

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.06.004

电极生物膜自养脱氮系统中的电化作用^{*}

杨 琳^{1**} 方 芳² 兰国新¹ 刘贵强¹

(1. 重庆三峡学院, 三峡库区水环境演变与污染防治重庆高校市级重点实验室, 重庆, 404000;
2. 重庆大学, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆, 400045)

摘 要 设计构建三维电极生物膜反应器, 成功启动后稳定运行, 在全自养条件下能较好地处理低碳氮比含氮废水. 结果表明, 在进水不含有机碳源, 电流强度为 30 mA, 电流密度为 $0.012 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 运行周期 24 h 的实验条件下, 反应器处理进水氨氮浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的废水时, 氨氮转化率达到 90.3%, 总氮去除率为 70.0%; 处理进水硝态氮浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的废水时, 硝态氮去除率达到 82.7%. 在考察电极生物膜反应器脱氮性能的同时, 探讨系统中纯电化作用的脱氮能力. 结果显示电极生物膜处理氨氮废水的系统中, 纯电化脱氮作用为系统总脱氮能力的 10% 左右; 而处理硝态氮废水的电极生物膜系统中, 无电化还原去除 NO_3^- -N 作用.

关键词 电极生物膜, 脱氮, 电化氧化, 电化还原.

Electrochemical action in the biofilm-electrode autotrophic nitrogen removal system

YANG Lin^{1**} FANG Fang² LAN Guoxin¹ LIU Guiqiang¹

(1. Key Laboratory of Water Environment Evolution and Pollution Control in Three Gorges Reservoir, Chongqing Three Georges University, Chongqing, 404000, China; 2. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment (Ministry of Education), Chongqing University, Chongqing, 400045, China)

Abstract: Three-dimensional biofilm-electrode reactor was designed and established to remove of the low carbon-nitrogen ratio nitrogenous wastewater well in the complete autotrophic context. Results under specific experimental conditions (without any organic carbon source in the influent water, $I = 30 \text{ mA}$, $J = 0.012 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, running period = 24 h) indicated that: when the reactor treated the influent wastewater at a ammonia concentration of $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the ammonia conversion rate and the total nitrogen removal efficiency were 90.3% and 70.0%, respectively; when removing the influent wastewater at the nitrate nitrogen concentration of $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the removal efficiency of nitrate nitrogen reached 82.7%. Denitrification efficiency of the reactor was inspected while investigating the denitrification capacity of pure electrochemical actions in the system. Results showed that, pure electrochemical denitrification was *ca.* 10% of the total denitrification capacity of the biofilm-electrode system for the ammonia-nitrogen wastewater, while no electrochemical reduction and removal of nitrate nitrogen was noted in the removal of the nitrate-nitrogen wastewater.

Keywords: biofilm-electrode, denitrification, electrochemical oxidation, electrochemical reduction.

电化水处理技术近年来因其具有可控性强、反应条件温和, 且对污染物氧化还原能力较强的优点而备受关注. 该方法不仅能用于微污染水的脱氮^[1]、垃圾渗滤液的电解处理^[2-3], 还能用于难降解废水的预处理^[4]. 但电化法同时也存在能耗大, 易发生析氢、析氧等副反应的特点, 而未得到广泛应用. 随着

2013 年 9 月 12 日收稿.

^{*} 三峡库区水环境演变与污染防治重庆高校市级重点实验室开放基金 (WEPKL2012QN-06) 资助.

^{**} 通讯联系人, Tel: 023-58102290; E-mail: yanglin20056448@126.com

传统电化学工艺的改进、电极材料的开发,研究学者在电极材料表面引进生物膜技术,提出了电极生物膜这一概念,将电化学作用与微生物作用结合,更好地应用于低 C/N 含氮废水的处理技术^[5-6].微生物能充分利用电化学产生的氢气、氧气及电子供体,维持系统中的微生物生长和硝化反硝化脱氮反应的进行^[7].在这相对复杂的体系中,既存在电化学脱氮作用,又存在生物氢自养脱氮作用,更是两者的有效结合,而各因素所占比例有待进一步研究.

本实验自行构建三维电极生物膜反应器,在阳极区域培养硝化菌,利用阳极产氧进行 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 硝化,在阴极区域培养氢自养反硝化细菌,利用阴极产生的氢气和电子进行反硝化.分别以无有机碳源的氨氮废水和硝态氮废水为处理对象,检测反应器在全自养条件下的脱氮性能,并研究其中电化学作用脱氮所占比例.

1 材料与方法

1.1 实验装置和原理

反应器采用有机玻璃制成,为圆柱形,如图 1 所示,外层为恒温水浴层,内层为主反应区.主反应区有效容积约 9 L,采用醋酸纤维膜将其分隔为阳极区和阴极区两个部分.阳极钛棒置于反应器中央,有效面积 157.1 cm^2 (宝鸡市昌立特种金属有限公司).阴极活性炭纤维毡紧贴于主反应器内壁,有效面积为 2513 cm^2 (南通森友碳纤维有限公司).阳极区紧靠醋酸纤维隔膜贴一层多孔隙滤棉,作为微生物载体.阴极区填充活性炭颗粒和玻璃珠,填充比例 8:2 (体积比),其中活性炭为煤质柱状颗粒,柱长 2—7 mm,粒径 2—3 mm,活性炭颗粒为反应器第三电极.

反应器运行过程中设有两条回流路线,如图 1 所示,回流 1 是阴极至阴极的内回流,对反应器阴极内部填充填料起到扰动作用,蠕动泵流量设为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;回流 2 是阴极回流至阳极,起到调节 pH 的作用,蠕动泵流量设为 $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

实验采用两个相同构造的反应器同时运行,1[#]反应器用于电极生物膜全自养脱氮实验,需要接种活性污泥,并挂膜驯化;2[#]反应器用于纯电化学反应的对比实验,无需培养微生物.

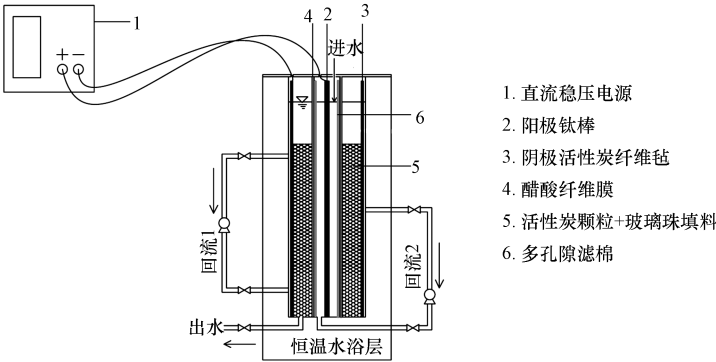


图 1 实验装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

本实验电极生物膜系统中阳极电解水产生 O_2 ,在阳极区域形成好氧环境,并为生物硝化作用提供电子受体;阴极电解水产生 H_2 ,在阴极区域形成缺氧厌氧环境,并为生物反硝化作用提供电子供体.

1.2 实验用水

本试验采用在放置一夜的自来水中投加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NaNO_3 人工配制氨氮废水或硝态氮废水进行实验,无外加有机碳源,以 K_2HPO_4 和 KH_2PO_4 为缓冲体系调节 pH 值,使其维持在 7.8 左右,并适当补充微量元素,温度保持 $30\text{ }^\circ\text{C}$.人工配制废水的水质如表 1 所示.

1.3 实验方法

实验启动阶段对 1[#]反应器进行污泥接种和微生物培养驯化^[7],取污水厂曝气池污泥接种至反应器中,逐渐增大反应器的电流密度,在经过挂膜期、驯化期和稳定期 3 个阶段后,反应器成功启动,出水氨

氮转化率达到 90%.成功启动后的 1[#]反应器即进行本阶段的电极生物膜脱氮实验,电化学脱氮实验采用 2[#]反应器.本阶段所有实验电流强度均控制在 30 mA,阳极 DO>2.0 mg·L⁻¹,阴极 DO 为 0.5—0.9 mg·L⁻¹,进水 pH 值为 7.8 左右,温度控制在 30 ℃,采用间歇式运行,运行周期 24 h.电极生物膜脱氮实验在处理氨氮废水或硝态氮废水时,每隔 2 h 取样,测试 24 h 内各时段出水含氮物质浓度变化情况.

表 1 实验用水的组成和含量
Table 1 The composition and content of the tested water

	NH ₄ ⁺ -N/ (mg·L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ -N/ (mg·L ⁻¹)	TN/ (mg·L ⁻¹)	TP/ (mg·L ⁻¹)	微量元素/ (mL·L ⁻¹)
氨氮废水	30	0	30	20	0.2
硝态氮废水	0	30	30	20	0.2

* 微量元素:贮备液 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 1.1 mg·L⁻¹,CoCl₂·6H₂O 1.6 mg·L⁻¹,MgSO₄·7H₂O 1.0 mg·L⁻¹,ZnSO₄·7H₂O 2.2 mg·L⁻¹,MnCl₂·4H₂O 5.1 mg·L⁻¹,CuSO₄·5H₂O 1.6 mg·L⁻¹,CaCl₂·2H₂O 5.5 mg·L⁻¹,FeSO₄·7H₂O 5.0 mg·L⁻¹.

电化学脱氮实验中首先采用过氧化氢溶液浸泡消毒清洗 2[#]反应器,在进水氨氮浓度或硝态氮浓度为 30 mg·L⁻¹的条件下通电运行 1 周,使反应器中的活性炭颗粒和活性炭纤维毡电极对各形态氮吸附与解吸达到平衡.待反应器运行稳定后,在进水为氨氮废水或硝态氮废水时,24 h 内分别每隔 2 h 取出水和阳极区水样进行测试,研究电化学作用对反应器脱氮的影响.

1.4 检测指标及方法

DO:HACH LDO™HQ10 便携式溶解氧测定仪;pH:便携式 YSI PH100;总氮:过硫酸钾氧化-紫外分光光度法;氨氮:纳氏试剂分光光度法;亚硝酸盐氮:N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法;硝酸盐氮:紫外分光光度法^[8].

2 结果与讨论

2.1 电极生物膜系统

当进水氨氮浓度为 30 mg·L⁻¹时,1[#]反应器在 24 h 运行周期内含氮物质浓度变化情况如图 2 所示.如图 2 可知,氨氮转化速率和总氮去除速率均在前 2 h 较高,在 2 h 末氨氮转化率达到 40%.2 h 之后氨氮转化速率和总氮去除速率减缓.反应器运行 24 h 后氨氮转化率达到 90.3%,总氮去除率为 70.0%,无亚硝态氮积累,硝态氮浓度上升至 4.5 mg·L⁻¹.

当进水硝态氮浓度为 30 mg·L⁻¹时,1[#]反应器在 24 h 运行周期内含氮物质浓度变化情况如图 3 所示.反应器在处理硝态氮废水时,系统中只检测到 NO₃⁻-N,无 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 存在.24 h 后 NO₃⁻-N 去除率达到 82.7%,反应器对硝酸盐污染废水有较好的处理能力.

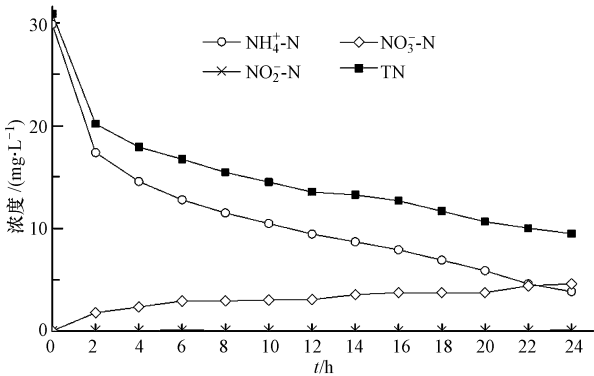


图 2 进水 NH₄⁺-N 浓度为 30 mg·L⁻¹时
1[#]反应器周期内含氮物质浓度变化
Fig.2 The change of nitrogenous concentration
in the reactor with 30 mg·L⁻¹ NH₄⁺-N in the influent

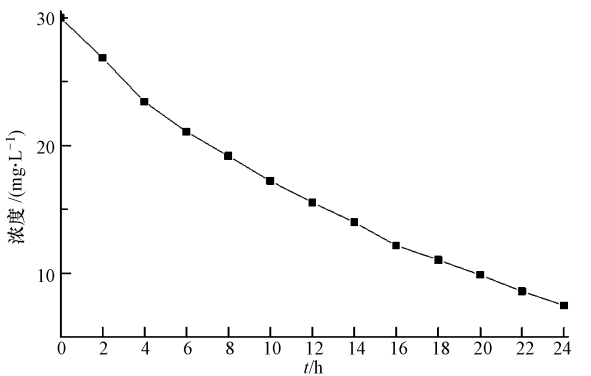


图 3 进水 NO₃⁻-N 浓度为 30 mg·L⁻¹时
1[#]反应器周期内 NO₃⁻-N 浓度变化
Fig.3 The change of NO₃⁻-N concentration
in the reactor with 30 mg·L⁻¹ NO₃⁻-N in the influent

2.2 纯电化学系统

电化学氧化作用主要是针对氨氮废水的氧化处理,采用 2[#]反应器,进水氨氮浓度为 30 mg·L⁻¹,运行周期 24 h,每隔 2 h 取出水和阳极区水样进行测试,结果如图 4 所示.

如图 4 可知,反应器出水中只测得氨氮,且氨氮去除率在 9.3%左右,氨氮的去除主要发生在阳极区.测得阳极区周期内水质情况,结果表明阳极区存在较明显的电化学氧化脱氮作用.前 2 h 阳极区氨氮浓度由 30 mg·L⁻¹下降至 19 mg·L⁻¹,具有较高的氧化速率,2 h 后电化学氧化速率减缓,当运行 12 h 后氨氮浓度降低至 15 mg·L⁻¹左右,同时产生 3.7 mg·L⁻¹的硝态氮,无亚硝态氮累积.12 h 之后反应器进入稳定状态,各形态氮浓度均不再有较大变化.

电化学还原作用主要是针对硝态氮废水的还原处理,采用 2[#]反应器,进水硝态氮浓度为 30 mg·L⁻¹,控制运行条件为电流 30 mA(槽内电压 10 V),运行周期 24 h 时,每隔 2 h 取样,由于每次取样测得的实验结果基本无变化,因此直接给出 24 h 后出水和阳极区水样的测试结果,如图 5 所示.结果表明电化学反应器内硝酸盐的电化学还原作用不显著,但能观察到较明显的电场迁移作用.反应器出水中 NO₃⁻-N 浓度在 28.2 mg·L⁻¹左右,略低于进水 NO₃⁻-N 浓度.阳极区水域在 24 h 后 NO₃⁻-N 浓度达到 36.8 mg·L⁻¹,浓度升高可能是因为 NO₃⁻ 从阴极区迁移至阳极区所产生的结果,因此纯电化学作用对 NO₃⁻-N 无去除.

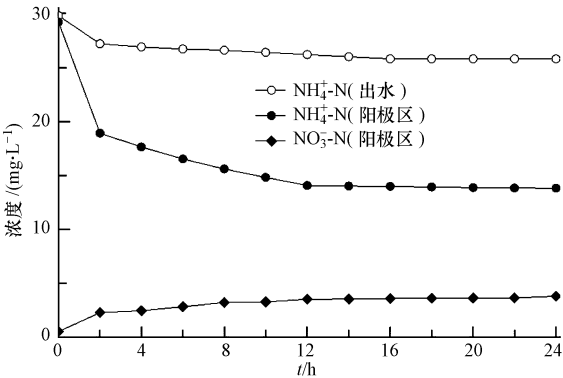


图 4 电化学氧化作用下反应器中各形态氮浓度周期变化

Fig.4 The variation of the nitrogen concentration in the reactor under electrochemical oxidation

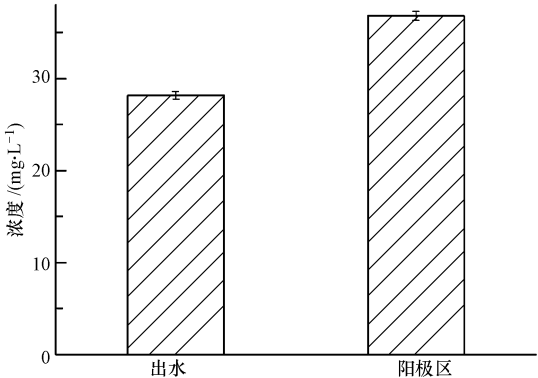


图 5 电化学还原作用处理硝态氮废水的出水和阳极区水域 NO₃⁻-N 浓度

Fig.5 The NO₃⁻-N concentration in the effluent and anode water under electrochemical reduction

2.3 电极生物膜系统中的电化学作用

(1) 电极生物膜系统中的电化学氧化作用

实验结果表明电极生物膜系统中除了生物脱氮作用之外,还存在电化学氧化除氮.如图 2 和图 4 所示,电极生物膜系统与纯电化学系统脱氮反应变化总体趋势相似,均在前 2 h 氨氮去除反应速率较快,2 h 之后减缓,最后趋于稳定.由此推测系统中前 2 h 是电化学脱氮起主导作用,因为实验进水配水中含有约 0.2 mmol·L⁻¹ 的氯离子,在阳极附近生成次氯酸,有效氯的产生极易使氨氮氧化为氮气,发生间接氧化,如式(1)^[9-10]:



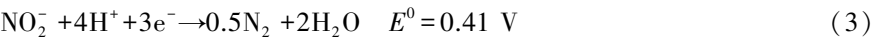
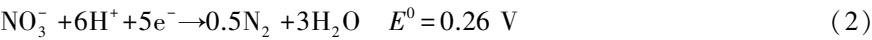
2 h 后电化学作用减弱,分析是因为实验所采用的反应器为非密闭体系,溶液中 Cl⁻ 易在阳极放出电子形成 Cl₂,阳极过高的 DO(>2.0 mg·L⁻¹) 会使得 Cl₂ 外溢,无法进一步在溶液中形成 HClO,导致电化学间接氧化脱氮效率降低.因此,在非密闭体系的电化学氧化过程中,氨氮去除速率主要受溶液中 Cl⁻ 浓度和 DO 浓度的影响.

综上所述,电极生物膜系统反应前 2 h 起主导作用的是电化学氧化脱氮,2 h 后由生物硝化-反硝化脱氮起主导作用.经计算,本实验控制运行条件下电化学氧化去除氨氮占电极生物膜法总去除量的 10% 左右.

(2) 电极生物膜系统中的电化学还原作用

电化学还原去除硝态氮作用,在阴极附近可能发生的还原反应如下列反应方程所示,在阴极 E⁰ 高

的反应优先发生^[11]:



本实验反应条件下几乎没有检测到硝酸盐电化学还原反应的发生,在阴极发生的主要反应为水的电解,如式(4),分析是因为阴极区 pH(>7.8)环境偏碱性,无法提供足够的 H⁺使反应式(2)、(3)顺利进行.因此,电极生物膜去除硝态氮废水系统中起主导作用的是生物反硝化作用,无电化学还原作用对硝态氮去除.纯电化学系统中出水硝酸盐浓度的降低是由于电场迁移作用所引起的,NO₃⁻向阳极区域迁移导致阳极区域 NO₃⁻ 浓度升高.

3 结论

(1)电极生物膜法自养条件下既能有效处理氨氮废水,又能有效处理硝态氮废水.在进水不含有机碳源,电流强度为 30 mA,电流密度为 0.012 mA·cm⁻²,运行周期 24 h 的实验条件下,反应器处理进水氨氮浓度为 30 mg·L⁻¹的废水时,氨氮转化率达到 90.3%,总氮去除率为 70.0%;处理进水硝态氮浓度为 30 mg·L⁻¹的废水时,硝态氮去除率达到 82.7%.

(2)非密闭体系的电极生物膜系统在处理含 Cl⁻的氨氮废水时,反应前 2 h 起主导作用的是电化学氧化脱氮,2 h 后转为电场下的生物硝化-反硝化脱氮起主导作用.其中电化学氧化去除氨氮占电极生物膜法总去除量的比例与进水中 Cl⁻ 浓度有关,在一定范围内 Cl⁻ 浓度越高,电化学氧化作用去除氨氮所占电极生物膜系统的总去除比例越大.

(3)电极生物膜去除硝态氮废水系统中起主导作用的是电场下的生物反硝化作用,无纯电化学还原作用对硝态氮去除.

参 考 文 献

[1] 何绪文,龚彦宇,王培京,等.电化学法用于微污染水脱氮处理试验[J].环境工程,2009,27(1):5-7
[2] 邓莉娟,王中琪,兰紫荆.电化学氧化预处理垃圾渗滤液的实验研究[J].环境科学与管理,2008,33(5):115-117
[3] 李庭刚,陈坚,张国平.电化学氧化法处理高浓度垃圾渗滤液的研究[J].上海环境科学,2003,22(12):892-897
[4] 张国芳,肖书虎,肖宏康,等.黄连素制药废水的电化学预处理试验[J].环境科学研究,2011,24(1):79-83
[5] Shahin Ghafari, Masitah Hasan, Mohamed Kheireddine Aroua, et al. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater—A review[J]. Bioresource Technology, 2008,99:3965-3974
[6] Bernardino Virdis, Suzanne T Read, Korneel Rabaey, et al. Biofilm stratification during simultaneous nitrification and denitrification (SND) at a biocathode[J]. Bioresource Technology, 2011,102:334-341
[7] 郭劲松,杨琳,陈猷鹏,等.三维电极生物膜反应器全程自养脱氮的启动研究[J].环境科学学报,2012,32(6):1342-1347
[8] 国家环保局.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002
[9] Kim K W, Kim Y J, Kim I T, et al. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen[J]. Water Research, 2006, 40(7):1431-1434
[10] 杨慧敏,何绪,文何咏,等.电化学氧化法处理微污染水中的氮[J].环境化学,2010,29(3):491-495
[11] 范经华,范彬,鹿道强,等.多孔钛板负载 Pd-Cu 阴极电催化还原饮用水中硝酸盐的研究[J].环境科学,2006,27(6):2015-2021