

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.12.2016053005

马小霞, 袁玉南, 唐金晶, 等. 电化学氧化法去除电解锰渣中的氨氮[J]. 环境化学, 2016, 35(12): 2592-2598.

MA Xiaoxia, YUAN Yunan, TANG Jinjing, et al. Removal of ammonia nitrogen from electrolytic manganese residue by electrochemical oxidation [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(12): 2592-2598.

电化学氧化法去除电解锰渣中的氨氮*

马小霞^{1,2} 袁玉南^{1,2} 唐金晶^{1,2**} 陶长元^{1,2} 刘作华^{1,2} 白利鸿¹

(1. 重庆大学化学化工学院, 重庆, 400044; 2. 洁净能源与资源高效利用化工过程重庆市重点实验室, 重庆, 400044)

摘 要 电解锰渣中含有大量的氨氮严重破坏生态环境. 实验采用化学氧化法去除电解锰渣中的氨氮. 通过 X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光分析(XRF)以及可见分光光度计等检测方法, 分析了电解锰渣处理前后的结构和成分, 研究了电化学氧化法处理锰渣中氨氮的工艺条件. 结果表明, 存在于电解锰渣中含量较高的锰离子优先在极板上发生氧化反应, 生成的二氧化锰对氨氮的氧化具有抑制作用. 通过碳酸钠固化锰离子后, 在氯离子浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、电压为 20 V、pH 值为 7 的实验条件下, 电解锰渣中起始浓度为 $203.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨氮在 180 min 内完全去除.

关键词 电化学氧化法, 氨氮, 锰离子, 氯离子, 间接氧化.

Removal of ammonia nitrogen from electrolytic manganese residue by electrochemical oxidation

MA Xiaoxia^{1,2} YUAN Yunan^{1,2} TANG Jinjing^{1,2**} TAO Changyuan^{1,2}
LIU Zuohua^{1,2} BAI Lihong¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing, 400044, China;
2. Chongqing Key Laboratory of Chemical Process for Clean Energy and Resource Utilization, Chongqing, 400044, China)

Abstract: Ammonia nitrogen in electrolytic manganese residue (EMR) constitutes potentially severe environmental risks. Electro-oxidation of ammonia in EMR was investigated in the present work. The structure and composition of the EMR before and after ammonia nitrogen removal were analyzed by X-ray diffraction, X-ray fluorescence and UV-Vis spectrophotometry. Results showed that Mn^{2+} was preferably oxidized to MnO_2 which inhibited the oxidation ammonia nitrogen. After the manganese ion was solidified by sodium carbonate, under the optimum conditions, such as solid to liquid ratio of 1:20 (mass ratio), chloride ion concentration of $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, voltage of 20 V, and $\text{pH} = 7$, the ammonia nitrogen from EMR with an initial concentration of $203.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ was removed completely in 180 min.

Keywords: electro-oxidation, ammonia nitrogen, manganese ion, chloride ion, indirect oxidation.

中国的电解锰工业化生产开始于 1956 年, 经过半个多世纪的发展, 中国已居全球电解金属锰生产国、消费国、出口国之最. 电解锰行业快速发展的同时, 也面临着巨大的资源和环境压力, 尤其是产生量巨大的电解锰渣的无害化和资源化利用已成为日益突出的问题^[1-3]. 锰渣浸出液成分复杂, 主要污染物

2016 年 5 月 30 日收稿 (Received: May 30, 2016).

* 国家自然科学基金 (51404043) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51404043).

** 通讯联系人, Tel: 023-65111231, E-mail: jjintang@cqu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 023-65111231, E-mail: jjintang@cqu.edu.cn

为 Mn^{2+} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。在雨水淋浸作用下,露天堆存的电解锰渣中过量的氨氮和锰离子流入水体中,对周边生态环境和人类健康造成严重的影响^[4-5]。同时,将电解锰渣作为资源进行再利用的研究虽然具有良好的应用前景,但由于存在于锰渣中的氨氮极易以氨气的形式溢出,对周围空气造成了严重的污染。因此,氨氮的去除势在必行。

近年来,学者们相继探索了多种锰渣中氨氮和锰离子的处理技术。电解锰渣中氨氮的去除方法主要有氨氮的减量化、替代氨水、回收利用氨氮、化学法去除氨氮等^[6-9]。但这些方法都有一定的缺陷,如没有良好的氨的替代材料、洗渣易破坏系统水平衡并造成二次污染、锰渣肥易造成土地板结等。近期,电化学氧化法在各类氨氮废水的处理方面受到极大关注,例如垃圾渗滤液^[10-12]、制革废水^[13]、焦化废水^[14]、印染废水等^[15-16]。

由于电化学氧化法具有占地面积小、操作简单、可控性强、无二次污染和不受温度影响等特点,本文将电化学氧化法应用于电解锰渣中氨氮的去除。同时,借鉴众多固化锰离子的方法,参考锰渣中化学成分变化与实验现象对该实验的反应机理进行了探讨。

1 实验部分(Experimental section)

1.1 实验装置

电化学氧化法处理锰渣中氨氮的实验是在长方体型的有机玻璃反应器(15 cm × 9 cm × 9 cm)中进行。阴极板选用不锈钢(5 cm × 10 cm)、阳极板选用 $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ (5 cm × 10 cm, 宝鸡市浩宇金属材料有限公司)。极板采用直入式放置,保持极板间距为 2.5 cm。直流电源(WYJ-10A30V, 杭州苹果仪器公司)用来提供稳定和持续的电场。图 1 为实验装置示意图。

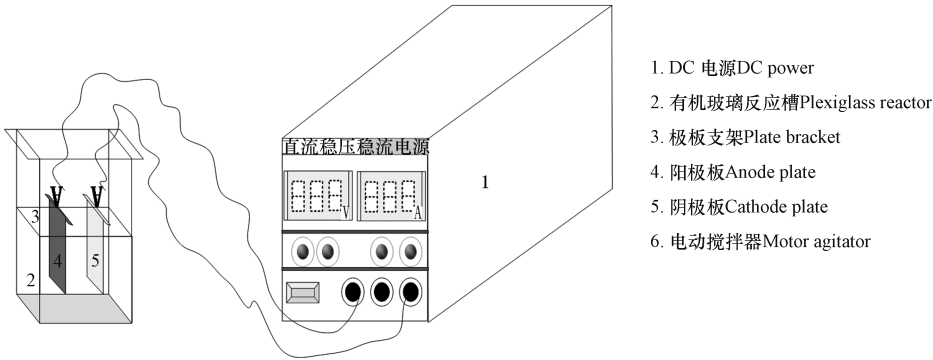


图 1 实验装置
Fig.1 Experimental device

1.2 实验材料

实验原材料取自重庆市某企业采用软锰矿生产锰所排放的电解锰渣。按照工业固体废物采样制样技术规范(HJ/T20—1998)所述方法取样,并对所取锰渣进行如下前处理:均匀混合后于 105 ℃ 烘干至恒重,使用 XQM-2L 变频行星式球磨机研磨,并过 80 目筛。经 X 射线荧光(XRF)和 X 射线衍射(XRD)分析其化学组成见表 1 和图 1。从表 1 看出,该锰渣硅含量较高,有价金属元素主要是锰、铝、镁、钙等。从 XRD 分析可知,氨氮在电解锰渣中存在的形态主要为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等。电解锰渣的浸出方法采用 HJ557-2010,通过火焰原子吸收光谱仪(180-80)测量新鲜锰渣浸出液中金属的含量,结果如表 2 所示。 Mn^{2+} 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浸出量较高,浓度分别为 $1552 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $553.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,远远超出国家污水排放标准。其次为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,浓度分别为 $386.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $105 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其他浸出含量较低的金属离子包括 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 。(其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 不属于水体中的重金属污染物,因此国家污水排放标准中没有涉及到。)

实验用试剂均为分析纯。实验中所用蒸馏水由韩国 Human Power II 型纯水器制取。

表 1 电解锰渣化学成分(%,质量分数)
Table 1 Composition of EMR (W%)

	O	Si	S	Ca	Al	Fe	Mn	K	Mg	Na	P	Ti	Zn
含量 Content(W%)	46.78	15.32	13.05	9.26	4.14	3.89	2.35	2.07	1.83	0.61	0.28	0.34	0.013

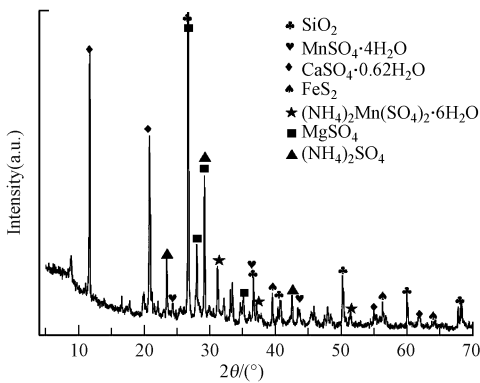


图 2 新鲜渣的 XRD 物相分析图
Fig.2 XRD patterns of fresh EMR

表 2 电解锰渣浸出液成分 (mg·L⁻¹)
Table 2 Composition of the leachate of EMR (mg·L⁻¹)

名称 Name	Mn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	NH ₄ ⁺ -N
浓度 Concentration/(mg·L ⁻¹)	1552	386.2	105.5	91.32	65.02	0.8842	0.2251	553.6
GB8978—1996 二级标准/(mg·L ⁻¹)	2	—	—	—	—	5	1	25

1.3 实验方法

称取一定量前处理后的锰渣倒入反应槽中,不同固液比下制浆;将不同浓度下氯化钠加入反应槽,在搅拌下一定电流密度、一定 pH 室温下定容于 300 mL 反应;每隔 30 min 采用连接有 0.45 μm 滤膜的注射器吸取 2 mL 反应液(之后补加 2 mL 蒸馏水,以免影响反应液浓度)分析其吸光度.溶液中 NH₄⁺-N 含量采用纳氏试剂分光光度法测定,锰离子测定采用 GB/711906—1989 水质锰的测定-高锰酸钾分光光度法.氨氮去除率、锰离子固化率(去除率)表示为:

去除率(%)=[(C₀-C_t)/C₀] $\times$ 100%,

其中,C₀(mg·L⁻¹)和C_t(mg·L⁻¹)分别代表溶液中初始和反应 t 时刻时氨氮(或锰离子)的浓度.

锰离子的固化实验条件均参考文献中最佳实验条件^[17-20].电解法固化的实验条件为保持渣水比 1:20、电压为 20 V、转速为 80 r·min⁻¹下搅拌反应 5 h.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 电化学氧化法去除锰渣中的氨氮

取适量锰渣,固定渣水比为 1:20(质量比),氯离子浓度为 250 mg·L⁻¹,电压为 20 V,转速 80 r·min⁻¹,pH 值分别为 7 和 10 的条件下处理锰渣中浸出的氨氮,每 30 min 测量 1 次样品中氨氮的含量.结果如图 3 所示.

从图 3 中可以看出,在 pH=7 的条件下,电解 210 min 内氨氮的浓度下降微弱,而在 pH=10 时,锰渣中的氨氮在电解反应 120 min 时基本处理完全.同时,在实验过程中观察到在 pH=5 的反应条件下,阳极板有沉淀物产生,如图 4 插图所示.分析极板上沉积物的 XRD,可知该生成物为二氧化锰.

从表 2 中也看出,锰渣浸出液中锰离子含量为 1552 mg·L⁻¹,浓度很高.由此可知,在中性条件下由于溶液中有大量 Mn²⁺的存在,会优先沉积在极板上抑制氯离子转化为次氯酸,从而影响电化学氧化反应的进行.而在碱性条件下可以使 Mn²⁺沉淀,所以没有影响到电化学氧化氨氮反应的顺利进行.因此,本

文进一步探究了固化锰渣中锰离子的合理方法.

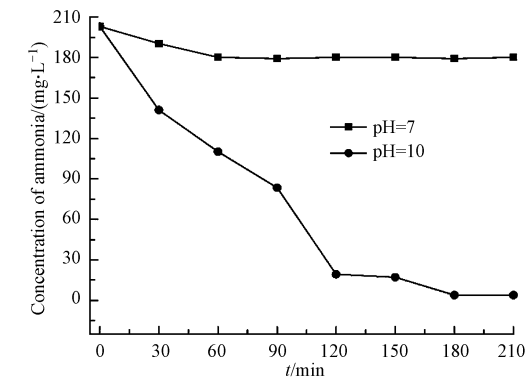


图3 电化学氧化法处理锰渣中的氨氮
(分别在中性、碱性条件)

Fig.3 Removal of ammonia from EMR by electro-oxidation (under neutral and alkaline conditions, respectively)

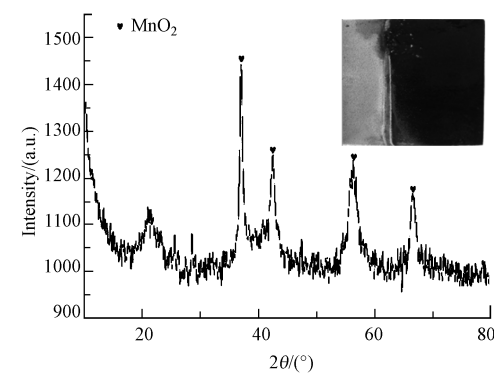


图4 阳极板沉积物物相分析图
(插图为阳极板沉积物图像)

Fig.4 XRD pattern of the precipitates obtained from the anode plate.(inset illustrates the image of the precipitates on the anode)

2.2 Mn²⁺的固化

主要选用目前研究较成熟的方法:生石灰、磷酸钠、硅酸钠、碳酸钠与直接电解法去除锰离子进行了对比.从图 5 可知,选用氧化钙物质对锰离子的固化效果最好.但是氧化钙碱性太强,导致氨氮以气态氨的形式逸出,逸出率达到 98%.磷酸钠、碳酸钠固化锰离子的效率都很高,分别为 95.8%、94.6%,但磷酸盐对氨氮影响程度较碳酸钠的大、同时硫酸盐对水也有污染.因此,最终选用碱性较弱的 Na₂CO₃ 固化锰离子.

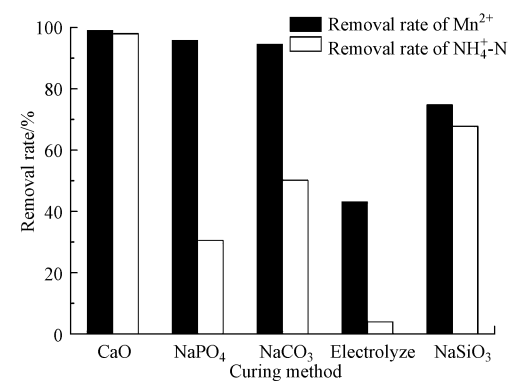


图5 不同固化剂固化锰离子的固化结果

Fig.5 Curing results of manganese ion with different curing agent

2.3 固化 Mn²⁺后电解锰渣中氨氮的处理

2.3.1 渣水固液比对氨氮电化学氧化的影响

取适量锰渣,使用 Na₂CO₃ 固化锰渣中的锰离子后,在氯离子浓度为 250 mol·L⁻¹,电压为 20 V,转速 80 r·min⁻¹,pH 值为 7 的条件下,分别展开不同固液比下处理锰渣中浸出氨氮的实验,每 30 min 测量 1 次样品中氨氮的含量.结果如图 6 所示.从图 6 中可知,渣水固液比越小,锰渣中的氨氮越能在较短的时间内除掉.但固液比太小,会造成能源的浪费,同时,产出大量工业废水,因此,本实验确定最佳液固比为 1:20(质量比).

2.3.2 氯离子浓度对氨氮电化学氧化的影响

取适量锰渣,使用 Na₂CO₃ 固化锰渣中的锰离子后,保持渣水比为 1:20,电压为 20 V,转速 80 r·min⁻¹,pH 值为 7 的条件下,研究不同氯离子浓度对锰渣中浸出氨氮去除的影响,每 30 min 测量 1 次样品中氨氮的含量.结果如图 7 所示.

从图 7 中可知,氯离子浓度越高越利于氨氮的去除.氯离子浓度为 200 mol·L⁻¹时,氨氮在 240 min

处理完全,氯离子浓度为 $250\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氨氮在 180 min 处理完全.国家地表水环境质量标准 GB3838—2002 规定氯化物(以 Cl^- 计)含量为 $250\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下.因此,为了减少对水质的污染又保证氨氮的有效去除,最终选择氯离子的合理浓度为 $200\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

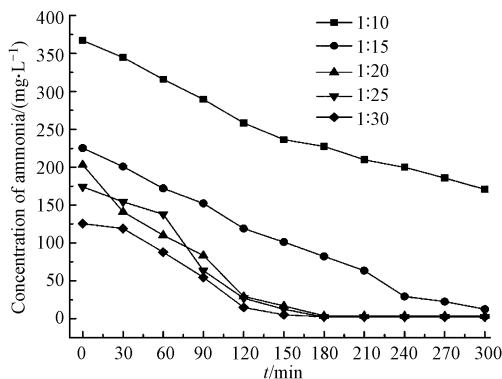


图 6 固液比对去除氨氮的影响
Fig.6 Effect of solid-liquid ratio on the removal of ammonia nitrogen

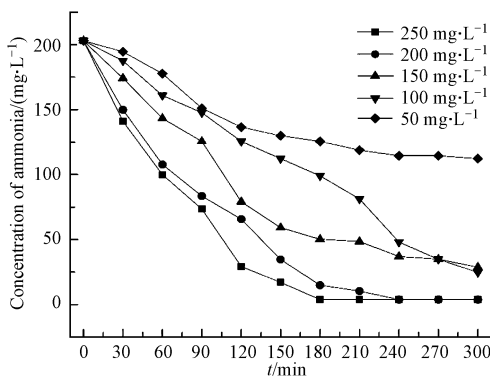


图 7 氯离子浓度对去除氨氮的影响
Fig.7 Effect of chloride ion on the removal of ammonia nitrogen

2.3.3 电压强度对氨氮电化学氧化的影响

使用 Na_2CO_3 固化锰渣中的锰离子后,保持渣水比为 $1:20$,氯离子浓度为 $200\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,转速 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,pH 值为 7 的条件下,研究不同电压强度锰渣中浸出氨氮去除的影响,每 30 min 测量 1 次样品中氨氮的含量.结果如图 8 所示.

从图 8 中可知,电压强度对氨氮的去除有明显的强化作用.当电压为 20 V 时,起始浓度为 $203.06\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮反应 180 min 去除完全.加载电场后,促进了锰渣粒子在反应槽中的迁移,使氯离子能充分与氨氮反应.但发现,当电压为 25 V 时氨氮去除时间有所增加,原因是太大的电压强度导致较多的带正电荷的氨氮向阴极移动,影响了氨氮间接氧化的有效浓度.因此,最终选择最佳的电压为 20 V .

2.4 电化学氧化法去除锰渣中氨氮的机理研究

在通过 Na_2CO_3 固化锰渣中的锰离子后,保持渣水比为 $1:20$,氯离子浓度为 $200\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,电压为 20 V 处理锰渣中浸出的氨氮后,过滤并分析锰渣的物相组成,XRD 结果见图 9.结合 XRD 图谱可得到图 10 所示的反应原理图.固化锰离子前通过电化学法处理锰渣时阳极板上发生的主要反应为方程式(1)—(2),固化锰离子后阳极板上发生的主要反应为方程式(5)—(10).

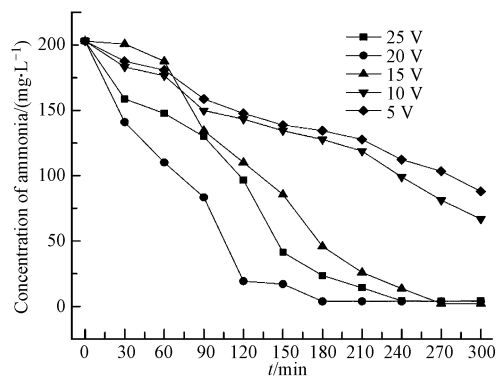


图 8 电压强度对去除氨氮的影响
Fig.8 Effect of voltage intensity on the removal of ammonia nitrogen

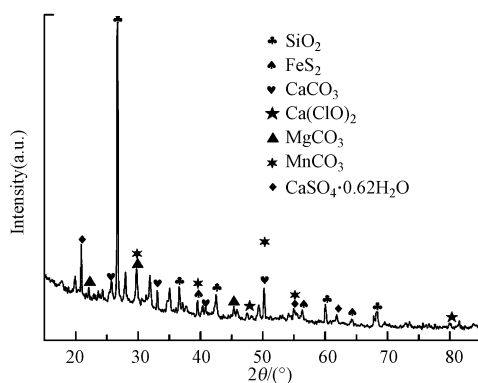
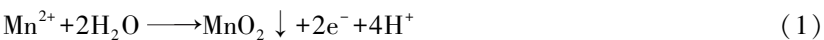


图 9 处理后锰渣的物相分析图
Fig.9 XRD patterns of EMR after treatment

(1) 固化锰离子前阳极板上主要反应:

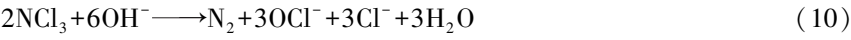
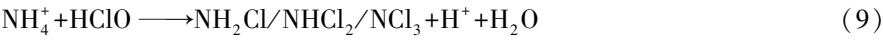
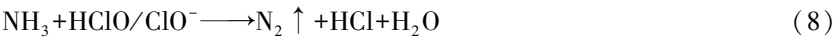
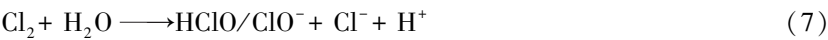




(2) 添加碳酸钠固化锰离子:



固化锰离子后阳极板主要反应^[10, 21]:



由上面的反应式和图 10 示意图可知,锰离子在阳极板上发生的氧化反应阻碍了氯离子的氧化而影响了氨氮的反应,因此当把锰离子固化后就可以使氯离子的氧化顺利进行,锰渣中的氨氮可以与产生的活性氯反应,从而达到氨氮的有效去除。

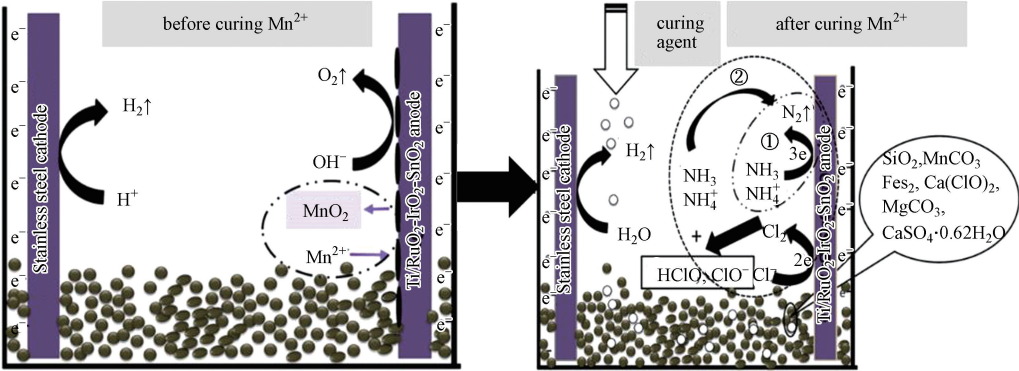


图 10 添加固化剂前后反应机理图

(①直接氧化反应②间接氧化反应)

Fig.10 Reaction mechanism of ammonia electro-oxidation before and after curing

(①direct oxidation reaction, ②indirect oxidation reaction)

3 结论 (Conclusion)

通过电化学氧化法去除电解锰渣中的氨氮虽是在实验室开展的小规模研究,但此方法为循环利用大量的、无害化处理后的电解锰渣提供了一定的参考意义.分析以上实验结果,可得到如下的结论:

(1) 存在于电解锰渣中的锰离子对氨氮的去除有很明显的抑制作用.

(2) 通过碳酸钠可以实现锰离子的固化,固化率达到 94.6%.

(3) 电化学氧化法对处理电解锰渣中的氨氮提供了新思路.在低于国家标准 200 mol·L⁻¹的氯离子,电压为 20 V,转速为 80 r·min⁻¹,pH 值为 7 的条件下,起始浓度为 203.06 mol·L⁻¹的氨氮可以在 180 min 去除完全.

参考文献 (References)

[1] LI C, ZHONG H, WANG S, et al. A novel conversion process for waste residue: Synthesis of zeolite from electrolytic manganese residue and its application to the removal of heavy metals[J]. Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 470: 258-267.

[2] YANG C, LV X, TIAN X, et al. An investigation on the use of electrolytic manganese residue as filler in sulfur concrete[J]. Construction

- and Building Materials, 2014,73;305-310.
- [3] LI C, ZHONG H, WANG S, et al. Removal of basic dye (methylene blue) from aqueous solution using zeolite synthesized from electrolytic manganese residue[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015,23;344-352.
- [4] SHU J, LIU R, LIU Z, et al. Electrokinetic remediation of manganese and ammonia nitrogen[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22:16004-16013.
- [5] TANG J, GUO J, FANG F, et al. Oxidation behavior of ammonium in a 3-dimensional biofilm-electrode reactor [J]. Journal of Environmental Sciences (China), 2013,25(12) :2403-2409.
- [6] XU F, JIANG L, DAN Z, et al. Water balance analysis and wastewater recycling investigation in electrolytic manganese industry of China — A case study[J]. Hydrometallurgy, 2014,149;12-22.
- [7] 汪启年, 王璠, 刘斌, 等. 我国电解锰行业氨氮污染分析与控制[J]. 环境工程, 2012,30(3) :121-123.
WANG Q.N, WANG P, LIU B, et al. Analysis and control of ammonia nitrogen pollution in Chinese electrolytic manganese metal industry [J]. Environmental Engineering, 2012,30(3) :121-123(in Chinese).
- [8] 孟小燕, 蒋彬, 李云飞, 等. 电解锰渣二次提取锰和氨氮的研究[J]. 环境工程学报, 2011,5(4) :903-908.
MENG X.Y, JIANG B, LI Y.F, et al. Research on second extraction of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic manganese residue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(4) : 903-908(in Chinese).
- [9] 陶长元, 费珊珊, 刘作华, 等. 无铵电解金属锰的进展研究[J]. 中国锰业, 2011,29(3) :1-5.
TAO C Y, FEI S S, LIU Z H, et al. Advance on electrolytic manganese metal ammonium-free process[J]. China's Manganese Industry, 2011, 29(3) : 1-5(in Chinese).
- [10] ZANG H, LI Y, WU X, et al. Application of response surface methodology to the treatment landfill leachate in a three-dimensional electrochemical reactor[J]. Waste Management, 2010,30(11) :2096-2102.
- [11] 岳琳, 王启山, 孙晓明, 等. 电-多相催化氧化处理垃圾渗滤液中氨氮的研究[J]. 环境化学, 2008, 27(2) :177-180.
YUE L, WANG Q.S, SUN X.M, et al. Treatment of ammonia nitrogen in landfill in landfill leachate by combination of heterogeneous catalysis with electrochemical process [J].Environmental Chemistry, 2008, 27(2) :177-180(in Chinese).
- [12] 杨慧敏, 何绪文, 何咏. 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.
YANG H.M, HE X.W, HE Y. Removal of nitrogen in the micro-polluted water by electrochemical ioxidation process [J].Environmental Chemistry, 2010, 29(3) :491-495(in Chinese).
- [13] MARTINEZ-Huitle C A, BRILLAS E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods; A general review[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2009,87(3-4) :105-145.
- [14] VARANK G, ERKAN H, YAZYCY S, et al. Electrocoagulation of tannery wastewater using monopolar electrodes; Process optimization by response surface methodology[J]. International Journal of Environmental Research, 2014,8(1) :165-180.
- [15] HAQUE M M, SMITH W T, Wong D K Y. Conducting polypyrrole films as a potential tool for electrochemical treatment of azo dyes in textile wastewaters[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015,283;164-170.
- [16] LIU Y, LI L, Goel R. Kinetic study of electrolytic ammonia removal using Ti/IrO₂ as anode under different experimental conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,167(1-3) :959-965.
- [17] CHEN H, LIU R, SHU J, et al. Simultaneous stripping recovery of ammonia-nitrogen and precipitation of manganese from electrolytic manganese residue by air under calcium oxide assist [J]. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng, 2015, 50(12) : 1282-1290.
- [18] 刘仁龙, 吴敏, 刘作华, 等. 一种无害化处理电解锰渣的方法, 中国: CN103286116A[P]. 2013- 09- 11.
LIU R L, WU M, LIU Z H, et al. A method of harmless treatment for electrolytic manganese slag, China: CN103286116A[P]. 2013- 09- 11(in Chinese).
- [19] 盘俊, 谢能银, 明宪权, 等. 锰矿浸渣中可溶锰离子的稳定化处理研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2015,40(3) :551-557.
PAN J, XIE N Y, MING X.Q, et al. The stabilizing treatment for the soluble manganese in manganese leaching slag [J]. Journal of Guangxi University(Nat Sci Ed), 2015, 40(3) :551-557(in Chinese).
- [20] 张玉灿, 余进, 李如宏. 四氧化三锰工业废水中锰离子的回收_张玉灿[J]. 金属矿山, 2007,373(7) :77-79.
ZHANG Y C, YU J, LI R H. Recovery of manganese ion in from wastewater of trimanganese tetraoxide industrial[J]. Met Almine, 2007, 373(7) :77-79(in Chinese).
- [21] KIM K, KIM Y, KIM I, et al. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen[J]. Water Research, 2006,40(7) : 1431-1441.