

沸石填料电化学反应器处理氨氮污水的研究

谢 芳,潘涌璋,叶林顺,金腊华

(暨南大学环境学院,广东省普通高校水土环境毒害性污染防治与
生物修复重点实验室,广东广州 510632)

[摘要] 采用填充沸石的电化学反应器对 20 mg/L 的氨氮模拟污水进行处理研究,考察了影响氨氮去除效果的主要因素及处理效果。结果表明:当采用不锈钢板作为阴阳极、电流密度 8 mA/cm²、电源电压 60 V、初始 pH=5、载铁斜发沸石填充量为 200 g/L、曝气量为 7 L/min、反应时间 20 min 时,废水中氨氮质量浓度能从 20 mg/L 降低到 5 mg/L 左右,达到国家城市污水处理厂一级 A 的排放标准(GB 18918—2002)。

[关键词] 电化学反应器;氨氮;沸石;曝气

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2015)05-0027-04

Treatment of ammonia nitrogen sewage by electrochemical reactor filled with zeolite particles

Xie Fang, Pan Yongzhang, Ye Linshun, Jin Lahu

(Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institutes, School of Environment, Ji'nan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The simulated wastewater containing 20 mg/L of ammonia nitrogen has been treated by an electrochemical reactor in which the zeolite particles were packed. The factors affecting ammonia nitrogen removing effect from the sewage and its treatment effect are investigated. The results show that the mass concentration of ammonia nitrogen in sewage can be reduced from 20 mg/L to about 5 mg/L under the following conditions, when stainless steel plates are used as the anode and cathode, current density is 8 mA/cm², electrolysis voltage 60 V, initial pH 5, dosage of Ferric supported clinoptilolite 200 g/L, aeration rate 7 L/min, and reaction time 20 min. The effluent could meet the requirements for Grade A of Discharge Standard of Pollutants in Urban Sewage Treatment Plants (GB 18918—2002).

Key words: electrochemical reactor; ammonia nitrogen; zeolite; aeration

含氨氮废水来源广、排放量大,已纳入环保部“十二五”规划主要水污染物排放的约束性控制指标。目前,国内外氨氮废水的处理方法主要有折点加氯法、鸟粪石结晶沉淀法、电化学氧化法、离子交换法、物理吸附法、气浮法和生物脱氮法等。其中,电化学氧化法由于占地面积少、操作简单、不用外加电解质、不造成二次污染等优点而引起广泛关注,但在氯离子存在下大多依靠阳极的间接氧化作用^[1]达到去除氨氮的目的,存在电流效率低、耗能大的缺点。

与二维电极法相比,三维电极法由于其较大的电极表面积而具有反应速度快、电流效率高等优点^[2]。三维电极-电 Fenton 法是将三维电极法和电 Fenton 法相耦合的电化学氧化新技术,该方法引入

粒子电极,提高了电流效率,大幅度地增加了反应器的面体比,在一个反应器内同时进行电解产生·OH 和 Fenton 试剂法产生·OH 的两种反应,从而使废水达到良好的处理效果。该方法已经在垃圾渗滤液、难处理有机工业废水等方面取得了良好的处理效果^[3-4]。在三维电极-电 Fenton 法反应体系中,常用的填料有活性炭、PbO、泡沫颗粒上涂覆掺 Sb 的 SnO₂、涂覆 RuO₂ 或 SnO₂-Sb₂O₃ 的陶瓷颗粒、沉积有 Pt 和 Ni 陶瓷颗粒和石墨、负载 SnO₂-Sb 的陶瓷片和活性炭负载 CeO₂-Sb₂O₃ 等。填料的功能是在电场中由于感应而形成复极性粒子电极,因此三维电极的填料必须具备一定的导电性,但同时要避免反应器中因填料直接接触而引起的短路电流。考虑到沸石

对氨氮具有良好的吸附性能, 笔者采用充填有沸石颗粒的电化学反应器进行氨氮废水处理的研究, 探讨这种同时具有吸附和电化学反应双重功能的装置对氨氮的处理效果。

1 实验材料和方法

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。

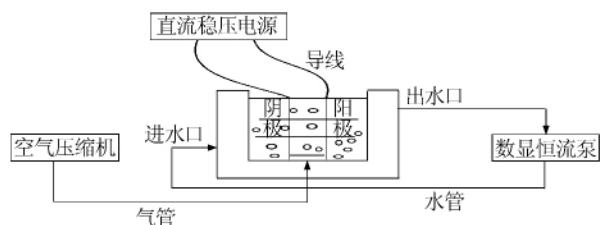


图 1 实验装置

电解槽由有机玻璃制成, 槽内尺寸为 60 mm×80 mm×120 mm, 有效容积为 0.5 L。阴阳极板都采用铁板或不锈钢板, 极板尺寸为 60 mm×80 mm×1.5 mm。沸石颗粒填充在阴阳极板之间, 填料底部均匀通入压缩空气, 通过空气压缩机与流量计控制气量。直流稳压电源可提供 0~60 V/0~15 A 的直流电。

1.2 填料的预处理

市购的斜发沸石和丝光沸石为电解槽填料, 粒径 20~40 目(约 0.90~0.45 mm)。为了避免因沸石对氨氮的吸附而引起氨氮去除效率的计算误差, 研究先将沸石颗粒经过氨氮废水吸附饱和处理。为了提高沸石颗粒的导电性, 对沸石颗粒进行载铁处理: 在一定浓度的 FeSO₄ 溶液中浸泡 24 h 后, 用蒸馏水洗净放于 90 °C 的烘箱中烘干, 使用前再进行氨氮饱和吸附处理。

1.3 实验方法

采用 (NH₄)₂SO₄ 和去离子水配制成为初始质量浓度为 20 mg/L 的模拟污水。实验在相同条件下, 通过改变单因素的方法来考察各影响因素对氨氮去除效果的影响。实验过程中, 每隔 5 min 取样一次, 定型滤纸过滤后再进行分析。反应完成后, 洗净电极板浸泡在一定浓度的硫酸溶液中, 沸石颗粒用水洗净再进行饱和处理。笔者文中所用沸石均为饱和沸石。

1.4 分析方法

氨氮浓度用纳氏试剂分光光度法测定^[5], pH 采用 pHS-25C 型酸度计测定。

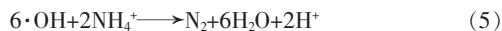
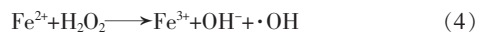
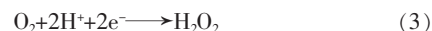
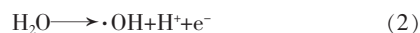
1.5 反应机理

(1) 直接电氧化作用。填充在两极板之间的饱和

沸石在外加电压后成为粒子电极, 当主极板间外加电压足够高时, 每一个粒子成为独立的立体电极, 吸附在沸石颗粒上的氨氮, 由于粒子表面发生电化学反应从而达到去除的目的^[6]。

(2) 间接电氧化作用。极板两端同时发生电氧化和还原反应, 阳极电解产生 Fe²⁺, 阴极在通入空气的情况下反应生成 H₂O₂。Fe²⁺ 和 H₂O₂ 混合生成 ·OH, 与吸附在沸石电极上的氨氮发生氧化反应, 将氨氮氧化去除。

(3) 填料的吸附作用。电氧化作用加速了未吸附饱和的沸石电极对处理液中氨氮的吸附, 吸附成功的氨氮继续被粒子电极两端的反应去除, 在沸石表面形成一个氧化-吸附-再氧化-再吸附的循环过程, 相关反应过程如下^[7-8]:



2 结果与讨论

2.1 不同极板材料对氨氮去除效果的影响

由于极板材料对三维电极反应器的性能和处理效果有直接的影响^[9], 选择铁板和不锈钢板作为极板材料, 在极板间距 3 cm、电流密度 8 mA/cm²、电源电压 60 V、pH=5、曝气量为 7 L/min、填充 200 g/L 的载铁斜发沸石、反应时间 40 min 下考察极板材料对氨氮去除效果的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 极板材料对氨氮去除效果的影响

极板材料	氨氮质量浓度/(mg·L ⁻¹)				
	反应时间/min				
	0	10	20	30	40
铁	20.3	7.4	5.3	6.9	8.7
不锈钢	20.1	8.4	5.2	6.5	7.9

由表 1 可见, 在相同实验条件下, 铁极板和不锈钢极板都能在 20 min 内将氨氮质量浓度降到 5 mg/L 左右, 几乎无差别, 处理后出水可以达到国家城市污水处理厂一级 A 的排放标准(GB 18918—2002)。但随着反应时间的延长, 采用铁板阳极的电解体系中污水的颜色由无色逐渐变成了红褐色, 且底部产生了较多的絮状物, 阻碍了反应的继续进行, 而不锈钢腐蚀性较小、使用寿命较长, 因此不锈钢板更适合于作为电极板用于氨氮的处理。

2.2 电流密度对氨氮去除效果的影响

电流密度为恒定电流与极板面积的比值,实验极板的面积是固定的,电流可通过加入一定浓度的 Na_2SO_4 溶液来调节。在极板间距 3 cm、不锈钢极板、电源电压 60 V、pH=5、曝气量 7 L/min、填充粒子为 200 g/L 的载铁斜发沸石、反应时间 40 min 下考察不同电流密度对氨氮去除效果的影响,结果如图 2 所示。

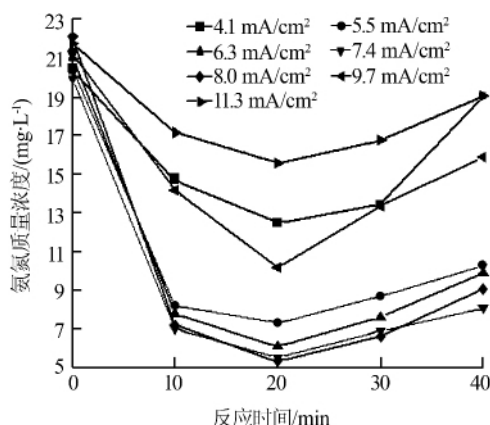


图 2 电流密度对氨氮去除效果的影响

由图 2 可见,电流密度过大或过小都不利于氨氮的去除。原因是电流密度过小时,所产生的电氧化作用较弱。电流密度过大时,过量的电子不经过主电极和粒子电极,而直接进入电解液,形成短路电流,并且容易发生副反应(析氢、析氧反应)^[10],造成电能损失,降低电流效率。当电流密度在 5~8 mA/cm² 时,氨氮的去除率随电流密度增大而升高,电流密度为 8 mA/cm²、反应时间为 20 min 时,氨氮质量浓度为 5.3 mg/L,氨氮的去除率达到 76.6%,去除效果最好。

2.3 电源电压对氨氮去除效果的影响

电源电压是电化学反应器内电解反应的基础,也是填充粒子复极化的动力。在极板间距 3 cm、不锈钢极板、电流密度 8 mA/cm²、pH=5、曝气量 7 L/min、填充粒子为 200 g/L 的载铁斜发沸石、反应时间 40 min 下考察电源电压对氨氮去除效果的影响,结果如表 2 所示。

表 2 电源电压对氨氮去除效果的影响

电源电压/V	氨氮质量浓度/(mg·L ⁻¹)				
	反应时间/min				
	0	10	20	30	40
20	20.2	17.6	12.1	14.2	16.7
40	20.7	11.4	9.8	11.5	14.0
60	22.0	8.4	5.3	6.5	7.9

由表 2 可见,反应 20 min 内,电源电压越高,氨

氮的去除效果越好。当电源电压为 60 V 时,去除效果最好,氨氮质量浓度从 22 mg/L 降到 5.3 mg/L,去除率达到 75.9%。由于沸石本身导电性较差,因此需要较高的电压将其复极化。而电源电压较低时,沸石粒子极化不充分,导致氨氮去除效果不好。

2.4 pH 对氨氮去除效果的影响

从反应机理可知,pH 对反应过程中·OH 和 H₂O₂ 的形成具有一定的影响。在极板间距 3 cm、不锈钢电极、电源电压 60 V、电流密度 8 mA/cm²、曝气量 7 L/min、填充粒子为 200 g/L 的载铁斜发沸石、反应时间 40 min 下,通过一定浓度的 NaOH 溶液和 H₂SO₄ 溶液来调节模拟污水的 pH,考察 pH 对氨氮去除效果的影响,结果表明:酸性条件比碱性条件更有利于去除氨氮,原因是在酸性条件下·OH 和 H₂O₂ 更容易生成,电氧化作用更大。当 pH 继续降低时,氨氮去除效果变差,原因是·OH 的多少取决于 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 的浓度,适当地增大 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 浓度有利于 Fenton 试剂的形成,促进氨氮的去除。但当废水的 pH 降低,溶液中 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 浓度过大时,根据反应式(6)、式(7)可得,Fe²⁺ 和 H₂O₂ 会成为·OH 的捕获剂^[11],从而阻碍氨氮的去除。

2.5 填充粒子种类对氨氮去除效果的影响

分别采用经吸附饱和和处理后的斜发沸石、载铁斜发沸石、丝光沸石和载铁丝光沸石进行研究。在极板间距 3 cm、不锈钢电极、电源电压 60 V、电流密度为 8 mA/cm²、曝气量为 7 L/min、pH=5、粒子填充量为 200 g/L、反应时间 40 min 下改变填充粒子种类,考察其对氨氮去除效果的影响,结果如图 3 所示。

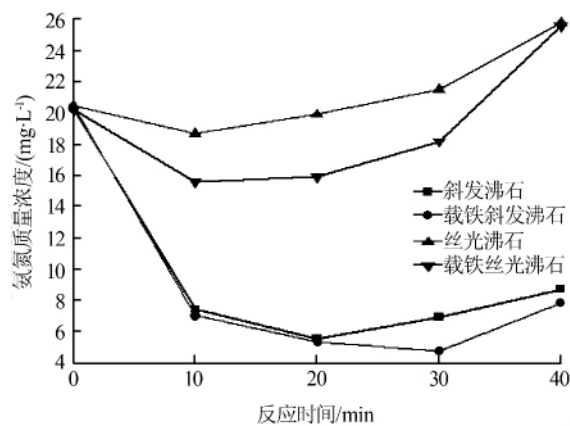


图 3 填充粒子种类对氨氮去除效果的影响

由图 3 可见,斜发沸石对氨氮的处理效果远好于丝光沸石。反应初期,电氧化作用使得氨氮浓度下降,但在 40 min 时,填充丝光沸石的反应出现氨氮

浓度比初始浓度高的现象,可能是由于经饱和吸附处理过的丝光沸石出现氨氮脱附的情况。载铁斜发沸石对氨氮的去除效果好于不载铁的斜发沸石,原因可能是载铁后斜发沸石导电性增强,直接氧化能力提高。此外,适量的二价铁离子浓度有利于 H_2O_2 在其催化下通过 Fenton 反应生成具有强氧化性的 $\cdot OH$,使氨氮得到去除。

2.6 曝气对氨氮去除效果的影响

氧化作用有利于氨氮的去除,而曝气有助于增强氧化作用。在极板间距 3 cm、不锈钢电极、电源电压 60 V、电流密度 8 mA/cm²、pH=5、填充粒子为 200 g/L 的载铁斜发沸石、反应时间 40 min 下,考察曝气对氨氮去除效果的影响,结果如表 3 所示。

表 3 曝气对氨氮去除效果的影响

实验条件	氨氮质量浓度/(mg·L ⁻¹)				
	反应时间/min				
	0	10	20	30	40
曝气	20.3	7.6	5.5	6.7	7.4
不曝气	20.2	18.1	16.7	17.6	18.1

由表 3 可见,在相同的条件下,曝气可以明显提高氨氮的去除率,达到较好的去除效果。这是因为曝气不仅可以产生更多的强氧化性 $\cdot OH$,而且起到搅拌的效果,使废水与粒子电极充分接触,有效氧化氨氮。

考察不同曝气量对氨氮去除效果的影响,结果如图 4 所示。

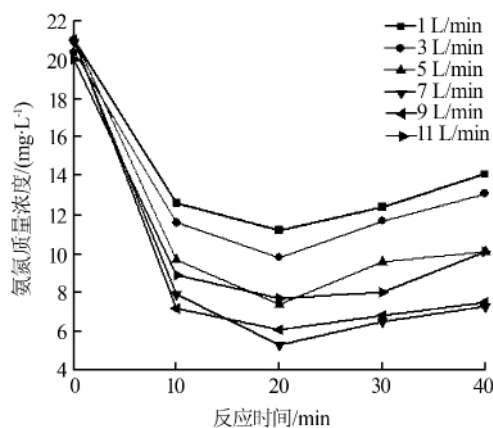


图 4 曝气量对氨氮去除效果的影响

由图 4 可见,氨氮去除率先随曝气量的增大而增大,但当曝气量增大至 7 L/min 后,继续增大曝气量,氨氮去除率反而略有下降。这是由于曝气量过大时,氧气在污水中的溶解度达到饱和,尽管有利于阴极生成 H_2O_2 ,但过量氧气也会降低阳极所产生的 Fe^{2+} 浓度,从而减少强氧化性 $\cdot OH$ 的形成,降低氨氮的去除率。

3 结论

(1) 采用的电化学反应器,在能产生 Fe^{2+} 的阳极板和能产生 H_2O_2 的阴极板之间充填一种对氨氮具有良好吸附特性的沸石颗粒,其去除氨氮的机理主要基于电化作用所形成的强氧化性 $\cdot OH$ 、沸石的吸附功能和电化再生吸附饱和后的沸石。(2) 对氨氮质量浓度为 20 mg/L 模拟废水的处理结果表明:在一定条件下,出水中氨氮质量浓度能降到 5 mg/L 左右,达到国家城市污水处理厂的一级 A 排放标准(GB 18918—2002)。最佳运行条件:不锈钢为阴阳极板、电流密度 8 mA/cm²、电源电压 60 V、pH=5、200 g/L 载铁斜发沸石作为填料,曝气量为 7 L/min,反应时间 20 min。(3) 该反应器可以有效处理低浓度氨氮废水,操作简单,占地面积小,无需投加药剂,填料无需另外再生处理。因此,填充沸石的电化反应器在氨氮污水处理方面将具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 王鹏,刘伟藻,方汉平. 垃圾渗滤液中氨氮的电化学氧化[J]. 中国环境科学,2000,20(4):289-291.
- [2] 景晓辉,丁欣宇,石健,等. 三维电极法与二维电极法降解活性染料废水的研究[J]. 针织工业,2007(2):67-70.
- [3] 石岩,王启山,岳琳,等. 三维电极-电 Fenton 法处理垃圾渗滤液[J]. 天津大学学报,2009,42(3):248-252.
- [4] 魏毅,汤亚飞,明勇. 活性炭载 Fe^{2+} 三维电极法处理染料废水[J]. 武汉工程大学学报,2009,31(9):35-40.
- [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002:277-279.
- [6] 张成光,缪娟,符德学. 三维电极电化学技术处理废水的研究进展[J]. 焦作大学学报,2006(3):61-63.
- [7] Chen R, Pignatello J J. Role of quinoneinter mediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(8):2399-2406.
- [8] Kang N, Lee D S, Yoon J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochloro phenols [J].Chemosphere, 2002, 47(9): 915-924.
- [9] 张书廷,杜惟玮,谢建治. 极板材料对三维电极反应器中电极电位分布形式的影响[J]. 天津大学学报,2004,37(9):753-758.
- [10] Ventura A, Jacquet G, Bermond A, et al. Electrochemical generation of Fenton's reagent application to atrazine degradation [J]. Water Research, 2002, 36(14):3517-3522.
- [11] 舒海娟,蔡铎昌. Fenton 试剂法与 $EF-Fe_{ox}$ 法处理高浓度苯酚废水的比较研究[J]. 西华师范大学学报:自然科学版,2007,28(4):342.

[作者简介] 谢芳(1988—), 硕士。E-mail: 1065033542@qq.com。
 通讯联系人:潘涌璋, 博士, 教授。E-mail: tpyz@jnu.edu.cn。
 [收稿日期] 2015-04-07(修改稿)