

# 电吸附-电氧化耦合技术 去除微污染水中氨氮的研究

王晓铄, 潘涌璋\*

(暨南大学环境学院, 广东 广州 511443)

**摘要:**通过沸石粉末、二氧化钛粉末、乙炔黑和碳纤维等材料构成的新型复合电极的电吸附-电氧化耦合技术去除微污染水中的氨氮。结果表明,当进水氨氮质量浓度为 $2.0\text{ mg/L}$ 、pH调节为6.8、电吸附电压为 $1.2\text{ V}$ 、吸附时间为 $1.5\text{ h}$ 、电氧化电压为 $7.5\text{ V}$ 、反应时间为 $1.5\text{ h}$ 时,出水中氨氮质量浓度小于 $1.5\text{ mg/L}$ ,表明添加 $\text{TiO}_2$ 有助于提高活性炭纤维复合电极对氨氮的电吸附与电氧化效果。同时,Weber-Morris 粒子内扩散模型和Langmuir 等温线较好地拟合了复合电极的动力学吸附和等温吸附行为。

**关键词:**活性炭纤维改性电极;电吸附;电氧化;氨氮;微污染水

中图分类号:X52

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)12-0203-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.037

## Removal of ammoniacal nitrogen from slightly-polluted water by electric adsorption-electric oxidation coupling technology

WANG Xiao-shuo, PAN Yong-zhang\*

(School of Environment, Jinan University, Guangzhou 511443, China)

**Abstract:** A novel composite electrode is constructed with zeolite powder,  $\text{TiO}_2$  powder, acetylene black and carbon fiber, and used in a coupling technology between electric adsorption and electric oxidation for the removal of ammoniacal nitrogen in slightly-polluted water. The results indicate that the concentration of ammoniacal nitrogen in effluent is less than  $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  when the concentration of ammoniacal nitrogen in influent is  $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH is adjusted to 6.8, the electro adsorption voltage is  $1.2\text{ V}$ , the adsorption time is  $1.5\text{ h}$ , the electro oxidation voltage is  $8\text{ V}$ , and the reaction time is  $1.5\text{ h}$ . It is indicated that the addition of  $\text{TiO}_2$  is beneficial to improve the composite electrode's electric adsorption and electric oxidation effect to ammoniacal nitrogen. Meanwhile, Weber-Morris intraparticle diffusion model and Langmuir isotherms successfully fit with the respective behaviors of the composite electrode.

**Key words:** modified activated carbon fiber electrode; electric adsorption; electric oxidation; ammoniacal nitrogen; slightly-polluted water

氨氮废水广泛存在于工业制造业、农业化肥作业、养殖场中动物排泄物和垃圾渗滤液等,氨氮废水未进行有效处理而排放,造成了一些河流、湖泊、水库饮用水水源中的氨氮含量超标,形成了微污染水源<sup>[1-4]</sup>,引起水体富营养化,降低供水水质,增加处理成本。常规处理工艺不能有效地去除水中的氨氮,致使出水无法满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求。针对微污染水源水中氨氮的处理问题,现有净水厂一般通过折点加氯的方法去除氨氮,但该过程中会产生醋酸、卤代醛、各种卤代烷及其衍生物,增加了饮水者的致癌风险。以生物滤池、生物接触氧化为代表的生物预处理工艺是目

前较为有效的一种除氨方法,但由于生物预处理工艺对现有传统净水工艺的改动较大、基建成本较高,且处理效果受温度、气候的影响波动较大,对于北方寒冷地区的水厂来说,应用的范围较小。离子交换法及膜分离法存在操作复杂、运行费用高等缺点。所以,针对微污染水源水中氨氮质量浓度较高的问题,有必要开发一种能耗低、工艺设备简单、运行管理方便、处理效果好的新方法。电吸附技术利用带电电极表面吸附水中离子及带电粒子,使水中溶解盐类及其他带电物质在电极的表面富集浓缩而实现水的净化,该技术目前的研究热点在于寻找对离子吸附性能良好、选择性强、价格低廉的电极材料,以

收稿日期:2021-12-02;修回日期:2022-10-08

基金项目:2019年度国家级大学生创新创业训练计划项目(201910559058);广州市科技计划项目(201903010031)

作者简介:王晓铄(1998-),女,本科生,研究方向为水处理技术,xshuowang@163.com;潘涌璋(1963-),男,博士,教授,研究方向为水处理与电化学技术,通讯联系人,E-mail:tpyz@jnu.edu.cn。

提高吸附及脱附效率。Wu 等<sup>[5-6]</sup>研究表明,负载 TiO<sub>2</sub> 的活性炭纤维电极电吸附容量较空白活性炭纤维电极明显增大。沸石对氨氮具有良好的吸附性能<sup>[7]</sup>,据相关报道<sup>[8-10]</sup>,电氧化法可使吸附饱和的沸石得以再生,前后吸附容量相差无几。

笔者采用天然沸石、TiO<sub>2</sub>、乙炔黑、活性炭纤维等制备复合电极,将所制得的具备除氨氮功能的电吸附-电氧化复合电极和活性炭纤维电极作为电极,控制电极间距形成电吸附-电氧化反应模块,进行去除污水中氨氮的实验研究。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料与试剂

活性炭纤维、天然沸石、TiO<sub>2</sub>、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)、*N*-甲基吡咯烷酮、氯化铵等。

### 1.2 试验方法与装置

#### 1.2.1 电吸附-电氧化复合电极的制备

(1)将活性炭纤维剪成 8 cm×4 cm 长方形的活性炭纤维片,用蒸馏水清洗,置于 50℃ 的烘箱中烘干。

(2)将天然沸石(粒径为 100 目)、TiO<sub>2</sub>(粒径为 25 nm)、乙炔黑(粒径为 35 nm)、粘结剂 PVDF 以质量比 4:4:1:1 混合配置固体混合物,按照固体混合物与 *N*-甲基吡咯烷酮溶剂质量体积比为 0.2 g/mL 在超声下搅拌混合,获得均一混合物。

(3)将步骤(2)的混合物均匀涂覆于步骤(1)活性炭纤维片两面,在通风橱中自然风干,再将其置于 50℃ 的烘箱中烘干备用。

#### 1.2.2 电吸附-电氧化装置

电吸附-电氧化装置由直流电源、乳胶管、蠕动泵、反应槽(包括复合电极和活性炭纤维电极)组成,电吸附阶段复合电极作为阴极,活性炭纤维作为阳极,电氧化阶段电极极性相反。

#### 1.2.3 实验方法

配置一定浓度的 NH<sub>4</sub>Cl 溶液置于反应槽中,调节一定电压,控制电极间距为 2 mm、pH=6.8、水流量为 100 mL/min、反应温度为 25℃,利用蠕动泵使液体在反应槽内循环流动。每隔一定时间取样检测氨氮质量浓度,直至反应平衡,考察各因素对氨氮去除效果的影响。

(1)不同电极材料对氨氮电吸附性能影响的实验:选取活性炭纤维(ACF)电极、盐酸改性的 ACF 电极、乙炔黑/沸石/ACF 电极和 TiO<sub>2</sub>/沸石/ACF 电极 4 种电极,与复合电极一起进行比较实验。盐酸

改性的 ACF 电极的制备方法为:将已制成的活性炭纤维片经 15% 的盐酸浸泡、蒸馏水清洗、煮沸后,于通风橱中自然风干,再将其置于 50℃ 的烘箱中烘干。以各电极为阴极,空白 ACF 电极为阳极,对 50 mg/L 的 200 mL 氨氮溶液分别进行吸附、电吸附实验各 2 h,其中电吸附实验采用 1.6 V 电压。

(2)电吸附氨氮动力学、热力学分析实验:以各电极为阴极,空白 ACF 电极为阳极,在电源电压为 1.6 V 条件下分别进行吸附-电吸附实验 2 h,其中静态吸附 0.5 h,计算吸附量[式(1)],以动力学模型准一级方程[式(2)]、准二级方程[式(3)]、颗粒内孔隙扩散模型[式(4)]、热力学模型 Langmuir 方程[式(5)]和 Freundlich 方程[式(6)]对实验数据进行拟合:

$$q_t = (c_t - c_0)V/m \quad (1)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/(K_2 q_e^2) + t/q_e \quad (3)$$

$$q_t = C + k_n t^{0.5} \quad (4)$$

$$q_e = (q_m b c_e)/(1 + b c_e) \quad (5)$$

$$q_e = K_F c_e^{-n} \quad (6)$$

式中: $c_0$  为氨氮溶液初始质量浓度,mg/L; $c_t$  为  $t$  时刻出水氨氮质量浓度,mg/L; $c_e$  为氨氮平衡质量浓度,mg/L; $V$  为氨氮溶液体积,L; $m$  为电极表面主导吸附剂质量,g,即空白活性炭纤维或沸石; $q_t$  为  $t$  时刻电极表面主导吸附剂对氨氮的吸附量,mg/g; $q_e$  为反应平衡时电极表面主导吸附剂对氨氮的吸附量,mg/g; $q_m$  为电极表面主导吸附剂对氨氮的最大吸附量,mg/g; $K_n$  为颗粒内扩散速率常数; $K_1$  和  $K_2$  分别为准一级和准二级动力学模型的平衡速率常数, $h^{-1}$ ; $b$  为与吸附能量有关的常数; $K_F$ 、 $n$  为与吸附剂种类、温度、被吸附物质性质有关的常数。

(3)不同电极材料对氨氮电氧化性能的影响实验:取 200 mL NH<sub>4</sub>Cl 溶液,对吸附饱和的复合电极加以 1.6、4.5、7.5 V 的反向电压,用电极反接富集回收氨氮及氧化氨氮的方法进行电极的再生探究。因复合电极上吸附剂被牢牢固定,故电吸附实验中,当新更换的溶液浓度基本不变,便可确定吸附剂已基本吸附饱和。为避免电极尚未彻底吸附饱和造成实验误差,再生实验开始前,先将已进行过电吸附实验的电极置于实验装置中进行 0.5 h 的静态吸附,等溶液浓度稳定,再正式开始再生实验。

(4)电吸附-电氧化耦合技术对氨氮的去除效果的实验:配制质量浓度分别为 2、3.5 mg/L 和 5 mg/L 的 NH<sub>4</sub>Cl 溶液;依次进行静态吸附、电吸附、

电氧化过程。其中静态吸附水力停留时间为 0.5 h, 电吸附阶段复合电极作为阴极, 活性炭纤维作为阳极, 运行电压为 1.2 V, 水力停留时间为 1.5 h; 电氧化阶段复合电极作为阳极, 活性炭纤维作为阴极, 运行电压为 8 V, 水力停留时间为 1.5 h。

#### 1.2.4 分析测试方法

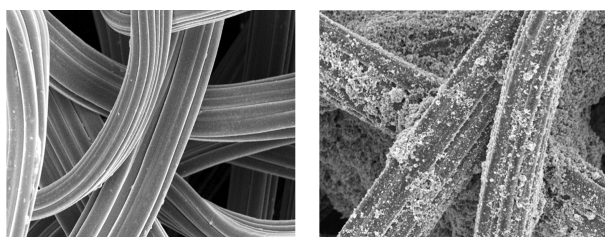
利用纳氏试剂分光光度法测定氨氮浓度<sup>[11]</sup>; 利用扫描电子显微镜(SEM)分析复合电极使用前后与活性炭纤维电极的表面形貌; 通过 X 射线衍射仪(XRD)鉴定实验复合电极与空白电极表面化合物的形态; 利用傅里叶红外光谱(FT-IR spectra)获取实验复合电极使用前后与空白电极的表面化合物化学键特征峰信息。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极的表面特征分析

#### 2.1.1 SEM 分析

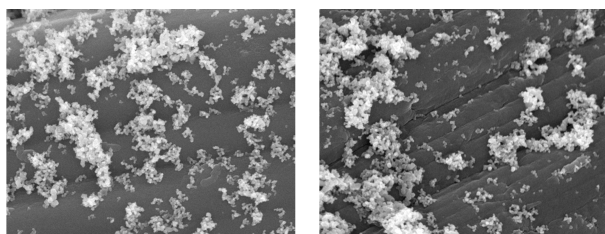
负载前后的 ACF 电极放大 5 000 倍时的 SEM 图如图 1 所示。由图 1 可见, 空白 ACF 呈现较为平滑的纤维表面, 而负载后的 ACF 表面出现粒状与块状物质, 这是负载的沸石、TiO<sub>2</sub> 晶体、乙炔黑颗粒。复合电极使用前后放大 100 万倍时的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 使用后的复合电极活性炭纤维表面褶皱增多, 但负载物晶体结构完好, 未发生显著形貌变化。



(a) ACF 电极

(b) 复合电极

图 1 负载前后 ACF 电极的表面形貌



(a) 使用前的复合电极

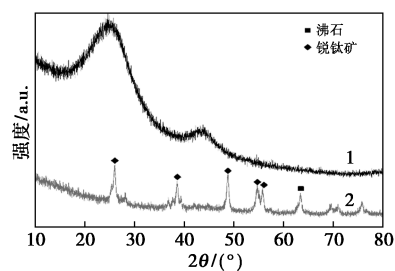
(b) 使用后的复合电极

图 2 使用前后复合电极的表面形貌

#### 2.1.2 XRD 分析

空白 ACF 电极与复合电极粉末的 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 可知, 空白 ACF 电极于  $2\theta$  为

23.1° 和 45.6° 处出现两大衍射峰, 分别对应 (230) 和 (021) 晶面的活性炭。其峰较宽表明 ACF 的主要成分为非晶结构, 各组间排列高度无序。而复合电极上则存在许多窄而尖锐的特征强衍射峰, 分别出现在  $2\theta$  为 25.3、37.8、48.0、53.9、55.1°, 对应典型衍射峰 (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 晶面, 表明 TiO<sub>2</sub> 晶型基本为锐钛矿。沸石特征峰定位在  $2\theta = 64.9^\circ$ , 对应衍射 (204) 晶面, 主要成分为硅铝酸盐。

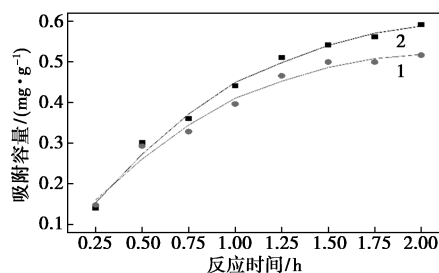


1—ACF 电极; 2—改性电极

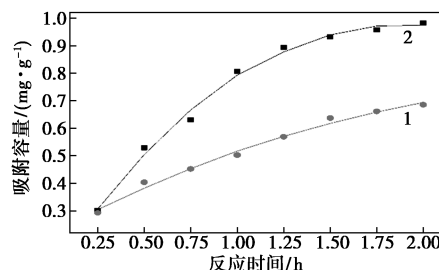
图 3 负载前后 ACF 电极的 XRD 图

### 2.2 不同电极材料对氨氮电吸附性能的影响

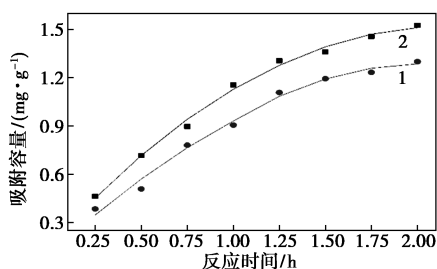
电极负载材料对氨氮的选择性吸附性能及导电性差异直接影响其电吸附效果, 不同电极材料对氨氮电吸附性能的影响如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 活性炭纤维盐酸改性对氨氮的吸附与电吸附效果虽略有增强, 但为同时兼顾环境与经济效益, 该改性方法仍不划算。而唯有沸石存在时, 氨氮浓度才出现显著下降。电吸附实验中, 负载沸石的电极吸附性能明显较静态吸附时高, 说明电驱动氨氮向阴极方向运动, 增加了双电层厚度, 有利于



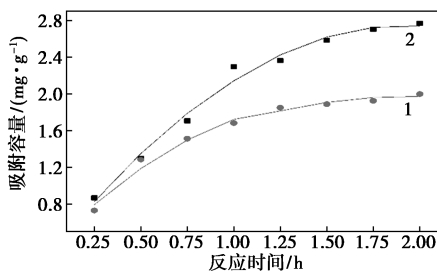
(a) ACF 电极对氨氮的吸附性能



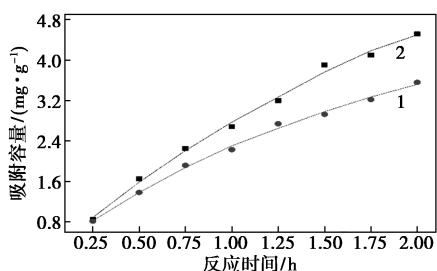
(b) 经 HCl 改性的 ACF 电极对氨氮的吸附性能



(c) 乙炔黑/沸石/ACF 电极对氨氮的吸附性能



(d) TiO<sub>2</sub>/沸石/ACF 电极对氨氮的吸附性能



(e) TiO<sub>2</sub>/乙炔黑/沸石/ACF 电极对氨氮的吸附性能

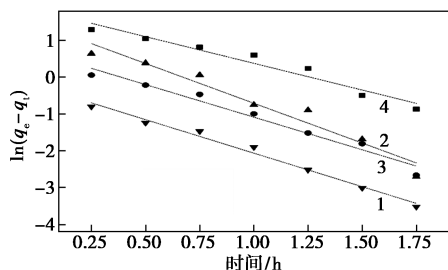
1—0 V; 2—1.6 V

图 4 不同电极对氨氮的吸附性能

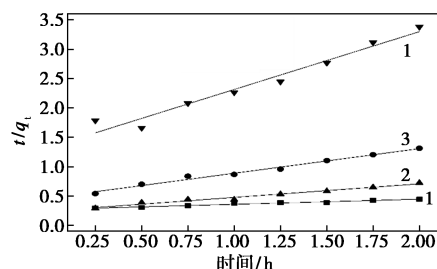
电极对氨氮的吸附,且 TiO<sub>2</sub> 与乙炔黑的添加可使吸附与电吸附效果加强,体现了电极催化与导电能力的重要性。

### 2.3 电吸附氨氮动力学分析

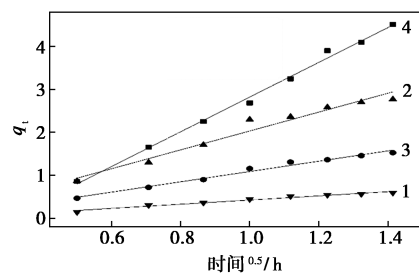
各电极的电吸附动力学拟合结果如图 5 所示,相关动力学参数和回归系数如表 1 所示。由图 5、表 1 中可以看出,准一级动力学方程可更好拟合空白 ACF 电极电吸附过程,以物理吸附为主;而各复合电极电吸附过程则更加符合准二级动力学方程,以化学吸附为主,同时伴随物理吸附。



(a) 不同电极对氨氮的电吸附准一级动力学模型拟合



(b) 不同电极对氨氮的电吸附准二级动力学模型拟合



(c) 不同电极对氨氮的电吸附颗粒内扩散模型拟合

1—ACF; 2—沸石/TiO<sub>2</sub>/ACF; 3—沸石/乙炔黑/ACF; 4—沸石/TiO<sub>2</sub>/乙炔黑/ACF

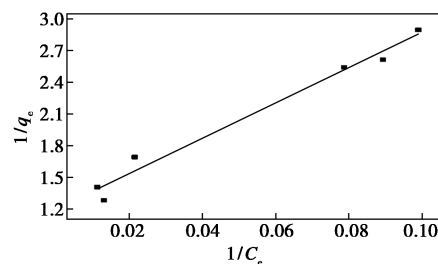
图 5 不同电极对氨氮的电吸附动力学拟合

表 1 不同电极对氨氮的电吸附动力学拟合参数

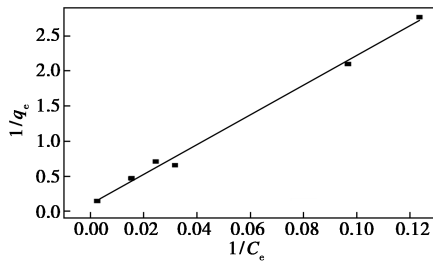
阴极	准一级动力学		准二级动力学		颗粒内扩散模型		
	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>n</sub>	C	R <sup>2</sup>
ACF	1.8224	0.9876	0.73220	0.9630	0.4858	-0.0640	0.9714
乙炔黑/沸石/ACF	1.7722	0.9713	0.37800	0.9868	1.2009	-0.1139	0.984
TiO <sub>2</sub> /沸石/ACF	2.1635	0.9531	0.22110	0.9773	2.1991	-0.1677	0.9644
TiO <sub>2</sub> /乙炔黑/沸石/ACF	1.4512	0.9524	0.02858	0.9659	4.0456	-1.2235	0.995

### 2.4 电吸附氨氮热力学分析

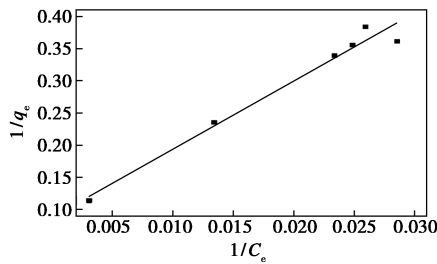
各电极的吸附等温线如图 6、图 7 所示,相关热力学参数和回归系数如表 2 所示。据表 2 所示 R<sup>2</sup>, 负载沸石与 TiO<sub>2</sub> 的电极更符合 Freundlich 模型,其他电极对氨氮的吸附则可被 Langmuir 模型较好拟合。



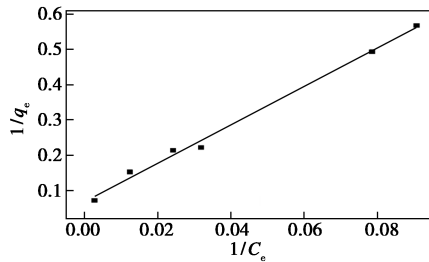
(a) ACF 电极对氨氮的电吸附热力学 Langmuir 模型拟合



(b) 沸石/乙炔黑/ACF 电极对氨氮的电吸附热力学  
Langmuir 模型拟合

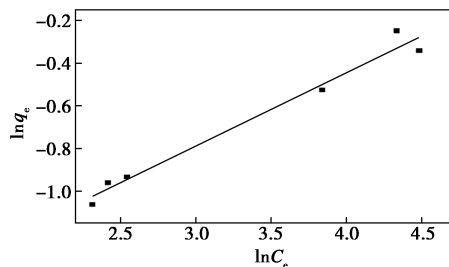


(c) 沸石/TiO<sub>2</sub>/ACF 电极对氨氮的电吸附热力学  
Langmuir 模型拟合

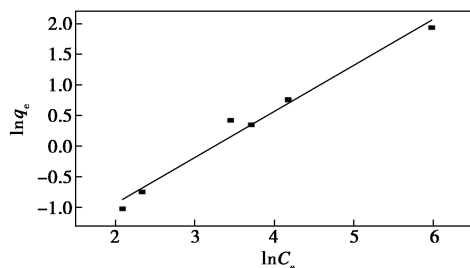


(d) 沸石/TiO<sub>2</sub>/乙炔黑/ACF 电极对氨氮的  
电吸附热力学 Langmuir 模型拟合

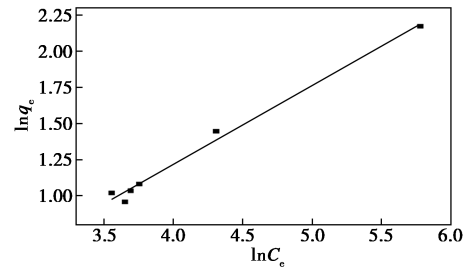
图 6 不同电极对氨氮的电吸附热力学  
Langmuir 模型拟合



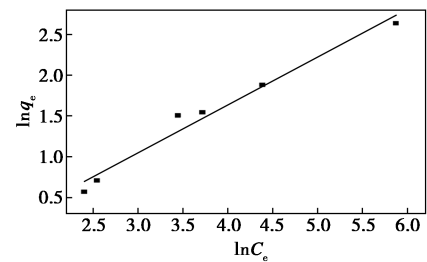
(a) ACF 电极对氨氮的电吸附热力学 Freundlich 模型拟合



(b) 沸石/乙炔黑/ACF 电极对氨氮的电吸附热力学  
Freundlich 模型拟合



(c) 沸石/TiO<sub>2</sub>/ACF 电极对氨氮的电吸附热力学  
Freundlich 模型拟合



(d) 沸石/TiO<sub>2</sub>/乙炔黑/ACF 电极对氨氮的电吸附热力学  
Freundlich 模型拟合

图 7 不同电极对氨氮的电吸附热力学  
Freundlich 模型拟合

表 2 不同电极对氨氮的电吸附热力学拟合参数

阴极	Langmuir 模型		Freundlich 模型			
	$b$	$q_m /$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
ACF	0.04982	0.8349	0.9809	0.16190	2.9078	0.9775
乙炔黑/沸石/ ACF	0.47650	10.1215	0.9949	0.08659	1.3268	0.9798
TiO <sub>2</sub> /沸石/ACF	1.07400	11.3507	0.9738	0.38040	1.8322	0.9900
TiO <sub>2</sub> /乙炔黑/ 沸石/ACF	2.72840	14.8588	0.9948	0.48500	1.7024	0.9738

## 2.5 不同电极材料对氨氮电氧化性能的影响

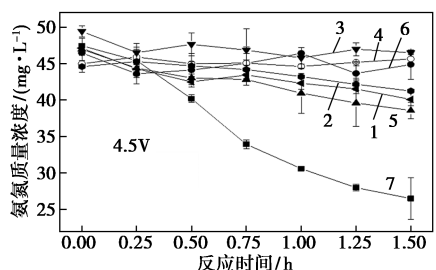
以电极反接及电氧化探究电极再生方法,实验结果显示,以饱和电极为阳极,空白电极为阴极,在 1.6 V 时电极反接虽可使部分氨氮脱附,但较之电极的饱和吸附量微不足道,且无法排除仪器误差的可能性。由此可见,该条件下浓缩的方法无助于复合电极再生。

继续增大电压,氨氮则被氧化,7.5 V 时效果明显。以混合了沸石、二氧化钛、乙炔黑,质量比为 4:4:1 的复合电极效果为最佳,1.5 h 内,氨氮质量浓度从 47.80 mg/L 降到 8.21 mg/L,去除率达 82.8%。沸石、活性炭、乙炔黑单独作用或两两共同作用皆不如三者混合作用,表明电极材料的吸附能力与导电

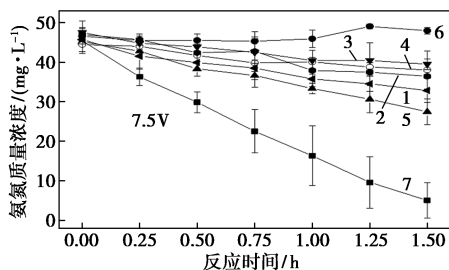
能力对电氧化同等重要。再次表明乙炔黑存在的必要性,而 TiO<sub>2</sub> 的添加同样对电氧化效果大有助益。此外,电吸附与电氧化过程溶液 pH 仅存在轻微波动,说明该技术基本无需后续酸碱废水处理,且可在较低电压下实现饱和吸附剂再生,极大降低成本,减少二次污染。

另尝试以各不同种类的饱和电极为阴极,空白电极为阳极,在 4.5 V、7.5 V 电压条件下,各运行 1.5 h,探究该工艺参数是否对氨氮具有氧化作用,而取样检测结果表明各组实验氨氮浓度始终无明显变化。

不同电压下各饱和电极对氨氮的电氧化效果见图 8。



(a) 4.5 V 电压下各饱和电极对氨氮的电氧化效果



(b) 7.5 V 电压下各饱和电极对氨氮的电氧化效果

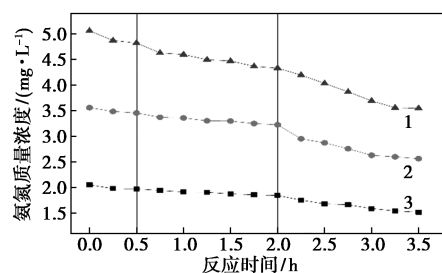
1—沸石/TiO<sub>2</sub>/ACF; 2—TiO<sub>2</sub>/ACF; 3—TiO<sub>2</sub>/乙炔黑/ACF;  
4—乙炔黑/ACF; 5—沸石/乙炔黑/ACF; 6—ACF;  
7—沸石/TiO<sub>2</sub>/乙炔黑/ACF

图 8 不同电压下各饱和电极对氨氮的电氧化效果

## 2.6 电吸附-电氧化耦合技术对氨氮的去除效果

电吸附-电氧化耦合技术对不同质量浓度微污染水中氨氮的去除效果如图 9 所示。从图 9 曲线 1 中可以看出,静态吸附量为 0.089 mg/g,在外加电压下的吸附量为 0.144 mg/g;从图 9 曲线 2 中可以看出,静态吸附量为 0.098 mg/g,在外加电压下的吸附量为 0.219 mg/g;从图 9 曲线 3 中可以看出,静态吸附量为 0.210 mg/g,在外加电压下的吸附量为 0.434 mg/g。

使用过的电极仍可再次用于氨氮电氧化,但由于氧化过程同时存在吸附剂重新吸附,使吸附剂对



1—5.0 mg/L; 2—3.5 mg/L; 3—2.0 mg/L

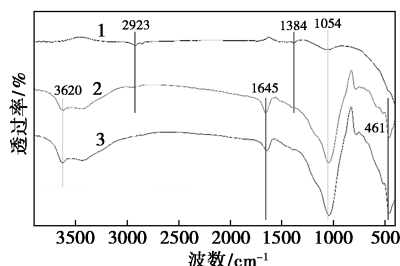
图 9 电吸附-电氧化耦合技术对不同浓度微污染水中氨氮的去除效果

氨氮的吸附处于动态平衡状态,故该类电极肉眼上无法重现氨氮电吸附-电氧化过程。

## 2.7 反应机理探讨

### 2.7.1 电吸附

未经吸附的空白 ACF 电极与吸附前后复合电极的 FT-IR 图谱如图 10 所示。由图 10 中可以看出,空白 ACF 电极峰值约为 2 923、1 384 cm<sup>-1</sup>,对应 OH 伸缩和 CH<sub>2</sub> 烷烃面外摇摆振动<sup>[12]</sup>。复合电极新增 3 620、1 645 cm<sup>-1</sup>处的峰,表明引入了更多的 OH 与 C=O。吸附氨氮后,OH 在复合电极上的峰降低,说明 OH 参与对氨氮的吸附。461 cm<sup>-1</sup>处的峰值是 Ti—O 键的弯曲振动,表明 TiO<sub>2</sub> 与 ACF 表面化学结合强烈,则 TiO<sub>2</sub> 可成功负载于活性炭纤维表面。而氨氮被吸附后峰强度降低,说明 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与复合电极表面化合物发生化学反应。从而确认在 3 620 cm<sup>-1</sup>和 461 cm<sup>-1</sup>处的峰值是复合电极吸附氨氮的活性位点。此外,复合电极的 FT-IR 光谱在 1 054 cm<sup>-1</sup>处有明显的吸收带,表明 S=O 基团的存在。



1—ACF 电极; 2—复合电极; 3—使用后的复合电极

图 10 空白 ACF 电极、使用前后的复合电极的红外光谱图

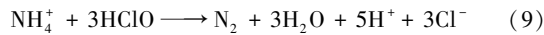
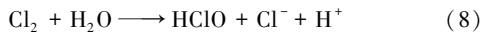
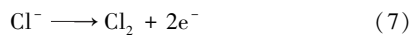
而吸附动力学实验结果表明,该工艺在 2 h 左右达到吸附平衡。当电场作用于复合电极上时, TiO<sub>2</sub> 会产生许多电子和空位。通过外部电路,阳极上的电子向阴极移动,使阴极表面带更多负电荷,氨

氮质量浓度增大,吸附量也随之上升。

### 2.7.2 电氧化

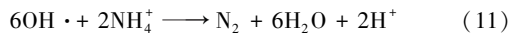
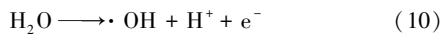
#### (1) 阳极 $\text{Cl}^-$ 的作用<sup>[13-14]</sup>

$\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中  $\text{Cl}^-$  于阳极处被电氧化为  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  溶于水中,与水反应生成强氧化物  $\text{HClO}$  与  $\text{ClO}^-$ ,将  $\text{NH}_4^+$  氧化,自身又还原回  $\text{Cl}^-$ ,具体反应如下:



#### (2) 阳极 $\text{OH}\cdot$ 的作用<sup>[15]</sup>

电氧化时,各复合电极作为阴极无任何效果,作阳极而起作用。阳极处水被电解生成  $\cdot\text{OH}$ ,将氨氮氧化去除,具体反应如下:



## 3 结语

(1) 粒子内扩散模型能够较好地描述  $\text{TiO}_2/\text{沸石}/\text{乙炔黑}/\text{活性炭纤维}$  复合电极对氨氮的吸附动力学,吸附等温线可以用 Langmuir 模型较好地拟合。电压提高至 7.5 V,可实现电极负载材料电氧化再生。

(2) 添加  $\text{TiO}_2$  有助于提高活性炭纤维复合电极对氨氮的电吸附与电氧化效果,当  $\text{pH}=6.8$ ,电极间距为 2 mm,水流速为 100 mL/min,反应时间 2 h,其中,电吸附以复合电极为阴极,空白电极为阳极,采用电源电压为 1.6 V;电氧化以复合电极为阳极,空白电极为阴极,采用电源电压为 7.5 V。可使出水氨氮质量浓度从 2.05 mg/L 降到 1.47 mg/L。

(3) 使用后的复合电极活性炭纤维表面所负载颗粒结构完好,未发生明显形貌变化。负载于电极表面的钛的晶型主要为锐钛矿,沸石成分为硅铝酸盐。而 ACF 负载后引入的羟基与  $\text{Ti}-\text{O}$  键作为吸附活性位点,使用后强度被削弱。

### 参考文献

- [1] Zhou W, Liu X, Dong X, *et al.* Sulfur-based autotrophic denitrification from the micro-polluted water[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 44: 180-188.
- [2] 孙浩,何雪英,胡一超,等.铁锰氧化膜同步除微污染地表水铁锰氨氮研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(3): 1634-1642.
- [3] Salma Tabassum. A combined treatment method of novel Mass Bio System and ion exchange for the removal of ammonia nitrogen from micro-polluted water bodies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122217.
- [4] Dong Yingbo, Lin Hai, Zhang Xiri. Simultaneous ammonia nitrogen and phosphorus removal from micro-polluted water by biological aerated filters with different media [J]. *Water Air Soil Pollution*, 2020, 231(5): 234.
- [5] Wu Peng, Xia Ling, Dai Min, *et al.* Electrosorption of fluoride on  $\text{TiO}_2$ -loaded activated carbon in water [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2016, 502: 66-73.
- [6] 林燕华,王毅力.负载  $\text{TiO}_2$  的活性炭纤维改性电极电吸附除氟 [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(7): 2242-2248.
- [7] Shaghayegh Mirzade Ahari, Reza Jalilzadeh Yangejeh, Amir Hossein Mahvi, *et al.* A new method for the removal of ammonium from drinking water using hybrid method of modified zeolites/catalytic ozonation [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 170: 148-157.
- [8] Li Liang, Song Cuihong, Huang Yuanxing, *et al.* Enhanced electrolytic removal of ammonia from the aqueous phase with a zeolite-packed electrolysis reactor under a continuous mode [J]. *J Environ Eng*, 2015, 141(2): 04014056.
- [9] Ori Lahav, Yuval Schwartz, Paz Nativ, *et al.* Sustainable removal of ammonia from anaerobic-lagoon swine waste effluents using an electrochemically-regenerated ion exchange process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 218: 66-73.
- [10] Huang Yuanxing, Song Cuihong, Li Liang, *et al.* The mechanism and performance of zeolites for ammonia removal in the zeolite packed electrolysis reactor [J]. *Electrochemistry*, 2014, 82(7): 557-560.
- [11] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法.4版[M].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [12] 翁诗甫,傅里叶红外光谱分析(第2版)[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [13] Ding Jing, Zhao Qingliang, Wang Kun, *et al.* Ammonia abatement for low-salinity domestic secondary effluent with a hybrid electrooxidation and adsorption reactor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(24): 9999-10006.
- [14] Li Miao, Feng Chuanping, Zhang Zhenya, *et al.* Application of an electrochemical-ion exchange reactor for ammonia removal [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 55: 159-164.
- [15] Teodor Adrian Enache, Ana-Maria Chiorcea-Paquim, Orlando Fati-bello-Filho, *et al.* Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(7): 1342-1345.
- [16] Tamyris T da Cunha, Ingrid F Silva, Wallace D Do Pim, *et al.* Multifunctional Nb-Cu nanostructured materials as potential adsorbents and oxidation catalysts for real wastewater decontamination [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(23): 9134-9144.
- [17] Gabriela Kalčíková, Marija Zupančič, Erika Andrea Levei, *et al.* Application of multiple toxicity tests in monitoring of landfill leachate treatment efficiency [J]. *Environmental Monitoring and Assessment* Volume, 2015, 187(8): 489. ■