

固定床-微电解反硝化去除饮用水中的硝酸盐氮

曲久辉, 范彬, 刘锁祥(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: 研究了一种电化学与生物膜集成的固定床-微电解反应器. 采用活性炭作为固定床填料, 石墨板为阳极, 碳纤维为阴极, 通过电化学过程产氢作为反硝化的电子供体, 在反应器内创造一种还原性条件, 对含有硝酸盐氮的饮用水进行反硝化脱除. 结果表明, 在进水流量为 40 mL/h、硝酸盐氮浓度为 40 mg/L、电流强度达到 14 mA 时, 所研究的反应器对水中的硝酸盐氮可以 100% 去除, 水中未检出亚硝酸盐氮. 由于反硝化过程不加外加任何有机物, 也不产生任何二次污染物, 该除氮方法具有安全性.

关键词: 微电解; 反硝化; 饮用水; 硝酸盐氮

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)06-03-0105

Denitrification of Drinking Water with An Active Carbon Electrochemical Biological Reactor

Qu Jiuhui, Fan Bin, Liu Suoxiang (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A packed bed electrochemical biological reactor was studied and utilized for denitrification of drinking water. Using active carbon as the filter, graphite plate as anode, and active carbon fibre as cathodes, an optimum reductive condition in the reactor was established for denitrification of nitrate. The test results proved that both nitrate and nitrite in the water could be removed effectively. At the case of 40 mL/h inflow, 40 mg/L of NO_3^- -N, and 14 mA of current density, a 100% denitrification rate was achieved and no nitrite was detected. Because there is no any additional pollution in the treating process, this method is suggested to be a safety process for drinking water denitrification.

Key words: micro-electrolysis; denitrification; drinking water; nitrate

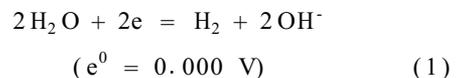
在世界范围内, 地下水的硝酸盐微污染有逐年加剧趋势^[1]. 近年来, 我国地下水中硝酸盐氮的污染日益突出, 有些地区地下水中硝酸盐氮的含量已高达 40 mg/L (以 N 计), 硝酸盐类化合物正在成为影响我国地下水水质的重要污染物.

本文研究了一种以活性炭为填充介质的微电解产氢自养反硝化去除地下水中硝酸盐氮的方法. 该工艺适宜于低浓度硝酸盐的脱除, 长期运行表明脱氮率在 90% 以上. 与外源供氢的自养生物反硝化工艺相比^[3, 4], 微电解产氢生物脱硝工艺的氢气利用率高, 并且由于主要的控制参数是反应器的电流强度, 故易于实现自动化控制. 同时, 本方法不需外加任何营养物质, 处理后的水无二次污染, 具有清洁性和高效性.

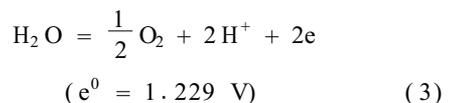
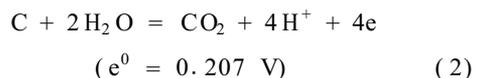
1 原理和方法

1.1 原理

微电解反硝化的基本原理是通过电化学过程在阴极上产生氢气, 供阴极上生长的生物膜或固定的反硝化菌作电子供体, 在自养的条件下进行生物反硝化^[3]:



在阳极上可能的电极反应有:



由于反应(3)的标准电极电位比式(2)高很多, 所以析氧副反应的可能性不是很大, 故可使

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

作者简介: 曲久辉(1957~), 男, 博士, 研究员, 博士生导师.

收稿日期: 2001-10-22; 修订日期: 2002-01-09

反应器的阴阳极同室布置。

阳极产生的二氧化碳对反应器内的 pH 有足够的缓冲作用,故在不加任何 pH 缓冲剂时反应器内也能保持中性左右。如按 $E_{mf} = 1.23 \text{ V}$ 计,处理 1 m^3 $\text{NO}_3^- \text{ - N}$ 浓度为 10 mg/L 的水需要消耗 $0.165 \text{ k W} \cdot \text{h}$ 电能。

当以活性炭作为电化学反应器的介质时,它一方面可以成为三维电极反应器的介质,另一方面又可成为生物膜附着生长的介质,并且介质表面电化学反应产生的氢气可直接为表面附着的生物膜利用。如此可提高反应器的处理能力。由于介质被生物膜所包裹,形同覆盖上一层绝缘且透水的膜,可以成为复三维电极的理想介质。

1.2 固定床-微电解脱硝反应器及实验方法

固定床-微电解脱硝反应器的构造如图 1 所示。

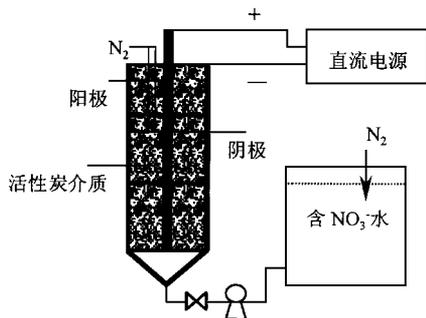


图 1 以活性炭为填充介质的固定床-微电解脱硝反应装置

Fig.1 Schematic of the electrochemical experiment system

反应器采用有机玻璃为槽体,主体尺寸为 $6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm} \times 35 \text{ cm}$ 的方柱状,柱下部进水部分为圆锥形。电极为平板状,反应器内置 2 片阴极和 1 片阳极。阳极为石墨板,置于中央,极间距为 2.5 cm ,阳极面积为 150 cm^2 。阴极为活性炭纤维片 (ACF),紧贴槽壁,总阴极面积为 300 cm^2 。柱内电极采用平行并联式布置,电源由电极顶端接入。反应器内填充粒径为 3 mm 的颗粒活性炭,介质填充后的反应器有效容积为 330 mL 。反应器的进水采用上升流。运行过程中向含硝酸盐的模拟水中充加 N_2 ,以去除水中的溶解氧。

试验以自来水配制含 NO_3^- 水样,固定水的体积为 2 L 。首先进行接种、培菌,并使介质挂

膜。介质挂膜的过程中温度保持 $32 \text{ }^\circ\text{C}$,以甲醇为基质,甲醇与 $\text{NO}_3^- \text{ - N}$ 的比 $\text{C} : \text{N} (\text{mg} / \text{mg}) = 3$,以 K_2HPO_4 和 KH_2PO_4 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。接着将已挂膜的介质移入反应器,反应器的温度保持 $32 \text{ }^\circ\text{C}$ 。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(其它条件与前面相同),直至完全的自养过程。

$\text{NO}_3^- \text{ - N}$ 的测定用酚二磺酸光度法, $\text{NO}_2^- \text{ - N}$ 的测定用 N-1 萘基-乙二胺光度法。

2 结果和讨论

2.1 流量对反应器脱硝效果的影响

原水中初始 $\text{NO}_3^- \text{ - N}$ 的浓度为 21.4 mg/L ,控制反应器的电压为 2 V ,电流为 12 mA 时,在不同流量(水力停留时间)反应器出水的 $\text{NO}_3^- \text{ - N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{ - N}$ 的变化情况如图 2。当流量为 90 mL/h (相当于停留时间为 3.6 h),即 $\text{NO}_3^- \text{ - N}$ 负荷为 $0.154 \text{ mg} / (\text{cm}^2 \cdot \text{d})$,出水中 $\text{NO}_3^- \text{ - N}$ 为 0.69 mg/L , $\text{NO}_2^- \text{ - N}$ 为 0.15 mg/L ,脱氮率为 96% 。此后,随着流量变大,出水的 $\text{NO}_3^- \text{ - N}$ 含量迅速增加,反应器都出现了 $\text{NO}_2^- \text{ - N}$ 积累现象。

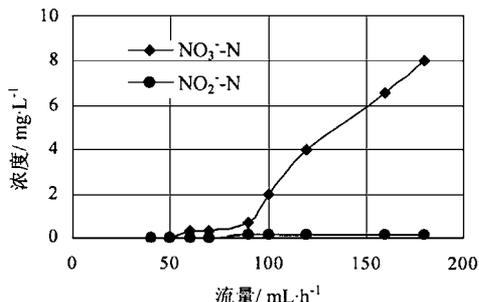


图 2 不同流量下反应器对水中硝酸盐硝的去除效果

Fig.2 Effluent quality in various flow rates (GAC as media)

2.2 原水硝酸盐硝浓度对脱硝效果的影响

图 3 是进水 $\text{NO}_3^- \text{ - N}$ 浓度对固定床-微电解脱硝反应器反硝化能力的影响。当固定外加电压为 5 V ,水在反应器内的流量为 120 mL/h (水力停留时间 3.2 h),随着进水 $\text{NO}_3^- \text{ - N}$ 浓度的增加,处理后水中 NO_3^- 和 NO_2^- 浓度升高。如果控制出水中 $\text{NO}_2^- \text{ - N}$ 的浓度不高于 0.2 mg/L ,则此条件下的进水 $\text{NO}_3^- \text{ - N}$ 浓度不超过 60 mg/L 。

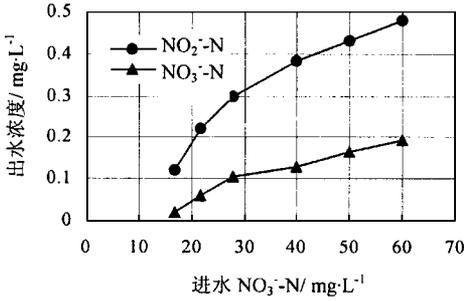


图3 不同进水 NO₃-N 浓度时的反硝化效果

Fig.3 Denitrification effect of reactor in varying NO₃-N content of inlet water

2.3 电流和电压对反应器脱硝效果的影响

在反应器的进水 NO₃-N 浓度为 80 mg/L、流量为 40 mL/h 的条件下,外加电压与实际电流强度的关系如图 4 所示.可见,当外加电压达到 5.5 V 时,电流强度达到最高约 27 mA,因此可以认为,如果进水流量为 40 mL/h,当 NO₃-N 浓度低于 80 mg/L 时,反应器的电流强度不会高于此值.图 5 是当进水 NO₃-N 浓度为 40 mg/h 进水流量为 40 mL/h 时,电流强度对去除水中 NO₃-N 和 NO₂-N 的影响.可见,当电流强度达到 14 mA 时,水中的 NO₃-N 和 NO₂-N 几乎完全被去除.在此情况下,以脱硝所表示的电流效率达到了约 140%.这说明,在固定床微电解反应器中,活性炭及其表面的生物膜通过微电解过程强化了反硝化脱硝作用.

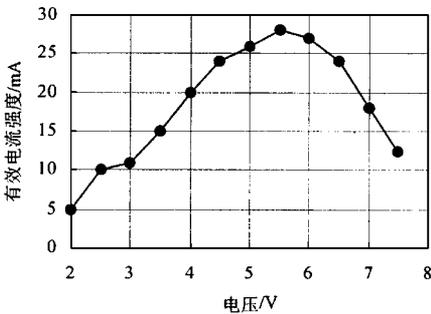


图4 反应器外加电压对电流强度的影响

Fig.1 Denitrification effect of reactor in varying NO₃-N content of water

2.4 反应器内氧化还原电位的变化

生物反硝化需要在缺氧的还原性环境中才能进行,本研究建立的电化学反应器内能否营造这样的环境至关重要.虽然影响水中氧化还

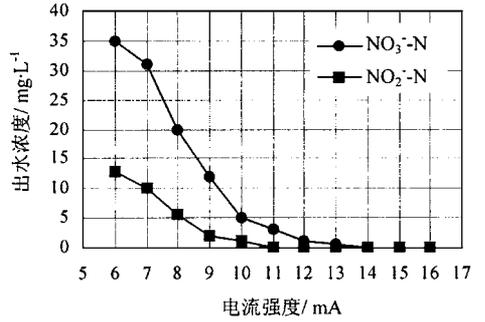


图5 电流强度对脱硝效果的影响

Fig.5 Effective current vs denitrification

原电位的因素非常复杂,但氧化还原电位大致反应了体系内的氧化还原性,是厌氧(缺氧)生物处理工艺中的重要监控参数之一.本研究中,反应器内的氧化还原电位主要与电化学过程中产生的氢气以及水中溶解的氧气有关.实验表明,在通电 1h 内,氧化还原电位(ORP)都从最初的 +170 mV 左右降低到 -150 mV 左右,并很快降低到 -200 mV 左右,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,同时也间接说明反应器内析氧副反应存在的可能性或进行的程度不大.

3 结论

采用活性炭固定床-微电解反硝化反应器,可以有效去除水中的 NO₃-N,在控制流量、进水硝酸盐浓度和外加电压的情况下,在高效率地脱除 NO₃-N 的同时,水中残留的 NO₂-N 可以降至饮用水标准所允许的最高含量以下.由于微电解产氢作为电子供体,反硝化过程不需外加任何营养物质,也不产生任何二次污染,是一种清洁的饮用水脱硝方法.

参考文献:

- 1 Jiunn-Jye Her, Ju-Sheng Huang. Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. *Bioresource Technology*, 1995, 54:45-52.
- 2 Lazarova V, Capdeville B, Nikolov L. Influence of seeding conditions on nitrite accumulation in denitrifying fluidized bed reactor. *Wat. Res.*, 1994, 28(5):1189-1197.
- 3 Zbigniew Le wandowski. Temperature dependency of biological denitrification with organic materials addition. *Wat. Res.*, 1982, 16:19-22.
- 4 Narkis N, Rebhun N, Sheindorf Ch. Denitrification at various carbon to nitrogen ratios. *Wat. Res.*, 1979, 13:93-98.
- 5 Leo T Mulcahy, Wen K Shieh. Fluidization and reactor biomass characteristics of the denitrification fluidized bed biofilm reactor. *Wat. Res.*, 1987, 21(4):451-458.
- 6 Sakakibara Y et al. Denitrification and neutralization with an electrochemical and biological reactor. *Wat. Sci. Tech.*, 1994, 30(6):151.