

网络出版时间:2016-10-09 10:08

DOI:10.13207/j.cnki.jnwfufu.2016.11.015

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20161009.1008.030.html>

三维电极法去除废水中氨氮的研究

穆甜¹, 郭新超¹, 孙长顺²

(1 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2 陕西省环境科学研究院, 陕西 西安 710061)

【摘要】 **【目的】**分析三维电极法去除氨氮的主要途径及其氧化机理。**【方法】**以石墨棒为阳极、不锈钢直筒为阴极、柱状活性炭为粒子电极,自制三维电极反应装置对废水中的氨氮进行处理,考察电解时间、电解电压、电解质(氯离子)浓度和 pH 值对氨氮去除效果的影响,并对氨氮的去除机理进行分析。**【结果】**在一定范围内,三维电极对氨氮的去除效果会随着电解电压、电解时间、电解质浓度的增大而上升;当电解电压为 9 V,电解时间 50 min,以 0.02 mol/L 的 NaCl 作电解质,在废水 pH 呈中性时,三维电极反应装置对废水中氨氮的去除效果最好,去除率最高可达 70%。通过试验数据及理论分析可知,氨氮的去除途径主要有 2 种:一是游离氨(NH₃)在电极上直接氧化转化成 N₂;二是当体系中存在一定浓度的氯离子时,铵离子(NH₄⁺)发生间接氧化反应生成 N₂。极少量亚硝氮和硝氮的生成表明体系内有少量的氨氮通过·OH、O₃等中间氧化活性物质间接氧化。**【结论】**三维电极法在适宜条件下对废水中的氨氮有着良好的去除效果,并具有反应时间短和二次污染小等特点。

【关键词】 氨氮;直接电化学氧化;间接电化学氧化;氯离子

【中图分类号】 X703

【文献标志码】 A

【文章编号】 1671-9387(2016)11-0104-07

Removal of ammonia nitrogen in wastewater by three dimensional electrode method

MU Tian¹, GUO Xinchao¹, SUN Changshun²

(1 School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology,

Xi'an, Shaanxi 710055, China; 2 Shaanxi Provincial Academy of Environmental Science, Xi'an, Shaanxi 710061, China)

Abstract: **【Objective】** This study investigated the main method to remove ammonia nitrogen and the oxidation mechanism using three dimensional electrode method. **【Method】** Three dimensional electrode reactor was used to treat ammonia nitrogen in simulative domestic sewage with graphite as anode, stainless steel as cathode, and columnar activated carbon as particle electrode. Factors influencing removal rate of ammonia nitrogen (electrolysis time, voltage, concentration of electrolyte (chloride ions) and initial pH) were optimized and the removal mechanism was analyzed. **【Result】** With certain range, removal of ammonia nitrogen by three-dimensional electrode was increased with the increase of electrolysis voltage, electrolysis time, and electrolyte concentration. The removal rate reached 70% under the optimal conditions of voltage 9 V, electrolysis time 50 min, sodium chloride 0.02 mol/L and neutral initial pH. There were mainly two pathways to remove ammonia nitrogen. One was free ammonia was converted to nitrogen gas by direct oxidation, while the other was ammonium ions were converted to nitrogen gas by indirect oxidation with chloride ions. Small amount of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen were generated, indicating that partial

【收稿日期】 2015-05-21

【基金项目】 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2011KTZB03-03)

【作者简介】 穆甜(1989—),女,陕西咸阳人,在读硕士,主要从事电化学催化氧化废水研究。E-mail:279417112@qq.com

【通信作者】 孙长顺(1975—),男,陕西西安人,高级工程师,博士,硕士生导师,主要从事污水处理研究。

E-mail:478456578@qq.com

ammonia nitrogen was indirectly oxidized by active oxide such as hydroxyl radical.【Conclusion】 Three-dimensional electrode method had good ammonia removal efficiency from wastewater under the suitable conditions with short reaction time and less secondary pollution.

Key words: ammonia nitrogen; direct electrochemical oxidization; indirect electrochemical oxidization; chloride ion

三维电极技术是一种新型电化学技术,其将粒状工作电极材料装填在二维电解槽中并使填充的电极材料表面带电而成为新的一极,也叫做第三电极或粒子电极,第三电极表面因带电会发生电化学反应^[1-2]。与传统的二维电解槽相比,三维电极反应器能够增大电解槽的面体比,提高有效电极面积,具有传质系数大、电解效率高等优点^[3]。近年来,三维电极技术在废水治理方面得到了广泛的研究和应用。大量研究资料表明,该技术目前主要用于难降解有机废水和含金属离子废水的处理,并且都能取得较好的处理效果^[4-5]。

三维电极法具有工艺设备简单、反应可控程度高等特点,使其成为具有潜在应用前景的污水处理技术,一些研究者已开展了采用该技术处理生活污水的探索性研究,如汪定国等^[6]研究了电解时间、电流密度、电解质浓度等因素对生活污水中污染物电解效果的影响;赵美英^[7]探讨了三维电极反应器各工艺参数对城市污水二级出水中 COD、NH₃-N 去除效果的影响。但综观现有的相关研究,其中对工艺参数和有机物降解机理方面的研究居多,而对污水中氨氮去除效果和去除机理方面涉及较少。为此,本研究采用三维电极法处理模拟废水中的氨氮,考察电解时间、电解电压、Cl⁻ 浓度和 pH 值等因素对氨氮去除效果的影响,并探讨氨氮的转化途径与机理,以期三维电极法在废水氨氮处理方面的应用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验装置

本研究采用的三维电极试验装置如图 1 所示。装置为柱状结构;阳极为直径 30 mm 的石墨棒,置于中央;阴极为高 650 mm、直径 150 mm 的不锈钢直筒;填充材料为粒径 1~2 mm 的柱状活性炭,填充高度 500 mm;直流稳压电源提供电压。该反应装置置于室内,暴露在空气当中,与外界无气压差,试验的环境温度 20~25 ℃。采集氨气时密封装置顶端,抽气泵抽气并用 0.01 mol/L 的硫酸溶液吸收。

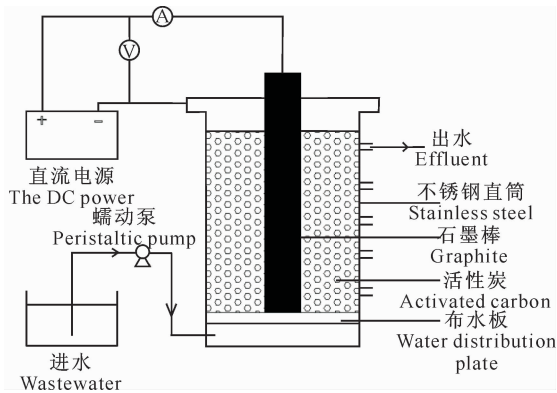


图 1 三维电极试验装置

Fig. 1 Experimental device of three-dimensional electrode

1.2 试验水样

称取一定量的葡萄糖、氯化铵、磷酸二氢钾,配制成 COD≈400 mg/L,氨氮≈20 mg/L,TP≈4 mg/L 的模拟废水;电解质采用无水硫酸钠(Na₂SO₄)或氯化钠(NaCl),试验所用试剂均为分析纯。

1.3 试验方法

1.3.1 活性炭粒子电极的吸附平衡处理 活性炭粒子对氨氮具有一定的吸附作用,为消除电解过程中吸附作用的发生,先对其进行吸附处理。首先,用去离子水清洗活性炭粒子,并自然干燥;将干燥后的活性炭装填在反应装置中,废水以连续流的方式自下而上进入装置,每隔 24 h 取样测定出水的氨氮浓度,直至进出水氨氮浓度差值不大,可认为粒子电极已达到吸附平衡状态。

1.3.2 三维电极电解试验 粒子电极吸附平衡后,通电进行电解试验。在此期间废水仍以连续流的方式,由装置下端进入反应区,上端排出。为避免活性炭上已吸附的氨氮发生解析,因此试验中未用去离子水或自来水对反应装置进行冲洗。通过改变电解时间、电解电压、电解质浓度和 pH 值等试验参数来确定去除氨氮的最佳条件。氨氮的去除率按下式计算:

$$\eta = [(A_0 - A_1) / A_0] \times 100\%.$$

式中:η 为去除率(%),A₀ 为进水中氨氮的质量浓度(mg/L),A₁ 为电解后出水中氨氮的质量浓度

(mg/L)。

1.3.3 三维电极法去除废水中氨氮最佳条件的确定 (1)电解时间对氨氮去除效果的影响。电解时间用水力停留时间来表征,水力停留时间即废水在装置反应区内的停留时间。本试验装置上设有 5 个出水口,调节进水流量使废水在流出 5 个出水口之前的水力停留时间自下而上分别是 10,20,30,40,50 min,故从 5 个出水口采集的水样所经历的电解时间分别为 10,20,30,40,50 min。固定电解电压为 9 V,投加 0.02 mol/L NaCl 作电解质,进水 pH 为 6.5~7.5,通电进行电解试验,在 5 个出水口分别取样,测定不同出水口水样中的氨氮(NH₃-N)、硝氮(NO₃-N)、亚硝氮(NO₂-N)含量。

(2)电解电压对氨氮去除效果的影响。进水 pH 为 6.5~7.5,电解质为 0.02 mol/L NaCl,在电解时间 50 min 时取样,改变电源电压,分别在电压为 3,5,7,9,11 V 时进行电解试验,测定出水中氨氮(NH₃-N)、硝氮(NO₃-N)、亚硝氮(NO₂-N)含量。

(3)电解质及其浓度对氨氮去除效果的影响。固定电解电压为 9 V,进水 pH 为 6.5~7.5,分别以 0.01 mol/L 的 Na₂SO₄ 和 0.02 mol/L 的 NaCl 作电解质(废水电导率相同),在电解时间为 10,20,30,40,50 min 时,测定不同电解质体系中出水氨氮(NH₃-N)、硝氮(NO₃-N)、亚硝氮(NO₂-N)含量,对比分析电解质对氨氮去除效果的影响。

(4)进水 pH 对氨氮去除效果的影响。在电解电压为 9 V,电解时间为 50 min 的条件下,0.02 mol/L NaCl 作电解质,用 H₂SO₄ 和 NaOH 调节进水的 pH 值,分别在 pH 值为 3,7,11 时进行电解试

验,测定出水中氨氮(NH₃-N)含量。

1.4 废水中氨氮去除的主要途径及氧化机理分析 根据 1.3 节中试验数据确定三维电极法去除废水中氨氮的最佳条件,按“氮的输入量”与“氮的输出量”计算最佳条件下电解试验中废水的氮平衡关系,并结合三维电极法对氨氮去除效果的相关文献报告^[8-10]进行参照对比,分析说明三维电极法去除废水中氨氮的主要途径。其中氮的输入量为进水氨氮含量(用含氮量表示),氮的输出量包括出水中的氨氮、硝氮、亚硝氮、氨气、氮气(均用含氮量表示)。

结合电化学法氧化氨氮废水的相关文献,对1.3节中试验所得结果进行分析归纳,从电化学氧化氨氮的两种作用:直接氧化作用和间接氧化作用(其中间接氧化作用又可分为含 Cl⁻ 的间接氧化,以及羟基自由基、臭氧等活性氧化物质的间接氧化),来阐述氨氮的氧化机理。

1.5 测定指标及方法

本试验采用国家环保总局编写的《水和废水监测分析方法》(第 4 版)^[11]中规定的方法进行检测分析。NH₃-N 采用纳氏试剂分光光度法,NO₃-N 采用紫外分光光度法,NO₂-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法,环境空气和废气氨的测定采用纳氏试剂分光光度法。

2 结果与分析

2.1 电解时间对氨氮去除效果的影响

电解时间为 10,20,30,40 和 50 min 时出水中氨氮(NH₃-N)、硝氮(NO₃-N)、亚硝氮(NO₂-N)的含量变化如表 1 所示。

表 1 电解时间对出水中 NH₃-N、NO₃-N 和 NO₂-N 含量的影响

Table 1 Effect of electrolysis time on contents of NH ₃ -N, NO ₃ -N and NO ₂ -N in effluent				mg/L			
电解时间/min Electrolysis time	NH ₃ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	电解时间/min Electrolysis time	NH ₃ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N
进水 Influent	20.69	BD	BD	30	8.65	0.80	0.007 3
10	14.01	0.50	0.003 8	40	7.42	1.12	0.009 2
20	11.68	0.69	BD	50	5.92	1.21	0.006 4

注:BD 表示低于检测线。下表同。

Note:BD was below the detection line and the same as the following table. The same table.

由表 1 可见,随着电解时间的延长,NH₃-N 质量浓度逐渐下降,反应初始时去除量较大,随后逐渐减小;进水中 NO₂-N 和 NO₃-N 均低于检测下限,电解后的出水中有机少量 NO₂-N 和 NO₃-N 生成,NO₃-N 质量浓度会随着电解时间的延长而增大,NO₂-N 质量浓度随电解时间的变化规律不明显。由此可知,氨氮的去除率会随电解时间的增加而增加,电解 50 min 后其去除率可以达到 70%。在电解

刚开始时氨氮质量浓度较高,能快速的扩散到电极表面并发生反应,所以初始阶段去除量较大;反应一段时间后,体系内氨氮质量浓度降低,扩散到电极表面的量也相应减少,因此去除量相对反应初期有所减少。对于极少量氨氮转化为硝氮、亚硝氮的现象,可以用在类似的电解体系中有羟基自由基(·OH)、臭氧(O₃)等活性中间氧化性物质生成,发生了间接氧化作用^[12]来解释,但在该体系中这种作

用并不强烈。电解过程中极少量的氨氮氧化分解为 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$,而大部分氨氮通过其他途径转化去除。

2.2 电解电压对氨氮去除效果的影响

电解 50 min 时改变电源电压,出水中氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$)、硝氮 ($\text{NO}_3\text{-N}$)、亚硝氮 ($\text{NO}_2\text{-N}$) 的变化见表 2。

表 2 电解电压对出水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量的影响

Table 2 Effect of voltage on contents of $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ and $\text{NO}_2\text{-N}$ in effluent mg/L			
电解电压/V Voltage	$\text{NH}_3\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$
进水 Influent	21	BD	BD
3	10.64	0.36	BD
5	8.79	0.88	BD
7	9.26	0.98	BD
9	6.01	1.21	0.006 3
11	13.73	0.94	BD

由表 2 可知,电压小于 9 V 时,出水中氨氮的质量浓度随电压的升高而降低,去除率升高,当电压为 9 V 时,氨氮的去除率最高;但电压超过 9 V,出水中的氨氮反而随电压的进一步升高而增大,去除率下降,该现象与田婷婷等^[13]的研究结果相似。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 质量浓度随电压的增大而增大,电压大于 9 V 时其质量浓度有所下降。 $\text{NO}_2\text{-N}$ 质量浓度大都低于检测下限。在三维电极体系中的粒子活性炭会在电场作用下感应带电成为新的一极,靠近阴极部位的粒子电极感应带负电荷,相当于阴极的延伸,使阴极面积增大;同理,靠近阳极的活性炭粒子带正电荷,使得阳极也相应延伸;中间区域的活性炭可能会发生复极化,即粒子电极的一端带正电一端带负电,粒子与粒子之间形成微小电解池并发生电解反应^[14-15]。有研究表明,粒子电极电位随着槽电压的增加而增大^[16]。而电化学反应的驱动力是粒子电极与溶液之间的电位差,差值越小,电极反应速度越小,反之越大^[17]。一定范围内增加槽电压,电位梯度升高,粒子电极电位增大,促进氨氮在电极上的直接氧化分解,从而使氨氮去除率提高。体系内的 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 等氧化性物质也会随电压的升高而增多^[18],间接氧化分解少量氨氮。但电压过高会加快阴阳极上析氢析氧等副反应的速度,在相同电流密度下,副反应消耗的电流比例增大,使得氨氮氧化分解所需的电流效率降低,导致氨氮去除量下降。电压过高时电解过程中会产生大量气泡,使氨氮不能很好地吸附在电极表面,影响其直接氧化分解过程,故在电位过高

时,氨氮去除率呈现下降趋势。

测定氨气产生量时,密封试验装置,用 0.01 mol/L 的硫酸吸收液收集电解过程中产生的氨气,氨气生成量随电压的变化见图 2。由图 2 可以看出,在电解过程中有少量氨气生成,且其生成量随电解电压的增大而增大,9 V 之后有所降低。分析其生成原因有:废水进入反应区后 H^+ 和 OH^- 分别在电场的作用下向阴阳两极迁移,而该试验装置的阴极面积远大于阳极面积,相应的阴极延伸区也远大于阳极延伸区,大量的 H^+ 在阴极发生反应,使得体系中 OH^- 离子相对增多;测定进出水的 pH 显示,出水 pH 高于进水 pH,电解时体系偏碱性,促进电解液中游离氨 (NH_3) 的生成,小部分游离氨由液相转化为气相逸散到电解体系外。电压小于 9 V 时,体系 OH^- 的浓度会随电压的增加而增多,氨气溢出量呈上升趋势;而电压大于 9 V 时,推测电极上 OH^- 的副反应加剧, OH^- 浓度相对减少,氨气生成量下降。

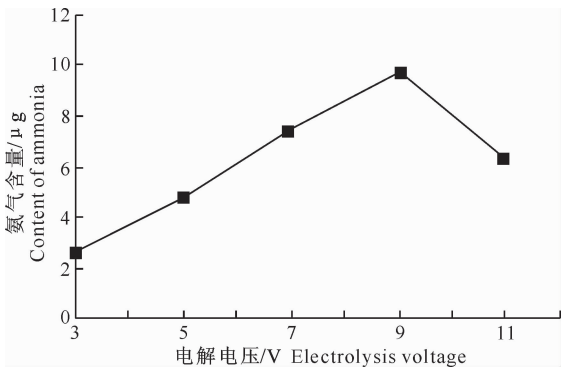


图 2 氨气生成量随电解电压的变化
Fig. 2 Changes of ammonia gas generated along with voltage

2.3 电解质及其浓度对氨氮去除效果的影响

调节电解电压为 9 V,进水 pH 为 6.5~7.5,分别以 0.01 mol/L 的 Na_2SO_4 和 0.02 mol/L 的 NaCl 作电解质(废水电导率相同),分析出水中氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$)、硝氮 ($\text{NO}_3\text{-N}$)、亚硝氮 ($\text{NO}_2\text{-N}$) 的变化,考察 Cl^- 存在时对含氮化合物的影响,结果如表 3 所示。从表 3 可以看出, NaCl 作为电解质时氨氮的去除效果明显好于惰性电解质 Na_2SO_4 ,随电解时间的延长,氨氮去除率增大, Na_2SO_4 体系较 NaCl 体系的变化平缓。 Na_2SO_4 体系出水的硝氮质量浓度随电解时间的延长而增加,但较 NaCl 体系生成量少。这是由于 Na_2SO_4 作为电解质仅提供导电支持,不参与其中的氧化还原反应,氨氮的去除主要依靠电极上的直接氧化作用;而 NaCl 不仅能提高废

水的电导率,还可在电解过程中生成氯系氧化剂(Cl_2 、 HClO 、 ClO^-)与氨氮反应生成 N_2 ^[19],该反应为间接氧化过程。氯离子的存在能大幅度提高氨氮的去除效果,并且电解时间越长效果越明显。从表

3 还可以看出,体系中硝氮的生成量远小于氨氮的减少量,且 NaCl 体系中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量高于 Na_2SO_4 体系,说明氨氮转化为硝氮的比例极小,氨氮转化的自由基反应不占主导,即便在 NaCl 体系中也如此。

表 3 电解质及其浓度对出水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量的影响

Table 3 Effect of electrolyte and its concentration on t contents of $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ and $\text{NO}_2\text{-N}$ in effluent mg/L

电解时间/min Electrolysis time	$\text{NH}_3\text{-N}$		$\text{NO}_3\text{-N}$		$\text{NO}_2\text{-N}$	
	Na_2SO_4	NaCl	Na_2SO_4	NaCl	Na_2SO_4	NaCl
进水 Influent	21.23	20.69	BD	BD	BD	BD
10	17.01	14.01	0.50	0.53	BD	0.003 8
20	15.42	11.68	0.58	0.69	BD	BD
30	14.63	8.65	0.62	0.80	BD	0.007 3
40	14.19	7.42	0.71	1.12	BD	0.009 2
50	12.37	5.92	0.78	1.21	BD	0.006 4

2.4 进水 pH 对氨氮去除效果的影响

pH 值影响氨氮和氯系氧化物(Cl_2 、 HClO 、 ClO^-)的存在状态,当溶液呈碱性时体系中的游离氨居多、有效氯以 ClO^- 为主;呈酸性时以 NH_4^+ 存在、有效氯以 HClO 为主。在以 0.02 mol/L NaCl 作电解质,电解电压为 9 V,电解时间为 50 min,用 H_2SO_4 和 NaOH 调节进水 pH 为 3,7,11 时,考察出水氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)的变化,结果如图 3 所示。

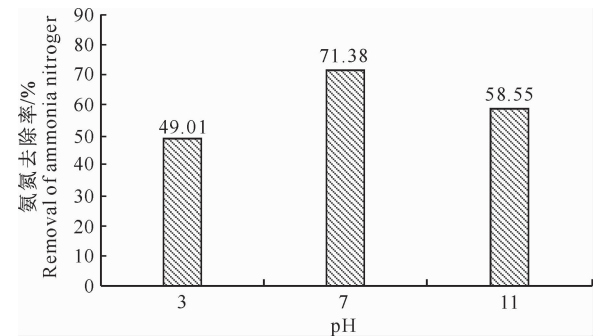


图 3 pH 对氨氮去除效果的影响

Fig. 3 Effect of pH on ammonia nitrogen removal

由图 3 可知,当溶液呈中性时,氨氮去除率最高,酸性或碱性条件下效果较差。其可能原因是:当废水呈酸性时,氨氮以铵离子存在,主要发生 2.3 节中的间接氧化反应;当溶液呈碱性时,体系中游离氨居多,主要发生电极上的直接氧化反应。由 2.3 节

可知,在废水呈中性时氨氮的去除是依靠电极直接氧化反应与氯系氧化剂作用的间接氧化反应共同完成的,且达到了最佳协同状态,所以废水偏酸或偏碱都会影响氨氮的去除。另外,在电解过程中氨氮的氧化反应与体系中 OH^- 的析氧反应存在竞争关系,电极析氧反应的发生与溶液中 pH 有关^[20]。析氧超电势随溶液 pH 值的增加而减小,当析氧电势低时,反应器中通过的电流大部分用于氧气的析出,从而使氨氮氧化的有效电流减少,降低了氨氮的去除率。综合分析,中性条件更适合该三维电极电解体系进行氨氮的转化。

2.5 氨氮去除的主要途径

通过对本试验的综合分析可得:当电解电压为 9 V,电解时间为 50 min,以 0.02 mol/L NaCl 作电解质,在废水 pH 为中性时氨氮的去除效果最好。该条件下的氮平衡关系如表 4 所示,其中,由于实验室分析仪器有限,该试验中氮气产量未测定,为推导值(进水含氮量与出水其他形式含氮量的差值),仅提供趋势以参考。根据有关文献以及表 4 数据可知,氨氮在三维电极中的转化有以下几个途径:(1)大部分氨氮氧化分解为 N_2 (主要途径);(2)少量氨氮经 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 的间接氧化作用生成硝氮和亚硝氮;(3)极少量游离氨以氨气从水中逸散。

表 4 最佳条件下三维电解体系中的氮平衡关系

Table 4 Nitrogen balance of three-dimensional electrode at optimum conditions μg

氮的输入量(进水氨氮) Nitrogen input ($\text{NH}_3\text{-N}$ of influent)	氮的输出量 Nitrogen output				
	出水氨氮 $\text{NH}_3\text{-N}$ of effluent	氮气 N_2	硝氮 $\text{NO}_3\text{-N}$	亚硝氮 $\text{NO}_2\text{-N}$	氨气 NH_3
60 270	17 760	38 851	3 630	19	10

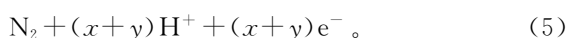
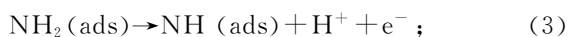
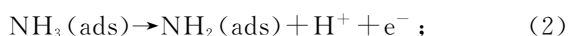
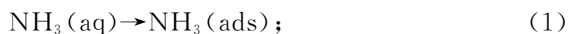
2.6 三维电解体系中氨氮氧化机理探讨

电化学氧化去除氨氮主要通过 2 种作用完成,其一是电极的直接氧化作用,即氨氮在阳极表面失

去电子被氧化;其二是中间产物的间接氧化,它分为存在 Cl^- 和不存在 Cl^- 2 种情况,存在 Cl^- 时的反应实质是折点氯化法氧化氨氮,不存在 Cl^- 时则是

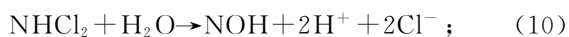
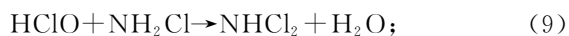
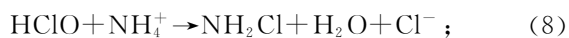
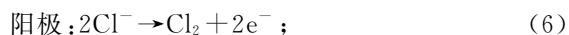
• OH、O₃ 等活性物质的氧化过程。

(1) 阳极的直接氧化作用。废水中氨氮包括游离氨(NH₃)与铵离子(NH₄⁺),两者保持着一定的平衡状态。有研究认为,在电化学反应中,当氨氮以铵离子存在时,在阳极上的直接氧化作用不明显;而以游离氨存在时,阳极表面会吸附游离氨发生直接氧化反应,最终氧化分解氨氮为氮气^[21]。Moran 等^[22]给出了游离氨的阳极氧化过程,即:



式中: $x, y=1$ 或 2 ; aq 表示游离态, ads 表示吸附态。

(2) Cl⁻ 存在的间接氧化反应。氯系氧化剂(Cl₂、HClO、ClO⁻)与铵离子(NH₄⁺)发生一系列氧化反应生成 N₂ 使得氨氮得以脱除^[23]。在电解反应中氯离子的存在能够有效地提高氨氮的氧化分解。



(3) • OH、O₃ 等活性氧化物质的间接氧化反应。从 2.3 节以 0.01 mol/L Na₂SO₄ 作电解质试验的硝氮和亚硝氮生成量可以看出,这类物质对氨氮氧化的贡献很小,这与王春荣等^[24]、郭文倩^[25]的研究结果相似,电解过程中生成的 • OH、O₃ 可将极少量的氨氮氧化成亚硝氮和硝氮,但以硝氮为主^[26-27]。



3 结 论

(1) 三维电极体系中影响氨氮去除效果的因素主要有电解时间、电解电压、电解质(Cl⁻)浓度以及 pH 值,在中性 pH 条件下,电解电压为 9 V,电解时间为 50 min,以 0.02 mol/L 氯化钠为电解质时,氨氮去除率最高可达到 70%。

(2) 废水中氨氮的去除途径有两方面。一方面

是氨氮在电极上直接氧化生成 N₂,另一方面是氯系氧化剂以及 • OH、O₃ 等活性中间产物对氨氮的间接氧化,其中氯系氧化剂将氨氮氧化成 N₂, • OH、O₃ 等活性中间产物将氨氮氧化成 NO₃-N、NO₂-N 和游离氨。废水中大部分氨氮是通过氧化分解为 N₂ 而被去除。

(3) 氨氮氧化生成 N₂ 主要是通过游离氨(NH₃)在电极上的直接氧化反应以及氯离子存在下铵离子(NH₄⁺)的间接氧化反应共同作用完成的。

(4) 氯化钠作电解质对氨氮的电化学氧化效果较惰性电解质的氧化效果更好,氯离子的存在能够有效地提高电解体系的氧化能力,电解质、pH 值等条件的变化均会影响氨氮的去除效果。

[参考文献]

- [1] 苏 建,刘 静. 三维电极技术及其在环境污染治理中的应用[J]. 化工技术与开发,2013,42(2):22-25.
Su J, Liu J. Three-dimension electrode technology and its application in environmental pollution treatment [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2013, 42(2): 22-25.
- [2] 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.
Wang X, Zhu Y L, Shi Y S, et al. Progress of research on three-dimensional electrode method used in the treatment of wastewater containing organic matter [J]. New Chemical Materials, 2011, 39(11): 39-41.
- [3] 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.
Wang Q H, Zhang H X, Ma J, et al. Development of three-dimensional electrode in refractory organic wastewater treatment [J]. Modern Chemical Industry, 2004, 24(10): 56-59.
- [4] 孟庆杰,吴 勇,柯 斌,等. 三维电极法在污水处理中的应用[J]. 环境保护与循环经济,2012(11):35-38.
Meng Q J, Wu Y, Ke B, et al. Three-dimensional electrode method in wastewater treatment [J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2012(11): 35-38.
- [5] 杨 松. 复极性三维电极反应器的改进研究[D]. 辽宁大连:大连理工大学,2004.
Yang S. Research of structure amelioration of bipolar three-dimensional electrode cell [D]. Liaoning, Dalian: Dalian University of Technology, 2004.
- [6] 汪定国,王建飞. 电催化氧化法处理生活污水研究[J]. 环境工程,2007,25(3):29-31.
Wang D G, Wang J F. Study on domestic wastewater treatment by electrocatalytic oxidation [J]. Environmental Engineering, 2007, 25(3): 29-31.
- [7] 赵美英. 三维电极法处理城市二级出水的试验研究[D]. 河北邯郸:河北工程大学,2009.
Zhao M Y. Study on three-dimensional electrode reactor dispo-

- sing the secondary effluent from municipal sewage plant [D]. Hebei, Handan: Hebei University of Engineer, 2009.
- [8] 陈金鑫. 氨氮的电化学氧化技术及其应用研究 [D]. 北京: 清华大学, 2008.
- Chen J L. Study and application of electrochemical oxidation technology for ammonia removal [D]. Beijing: Tsinghua University, 2008.
- [9] 王程远. 电化学氧化法降解水中含氮污染物的实验研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- Wang C Y. Degradation for nitrogenous pollutants in water by electrochemical oxidation [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [10] 姜 辉, 周德鸿, 陈卫国, 等. 三维电极处理氨氮废水的电化学反应特性 [J]. 中国环境科学, 2014, 34(10): 2551-2555.
- Jiang H, Zhou D H, Chen W G, et al. Preliminary exploration of electrochemical reaction characteristics in three-dimensional electrode treatment ammonia wastewater [J]. China Environmental Science, 2014, 34(10): 2551-2555.
- [11] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 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.
- Editorial board for methods for monitoring and analysis of water and wastewater of the State Environmental Protection Administration. Methods for monitoring and analysis of water and wastewater [M]. 4th ed. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 2002.
- [12] 曲久辉, 刘会娟. 水处理电化学原理与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- Qu J H, Liu H J. Water electrochemical method and technology [M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [13] 田婵婵, 李福勤. 三维电极法处理污染河水脱氮的试验研究 [J]. 工业用水与废水, 2010, 41(2): 23-25.
- Tian C C, Li F Q. Nitrogen removal performance of three-dimensional electrode technology in polluted river water treatment [J]. Industrial Water and Wastewater, 2010, 41(2): 23-25.
- [14] 谢建治, 李博文. 三维电极体系工作机理探讨 [J]. 河北农业大学学报, 2005, 28(2): 108-111.
- Xie J Z, Li B W. Study on the working principium of three-dimension electrode system [J]. Journal of Agricultural University of Hebei, 2005, 28(2): 108-111.
- [15] 周集体, 杨 松. 复极性固定床电解槽中粒子电极感应电位研究 [J]. 环境科学与技术, 2004, 27(6): 27-29.
- Zhou J T, Yang S. Study on particle electrode potential of bipolar packed electrolytic cell [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 27(6): 27-29.
- [16] 罗 劼. 三维电极体系工作原理初探 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2011.
- Luo J. Study on the working principle of three-dimensional electrode system [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2011.
- [17] 吴 薇. 复极性固定床三维电极法处理阴离子表面活性剂废水的试验研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2007.
- Wu W. Study on the degrading anion surfactants wastewater by bipolar three-dimensional electrode cell [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2007.
- [18] 陈 武, 李凡修, 梅 平. 三维电极方法降解模拟废水 COD 机理研究 [J]. 环境科学与技术, 2002, 25(1): 11-12.
- Chen W, Li F X, Mei P. Mechanism of COD degradation in wastewater using three-dimension electrode method [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 25(1): 11-12.
- [19] Panizza M, Delucchi M, Sire L. Electrochemical process for the treatment of landfill leachate [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40(10): 1721-1727.
- [20] Carlos A M H, Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 87(1): 105-145.
- [21] 褚衍洋, 杨 波, 李玲玲, 等. 氨氮在两种电解质体系下的电化学氧化 [J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(1): 71-75.
- Chu Y Y, Yang B, Li L L, et al. Electrochemical oxidation of ammonia nitrogen in two aqueous electrolytes [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24(1): 71-75.
- [22] Moran F, Cattaneo C, Mishima H, et al. Ammonia oxidation on electrodeposited Pt-Ir alloys [J]. Solidstate Electrochem, 2008, 12(5): 583-589.
- [23] 李 亮. 电化学法处理城镇污水中的氨氮 [D]. 上海: 复旦大学, 2007.
- Li L. Treatment on ammonia nitrogen of municipal wastewater using electrochemical [D]. Shanghai: Fudan University, 2007.
- [24] 王春荣, 李 灿, 胡建龙, 等. 电化学氧化除氨氮过程中羟基自由基及中间产物定量分析 [J]. 中国环境科学, 2012, 32(2): 238-241.
- Wang C R, Li D, Hu J L, et al. The quantitative analysis of hydroxyl radical produced and intermediate products in the electrochemical oxidation for ammonia removal [J]. China Environmental Science, 2012, 32(2): 238-241.
- [25] 郭文倩. 电化学法降解焦化废水中的氨氮 [D]. 山西太原: 太原理工大学, 2007.
- Guo W Q. Electrochemical removal of ammonia in coking wastewater [D]. Shanxi, Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2007.
- [26] Fleszar B, Płoszyńska J. An attempt to define benzene and phenol electrochemical oxidation mechanism [J]. Electrochemical Acta, 1985, 30(1): 31-42.
- [27] 钟 理, Kuo C H. 臭氧湿式氧化氨氮的降解过程研究 [J]. 中国给水排水, 2000, 16(1): 14-16.
- Zhong L, Kuo C H. Investigation on wet-ozonization degradation of ammonia nitrogen [J]. China Water & Wasterwater, 2000, 16(1): 14-16.