

# 电化学氧化系统循环处理工业含氨废水

徐浩然<sup>1\*</sup>, 冯向东<sup>1</sup>, 张贺<sup>1</sup>, 孙伟钢<sup>2</sup>, 吕佳慧<sup>3</sup>, 余一凡<sup>3</sup>

(1.浙江省火力发电高效节能与污染物控制技术重点实验室, 浙江 杭州 311121;

2.浙江浙能嘉华发电有限公司, 浙江 嘉兴 314000;

3.浙江浙能技术研究院有限公司, 浙江 杭州 311121)

**摘要:**将循环型电化学氧化中试系统用于对工业高浓度含氨废水的电化学氧化循环处理,研究了循环处理过程中循环液氨氮浓度、pH、浊度、温度、氯离子浓度的变化规律,并计算了处理能耗。实验结果表明,该系统能够通过循环处理使实际废水的氨氮浓度由500 mg/L下降至1 mg/L以下,提高电流密度是提高系统氨氮去除效率最有效的策略,循环过程中循环液温度和氯离子浓度应保持在合理范围内。该中试系统能够以循环处理的模式高效、稳定、低能耗地处理工业高浓度含氨废水,为更大规模的工业化应用提供了理论依据和实践经验。

**关键词:**含氨废水;电化学氧化;循环处理;工业应用;中试装置

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)S-0229-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.050

## Cyclic treatment of industrial ammonia-containing wastewater by electrochemical oxidation system

XU Hao-ran<sup>1\*</sup>, FENG Xiang-dong<sup>1</sup>, ZHANG He<sup>1</sup>, SUN Wei-gang<sup>2</sup>, LV Jia-hui<sup>3</sup>, YU Yi-fan<sup>3</sup>

(1.Zhejiang Provincial Key Laboratory of Energy Conservation & Pollutant Control Technology for Thermal

Power, Hangzhou 311121, China; 2.Zhejiang Zheneng Jiahua Power Generation Co., Ltd.,

Jiaxing 314000, China;

3.Zhejiang Energy Group R & D Institute Co., Ltd., Hangzhou 311121, China)

**Abstract:** A pilot-scale cyclic electrochemical oxidation system is developed for the electrochemical oxidation cyclic treatment of industrial wastewater containing high concentration of ammonia. The variation trends of ammoniacal nitrogen concentration, pH, turbidity, temperature and chloride ion concentration in circulating liquid are studied during the process of cyclic treatment, and the energy consumption is calculated. The results show that the system can reduce the concentration of ammoniacal nitrogen from 500 mg·L<sup>-1</sup> to less than 1 mg·L<sup>-1</sup> by cyclic treatment. Higher current density is the most effective strategy to improve the removal efficiency of ammoniacal nitrogen by the system. The temperature and chloride ion concentration of circulating liquid shall be controlled in an appropriate range during the cyclic process. This pilot-scale system can efficiently and stably deal with high concentration industrial ammonia-containing wastewater with low energy consumption in a cyclic treatment mode, which provides theoretical basis and practical experience for larger-scale industrial application.

**Key words:** ammonia-containing wastewater; electrochemical oxidation; cyclic treatment; industrial application; pilot plant

工业含氨废水具有氨氮浓度高、含盐量高、水量大的特点<sup>[1]</sup>,直接排放至环境会引起富营养化污染,导致水体缺氧并进一步影响水生生物的生长<sup>[2-4]</sup>。许多工艺被用于工业含氨废水的处理,例如折点氯化法、吹脱法、生物法、化学沉淀法、离子交换法等<sup>[5-8]</sup>。

电化学氧化法是一种环境友好型的含氨废水处理技术,具有无二次污染<sup>[9-11]</sup>、反应条件温和、易于与其他技术联用、处理成本低廉等优点<sup>[12-16]</sup>,近年来受到了科研工作者的广泛关注,但是基于电化学氧化法的工业应用仍然少有报道。目前的电化学氧化研究多借助槽式反应器,只适合实验室内小规

模的废水处理实验<sup>[17-19]</sup>。李璇<sup>[20]</sup>报道的连续型电化学反应系统能够大规模处理低氨氮浓度的工业含氨废水,但对于高氨氮浓度的工业废水则需要增大单个电极的极板有效面积或者多级反应器串联,设备成本高昂。本研究在电化学氧化反应器的基础上设计并开发了一套新型中试规模的电化学氧化系统,能够以循环反应模式处理高氨氮浓度的实际工业废水。研究了在循环处理模式下该系统对高氨氮浓度工业废水的处理能力,考察了循环处理过程中循环液氨氮浓度、pH、浊度、温度、氯离子浓度的变化,以期开发一种高效稳定的含氨废水循环处理新工艺。

收稿日期:2020-01-18;修回日期:2020-04-20

作者简介:徐浩然(1989-),男,博士,工程师,研究方向为工业废水处理,通讯联系人,xuhr\_513@163.com。

## 1 实验部分

### 1.1 实验用水

实验所用水样为某燃煤电厂精处理再生废水与氯化钠、氯化铵等药品配制而成,水样水质见表 1。

表 1 实验水样水质

	实验用水 1	实验用水 2	实验用水 3
$c(\text{NH}_4^+-\text{N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	502	251.2	492
$c(\text{Cl}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	8900	4190	2550
电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	21880	19190	10180
pH	6.96	8.18	9.16

注:实验用水的温度随环境温度的不同而变化。

### 1.2 实验装置

本循环型电化学氧化系统由电化学氧化反应器、过滤器、酸洗系统组成,如图 1 所示。待处理的废水首先进入循环水箱用试剂调节水质至实验要求。循环处理开始后,循环水首先经过过滤器滤除粒径超过  $100\ \mu\text{m}$  的悬浮物,再经由进水恒流泵输送进入电化学氧化反应器进行氨氮的去除,反应器出水返回至循环水箱。待循环液的氨氮浓度小于  $1\ \text{mg/L}$ ,循环结束,调节循环水箱中 pH 合格后外排。电化学氧化反应产物氢气和氮气随出水一起进入循环水箱,再由循环水箱顶部出口进入大气中,防止了易燃易爆气体的集聚。

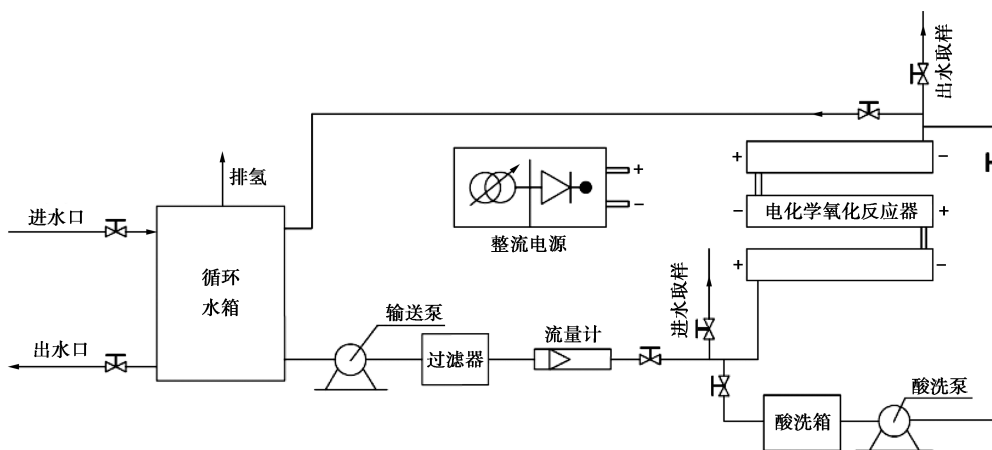


图 1 实验装置示意图

### 1.3 仪器与分析方法

电化学氧化反应器采用板式双极性电极,阳极钛基及贵金属氧化物涂层 DSA,阴极为大面积纯钛。整个电化学氧化反应器采用三级串联模式,共包含 10 块极板,极板总有效面积为  $243.2\ \text{cm}^2$ ,其首、末极板与直流电源正、负极相连。电化学氧化反应器有效容积为  $0.3\ \text{m}^3$ ,进水管和出水管预留取样口,以方便取样分析进出水水质。

溶液氨氮浓度用水杨酸分光光度法测定,使用美国哈希 DR6000 紫外可见分光光度计;pH 用德国 WTW inoLab pH 7310 酸度计测定;氯离子浓度由瑞士梅特勒 Seven Compact 离子计测定;温度由德国 DITTMER 电阻温度计测定;浊度由美国哈希 2100Q 浊度计测定。

### 1.4 实验方法

采用循环处理模式进行电化学氧化实验。根据实验需求分别控制进水水质、循环时长和反应器电流密度为恒定数值,在电化学氧化反应器进口或出口进行取样,测定水样中的氨氮浓度、浊度、pH、温

度、氯离子浓度等,根据测定结果分析变量对电化学氧化过程的影响。实验过程中始终控制反应器出口处水温小于  $40^\circ\text{C}$ ,反应器电流密度小于  $535\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ,循环液流量大于  $1.0\ \text{m}^3/\text{h}$ 。

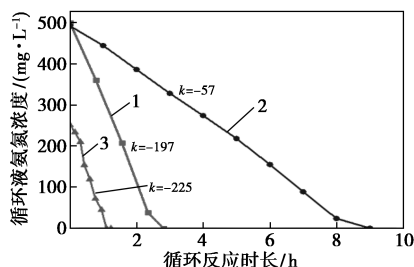
## 2 结果与讨论

### 2.1 循环处理过程中氨氮去除效率的影响因素

溶液中的氨氮可以通过电化学氧化过程被氧化去除,氧化产物主要为氮气,此外还有少量硝态氮( $\text{NO}_3^-$ )和亚硝态氮( $\text{NO}_2^-$ )<sup>[21]</sup>。氨氮的电化学氧化过程可分为直接电化学氧化和间接电化学氧化<sup>[20]</sup>。对于燃煤电厂高氯离子浓度的精处理再生废水主要通过间接电化学氧化过程来去除氨氮,即溶液中的氨氮被反应器阳极产生的强氧化物质,如活性氯( $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{OCl}^-$ )、过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、臭氧( $\text{O}_3$ )、羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )等间接氧化<sup>[15]</sup>。

以实验用水 1(电流密度  $530\ \text{mA}/\text{cm}^2$ )、实验用水 1(电流密度  $220\ \text{mA}/\text{cm}^2$ )和实验用水 2(电流密度  $530\ \text{mA}/\text{cm}^2$ )分别进行了 3 次循环电化学氧化处

理(循环水量均为 1 t)。对电化学氧化反应器进口溶液进行取样,分析了电化学氧化系统循环处理对氨氮的去除效率,结果见图 2。



- 1—电流密度 530 mA/cm<sup>2</sup>(实验用水 1);  
2—电流密度 220 mA/cm<sup>2</sup>(实验用水 1);  
3—电流密度 530 mA/cm<sup>2</sup>(实验用水 2)

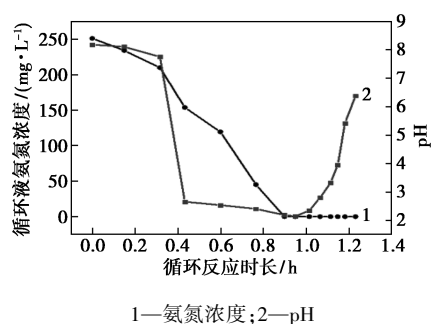
图 2 电流密度对循环处理过程中氨氮去除效率的影响

如图 2 所示,在 3 次循环处理实验中,经过不同的循环反应时长,废水的氨氮浓度最终都小于 1 mg/L。在相同初始氨氮浓度(500 mg/L)条件下,不同电流密度下系统的氨氮去除效率差别显著。在 530 mA/cm<sup>2</sup> 高电流密度实验条件下,氨氮去除曲线的拟合斜率  $k$  值为 -197,氨氮去除速率更快;在 220 mA/cm<sup>2</sup> 低电流密度实验条件下,氨氮去除曲线的拟合斜率  $k$  值为 -57,氨氮去除速率慢。对于不同初始氨氮浓度(500 和 250 mg/L)的实验废水,保持相同的电流密度(530 mA/cm<sup>2</sup>),氨氮去除曲线的拟合斜率  $k$  值(分别为 -197 和 -225)非常接近,氨氮去除速率差别不大。该结果说明,在电化学氧化循环处理模式下,电流密度对氨氮去除效率的影响很大,而初始氨氮浓度的差异对氨氮去除效率的影响可以忽略。在工业化电化学氧化循环处理应用中,可以通过提高电流密度来加快含氨废水的处理速率。

## 2.2 循环液 pH 变化

在电流密度 530 mA/cm<sup>2</sup> 条件下,对实验用水 2 进行了电化学氧化循环处理(循环水量为 1 t)。对电化学氧化反应器进口溶液进行取样,分析了电化学氧化系统循环处理过程中 pH 与氨氮浓度的变化关系,结果见图 3。

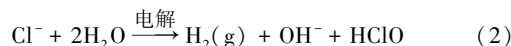
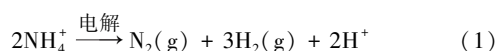
如图 3 所示,随着电化学氧化循环处理的进行,循环液 pH 呈先减小后增大的变化趋势。随着循环液氨氮浓度逐渐由 250 mg/L 下降至 0,循环液 pH 也由 8.18 逐渐降低至 2.14。在循环液中的氨氮被完全去除后,继续进行电化学氧化反应,循环液 pH 由 2.14 增大至 6.38。循环液 pH 的变化与电化学



1—氨氮浓度;2—pH

图 3 循环处理过程中循环液 pH 与氨氮浓度的变化关系

反应过程有关,当循环液中氨氮未完全反应时,主要发生式(1)的反应生成 H<sup>+</sup>,导致循环液的 pH 减小;当循环液中的氨氮被完全反应,主要发生式(2)的反应生成 OH<sup>-</sup>,导致循环液的 pH 增大。在工业化电化学氧化循环处理应用中,氨氮去除过程导致的 pH 减小能够减弱电化学反应器电极的结垢倾向,从而减少酸洗频率,氨氮完全去除后适当增大循环处理时长又可以调节循环液 pH 至近中性,从而避免了额外添加药剂调节出水 pH。



## 2.3 循环液悬浮物浓度变化

在电流密度 530 mA/cm<sup>2</sup> 条件下,对实验用水 2 进行了电化学氧化循环处理(循环水量为 1 t)。对电化学氧化反应器进口溶液进行取样,分析了电化学氧化系统循环处理过程中循环液浊度的变化规律,结果见图 4。

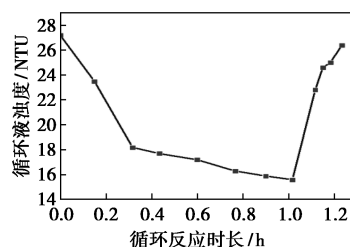


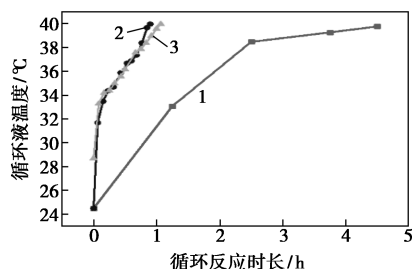
图 4 循环处理过程中循环液的浊度变化

如图 4 所示,循环液的浊度随着循环电化学氧化处理的进行,由 27.2 NTU 先快速下降至 18.2 NTU,又逐渐缓慢降低至最低值 15.6 NTU,最后再回升至 26.4 NTU。循环液浊度代表了悬浮物数量,在循环反应过程中,悬浮物数量呈现先减少后增多的趋势,该结果与循环液 pH 变化趋势吻合。由于实验用水 2 为电厂精处理再生废水,溶液中的

铁离子和氧化铁胶体浓度较高,随着循环反应的进行,循环液 pH 减小使得部分氧化铁胶体反应生成铁离子,循环液浊度减小;当氨氮完全反应后循环液 pH 增大时,大量铁离子又转化为氧化铁胶体,循环液浊度重新增大。在工业化电化学氧化循环处理应用中,应当在系统中设置过滤系统以保证循环液的浊度始终维持在 20 NTU 以下,使电化学氧化反应器正常运行。

#### 2.4 循环液温度变化

在不同环境温度(8 和 31℃)下,以不同的电流密度对实验用水 1 进行了电化学氧化循环处理(循环水量为 1 t)。对电化学氧化反应器出口溶液进行取样,分析了电化学氧化系统循环处理过程中循环液温度的变化,结果见图 5。



1—电流密度 530 mA/cm<sup>2</sup>,环境温度 8℃;  
2—电流密度 530 mA/cm<sup>2</sup>,环境温度 31℃;  
3—电流密度 220 mA/cm<sup>2</sup>,环境温度 31℃

图 5 循环处理过程中循环液的温度变化

如图 5 所示,循环电化学氧化过程中,循环液温度整体呈不断升高的趋势。这是由电极热效率和系统散热性能共同决定的。在相同的电流密度(530 mA/cm<sup>2</sup>)下,环境温度为 31℃ 时循环液从 24.5℃ 升至 40.0℃ 仅需 0.9 h;而在环境温度为 8℃ 时循环液从 24.5℃ 升至 40.0℃ 需要约 4.5 h。环境温度相同时(31℃),不同的电流密度(530 和 220 mA/cm<sup>2</sup>)下,循环液从 24.5℃ 升至 40.0℃ 所需时长分别为 0.9 和 1.1 h,升温速率几乎相同。该结果说明,循环实验时的散热效率为影响循环液升温速率的主要因素。循环液温度高于 40℃ 时溶于循环液的 HClO 和 Cl<sub>2</sub> 大量溢出,不利于氨氮氧化反应的发生,将严重影响系统的氨氮去除效率。因此在工业化电化学氧化循环处理应用中应当设置冷却系统以增大系统散热效率,保证即使在环境温度较高的运行条件下,循环液的温度始终低于 40℃。

#### 2.5 循环液氯离子浓度变化

在电流密度 260 mA/cm<sup>2</sup> 下,对实验用水 3 进行了电化学氧化循环处理(循环水量为 1 t)。对电

化学氧化反应器进口溶液进行取样,分析了电化学氧化系统循环处理过程中循环液氯离子浓度的变化规律,结果见图 6。

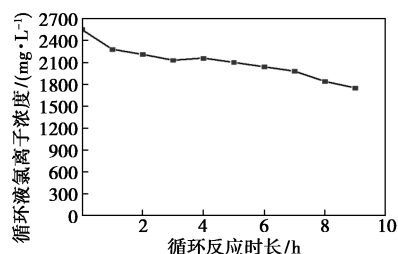


图 6 循环处理过程中循环液的氯离子浓度变化

如图 6 所示,在电化学氧化循环处理过程中,循环液氯离子浓度从 2 550 mg/L 持续下降至 1 750 mg/L。在间接电化学氧化过程中,氯离子先反应生成活性氯(Cl<sub>2</sub>、HOCl、ClO<sup>-</sup>等),然后再与氨氮进一步反应。其中部分活性氯(Cl<sub>2</sub> 和 HOCl)在循环处理过程中从循环水箱溢出至空气中,致使循环液中的氯离子浓度下降。在电化学氧化循环处理工业应用时,应当保持循环水氯离子浓度在 2 000~8 000 mg/L 范围内,过高的氯离子浓度将使溢出的有效氯增多,增大对环境的污染;过低的氯离子浓度将减弱间接电化学氧化过程,不利于系统对氨氮的去除。

#### 2.6 电化学氧化循环处理能耗

如表 2 所示,不同实验条件下电化学氧化循环处理的能耗不同,在 4 次典型循环实验中,去除每千克氨氮的能耗在 49.3~113.4 kW·h 范围内。影响能耗的主要因素包括电流密度、循环处理时长、废水水质以及系统中其他设备的能耗。

表 2 电化学氧化系统循环处理能耗

	第一组	第二组	第三组	第四组
电流密度/(mA·cm <sup>-2</sup> )	530	220	220	530
反应器平均功率/kW	13.8	6.3	8.7	13.7
去除每千克氨氮能耗/ (kW·h·kg <sup>-1</sup> )	83.8	113.4	58.1	49.3

该结果与王璟等<sup>[18]</sup>报道的实验室循环降解氨氮平均能耗 78~119 kW·h/kg 较为接近,验证了电化学氧化系统循环处理工业含氨废水中试装置的可行性。

### 3 结论

(1) 本实验设计的循环型电化学氧化系统能够

以循环模式处理实际工业含氨废水,使不同水质含氨废水的氨氮浓度分别由 500 和 300 mg/L 达到国家污水综合排放标准(GB 8978)中规定的一级排放标准(15 mg/L)以下。

(2) 电化学氧化反应器电流密度是影响循环处理过程中氨氮去除效率的主要因素,提高电流密度是提高氨氮去除效率最有效的策略。初始氨氮浓度几乎不会影响氨氮去除效率。

(3) 在电化学氧化反应第一阶段,循环液的氨氮浓度持续降低,pH 逐渐降低,悬浮物浓度不断降低;在电化学氧化反应第二阶段,循环液中的氨氮完全被去除后,pH 逐渐增大,悬浮物浓度逐渐增大。整个循环反应过程中,循环液温度不断升高,应始终控制在 40℃ 以下;循环液氯离子浓度持续降低,应始终控制在 2 000~8 000 mg/L 范围内。

(4) 实验中循环处理每千克氨氮的能耗在 49.3~113.4 kW·h 范围内,由多因素共同决定。电化学氧化循环中试实验系统和实验结果为更大规模的工业化应用提供了理论基础和实践经验。

### 参考文献

- [1] Feng Y J, Yang L S, Liu J F, *et al.* Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation [J]. *Environ Sci: Water Res Technol*, 2016, 2: 800-831.
- [2] 樊广萍, 谢江坤, 李睦, 等. 电化学氧化技术在废水处理中的应用研究[J]. *净水技术*, 2016, 35(6): 30-36.
- [3] Zhong C, Hu W B, Cheng Y F. Recent advances in electrocatalysts for electro-oxidation of ammonia [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 3216-3238.
- [4] 郭迪, 卢婵, 王玉珏. 海水养殖中氨氮的电化学氧化及残余氯和三卤甲烷的生成[J]. *水处理技术*, 2017, 43(3): 64-67.
- [5] 谢芳, 潘涌璋, 叶林顺, 等. 沸石填料电化学反应器处理氨氮废水的研究[J]. *工业水处理*, 2015, 35(5): 27-30.
- [6] 李慧婷. 电化学氧化法在工业废水处理中的应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
- [7] 秦静静. 电化学催化氧化法处理含氨废水的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.
- [8] 吴先威, 王燕, 易俊, 等. 三维电化学对养猪废水氨氮去除的影响研究[J]. *水处理技术*, 2019, 45(1): 118-121, 127.
- [9] 李旭, 王春荣, 何绪文, 等. 电化学氧化法去除微污染水中的氨氮[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(5): 1553-1558.
- [10] 陈金鑫, 施汉昌, 徐丽丽. pH 值对氨氮电化学氧化产物与氧化途径的影响[J]. *环境科学*, 2008, 29(8): 2277-2281.
- [11] Hanspeter Z, Annette R, Eberhard M, *et al.* Removal rates and energy demand of the electrochemical oxidation of ammonia and organic substances in real stored urine [J]. *Environ Sci: Water Res Technol*, 2017, 3: 480-491.
- [12] Shin Y U, Yoo H Y, Kim S, *et al.* Sequential combination of electro-Fenton and electrochemical chlorination processes for the treatment of anaerobically-digested food wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(18): 10700-10710.
- [13] Chandrakanth G, Antía P, Ganapati D Y, *et al.* Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(29): 11571-11592.
- [14] Marco P, Giacomo C. Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(20): 5470-5475.
- [15] 曹转. 电氧化技术同步去除 COD 和氨氮的技术经济评估[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
- [16] 王芬, 程云生, 侯冠军, 等. 电化学降解技术在水产养殖废水处理的研究现状及应用前景[J]. *水处理技术*, 2018, 44(7): 6-9, 25.
- [17] 李晶蕊, 李杨. 电化学法处理污水厂反渗透装置浓水实验研究[J]. *工业水处理*, 2017, 37(12): 72-75.
- [18] 王璟, 王园园, 赵剑强, 等. 火电厂高盐高氨氮废水电解除氨氮及制氯性能研究[J]. *工业水处理*, 2015, 35(7): 60-64.
- [19] 王园园. 火电厂反渗透浓水电解除氨氮及制氯性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2015.
- [20] 李璇. 循环电解槽电化学氧化法处理氨氮废水的实验研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- [21] 周明明. 电化学氧化去除氨氮的机理及其应用[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015. ■

(上接第 228 页)

回用,节约了水资源,且工程占地面积小,节省了工程投资。采用纯物理分离,使磁粉、铁红有良好的回收价值,实现了经济效益和环保效益的双赢。

### 参考文献

- [1] 尹小伟, 李芝, 罗宇坚. 手机屏研磨废水再生水厂的设计及运行[J]. *工业水处理*, 2015, 35(9): 87-89.
- [2] 邵晓华, 陈清. MBR 膜的特点及其在船舶生活污水处理中的应用研究[J]. *船舶工程*, 2019, 41(4): 125-127.
- [3] 罗助强, 王峰, 杨海真. 化学机械研磨废水处理及回用技术的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(3): 127-131.
- [4] Liu W, Cui M, Shen Y. Waste cigarette filter as nanofibrous membranes for on-demand immiscible oil/water mixtures and emulsions separation [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 549: 114-122.
- [5] 郝晓地, 王向阳, 江瀚, 等. 污水处理环境综合效益评价方法及案例应用[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(6): 6-15.
- [6] 甘杰, 杨大兵. 高磷鲕状赤铁矿制备铁红[J]. *矿产综合利用*, 2018, (5): 68-71. ■