

电解产氢自养反硝化去除地下水中硝酸盐氮的研究

曲久辉, 范彬, 刘锁祥, 雷鹏举, 刘会娟(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 研究一种用于去除地下水中硝酸盐的电化学反硝化方法及其反应器特性. 以活性炭纤维作电极进行电化学反应, 通过在阴极产生的氢气作为自养反硝化的电子供体, 对水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 有良好的去除效果, 并无 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 积累. 研究结果证明, 当原水中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度为 28.8 mg/L , 反应器的最佳电流强度为 9 mA , 最大水力负荷为 35 ml/h , 反应器对水的 pH 变化具有较好的缓冲能力. 在通电 1 h 后, 反应器内的氧化还原电位降至 -200 mV 以下, 因而可以很快在反应器内造成缺氧环境, 保证反硝化过程的顺利进行.

关键词: 地下水; 硝酸盐氮; 电解; 反硝化

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)06-04-0049

Autotrophic Denitrification of Groundwater by Electrochemical Process

Qu Jiuhui, Fan Bin, Liu Suoxiang, Lei Pengju, Liu Huijuan (State Key Lab. of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 10085, China)

Abstract: An autotrophic denitrification process and its reactor for removing nitrate from groundwater was investigated in this paper. Using activated carbon fiber (ACF) as electrodes, the electrochemical reactions could produce hydrogen as the donor for autotrophic denitrification. In the process, nitrate was removed effectively and no accumulation of nitrite in the effluent. The results in this study proved that some key factors, such as the applied current density, flow rate of water, oxidation-reduction potential and the nitrate concentration in raw water, influenced the electrochemically denitrifying effect. When the concentration of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ was 28.8 mg/L in inlet water, the optimum applied density was 9 mA , the highest hydraulic load of the reactor was 35 ml/h , and the reactor performed a practical buffering capacity to pH . After applying electricity to the reactor for 1 h , the oxidation-reduction potential decreased to below -200 mV , so an adaptable reductive environment could be provided in the reactor for denitrification.

Keywords: groundwater; nitrate; electrolysis; denitrification

农药和化肥的使用, 硝酸盐氮已成为地下水的一种主要污染物^[1]. 研究表明, 使用高硝酸盐含量的饮用水, 可导致婴儿血红蛋白增高, 也可以引起成年人与此相关的癌病发生^[2,3].

地下水硝酸盐脱除的方法和工艺, 如膜过滤、离子交换、生物反硝化等, 其中生物反硝化被认为是最有潜力的饮用水脱硝方法^[4]. 根据脱氮菌的不同, 生物反硝化又分为自养反硝化和异养反硝化. 自养反硝化主要是以硫和氢为电子供体, 但采用硫的自养反硝化过程大量产生硫酸根, 污染水质. 以氢为电子供体的自养反硝化不产生任何影响水质安全的副产物, 是一种清洁的饮用水脱硝方法^[5]. 但外源供氢不仅

具有安全隐患, 而且利用效率低. 本文建立了一种通过电化过程产氢进行自养反硝化的方法和反应器, 并研究了电极材料、电流强度等对脱硝效果的影响.

1 实验部分

研究设计的二维电解脱硝反应器如图 1 所示. 反应器主体尺寸为 $6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm} \times 35 \text{ cm}$, 有效

基金项目: 国家自然科学基金项目(59978050); 国家重大基础研究计划项目(NKBRSF-G1999045710)

作者简介: 曲久辉(1957~), 男, 工学博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事水质净化与水污染控制的基本原理与应用技术研究.

收稿日期: 2001-02-07

容积 1.1 L,上部为方柱状,下部为圆锥形,内置电极.阳极采用活性炭纤维(ACF)或石墨板,有效面积为 150cm².阴极为 2 片活性炭纤维片,紧贴槽壁,总阴极面积为 300cm².柱内电极采用平行并联式布置,极间距为 2.5cm.进水采用上升流,运行过程中向待处理水中充加 N₂,以去除溶解氧.

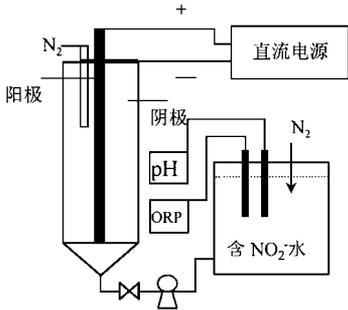


图 1 电化学脱硝反应器

Fig.1 Schematic of the reactor

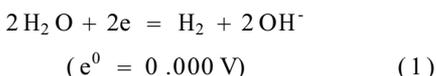
在自来水中加入一定量的 KNO₃ 制备模拟水样.在反应器的接种、培养细菌和驯化阶段,固定水的体积为 2L,温度保持 32℃,以甲醇为基质,甲醇与硝酸盐的 C:N = 3,以 K₂HPO₄ 和 KH₂PO₄ 为 pH 缓冲剂保证体系中的 pH 值维持在 7 左右,并适当补充微量元素.继续一段时间的培养后通电,使电极挂膜,并对细菌进行驯化.在驯化的过程中逐步减少甲醇的投入量,直至完全的自养过程.

试验中定时测定 pH 值、氧化还原电位、游离 CO₂、硝酸盐氮及亚硝酸盐氮.游离 CO₂ 的测定用酚酞指示剂滴定法,硝酸盐氮的测定用酚二磺酸光度法,亚硝酸盐氮的测定用 M-1 萘基-乙二胺光度法.

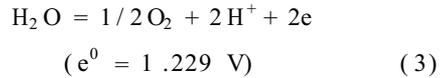
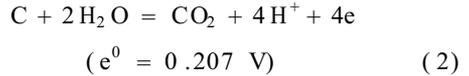
2 结果与讨论

2.1 电化学反应原理

微电解反硝化是通过水的电解在阴极产氢,供给在阴极上的生物膜或反硝化菌作电子供体,在自养的条件下进行生物反硝化^[5]:



在阳极上可能的电极反应有:



根据各反应的电极电位,在阳极应以产生 CO₂ 为主,故可通过电解过程的氧化还原反应分别提供氢气和碳源作为生物反应硝化的养源.

由于电化学脱硝是以氢气为电子供体的自养反硝化,生物膜中的反硝化菌主要为微球反硝化菌.根据文献报道^[6],微球反硝化菌在以氢气为电子供体进行自养反硝化时,当温度为 42℃ 时反硝化速度最大,20℃ 时的反硝化速度约为最大速度的 30%,对应的活化能为 61.9kJ/mol,最佳的 pH 为 7.5.

2.2 电流强度的影响及氢抑制效应

图 2 和图 3 是分别以活性炭纤维和石墨为阳极,进水 NO₃⁻-N 浓度为 28.8 mg/L,水的流量为 35 ml/h 时,施加的电流强度与反应器的脱硝效果、有效电流强度和电流效率的关系.结果显示,使用 2 种阳极所表现出的电流强度影响具有一致性.当外加电流强度为 9 mA 时,均出现转折点,即电流效率和有效电流强度达到最高,出水中的 NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 浓度达到最低.此后继续增加电流强度,电流效率持续下降,并均小于 100%,出水中的 NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 浓度反而增加.如当电流强度达到 12 mA 时,以活性炭纤维为阳极的反应器的电流效率降至不到 70%,出水中的 NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 浓度分别由最低浓度(电流强度为 9 mA)升至 3.2 mg/L 和 1.5 mg/L.这说明,对二维电化学脱硝反应器而言,在确定的进水 NO₃⁻-N 浓度和流量下,存在一个最佳电流强度值,在此条件下,反应器可获得较好的饮用水脱硝效果.

有效电流强度反映了反应器内硝酸盐氮获得的总还原电子量,有效电流强度随反应器电流强度增加而下降的现象,是由于过量氢气对反硝化的抑制作用引起,即氢抑制效应^[7].这种抑制作用可以通过式(4)加以说明:

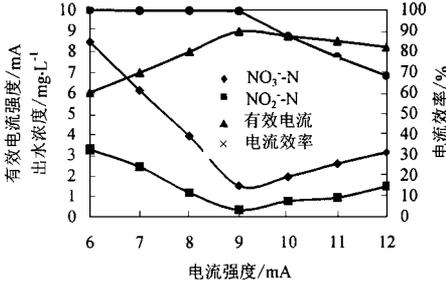


图 2 电流强度对反硝化的影响(以碳纤维为阳极)

Fig. 2 Effect of applied current on denitrification (anode : ACF)

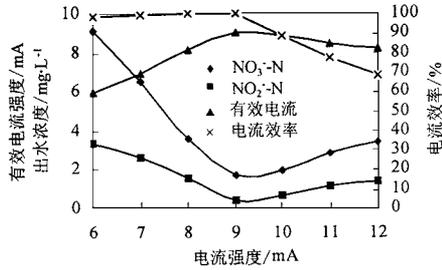


图 3 电流强度对反硝化的影响(以石墨为阳极)

Fig. 3 Effect of applied current on the denitrification (anode : anthracite plate)

$$R_{H_2} = \frac{kx[H_2]}{K_{S,H_2} + [H_2] + \frac{[H_2]^2}{K_i}} \quad (4)$$

式中, R_{H_2} : 氢气利用速度; k : 氢气的最大比利用速度; K_{S,H_2} : 氢气的饱和常数; K_i : 氢抑制常数; x : 生物量; $[H_2]$: 氢气浓度. 根据模拟计算, K_i 介于 $10^{-3.5} \sim 10^{-4}$ 之间. 研究已证明, 当电流密度大于 0.029 mA/cm^2 后, 反应器的反硝化能力随电流密度的增加而下降. 本研究的反应器阴极总面积为 300 cm^2 , 当反应器的电流强度为 9 mA 时, 电流密度为 0.03 mA/cm^2 . 如图 2 和图 3 所示, 当反应器的电流强度为 9 mA 时, 电流效率约为 100% , 即氢气的利用率为 100% , 此时阴极输入 1 mol 电子可还原 0.2 mol $\text{NO}_3^- \text{ - N}$, 反应器内没有氢气残留, 也就不会产生氢抑制现象. 当反应器输入电流超过 9 mA 后, 阴极产生的氢气超过反硝化菌的利用能力, 使生物膜内存在残留的过量氢气, 从而对反硝化产生抑制作用. 随着输入电流强度的增加, 生

物膜内过量氢气越来越多, 对反硝化的抑制程度也就越来越大.

2.3 反应器的最大反硝化负荷

图 4 和图 5 是分别以活性炭纤维和石墨为

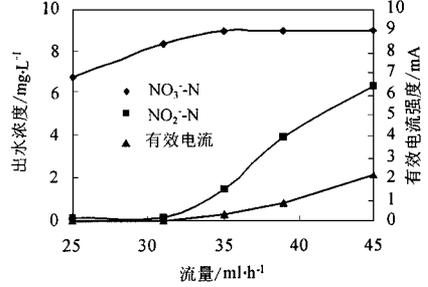


图 4 进水流量对反硝化的影响(碳纤维为阳极)

Fig. 4 Effect of influent on denitrification (anode : ACF)

阳极, 反应器在输入电流强度为 9 mA , 进水 $\text{NO}_3^- \text{ - N}$ 浓度为 28.8 mg/L 时, 随水的流量变化反应器的处理效果及有效电流强度的变化情况. 增加进水流量, 即提高了反应器进水硝酸盐氮负荷. 可见, 在流量小于 35 mL/h 之前, 两反

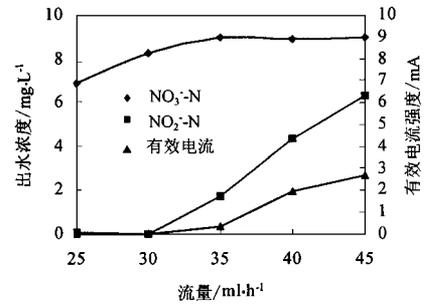


图 5 进水流量对反硝化的影响(以石墨为阳极)

Fig. 5 Effect of influent on denitrification (anode : anthracite)

器器的出水中 $\text{NO}_3^- \text{ - N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{ - N}$ 浓度都接近 0 , 反应器的有效电流强度随流量增加. 但当流量大于 35 mL/h 时, 反应器的有效电流强度已不随流量而变化, 出水的 $\text{NO}_3^- \text{ - N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{ - N}$ 浓度也随流量增加而增加, 表明此时反应器的反硝化能力已经达到最大. 这一现象说明, 在达到反应器的最大反硝化能力前, 反应器反硝化的速度受进水硝酸盐氮负荷的限制. 而在达到最大反硝化负荷以后, 反应器的反硝化速度

受氢抑制条件的限制,继续增加进水硝酸盐氮的负荷只能造成反硝化不能彻底,出水中残留的硝酸盐氮浓度比较高,并且有明显的亚硝酸盐氮积累现象。

2.4 反应器内无机碳(IC)、pH 和氧化还原电位(ORP)的变化

图 6 是在以活性炭纤维为阳极的反应器中输入 3 V 电压,电流强度为 26.3 mA 时,水中无机碳和 pH 值随通电时间的变化。图中无机碳的计算值是根据法拉第定律计算而得。根据式(2),反应过程中水中溶解性无机碳增加量可通过式(5)计算: $\Delta IC = 3 I \cdot t / 26.8$ (5) 式中, ΔIC 为溶解无机碳的增量, mg/L; I 为电流强度, mA; t 为通电时间, h。由图 6 可见,随通电时间增长,水中溶解无机碳的总量增加,表明在通电时碳电极发生了氧化还原反应。在反应器水中的 IC 实际增加量与计算值基本吻合,说明阳极反应以碳纤维溶解为主。

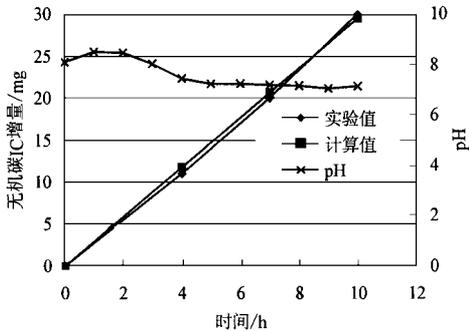


图 6 在反应器水中溶解的无机碳和 pH 变化

Fig. 6 The dissolved inorganic carbon and pH

通电初期,在反应器中水的 pH 有所增加,但在通电 2h 以后开始下降,通电 4h 后 pH 保持稳定。反应器在通电 10h 以内,pH 没有明显变化。这说明电化学脱硝反应器具有良好的 pH 缓冲能力,这对反硝化过程是有利的。

生物反硝化需要在缺氧环境中才能进行,这也是电化学自养脱硝反应器的关键技术要求。反应器内的氧化还原电位能够间接反映其内环境的氧化还原特性,它与水中的 DO 量和 H_2 气量有关。实验表明,反应器在通电 1h 内,ORP 从最初的 170 mV 降至 -150 mV,并在此后迅速降至

-200 mV,说明反应器在通电后能够迅速建立生物反硝化所需的还原性环境,同时也证明反应器内没有明显的析氧副反应发生。

3 结论

采用活性炭纤维和石墨板作阳极的电化学产氢自养反硝化过程,可有效地去除水中的硝酸盐氮。脱硝效果和电流效率与施加到反应器的电流强度有关,由于氢对反硝化的抑制作用,当进水 $NO_3^- - N$ 浓度为 28.4 mg/L,进水流量为 35 ml/h 时,所研究的反应器的最佳外加电流强度为 9 mA,与此对应的进水流量也是此反应器的最大水力负荷。

由于采用了炭材料作为反应器的阳极,随电解的进行水中无机碳浓度增加,表明阳极反应以炭电极溶解为主。在阴极产生氢气而在阳极产生 CO_2 ,均可作为生物反硝化的养源或电子供体,有利于反硝化进行。同时,反应器具有对 pH 变化的缓冲能力,并可保证建立生物自养反硝化所需要的良好的还原性环境。

参考文献:

- Nolan B T, Ruddy B C, Hitt K J, Helse D R. A national look at nitrate contamination of ground water. *Water Conditioning and Purification (electronic version)*, 1998, **39**(12): 76 ~ 79.
- Oh J et al. Acetate limitation and nitrate accumulation during denitrification. *J. Environ. Engng.*, 1998, **125**(3): 234.
- Spalding R F, Exner M E. Occurrence of Nitrate in Groundwater — A Review. *Journal of Environmental Quality*, 1993, **22**(3): 392 ~ 402.
- Kuroda M et al. Simultaneous oxidation and reduction treatments of polluted water by a bio-electroreactor. *Wat. Sci. Tech.*, 1996, **34**(9): 101.
- Sakakibara Y et al. The denitrification and neutralization performance of an electrochemically activated biofilm reactor used to treat nitrate-contaminated groundwater. *Wat. Sci. Tech.*, 1997, **36**(1): 61 ~ 68.
- Kurt et al. Fundamental denitrification kinetics studies with *pseudomonas denitrificans*. *Biotech. Bioeng.*, 1995, **47**: 26 ~ 32.
- Flora J R V, Suidan M T, Islam S, Biswas P, Sakakibara Y. Numerical modeling of a biofilm-electrode reactor used for enhanced denitrification. *Wat. Sci. Tech.*, 1994, **29**(10,11): 517 ~ 524.