

电化学氧化法处理微污染水中的氮^{*}

杨慧敏^{1, 2} 何绪文^{1**} 何 咏¹

(1 中国矿业大学化学与环境工程学院, 北京, 100083; 2 蓝星环境工程有限公司, 北京, 101318)

摘 要 采用电化学氧化法, 对微污染河水中氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$) 和总氮 (TN) 的去除效果进行了研究. 结果表明, 电化学氧化法是一种适宜于微污染水脱氮的技术. 根据电解效果影响因素的筛选, 最佳工艺条件为: 极板间距 1.0 cm, 水力停留时间 10 min, 操作电压 11 V; 此时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率可达到 74.2%, TN 去除率可达到 63.8%. 同时考察了 Cl^- 的含量对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果的影响, 结果表明, 在操作电压为 8 V, 极板间距为 1.0 cm 时, 以氨氮去除率 50% 为目标, 最佳投盐比为 3:1 (Cl^- 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的物质的量之比).

关键词 电化学氧化, 氨氮, 总氮, 微污染水.

氨氮是引起水体富营养化和环境污染的一种重要污染物质. 目前, 去除氨氮的方法主要有化学法、物化法和生物法等, 它们各有特点, 但都有一定的局限性, 不同程度地存在设备投资大、运行费用高、能耗多、废水中的氨氮不能回收利用及排入大气造成污染等问题^[1-2]. 电化学法是当前水处理领域的一种新型水处理方法. 与其它水处理方法相比, 电化学方法主要是利用电解作用脱氮, 化学药品投加较少, 处理过程清洁, 不会或很少产生二次污染; 既可作单独处理, 亦可与其它处理技术相结合; 设备简单, 操作方便, 易于自动化控制; 占地少; 不受气温影响等^[3-4]. 电化学氧化法是指利用具有催化活性的电极氧化去除水中污染物的方法. 通常往废水中加入一定量的食盐, 使溶液的导电性增加, Cl^- 在阳极放电, 产生氯氧化剂, 强化阳极的氧化作用, 从而提高污染物的去除效果^[5]. 国内外学者在应用电化学氧化法处理含氮废水方面已经开展了一些研究^[4, 6-9]. 结果表明, 电化学氧化法不仅能有效地除氮, 而且可以同时除去废水中生物难降解的其它有毒有害物质. 而随着电流效率的提高, 该方法在脱氮方面的应用前景会更加广阔.

本文依据目前微污染水处理存在的问题, 以温榆河河水为试验对象, 采用电化学氧化法, 对水体中氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$)、总氮 (TN) 随电解条件变化的情况进行了试验研究, 并初步探讨了电化学氧化法脱氮的机理, 以期为该法的实际应用提供理论参考.

1 实验部分

1.1 试验装置

本试验采用一对有效面积为 10 dm^2 的极板作为电极, 电解槽有效容积为 3L. 采用 MPS702 型直流电源, 最大电压为 36 V, 最大电流为 30.7 A. 阳极以钛板为基材, 钛板表面涂有钛、钎、铌的氧化物作为活性涂层, 阴极采用不锈钢钢板.

1.2 试验方法

以温榆河河水为试验对象, 进水 pH 值为 7.1—7.9, $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度为 $8\text{--}36\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TN 浓度为 $20\text{--}38\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 通过改变极板间距、板间电流和操作电压对其进行电化学氧化脱氮试验研究. 考察了水体中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN 随电流、水力停留时间 (HRT) 及操作电压变化的情况.

在考察 Cl^- 含量对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果的影响试验中, 采用配水试验以调节 Cl^- 含量, 模拟水样由去离子水加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 配制, 加 NaCl 调节 Cl^- 的浓度, NaOH 或 H_2SO_4 调节 pH 值. pH 值调为 7.5, $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度为 $8.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2009 年 5 月 19 日收稿.

* 北京市科技计划项目 (项目编号 D0706006060191).

** 通讯联系人, Tel: 86-010-62331025; E-mail: hexuwen@ sina. com. cn

1.3 样品分析

试验中所用 NaCl 为分析纯. 所用仪器有: Phs-3C 型 pH 计, 752 N 型紫外可见分光光度计, YX-2800 型手提式压力蒸汽灭菌器, MPS702 型直流电源. 依据标准分析方法^[10], $\text{NH}_3\text{-N}$ 用纳氏试剂光度法测定, TN 用过硫酸钾氧化紫外分光光度法测定. 每小时能耗的计算方法为: 吨水电耗 (kWh) = [操作电压 (V) $\times$ 平均电流 (A)] / [1000 $\times$ 容器体积 (m^3)].

2 结果与讨论

2.1 极板间距的选取

接通直流电源, 首先采用恒定电流 25 A, 取极板间距 0.5—3 cm 进行初步极板间距筛选试验, 试验发现, 极板间距不宜过大, 也不宜过小, 当极板间距 $< 1.0\text{ cm}$ 时, 容易出现阳极表面钝化的现象, 使得能耗增大, 并使溶液的浓差极化严重, 脱氮效率较低; 当极板间距 $\geq 2.0\text{ cm}$ 时, 脱氮效果不明显; 而极板间距在 $1.0\text{—}1.5\text{ cm}$ 时效果较好. 因此后面试验均采用极板间距 1.0 cm 和 1.5 cm 进行研究, 以更进一步确定出最佳极板间距和其它工艺参数.

2.2 不同电流强度下, $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 去除率随 HRT 的变化情况

接通直流电源, 极板间距设为 1.0 cm 时, 使电流分别为 15、16、22、25、26、27 和 28 A (图 1 a、b), 极板间距设为 1.5 cm 时, 使电流分别为 23、24、25、26 和 27 A (图 1 c、d), 每一对应电流强度下处理 20 min, 且每隔 5 min 取水样分析其中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 浓度并计算其去除率, 结果如图 1 所示.

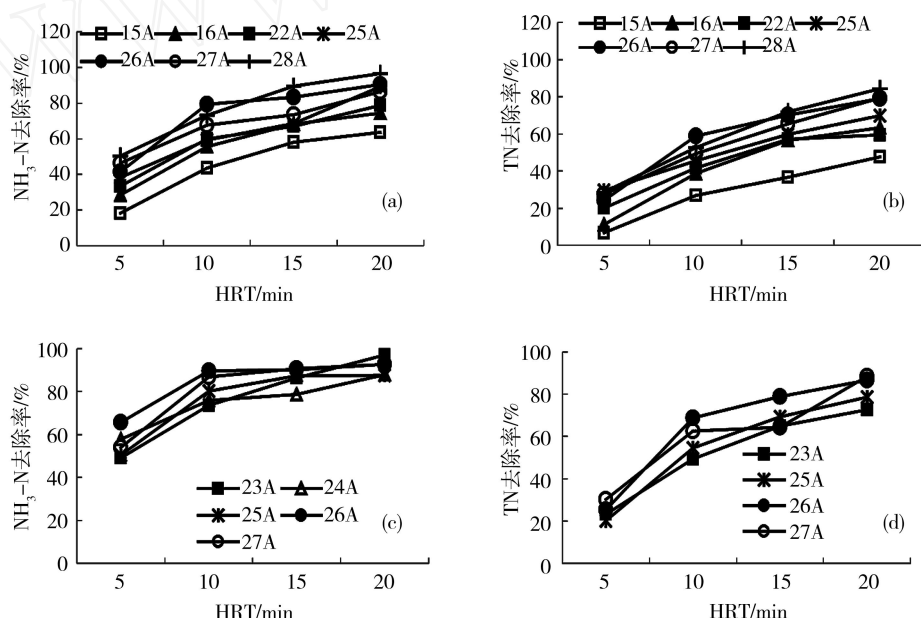


图 1 极板间距分别设为 1.0 cm (a、b) 和 1.5 cm (c、d) 时不同电流强度下, $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 去除率随 HRT 的变化情况

Fig. 1 Variation of $\text{NH}_3\text{-N}$ and TN removal efficiencies with HRT under 1.0 cm (a, b) and 1.5 cm (c, d) plate distance respectively

图 1 显示, 随着 HRT 的延长, 每一电流强度下的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 去除率均呈现出由低到高的变化趋势, 除了电流强度设为 26 A 时的情况, $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 去除率基本上均随着电流强度的增加而增加. 此外试验过程中发现, 无论是极板间距为 1.0 cm 或 1.5 cm , 在前 10 min 的停留时间里, $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 去除率的增加幅度均较大. 电流强度为 26 A 时, 两种极板间距对应的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 去除率均在 HRT 为 10 min 时达到较高, 且高于其它电流强度下的脱氮率, 是整个试验过程的转折点, 随后, 随着 HRT 的延长, 增加速率下降. 经分析认为反应初期, 水样中污染物浓度相对较高, 在电极表面反应的物质

多，因而反应速率较快，但随着反应的进行，水中污染物浓度降低，反应速率降低。

由图 1(a、b)可知，极板间距为 1.0cm 时，停留时间 10min，反应电流 26A 为最佳参数，此时的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率接近 80%，TN 去除率超过 50%。由图 1(c、b)可知，极板间距为 1.5cm 时，停留时间 10min，电流 26A 为最佳参数，此时的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率接近 90%，TN 去除率超过 60%。

综上所述，极板间距为 1.0cm 和 1.5cm 时都可以确定出最佳 HRT 为 10 min，最佳反应电流为 26A。此外通过试验过程中对板间电压的测试结果可知，极板间距设为 1.0cm，电流为 15、16、22、25、26、27 和 28 A 时对应板间电压随 HRT 的变化范围为 10V—20V；极板间距设为 1.5cm，电流为 23、24、25、26、和 27A 时对应板间电压随 HRT 的变化范围为 20V—35V，与 1.0cm 极板间距相比，操作电压稍高，致使能耗较大。从经济角度考虑，最佳极板间距为 1.0cm。

2.3 HRT 为 10min 时各氮去除率随操作电压的变化情况

根据 2.2 中试验结果，HRT 确定为 10 min，接通直流电源，调节电源电压使其变化范围介于 9—24V，且每隔一个单位电压测试 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 浓度并计算其去除率，结果如图 2 所示。

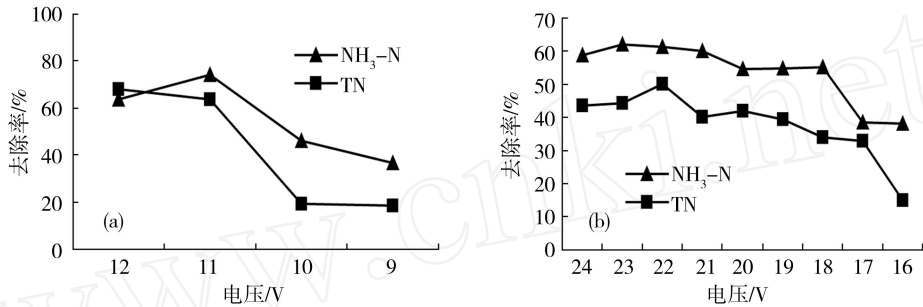


图 2 HRT = 10min，极板间距 1.0cm (a)和 1.5cm (b)时，各氮去除率随电压的变化曲线
Fig. 2 Variation of nitrogen removal efficiencies with voltage when HRT was 10 min

由图 2(a)可知， $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率先是随着电压的降低 (12—11V) 而增加，随后随着电压的降低 (11—9 V) 而急剧降低，电压为 11 V 时， $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率最高。TN 在电压由 12 V 降至 11 V 时其去除率稍稍降低，降低幅度较小，随后，随着电压由 11 V 降至 9 V，TN 去除率由 60% 以上迅速降至 20% 以下。由此可见，极板间距为 1.0 cm 时，最佳操作电压为 11 V，此时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率为 74.2%，TN 去除率为 63.8%。由图 2(b)可知， $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率较高的最佳电压范围为 23—21 V，TN 去除率在电压为 22 V 时达到最高，由此可见，极板间距为 1.5 cm 时，最佳操作电压为 22 V，此时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率为 61.3%，TN 去除率为 50.1%。

通过进一步的计算得知，在保证 TN 去除率达到 50% 的前提下，采用极板间距为 1.5 cm 进行电解需要的耗电量约为极板间距为 1.0 cm 时的 2.8 倍。因此，从经济角度考虑，采用极板间距为 1.0cm 较为合适。这与不同电流强度下的试验结论是一致的。

2.4 氯离子的含量对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果的影响。

为了进一步降低电耗，同时考察较低电压下电化学法的脱氮效果，本实验中将操作电压设为 8 V，极板间距设为 1.0 cm，通过投加 NaCl 调节水中 Cl^- 的浓度并使 Cl^- 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的摩尔比分别为 1 : 1、2 : 1 和 3 : 1，其它条件相同，初步考察了 Cl^- 含量对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果的影响，结果如图 3 所示。

图 3 可见，在 8 V 的低电压下，电化学法仍具有较显著的脱氮效果；在溶液中 Cl^- 的含量对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果有很大影响。其它试验条件相同时，溶液中 Cl^- 含量越高， $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除速率越大。HRT 为 10 min 时，投盐比 (Cl^- 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的物质的量之比) 为 1 : 1 和 2 : 1 的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率分别为 26.9% 和 37.2%，投盐比为 3 : 1 的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率则达到 50.2%。停留时间为 20 min 时三种投盐量对应的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率均达到 60% 以上。由图 3 还可看出，投盐比小的处理样要达到同样高的脱氮率需要的停留时间也较长，但同时也会导致电耗的增加，经过计算得知，以 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率 50% 为目标的前提下，投盐比为 1 : 1 时的吨水电耗约为 4.8 kWh，投盐比为 2 : 1 时的吨水电耗约为 4.2 kWh，投盐比为 3 : 1 时的吨水电耗约为 3.4 kWh。因此，从经济角度考虑，采用投盐比为 3 : 1 较为合适。

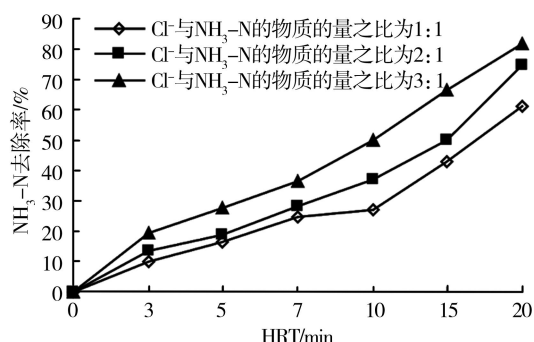
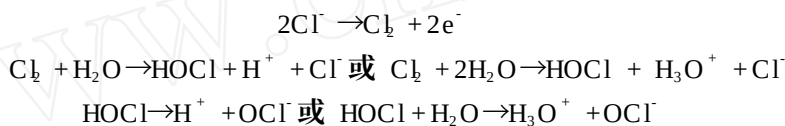


图 3 Cl^- 浓度不同的情况下, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率随 HRT 的变化

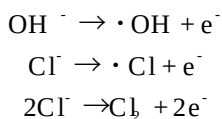
Fig. 3 Variation of $\text{NH}_3\text{-N}$ removal efficiency with HRT under different concentrations of Cl^-

2.5 脱氮机理的探讨

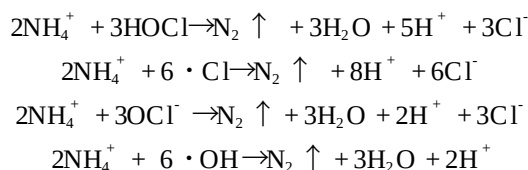
在试验中收集阳极上的气体进行色谱分析, 主要是氧气和氮气 (N_2). 此外, 对废水中不同 Cl^- 浓度试验分析可知, 氯离子浓度对废水处理效果起着重要影响. 通过试验发现电化学氧化氯化物生成次氯酸根和其它具有氧化作用的物质, 氨氮很可能是被这些氧化物质氧化为 N_2 而被去除掉的. 次氯酸根的产生经历以下几个过程^[11]:



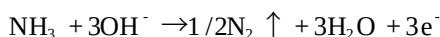
在有氯离子存在的情况下同时发生如下阳极反应:



这些具有氧化作用的含氯物质 (HOCl , $\cdot\text{Cl}$, OCl^-) 及羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 共同与氨氮发生反应, 使其氧化分解, 氨氮转化为 N_2 而被去除, 反应如下:



此外, 氨也可以直接在阳极失去 3 个电子而被氧化成 N_2 ^[1, 11].



综上所述, 氨氮的电化学去除有两种作用机制, 一种是间接氧化, 即在有氯离子存在的情况下, 通过阳极反应生成的具有氧化作用的含氯物质及羟基自由基将氨氮氧化为 N_2 而将其去除; 另一种是直接氧化, 即氨可以直接在阳极失去电子被氧化成 N_2 而被去除.

经脱氮处理后的微污染水使用会更加安全, 但在处理过程中由于处理方法等原因可能会产生超标的余氯, 为了保护水中生物体免受水体中余氯的毒性影响, 必须对水体中余氯量进行严格控制, 为此可增加后续脱氯工艺, 例如通过添加硫代硫酸钠、二氧化硫等还原性药剂或采用活性炭法来将水中余氯去除, 从而将余氯的潜在毒性降至最低.

3 结论

(1) 通过电流强度影响试验, 结果表明极板间距为 1.0 cm 和 1.5 cm 时脱氮的最佳 HRT 均为 10 min, 最佳工作电流均为 26 A, 此时极板间距为 1.0 cm 和 1.5 cm 时的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率分别接近 80% 和

90%，TN去除率分别超过50%和60%。

(2)固定HRT为10 min，通过操作电压的影响试验，结果表明，极板间距为1.0 cm时，最佳操作电压为11 V，此时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率为74.2%，TN去除率为63.8%；极板间距为1.5 cm时，最佳操作电压为22 V，此时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率为61.3%，TN去除率为50.1%。由于极板间距增大会导致耗电量成倍增加，所以从经济角度考虑，极板间距采用1.0 cm较为合适。

(3)溶液中 Cl^- 的含量对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果有很大影响。在极板间距为1.0 cm，操作电压为8 V时，以氨氮去除率50%为目标的前提下，最佳投盐比为3:1。

(4) $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除的基本原理为：氯化物在阳极发生氧化反应生成次氯酸根等具有氧化作用的物质，将氨氮氧化为 N_2 而将其去除；一部分氨也可直接在阳极失去电子被氧化成 N_2 去除。

参 考 文 献

- [1] 陈晨, 刘慧勇, 氨氮在 $\text{SnO}_2\text{-C}/\text{Ti}$ 电极上的氧化[J]. 应用化学, 2008, 25(7): 838—842
- [2] 施汉昌, 陈金奎, $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2$ 电极电解氧化含氨氮废水[J]. 环境科学, 2007, 28(29): 2009—2013
- [3] 胡翔, 李毅等, 电化学氧化法处理高浓度氨氮废水的研究[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(3): 59—61
- [4] Comninellis C, Vercesi G, Characterization of DSA-type oxygen Evolving Electrodes: Choice of Coating[J]. J. Appl. Electrochem., 1991, 21: 335
- [5] 邵琪君, 电化学在废水处理中的应用研究[J]. 广西教育学院学报, 2006(4): 92—94
- [6] 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
- [7] Yves V, Dominique C, André V L, Influence of Operating Conditions on the Ammonia Electro-oxidation Rate in Wastewaters from Power Plants[J]. Water Research, 2005, 39(13): 3028—3034
- [8] Wang P, Lau I W C, Fang H H P, Electrochemical Oxidation of Leachate Pretreated in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor[J]. Environmental Technology, 2001, 22(4): 373—381
- [9] Deng Y, Englehardt J D, Electrochemical Oxidation for Landfill Leachate Treatment[J]. Waste Management, 2007, 27(3): 380—388
- [10] 国家环境保护总局编, 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, 255—281
- [11] 林海波, 徐红, 杨喜波, 在流动式电解槽中氨氮废水的间接电氧化[J]. 环境化学, 2005, 24(2): 146—149

REMOVAL OF NITROGEN IN THE MICRO-POLLUTED WATER BY ELECTROCHEMICAL OXIDATION PROCESS

YANG Huimin^{1, 2} HE Xuwen¹ HE Yong¹

(1 School of Chemical and Environment Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing, 100083, China;

2 Blue Star Environmental Engineering Co., Ltd., Beijing, 101318, China)

ABSTRACT

Electrochemical oxidation process was used to treat micro-polluted raw water. The removal efficiencies of $\text{NH}_3\text{-N}$ and TN were investigated. The results showed that electrochemical oxidation method is a process suitable for the removal of nitrogen in the micro-polluted water. According to the study on the influencing factors of electrolysis effect, the optimal reaction condition was determined as follows: plate distance was 1.0 cm, HRT was 10 min and operating voltage was 11 V. Under the above conditions, the removal rate of $\text{NH}_3\text{-N}$ reached 74.2%, the removal rate of TN reached 63.8%. In the experiment, the influence of Cl^- content to $\text{NH}_3\text{-N}$ removal effect was also investigated simultaneously, the results showed that when the operating voltage was 8 V, plate distance was 1.0 cm, under the premise of the goal of $\text{NH}_3\text{-N}$ removal rate arriving at 50%, the best proportion of salt dosed to the water was 3:1 (the mol ratio of Cl^- and $\text{NH}_3\text{-N}$).

Keywords: electrochemical oxidation, ammonia nitrogen, total nitrogen, micro-polluted water