

Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂-SnO₂ 电极电解氧化含氨氮废水

徐丽丽^{1,2}, 施汉昌^{1*}, 陈金銮¹

(1. 清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:研究了含氨氮(NH₄⁺-N)废水在循环流动式电解槽中的电化学氧化, 其中阳极为 Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂-SnO₂ 网状电极, 阴极为网状钛电极. 考察了出水放置时间、进水流量和电流密度对氨氮去除的影响, 并对能耗、阳极效率和瞬时电流效率(ICE)进行分析. 结果表明, 在氯离子浓度为 400 mg/L, 初始氨氮浓度为 40 mg/L 时, 进水流量对氨氮去除的影响不大, 电流密度的影响比较大. 在进水流量为 600 mL/min, 电流密度为 20 mA/cm², 电解时间为 90 min 时, 氨氮去除率为 99.37%, 去除 1 kg 氨氮的能耗和阳极效率为 500 kW·h 和 2.68 h·m²·A, 瞬时电流效率(ICE)为 0.28. 表明电解氧化含氨氮废水具有较好的应用前景.

关键词:电化学氧化; 氨氮; 电流密度; 电流效率

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-2009-05

Electrochemical Oxidation of Ammonia Nitrogen Wastewater Using Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂-SnO₂ Electrode

XU Li-li^{1,2}, SHI Han-chang¹, CHEN Jin-luan¹

(1. ESPC Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. College of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

Abstract Electrochemical oxidation ammonia is a new method of ammonia nitrogen wastewater treatment. A study was undertaken of electrochemical oxidation ammonia wastewater in cycle mobil-electrolysis. The anode was Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂-SnO₂ expanded metal sheet electrode. The cathode was expanded metal sheet electrode. The parameters investigated were the optimal available time for the measurement of ammonia nitrogen, flowrate and current density. The energy consumption, anode efficiency and current efficiency were analysed in different current densities. Experimental results show that when the concentration of the chlorine ion was 400 mg/L and the initial ammoniac nitrogen concentration was 40 mg/L, the flowrate had little impact on ammonia nitrogen removal, but current density had greater impact. Under the condition with flowrate 600 mL/min, current density 20 mA/cm², electrolytic time 90min, ammonia nitrogen removal ratio was 99.37%. The energy consumption was 500 kW·h and the anode efficiency was 2.68 h·m²·A per kg NH₄⁺-N removed, and instantaneous current efficiency (ICE) was 0.28. Research has shown that electrochemical oxidation ammonia wastewater has better prospects.

Key words: electrochemical oxidation; ammonia nitrogen; current density; current efficiency

废水中的氨氮是指以游离氨和离子氨形式存在的氮, 主要来源于生活污水中含氮有机物的分解, 焦化、合成氨等工业废水, 以及农田排水等. 水体中高含量的氨氮会造成地表水体富营养化, 导致水草、蓝藻等生物大量繁殖, 影响水质. 因此, 去除废水中的氨氮对水体保护十分重要. 目前, 国内外去除氨氮的方法主要采用氨吹脱物化法、化学法、生物法, 这些方法各有特点, 但也有一定局限性, 不同程度地存在设备投资大、能耗多、运行费用高、废水中的氨氮不能回收利用、排到大气造成污染等问题. 还没有一种方法能高效、稳定、经济地去除废水中的氨氮, 有些工艺在氨氮被脱除的同时还带来了二次污染. 国内处理氨氮废水的主要方法是生物法, 该法是处理含氨废水最有效和比较经济的方法^[1]. 但是, 如果废水中含有不适于氧化或者影响生物转化过程的物质,

就不适宜应用该方法. 电化学法能去除氨氮和有机物, 受到广泛关注.

目前, 常用的电化学方法有电氧化法^[2]、电还原法、电凝聚法^[3]、电渗析法^[4]、电气浮法^[5]、磁电解法^[6]、微电解法^[7]等. 和其他废水处理方法比较, 电化学方法具有适应面广、可控性强、流程简短、操作方便等优点, 同时也具有能耗大、成本高、有机物分解不彻底等缺点.

电化学氧化法能有效地去除氨氮, 尤其可以同时去除废水中的其它污染物, 在处理垃圾渗滤液、制革、水体养殖、化肥厂外排废水等一些复杂高浓度

收稿日期: 2006-09-26; 修订日期: 2006-12-05

作者简介: 徐丽丽(1981~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制.

* 通讯联系人, E-mail: hanchang@tsinghua.edu.cn

氨氮废水方面的应用潜力很大^[8~11].但从国内外的研究中可以看出,电化学氧化氨氮的耗电量大,对低浓度水体的研究较少,并且研究主要偏向于应用价格昂贵的Pt电极,如Szpyrkowicz等人^[12]使用Ti/Pt和Ti/Pt/Ir电极处理制革废水,在氯离子存在时氨氮的去除率几乎为100%.由于金属氧化物电极如钨系电极克服了金属电极的缺点,因此,有必要采用金属电极进行氨氮废水的电化学氧化研究.

本试验用网状Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂-SnO₂电极为阳极,网状钛电极为阴极,研究了氨氮的电化学氧化.在相同氯离子浓度和相同初始氨氮浓度的条件下,考察了进水流量、不同电流密度对氨氮去除的影响,并对能耗、阳极效率和瞬时电流效率进行了分析.

1 材料与方法

1.1 试验装置

电化学脱氮装置主要由反应器、储水槽、电极、直流稳压电源、低温恒温水槽和蠕动泵6部分组成.试验装置如图1所示.

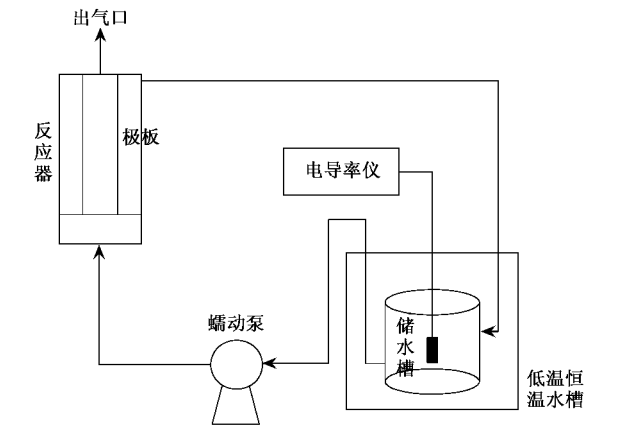


图1 试验流程示意
Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

反应器和储水槽均由有机玻璃自制而成,反应器内部净尺寸为50 mm×50 mm×140 mm,有效容积为350 mL.储水槽为圆柱形,有效容积为2 L.

反应器中刻有小槽,以便固定极板,试验中极板间距为5 cm.

电解液从反应器底部进入,经过电解氧化后从反应器上部流出,然后进入储水槽形成一个循环,反应器上部设有出气口用来收集处理反应过程中产生的气体.同时储水槽放入低温恒温水槽中(DKB-1615型,上海精宏实验设备有限公司),保持电解过程中水温恒定在20℃左右.

1.2 电极板

试验中使用的电极由北京市化工机械厂加工,阳极为Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂-SnO₂电极,极板尺寸为52 mm×100 mm×1.2 mm,极板面积为52 cm².阴极为网状钛电极,阳极和阴极的极板面积比为1:1.其中电流密度的计算是指通过极板的电流除以阳极极板的面积.

1.3 电解液的配置

实验过程中用(NH₄)₂SO₄、NaCl和去离子水配制成初始氨氮浓度为40 mg/L,初始氯离子浓度为400 mg/L的电解质溶液.

2 结果与讨论

2.1 出水放置时间对氨氮去除的影响

由于在电解结束后,电化学氧化反应还没有进行完全,在一段时间内反应还在进行,在这段时间内不易对氨氮进行测量,因此考察了出水放置时间对氨氮去除的影响,以保证实验的准确性.图2为出水放置时间对氨氮去除的影响.自配水电解60 min后放置不同时间对氨氮进行测量.从图2可以看出,放置时间对氨氮测量的影响不大,随着时间的延长氨氮浓度均在初始浓度的5%范围内波动,基本属于测量误差.因此,放置时间对氨氮测量的影响很小,可以不用考虑出水放置时间对氨氮测量的影响.

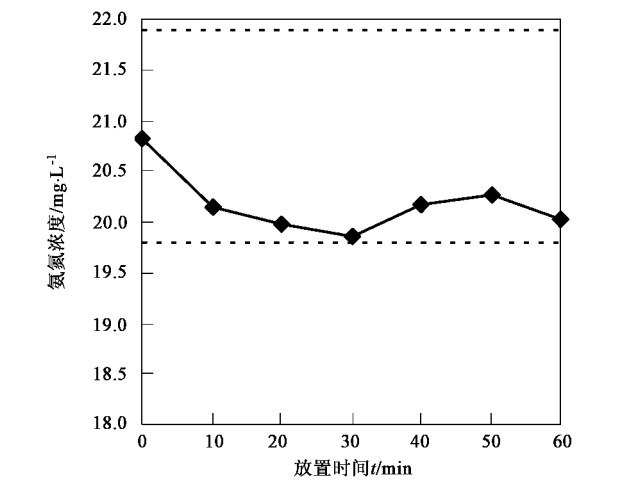


图2 放置时间对氨氮的影响
Fig.2 Effect of variant time on ammonia nitrogen

2.2 进水流量对氨氮去除的影响

用去离子水配置相同浓度的电解液,其中初始氨氮浓度为40 mg/L,初始氯离子浓度为400 mg/L.液体在反应器内的流速通过蠕动泵的转速来控制,

即液体流速和液体在反应器内的水力停留时间的选择就是选择合适的蠕动泵转速.通过调节蠕动泵的转速来控制进水流量,从而研究不同进水流量对氨氮去除的影响.从图 3 可以看出,流量对氨氮去除的影响不是很明显,电解相同的时间,氨氮浓度没有太大变化.在流量小于 600 mL/min 时,随着流量的增大氨氮浓度逐渐降低,说明在流量比较小的时候,流量对氨氮的氧化有一定的影响.但是在流量大于 600 mL/min 时,随着流量的增加氨氮浓度基本没有太大的变化,说明传质对氨氮氧化的影响比较小,即传质过程不是氨氮氧化的控速步骤,其控速步骤可能是电极反应步骤.因此选择进水流量为 600 mL/min 进行后续实验.

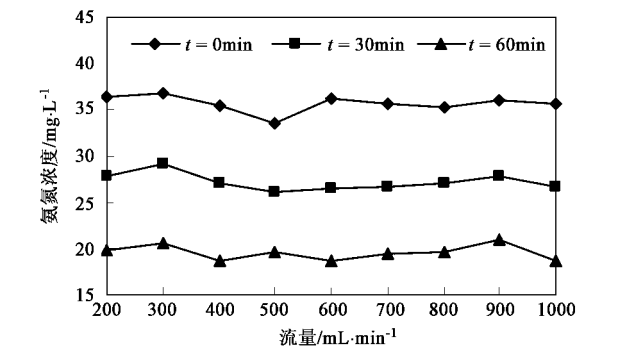


图 3 进水流量和氨氮去除的关系
Fig.3 Relation of flow and ammonia nitrogen

2.3 电流密度(j)对氨氮去除的影响

从图 4 可以看出,在较低的电流密度下,相同的电解时间,随着电流密度的增加氨氮氧化速率增大.同时从图 5 中也可以看出,随着电流密度的增加氨氮的氧化速率也增加,并且电流密度和氨氮的氧化速率呈良好的线性关系,这说明电流密度对氨氮去除的影响比较大.但是电流密度的提高对氨氮去除的增加也不是无限的,当超过某一值后,过量的电子不经过电极反应,直接进入溶液,使电流效率下降.从图 4 可以看出,在电流密度为 20 mA/cm²,电解时间为 90 min 时氨氮的浓度就接近 0,再增大电流密度,部分电量用于电解水,反而降低电流效率.

电流密度代表电极反应速度,即反应物与电极之间的电子传递速度.电流密度的提高,使这一速度加快,这样不但加快电子在电极和废水中氨氮之间的转移速率,从而加快直接氧化速度,也使电极与水或水中其它阴离子之间的电子转移速度加快,产生更多的活性中间物质,如氯气、次氯酸或者次氯酸根等,电解过程中产生的活性氯浓度如图 6 所示,这些

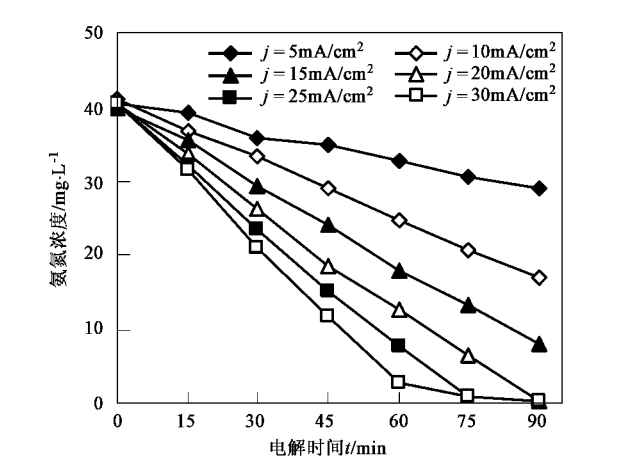


图 4 电流密度对氨氮去除的影响
Fig.4 Effect of current density on ammonia nitrogen removal

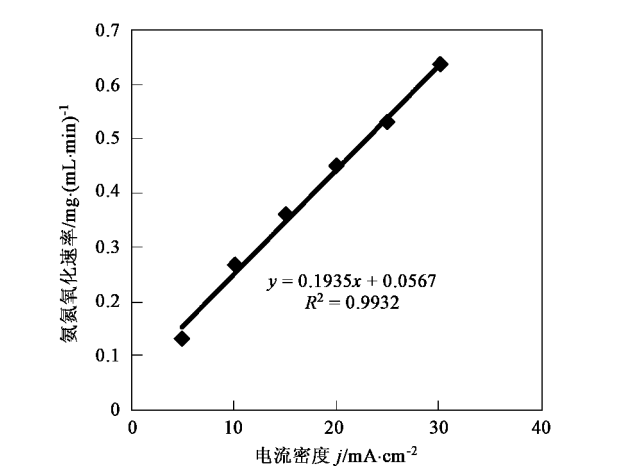


图 5 电流密度和氨氮氧化速率的关系
Fig.5 Relation of current density and ammonia nitrogen oxidation rate

物质有很强的氧化性,能够使氨氮或者氮的氧化物氧化去除,从而加快了阳极的间接氧化速度.从图 6 可以看出,在反应开始产生的活性氯浓度均较少,主要由于氧化氨氮对活性氯的消耗.低电流密度下产生的活性氯浓度较少,氨氮间接氧化反应也小,因此低电流密度下氨氮的去除率低于高电流密度.当电流密度为 25 mA/cm²和 30 mA/cm²,电解时间分别为 75 min 和 60 min 时,氨氮降解完,此后即产生较多的活性氯.

为了加速氨氮的氧化去除,降低能耗,在电解反应前向溶液中加入氯离子.图 7 为电解过程中氯离子浓度的变化.从图 7 可以看出,随着电流密度的增加,氯离子的消耗也随着增加,这说明在电解过程中,氯离子在阳极放电,生成活性氯氧化降解氨氮.

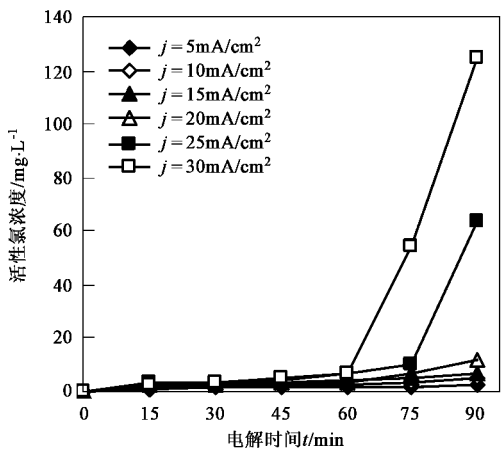


图 6 电解过程中产生的活性氯浓度

Fig.6 Concentration of active chlorine in the electrolysis

在反应开始产生的活性氯都用来氧化降解氨氮,产生的活性氯比较少,因此氯离子的下降幅度也比较小.但是在氨氮降解完全以后,产生大量的活性氯,氯离子的下降幅度也随着增大.

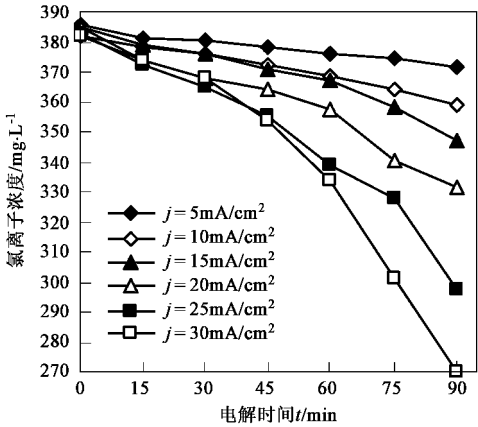


图 7 电解过程中氯离子浓度的变化

Fig.7 Change of concentration of chlorine ion in the electrolysis

图 8 为不同电流密度下电解时间和能耗(去除 1 g 氨氮所消耗的电能)的关系.从图 8 可以看出,在相同的时间内能耗随着电流密度的增加而增加.相同电流密度时,能耗随电流密度增加基本没有太大变化.但是在电解时间相同的条件下,不同电流密度之间能耗的变化较大.在电流密度较小时,随着电解时间的延长,能耗增加比较小,在电流密度小于 20 mA/cm²,在 10 min 时达到最大值,10 min 后能耗曲线几乎是平行的.但是在电流密度比较大时,随着电解时间的延长能耗增加比较大,到 90 min 时达到最高点.所以从电流密度和时间对能耗的影响考虑,在满

足氨氮去除要求的情况下应尽量缩短电解反应时间,减小电流密度.

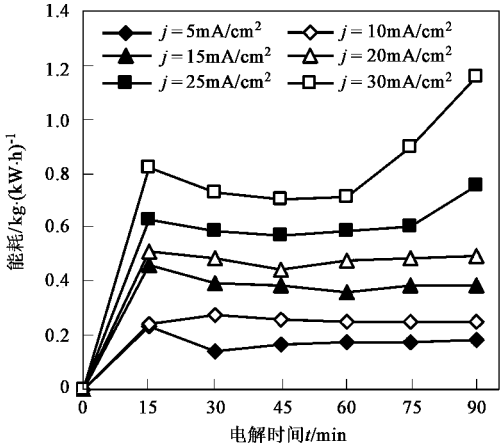


图 8 电流密度对能耗的影响

Fig.8 Effect of current density on energy consumption

图 9 为不同电流密度下电解时间和阳极效率(单位时间单位面积单位电流去除氨氮的质量)的关系.从图 9 可以看出,在前 10 min 阳极效率快速上升,电流密度越小上升得越快.但是在电解时间相同的情况下,随着电流密度的增加阳极效率逐渐降低.在 20 min 后随着电解时间的进行,阳极效率没有太大变化,甚至比前 20 min 还低,这可能是由于开始氨氮浓度较高,随着电解时间的延长氨氮浓度逐渐减少导致阳极效率降低.

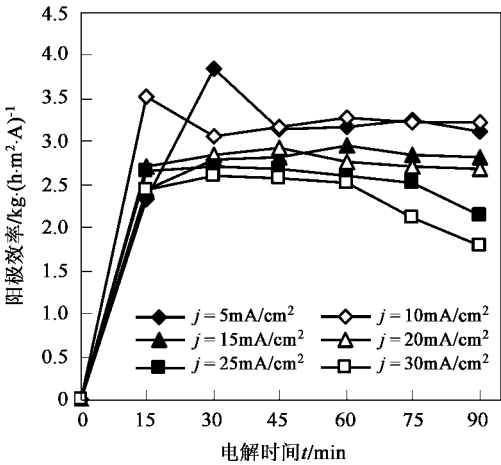


图 9 电流密度对阳极效率的影响

Fig.9 Effect of current density on anode efficiency

图 10 为电解时间和瞬时电流效率(ICE)的关系,根据 COD 的瞬时电流效率计算方法^[13],推导出以氨氮为考核因子的计算方法:

$$ICE = 3[(NH_4^+ - N)_t - (NH_4^+ - N)_{t+\Delta t}]FV/(14I\Delta t)$$
式中, $(NH_4^+ - N)_t$ 和 $(NH_4^+ - N)_{t+\Delta t}$ 为氨氮在时间 t 和 $t + \Delta t$ 的浓度(g/L), I 为电流(A), F 为法拉第常数 96 485(C/mol), 14 为氮的分子量(g/mol), 3 为转移电子数, V 为电解液的体积(L).

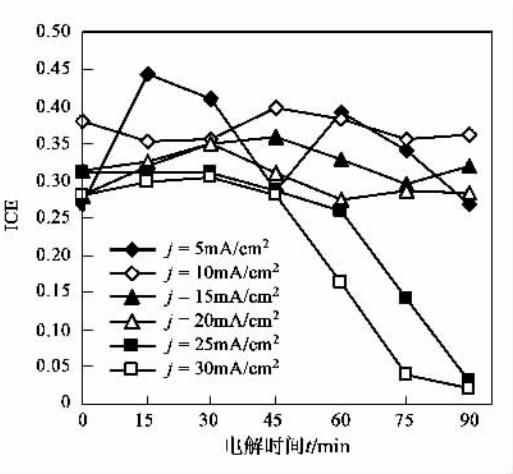


图 10 电流密度对电流效率的影响
Fig. 10 Effect of current density on ICE

从图 10 可以看出,整体瞬时电流效率并不高,最高也只有 0.45 左右,而且不同电流密度之间电流效率的变化比较大.相同电流密度时,瞬时电流效率变化不大,只有电流密度为 25 mA/cm² 和 30 mA/cm² 时,最后 30 min 瞬时电流效率急剧下降,可能是因为电流密度太大,在前 60 min 氨氮基本去除,最后 30 min 氨氮去除量比较小,导致瞬时电流效率急剧下降.相同电解时间,整体瞬时电流效率随着电流密度的增加而逐渐减小,这是因为在一开始氨氮浓度比较高,产生的副反应较少,电解产生的次氯酸或者次氯酸根主要都用来氧化氨氮,单位时间内氨氮的去除量比较大.而在电流密度较大的时候,电解产生的副反应比较多,电流密度增加,加快水的电解,使次氯酸与 OH⁻ 反应,从而抑止了次氯酸氧化氨氮,单位时间内氨氮的去除量比较小,从而导致瞬时电流效率降低.所以在以后的工作中应该研究如何减少副反应的发生,例如对 pH 的控制、水温的控制和选择最佳的氯离子浓度等.也可以考虑在阳极和阴极之间加入离子交换膜,阻止 OH⁻ 与次氯酸的反应.电流效率是实际应用中重要的经济技术指标之一,因此希望获得较高的电流效率,且尽量降低运行成本,提高实际应用价值.

3 结论

(1)在电化学氧化含氨氮废水中,进水流量对氨氮

去除的影响不大,但是电流密度对氨氮的影响比较大,氨氮的氧化速率与电流密度呈良好的线性关系.相同电流密度,氨氮浓度随着电解时间的延长逐渐降低.

(2)相同电解时间,氨氮的去除率随着电流密度的增加而增加,能耗和阳极效率也随着电流密度的增加而增加,但是瞬时电流效率随着电流密度的增加而减小.因此要减小能耗,增加瞬时电流效率,电流密度存在 1 个较佳值.

(3)在氯离子浓度为 400 mg/L,进水流量为 600 mL/min,电流密度为 20 mA/cm² 时,氨氮的处理效果比较好,电解 90 min 氨氮的去除率几乎为 100%,去除 1 kg 氨氮的能耗和阳极效率分别为 500 kW·h 和 2.68 h·m²·A,瞬时电流效率为 0.28.

(4)虽然采用 Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂-SnO₂ 电极电解氧化氨氮的效果比较好,但是从实际应用角度考虑,在保证去除效果的情况下,应尽量减小能耗,提高阳极效率和电流效率.因此,还需要对电化学氧化含氨氮废水进行进一步研究.

参考文献:

[1] 张海涛,黄霞琼.近期含酚废水处理研究动态[J].上海化工, 2001, 26(14): 4~6.

[2] 孙德智.环境工程中的高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社,2002.

[3] 贾金平.电化学方法治理废水的研究与进展[J].上海环境科学,1999, 18(1): 29~32.

[4] 陈万春.电渗析处理造纸黑液回收碱的试验研究[J].环境污染与防治,1997, 19(2): 7~10.

[5] 马志毅.电气浮对水中油类及表面活性剂去除的实验研究[J].水处理技术,1998, 24(5): 303~307.

[6] 朱又春,吴松平,林建民,等.磁电解法处理工业废水过程中的电极行为[J].环境科学,1995, 16(5): 6~9.

[7] 张天胜.铁屑内电解法处理含酚废水[J].环境保护,1997, (8): 17~20.

[8] Chiang Li-choung, Chang Juu-en, Wen Ten-chin. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate[J]. Wat Res, 1995, 29(2): 671~678.

[9] Rao N N, Somasekhar K M, Kaul S N, et al. Electrochemical oxidation of tannery wastewater [J]. Env Sci Biotech, 2001, 76: 1124~1131.

[10] Lin S H, Wu C L. Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture [J]. Wat Res, 1996, 30(3): 715~721.

[11] 林海波,费建民,张恒彬,等.电催化氧化法处理化肥厂外排废水的研究[J].工业水处理,2004, 24(4): 36~38.

[12] Szyrkowicz L, Naumczyk J, Zilio-grandi F. Electrochemical treatment of tannery wastewater using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir electrodes [J]. Wat Res, 1995, 29(2): 517~524.

[13] Comminellis Ch, Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment [J]. Appl Electrochem, 1991, 21(8): 703~708.