

硫酸亚铁结合电化学絮凝处理中水氨氮与总磷的研究

孟 锋¹, 柴易达², 张洛红², 杨敏鸽², 程水林², 黄 晟², 赵 颖²

(1. 西安工程大学 教务处, 陕西 西安 710600;
2. 西安工程大学环境与化学工程学院, 陕西 西安 710600)

摘 要: 文章分别采用硫酸亚铁絮凝法、电化学法以及硫酸亚铁结合电化学法对中水中低浓度氨氮和总磷的处理效果进行了对比。研究了硫酸亚铁投加量、pH、通电时间和电压对氨氮和总磷去除率的影响。结果表明: 采用硫酸亚铁絮凝法, 硫酸亚铁投加量为6%, pH为6~7, 氨氮去除率为95.45%, 总磷去除率92.5%; 采用电化学絮凝法, 通电时间40 min, 通电电压20 V, pH为6~7, 中水中氨氮去除率为72.73%, 总磷去除率为92.5%; 硫酸亚铁结合电化学处理中水, 通电电压为20 V, 通电时间30 min, 硫酸亚铁投加量7%时, 中水中氨氮去除率99.09%, 总磷去除率92.5%。因为氨直接在阳极失去3个电子被氧化成 N_2 , 阳极电解时生成的金属阳离子或其水合物与水中的磷酸盐形成沉淀。而硫酸亚铁通过空轨道吸附铵根中氮的孤对电子后被水解生成的含有 Fe^{3+} 的羟基络合物絮凝沉淀, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 也都可以与 PO_4^{3-} 生成难溶性磷酸盐。

关键词: 中水; 硫酸亚铁絮凝; 电化学絮凝; 氨氮; 总磷

中图分类号: X703

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2020.02.008

Treatment of Ammonia Nitrogen and Total Phosphorus in Reclaimed Water by combining Ferrous Sulfate with Electrochemical Flocculation

MENG Feng¹, CHAI Yida², ZHANG Luohong², YANG Mingge², CHENG Shuilin², HUANG Cheng², ZHAO Ying²

(1. Academic Affairs Office, Xi'an Polytechnic University, Xi'an Shaanxi 710600; 2. College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an Shaanxi 710600, China)

Abstract: The treatment effects of low-concentration ammonia nitrogen and total phosphorus were compared with ferrous sulfate flocculation method, electrochemical method, and ferrous sulfate combined with electrochemical method. The effects of the dosage of ferrous sulfate, pH value, the reaction time and applied voltage on the removal rate of ammonia nitrogen and total phosphorus were studied. The experimental results showed: Using ferrous sulfate flocculation method, when the dosage of ferrous sulfate was 6% and pH was 6~7, the removal rates of ammonia nitrogen and total phosphorus were 95.45% and 92.5% respectively. Using electrochemical flocculation method in pH of 6~7, when the reaction time was 40 minutes and the applied voltage was 20 V the removal rates of ammonia nitrogen and total phosphorus were 72.73% and 92.5% respectively. When the 7% ferrous sulfate combined with electrochemical treatment was used with the voltage of 20 V and the reaction time of 30 minutes, the removal rates of ammonia nitrogen and total phosphorus could reach 99.09% and 92.5% respectively. Because ammonia loses 3 electrons directly at the anode, then oxidizing to N_2 , metal cations or their hydrates formed during anode electrolysis could precipitate with phosphates in water. And the ferrous sulfate adsorbs the lone pair electrons of nitrogen in the ammonium, and form a Fe^{3+} -containing hydroxyl complex to flocculate and precipitate with pollutants. Fe^{2+} and Fe^{3+} can also form poorly soluble phosphate with PO_4^{3-} .

Keywords: Reclaimed Water; Ferrous Sulfate Flocculation; Electrochemical Flocculation; Ammonia Nitrogen; Total Phosphate

CLC number: X703

中水是国际公认的第二水源,但目前中水处理而这部分物质在太阳光的照射下会滋生大量的微生物,使水体发臭,在硝化细菌的作用下会转化成硝

收稿日期: 2019-06-28

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2018KW-036); 陕西省科技攻关项目(2019GY186); 国家级大学生创新训练计划项目(201810709008)西安市科技计划项目(2019217114GXRC007CG008-GXYD7.10)

作者简介: 孟 锋(1978-),男,硕士、工程师。研究方向: 环境科学。E-mail: 75452257@qq.com

通信作者: 张洛红(1969-),男,博士、教授。研究方向: 环境监测与污染控制。E-mail: 1710501539@qq.com

引用格式: 孟 锋,柴易达,张洛红,等. 硫酸亚铁结合电化学絮凝处理中水氨氮与总磷的研究[J]. 环境保护科学, 2020, 46(2): 39-43.

酸和亚硝酸,从而影响中水的回用^[1-2]。目前脱氮除磷的方法主要有化学沉淀法,物理吸附法和生物法,虽然各有特点,但都不同程度存在设备昂贵、运行费用高、能耗高和易造成二次污染等问题^[3]。

硫酸亚铁(FeSO_4)絮凝所具有的水质净化效能已在杀菌消毒、氧化除污染、混凝助凝等方面通过大量的工程应用得到了证实。GEORGIOU et al^[4]研究了使用 FeSO_4 絮凝处理绵纺织废水的色度和 COD,用石灰将废水 pH 调节至 9.0 左右,绵纺织废水的色度去除率达到了 70%, COD 去除率达到 50%。ZHU et al^[5]使用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 处理锑矿的选矿废水,研究了絮凝剂用量, pH 值和反应时间对废水中锑的去除效率。得到当七水合硫酸亚铁的用量为 0.075 : 100, pH 为 7, 絮凝时间为 180 min 时,锑的去除率达到 99.86%。

相比于传统的水处理技术,电化学絮凝在外电场的作用下,金属阳极氧化生成金属阳离子,经过水

解和聚合生成具有凝聚和吸附作用的氢氧化物,以此来去除水中的污染物,因为不引入其他化学物质,且处理效率高、操作简便、占地面积小,被用于处理各种废水^[6-8]。BAYRAMOGLU et al^[9]研究表明,相比于化学混凝,电絮凝处理纺织废水的 COD 和浊度的效率更高,消耗的材料和产生的污泥更少,同时产生的多核羟基化合物对水中的磷有较好的吸附效果。

文章通过小试考察不同 FeSO_4 投加量、pH 值、通电时间和电压分别研究了 FeSO_4 絮凝和电化学絮凝对中水中低浓度的氨氮和总磷的去除效果,以及电化学为主体结合 FeSO_4 絮凝优化对中水脱氮除磷的效果,为中水的深度净化提供基础数据以指导工程实践。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验所用的试剂与仪器,见表 1。

表 1 试剂与仪器

试剂与仪器	试剂级别	生产厂家
硫酸亚铁 (FeSO_4)	AR级	天津市科密欧化学试剂有限公司
硫酸 (H_2SO_4)	AR级	天津市科密欧化学试剂有限公司
氢氧化钠 (NaOH)	AR级	天津市科密欧化学试剂有限公司
SX2-4-13直流电源		沈阳节能电炉厂
Oakton pHTestr20笔试pH计		上海溷宇机电科技有限公司
六联电动搅拌机		深圳中润水工业技术有限公司

1.2 实验用水

实验用水样为西安工程大学污水处理系统的中水,氨氮含量为 0.8 mg/L,总磷含量为 0.4 mg/L, pH 为 7。所排出中水水质符合城市污水厂处理排放标准一级 A 标准。

1.3 实验方法

1.3.1 硫酸亚铁絮凝实验 取实验水样 200 mL,投加一定量的 FeSO_4 ,使用六联电动搅拌器 (100 r/min) 搅拌 5 min 后,静置沉降 1 h 使用滤纸过滤絮体,再滴加 NaOH 溶液去除水中多余的铁离子,取上清液测定氨氮及总磷。

1.3.2 电化学絮凝实验 取中水 300 mL 于烧杯中,测定铝电极在一定电压和不同通电时间下对原水电解絮凝一定时间后水中氨氮和总磷的浓度。电解槽容积为 500 mL,板间距 1 cm,极板有效面积为 10 cm^2 ,絮凝后将水样过滤测定上清液中氨氮和

总磷的浓度。

1.3.3 FeSO_4 /电化学絮凝体系处理中水 首先使用 FeSO_4 对中水进行预处理,取上清液过滤后倒入 500 mL 烧杯中,以铝电极进行电化学絮凝,极板间距为 10 mm,极板有效面积为 10 cm^2 。电解过程结束后,取出极板去除上层絮凝悬浮物,静置一段时间后过滤,向滤液加入一定量的氢氧化钠溶液去除多余的铁离子,静置 20 min 取上清液进行测量。

1.4 分析方法

水样中氨氮的浓度采用氨氮试剂盒测定法,总磷的浓度采用总磷测定试剂盒检测法。

2 结果与讨论

2.1 硫酸亚铁絮凝法

2.1.1 FeSO_4 投加量对中水处理效果的影响 FeSO_4 的投加量对氨氮和总磷去除率的影响,见图 1。

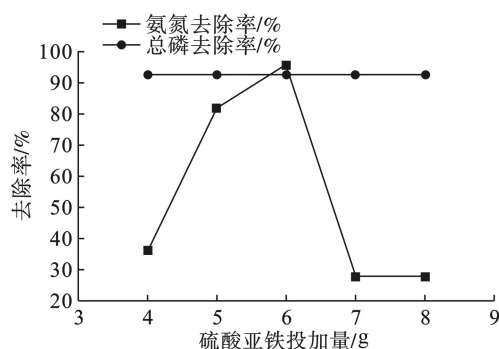
图1 FeSO_4 投加量对中水处理效果的影响

图1可见,氨氮去除率随硫酸亚铁投加量的增加先升高后降低。在pH为7,投加5 mL质量分数为6%(56.6 g/L)的 FeSO_4 ,搅拌5 min后,再静置沉降1 h,氨氮去除率最大可达95.45%。因为 Fe^{2+} 氧化生成的 Fe^{3+} 具有空轨道,而水中游离的 NH_3 和 NH_4^+ 中的氮有一个孤对电子对,因此会被 Fe^{3+} 所吸附,最终被生成的多核羟基络合物絮凝沉淀。当 FeSO_4 反应系统接近饱和时,过量的 Fe^{2+} 反而会氧化已生成的 Fe^{3+} 多核羟基络合物,影响氨氮在水体中被絮凝沉降的效果^[10],所以实验结果成正态分布。

化学除磷是通过混凝剂中 Fe^{2+} 与水中溶解氧发生氧化反应生成可以形成多核羟基络合物的 Fe^{3+} ,同时 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 都可以与 PO_4^{3-} 生成难溶性磷酸盐,见式(1)、(2),并利用络合物表面的吸附作用去除水中的磷。而由于原水中磷元素的含量是微量的,所以水样中的总磷较容易被去除,去除率为92.5%不变,因此确定 FeSO_4 投加量为6%。

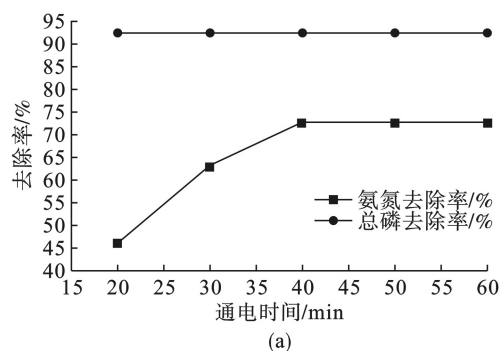
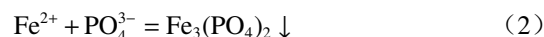


图3 不同通电时间和电压对去除率的影响

在20 V通电电压下,水中氨氮和总磷去除率随通电时间的变化情况,见图3(a)。

图3(a)可见,氨氮去除率随通电时间的增加而增加。当通电电压为20 V,通电时间为40 min时,氨氮去除率可达72.7%,总磷去除率为92.5%,随后再增加通电时间氨氮去除率基本不变。因为铵离



2.1.2 pH值对 FeSO_4 处理中水的影响 氨氮和总磷去除率随pH值变化趋势,见图2。

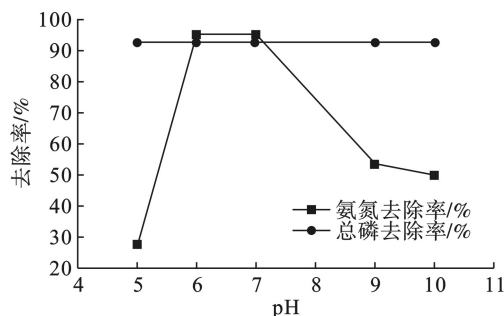


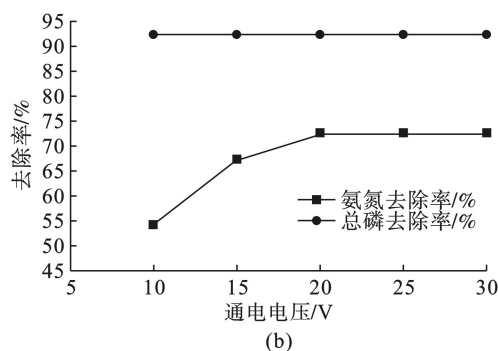
图2 pH对中水处理效果的影响

图2可见,当 FeSO_4 投加量的质量分数为6%时,氨氮去除率在pH值6~7时达到最大为95.45%,总磷去除率为92.5%。pH值是一个比较关键的影响因素,游离 NH_3 和 NH_4^+ 见式(3)在水中保持平衡关系,当pH较高时水中 NH_3 较多,当pH较低时,水中 NH_4^+ 较多^[11]。但过高和过低的pH会影响 FeSO_4 形成多核羟基络合物的效果^[12],从而影响氨氮的去除效果。所以最佳pH为6~7。因为中水中磷的浓度较低且去除方式为直接化学沉淀,所以pH对磷的去除影响不大。



2.2 电化学絮凝法

2.2.1 不同通电时间对去除率的影响 不同通电时间和电压对水中污染物去除率的影响,见图3。

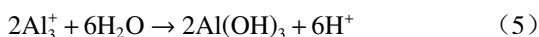


子通过电极的析氧反应所生成的羟基自由基的氧化作用生成 N_2 而得以去除,但中性和酸性条件下的分解率远低于碱性条件下的分解率^[13-14],所以对氨氮的去除率相比硫酸亚铁絮凝较低。而过长的电解时间,会产生过量的 Al^{3+} ,生成大量不溶物质所包裹的胶粒,导致阳极钝化,增加电极的电阻,影响

极板间的电流密度,从而导致了电化学反应发生缓慢、絮凝性能不再增加,所以在通电一段时间后会 出现氨氮去除率趋于平衡。

水中的磷以无机态的形式存在为主,当采用电絮凝技术除磷时,铝作为阳极材料在电解时生成的金属阳离子或其水合物与水中的磷酸盐形成沉淀而去除水中的磷^[15]。反应原理见式(4)、(5)。

因此,确定 40 min 为最佳反应时间。



2.2.2 不同电压对去除率的影响 在通电 40 min,水中氨氮和总磷去除率随通电电压变化所产生的影响,见图 3(b)。

图 3(b)可见,氨氮去除率随通电电压的增加而增大,在通电电压为 20 V,通电时间 40 min 时,氨氮的去除率为 72.7%,总磷去除率为 92.5%。随后再增大电压氨氮去除率保持不变。因为电压会影响电解过程中羟基铝化物的产生量、气泡的产生速率以及羟基铝化物与氨氮和磷的混合速率,当电压增加到一定值后以上指标将不再变化^[16]。因此电压应选择 20 V,通电时间 40 min。

2.3 硫酸亚铁结合电化学水处理法

使用 FeSO_4 絮凝法在 pH 为 6~7,处理后再使用电絮凝进行深度处理,处理效果,见图 4。

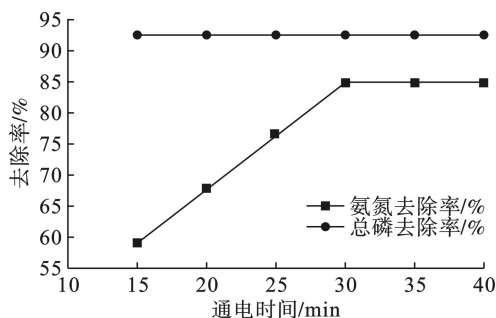


图 4 通电时间对 FeSO_4 /电絮凝体系处理效果的影响

图 4 可见,在 FeSO_4 投加量为 6%,通电电压 20 V 时,氨氮的去除率随通电时间的增加而增大。氨氮去除率在 30 min 时趋于稳定,达到 84.9%,总磷去除率为 92.5%。

FeSO_4 /电絮凝体系对氨氮的去除率高于单纯使用电絮凝的 72.7%,但小于单纯使用 FeSO_4 絮凝法时氨氮 95.45% 的去除率。原因可能是 FeSO_4 在水中电离后产生的羟基铁离子与阳极产生的羟基铝化物发生了互相湮灭的反应,即互为絮凝,使得

氨氮的去除率相比于单纯使用 FeSO_4 的去除率有所下降。

在改变 FeSO_4 投加量后依然保持通电时间 30 min,通电电压 20 V。 FeSO_4 投加量对 FeSO_4 /电絮凝体系处理效果的影响,见图 5。

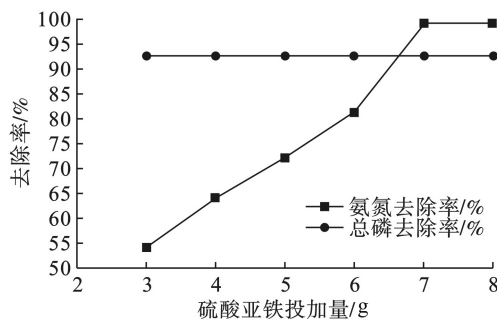


图 5 FeSO_4 投加量对 FeSO_4 /电絮凝体系处理效果的影响

图 5 可见,氨氮去除率随 FeSO_4 投加量增加而增大。当 FeSO_4 的投加量为 7% 时,氨氮去除率达到 99.09%,总磷去除率为 92.5%。随后再增加 FeSO_4 的投加量,氨氮和总磷去除率保持不变。氨氮去除率得到提升的原因可能是加大 FeSO_4 投加量后,水中过量的 Fe^{2+} 与阳极电离水所产生的 O_2 , H_2O_2 发生了类 Fenton 反应,羟基自由基的强氧化性使得水中低浓度氨氮的去除率有了较大的提高,同时也去除了水中低浓度的磷^[16-17]。

以上结果表明: Fe^{3+} 具有的空轨道可以吸附游离 NH_3 和 NH_4^+ 中氮的孤对电子对,而 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 都可以与 PO_4^{3-} 生成难溶性磷酸盐,最终被生成的多核羟基络合物絮凝沉淀,从而去除水中低浓度的氨氮和磷。

电化学絮凝处理水中低浓度氨氮是因为铵离子通过电极的析氧反应所生成的羟基自由基的氧化作用生成氮气而得以去除,去除水中低浓度的磷是通过铝作为阳极材料在电解时生成的金属阳离子或其水合物与水中的磷酸盐形成沉淀。

而 FeSO_4 /电絮凝体系对水中氨氮处理效果的提升可能是因为水中过量的 Fe^{2+} 与阳极电离水所产生的 O_2 , H_2O_2 发生了类 Fenton 反应,产生了更多的羟基自由基氧化了水中的氨氮。

3 结论

1) 在 pH 为 6~7 的 200 mL 水样中,投加 5 mL 浓度为 6% 的 FeSO_4 搅拌 5 min,再静置沉降 1 h,氨氮去除率达到 95.45%,总磷去除率达到 92.5%。

FeSO_4 的投加量和原水 pH 都会影响水中低浓度氨氮和总磷的去除率, 其关系基本都符合正态分布。

2) 中水中氨氮的去除率随着电絮凝的通电时间和通电电压的增加而增加, 在通电电压为 20 V, 通电时间 40 min 时, 氨氮去除率达到 72.7%, 最大且不再增加, 总磷去除率达到 92.5%。过长的电解时间和过大的电压都会使得阳极出现钝化现象, 增加电极的电阻, 影响极板间的电流密度, 从而导致了絮凝性能不再增加、电化学反应发生缓慢。

3) FeSO_4 /电絮凝体系去除中水中低浓度的氨氮与总磷的效果有一定提升。在 FeSO_4 投加量 7%, 通电电压 20 V, 通电时间 30 min 时, 氨氮去除率达到 99.09%, 总磷去除率达到 92.5%。其原因可能是因为水中过量的 Fe^{2+} 与阳极电离水所产生的 O_2 , H_2O_2 发生了类 Fenton 反应, 产生了更多的羟基自由基氧化了水中的氨氮。

参考文献

- [1] FENG Q, CHENG G D, MASAO M K. Trends of water resource development and utilization in arid north-west China[J]. *Environmental Geology*, 2000, 39: 831 – 838.
- [2] 虞启义, 黄种买, 张青. 城市污水回用于冷却水问题的研究[J]. *工业水处理*, 2002, 22(8): 19 – 22.
- [3] 徐丽丽, 施汉昌, 陈金鑫. $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2$ 电极电解氧化含氨氮废水[J]. *环境科学*, 2007, 28(9): 2009 – 2013.
- [4] GEORGIU D, AIVAZIDIS A, HATIRAS J, et al. Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate[J]. *Water Research*, 2003, 37(9): 2248 – 2250.
- [5] ZHU J, LI T X. Application of flocculation process in dressing wastewater from antimony mine[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 518–523: 2370 – 2375.
- [6] AKBAL F, CAMC S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation[J]. *Desalination*, 2011, 269(1-3): 214 – 222.
- [7] BOROSKI M, RODRIGUES A C, Garcia J C, et al. Combined electrocoagulation and TiO_2 photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(1): 448 – 454.
- [8] TCHAMANGO S, NANSEU-NJIKI C P, NGAMENI E, et al. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(4): 947 – 952.
- [9] BAYRAMOGLU M, EYVAZ M, KOBAY M. Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: Economical evaluation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 128(2-3): 155 – 161.
- [10] 徐丰果, 罗建中, 凌定勋. 废水化学除磷的现状与进展[J]. *工业水处理*, 2003, 23(5): 18 – 20.
- [11] 张小霓, 廖冬梅, 陈明静. 城市中水回用于循环冷却水的氨氮去除试验研究[J]. *电力环境保护*, 2006(6): 50 – 53.
- [12] 冯秀娟, 葛天源. 无机混凝剂在印染废水处理中的研究进展[J]. *中国资源综合利用*, 2005(10): 6 – 9.
- [13] 褚衍洋, 杨波, 李玲玲, 等. 氨氮在两种电解质体系下的电化学氧化[J]. *高校化学工程学报*, 2010, 24(1): 71 – 75.
- [14] KIM K W, KIM Y J, KIM I T, et al. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO_2 anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(22): 4356 – 4364.
- [15] İRDEMEZ S, DEMİRCİOĞLU N, YİLDİZ Y, et al. The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 52: 218 – 223.
- [16] 李再兴, 尉盼盼, 左剑恶, 等. 微电解/Fenton 法深度处理土霉素废水的研究[J]. *中国给水排水*, 2012, 28(5): 74 – 77.
- [17] ZHANG M, ZHENG K, JIN J J, et al. Effects of Fe(II)/P ratio and pH on phosphorus removal by ferrous salt and approach to mechanisms[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 118: 801 – 805.