

电化学沉淀与阴极氧化协同处理氨氮废水

丁文川¹, 郑良秋¹, 曾晓岚¹, 徐晓棠¹, 包兵²

(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 重庆市风景园林科学研究院, 重庆 401329)

摘要: 采用 Mg/改性石墨毡电极反应器去除水中的氨氮(初始浓度为 0.01 mol/L)。结果表明,在电流密度为 4 mA/cm² 条件下,反应时间为 1 h 时对氨氮的最高去除率为 76.7%,较 Mg/不锈钢电极反应器提高了 4.2%。但进一步延长反应时间,会导致部分沉淀溶解,氨氮去除率反而下降。Mg/改性石墨毡电极对氨氮的去除主要通过生成磷酸铵镁沉淀,去除率可达 68.3%,曝气产生的吹脱作用对氨氮的去除贡献不到 3%。改性石墨毡阴极能产生一定量的 H₂O₂,其在体系中可进一步生成 ·OH,能够将水中的氨氮氧化为氮气。因此,电化学沉淀与阴极氧化的协同作用可以有效提高水中氨氮去除率。

关键词: 氨氮; 磷酸铵镁; 电化学; Mg/改性石墨毡; 阴极氧化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)19-0111-05

Synergetic Removal of Ammonia Nitrogen in Wastewater by Electrochemical Precipitation and Cathodic Oxidation

DING Wen-chuan¹, ZHENG Liang-qiu¹, ZENG Xiao-lan¹, XU Xiao-tang¹,
BAO Bing²

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Chongqing Landscape and Gardening Research Institute, Chongqing 401329, China)

Abstract: A Mg/modified graphite felt electrode reactor was employed to remove ammonia nitrogen (initial concentration was 0.01 mol/L) in wastewater. The results showed that the ammonia nitrogen removal rate could reach 76.7% when reaction time and electric current density were 1 h and 4 mA/cm². The removal rate of the new reactor increased by 4.2% compared to that of Mg/stainless steel electrode reactor. However, it was found that further increasing reaction time resulted in the decrease of ammonia nitrogen removal rate and dissolve of part of the formed precipitation. Products analysis revealed that electrochemical precipitation played the main roles in removal of ammonia nitrogen, which contributed 68.3% of the ammonia nitrogen removal. By contrast, the air stripping contributed less than 3% of the ammonia nitrogen removal. The modified graphite felt cathode could produce H₂O₂ which could further produce hydroxyl radical (·OH) to oxidize ammonia nitrogen to N₂. Therefore, the synergetic effect of cathodic oxidation and electrochemical precipitation effectively increased the removal

基金项目: 国际科技合作专项(2015DFR70390); 重庆市技术创新与应用发展项目(CSTC2019jsex-msxm0707); 重庆大学大型仪器设备开放基金资助项目(201903150009)

通信作者: 曾晓岚 E-mail: wendyzeng@cqu.edu.cn

rate of ammonia nitrogen in water.

Key words: ammonia nitrogen; magnesium ammonium phosphate; electrochemistry; Mg/modified graphite felt; cathodic oxidation

基于资源回收的氨氮废水处理技术已引起了国内外研究人员的广泛关注。通过投加镁盐,与废水中的铵离子和磷酸根形成磷酸铵镁沉淀($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 俗称鸟粪石),可同时去除水中的氮和磷,且鸟粪石可作为缓释肥料,是实现去除水中氨氮和资源化利用的一种有前景的技术。但传统的磷酸铵镁沉淀法存在药剂消耗大、晶体产物纯度低、对中低氨氮浓度($\leq 500 \text{ mg/L}$)的废水处理效果有限等问题^[1]。近年来,有学者将电化学法与磷酸铵镁沉淀法相结合,开发出电化学法磷酸铵镁沉淀技术,在提高反应效率的同时形成的鸟粪石纯度也有所提高^[2]。而且当使用惰性金属作为电极时,阴极处产生 OH^- ,可使溶液pH值上升,促进磷酸铵镁沉淀的形成。Hug等^[3]采用电化学溶解Mg阳极的方法从尿液中分离鸟粪石,在电流密度为 5.5 mA/cm^2 、水力停留时间为2 h的条件下,去除氮和磷的物质的量之比接近1:1。陈龙等^[4]以Mg棒作为阳极、不锈钢网作为阴极,在氨氮浓度为 0.01 mol/L 、电压为 3.6 V 的条件下,反应2 h后对氨氮的去除率达到61%。现有的电化学磷酸铵镁工艺多以不锈钢作为阴极,电子在阴极处与 H^+ 和 O_2 反应生成 OH^- ,电子利用率不高。有研究表明,当以碳材料为阴极时可生成 H_2O_2 ^[5],并且在一定条件下能够进一步生成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ ^[6],从而对水中的氨氮产生氧化作用,提高对氨氮的去除效果。

目前作为阴极的碳材料多为石墨、碳纳米管、石墨-聚四氟乙烯和活性炭纤维等^[7]。除此之外,也有使用石墨毡作为阴极,其特点是比表面积大、机械性能良好、已实现商业化、成本较低^[8]。因此,笔者以Mg板作为阳极、2-乙基蒽醌修饰石墨毡电极作为阴极,探究电化学磷酸铵镁沉淀和阴极氧化协同去除水中氨氮的性能,分析氨氮的去除途径和机理,旨在为氨氮废水处理技术的发展奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 石墨毡修饰电极的制作

采取浸渍法制备蒽醌修饰石墨毡电极^[9]。采用10%硝酸浸泡石墨毡2 h,冲洗干净后放入40 g/L

的NaOH溶液中浸泡2 h,然后使用纯水超声清洗2 h,再放入2-乙基蒽醌的乙醇饱和溶液中浸泡24 h,取出后依次用乙醇和纯水冲洗干净,自然晾干。

1.1.2 试验装置

试验反应器为有机玻璃制作的矩形反应槽($10 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$),如图1所示。阳极采用Mg板(AZ31, $5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 0.1 \text{ cm}$),阴极分别采用改性石墨毡(反应条件A)和不锈钢板(反应条件B)。极板间距均为3 cm,电流密度为 4 mA/cm^2 ,使用RXN-6020稳压直流电源输出恒定电流;使用磁力搅拌器搅拌,搅拌速率为 200 r/min ,初始pH值为7.0,在反应器阴极处设置充气泵曝气,曝气速率为 800 mL/min 。同时,以不锈钢板作为阴极,不曝气作为对照,记为反应条件NA。

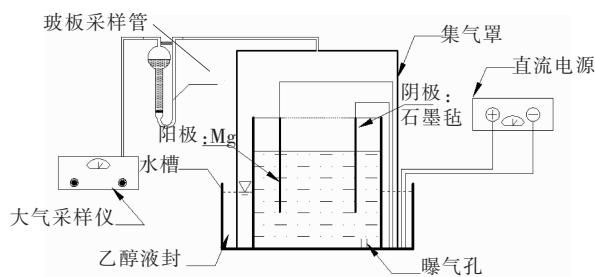


图1 反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

1.2 试验方法

分别在A、B、NA反应条件下,取300 mL浓度为 0.01 mol/L 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液放入反应槽中,以浓度为 0.05 mol/L 的 Na_2SO_4 作为电解质,反应时间为3 h,每间隔0.5 h取样测定溶液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TP浓度及pH值。为探讨氨氮的氧化反应机理,在反应条件A下,按设定时间取样测定溶液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度;另外,在反应器中仅加入相同浓度的 Na_2SO_4 溶液,其他条件不变,按设定时间取样测定溶液的pH值和 H_2O_2 浓度。为研究氨氮的去除途径,分别在反应条件A和B下,使用 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 作为氨氮吸收液,大气采样仪流速为 800 mL/min ,反应时间为1 h,其他条件不变,收集并测定气体中的氨氮浓度。反应结束后,使用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤溶液,得到沉淀物,使用纯水

反复冲洗电极和沉淀,然后将沉淀产物放于烘箱(48℃)中烘干12 h,再使用FLASH 2000元素分析仪和Nexion 300 ICP-MS进行成分分析。

1.3 分析项目及方法

水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 采用纳氏试剂分光光度法测定, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 采用 $\text{N}-(1-\text{萘基})-\text{乙二胺}$ 光度法测定, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 采用紫外分光光度法测定, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 采用钼锑抗分光光度法测定, H_2O_2 浓度采用钛试剂分光光度法测定,pH值使用酸度计测定。

通过沉淀去除的氨氮浓度按式(1)计算。

$$c_N = (c_0 - c_t)N/P \quad (1)$$

式中, c_N 为通过沉淀去除的氨氮浓度, mg/L ; c_0 和 c_t 分别为初始和反应 t 时刻溶液中总磷浓度, mg/L ; P 、 N 分别是沉淀物中 P 和 N 的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 不同反应条件下对氨氮的去除效果

图2为不同反应条件下溶液中氨氮的去除率和pH值的变化。可以看出,通电后1 h内,溶液中氨氮去除率随电解时间的增加而升高,A、B、NA反应条件下,对应溶液pH值由开始的7.0分别上升至11.2、11.4、11.0。该阶段中由于阳极析出 Mg^{2+} ,与溶液中的 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 不断生成磷酸铵镁沉淀,从而使溶液中的氨氮被持续去除。但是反应1 h以后,对氨氮的去除率随时间的延长反而下降,而溶液pH值仍继续上升。反应结束时,溶液pH值稳定在11.5~12.0。有研究表明^[10],溶液pH值>9.8之后,形成的沉淀以 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为主,同时强碱性条件下磷酸铵镁的溶解度增加,会导致部分磷酸铵镁沉淀发生溶解,使溶液中氨氮浓度回升,去除率下降。

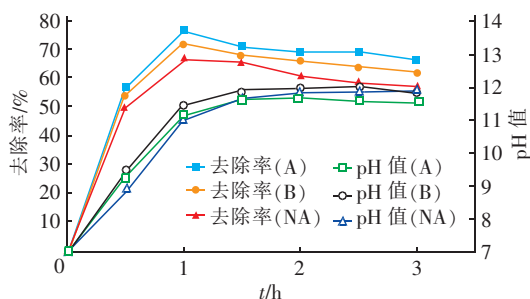


图2 不同反应条件下氨氮的去除率和溶液pH值的变化

Fig. 2 Variation of ammonia nitrogen removal rate and pH value in different reaction condition

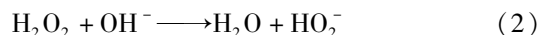
从图2还可以看出,3种反应条件下,反应1 h

后对氨氮的去除率均达到最高值,分别为76.7% (A)、72.5% (B)和67.1% (NA),反应3 h后去除率均有所下降,分别为66.8% (A)、62.3% (B)和57.5% (NA)。在反应条件A和B下,对氨氮的去除率均高于反应条件NA下的,说明曝气对去除氨氮的影响显著,同时曝气也促进了溶液的传质过程,有利于沉淀的产生。反应条件A下对氨氮的去除率高于反应条件B的,可能是由于反应条件A的阴极在反应过程中会产生 H_2O_2 ,并进一步生成 $\cdot\text{OH}$,使溶液中部分氨氮氧化,从而提高了氨氮去除率,即存在阴极氧化现象^[11]。

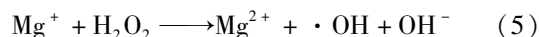
另外,3种反应条件下溶液中的总磷浓度随电解时间的增加不断降低,这可能是在高pH值水平下,磷酸盐可与镁直接生成沉淀而被去除,故反应3 h后3种反应条件下系统对磷的去除率相差不大,均稳定在97%左右。

2.2 氨氮的阴极氧化机理分析

为探究电化学反应过程中氨氮是否存在阴极氧化现象,测定了反应条件A下,反应过程中 H_2O_2 浓度的变化,结果表明在0~1 h内,溶液中 H_2O_2 浓度由零迅速上升至8 mg/L左右,之后浓度基本稳定。证实了构建的 Mg (阳极)/石墨毡(阴极)电化学反应器在电解过程中,其阴极会产生大量的 H_2O_2 。而单独的 H_2O_2 对氨氮没有氧化作用,则推测产生的一部分 H_2O_2 在碱性条件下产生 HO_2^- ,进而生成 $\cdot\text{OH}$,这与已有的研究结果一致^[11],反应过程见式(2)和式(3)。

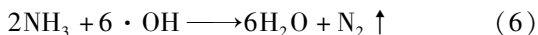


此外, Mg 阳极在电解过程中会发生单电子电解而生成 Mg^+ ,见式(4)。 Mg^+ 具有很强的还原性,可与 H_2O_2 发生式(5)的反应,生成 $\cdot\text{OH}$ 。

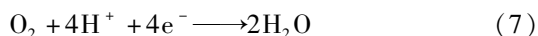


为确定氨氮的氧化产物,测定了溶液中氨氮、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度的变化。试验结果表明, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度随反应时间持续下降,但反应过程中未检测到 $\text{NO}_2^- - \text{N}$,且溶液中检出的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度很低($<0.3 \text{ mg/L}$),这可能是由于石墨毡电极制作过程中吸附在电极上残余的硝酸产生的。因此推测电化学反应过程中发生的阴极氧化是利用 $\cdot\text{OH}$ 将

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 直接转化为 N_2 , 反应过程见式(6)。



反应条件 A 的氨氮去除率仅比反应条件 B 高 4.2%, 可见该途径对氨氮的总去除率贡献不高, 推测原因如下: ① 由于电流密度较小、反应速率不高以及阴极可能同时发生 4e^- 转移[见式(7)], 使水中溶解的 O_2 直接生成 H_2O ^[12], 导致与其他研究结果相比^[7-9], 阴极的 H_2O_2 产生量较少; ② 式(2) ~ (5) 均不是该体系的主要反应, 所占比例很低, 导致 H_2O_2 向 $\cdot \text{OH}$ 转化的效率不高。但其证明了通过阴极氧化可将水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 直接氧化为 N_2 , 进一步提高了氨氮的去除率。这对于处理氨氮浓度高、磷浓度不足(无法提供可将氨氮全部转化为磷酸铵镁沉淀的磷酸盐浓度)的废水有重要意义。



2.3 氨氮去除途径分析

通过测定反应(反应条件 A 和 B)结束后氨氮

在体系内固、气和液相中的分布, 分析水中氨氮去除或转移的途径。其中, 沉淀去除的氨氮即固相中的氨氮量按式(1)计算, 即将初始溶液中总磷质量减去反应后水中残留的总磷质量, 认为是沉淀的磷量, 再根据反应体系沉淀中磷的质量分数(见表 1), 求出生成沉淀的质量, 然后按沉淀物中 N 的质量分数换算出沉淀去除的氨氮量及其占总氨氮量的百分比。值得注意的是, 由表 1 发现, 在反应条件 A 和 B 下生成的沉淀中, $\text{Mg} : \text{N} : \text{P}$ 的物质的量之比并非如磷酸铵镁分子式的 $1 : 1 : 1$, 其中 Mg 和 P 对 N 的物质的量之比均高于 1, 说明还有其他形式的 Mg 和 P 沉淀。但相对而言, 采用石墨毡阴极的沉淀中 Mg 和 P 对 N 的物质的量之比接近不锈钢阴极沉淀更接近 $1 : 1 : 1$, 表明采用石墨毡阴极生成的磷酸铵镁纯度略高。推测是石墨毡阴极具有更大的比表面积, 其表面可为磷酸铵镁晶体的附着提供条件, 降低了曝气对磷酸铵镁晶体生长的影响。

表 1 生成沉淀的元素组成

Tab. 1 Elemental analysis of precipitate

项 目	质量分数/%					$\text{Mg} : \text{N} : \text{P}$ (物质的量之比)
	C	H	N	P	Mg	
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.00	6.57	5.71	12.62	9.90	1 : 1 : 1
A 沉淀	2.17	6.40	5.01	12.90	11.61	1.30 : 1 : 1.13
B 沉淀	0.81	6.31	5.21	14.13	12.25	1.33 : 1 : 1.16

由于反应过程中存在曝气, 且溶液 pH 值高于 9.0, 因此溶液中部分氨氮会被吹脱去除。通过测定气体吸收液中的氨氮浓度, 可换算出曝气吹脱去除的氨氮量, 即气相中的氨氮量。最后, 将根据反应前后水中氨氮浓度差值得到的氨氮去除总量, 减去前面计算出的沉淀和曝气吹脱去除的氨氮量, 即得到通过其他途径(主要是氧化)去除的氨氮量。综上可得出不同途径去除氨氮的百分比, 结果见图 3。

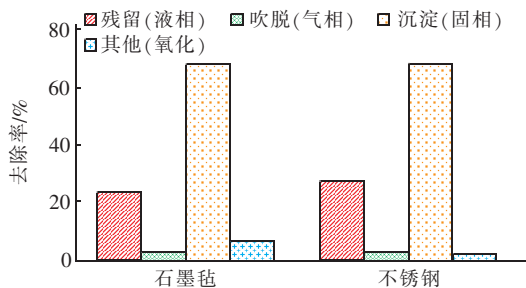


图 3 氨氮在气、液、固相中的分布

Fig. 3 Distribution of ammonia nitrogen in gas, liquid and solid phase

从图 3 可以看出, 在反应条件 A 和 B 下, 电化学沉淀作用对氨氮的去除作用居于主导地位, 分别占体系中氨氮去除总量的 68.3% 和 67.1%; 吹脱所占的比例较小, 均不到总量的 3%, 通过其他途径去除的氨氮分别为氨氮去除总量的 6.3% 和 2.8%。反应条件 A 和 B 下通过沉淀和吹脱途径去除的氨氮量相差不大, 但其他途径去除的氨氮量 A 明显高于 B。由此可见, 反应条件 A 存在沉淀与阴极氧化协同作用, 从而获得更高的氨氮去除率, 该结果可为强化电化学除氮技术提供一个新的思路。

3 结论

① Mg/改性石墨毡电极反应器在电解 1 h 后对氨氮的去除率达到 76.7%, 较 Mg/不锈钢电极反应器的氨氮去除率提高了 4.2%, 且生成的磷酸铵镁沉淀纯度更高。

② Mg/改性石墨毡电极对水中氨氮的去除主要通过电化学沉淀途径, 去除率达到 68.3%; 曝气产生的吹脱作用对氨氮的去除贡献很小(去除率在

3%以下);而改性石墨毡阴极能产生一定量的 H_2O_2 ,并在体系中进一步生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 可以将水中氨氮氧化为 N_2 ,提高了对氨氮的去除效果。

参考文献:

- [1] 金源,夏建新,张紫君. 工业废水中氨氮处理方法比较分析[J]. 工业水处理,2013,33(7):5-10.
Jin Yuan, Xia Jianxin, Zhang Zijun. Comparative analysis on the treatment of ammonia nitrogen in industrial wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2013,33(7):5-10(in Chinese).
- [2] Kruk D J, Elektorowicz M, Oleszkiewicz J A. Struvite precipitation and phosphorus removal using magnesium sacrificial anode[J]. Chemosphere,2014,101:28-33.
- [3] Hug A, Udert K M. Struvite precipitation from urine with electrochemical magnesium dosage [J]. Water Res, 2013,47(1):289-299.
- [4] 陈龙,赵剑强,张渝,等. 电化学沉淀法从废水中回收鸟粪石[J]. 环境工程学报,2014,8(12):5264-5270.
Chen Long, Zhao Jianqiang, Zhang Yu, et al. Recycling struvite from wastewater with electrochemical precipitation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2014,8(12):5264-5270(in Chinese).
- [5] 王辉,于秀娟,孙德智. 阴阳极协同作用降解有机污染物的研究进展[J]. 环境保护科学,2006,32(2):4-7.
Wang Hui, Yu Xiujuan, Sun Dezhi. Study progress on synergetic effect of anodic-cathodic electrochemical for organic pollutants degradation [J]. Environmental Protection Science,2006,32(2):4-7(in Chinese).
- [6] 高铭晶. 过渡金属/碳催化电极降解酚类污染物的研究[D]. 哈尔滨:黑龙江大学,2011.
Gao Mingjing. Study on Degradation of Phenolic Pollutants by Transition Metal/Carbon Catalytic Electrode[D]. Harbin:Heilongjiang University,2011(in Chinese).
- [7] 曾海燕,李华亮,雷恒毅,等. 活性炭纤维电极电还原产 H_2O_2 的实验研究[J]. 环境科学,2011,32(3):711-716.
Zeng Haiyan, Li Hualiang, Lei Hengyi, et al. Study on the electro-generation of H_2O_2 using an activated carbon fiber[J]. Environmental Science,2011,32(3):711-716(in Chinese).
- [8] Zhou L, Hu Z X, Zhang C, et al. Electrogenation of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode [J]. Separation and Purification Technology,2013,111:131-136.
- [9] 王时雨. 电化学阴阳极同时氧化降解苯甲酸的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
Wang Shiyu. Study on Simultaneous Effects of Anodic-cathodic Electrochemical Degeradation for Benzoic Acid [D]. Harbin:Harbin Institute of Technology,2006(in Chinese).
- [10] 黄颖,林金清,李洪临. 鸟粪石法回收废水中磷的沉淀物的组成和晶形[J]. 环境科学学报,2009,29(2):353-359.
Huang Ying, Lin Jinqing, Li Honglin. Study on the composition and crystal shape of the precipitate obtained by struvite precipitation from wastewater for phosphorous recovery[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009,29(2):353-359(in Chinese).
- [11] 宁立红. 活性炭及锰改性活性炭阴极去除氨氮的研究[D]. 哈尔滨:黑龙江大学,2013.
Ning Lihong. Study on Removal of Ammonia Nitrogen by Cathode of Activated Carbon and Manganese Modified Activated Carbon[D]. Harbin:Heilongjiang University, 2013(in Chinese).
- [12] Khataee A R, Safarpour M, Zarei M, et al. Electrochemical generation of H_2O_2 using immobilized carbon nanotubes on graphite electrode fed with air: Investigation of operational parameters [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry,2011,659(1):63-68.



作者简介:丁文川(1969-),男,江苏淮安人,博士,教授,主要研究方向为废水和固体废弃物处理与资源化、电化学高级氧化技术。

E-mail:dingwenchuan@cqu.edu.cn

收稿日期:2019-03-12