

三维电极电化学生态循环 处理氨氮废水研究

李健^{1,2}, 闫龙^{1,2*}, 亢玉红^{1,2}, 王玉飞^{1,2}, 马亚军^{1,2}, 范明豪¹

(1. 榆林学院化学与化工学院, 陕西榆林 71900;

2. 陕西省低变质煤洁净利用重点实验室, 陕西榆林 71900)

摘要:以石墨板为阴极, 钛基氧化物涂层的金属钛板为阳极, 采用粉煤灰负载氧化钛粒子为三维电极, 构建了动态循环处理模拟氨氮废水的三维电极反应器。考察水质分析仪分析处理过程中溶液初始 pH、电解电压、负载粒子投放量等因素对氨氮去除效果的影响, 并通过响应曲面法优化了实验条件。实验结果表明: 1 000 mL 初始质量浓度为 0.1 mg/L 的氨氮溶液, 在溶液初始 pH 为 7.53, 电解电流为 1.29 A, 负载粒子投放量为 2.94 g 时, NH₃-N 去除率可达 99.83%。

关键词:氨氮废水; 粉煤灰; 三维电极装置; 响应曲面法; 动态循环

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0133-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.032

Study on electrochemical dynamic recycling treatment of ammonia nitrogen wastewater by three-dimensional electrode

LI Jian^{1,2}, YAN Long^{1,2*}, KANG Yu-hong^{1,2}, WANG Yu-fei^{1,2}, MA Ya-jun^{1,2}, FANG Ming-hao¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin 71900, China;

2. Shaanxi Province Key Laboratory of Low Metamorphic Coal Clean Utilization, Yulin 71900, China)

Abstract: Three-dimensional electrode reactor for dynamic recycling treatment of simulated ammonia nitrogen wastewater is built by using graphite as cathode, titanium panel as anode and fly ash based titanium oxide particles as three-dimensional electrode. The effects of initial pH, electrolytic voltage and dosage of particles on ammonia nitrogen removal efficiency are investigated by water quality analyzer. The experimental conditions are optimized through the response surface method. The best NH₃-N removal efficiency can be achieved. It reaches up to 99.83% under the following conditions: 7.53 of the initial pH, 1.29 A of the electrolysis current and 2.94 g of the loaded particles.

Key words: ammonia wastewater; fly ash; three-dimensional electrode reactor; response surface methodology; dynamic cycle

氨氮废水是一种难降解的有机物, 主要来自工业废水和居民生活污水^[1], 对人类和生物的生存造成了严重的威胁, 因此, 寻找一种经济高效的处理技术对保护环境具有重要的意义^[2-3]。三维电极是一种新型的电解反应器, 又称粒子电极, 是在传统电解槽中添加可导电的颗粒状或其他碎屑状粒子, 使其在电解槽中形成 1 个新的电极, 即第三极^[4]。反应物也可在粒子电极表面发生反应, 从而提高电解效率^[5]。三维电极具有一定立体结构, 能够吸附反应物, 加快电化学反应器与电解物质之间的传质速率, 而且还具有占地面积小, 设备简单, 操作简便, 处理效果好等优点^[6], 非常适合处理各种高浓度的有机废水^[7-12]。

工业生产中对废水处理的方式大多为连续形式, 且三维电极粒子及所处理废水在流动过程中湍

动能力增加, 电极粒子对污染物起到较强的传质作用, 因此, 自制了动态循环处理废水装置, 并采用电化学氧化法动态循环处理氨氮模拟废水, 将模拟氨氮废水在不同的电流、溶液 pH、负载粒子加入量等条件下进行电解, 每隔一段时间取样并利用水质分析仪测定剩余氨氮的浓度, 再利用响应曲面法优化分析, 得到最佳的处理条件。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

氯化钠、硝酸铁、钛酸丁酯、氢氧化钠、氯化铵等均均为分析纯; 粉煤灰取自陕西国华电厂。JJ-1 精密增力电动搅拌器; HW 型远红外干燥箱; PHS-3C 雷磁精密 pH 计; DDSJ-318 型雷磁电导率仪; 5B-3BH 多参数水质分析仪; 玻璃比色皿; 微型水泵等。

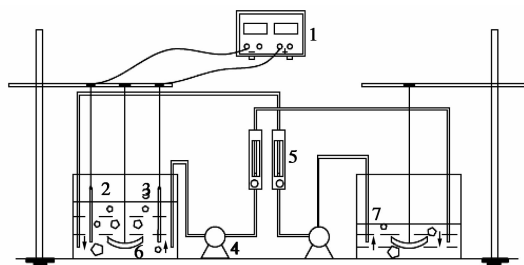
收稿日期: 2016-09-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(21203163); 陕西省教育厅项目(2013JK0686, 16JS123); 榆林市科技局项目(Gy13-09, Sf13-09)

作者简介: 李健(1980-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向为化工废水处理, lijian5220@163.com; 闫龙(1980-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为化工废水和煤化工工艺处理, 通讯联系人, ylyanlong@126.com。

1.2 实验装置

实验采用自制的三维电极反应器,如图 1 所示。



1—直流电源;2—石墨阴极;3—钛基氧化物涂层阳极;
4—水泵;5—转子流量计;6—电动搅拌器;7—粒子电极

图 1 三维电极实验装置

本实验中,采用容积为 1 L 的新型三维电极反应器,并利用水泵将 2 个电解槽连接起来实现动态循环电解,通过调节流量计实现动态平衡。电极采用 2 块 60 mm × 110 mm 的石墨电极和有钛基氧化物涂层的电板,分别作为电解槽的阴极和阳极,三维粒子电极采用自制的粉煤灰负载氧化钛。在调节溶液电导率时采用饱和氯化钠溶液。

1.3 粉煤灰负载氧化钛粒子的制备

量取 36 mL 钛酸丁酯,加入到称有 10 g 粉煤灰的 150 mL 烧杯中,放入搅拌磁石,在磁力搅拌器上搅拌 30 min。称取 2.666 4 g 硝酸铁,加入 7.2 mL 的蒸馏水使其充分溶解后,装入分液漏中备用。利用分液漏斗将硝酸铁溶液滴入加有钛酸丁酯的粉煤灰中,滴定过程要缓慢均匀,同时用玻璃棒快速强烈的搅拌,保证滴入过程中粉煤灰不会结块,直至硝酸铁全部加入。将变成粉末状的粉煤灰放入 100℃ 的干燥箱中干燥 2 h,自然冷却后倒入坩埚中,研磨后放入马弗炉中,在 500℃ 煅烧 2 h 后取出,使其自然冷却后即得粉煤灰负载氧化钛粒子。

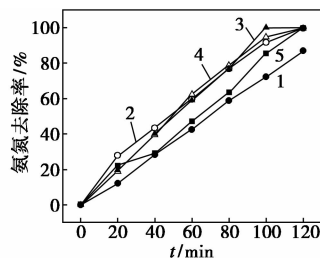
1.4 实验方法

取 0.1 mg/L 模拟氨氮废水 1 000 mL,利用氯化钠调节其电导率,将配置好的模拟氨氮溶液加入到电解槽中,2 个电解槽通过水泵实现循环。在水泵上加装转子流量计,通过调节流量计的流量大小来保证烧杯之间实现动态平衡。其中主电解槽保留 800 mL 溶液,副电解槽保留 200 mL 溶液。主电解槽放入电解所用的电极,启动 JJ-1 精密增力电动搅拌器,调节电解电流。通过改变实验条件,考察溶液 pH、电解电流、负载粒子加入量等实验因素对氨氮降解的影响。

2 结果与讨论

2.1 溶液起始 pH 对氨氮降解的影响

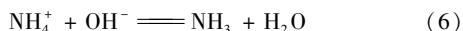
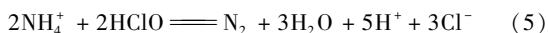
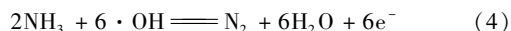
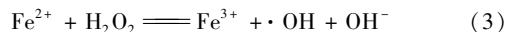
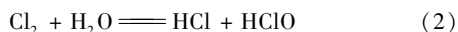
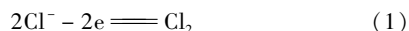
在氨氮的初始质量浓度为 0.1 mg/L,电流为 0.6 A,粉煤灰负载粒子为 3 g,电导率为 6 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的条件下,不同起始 pH 条件下氨氮去除率随时间的变化曲线如图 2 所示。



1—pH = 3; 2—pH = 5; 3—pH = 7; 4—pH = 9; 5—pH = 11

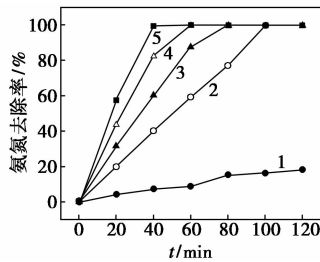
图 2 不同起始 pH 对氨氮去除率的影响

从图 2 中可以看出,在同一 pH 下,氨氮去除率随着电解时间的延长均呈现出逐渐升高的趋势,溶液在中性条件附近,氨氮的去除率显著提升,100 min 时尤为明显。在 pH = 7 时氨氮处理效果最优,去除率可达 100%,而在强酸 (pH = 3) 和强碱 (pH = 11) 条件下,氨氮的去除率均较低,且弱碱性的处理效果要强于酸性和强碱性。其原因是由于在中性条件下,阳极产生的氯气溶解度增加[见反应式(1)],产生的 HClO 或 ClO^- 浓度增加[见反应式(2)]。此外,溶液中溶解的氧气会在阴极上氧化成 H_2O_2 分子,与溶液中的 Fe^{2+} 发生电 Fenton 反应[见反应式(3)],生成氧化性更强的 $\cdot\text{OH}$,此时 HClO 或 ClO^- 与 $\cdot\text{OH}$ 协同作用,加快了氨氮的氧化^[13][见反应式(4~5)]。此外,部分 NH_4^+ 随着电化学过程废水 pH 的增加,也会转化成游离氨[见反应式(6)]。在酸性条件下,电解产生的氯气容易逸出,使具有氧化性的次氯酸含量减少,这时主要由电极产生的 $\cdot\text{OH}$ 来氧化氨氮,其能力有限。在碱性条件下,产生的次氯酸根发生了还原反应,而且还产生大量氯酸根,使游离氯含量减少,氨氮的氧化速率也降低。综合分析以上因素,在 pH = 7 时氨氮去除效果较好,因此,实验中均选 pH = 7 来进行。



2.2 电解电流对氨氮降解的影响

在氨氮的初始质量浓度为 0.1 mg/L, 溶液起始 pH = 7, 粉煤灰质量为 3 g, 电导率为 6 000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 的条件下, 溶液在不同电流条件下氨氮去除率随时间的变化曲线如图 3 所示。



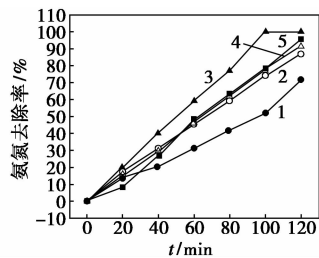
1— $I=0.2\text{ A}$; 2— $I=0.6\text{ A}$; 3— $I=1.0\text{ A}$;
4— $I=1.4\text{ A}$; 5— $I=1.8\text{ A}$

图 3 不同电流对氨氮去除率的影响

从图 3 中可以看出, 随着电流不断增大, 氨氮去除率呈不断增加的趋势。这主要是因为当电流逐渐增大时, 粒子电极在污染物与电极之间的运动速率将加快, 产生具有强氧化作用的活性中间产物的数量将会越来越多, 羟基自由基、次氯酸等具有强氧化性的中间产物所参与的化学反应速率也会加快, 因此, 氨氮去除率不断变大。但是随着电流的增大, 能耗成本也加大, 同时析氧析氢副反应剧烈, 热损失越来越大, 能量浪费越来越严重, 所以, 从经济成本和污染物的去除综合考虑, 电流为 0.6 A 时氨氮去除效果相对较好, 因此, 选择电流为 0.6 A 进行实验。

2.3 负载粒子加入量对氨氮降解的影响

在氨氮的初始质量浓度为 0.1 mg/L, 起始 pH = 7, 电流为 0.6 A, 电导率为 6 000 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 反应时间为 120 min 时, 溶液在不同粒子加入量条件下氨氮去除率随时间的变化曲线如图 4 所示。



1— $m=1\text{ g}$; 2— $m=2\text{ g}$; 3— $m=3\text{ g}$; 4— $m=4\text{ g}$; 5— $m=5\text{ g}$

图 4 不同粒子加入量对氨氮去除率的影响

从图 4 中可以看出, 粒子加入量为 1~3 g 时, 随着负载粒子质量的增加, 氨氮的去除率不断上升, 这是因为自制三维粒子中含有 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, 一方面, 起三维电极作用, 缩短了传质距离; 另一方面, 通过

电 Fenton 反应生成的大量 $\cdot\text{OH}$, 2 种作用协调即可实现有机物的分解。当粒子质量超过 3 g 后, 随着负载粒子用量的增加, 氨氮的去除率在减小。这主要是因为有限的空间和底物的条件下, 随着负载粒子质量的增加, 粉煤灰粒子的密度增大, 使得溶液中的三维电极粒子发生了短路, 使电流效率降低, 氨氮的去除速率下降^[14]。综合粉煤灰用量的经济性和去除率的要求, 选择粉煤灰最佳质量为 3 g。

2.4 响应曲面设计过程

为了得到电化学法处理氨氮废水的最佳处理条件, 利用 Design Expert 软件中的 Box - Behnken Design (BBD) 进行设计, 研究电化学法对氨氮废水处理过程中 pH、电解电流和粒子负载量等因素对氨氮去除率的影响。该设计以样品中氨氮的去除率为响应值。实验因素及水平如表 1 所示。

表 1 实验因素及水平编码

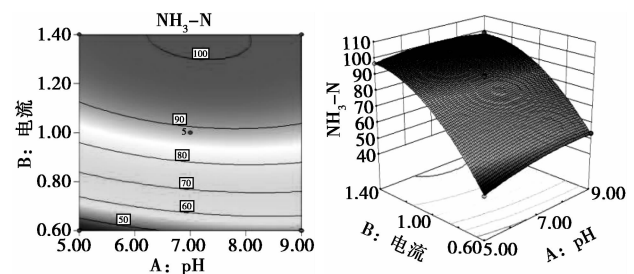
因素	水平		
	-1	0	1
pH	5	7	9
电解电流/A	0.6	1.0	1.4
粒子负载量/g	2	3	4

根据响应曲面法设计与实验结果, 对响应曲面模型及回归方程进行显著性检验, 可知回归模型的 P 值小于 0.05 时, 模型影响显著。而且 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的 R^2 值为 0.997 4, 说明建立的模型显著和拟合度比较高, 具有很好的回归性, 所以可以用来预测电化学处理氨氮废水的优化条件。

2.5 响应曲面优化分析

根据试验中 pH、电流、粒子加入量中两两因素对氨氮去除率的影响, 分别绘制出两两因素的等高线图和三维响应曲面图。考察各影响因素对氨氮去除率的影响。

pH 和电流对氨氮去除率的交互效应图如图 5 所示。



(a) 等高线图

(b) 响应曲面图

图 5 pH 及电流对氨氮去除效果的交互效应

从图 5 中可以发现,电流对氨氮去除率有着显著的影响。随着电流的增大氨氮的去除率也逐渐增加。当电解电流在 1.3 A 左右时,其氨氮去除效率最好。而 pH 对氨氮去除率的影响也较为明显,pH 在 5~7.5 时,氨氮的去除率呈现出增加的趋势,当 pH 大于 7.5 时,氨氮去除率又呈下降趋势,而且 pH 和电流对氨氮去除率的影响存在着明显的交互作用。通过等高线分析还可以发现,两者之间存在 1 个最优的氨氮去除率区域,这个交互区域大约是 pH 为 6.2~8,电流为 1.3~1.4 A 时所围成的深红色区域,在这个区域内,氨氮的去除率可达到 100%。

pH 和粒子加入量对氨氮去除率的交互效应图如图 6 所示。

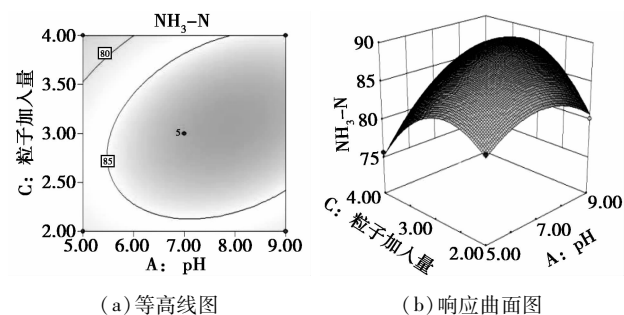


图 6 pH 及粒子加入量对氨氮去除效果的交互效应

从图 6 中可以发现,pH 及粒子加入量均对氨氮去除率有明显的影响,且都呈现出先增加后降低的趋势。当 pH 大于 7 后氨氮去除率呈下降趋势,当粒子加入量在 2.4~2.8 g 时,氨氮去除率呈现增大趋势,而当粒子加入量大于 2.8 g 时,氨氮去除率又呈现明显下降趋势。通过等高线图可以看出,两者之间存在明显的最优氨氮去除率区域。即 pH 为 5.8~9.0,粒子加入量为 2.2~4.0 g 时所围成的区域。在这个区域内,氨氮去除率可达 85.0%。

电压和粒子加入量对氨氮去除率的交互效应图如图 7 所示。由图 7 中可知,电流对氨氮去除率有明显影响。随着电流的增大氨氮的去除率也在增大,当电流为 1.3 A 左右时,氨氮去除效果最好。而粒子加入量对氨氮去除率呈先增加后降低的趋势,当粒子加入量为 2~3 g 时,氨氮去除率呈增大趋势,当粒子加入量大于 3 g 时,氨氮的去除率呈下降趋势。通过对等高线的分析发现,电流和粒子加入量之间存在着一个最优的区域。这个交互区域大约是电流为 1.3~1.4 A 和粒子加入量为 2.5~3.5 g 时所围成的深红色区域。在此区域氨氮的去除率可以达到 102%。

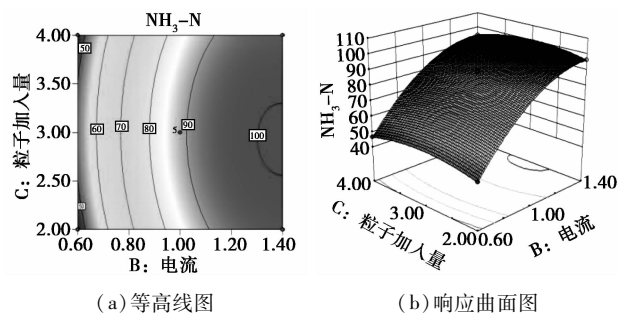


图 7 电流及负载粒子量对氨氮去除效果的交互效应

2.6 验证实验

经 Design Expert 软件对实验条件优化分析,预测出对进液量为 1 000 mL 的 0.1 mg/L 氨氮溶液去除效果最好时的操作条件为:溶液起始 pH 为 7.53,负载粒子质量为 2.94 g,电解电流为 1.29 A。在此条件下氨氮去除率可达 99.83%。在 pH 为 7.5,电流为 1.3 A,负载粒子质量为 2.94 g 的条件下,平行进行 3 组实验,实验结果如表 2 所示。真实值与预测值的相对误差均小于 5%。

表 2 响应曲面优化实验条件下氨氮去除率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	100		0.17
2	99.4	99.83	0.43
3	98.6		1.23

3 结论

利用自制的三维电极反应器进行模拟氨氮废水的降解,并利用水泵模拟污水处理厂的动态循环处理。考察了溶液 pH、电解电流、负载粒子加入量等因素对氨氮降解的影响。通过单因素实验和响应曲面软件的优化,结果表明,溶液起始 pH 为 7.53,负载粒子加入量为 2.94 g,电流为 1.29 A 时,动态处理 1 000 mL 质量浓度为 0.1 mg/L 的模拟氨氮废水时效果最好。

参考文献

- [1] 徐丽丽,施汉昌,陈金鑫. Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂-SnO₂ 电极电解氧化含氨氮废水[J]. 环境科学,2007,28(9):2009-2013.
- [2] 鲁秀国,罗军,赖祖明. 氨氮废水处理技术发展现状[J]. 华东交通大学学报,2015,(2):129-135.

TD-3700 型, 丹东通达科技有限公司生产; 红外光谱仪, TENSOR27 型, BRUKER 公司生产; 扫描电子显微镜, KYKY3800 型, 北京中科科仪技术发展有限责任公司生产; 热重分析仪, HCT-3 型, 北京恒久科学仪器厂生产; 超声波清洗仪, GVS-10L 型, 深圳市够威科技有限公司生产; 离心机, TGL-16C 型, 上海安亭科学仪器厂生产。

1.3 MOF-5 晶体的制备

1.3.1 溶剂的选择

不同的溶剂及其黏度、介电常数、pH 等变量都会对晶体材料的物化性质产生影响。通常选取溶剂的基本原则是: ①必须使含有金属离子的无机化合物以及有机芳香羧酸配体均能溶于溶剂中, 且溶剂的配位能力远远低于羧酸配体, 避免发生竞争配位; ②合成出来的产物不会溶解于溶剂中; ③溶剂是碱性、非质子的极性溶剂, 可以将有机芳香羧酸配体去质子化; ④溶剂容易从框架孔隙中移除, 形成具有理想孔道结构的多孔材料。因此, 通常会选择有机胺类溶剂, 主要包括 *N*-甲基-2-吡咯酮 (NMP)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、*N,N*-二乙基甲酰胺 (DEF)、三乙胺 (TEA) 等。笔者选用价格低廉的 DMF。

1.3.2 MOF-5 晶体的合成

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 H_2BDC 的物质的量的比为 4:3, 本研究中, 采用二者比值为 2:1, 增加无机盐的量的目的是为了更充分地利用有机酸。

具体实验操作过程如下: 量取 40 mL 预先经 4A 分子筛除水的 DMF, 加入烧瓶中待用, 再分别称取 2.945 0 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.806 0 g H_2BDC 溶于 DMF 中, 用磁力搅拌器搅拌至二者完全溶解, 之后将烧瓶置于微波辅助合成仪内, 设置反应条件进行反应。待反应完毕, 取出烧瓶, 置于空气中自然冷却至室温后将得到的晶体滤出, 用 DMF 冲洗 3 次,

再用丙酮或氯仿清洗 3 次, 最后将晶体在 80°C 真空干燥箱内干燥 4 h, 取出密封保存。

1.4 样品表征

晶体经表面喷金后, 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察其颗粒形状和形貌; 用广角 X 射线衍射仪 (XRD) 表征晶体的结晶情况, 选用 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 在 $2\theta = 5 \sim 40^\circ$ 范围内读取数据; 用热失重分析仪 (TGA) 对晶体在空气气氛下进行热失重分析, 升温范围为 25 ~ 600°C, 升温速度为 10°C/min; 用红外光谱仪 (FTIR) 对晶体的化学结构进行表征, 测试范围为 500 ~ 4 000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对 MOF-5 晶体的影响

合成温度分别为 100°C 和 130°C 下合成晶体的 SEM 图如图 1 所示。由图 1(a) 可以看出, 晶体大小不一, 且大多数晶体形貌不太规则, 只有部分晶体呈规则的立方体。由图 1(b) 可以看出, 晶体粒径均一且形貌比较规整, 大多数为规则的立方体结构, 粒径在 20 μm 左右。原因是不同合成温度下 BDC 的配位方式有所不同, 在低温条件下, BDC 主要进行单齿型配位, 晶体的形貌主要以低维形态存在; 在高温条件下, BDC 是多齿型配位, 晶体的形貌趋向于高维形态。

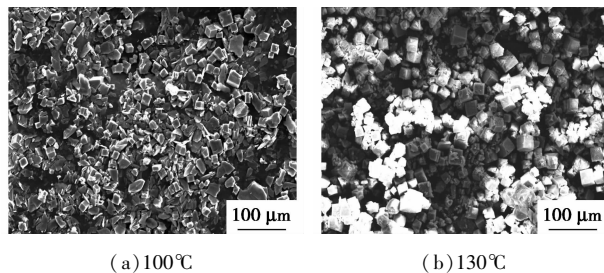


图 1 不同温度下合成 MOF-5 晶体的 SEM 图

(上接第 136 页)

[3] 张仁志, 褚华宁, 韩恩山, 等. 氨氮废水处理技术的发展[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2005, 15(3): 91-94.
 [4] 熊英健, 范娟. 三维电极电化学水处理技术研究现状及方向[J]. 工业水处理, 1998, 18(1): 5-8.
 [5] 钱易, 汤鸿霄, 文湘华. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000: 1-9.
 [6] 汪巡, 朱友利, 施永生, 等. 三维电极法处理有机废水的研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(11): 39-41.
 [7] 王程远, 胡翔, 李毅, 等. 电化学氧化法处理高浓度氨氮废水的研究[J]. 水处理信息报导, 2008, 39(3): 59-61.
 [8] Arjunan B, Karuppan M. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2012,

183:1-9.

[9] Wilsenach J, Burke L, Radebe V, et al. Anaerobic ammonium oxidation in the old trickling filters at daspoort wastewater treatment works[J]. Water SA, 2014, 40(1): 81-88.
 [10] 何春, 安太成, 熊亚, 等. 三维电极电化学反应器对有机废水的降解研究[J]. 电化学, 2002, 8(3): 327-332.
 [11] 汪群慧, 张海霞, 马军, 等. 三维电极处理生物难降解有机废水[J]. 现代化工, 2004, 24(10): 56-59.
 [12] 李敏, 郭玉凤, 庞会丛. 三维电极电解法在有机废水处理中的应用[J]. 煤炭与化工, 2004(6): 63-66.
 [13] 岳楠, 周康根, 董舒宇, 等. 次氯酸钠氧化去除废水中氨氮的研究[J]. 应用化工, 2015(4): 602-604.
 [14] 谢芳, 潘涌璋, 叶林顺, 等. 沸石填料电化学反应器处理氨氮污水的研究[J]. 工业水处理, 2015(5): 27-30. ■