

电催化氧化深度处理污水厂二级出水中试研究

李 诚¹, 张 浩², 顾 悦¹, 王少坡^{2,3}

(1. 天津市华博水务有限公司, 天津 300040;
2. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津 300384;
3. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384)

[摘要] 为确定电催化氧化对污水厂二级出水的处理效果及优化运行参数, 采用连续流反应器, 以天津市某污水厂二级出水为原水, 通过单因素实验考察了极板类型、极板数量、电流密度、极板间距、水力停留时间对 COD、氨氮、总氮去除效果的影响。结果表明: 对于 COD 和氨氮的去除, 钌钛电极的去除效果优于钌铱电极; 增加极板数量可以强化有机污染物的去除率。采用钌钛电极的优化运行参数: 电流密度 10 mA/cm^2 , 极板间距 8 cm , 水力停留时间 2.75 h ; 在优化条件下运行时, COD 平均去除率为 55.1% , 氨氮平均去除率为 99.6% , 总氮平均去除率为 85.9% 。综合系统消耗的电费、极板损耗费及日常维护等费用, 优化运行条件下吨水运行成本为 10.2 元 。推测氨氮及 COD 的去除机理为活性氯与 $\cdot\text{OH}$ 的共同作用。

[关键词] 电催化氧化; 二级出水; 深度处理

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)04-0113-06

Pilot-scale study on advanced treatment of secondary effluent from wastewater treatment plant by electrocatalytic oxidation

LI Cheng¹, ZHANG Hao², GU Yue¹, WANG Shaopo^{2,3}

(1. Tianjin Huabo Water Works Co., Ltd., Tianjin 300040, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 3. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: To determine the effect of electrocatalytic oxidation on secondary effluent of wastewater plants and optimize the operation parameters, a continuous flow reactor was used by using secondary effluent of a sewage in Tianjin as raw water. The effects of plate type, number of plates, current density, plate spacing, and hydraulic retention time on the removal effects of COD, ammonia nitrogen, and total nitrogen were investigated by single factor experiments. The results showed that the effect of Ti/RuO₂ electrode was better than that of Ti/RuO₂-IrO₂ electrode for the removal of COD and ammonia nitrogen. Increasing the number of plates could enhance the removal rate of organic pollutants. The optimized operating parameters of Ti/RuO₂ electrode were: current density of 10 mA/cm^2 , plate spacing of 8 cm , and hydraulic retention time of 2.75 h . Under the optimized conditions, the average removal rate of COD was 55.1% , average removal rate of ammonia nitrogen was 99.6% , and that of total nitrogen was 85.9% . The cost of electricity, plate loss and daily maintenance consumed by the system was $\text{¥}10.2$ per ton of water under optimized operating conditions. It was speculated that the removal mechanism of ammonia nitrogen and COD was the combined action of active chlorine and $\cdot\text{OH}$.

Key words: electrocatalytic oxidation; secondary effluent; advanced treatment

污水处理厂二级出水中仍含有种类繁多且结构复杂的有机污染物。有研究表明,溶解态 COD 占二级出水总 COD 的 $78.17\% \sim 86.54\%$ ^[1],且大部分为难

生物降解有机物,传统的混凝—沉淀—过滤—消毒工艺及生物法很难在深度处理中发挥优势。此外,在一些工业废水掺杂比例较高的污水处理厂中,二

级出水的COD和氨氮浓度往往较高,游离氨的高毒性容易对微生物产生抑制作用,给生化系统的稳定运行带来风险。在污水排放标准不断提高的背景下,采取技术手段对二级出水进行深度处理至关重要。

电催化氧化技术可有效去除水中的难生物降解有机物,主要是通过极板的直接氧化作用^[2]或电解过程产生的活性氧化物^[3]如·OH、HClO、O₃等,达到去除污染物的目的。其反应条件简单,无需外加试剂,避免了二次污染^[4],被称为“环境友好型技术”^[5-6]。近年来,电力行业的发展和新型极板材料的出现使得该技术被广泛用于医药^[7]、煤化工^[8]、印染、垃圾渗滤液^[9]等废水的处理中,但有关电催化氧化技术在城市污水厂深度处理中的研究和应用并不多见。

为确定电催化氧化技术对实际污水厂二级出水的处理效果,并确定优化的运行参数,实现COD、氨氮及总氮的稳定去除,笔者分别考察了极板类型、极板数量、电流密度、极板间距、水力停留时间等因素对污染物去除效果的影响,以期电催化氧化技术在污水厂二级出水深度处理领域的研究和应用提供支持。

1 材料与方法

1.1 实验装置

电催化氧化装置主要由过流式反应器(有效容积0.55 m³)、HYJ-3000E30直流稳压电源(杭州煌洋电子有限公司)、电极板(尺寸40 cm×40 cm,厚2 mm,宝鸡一辰钛电极制造有限公司)等组成,如图1所示。反应器内最多可放置4对电极板,每对电极连接独立电源,阴极与阳极的材质相同。

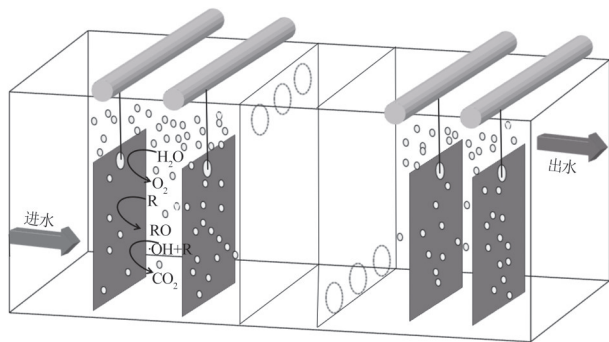


图1 电催化氧化装置

Fig. 1 Electrocatalytic oxidation device

1.2 进水水质

实验用水为天津市某污水处理厂二级出水,工业废水所占比例较大,其中COD为50~70 mg/L,氨氮为14~40 mg/L, TN为16~46 mg/L,总磷为0.1~0.2 mg/L。水样经0.45 μm滤膜过滤后进行检测,中试装置日处理水量4.8 m³。

1.3 实验步骤

(1)极板类型对比实验。分别以钨钽、钨钛2种极板作为阳极,设置电流密度为10 mA/cm²,极板间距为5 cm,水力停留时间为2.75 h,对比2种电极板对COD、氨氮、总氮、硝酸盐氮、总磷的去除效果。

(2)极板数量对比实验。选择钨钛电极作为阳极,考察极板数量分别为2对、4对时,COD、氨氮、总氮的去除效果,其他参数保持不变。

(3)单因素实验。设置电流密度为2~10 mA/cm²、水力停留时间为1.1~2.75 h、极板间距为2~10 cm,探究3个因素对COD、氨氮、总氮去除效果的影响。

1.4 分析方法

COD采用重铬酸盐法测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;总氮采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定;硝酸盐氮采用紫外分光光度法测定;总磷采用钼酸铵分光光度法测定。吨水耗电量按式(1)计算。

$$Ne = \frac{UIt}{3.6 \times 10^6 V} \quad (1)$$

式中:Ne——消耗的电量,kW·h;

U——电压,V;

I——电流,A;

V——反应器体积,m³;

t——反应时间,s。

2 结果与讨论

2.1 极板类型对污染物去除效果的影响

电极板作为电催化氧化的核心,对污染物的去除效果有至关重要的影响。理想的电极材料应具有高效稳定的催化活性和较低的制作成本,近年来形稳阳极(DSA)电极和掺硼金刚石(BDD)电极逐渐成为研究的热点^[10]。尽管BDD电极展现出更优异的催化活性,但制作成本高昂限制了其进一步应用^[11]。研究中所用电极板为钨钽和钨钛电极。设置电流密度为10 mA/cm²,极板间距为5 cm,水力停

留时间为 2.75 h,极板对数为 2 对,探讨极板类型对目标污染物去除效果的影响,结果如表 1 所示。

表 1 极板类型对污染物去除效果的影响

项目	氨氮去除率	总氮去除率	COD 去除率	总磷去除率
钨钛电极	99.9±0.01	78.1±1.5	28.3±3.0	8.3±1.0
钨铌电极	99.9±0.02	79±1.9	20.4±2.0	9.0±1.2

由表 1 可知,钨钛和钨铌电极对氨氮、总氮均有较好的去除效果,去除率分别为 99.9%、78.1%,99.9%、79%,二者无明显差异。钨钛电极对 COD 的去除率为 28.3%,高于钨铌电极作为阳极时的 20.4%。两种电极出水的硝酸盐均有 2~3 mg/L 的增加,对总磷无明显去除效果。

分析认为,极板数量一定时,2 种电极板均可高效稳定地去除氨氮和总氮,可能是因为氨氮的去除主要依靠电解产生的活性氯氧化,因此受极板种类的影响较小。由于进水总氮中 95% 为氨氮,且氨氮的氧化产物主要为 $N_2^{[12]}$,因此总氮的去除效果与氨氮的趋于一致^[13]。钨钛电极对 COD 的去除率高于钨铌电极,可能是因为钨钛电极的活性位点更多,电解产生的·OH 等活性氧化物质更多。综合考虑氨氮和 COD 的去除情况,后续实验选用钨钛极板。

2.2 极板数量对污染物去除效果的影响

以钨钛电极作阳极,设置电流密度为 10 mA/cm²、极板间距为 5 cm、水力停留时间为 2.75 h,考察极板数量对污染物去除效果的影响,结果如表 2 所示。

表 2 极板数量对污染物去除效果的影响

项目	COD 去除率	氨氮去除率	总氮去除率
2 对极板	28.3±3.0	99.9±0	78.1±2.6
4 对极板	64±4.2	98.4±0.1	70.0±2.2

由表 2 可知,当极板数量由 2 对增至 4 对时,氨氮和总氮的去除率仍然很高,分别为 98.4%、70%。COD 去除率由 28.3% 升至 64%,出水硝酸盐氮有所增加。极板数量增加时 COD 去除率明显提高,是由于极板数量增加后增大了总反应面积^[14],单位时间内系统内产生更多·OH,从而提高对 COD 的去除率。出水中硝酸盐的浓度增加可能是因为·OH 增加后发生更多副反应,推测氨氮的去除机理为·OH 和活性氯的共同氧化作用。

2.3 极板间距对污染物去除效果的影响

极板间距对电催化氧化过程有重要影响,过大或过小均不利于反应进行。阴阳极均选用钨钛电极,极板数量 4 对,设置电流密度为 10 mA/cm²、水力停留时间为 2.75 h,考察极板间距在 2、4、6、8、10 cm 条件下对目标污染物的去除效果,结果如图 2 所示。

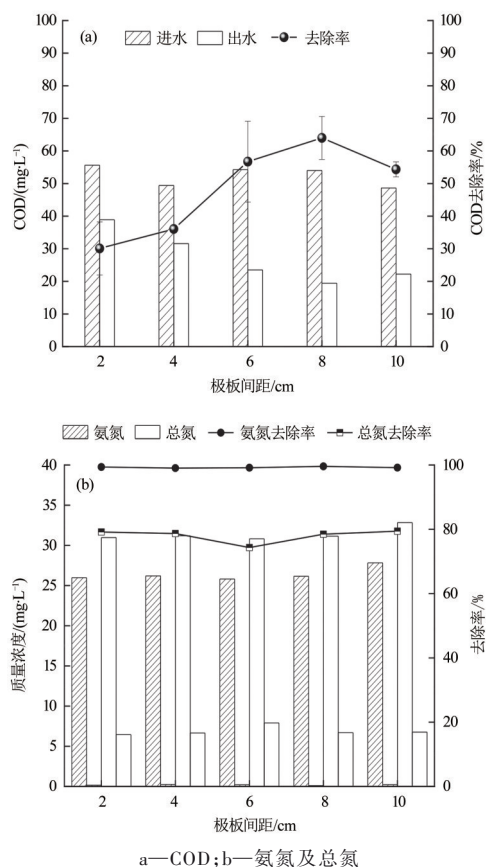


图 2 极板间距对污染物去除效果的影响

Fig. 2 Influence of plate spacing on pollutant removal effect

由图 2 可知,极板间距由 2 cm 增至 10 cm 时,COD 去除率先增加后降低,8 cm 时 COD 去除率最高为 64%;随着极板间距的增大,氨氮去除率始终维持在 99% 以上,总氮去除率维持在 74%~80%。可见极板间距的变化对 COD 去除率的影响较大,对氨氮和总氮去除率的影响较小。

极板间距减小可增大阴阳极之间的电场强度,增强电子的转移速率,降低溶液的传质阻力,从而使目标污染物被有效富集至阳极表面,因此当极板间距由 10 cm 减小到 8 cm 时,COD 去除率升高。但极板间距过小会使水温升高,加剧副反应的发生^[15],

同时能耗增加,极板易发生钝化,导致电流效率降低。因此,极板间距为2~6 cm时的COD去除率要低于8 cm时的COD去除率。综合考虑,选定最佳极板间距为8 cm。

2.4 电流密度对污染物去除效果的影响

电流密度是影响电催化氧化去除效果的重要参数之一。设置极板间距为8 cm、水力停留时间为2.75 h、极板数量4对,考察电流密度为2、4、6、8、10 mA/cm²时污染物的去除效果,结果如图3所示。

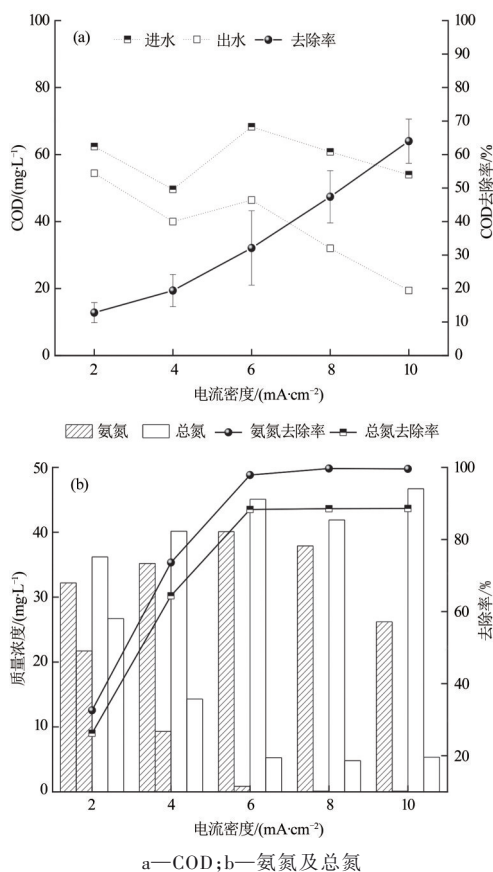


图3 电流密度对污染物去除效果的影响

Fig. 3 Influence of current density on pollutant removal effect

从图3可以看出,电流密度的变化对COD、氨氮及总氮的去除效果均有显著影响,三者的去除率均随电流密度的增加而增大。电流密度为10 mA/cm²时,出水COD达到19.4 mg/L,去除率为64%;氨氮去除率达到99.6%,实现稳定去除;总氮去除率达到89.3%。

分析认为,电流密度增加后系统内的电子转移速率加快,单位时间内产生的 $\cdot\text{OH}$ ^[16]与活性氯更多,加快了对有机物及氨氮的氧化速率,有利于污染物

的去除。电流密度较低时,氨氮的去除率优于COD,可能是因为氯离子存在时, ClO^- 较 $\cdot\text{OH}$ 优先生成^[17],而氨氮的降解主要依靠电解产生的活性氯完成,活性氯氧化物可扩散至液相主体与氨氮进行反应,这一过程类似于折点加氯法;电解产生的 $\cdot\text{OH}$ 寿命很短,只能在极板表面与有机物发生反应,因此电流密度的改变对COD去除率的影响更大。综合考虑COD、氨氮、总氮的去除效果,选取电流密度为10 mA/cm²。

2.5 水力停留时间对污染物去除效果的影响

水力停留时间是影响连续流反应器的重要参数,直接决定污染物的去除效果和处理成本。根据上述单因素实验结果,设置电流密度为10 mA/cm²、极板间距为8 cm、极板数量4对,考察水力停留时间为2.75、1.83、1.38、1.1 h(即进水流量为200、300、400、500 L/h)时,目标污染物的去除效果,结果如图4所示。

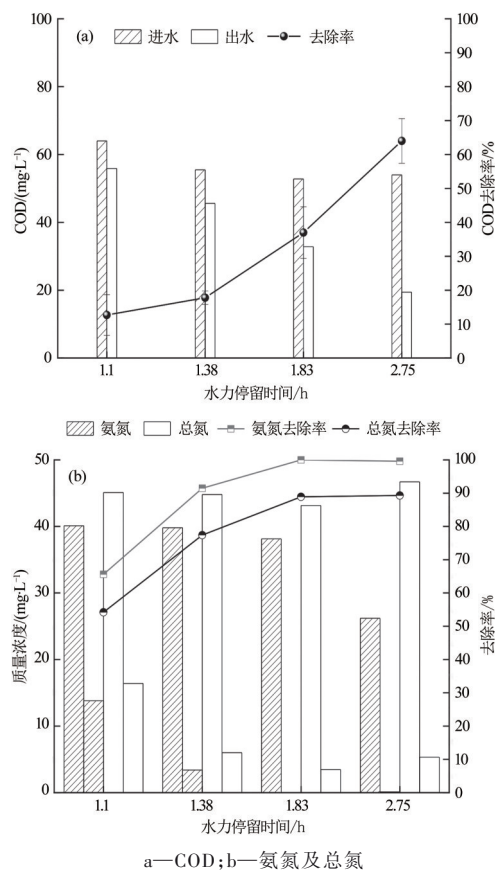


图4 水力停留时间对污染物去除效果的影响

Fig. 4 Influence of hydraulic retention time on pollutant removal effect

由图4可见,COD、氨氮及总氮的去除率随水力停留时间的减小而降低,水力停留时间为1.1 h时,各类污染物的去除率最低,COD去除率仅为12.7%,氨氮去除率为65.6%,总氮去除率为54.2%。这是因为反应器为连续流运行,随着进水流量的增加,水力停留时间变短,污水无法与极板充分接触^[17],活性氧化物质未与污染物充分反应即被排出。此外,有机物种类不同导致被降解时间不同,且 $\cdot\text{OH}$ 氧化发生在极板表面,需要一定时间以保证废水与极板进行良好接触,水力停留时间变短则缩短此过程,因此COD去除率降低最明显。当进水流量为300 L/h,即水力停留时间1.83 h时,出水COD为32.8 mg/L,优于排放限值,因此选取水力停留时间为2.75 h。

2.6 优化条件下污染物的去除效果及能耗分析

根据单因素优化实验结果,设置极板数量4对、电流密度为10 mA/cm²、极板间距为8 cm、水力停留时间为2.75 h,COD、氨氮及总氮的去除效果见图5。

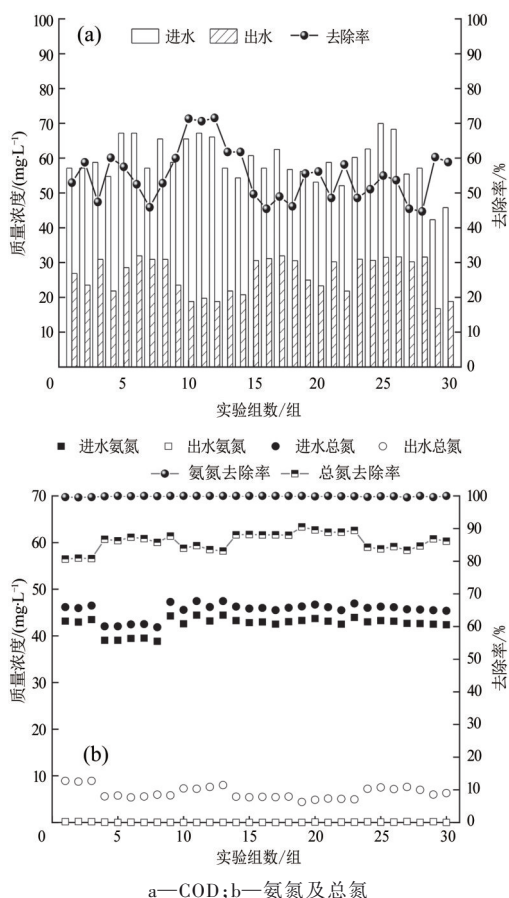


图5 优化运行条件下污染物的去除效果

Fig. 5 Pollutant removal effect under optimized operating conditions

在优化运行条件下连续运行30组,考察对COD、氨氮、总氮去除效果的稳定性。图4显示,出水COD平均质量浓度为26.5 mg/L,平均去除率为55.1%;氨氮平均去除率达99%以上,总氮平均去除率为85.9%,三类污染物的出水浓度均满足天津市《城镇污水处理厂污染物排放标准》中的A类标准。优化条件下运行时,电压为15~18 V,电流为32 A,吨水耗电量为10.6 kW·h。

2.7 运行成本核算

运行成本包括电催化氧化系统消耗的电费、极板损耗费及日常维护费。工业用电价格按0.8元/(kW·h)计,计算得到电解槽消耗的吨水电费为8.5元;电极板每1.5 a进行更换,吨水消耗电极板的费用为0.6元,维护费每年2 000元,总吨水运行成本为10.2元。

3 结论

(1)以实际污水厂二级出水为原水,综合考虑COD、氨氮、总氮去除效果,钎钛电极优于钎铌电极。

(2)单因素实验确定的优化运行条件:电流密度为10 mA/cm²,极板间距为8 cm,水力停留时间为2.75 h,此时COD平均去除率为55.1%,氨氮平均去除率为99.6%,总氮平均去除率为85.9%。优化条件下运行时,吨水运行成本为10.2元。

(3)相比于氨氮,实验条件对COD去除率的影响更大,可能是由于有机物未被很好地富集到极板表面或 $\cdot\text{OH}$ 产量不高,而扩散至液相主体的活性氯对氨氮的氧化较COD更有效。

参考文献

- [1] 王树涛,王虹,马军,等.我国北方城市污水处理厂二级处理出水的水质特性[J].环境科学,2009,30(4):1099-1104.
WANG Shutao, WANG Hong, MA Jun, et al. Analysis of the secondary effluent of municipal wastewater in North China[J]. Environmental Science, 2009, 30(4): 1099-1104.
- [2] 胡承志,刘会娟,曲久辉.电化学水处理技术研究进展[J].环境工程学报,2018,12(3):677-696.
HU Chengzhi, LIU Huijuan, QU Jiuhui. Research progress of electrochemical technologies for water treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(3): 677-696.
- [3] 张焱,黄健,丁元法,等.电化学水处理技术的研究进展[J].广州化工,2020,48(15):31-34.
ZHANG Yi, HUANG Jian, DING Yuanfa, et al. Research progress on electrochemical water treatment technology[J]. Guangzhou

- Chemical Industry, 2020, 48(15): 31-34.
- [4] 刘峻峰, 黄琳琳, 李姗姗, 等. 电催化氧化对制药废水二级出水的深度处理效能[J]. 环境工程学报, 2016, 10(11): 6269-6274.
- LIU Junfeng, HUANG Linlin, LI Shanshan, et al. Deep treatment efficiency of electrochemical catalytic oxidation for secondary effluent pharmaceutical wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(11): 6269-6274.
- [5] DAGHRIR R, DROGUI P, TSHIBANGU J. Efficient treatment of domestic wastewater by electrochemical oxidation process using bored doped diamond anode[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 131: 79-83.
- [6] MOREIRA F C, BOAVENTURA R A R, BRILLAS E, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202: 217-261.
- [7] 王立璇, 马宏瑞, 孟高飞, 等. DSA 电极催化氧化法处理制药废水的应用研究[J]. 工业水处理, 2017, 37(7): 35-38.
- WANG Lixuan, MA Hongrui, MENG Gaofei, et al. Study on the application of catalytic-oxidation process with DSA electrode to the treatment of pharmaceutical wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(7): 35-38.
- [8] 李佳欣, 陈野, 韩洪军, 等. 钛基 PbO_2 电极制备及其电催化处理煤化工废水[J]. 中国给水排水, 2019, 35(3): 111-116.
- LI Jiaxin, CHEN Ye, HAN Hongjun, et al. Preparation of Ti-based PbO_2 electrode and electrocatalytic oxidation of coal chemical wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(3): 111-116.
- [9] 岳琳, 王启山, 郭建博, 等. 电催化氧化法去除垃圾渗滤液中的氨氮[J]. 工业水处理, 2010, 30(10): 52-55.
- YUE Lin, WANG Qishan, GUO Jianbo, et al. Removal of ammonia-nitrogen from landfill leachate by electro-catalytic oxidation process[J]. Industrial Water Treatment, 2010, 30(10): 52-55.
- [10] 李杰, 李茁, 李鹏, 等. 三维电催化氧化法的研究进展与应用[J]. 应用化工, 2020, 49(12): 3221-3225.
- LI Jie, LI Zhuo, LI Peng, et al. Research progress and application of three-dimensional electrocatalytic oxidation[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(12): 3221-3225.
- [11] 徐浩, 乔丹, 许志成, 等. 电催化氧化技术在有机废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2021, 41(3): 1-9.
- XU Hao, QIAO Dan, XU Zhicheng, et al. Application of electro-catalytic oxidation technology in organic wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(3): 1-9.
- [12] 滕洪辉, 高泽, 韩丹丹, 等. 三维电极电催化氧化技术处理工业废水研究进展[J]. 水处理技术, 2020, 46(4): 12-15.
- TENG Honghui, GAO Ze, HAN Dandan, et al. Research progress of industrial wastewater treatment by three-dimensional electrode electrocatalytic oxidation technology[J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(4): 12-15.
- [13] 朱琼芳, 何家平. 电催化氧化处理电镀废水尾水研究[J]. 辽宁化工, 2020, 49(7): 752-755.
- ZHU Qiongfang, HE Jiaping. Application of electro-catalytic oxidation in treatment of electroplating wastewater tailwater[J]. Liaoning Chemical Industry, 2020, 49(7): 752-755.
- [14] 冯壮壮, 王海东, 于建, 等. 电催化氧化深度处理焦化废水的效果及能耗研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(4): 61-64.
- FENG Zhuangzhuang, WANG Haidong, YU Jian, et al. Study on the efficacy and energy consumption of the advanced treatment of coking wastewater by electro-catalytic oxidation[J]. Industrial Water Treatment, 2013, 33(4): 61-64.
- [15] 王开红, 岳琳, 郭建博. 电催化氧化法处理染料废水的影响因素及动力学[J]. 环境工程学报, 2012, 6(8): 2640-2644.
- WANG Kaihong, YUE Lin, GUO Jianbo. Affecting factors and kinetics of dye wastewater treatment by electro-catalytic oxidation process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(8): 2640-2644.
- [16] 于丽花, 薛娟琴, 张立华, 等. 操作条件对电氧化去除废水中有机污染物的影响研究[J]. 环境工程, 2017, 35(5): 6-10.
- YU Lihua, XUE Juanqin, ZHANG Lihua, et al. Influences of electro-oxidation operating conditions on phenol degradation[J]. Environmental Engineering, 2017, 35(5): 6-10.
- [17] 王永祺. 电催化-电絮凝技术高效处理船舶生活污水的效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019.
- WANG Yongqi. Research on the efficiency of electrocatalysis-electroflocculation processing ship domestic sewage[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019.

[作者简介] 李诚(1983—), 高级工程师, E-mail: 94087087@qq.com。通讯作者: 王少坡, 教授, E-mail: wspfr@sina.com。

[收稿日期] 2022-02-04(修改稿)