 150 min 达到将  $\text{NO}_3^-$ -N 去除的临界值,极大缩短了反应时间。其原因是二甲基亚砜作为弱氧化剂,可以加速黄铁矿氧化为可溶性硫化物,促进黄铁矿向磁黄铁矿的转化,使微生物可以接触到更多的底物,提高了反硝化速率。这与 LIU 等<sup>[26]</sup>得到的结论一致。因此,选取二甲基亚砜作为最佳改性剂进行改性黄铁矿的制备。

### 2.8.2 不同煅烧时间的影响

以二甲基亚砜为改性剂,在煅烧温度 600 °C 不同煅烧时间下混合煅烧黄铁矿,测试其脱氮性能,结果见图 8。从图 8 可以看出,混合煅烧时间分别为 1、2、3 和 4 h 时,反硝化均在 150 min 时终止,此时  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率为 85.60%、98.50%、73.90% 和 67.10%,可以得到煅烧时间为 2 h 时脱氮效果最佳,此时脱氮速率为 7.40 mg/(L·h)。分析原因是二甲基亚砜的存在加快了黄铁矿向磁黄铁矿的转变<sup>[26]</sup>,随着时间的增加,黄铁矿向单斜磁黄铁矿转化速率大于单斜磁黄铁矿向六方磁黄铁矿的转化速率,结合 XRD 和 VSM 分析,黄铁矿在混合煅烧 2 h 后完全转变为低结晶度的单斜磁黄铁矿,单斜磁黄铁矿磁化强度高于六方磁黄铁矿,随着继续煅烧,开始向六方磁黄铁矿转换,磁化强度开始下降且结晶度变高,这与史亚丹等<sup>[20]</sup>得到的结论一致。因此,选取 2 h 作为最佳混合煅烧时间进行改性黄铁矿的制备。

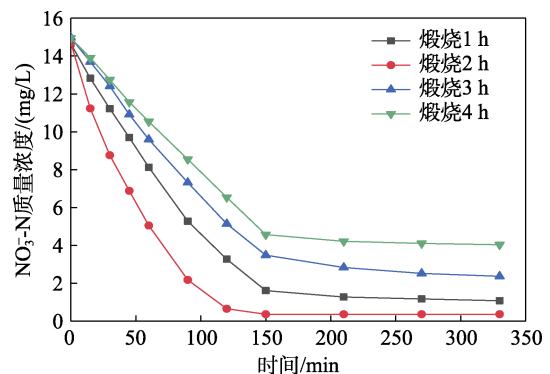


图 8 不同混合煅烧时间下黄铁矿的脱氮性能  
Fig. 8 Nitrogen removal performance of pyrite at different mixed calcination time

## 2.9 改性黄铁矿脱氮单因素实验分析

### 2.9.1 不同改性黄铁矿投加量的影响

在微生物酶促反应中,反应速率受底物浓度影响,而生物反应速率则受电子供体数影响<sup>[27]</sup>。不同改性黄铁矿投加量对脱氮性能的影响,结果如图 9 所示。

由图 9 可以看出,当改性黄铁矿投加量从 200 mg/L 增加至 600 mg/L,  $\text{NO}_3^-$ -N 反应平衡时间从

210 min 缩短至 90 min, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率从 78.20% 提高到 98.60%, 这是因为电子供体数量增多导致反硝化速率加快。改性黄铁矿反硝化反应如式 (4) 所示:

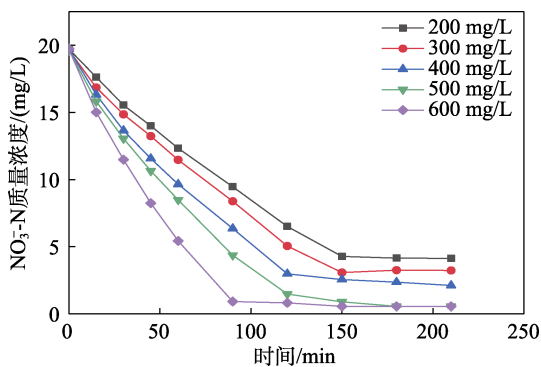
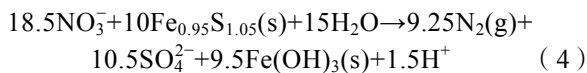


图 9 不同改性黄铁矿投加量的脱氮性能

Fig. 9 Nitrogen removal performance of modified pyrite with different dosage

根据式 (4) 计算, 1 mg 改性黄铁矿可以将 0.76 mg/L 的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 还原为 N<sub>2</sub>。考虑到反应为非均相反应, 固体颗粒作为电子供体, 颗粒内部难以参与反应, 导致固体颗粒实际需求远大于理论量, 本实验以 200 mg/L 为起始投加量。但在投加量小于 500 mg/L 时, 改性黄铁矿体系中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 未被完全还原, 根据文献<sup>[9,21]</sup>报道, 可能是沉淀物 Fe(OH)<sub>3</sub> 阻隔反应的进行导致 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 未被完全还原。由图 9 可知, 投加量为 500 mg/L 时, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 能完全被还原且时间仅需 2 h, 且考虑到处理成本等因素, 选取 500 mg/L 为最佳投加量。

动力学分析是探究 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除过程中限制因素的重要方法。基于图 9 的结果, 零级动力学模型适用于分析 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除。这表明反应速率不受改性黄铁矿自养反硝化反应过程中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量的限制。这和 ZHOU 等<sup>[28]</sup>对于黄铁矿自养反硝化作用实验所得到的反应动力学相同。采用零级动力学模型〔式 (5)〕, 根据 *k* 值与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度之间的线性独立性, 表明 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度是足够的, 且 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度不限制反应速率<sup>[29]</sup>。

$$\rho_t = \rho_0 - kt \quad (5)$$

式中:  $\rho_t$  为 *t* 时刻的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度, mg/L;  $\rho_0$  为初始 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度, mg/L; *k* 为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 还原速率常数, mg/(L·min)。

将 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的数据用线性回归方程拟合, 计算反应速率常数和相应的 R<sup>2</sup>, 结果如表 2 所示, 线性回归拟合效果较好 (R<sup>2</sup>>0.97)。反应速率常数随着改性黄铁矿投加量的增加而增加, 且改性黄铁矿投加

量的增加显著增强了微生物的自养反硝化作用。由此可得, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率与添加的改性黄铁矿量存在正比关系。

表 2 不同改性黄铁矿投加量下的反硝化反应动力学  
Table 2 Denitrification kinetics of modified pyrite with different dosage

投加量/(mg/L)	<i>k</i> /[mg/(L·h)]	R <sup>2</sup>
200	6.12	0.991
300	6.54	0.987
400	8.10	0.980
500	8.88	0.978
600	12.36	0.980

### 2.9.2 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始质量浓度的影响

作为一个生物反应过程, 改性黄铁矿自养反硝化反应受底物 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) 质量浓度的影响<sup>[30]</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 在一定浓度下, 存在最大反硝化速率。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始质量浓度对改性黄铁矿脱氮性能的影响, 结果见图 10。从图 10 可以看出, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始质量浓度低于 33 mg/L 时, 反应在 1.50 h 内达到平衡终点, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率可达 95.60%, 且初始质量浓度为 33 mg/L 时存在最大反硝化速率〔15.40 mg/(L·h)〕。当 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始质量浓度为 43 mg/L 时, 去除率为 75.70%, 反硝化速率降至 12.90 mg/(L·h)。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率取决于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 负载速率 (NLR)。当 NLR 远低于最大反硝化速率时, 去除率可保持较高且恒定的水平。当 NLR 接近或超过最大反硝化速率时, 尽管反硝化速率可以保持在较高水平, 但去除率会迅速下降<sup>[10]</sup>。当 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始质量浓度大于 33 mg/L 后, 对脱氮硫杆菌的反硝化作用有明显的抑制作用, 可能是菌种驯化时 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度约为 29 mg/L, 所以, 当 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始质量浓度升到 33 mg/L, 略高于 29 mg/L 时, 不影响整体脱氮反应, 但升至 43 mg/L 时, 微生物需要一个适应期。考虑到城市污水中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始质量浓度约为 18 mg/L, 选择 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始质量浓度为 18.50 mg/L。

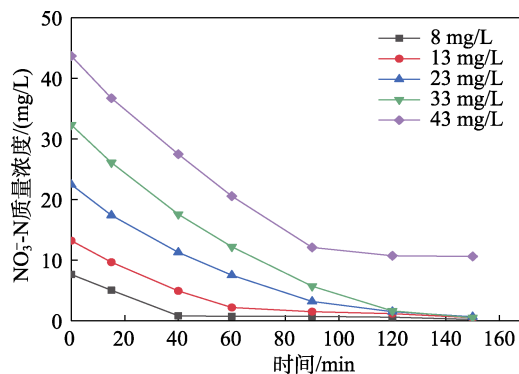


图 10 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始质量浓度对改性黄铁矿脱氮性能的影响  
Fig. 10 Effect of initial NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N mass concentration on nitrogen removal performance of modified pyrite



### 2.9.3 粒径的影响

决定改性黄铁矿自养反硝化脱氮性能的一个关键参数是 SSA<sup>[31]</sup>。减小粒径是增加颗粒 SSA 的最常见方法，通过减小改性煅烧黄铁矿的晶粒尺寸可以显著提高反硝化速率。王维红等<sup>[32]</sup>的研究结果表明，粒径大小对污染物去除和微生物群落结构影响显著。图 11 为不同粒径的改性黄铁矿的脱氮性能。从图 11 可以看出，当黄铁矿粉末粒径从微米尺度 10 μm 减小到纳米尺度 0.2 μm 时，反应所需时间从 1.75 h 缩短至 1.00 h，接近反应终点，去除率从 88.40% 提升至 98.50%，NO<sub>3</sub>-N 去除速率也随之从 6.78 mg/(L·h) 提高到 8.34 mg/(L·h)，脱氮性能明显提高。这是因为，随着黄铁矿粉末粒径的减小其 SSA 随之增大，可以更好地促进质量传递以及提高黄铁矿的溶解速率，极大地提高了总体的反应速率。因此，粒径越小，SSA 越高，反硝化速率越高，选择黄铁矿粉末粒径为 0.2 μm。

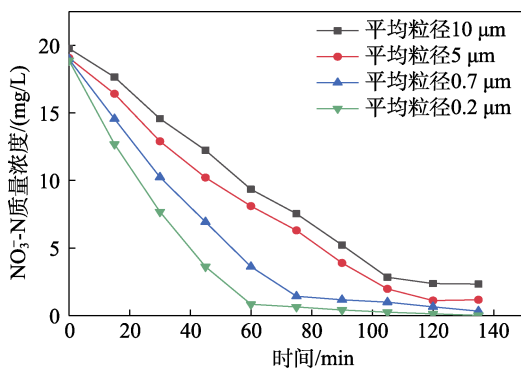


图 11 不同粒径的改性黄铁矿的脱氮性能

Fig. 11 Nitrogen removal performance of modified pyrite with different particle sizes

### 2.9.4 pH 的影响

pH 可改变底物和菌体酶蛋白的带电状态<sup>[33]</sup>，从而影响细菌对营养物质的吸收以及代谢过程中酶活性，因此，考察 pH 对脱氮性能的影响，结果见图 12。

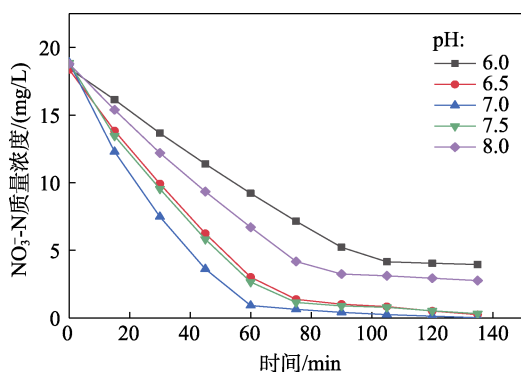


图 12 不同 pH 下改性黄铁矿的脱氮性能

Fig. 12 Nitrogen removal performance of modified pyrite at different pH

由图 12 可见，NO<sub>3</sub>-N 初始质量浓度为 18.00 mg/L，随 pH 增加，NO<sub>3</sub>-N 去除率呈先上升后下降的趋势，在中性 (pH=7.0) 时脱氮速率最高 [7.38 mg/(L·h)]。当 pH 在 6.5~7.5 时，在 1.25 h 时基本都达到了反应平衡，NO<sub>3</sub>-N 去除率均在 90.00% 以上，因此，反硝化最佳 pH 为 7.0。当 pH 升高至 8.0 时，反应平衡时间变长，去除率开始下降，脱氮速率开始变慢，可能是在此条件下有部分微生物失活所致。FAJARDO 等<sup>[34]</sup>发现，脱氮硫杆菌脱氮效果在初始 pH 为 7.5 时最佳，这和本实验有些许差异，但都在中性条件附近，可能是环境不同所得菌种有差异。

### 2.9.5 温度的影响

在微生物反硝化作用中，温度是不可忽略的影响因素，因此，探究了不同温度下改性黄铁矿的脱氮性能，结果如图 13 所示。从图 13 可以看出，当温度从 20 °C 升高到 35 °C 时，反应平衡所需时间从 2.50 h 缩短到 0.75 h，NO<sub>3</sub>-N 去除率从 78.30% 升至 98.10%，脱氮速率呈增长趋势，在 35 °C 时达到最大值 24.20 mg/(L·h)，这与 OH 等<sup>[35]</sup>的研究结果一致，在 35 °C 下脱氮速率高于在 30 °C 下脱氮速率。然而，温度达到 40 °C 时，反应平衡时间延长至 2.50 h，NO<sub>3</sub>-N 去除率也降至 79.60%，这可能是微生物中酶失活所致<sup>[36]</sup>。与 KRLLY 等<sup>[37]</sup>发现 28~32 °C 内脱氮较优的结果相比，本实验在 25~35 °C 内对 NO<sub>3</sub>-N 均有较高的去除速率，拓宽了温度范围。综上所述，反硝化最佳温度为 35 °C。

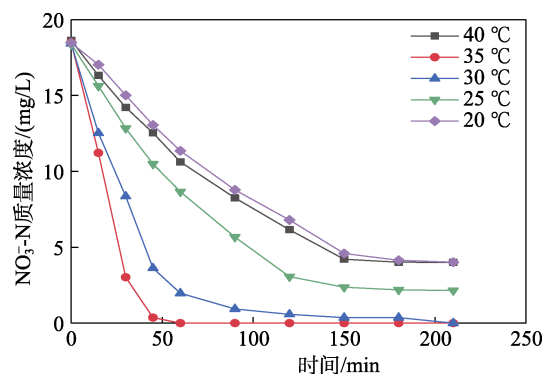


图 13 不同温度下改性黄铁矿的脱氮性能

Fig. 13 Nitrogen removal performance of modified pyrite at different temperature

### 2.9.6 最佳条件下改性黄铁矿的脱氮性能

在探究了不同理化因素对改性黄铁矿自养反硝化性能的影响后，可以得到在平均粒径为 200 nm、投加量 500 mg/L、NO<sub>3</sub>-N 初始质量浓度为 18.50 mg/L、pH=7.0、温度为 35 °C 的条件下，改性黄铁矿的脱氮性能达到最佳。对最佳条件进行一个验证实验，如图 14 所示，最佳条件下反应在 0.75 h 终止，NO<sub>3</sub>-N 质

量浓度从初始时的 18.50 mg/L 降到 0.36 mg/L, NO<sub>3</sub>-N 去除率为 98.10%, 脱氮速率为 24.20 mg/(L·h)。

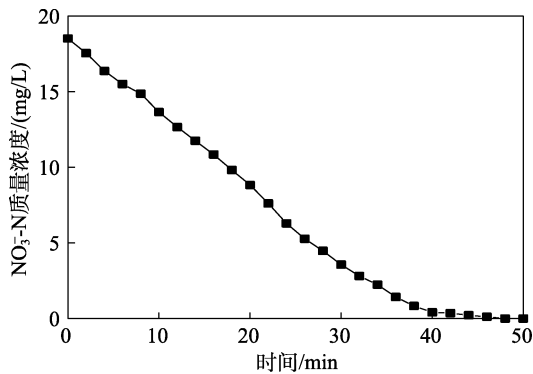
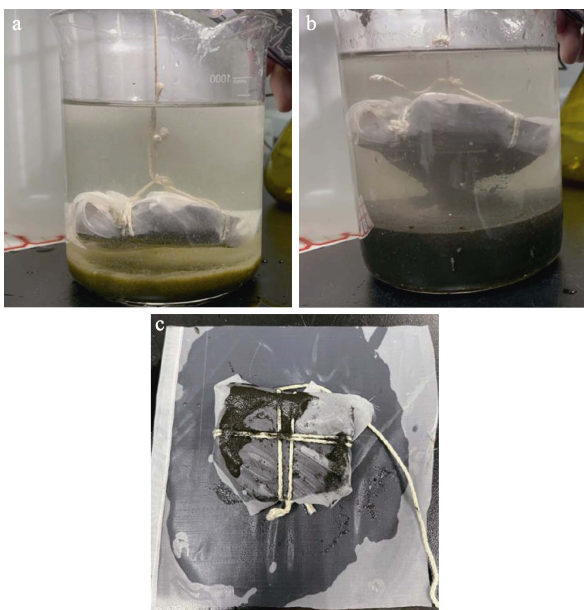


图 14 最佳条件下改性黄铁矿的脱氮性能

Fig. 14 Nitrogen removal performance of modified pyrite under the optimal conditions

### 2.10 回收与再利用

根据图 4 改性黄铁矿(煅烧时间 2 h, 煅烧温度 600 °C, 改性剂为二甲基亚砷)的磁化强度, 可以对反应终止后未被利用的改性黄铁矿进行回收和再利用。反应终止后, 将 SBR 反应装置中污泥分批倒入 1 L 烧杯中静置沉淀, 将磁铁石靠近污泥表面吸取改性黄铁矿, 采用白布包裹磁铁石可以更直观看到吸取现象, 同时拆卸白布后, 可以更加方便快捷回收表面附着的改性黄铁矿。图 15 a 是反应器中未加改性黄铁矿的污泥, 通过磁铁石没有吸取现象, 表明污泥中无磁性物质。



a—反应前污泥; b—反应后污泥; c—回收的改性黄铁矿粉末

图 15 改性黄铁矿的回收与再利用

Fig. 15 Recovery and utilization of modified pyrite

图 15 b 是反应终止后利用磁铁石吸取污泥中未被利用的改性黄铁矿, 观察到改性黄铁矿可以被磁

铁石吸取。图 15 c 是吸取后的改性黄铁矿。针对吸取上来的黄铁矿粉末, 将其放入稀盐酸中浸泡去除表面杂质, 静置沉淀后倒出上清液, 沉淀物在真空干燥箱 120 °C 下干燥 12 h 后进行粉碎机粉碎和人工研磨, 得到可以继续使用的改性黄铁矿。通过实验回收结果发现, 改性黄铁矿粉末投加量为 1 g 时可回收到约 280 mg, 回收后的改性黄铁矿在稀盐酸浸泡下可去除表面的沉淀物, 用于下次实验。

### 2.11 经济性分析

改性黄铁矿可以直接作为替代碳源投加在正常的生物脱氮工艺反应器池内(如 A<sup>2</sup>O、SBR 和 Orbal 氧化沟等工艺反应池), 无需单独反应器。因此, 需要同市场上一些常用碳源(葡萄糖、乙酸钠、甲醇)进行一个经济比较。表 3 为黄铁矿与其他碳源的经济性比较和优缺点。从表 3 可以看出, 价格方面肯定首选黄铁矿, 且通过对黄铁矿的改性已经克服了黄铁矿脱氮速率慢的缺点。

表 3 黄铁矿与其他碳源的经济性比较和优缺点

Table 3 Economic comparison, advantages and disadvantages of pyrite and other carbon sources

碳源或替代碳源	单价/(元/t)	优点	缺点
葡萄糖	2000	脱氮效果好	污泥量较大, 易污泥膨胀, 易发生亚硝酸盐氮的积累
乙酸钠	3300	易降解, 脱氮效果好	易结晶、价格高、污泥产产量高
甲醇	2500	运行费用低、污泥产量小	易燃易爆品, 对管理水平要求较高, 易中毒
天然黄铁矿	1350	价格便宜、污泥产量低、运营成本低	脱氮速率慢

表 4 为制备改性黄铁矿所需的经济费用。

表 4 制备改性黄铁矿所需的经济费用

Table 4 Economic cost for preparation of modified nanopyrite

	单价 <sup>①</sup> / [元/(kW·h) 或元/mL]	耗电量/ (kW·h)	药剂投 加量/L	制备 量/t	费用/ 元
实验球磨机	0.565	2.4	—	1	67.80
管式气氛炉	0.565	10	—	1	56.50
真空干燥箱	0.565	18	—	1	50.85
粉碎机	0.565	0.22	—	1	6.215
盐酸	0.032	—	2.0	1	64.00
二甲基亚砷	0.080	—	4.5	1	360.00

①盐酸和二甲基亚砷的单价为元/mL。

从表 4 可以得出,将 1 t 天然黄铁矿加工成改性黄铁矿需要 605.365 元,考虑到改性黄铁矿均在实验室条件下制备,如果实际扩大规模投入生产,工厂在粉碎、干燥、混合煅烧等制备阶段可以使用大型仪器进行大批量的产出从而节约耗电成本。根据实验可以得到改性黄铁矿回收率约为 28%,回收后改性黄铁矿可以被再次利用,节约了原料加工成本。综上所述,说明该实验在工况实际应用中具有较高的实际应用价值。

### 3 结论

(1) 以二甲基亚砷为改性剂,天然高纯度结晶黄铁矿经混合改性后转变成低结晶度的单斜磁黄铁矿,且呈多孔蜂窝状结构,孔隙度较大,有利于细胞与矿物质之间更好的相互作用,具有更好的固液传质和更高的黄铁矿溶解速率,从而实现了高效的脱氮速率。

(2) 通过动力学分析可知,NO<sub>3</sub>-N 去除率与改性黄铁矿添加量存在正比关系。单因素实验中,在平均粒径为 200 nm、投加量 500 mg/L、NO<sub>3</sub>-N 初始质量浓度为 18.50 mg/L、pH=7.0、温度为 35 °C 的条件下,改性黄铁矿的脱氮性能达到最佳,NO<sub>3</sub>-N 去除率为 98.10%,脱氮速率为 24.20 mg/(L·h),当 NO<sub>3</sub>-N 初始质量浓度大于 33 mg/L 时,对脱氮硫杆菌的反硝化作用有明显的抑制作用。

(3) 改性黄铁矿可以直接作为补充碳源投加在正常的生物脱氮工艺反应器池内(如 A<sup>2</sup>O、SBR 和 Orbal 氧化沟等工艺反应池),无需单独反应器,此种情况受到动力学条件的限制可能难以达到深度脱氮的效果。如果针对生物处理后的污水,外设置一个专门的脱氮池,能够用于 NO<sub>3</sub>-N 的深度去除,达到深度脱氮效果。具体应用可根据对水质的要求确定。

### 参考文献:

- [1] WANG Q B (王启斌), LI H (李浩), DONG X (董旭), *et al.* Process optimization regulation scheme of a full-scale modified A<sup>2</sup>O wastewater treatment plant and its improvement of simultaneous nitrogen and phosphorus removal efficiency[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2022, 16(2): 659-665.
- [2] ZHOU Y X (周乙新), ZHI L L (支丽玲), ZHENG K K (郑凯凯), *et al.* Diagnosis and denitrification potential analysis of an orbal oxidation ditch process[J]. Environmental Engineering (环境工程), 2022, 40(11): 177-181.
- [3] ZHANG Y N (张亦南), JIN S K (金石开), HE Y Y (何韵仪), *et al.* Utilizing microbial-carrier coupled system to improve the effectiveness of nitrogen removal by traditional SBR process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2021, 15(9): 3067-3078.
- [4] LI Y Q (李雅倩), ZOU X H (邹雪华), LIU H B (刘海波), *et al.* Autotrophic denitrification over different pyrrhotites for simultaneous nitrate and phosphate removal[J]. Research of Environmental Science (环境科学学报), 2022, 42(10): 233-240.
- [5] GE X, CAO X, SONG X, *et al.* Bioenergy generation and simultaneous nitrate and phosphorus removal in a pyrite-based constructed wetland-microbial fuel cell[J]. Bioresource Technology, 2020, 296: 122350.
- [6] HU Y, WU G, LI R, *et al.* Iron sulphides mediated autotrophic denitrification: An emerging bioprocess for nitrate pollution mitigation and sustainable wastewater treatment[J]. Water Research, 2020, 179: 115914.
- [7] GE Z, WEI D, ZHANG J, *et al.* Natural pyrite to enhance simultaneous long-term nitrogen and phosphorus removal in constructed wetland: Three years of pilot study[J]. Water Research, 2019, 148: 153-161.
- [8] WU W Z (吴为中), ZHAO L (赵柳), ZHOU Q (周琦), *et al.* Laboratory-scale study on combined autotrophic-heterotrophic denitrification based on pyrite and PHBV[J]. Journal of Basic Science and Engineering (应用基础与工程科学学报), 2022, 30(2): 282-294.
- [9] LI R, MORRISON L, COLLINS G, *et al.* Simultaneous nitrate and phosphate removal from wastewater lacking organic matter through microbial oxidation of pyrrhotite coupled to nitrate reduction[J]. Water Research, 2016, 96: 32-41.
- [10] LI H, LI Y, GUO J, *et al.* Effect of calcinated pyrite on simultaneous ammonia, nitrate and phosphorus removal in the BAF system and the Fe<sup>2+</sup> regulatory mechanisms: Electron transfer and biofilm properties[J]. Environmental Research, 2021, 194: 110708.
- [11] YANG Y, CHEN T, MORRISON L, *et al.* Nanostructured pyrrhotite supports autotrophic denitrification for simultaneous nitrogen and phosphorus removal from secondary effluents[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 328: 511-518.
- [12] PERCAK-DENNETT E, HE S, CONVERSE B, *et al.* Microbial acceleration of aerobic pyrite oxidation at circumneutral pH[J]. Geobiology, 2017, 15(5): 690-703.
- [13] CHIRITA P, RIMSTIDT J D. Pyrrhotite dissolution in acidic media[J]. Applied Geochemistry, 2014, 41: 1-10.
- [14] TONG S, RODRIGUEZ-GONZALEZ L C, PAYNEK A, *et al.* Effect of pyrite pretreatment, particle size, dose and biomass concentration on particulate pyrite autotrophic denitrification of nitrified domestic wastewater[J]. Environmental Engineering Science, 2018, 35(8): 875-886.
- [15] LIU Y (刘银), WANG J (王静), ZHANG M X (张明旭), *et al.* Research and development of mechanical attrition method in nanostructural materials[J]. Materials Reports (材料导报), 2003, (7): 20-22.
- [16] CHEN J K (陈家轲), LU Y H (陆宇豪). A simulated wastewater and method for rapid cultivation of autotrophic *Thiobacillus* denitrifying sludge: CN110282749A [P]. 2019-09-27.
- [17] TROUVE C, CHAZAL P M, GUEROUX B, *et al.* Denitrification by new strains of *Thiobacillus* denitrificans under non-standard physicochemical conditions. Effect of temperature, pH, and sulphur source[J]. Environmental Technology, 1998, 19(6): 601-610.
- [18] ZHOU X (周翔), ZHANG Y (张玉), SUN C Y (孙超越), *et al.* Study of autotrophic denitrification process conducted by *Thiobacillus* denitrificans utilizing FeS[J]. Journal of Dalian University of Technology (大连理工大学学报), 2019, 59(5): 455-461.
- [19] PODOSOKORSKAYA O A, BONCH-OSMOLOVSKAYA E A, NOVIKOV A A, *et al.* *Ornatilinea aprima* gen. nov., sp. nov., a cellulolytic representative of the class *Anaerolineae*[J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2013, 63(Part 1): 86-92.
- [20] SHI Y D (史亚丹), CHEN T H (陈天虎), LI P (李平), *et al.* The phase transition of pyrite thermal decomposition in nitrogen gas[J]. Geological Journal of China Universities (高校地质学报), 2015, 21(4): 577-583.
- [21] MIOT J, MACLELLAN K, BENZERARA K, *et al.* Preservation of protein globules and peptidoglycan in the mineralized cell wall of nitrate-reducing, iron (III)-oxidizing bacteria: A cryo-electron microscopy study[J]. Geobiology, 2011, 9(6): 459-470.
- [22] YUAN Y (袁莹), ZHOU W L (周伟丽), WANG H (王晖), *et al.* Study on sulfur-based autotrophic denitrification with different electron

- donors[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2013, 34(5): 1835-1844.
- [23] WANG D G (王大刚), FAN L R (范力仁), WANG S P (王圣平), *et al.* Electrochemical properties of pyrite as lithium battery cathode materials[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2012, 26(18): 93-96.
- [24] MONTORO L A, ROSOLEN J M. Gelatin/DMSO: A new approach to enhancing the performance of a pyrite electrode in a lithium battery[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 159(3/4): 233-240.
- [25] LI J Z (李谦倬), CHUAN X Y (传秀云), YANG Y (杨扬), *et al.* Synthesis and energy storage application of pyrite FeS<sub>2</sub>[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2022, 36(1): 16-28.
- [26] LIU T, HU Y, CHEN N, *et al.* High redox potential promotes oxidation of pyrite under neutral conditions: Implications for optimizing pyrite autotrophic denitrification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125844.
- [27] DI C F, PIROZZI F, LENS P N L, *et al.* Electron donors for autotrophic denitrification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 922-937.
- [28] ZHOU Q, JIA L, WU W, *et al.* Introducing PHBV and controlling the pyrite sizes achieved the pyrite-based mixotrophic denitrification under natural aerobic conditions: Low sulfate production and functional microbe interaction[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 366: 132986.
- [29] LI Y, GUO J, LI H, *et al.* Effect of dissolved oxygen on simultaneous removal of ammonia, nitrate and phosphorus via biological aerated filter with sulfur and pyrite as composite fillers[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 296: 122340.
- [30] LI R, NIU J, ZHAN X, *et al.* Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus from wastewater by means of FeS-based autotrophic denitrification[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 67(12): 2761-2767.
- [31] MA J, WU H, WANG Y, *et al.* Material inter-recycling for advanced nitrogen and residual COD removal from bio-treated coking wastewater through autotrophic denitrification[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121616.
- [32] WANG W H (王维红), BAO W T (包文婷), WANG Y S (王燕杉). Effect of particle size on the performance of aerobic granular sludge in tomato sauce wastewater[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(2): 380-386.
- [33] ALBINA P, DURBAN N, BERTRON A, *et al.* Influence of hydrogen electron donor, alkaline pH, and high nitrate concentrations on microbial denitrification: A review[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(20): 5163.
- [34] FAJARDO C, MORA M, FEMANDEZ I, *et al.* Cross effect of temperature, pH and free ammonia on autotrophic denitrification process with sulphide as electron donor[J]. *Chemosphere*, 2014, 97: 10-15.
- [35] OH S E, KIM K S, CHOI H C, *et al.* Kinetics and physiological characteristics of autotrophic denitrification by denitrifying sulfur bacteria[J]. *Water Science and Technology*, 2000, 42(3/4): 59-68.
- [36] KORNIG A, LI L. Autotrophic denitrification of high-salinity wastewater using elemental sulfur: Batch tests[J]. *Water Environment Research*, 2004, 76(1): 37-46.
- [37] KRLLY D P, WOOD A P. Confirmation of *Thiobacillus* denitrificans as a species of the genus *Thiobacillus*, in the beta-subclass of the *Proteobacteria*, with strain NCIMB 9548 as the type strain[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2000, 50(2): 547-550.

(上接第 1984 页)

- [49] WU R L (吴榕琳), SHAO Z Z (邵铮铮), CHANG S L (常胜利), *et al.* Raman spectroscopy of multi-walled carbon nanotubes with different parameters[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2014, 34(4): 982-985.
- [50] JIANG Q, JIANG L H, HOU H Y, *et al.* Promoting effect of Ni in PtNi bimetallic electrocatalysts for the methanol oxidation reaction in alkaline media: Experimental and density functional theory studies [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(46): 19714-19722.
- [51] ZHAN F W, BIAN T, ZHAO W G, *et al.* Facile synthesis of Pd-Pt alloy concave nanocubes with high-index facets as electrocatalysts for methanol oxidation[J]. *Crystengcomm*, 2014, 16(12): 2411-2416.
- [52] HU Y J, WU P, YIN Y J, *et al.* Effects of structure, composition, and carbon support properties on the electrocatalytic activity of Pt-Ni-graphene nanocatalysts for the methanol oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111: 208-217.
- [53] CUI C H, GAN L, LI H H, *et al.* Octahedral PtNi nanoparticle catalysts: Exceptional oxygen reduction activity by tuning the alloy particle surface composition[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5885-5889.
- [54] XING Y C. Synthesis and electrochemical characterization of uniformly-dispersed high loading Pt nanoparticles on sonochemically-treated carbon nanotubes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 19255-19259.
- [55] ZHOU C M (周春梅). Preparation and properties of Pt based anode catalyst improved by ruthenium/manganese oxide for direct methanol fuel cell[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2010.
- [56] HUANG W J, WANG H T, ZHOU J G, *et al.* Highly active and durable methanol oxidation electrocatalyst based on the synergy of platinum-nickel hydroxide-graphene[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 10035.
- [57] YIN H J, ZHAO S L, ZHAO K, *et al.* Ultrathin platinum nanowires grown on single-layered nickel hydroxide with high hydrogen evolution activity[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6430.
- [58] CARPENTER M K, MOYLAN T E, KUKREJA R S, *et al.* Solvothermal synthesis of platinum alloy nanoparticles for oxygen reduction electrocatalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(20): 8535-8542.

(上接第 1993 页)

- [35] SHAH S A, SHEN X, XIE M, *et al.* Nickel@nitrogen-doped carbon@MoS<sub>2</sub> nanosheets: An efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Small*, 2019, 15(9): 1804545.
- [36] USMAN M, ARSHAD M, SUVANAM S S, *et al.* Influence of annealing environment on the ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/4H-SiC interface studied through XPS[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, 51(10): 105111.
- [37] TUGUHIRO T, KATAOKA N, TANAKA H, *et al.* XPS study from a clean surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals[J]. *Procedia engineering*, 2017, 216: 175-181.
- [38] LIU H, DING N, WEI J N, *et al.* Oxidative esterification of 5-hydroxymethylfurfural with an N-doped carbon-supported CoCu bimetallic catalyst[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(16): 4151-4158.