

ACF电吸附去除饮用水中的硝酸盐

梁乾伟^{1,2} 胡承志^{2,*} 李永峰¹ 程国玲¹ 刘方圆^{1,2}

(1. 东北林业大学林学院, 哈尔滨 150040; 2. 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

摘要 电吸附除盐技术是一种新型的饮用水处理技术,具有能耗低、无二次污染和电极可重复利用等优点。采用活性炭纤维(ACF)作为电极材料对其电吸附去除水中的硝酸盐进行了研究,考察了电压、pH、流速、初始浓度等因素对电吸附效率的影响以及超声处理对电极脱附和再次利用的影响。结果表明,电吸附作用对硝酸盐的去除有较高的效率,最佳的工艺条件为:电压1.0 V, pH为5.0~6.0, 进水流速10 mL·min⁻¹, 初始NO₃⁻-N浓度为25~30 mg·L⁻¹, 在该条件下硝酸盐去除效率为68.3%~72.62%。超声处理对电极的脱附作用和再生效率有较大的改善和提高,超声处理过的电极比未处理的电极对硝酸盐的去除率可提高16.10%~18.98%。

关键词 活性炭纤维; 电吸附; 硝酸盐; 超声处理

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)07-3510-05 DOI 10.12030/j.cjee.201501249

Removal of nitrate from drinking water by ACF electrosorption

LIANG Qianwei^{1,2} HU Chengzhi^{2,*} LI Yongfeng¹ CHENG Guoling¹ LIU Fangyuan^{1,2}

(1. School of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;

2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract Electrosorption is a novel technology for desalting treatment of drinking water, which has the advantages of low energy consumption, no secondary waste, reusable electrode, etc. In this study, activated carbon fiber (ACF) was used as electrode material for nitrate removal from water by electrosorption. The influences of voltage, pH, flow rate, and initial nitrate concentration on the electrosorption efficiency and the influence of ultrasonic treatment on the desorption and electrode reuse were investigated. The results indicated that electrosorption has a high efficiency of nitrate removal. The removal rate of nitrate was 68.3% to 72.62% under the process conditions voltage of 1.0 V, pH of 5.0 to 6.0, water flow rate of 10 mL·min⁻¹, and initial nitrate concentration of 25 to 30 mg·L⁻¹. The electrode desorption and regeneration was improved greatly by ultrasonic treatment, and the nitrate removal rate with the ultrasonic-treated electrode is 16.10% to 18.98% more than that with the untreated electrode.

Key words activated carbon fiber; electrosorption; nitrate; ultrasonic treatment

近年来,随着工农业的不断发展,农药化肥的广泛使用和工业污水的排放导致许多国家和地区地下水遭受硝酸盐的污染^[1]。硝酸盐过量摄入人体后,部分硝酸盐被还原为亚硝酸盐,会对人体健康产生很大危害,尤其是对婴儿的危害更为严重^[2]。地下水硝酸盐污染已经严重威胁饮用水安全,因此,饮用水脱硝技术得到了国内外的广泛关注。

去除饮用水中硝酸盐的方法主要有反渗透法、离子交换法、金属催化还原法、生物反硝化法

等^[3-6]。其中反渗透法和离子交换法费用较高,产生的浓缩废水较难处理;催化还原法对硝酸盐的还原一般采用贵金属做催化剂,一方面提高了处理成本,另一方面如果催化剂选择不恰当会产生较多副产物亚硝酸盐和氨氮,所以选择合适的金属催化剂是该方法的关键和难点;生物反硝化法去除硝酸盐虽然是目前比较有前途的一种工艺,但是存在去除硝酸盐周期较长,容易产生NO₂⁻、NO_x和N₂O等二次污染,受环境温度制约大等缺点。

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07408001)

收稿日期: 2015-01-31; 修订日期: 2015-03-16

作者简介: 梁乾伟(1991—),男,硕士研究生,研究方向: 水处理技术与应用。E-mail: liangqianwei123@163.com

* 通讯联系人, E-mail: czhu@rcees.ac.cn

电吸附法相对于其他净水技术具有能耗少、费用低、无二次污染、电极容易再生等优点^[7-8],被认为是一种具有发展前景的净水技术。本研究采用活性炭纤维(activated carbon fiber, ACF)作为吸附电极,考察了电压、pH、进水流速、初始浓度对电吸附去除硝酸盐效果的影响,并对电极的再生方法进行了探索。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验材料:活性炭纤维布(ACF)购于北京聚能伟业科技有限公司。使用前裁剪成 4 cm × 4 cm 的小块,用去离子水洗干净,在去离子水中煮沸 2 h 以去除可溶性和挥发性杂质,再用去离子水冲洗干净,于 110 °C 下烘 24 h,然后置于干燥器中备用。

304 不锈钢板和不锈钢网用来支撑 ACF,使用前用砂纸打磨干净。

实验用水:为避免其他离子干扰,利用去离子水配制的硝酸钠溶液模拟相应浓度的污染水体。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示,采用自制有机玻璃槽作为反应器(50 mm × 10 mm × 65 mm,有效体积为 25 mL)将经过预处理的 ACF 固定到不锈钢板和不锈钢网上作为吸附电极,相邻电极间用塑料网隔开,极板间距为 1 mm。将两对电极固定于反应器中进行电吸附实验。储水容器体积为 100 mL。

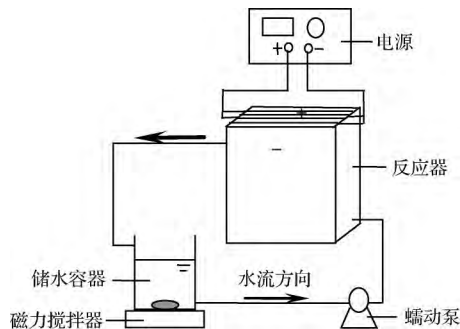


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic representation of electrosorption

1.3 实验方法与实验仪器

实验方法:阴阳两极均采用活性炭纤维,间距 1 mm,两对电极并联为一个处理单元。通电进行电吸附,待吸附平衡,断电静置 5 min 后反接正负极进行脱附。一轮实验结束后用超纯水冲洗 ACF 电极后循环利用。超声处理的方法是每轮实验结束后将

电极置于超声波振荡器中,在 60 kHz 频率下超声振荡 30 min 再利用。

如无特殊说明,电吸附条件为: NO_3^- 初始浓度为 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (即 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度为 $27.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 电压 1.0 V,进水流速 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,电极间距为 1 mm。

$\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的去除率按公式(1)计算:

$$\eta(\text{NO}_3^- \text{-N}) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

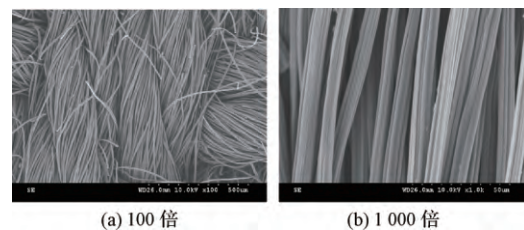
式中: C_0 为进水中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 初始浓度; C_t 为吸附后的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度。

实验仪器:采用大华电子 DH1720A-6 型直流稳压稳流电源提供电压;蠕动泵(Longer, BT100-2J)提供进水动力;pH 的测定采用 pH 计(720A, Thermo Orion, USA); NO_3^- 浓度的测定采用离子色谱仪(DI-ONEX ICS-2000);利用扫描电子显微镜(S-3000N)观察 ACF 表面形态;ACF 的比表面积及孔径分布用全自动比表面积及微孔物理吸附仪(ASAP2020HD88)测定;超声处理使用超声波振荡器(DL-480D)。

2 结果与讨论

2.1 ACF 结构及性质

本实验中所用 ACF 为聚丙烯腈基(PAN)活性炭纤维,图 2(a)和图 2(b)分别为 ACF 在 100 倍和 1 000 倍下的 SEM 图片。从图 2(a)可以看出,ACF 结构致密,孔结构发达,对吸附非常有利;从图 2(b)可知,ACF 表面排布整齐,保证了它能大量均匀地和溶液中无机离子接触和吸附。



(a) 100 倍

(b) 1 000 倍

图 2 ACF 的 SEM

Fig. 2 SEM of ACF

图 3 是 ACF 的氮气吸附-脱附等温曲线,从图中可以看出该曲线属于典型的 I 型曲线,说明这种材料属于微孔材料^[9],孔道分布均匀,出现了回滞环是因为 ACF 中存在少量的介孔结构。

经测定,ACF 的主要物理性质如下: BET 比表

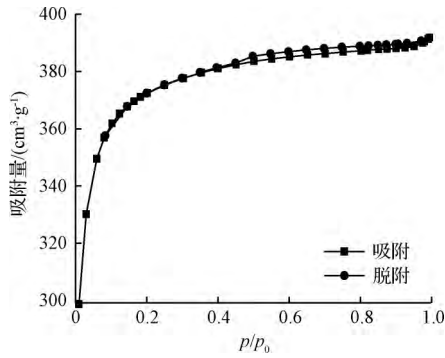


图 3 ACF 的氮气吸附-脱附等温曲线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of ACF

面积为 $1\ 131.759\ 3\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 微孔面积为 $893.855\ 7\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔体积为 $0.606\ 1\ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 微孔体积为 $0.471\ 7\ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径 $1.89\ \text{nm}$, 电导率为 $0.17 \sim 0.24\ \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.2 电压对电吸附效果的影响

为了考察电压对 ACF 电吸附去除硝酸盐的影响, 分别在电压为 0.0 、 0.2 、 0.4 、 0.6 、 0.8 、 1.0 和 $1.2\ \text{V}$ 下进行实验, 结果如图 4 所示(120 min 之后为脱附阶段)。

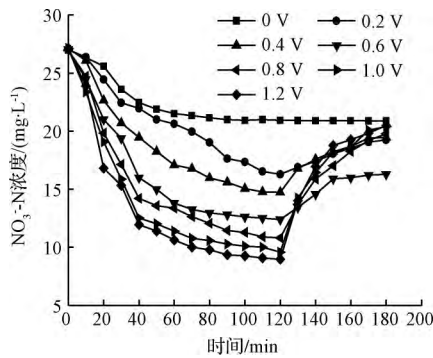


图 4 不同电压对电吸附效果的影响

Fig. 4 Influence of voltage on electrosorption efficiency

由图 4 可知, 在进水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度为 $27.1\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 电压分别为 0 、 0.2 、 0.4 、 0.6 、 0.8 、 1.0 和 $1.2\ \text{V}$ 时, 对应的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 去除率分别达到 22.47% 、 39.66% 、 45.67% 、 54.13% 、 59.85% 、 64.65% 和 66.81% 。ACF 本身对硝酸盐有一定的吸附能力, 外加电压强化了 ACF 对硝酸根离子的电吸附效果。随着电压的增大, 电极对硝酸盐的吸附效率逐渐增大。当电压增大到 $1.2\ \text{V}$ 时比 $1.0\ \text{V}$ 的吸附效率并没有显著的提高, 而且若再增大电压会导致水的电解, 降低电流效率。从吸附效率和能耗角度考虑, 最

佳电压应为 $1.0\ \text{V}$ 。

2.3 pH 对电吸附效果的影响

图 5 为溶液 pH 为 $4 \sim 9$ 时对硝酸盐电吸附效率的变化情况。从图 5 中可以看出, pH 对 ACF 的吸附效率会有影响, 硝酸盐的去除率随 pH 的增大先增大后减小, 当 pH 为 5 时, 达到最大去除率 64.44% 。由于 NO_3^- 在水中不会出现水解, 所以 pH 对电吸附效率的影响主要体现在对电极材料的影响上^[10-11]。由实验结果可知, 在弱酸性条件下 ACF 对硝酸盐的吸附效果较好, 碱性条件下 OH^- 会和 NO_3^- 出现吸附竞争, 但 ACF 表面的酸性官能团会起到一定的缓冲作用, 所以硝酸盐的去除率下降不会很大。

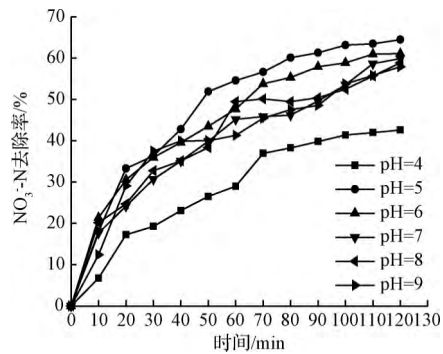


图 5 不同 pH 对 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 去除率的影响

Fig. 5 Influence of pH on removal efficiency of nitrate

2.4 流速对电吸附效果的影响

不同进水流速下 ACF 对硝酸盐的吸附效果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 随着进水流速的增大, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的去除率呈现下降趋势, 主要是因为流速较大时, 水力停留时间就会变短, 水流剪切力大于极板对硝酸盐离子的引力, 水中离子尚未迁移到双

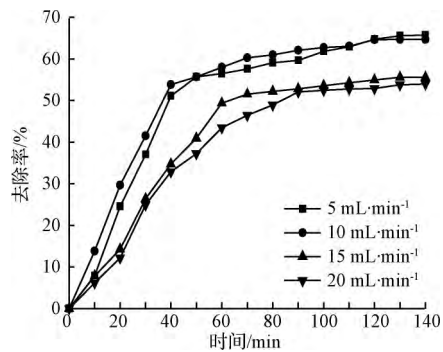


图 6 不同流速对 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 去除率的影响

Fig. 6 Influence of different flow-rates on removal efficiency of nitrate

电层就随水流流出,从而使得去除率下降。当流速为 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,最终 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的去除率分别为 65.73% 和 64.67%, 相差很小,但是后者更容易达到吸附平衡。若采用较小的流速虽然可以达到较高的处理效率,但是处理速率减缓,处理量减小,所以,该实验中 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 是较为理想的进水流速。

2.5 初始浓度对电吸附效果的影响

在电压为 1.0 V , 流速为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, pH 为 5.0 的条件下,分别考察了初始 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度为 25、30、35 和 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 ACF 电吸附去除硝酸盐的效率,实验结果如图 7 所示。

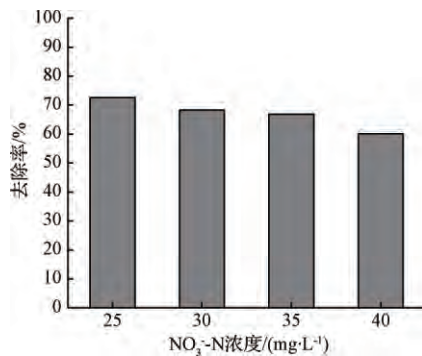


图 7 不同 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度下的电吸附去除率

Fig. 7 Removal efficiency of nitrate in different inlet concentration

从图 7 可以看出,当 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度从 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的去除率从 72.62% 下降到 60.12%, 说明 ACF 对硝酸盐的电吸附去除效率随着初始浓度的增加而降低。因为在其他条件相同时,电极的吸附容量是一个定值^[12],浓度高的溶液中所含的离子较多,在相同的时间内电极所吸附的离子就会越多,电吸附越容易达到平衡状态,所以导致硝酸盐去除效率下降。

2.6 超声处理对 ACF 电极再生效果的影响

电吸附除盐技术的优点之一是电极通过脱附之后可以得到再生,可多次重复利用电极^[13]。图 8 是对 ACF 电极进行多次循环实验的结果,图中分别是对 ACF 电极未进行超声处理和超声处理后的电极再生情况。

从图 8 可以看出,未经超声处理的电极 5 次实验的硝酸盐去除率分别为 64.65%、32.71%、32.19%、32.03% 和 32.17%, 第 2 次的处理效率明显下降,只有第 1 次效率的一半,而在之后的几次吸附

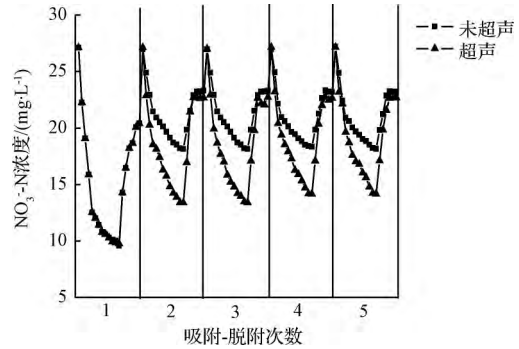


图 8 超声处理和未超声处理对电极再生的影响

Fig. 8 Influence of ultrasonic treatment on regeneration of electrode

过程中处理效率几乎不再变化。一方面是由于 ACF 材料本身具有发达的孔结构,其对 NO_3^- 的物理吸附作用较强,这部分 NO_3^- 在脱附的过程中很难被释放到溶液中,另一方面由于 NO_3^- 与碳材料的特性吸附作用较强^[14-15],进一步导致脱附效率降低。这些原因限制了 ACF 电吸附去除硝酸盐技术的应用和推广。本实验对吸附后的电极进行超声波振荡处理,使得电极的再生效率得到了较大提高。超声处理的电极 5 次实验的硝酸盐去除率分别为 64.02%、51.69%、50.37%、49.93% 和 48.27%, 后 4 次的利用效率比未超声处理的电极分别提高了 18.98%、18.18%、17.90% 和 16.10%。影响 ACF 吸附的主要因素是其微孔结构和表面官能团结构,超声振荡产生的超声空化现象^[16]会形成瞬间的高温高压,间接改变了 ACF 的微孔结构和表面官能团结构,使得电极的电吸附性能得到改善,吸附到该材料上的硝酸盐在反向电压下易于脱附,提高了材料的再利用效率。

3 结论

利用 ACF 作为电极电吸附去除硝酸盐可达到较高效率,在电压为 1.0 V , pH 为 5.0, 流速为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 进水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的去除率可达到 72.62%, 该条件也是电吸附去除硝酸盐的较理想条件。超声处理对 ACF 电极的脱附和再利用效率有明显改善和提高,经超声处理的电极对硝酸盐的去除率比未处理电极平均提高了 17.79%。

参考文献

[1] 冯锦霞, 朱建军, 陈立. 我国地下水硝酸盐污染防治及评

- 估预测方法. 地下水 **2006** ,28(4) : 58-62
FENG Jinxia ,ZHU Jianjun ,CHEN Li. Nitrate contamination of groundwater and its control and evaluation forecast methods. *Ground Water* **2006** ,28(4) : 58-62(in Chinese)
- [2] 范彬 ,曲久辉 ,刘锁祥 ,等. 饮用水中硝酸盐的脱除. 环境污染治理技术与设备 **2000** ,1(3) : 44-50
FAN Bin ,QU Jiuhui ,LIU Suoxiang ,et al. Removal of nitrate in drinking water. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control* ,**2000** ,1(3) : 44-50(in Chinese)
- [3] 孟凡生 ,王业耀 ,薛咏海. 饮用水中硝酸盐的去除. 净水技术 **2005** ,24(3) : 34-37
MENG Fansheng ,WANG Yeyao ,XUE Yonghai. Removal of nitrate in the drinking water. *Water Purification Technology* **2005** ,24(3) : 34-37(in Chinese)
- [4] ZHOU Weili ,SUN Yejue ,WU Bingtao ,et al. Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone. *Journal of Environmental Sciences* ,**2011** ,23(11) : 1761-1769
- [5] PRÜSSE U. ,VORLOP K. D. Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001** ,173(1/2) : 313-328
- [6] SAMATYA S. ,KABAY N. ,YÜKSEL Ü. ,et al. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive and Functional Polymers* **2006** ,66(11) : 1206-1214
- [7] CHEN Rong ,HU Xi'en. Electrosorption of thiocyanate anions on active carbon felt electrode in dilute solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005** ,290(1) : 190-195
- [8] HWANG S. W. ,HYUN S. H. Capacitance control of carbon aerogel electrodes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004** ,347(1-3) : 238-245
- [9] 近藤精一 ,石川达雄 ,安部郁夫. 吸附科学. 李国希 ,译. 2版. 北京: 化学工业出版社 **2006**
- [10] 唐登勇 ,杨洋 ,郑正 ,等. pH 和盐对活性炭纤维吸附 2,4-二硝基酚的影响. 环境科学与技术 **2009** ,32(6) : 41-44
TANG Dengyong ,YANG Yang ,ZHENG Zheng ,et al. Effect of pH and salt on adsorption of 2,4-dinitrophenol with activated carbon fiber. *Environmental Science & Technology* **2009** ,32(6) : 41-44(in Chinese)
- [11] HUANG C. C. ,SU Y. J. Removal of copper ions from wastewater by adsorption/electrosorption on modified activated carbon cloths. *Journal of Hazardous Materials* **2010** ,175(1/2/3) : 477-483
- [12] RYOO M. W. ,SEO G. Improvement in capacitive deionization function of activated carbon cloth by titania modification. *Water Research* **2003** ,37(7) : 1527-1534
- [13] 范丽 ,周艳伟 ,杨卫身 ,等. 炭材料用作电吸附剂的研究与进展. 新型炭材料 **2004** ,19(2) : 145-150
FAN Li ,ZHOU Yanwei ,YANG Weishen ,et al. Development of carbon materials used as electro-adsorbents. *New Carbon Materials* **2004** ,19(2) : 145-150(in Chinese)
- [14] YING T. Y. ,YANG Kunlin ,YIACOUMI S. ,et al. Electrosorption of ions from aqueous solutions by nanostructured carbon aerogel. *Journal of Colloid and Interface Science* ,**2002** ,250(1) : 18-27
- [15] CONWAY B. E. 电化学超级电容器: 科学原理及技术应用. 陈艾 ,吴孟强 ,张绪礼 ,等译. 北京: 化学工业出版社 **2005**
- [16] 刘金生. 活性炭纤维脱硫与超声改性研究. 上海: 上海交通大学硕士学位论文 **2007**
LIU Jinsheng. SO₂ removal on ACF and its function modification by ultrasonic. Shanghai: Master Dissertation of Shanghai Jiaotong University **2007**(in Chinese)