

城市污水脉冲电吸附技术深度脱氮

金肇岩, 胡筱敏, 孙 通, 赵 研
(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用脉冲开关电源代替传统电吸附中的直流稳压电源,用活性炭粉末为吸附材料制备电极板,并构建了脉冲电吸附反应装置. 比较了脉冲电吸附法和直流电吸附法在吸附去除模拟废水中 NO_3-N 和 NH_3-N 的去除率差异,60 min 内,脉冲电吸附法有更高的去除率. 以 NO_3-N 的去除率为判据,研究了脉冲电流的占空比和频率对氮素去除率的影响. 结果表明,在占空比 50%、频率 10^4 Hz 的条件下, NO_3-N 的去除率最高.

关 键 词: 电吸附;脉冲电场;占空比;频率;深度脱氮

中图分类号: X 552 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2019)10-1487-05

Advanced Denitrogenation of Urban Sewage with Pulse Electrosorption Technology

JIN Zhao-yan, HU Xiao-min, SUN Tong, ZHAO Yan
(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HU Xiao-min, E-mail: hxmin_jj@163.com)

Abstract: A pulse electrosorption reaction device was constructed, in which the pulse-switching power supply was used to replace the DC stabilized power supply adopted in the traditional electro-adsorption, and the activated carbon powder was used as the adsorbent material to prepare the electrode plate. The removal rates of NO_3-N and NH_3-N in the simulated wastewater using pulse electrosorption method and direct current adsorption method were compared and results show that the removal rate of the pulse electrosorption method is higher within 60 min. Taking the removal rate of NO_3-N as the index, the effects of duty cycle and frequency on nitrogen removal rate were also studied. The results show that the removal rate of NO_3-N is the highest when the duty cycle is 50% and the frequency is 10^4 Hz.

Key words: electrosorption; pulsed electric field; duty cycle; frequency; advanced denitrogenation

近年来,电吸附即电容去离子法(CDI)因其环境友好、低能耗、操作简单等优点,被广泛应用在海水淡化、苦咸水净化等净水领域^[1-3]. 电容去离子法吸引了国内外众多学者的目光,有对吸附材料碳纳米管、碳气凝胶、石墨烯^[4-7]的研究,和新型反应器微生物燃料电池与CDI的联用^[8]、流动电极CDI^[9]等的研究.

当今城市污水处理的方向应朝着高效节能低碳、深度脱氮除磷(或回收)、资源化再利用、易于

控制管理等方向发展. 城市污水处理厂的二沉池出水经过生化处理后,几乎没有可利用的碳源,针对此出水中的 NH_4-N 、 NO_3-N 等污指标,使其达到城市污水处理厂一级A标准(5 mg/L或当水温低于12℃时的8 mg/L),是目前我国污水处理厂提标改造急需解决的技术难题之一. 电吸附可去除水中 NH_4-N 、 NO_3-N 等呈离子态的污染物,因而可尝试将CDI应用到污水处理中. 传统电吸附法采用直流稳压电源提供外电场,该方法处理

较高质量浓度含盐废水时,效果尚佳,反应速度快,能耗也较低.但当处理低质量浓度废水时,例如氨氮质量浓度为 20 ~ 30 mg/L 的某城市污水处理厂的出水,去除率不高.从理论上分析,废水中作为溶剂的 H_2O 分子是极性分子,其固有偶极距的排列方向是随机的,但在外电场作用下,偶极距会发生取向极化效应,使偶极距沿电场方向排列.当阴、阳离子在电场力作用下,向电极板迁移时,已定向排列的水分子偶极距会在离子的诱导下,通过静电作用与离子结合,使离子形成稳定的水化层,从而增大迁移过程的阻力.而脉冲开关电源产生的脉冲电流具有独特的高频率通-断电特性,使通电时间比水分子极化时间更短,便可避免水分子偶极距取向极化效应的发生,削弱了离子水化层的厚度,从而降低迁移传质过程的阻力.因此,在低浓度离子的吸附中,脉冲开关电源相比直流电源,理应更具优势.

本研究采用脉冲开关电源代替直流稳压电源,给电吸附装置提供外电场,制备了活性炭电极并构建了 CDI 装置,以 $NO_3^- - N$ 的去除率为指标,考察了脉冲开关电源的占空比、频率、电压和电流对去除率的影响.

1 实验材料和方法

1.1 电极制备

将切割好的小块金属钛板在 1 mol/L 的 NaOH 溶液中于 90 ℃ 水浴 2 h,去除表面油污,用去离子水洗去表面残留的碱液,之后于 90 ℃ 水浴 2 h,去除钛板表面形成的氧化膜,再用去离子水反复冲洗表面,测定冲洗水的 pH,直至冲洗水呈中性,晾干后,用砂纸将钛板表面打磨光亮,得到钛集流板备用,如图 1a 所示.

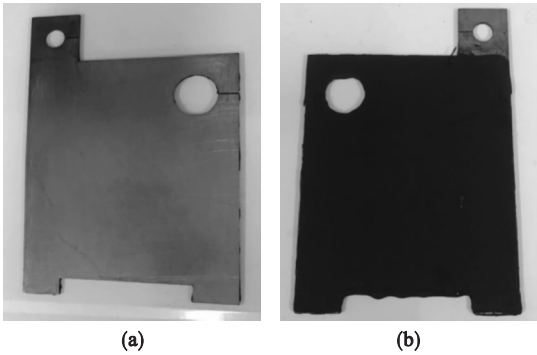


图 1 电极板
Fig. 1 Electrode

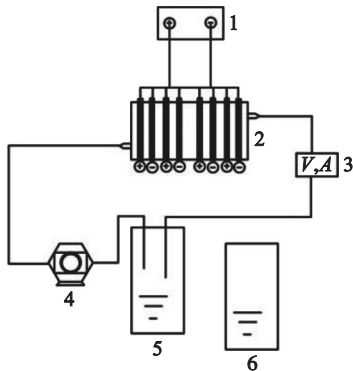
(a)—预处理钛板; (b)—制备好的涂层电极.

将活性炭粉末、黏结剂 PVDF 和导电剂石墨粉按 8:1:1 的配比,共 30 g 溶于 100 mL 二甲基乙

酰胺中,在磁力搅拌器上搅拌 12 h^[10],在充分搅拌混合均匀后,采用涂覆法将涂层浆液均匀地涂在处理好的钛板上.将涂层钛板放入 45 ℃ 的真空烘箱中,先在常压下烘 4 h,再在真空条件下烘 4 h,以确保去除残留的二甲基乙酰胺.去除涂层钛板在室温下放凉,得到涂层电极板.称取涂层前后的钛板质量,差值为活性炭涂层的质量,约为 0.5 g,如图 1b 所示.

1.2 脉冲电吸附实验

脉冲电吸附实验装置如图 2 所示,将模拟废水通过蠕动泵以一定的速度用循环进出水的方式,从储水池中抽出,流入 CDI 模块,再流回储水池.当水流循环后开始计时,到规定的吸附时长后,关停蠕动泵,打开 CDI 模块底部的阀门,待废水全部流回储水池后,关闭脉冲电源,此时完成了吸附阶段.用蠕动泵将另一个储水池中的洗脱液抽入 CDI 模块,采取一定的脱附方式(断电、反接或短接),待电极吸附的离子脱落至洗脱液后,关闭蠕动泵,打开 CDI 模块底部的阀门,洗脱液全部流回储水池,完成脱附阶段.吸附阶段和脱附阶段合并组成脉冲电吸附的一个循环,本文中每次脉冲电吸附实验由 3 ~ 5 个循环组成.在吸附阶段,每 5 min 采集水样一次,用于水质分析.在吸附阶段,利用功率仪监控每个吸附阶段的能耗,用于计算脉冲电吸附的能耗和成本.每次脉冲电吸附实验所用的涂层电极都是重新配制的,以保证初始条件相同.实验用的模拟废水均为按浓度要求自行配制的.实际废水水样来自沈阳某污水处理厂.



1—脉冲开关电源; 2—CDI模块; 3—功率仪; 4—蠕动泵;
5—储水池(吸附); 6—储水池(脱附)

图 2 脉冲电吸附实验装置示意图
Fig. 2 Schematic diagram of pulsed-CDI system

2 结果与讨论

2.1 脉冲电源的占空比对去除率的影响
控制正、负极板间电压为 1.5 V,恒速向 CDI

模块中进水,固定脉冲频率为 10^4 Hz,比较不同占空比(20%,50%,80%)的电吸附去除率, $\rho_{\text{NO}_3^-}$ 随时间的变化如图 3 所示。

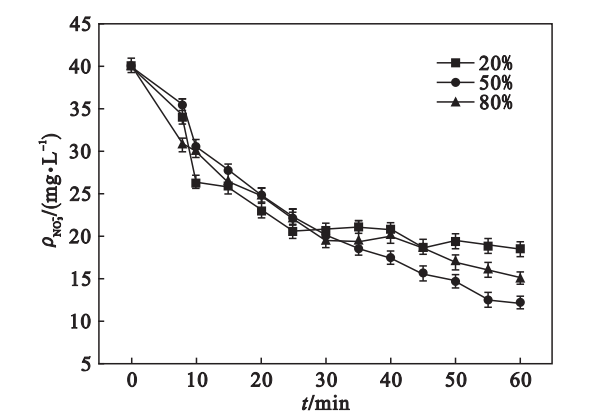


图 3 占空比对电吸附的影响
Fig. 3 Effect of duty cycle on CDI

由图 3 可知,在 60 min 的吸附时间内,处理初始浓度质量为 40 mg/L 的 NO_3^- -N 模拟废水,占空比为 20%,50%,80% 的三组实验对应的 60 min 硝酸盐氮质量浓度依次降为 15.12, 12.24, 19.4 mg/L,过高或过低的占空比都不利于离子的去除. 频率均为 10^4 Hz 时,每组实验的周期相同,均为 0.01 s,对比不同的占空比及相同通电周期 T 内的不同通电时长下的处理效率. 当占空比为 20% 时,在一个脉冲周期内 20% 的时间用于电吸附,而另外 80% 的时间发生断电脱附,周期内通电时长仅为 0.002 s,通电周期内 t_{on} (通电周期)短,变相地减小了电场力的作用时间,周期内的断电时间过长,导致更多的离子脱附回到本体溶液中去,从而影响了处理效率. 当占空比增大到 80%,周期内通电时长为 0.008 s, t_{on} 过长,接近于传统直流电源,不利于破坏取向极化效应. 占空比为 50%,在一个周期内一半时间发生电吸附,离子向极板方向迁移,另一半的时间,离子发生部分脱附,减弱浓差极化效应,使下一个脉冲周期的电吸附更容易进行,此时的去除率达到 69.4%,效果最佳. 所以,合适的占空比同样是提高去除率的关键因素。

2.2 脉冲电源频率对去除率的影响

控制正、负极板间电压为 1.5 V,恒速向 CDI 模块中进水,保持占空比为 50%,选取不同脉冲频率($10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ Hz)进行脉冲电吸附实验,以 NO_3^- -N 的即时质量浓度 $\rho_{\text{NO}_3^-}$ 与初始质量浓度 ρ_0 的比值为判定标准,对比不同频率的实验结果如图 4 所示。

由图 4 可知,当吸附时间为 30 min 时,频率

从 10^2 Hz 上升到 10^4 Hz,去除率逐渐升高, NO_3^- -N 去除率分别为 30.5%,33.25%,50.45%,而当频率达到 10^5 Hz 时,去除率却下降至 18.5%。

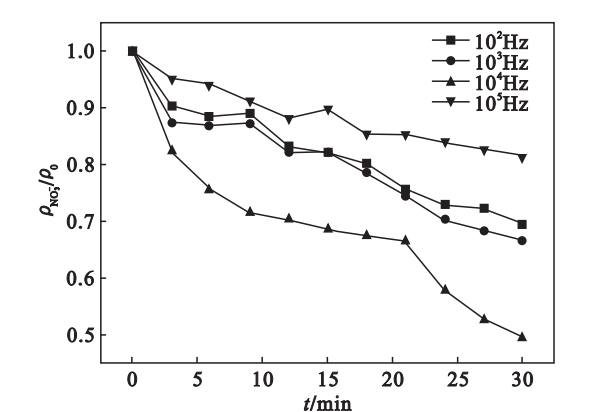


图 4 频率对电吸附的影响
Fig. 4 Effect of frequency on CDI

在电场力的作用下,离子向带异号电的极板迁移,并被吸附在双电层中,随着双电层中的离子浓度的增加,溶液中的离子进入双电层的阻力也越大,即浓差极化效应. 而单脉冲电流与直流电流最大的区别在于脉冲电流的间歇性通断特性. 正是这种通-断-通的单脉冲电流特性,使得脉冲电流在断开时,被吸附在双电层中的离子短暂地回到溶液中,削弱了溶液和双电层的浓度差,同时减小了离子迁移的阻力. 随着频率的增大,单个脉冲周期缩短,这强化了脉冲电流的属性,所以吸附去除率随着频率一起增大. 当频率过高(10^5 Hz)时,单个脉冲周期太短,导致断电期间双电层中的离子还没来得及脱附,下个通电周期又到来,不利于弱化浓差极化效应,因此, 10^4 Hz 是 NO_3^- -N 最优脉冲电吸附频率。

2.3 脉冲电吸附与直流电吸附的比较

以去离子水、硝酸钾、氯化铵配制初始硝酸盐氮、氨氮质量浓度分别为 40 mg/L 和 25 mg/L 的模拟废水. 进行两组电吸附实验,分别使用直流电源与脉冲电源以相同速率恒速向 CDI 模块中进水,其中脉冲电源控制占空比为 50%,频率为 10^4 Hz. 两种不同电吸附模式下的硝酸盐氮和氨氮质量浓度随时间变化的情况如图 5 所示。

由图 5 可知,从吸附初期开始,脉冲电吸附的效果明显优于直流电吸附,在吸附期间的每个测定时间点,脉冲电吸附的出水硝酸盐氮和氨氮浓度都低于直流电吸附的出水浓度. 随着电吸附的持续进行,观察到两组实验出水硝酸盐氮的浓度差值越来越大,说明两组电吸附的效果差异越来越明显. 直到第 60 min 电吸附结束时,直流电吸

附的出水硝酸盐氮的质量浓度为 24.6 mg/L, 氨氮出水质量浓度为 20.3 mg/L, 去除率分别为 38.5% 和 18.8%。而脉冲电吸附的出水硝酸盐氮质量浓度为 15.12 mg/L, 氨氮出水质量浓度为 5.7 mg/L, 去除率分别为 62.2% 和 77.2%。出水硝酸盐氮浓度已经达到我国《地下水质量标准》(GB/T14848—93) III 类饮用水标准中规定的 20 mg/L 以下, 出水氨氮的浓度已达到国家一级 A 排放标准。由实验结果可知, 在处理硝酸盐氮和氨氮废水时, 使用脉冲电吸附法, 去除率显著提升。

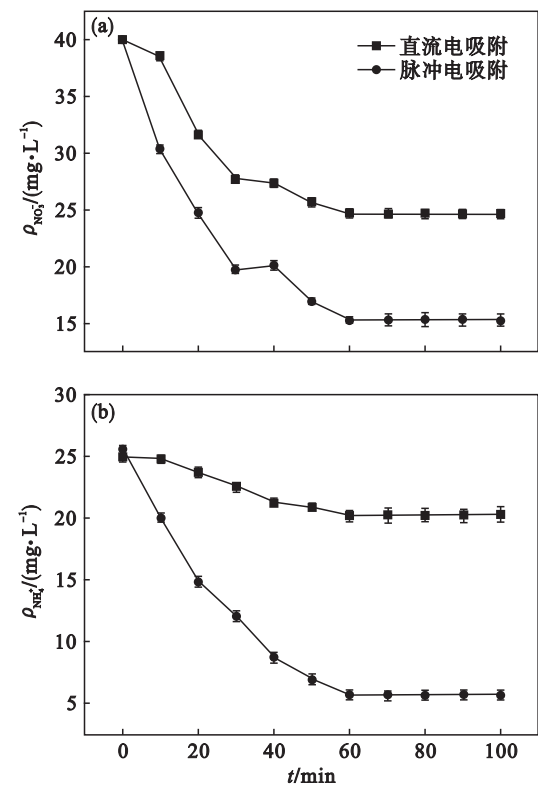


图5 两种吸附方式去除硝酸盐氮和氨氮
Fig. 5 Removal of nitrate/ammonia nitrogen by two adsorption methods
(a)—硝酸盐氮; (b)—氨氮。

2.5 实际废水的处理

实际废水采样: 在沈阳市某污水处理厂取二沉池出水。水质分析结果: COD 为 167 mg/L, NH_3-N 为 31.45 mg/L, TP 为 20.22 mg/L, pH 为 6.89, SS 为 311 mg/L, 电导率为 515 $\mu s/cm$ 。取用实际废水样品 1 L, 采用脉冲电吸附法进行脱氮处理。操作条件为: 占空比 50%, 频率 10^4 Hz, 恒电流 0.8 A, 结果如图 6 所示。

相比于实验室配置的模拟氨氮废水, 其中只含有 NH_3 离子, 而实际废水中的离子种类更多, 由电导率从 515 $\mu s/cm$ 下降至 108 $\mu s/cm$ 可知, 存在着离子竞争吸附, 与配制的模拟废水相同的条件下, 需要更多吸附-脱附循环, 才能降低氨氮

至 8.23 mg/L。

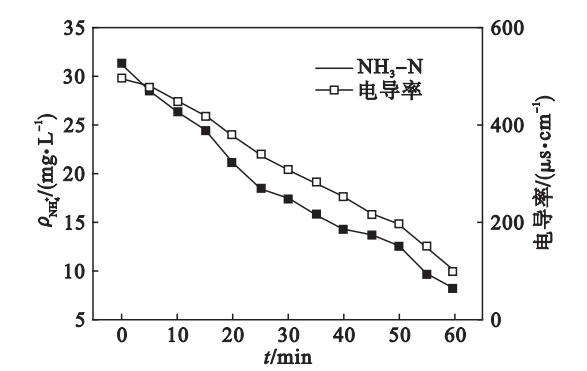


图6 脉冲电吸附法处理实际废水
Fig. 6 Treatment of actual wastewater by pulsed-CDI

3 结 论

- 1) 在污水处理厂二级出水中, 经过生化处理后几乎无生物可利用碳源的废水中 NH_4-N , NO_3-N 等污染物, 脉冲电吸附法比直流电吸附法的处理效率更高。
- 2) 脉冲电吸附优于直流电吸附的原因在于脉冲电流的周期性通断特性, 可有效降低水分子偶极矩的取向极化效应, 从而削弱离子的水化层, 减小离子在电场作用下的迁移阻力。
- 3) 单脉冲电流相比于直流电流, 其周期性通断特性能有效削弱浓差极化效应, 减小离子迁移阻力, 提高吸附率。

参考文献:

[1] Oren Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment—past, present and future (a review) [J]. *Desalination*, 2008, 228: 10–29.

[2] Zhao Y, Hu X M, Jiang B H, et al. Optimization of the operational parameters for desalination with response surface methodology during a capacitive deionization process [J]. *Desalination*, 2014, 336: 64–71.

[3] Suss M, Porada S, Sun X, et al. Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? [J]. *Energy Environmental Science*, 2015, 8: 2296–2319.

[4] Liu Y, Nie C Y, Liu X J, et al. Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(20): 15205–15225.

[5] Yoon H, Lee J, Kim S, et al. Hybrid capacitive deionization with Ag coated carbon composite electrode [J]. *Desalination*, 2017, 422: 42–48.

[6] Cai W S, Yan J B, Hussin T, et al. Nafion-AC-based asymmetric capacitive deionization [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 225: 407–415.

[7] Ma J, Wang L, Yu F. Water-enhanced performance in capacitive deionization for desalination based on graphene gel as electrode material [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 263: 40–46.