

改性沸石填充电化学反应器 处理生活污水中氨氮的试验研究

班福忱,王 健*,赵鑫宇

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要:利用改性沸石填充电化学反应器对 30 mg/L 的模拟生活氨氮污水进行处理试验研究,考察了电流密度、氯离子浓度和初始 pH 对该反应器处理氨氮污水的影响,并对各因素下反应器处理低浓度氨氮污水的反应结果进行了探讨与分析。结果表明,在电流密度为 13.19 mA/cm²、初始 pH 为 7.89、氯氮比为 6.2 时,其氨氮的去除率可达到 96.71%;各因素交互作用对于该体系下氨氮去除效果影响大小为:电流密度 & 氯氮比 > 电流密度 & pH > 氯氮比 & pH。

关键词:环境工程学;氨氮;电化学反应;改性沸石;影响因素;响应曲面分析法

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)05-0157-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.030

Experimental study on using modified zeolite filled electrochemical reactor to treat ammoniacal nitrogen in domestic sewage

BAN Fu-chen, WANG Jian*, ZHAO Xin-yu

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: An electrochemical reactor filled with modified zeolite is used to conduct an experimental study on treating with 30 mg·L⁻¹ of simulated ammoniacal nitrogen-containing domestic sewage. The effects of current density, chloride ion concentration, initial pH and electrode spacing on the performance of the reactor in treating with ammoniacal nitrogen-containing sewage are investigated. The reaction results for treating with low-concentration ammoniacal nitrogen-containing sewage by the reactor under various factors are discussed and analyzed. The optimal operation conditions of the reactor are determined by response surface analysis as follows: current density is 13.19 mA·cm⁻², initial pH is 7.89, and the ratio of chlorine to nitrogen is 6.2. Under the optimal conditions, the removal rate of ammoniacal nitrogen can reach 96.71%. Under the interaction of various factors, current density & chlorine-nitrogen ratio exhibits the largest impact on the removal effect of ammoniacal nitrogen, followed by current density & pH, and chlorine-nitrogen ratio & pH shows the smallest impact.

Key words: environmental engineering; ammonia nitrogen; electrochemical reaction; modified zeolite; influencing factors; response surface analysis

生活污水氨氮处理技术一直是城市污水治理和达标排放的重点研究方向,其中电化学氧化法去除氨氮是众多技术领域中有代表性的一种,该法主要是利用电极间的电场作用生成的氧化性产物将氨氮去除^[1-3]。但由于该方法存在当废水中电解质含量较低时,溶液的电导程度低,从而导致氨氮的降解效果并不明显等问题,众多研究者在电化学反应器中填充粒子材料电极,从而提高了电化学传质速率和对氨氮降解的效果。在现有的粒子电极材料中,天然沸石作为低成本、分布广的多孔材料,被广泛的应用到三维粒子电极反应器中。林学聪等^[4]采用 DSA/ACF 电极材料填充载铁斜发沸石处理低浓度废水,利用电 Fenton 和粒子电极的共同作用,使废水中氨氮的去除率达到了 85% 以上。由于天

然沸石内部的孔道和孔穴较小,其表面的活性位点仅能吸附小分子进入,并且存在天然沸石在三维电极反应器去除氨氮的协同效果并不显著的问题,使得该氨氮去除工艺的实际应用受到了局限。

考虑到沸石粒子电极不仅具有良好的电吸附性,并且可通过酸碱盐改性^[5-6]、高温灼烧改性^[7]、微波改性^[8]等方式对天然沸石进行改性,使天然沸石的孔穴和孔道增大并保持对氨氮的吸附和化学特性,比表面积变大,活性增强,而且使电极的有效面积得到提高,提升对氨氮的去除和截留能力^[9-10],上述研究主要应用于工业废水中氨氮去除或高浓度的氨氮废水的处理,将改性沸石填充电化学反应器应用在低浓度的生活污水中的氨氮去除目前报道较少。基于此,笔者对于天然沸石进行改性处理,创新

收稿日期:2021-05-20;修回日期:2022-03-06

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07601001);辽宁省教育厅科技计划重点项目(LJKZ0576)

作者简介:班福忱(1976-),男,博士,教授,主要从事水处理理论与技术研究,banfc@163.com;王健(1996-),男,硕士研究生,研究方向为水污染控制与技术,通讯联系人,1214806326@qq.com。

地将改性沸石与电化学催化氧化有机耦合,主要依靠溶液中的电化学氧化、活化氯的氧化与改性沸石的解吸作用共同去除低浓度氨氮污水,探讨了改性沸石填充电化学反应器去除生活污水中的氨氮的影响因素及反应过程中电化学氧化和吸附特性,利用响应曲面分析法对试验的条件进行了优化。

1 试验内容

1.1 实验装置

自制反应器试验装置如图 1 所示。试验装置主要由 DSA/Ti 电极材料、直流稳压电源 (YJ34)、紫外-可见分光光度计 (UV-6000)、电动搅拌机 (JJ-1100W)、恒温培养震荡箱 (HZQ-X100) 和玻璃电解槽等组成。

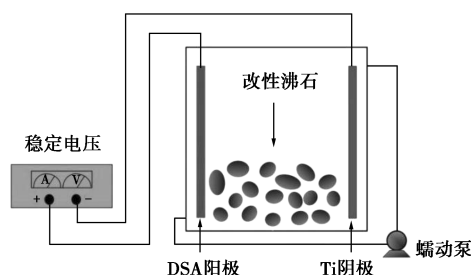


图 1 反应器试验装置

1.2 沸石改性处理

将天然沸石浸泡在去离子水中,并将表面的大量尘土与杂质清洗干净,取出后在 100℃ 的电热鼓风烘干箱干燥。在 30℃ 下用 100 mL 质量分数为 12% 的 NaCl 溶液对 120 g 天然沸石进行改性,存放于培养箱内以 110 r/min 的转速震荡 12 h,并分别对其改性沸石进行 SEM 扫描,结果如图 2 所示。

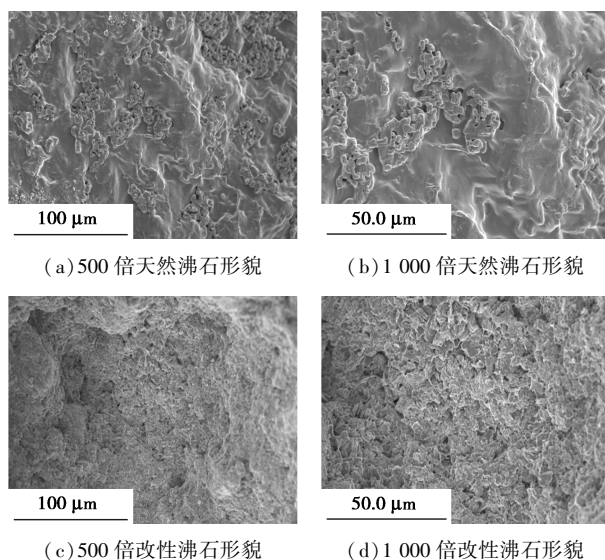


图 2 天然沸石和改性沸石电镜扫描结果

从图 2 中可以看出,质量分数为 12% 的 NaCl 改性沸石的表面粗糙程度相比于天然沸石有明显变化。改性后的沸石孔道与孔隙得到疏通,其孔径增大,可提升改性沸石的吸附置换性能和对溶液中氨氮的去除能力。

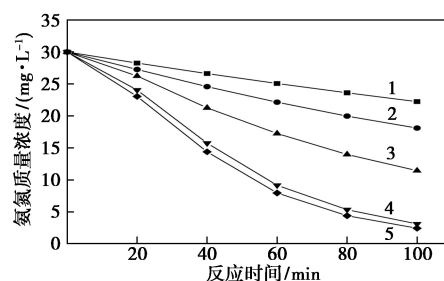
1.3 试验方案

取 2 400 mL 约 30 mg/L 的模拟生活氨氮污水于电解槽中,体系中采用 DSA 电极板为阳极、钛极板为阴极,加入 120 g 改性沸石,在试验过程中通过加入一定量电解质 Na_2SO_4 以确保电流的大小,加入一定量 NaCl 来调节氯氮比;投加适量 NaOH 和硫酸以调节溶液 pH 来控制影响因素,接通直流稳压电源后,每隔 20 min 取 1 次水样,并采用紫外-可见分光光度计检测吸光度,计算氨氮浓度和去除率。

2 电化学除去生活氨氮污水的影响因素

2.1 电流密度对于氨氮去除的影响

取质量浓度为 30 mg/L 的模拟氨氮污水 2 400 mL,并投放 120 g 改性沸石和电解质 Na_2SO_4 于电化学反应器内。在控制不同的电流密度的条件下,保持溶液中氯和氮的摩尔比 ($\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+$) 为 5 和 pH 为 8,反应 100 min,得出氨氮质量浓度随时间的变化曲线,如图 3 所示。



1—电流密度 = 5 mA/cm²; 2—电流密度 = 7.5 mA/cm²;
3—电流密度 = 10 mA/cm²; 4—电流密度 = 13 mA/cm²;
5—电流密度 = 15 mA/cm²

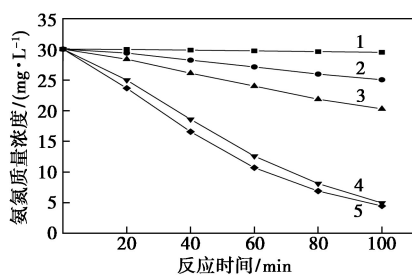
图 3 电流密度对氨氮去除的影响

由图 3 可以看出,当电流密度增大时,两极之间溶液的电子转移得失增多,使得溶液中的氯离子更快形成活化氯,从而使溶液中的氨氮去除程度得到提高,并且溶液中的铵离子向沸石的表面、孔穴和孔道集中移动,取代了沸石内部晶格中的 K^+ 、 Na^+ 等阳离子,从而使溶液中的铵离子减少,氨氮的去除速率不断提升^[11]。在电化学反应阶段后期,改性沸石上能够利用的活性位点也逐渐减少并达到饱和和状态,直至电化学的氧化速率同沸石的解吸速率逐渐达到平衡。在溶液中的氯离子氧化为活性氯直至全部形

成活化氯后,溶液中过量的电子未经过粒子电极形成短路电流,发生析氢或析氧副反应^[12],故反应阶段后期的去除速率呈下降趋势。

2.2 氯离子浓度对于氨氮去除的影响

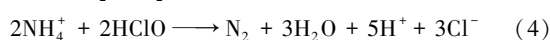
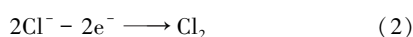
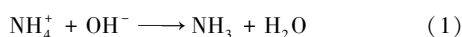
取质量浓度为 30 mg/L 的模拟氨氮污水 2 400 mL,加入 1.5 g/L 的电解质 Na_2SO_4 ,并投放 120 g 改性沸石,当体系中提高氯离子浓度时,溶液中氨氮的去除影响过程发生转变,由传质反应中的氨氮和氯离子质量浓度为主要影响逐渐变成电化学反应的电量为主要影响,故将采用氯和氮的摩尔比 ($\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+$) 代替氯离子质量浓度进行量化探讨,控制氯氮比 ($\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+$) 分别为 0、1、3、5、7 (氯离子质量浓度分别为 0、76.1、228.2、380.4 mg/L 和 532.5 mg/L),控制电流密度为 $13 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 pH 为 8,反应 100 min,得出氨氮质量浓度随时间的变化曲线,如图 4 所示。



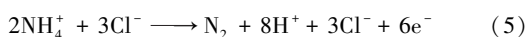
1— $\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+=0$; 2— $\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+=1$; 3— $\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+=3$;
4— $\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+=5$; 5— $\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+=7$

图 4 氯和氮的摩尔比对氨氮去除的影响

由图 4 可知,氯离子的质量浓度对于氨氮的去除有较大的影响,在反应时间的前阶段有较高的去除速率,但后阶段有所降低。其主要由于电化体系对于氨氮的去除主要依靠溶液中存在的活化氯与羟基自由基的氧化作用,若溶液存在氯离子时,在电极阳极表面发生一系列反应生成具有强氧化的活性氯(氯气、次氯酸以及次氯酸根等),溶液中的氨氮与生成的活性氯发生氧化反应而得以去除^[13-16],其反应式如下:



在上述反应过程中,氯离子在阳极发生了类催化的反应过程,氯离子的总量基本不变,可得到如下总反应:

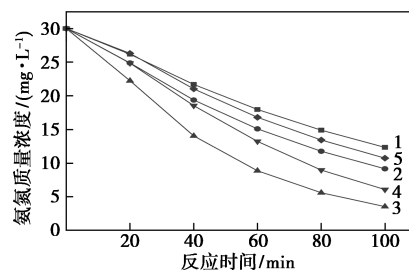


当氯离子质量浓度较低时,氨氮仅依靠空穴反

应作用产生的羟基自由基直接通过氧化作用去除^[17-18],故降解程度并不明显。随着氯离子质量浓度的不断增加,氨氮与产生的活化氯的接触程度不断提高并得以去除,使氨氮的去除率大幅提高。在后阶段的活化氯的大量消耗且氨氮的需求量减少,氧化的速率有所降低,但仍然具有良好的去除程度。

2.3 初始 pH 对于氨氮去除的影响

取质量浓度为 30 mg/L 的模拟氨氮污水 2 400 mL,加入 1.5 g/L 的电解质 Na_2SO_4 ,并添加 120 g 改性沸石,在电化学反应器中控制硫酸或氢氧化钠的用量来调节溶液的初始 pH,在电流密度为 $13 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和氯和氮的摩尔比 ($\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+$) 为 5 的情况下反应 100 min,得出氨氮质量浓度随时间的变化曲线,如图 5 所示。



1—pH=4; 2—pH=6; 3—pH=8; 4—pH=10; 5—pH=12

图 5 不同初始 pH 对氨氮去除的影响

由图 5 可见,当溶液的 pH 由低到高的时候,氨氮去除速率呈现先增大后减小的趋势。在酸性的条件下,溶液中氯离子更容易转变为氯气逸出,不利于 ClO^- 的生成。随着溶液的碱度不断提升,反应体系中氨氮主要以生成的羟基自由基和氯离子氧化后形成的活性氯反应得以去除,且溶液中氨氮的存在形式由铵离子转变为游离态,故模拟污水中氨氮的去除率明显提高。但溶液的 pH 过高时,反应器内生成的 ClO_3^- 会抑制 ClO^- 的产生而且不参与降解反应 ($2\text{HClO} + \text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$),溶液中大量的游离态在电极表面争夺水分子,并抑制羟基自由基的形成,故导致氨氮去除速率降低。

2.4 响应曲面优化分析

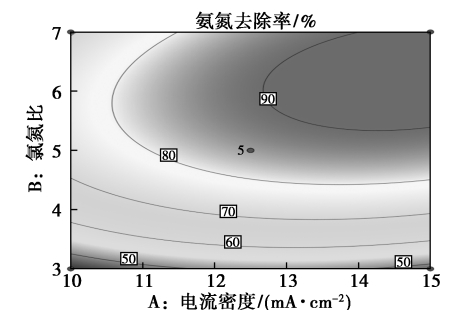
通过 Design-Expert 软件将改性沸石电化学反应器对模拟氨氮污水的实验结果进行响应曲面模型分析及回归方程显著性检验,拟合程度 R^2 为 99.67%。为分析改性沸石电化学反应器处理氨氮污水的最优操作条件,采用电流密度 (A)、氯氮比 (B) 和初始 pH (C) 的两两因素对于氨氮去除率进

行响应面分析,如表 1 所示。并绘出改性沸石电化学反应器体系去除氨氮的等高线图和三维响应曲面图。

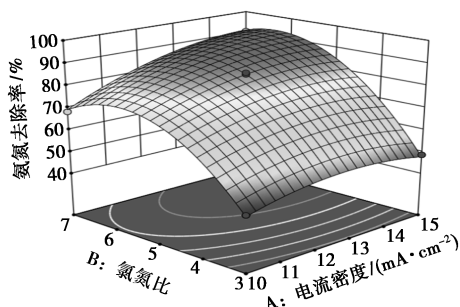
表 1 试验因素及水平编码

因素	变量	反应速率常数 k		
		-1	0	1
电流密度	A	10	13	15
氯氮比	B	3	5	7
pH	C	6	8	10

电流密度和氯氮比对氨氮去除率的交互影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,电流密度和氯氮比对改性沸石电化学反应器处理氨氮具有显著的影响。随着电流密度的不断提高,氨氮的去除效果明显提升,在电流密度高于 13 mA/cm^2 时,对于氨氮的去除程度最好。而且氯氮比对于氨氮的去除率的影响也很明显,在氯氮比为 3~5,氨氮的去除率波动明显。电流密度和氯氮比向相同方向交互作用对氨氮去除率呈现出协同效果,电流密度在 $13 \sim 14 \text{ mA/cm}^2$ 、氯氮比高于 5~7 时形成的深红色区域,此区域的去除率可以达到 90% 以上。



(a) 等高线图

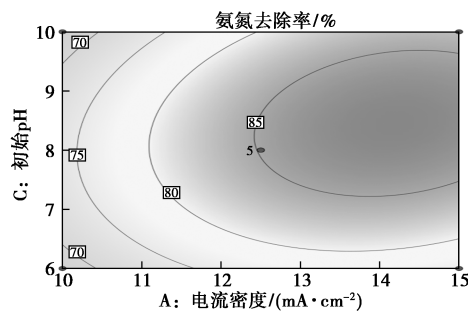


(b) 响应曲面图

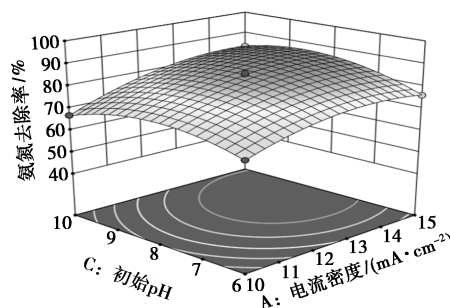
图 6 电流密度和氯氮比对氨氮去除率的交互效果

电流密度和 pH 对氨氮去除率的交互影响如图 7 所示。由图 7 中可以看出,电流密度和 pH 对于改性沸石电化学反应器处理氨氮的影响十分显著。随着电流密度的不断提高,氨氮的去除效果明

显提升,在电流密度高于 13 mA/cm^2 时,对于氨氮的去除程度最好。pH 对于氨氮的去除率也具有一定的影响,随着 pH 的不断增大,电化学反应器的氨氮去除率呈现先增高后降低。在电流密度为 $13 \sim 14 \text{ mA/cm}^2$ 、pH 为 8~9 时,氨氮去除率可高达 85%。



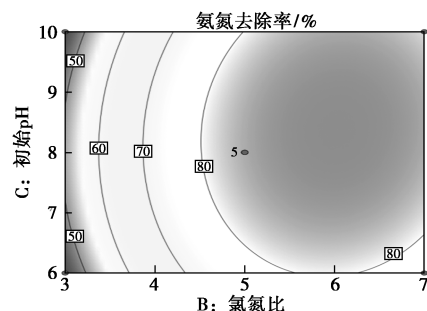
(a) 等高线图



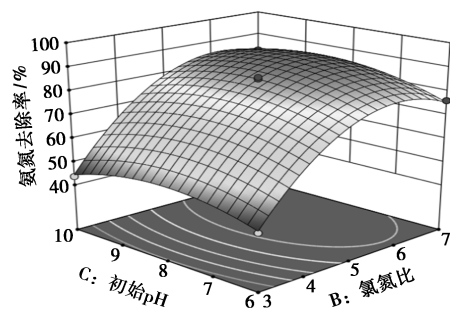
(b) 响应曲面图

图 7 电流密度和 pH 对氨氮去除率的交互效果

氯氮比和 pH 对氨氮去除率的交互影响如图 8 所示。从图 8 中可以看出,氯氮比和 pH 对改性沸



(a) 等高线图



(b) 响应曲面图

图 8 氯氮比和 pH 对氨氮去除率的交互效果

石电化学反应器处理氨氮的影响具有显著作用。随着 pH 的不断增大,氨氮的去除率呈现先增加后降低;并且氯氮比大于 5 时,对于氨氮有明显的去除效果。氯氮比和 pH 存在着显著的协同作用,最佳的氨氮去除率半椭圆区域的条件为氯氮比为 5~7、pH = 8~10,去除率可达到 80% 以上。

从图 6~图 8 的响应曲面分析可知,电流密度、氯氮比和 pH 因素对于氨氮的处理影响大小为:电流密度>氨氮比>pH,其各因素交互作用对于氨氮的去除率的影响大小为:电流密度 & 氯氮比>电流密度 & pH>氯氮比 & pH。

2.5 最优结果分析

经 Design-Expert 软件分析,预测出对于 2 400 mL 的 30 mg/L 的模拟氨氮污水去除最好的操作条件为:电流密度为 13.19 mA/cm²、初始 pH 为 7.89、氯氮比为 6.2,此时,其氨氮的去除率可达到 96.71%,并进行 3 组该条件下的平行实验,相对误差均小于 5%,如表 2 所示。

表 2 响应曲面结果的预测值与真实值比较

验证实验	氨氮去除率/%		相对误差/%
	真实值	预测值	
1	98.07		1.41
2	96.19	96.71	0.54
3	94.42		2.37

3 结论

(1) 处理模拟生活氨氮污水主要依据电化学氧化、溶液中氯离子转为活性氯的氧化与改性沸石的解吸作用共同去除氨氮。电流密度、氯离子浓度与溶液初始 pH 对于该体系中氨氮的降解有一定的影响。随着电流密度增加,氨氮的降解效果越好;若提高氯离子质量浓度,溶液的氨氮处理有明显提升;在 pH 为 8 时,对于溶液中氨氮有良好的处理效果。

(2) 改性沸石填充电化学反应器处理模拟氨氮废水经单因素分析和响应曲面优化后,其最佳操作条件为:电流密度为 13.19 mA/cm²、初始 pH 为 7.89、氯氮比为 6.2,此时,氨氮的去除率可达到 96.71%;各因素交互作用对于氨氮的去除率的影响大小为:电流密度 & 氯氮比>电流密度 & pH>氯氮比 & pH。

(3) 反应器对于处理低浓度生活污水具有良好的处理效果,简化操作易于控制,填料无需再生处

理。因此,改性沸石填充电化学反应器应用于生活低浓度氨氮污水具有广阔的发展前景。

参考文献

- [1] 滕洪辉,李天育,陈钰琦,等.含氮废水的电化学处理技术研究[J].吉林师范大学学报(自然科学版),2021,42(1):82-87.
- [2] Jiachao Y, Yu M, Guanghua X, *et al.* Process optimization of electrochemical oxidation of ammonia to nitrogen for actual dyeing wastewater treatment [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019, 16(16), 1-13.
- [3] 王亮,钱晓峰,孙伟钢,等.电化学氧化法处理燃煤电厂高盐氨氮废水研究[J].水处理技术,2020,46(12):94-99.
- [4] 林学聪,汤培炜,吴欣霓,等.沸石填料电化学反应器处理低浓度氨氮的影响因素和机理[J].现代化工,2019,39(4):126-130.
- [5] Lin L, Zhongfang L, Li W, *et al.* Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 103:15-20.
- [6] 杨岳,吴涛涛,王闰民,等.沸石改性及对水中氨氮的吸附性能研究[J].环境与发展,2020,32(9):118-120.
- [7] 杨炳飞,林海,董颖博.氢氧化钠预处理和盐热复合改性对沸石氨氮吸附性能的影响[J].硅酸盐学报,2017,45(2):303-311.
- [8] 林海,杨苏,张文通,等.微波改造沸石环境材料的表征与脱氮效果[J].东北大学学报(自然科学版),2015,36(1):129-133.
- [9] 左思敏,荆肇乾,陶梦妮,等.天然沸石和改性沸石在废水处理中的应用研究[J].应用化工,2019,48(5):1136-1139.
- [10] 张涛,赵永红,成先雄.EDTA 改性沸石吸附去除低浓度氨氮的实验研究[J].应用化工,2021,50(4):911-914.
- [11] 胡佩雷,徐华龙,沈伟.改性 Zr-Na/Zeolite 双功能沸石脱除水溶液中氨氮和磷性能[J].精细化工,2018,35(9):1601-1608.
- [12] 舒欣.电化学氧化法处理氨氮废水影响因素的研究[D].沈阳:辽宁大学,2012.
- [13] 徐晓华,许青枝,黄桂凤,等. RuO₂/Ti 阳极电化学氧化吸收氨废气[J].化工学报,2016,67(6):2568-2574.
- [14] 李勇东.氯/铁介导废水中氨氮电化学氧化研究[D].广州:华南理工大学,2020.
- [15] 李伟,丁晶,赵庆良,等.电化学间接氧化法用于低浓度氨氮废水处理的研究[J].黑龙江大学自然科学学报,2014,31(5):646-650.
- [16] Agnieszka K, Alexandros K, Nina-Luisa M, *et al.* Ammonia oxidation to nitrogen mediated by electrogenerated active chlorine on Ti/PtO₂-IrO₂ [J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(9):1203-1205.
- [17] 丁晶.电化学工艺用于污水深度处理同步脱氮消毒的性能与机制[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
- [18] 陈蕾,王志鹏.电化学高级氧化技术处理难降解有机废水的影响因素[J].应用化工,2019,48(1):164-168. ■