



除氮电解器应用于低电导率清淤尾水的性能研究

邢思奇¹, 易娟², 吴旭^{1,✉}

1. 华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 湖北华德莱节能减排科技有限公司, 武汉 430200

摘要 为解决清淤尾水总氮超标的问题, 本研究开发的除氮电解器使用泡沫铜电极作为阴极, Ti/IrO_2 作为阳极, 利用电化学作用将废水中的 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 分别在阳极和阴极发生氧化和还原反应, 最终生成氮气脱除。首先利用电化学测试极化曲线研究了阴阳两极的工作电位区间和耐腐蚀性, 然后在普通单室电解池中研究了支持电解质、电流密度和电导率对模拟废水中氨氮氧化的影响和去除动力学, 认为当电流密度在 $5\sim 50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电导率在 $200\sim 1\,000\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时, 氨氮的氧化遵循伪零级动力学。为改善低电导率尾水电解时能耗较高的问题, 本研究改进电解池构型使用的流通式电解池压缩了两极板之间的间距, 有效减少了欧姆降压, 相比于单室电解槽每降低一个数量级的氨氮节省 83.783% 的能耗。最后, 为解决过度反应导致副产物的问题, 该研究采取了顺序电解的反应路线, 并应用于真实清淤废水的处理, 实现在 80 min 内总氮浓度由 $28.174\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.919\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率达到 95% 以上, 出水总氮和氨氮浓度远低于我国《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 中一级 A 标准中规定的控制浓度, 介于我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中地表水 III 类至 II 类水质之间。本研究证明了除氮电解器对于低电导率废水的适用性, 为废水的深度脱氮提供了新的思路。

关键词 总氮去除; 清淤尾水; 电导率; 氨氮电氧化; 硝酸盐态氮电还原

在各种类型的废水排放要求中, 总氮 (total nitrogen, TN) 通常都是一个严格管控的指标, 因为过量的氮元素会引起水体的富营养化, 危害人类健康和环境生态安全。废水总氮的去除主要包括氨态氮 (NH_4^+-N) 的氧化和硝酸盐态氮 (NO_3^--N) 的还原过程, 在传统的生物反硝化过程中, 硝酸盐态氮的去除比氨氮的氧化更为困难^[1], 并且很难将氨态氮降低至足够低的水平 ($<1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。因此, 开发一种将废水中总氮处理至较低水平的技术, 以实现直接排放至天然水体, 具有重要意义。

去除水中硝酸盐氮的最常见处理方法是离子交换法^[2]、电渗析^[3] 和反渗透法^[4], 这些方法会产生浓缩的废盐水, 可能会造成二次处理问题。相比之下, 电化学处理因其便利性、低投资成本和环境友好性而受到越来越多的关注, 尤其是可能实现最终产物仅为无害的氮气^[5]。自 MONICA 等^[6] 在 1980 年报道, 通过电化学过程可以有效地去除与海水混合的生活废水中的氨和有机污染物, 之后电化学过程就开始被广泛应用于去除各种废水中的氮元素, 如制革厂、发电厂、市政及垃圾填埋场废水等。然而, 电化学技术应用于天然水体的研究较少, 原因是不同于电解质丰富的工业废水, 天然水体的电导率普遍较低, 对于含有总溶解固体小于 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的饮用水源, 电导率仅在 $50\sim 500\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 相当于离子强度约为 $0.0025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 远低于大多数研究中使用的离子强度^[7]。水质电导率对电催化活性有直接影响, 因为其决定了回路内电子输送所需的外加电流和电解槽所需的电压^[8-9], 电导率越低意味着溶液电阻高, 电催化效率会因此降低^[10], 进而导致运行成本显著增加^[11]。有研究^[12] 表明, 通过添加硫酸钠等支持电解质解决了水体电导率低的问题。然而从应用的角度来看, 添加额外的药剂会导致运营成本的大幅增加, 尤其是清淤尾水等大宗废水, 甚至还可能导致二次污染。YANG 等^[13] 设计了一种流通阳极膜反应器系统, 利用管状 Ti_4O_7 陶瓷膜作为阳极, 从低电导率 ($178\sim 832\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 废水中去除抗生素, 证明了电化学反应器通过优化结构改善传质可以高效去除低电导率水体中的污染物。实际上, 电导率低的废水普遍存在, 但很少有针对电导率低的真实废水进行相关动力学的研

收稿日期: 2024-09-30 录用日期: 2024-11-21

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFC3202702)

第一作者: 邢思奇 (1994—), 女, 博士研究生, 研究方向为含氮废水处理, D202381537@hust.edu.cn ✉通信作者: 吴旭 (1984—), 男, 博士, 教授, 研究方向为电化学环境工程, Profxu@hust.edu.cn

究,目前的相关研究主要集中在电极的材料选择和制备工艺的创新^[14],而真正的工程实践中需要进一步评估多个因素的综合影响,尤其是关键操作参数的动力学规律,将为工程应用提供指导。

本研究针对清淤尾水总氮不达标的问题,利用除氮电解器的电化学氧化还原作用,将废水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 分别在阳极、阴极发生氧化和还原反应,生成氮气进而被脱除。首先,本研究利用极化曲线研究了泡沫铜阴极和 Ti/IrO_2 阳极的工作电位和耐腐蚀性,然后在普通单室电解池中研究了支持电解质、电流密度和电导率对模拟废水中氨氮氧化的影响和去除动力学,对于废水电导率低的问题,通过改进电解池结构利用流动池增强传质,降低低电导率水质的欧姆压降,最后对水库坝前淤积泥水进行顺序电解处理,实现在 80 min TN 去除率达到 95% 以上。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验所用溶液由硝酸钾 (KNO_3 , $\geq 99.0\%$)、氯化铵 (NH_4Cl , $\geq 99.0\%$)、无水硫酸钠 (Na_2SO_4 , $\geq 99.0\%$) 和超纯水制备。所有化学品均为分析级化学品。

1.2 材料与方法

电化学测试旨在研究体系的氧化还原电位,通常通过 H 型电解槽中的三电极系统进行,循环伏安法 (CV) 或线性扫描伏安法 (LSV) 可用于初步评估电解液中催化剂对反应物的催化活性,例如,在硝酸盐氮存在下电流密度的增加归因于还原产物的产生。在每个对应电位下,可以根据计算获得相应的硝酸盐转化率、选择性等。因此,可以根据极化曲线选择最佳电位,从而获得最优的电化学性能,此外,不同催化剂的最佳电位应接近硝酸盐电还原的理论电位,因此可以有效避免能耗损失^[15]。本实验构建的三电极体系在室温下进行,使用电化学工作站 (科斯特, CS310) 供应直流电,使用铂片 ($2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$) 和饱和甘汞电极分别作为对电极和参比电极。阴极线性扫描伏安曲线分别在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4+20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NO}_3^-\text{-N}$ 溶液中进行测试,工作电极为泡沫铜 ($1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$); 阳极线性扫描伏安曲线在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4+20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4^+\text{-N}$ 溶液中进行,工作电极为 Ti/IrO_2 ($1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$),扫描速率为 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。其中,阴极 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和阳极 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 分别由 NaNO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 提供氮源。

电解实验使用了传统单室电解槽处理模拟废水中氨氮,获得动力学参数。单次处理量为 35 mL,阳极板材料为 Ti/IrO_2 ,阴极板材料为泡沫铜,面积均为 $3\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ 。使用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 控制溶液中氨氮的浓度, Na_2SO_4 或 NaCl 溶于去离子水作为支撑电解质并控制电导率,根据天然水体的电导率范围,配置 $200\sim 1\,000\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的含氨溶液,在 $5\sim 50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下进行电解,分析废水中氨、亚硝酸盐、硝酸盐、总氮的浓度变化。使用流动池处理时,阴阳极室溶液由蠕动泵进行持续输送,流量为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

水质氮元素的检测方法为: $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度采用纳氏试剂分光光度法 (HJ 535-2009), $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 采用紫外分光光度法 (GB 3838-2002), N_2 含量利用元素质量守恒进行计算。

能耗 (electrical energy) 根据式 (1) 进行计算。

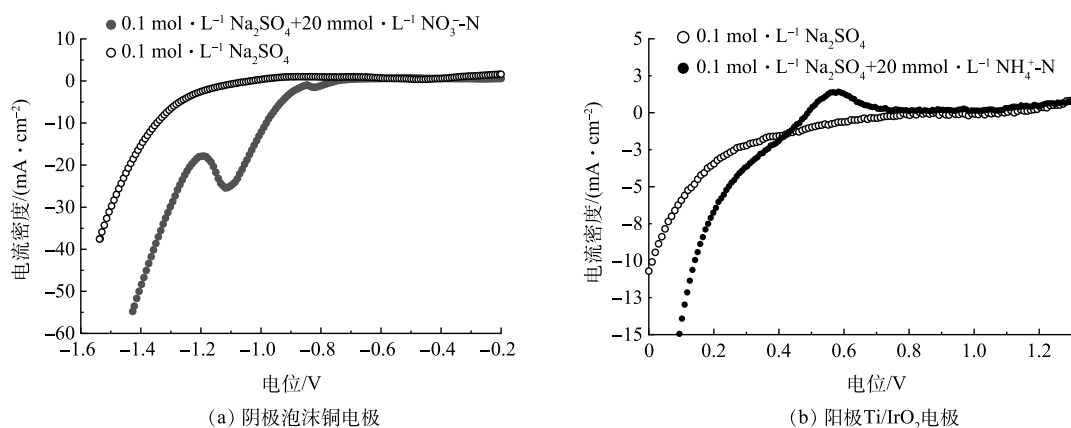
$$E = UI t / \log \left(\frac{C_0}{C_t} \right) V \quad (1)$$

式中: E 为能耗, $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$; U 为电压, V; I 为电流, A; t 为反应时间, h; C_0 为初始氨氮质量浓度, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; C_t 为反应 t 时间氨氮的质量浓度, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; V 为处理废水的体积, m^3 。

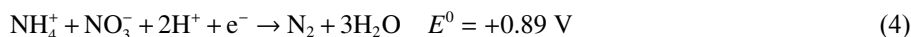
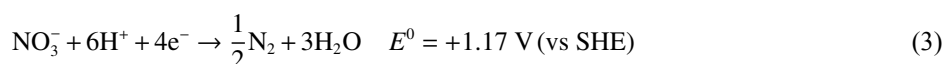
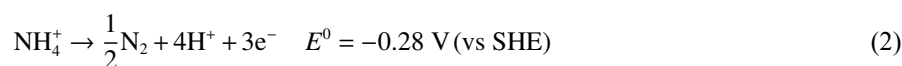
2 结果与讨论

2.1 阴阳极工作电位的确定

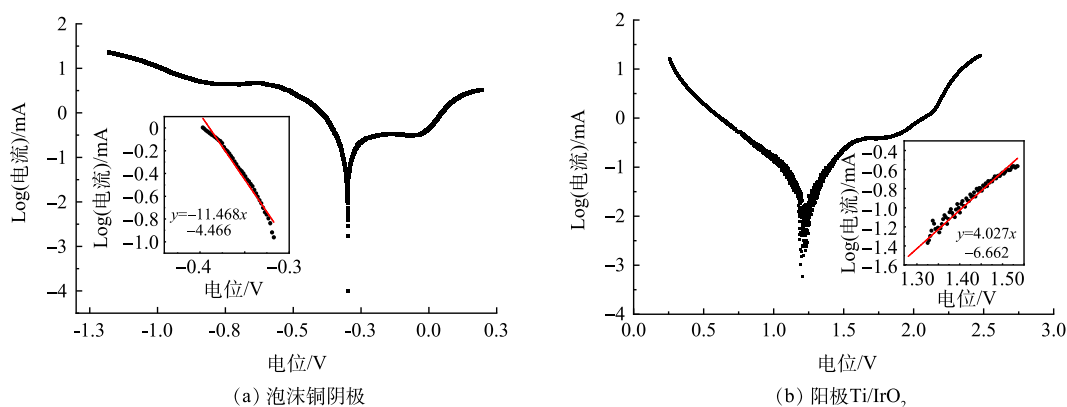
在实际的电解工艺中,通常根据实测的极化曲线来确定合适的工艺参数。如图 1(a) 所示,线性扫描伏安法 (LSV) 在泡沫铜阴极的 -1.0 V (vs RHE) 附近出现一个明显的还原峰,在工作电位更负于 -1.0 V 时,硝态氮可以被有效还原^[16],而泡沫铜阴极的析氢过电位为 -1.2 V ,因此析氢副反应在硝酸还原反应之后发生。 Ti/IrO_2 阳极在 Na_2SO_4 溶液中的 LSV 曲线如图 1(b) 所示,背景溶液加入 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 后,在 $+0.6\text{ V}$ 左右观察到明显的氧化峰,与报道的工作电位一致^[17],表明在 Ti/IrO_2 阳极的工作电位更高于 $+0.6\text{ V}$ 时 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 可以有效地氧化为 N_2 。

图1 阴极泡沫铜电极和阳极 Ti/IrO₂ 电极的 LSV 极化曲线Fig. 1 The LSV polarization curves of the copper foam cathode and the Ti/IrO₂ anode

标准情况下, 阳极氨氮氧化反应如式 (2)^[18] 所示, 阴极硝酸盐态氮还原反应过程可以由式 (3) 表示, 总反应过程如式 (4) 所示。



通过 Tafel 极化测试研究阴极泡沫铜和阳极 Ti/IrO₂ 的电化学腐蚀行为, 如图 2(a), 泡沫铜阴极在 0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄+20 mmol·L⁻¹ NO₃⁻-N 溶液的阴极曲线中具有-0.40~-0.30 V 的线性区域, 其 Tafel 斜率约为 11.468 mV·decade⁻¹, 如图 2(b) 所示, Ti/IrO₂ 阳极在 0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄+20 mmol·L⁻¹ NH₄⁺-N 溶液阳极曲线中具有在 1.35~1.50 V 的线性区域, 其 Tafel 斜率约为 4.027 mV·decade⁻¹。由以上动电位极化曲线中可以得到腐蚀电位和腐蚀电流的值, 泡沫铜阴极和 Ti/IrO₂ 阳极的腐蚀电流分别为 15.57×10⁻³ mA 和 11.73×10⁻³ mA, 泡沫铜阴极的腐蚀电位为+0.289 V, Ti/IrO₂ 阳极有相对高的腐蚀电位为+1.221 V, 预计该组合极板在 TN 的电化学去除中可以有较长的使用寿命。

图2 泡沫铜阴极和 Ti/IrO₂ 阳极的 Tafel 曲线图Fig. 2 The Tafel plots for the copper foam cathode and the Ti/IrO₂ anode

2.2 低电导率水质氨氮的去除动力学

1) 支持电解质对于氨氮氧化的影响。天然水体中可能含有各种离子, 对于模拟废水的支持电解质的选

取,首先分别使用 Na_2SO_4 和 NaCl 配置等电导率的溶液,对比其对于氨氮氧化是否有影响。使用 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 进行恒电流电解实验,表 1 列出了通过 2 h 电化学氧化以两种钠盐作为基础电解质的除氮结果。使用 Na_2SO_4 作为支持电解质时,在低初始氨约为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和不同电导率 (200 和 $400\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 情况下,2 h 内氨浓度没有显著变化(变化幅度小于 0.05%),亚硝酸盐氮 ($\text{NO}_2^{-}\text{-N}$) 和硝酸盐氮 ($\text{NO}_3^{-}\text{-N}$) 均小于氮元素的检测限值 $0.003\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.080\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,这可能是由于溶液中导电离子浓度较低的情况下,阳极直接氨氧化和羟基自由基间接氧化去除率太慢。在 NaCl 作为支持电解质氨氮浓度在同样水平的情况下,在电导率为 $200\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,2 h 内氨氮略有减少,期间产生 $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 的浓度均较低,前者低于检测限,后者在 2 h 电化学氧化过程中的浓度由 0 变化至 $0.028\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。添加 NaCl 增加电导率至 $400\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,氨氮氧化速率明显提高,从原本的 $20.319\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $7.324\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,此时的阳极氧化氨氮的机制可以理解为 3 种机制的共同作用,分别为:直接氧化、羟基自由基间接氧化以及 $\text{Cl}\cdot/\text{ClO}\cdot$ 间接氧化。其中 $\text{Cl}\cdot/\text{ClO}\cdot$ 来自于 NaCl ,通电 2 h 后溶液中 63.96% 的 $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 得以氧化,且基本以氮气的形式从溶液中脱除。 $\text{Cl}\cdot/\text{ClO}\cdot$ 间接氧化具体的反应机制可以通过式 (5)~式 (8) 进行解释^[19]。



通过本实验可知,废水中 Cl^{-} 的存在会引入由 $\text{ClO}\cdot$ 带来的额外间接氧化作用,进而大大增强氨氮的氧化。但在实际废水中,尤其是离子浓度有限的天然水体中,不一定能够提供足够的 Cl^{-} ,因此,后续实验中选择 Na_2SO_4 作为支持电解质。

表 1 在 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 恒电流密度条件下电解 2 h 内氮元素的质量浓度变化

Table 1 Changes in nitrogen mass concentration during 2 hours of electrolysis at a constant current of $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

电解时间/ min	氮元素质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)											
	$200\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$			$400\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$			$200\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\text{ NaCl}$			$400\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\text{ NaCl}$		
	$\text{NH}_4^{+}\text{-N}$	$\text{NO}_2^{-}\text{-N}$	$\text{NO}_3^{-}\text{-N}$	$\text{NH}_4^{+}\text{-N}$	$\text{NO}_2^{-}\text{-N}$	$\text{NO}_3^{-}\text{-N}$	$\text{NH}_4^{+}\text{-N}$	$\text{NO}_2^{-}\text{-N}$	$\text{NO}_3^{-}\text{-N}$	$\text{NH}_4^{+}\text{-N}$	$\text{NO}_2^{-}\text{-N}$	$\text{NO}_3^{-}\text{-N}$
0	19.84	BD	BD	19.78	BD	BD	20.288	BD	BD	20.319	BD	BD
20	19.84	BD	BD	19.77	BD	BD	20.219	BD	BD	17.339	BD	BD
40	19.84	BD	BD	19.81	BD	BD	19.647	BD	BD	14.623	BD	0.051
60	19.84	BD	BD	19.77	BD	BD	18.754	BD	BD	12.615	BD	0.070
80	19.84	BD	BD	19.78	BD	BD	17.833	0.023	BD	11.380	BD	0.124
100	19.84	BD	BD	19.78	BD	BD	17.299	0.026	BD	9.300	BD	0.203
120	19.84	BD	BD	19.78	BD	BD	16.951	0.028	BD	7.324	BD	0.241

注: BD表示低于检出限。

2) 电流密度、电导率对于氨氮氧化的影响。图 3(a) 为电导率为 $500\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 模拟废水在不同电流密度处理条件下,废水中氨氮的质量浓度随时间的变化情况,图 3(c) 为配置的不同电导率模拟废水在施加电流密度为 $15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时氨氮浓度随电解时间的变化情况。由图 3(b) 和图 3(d) 的拟合直线可知,氨氮氧化速率随电流密度和电导率的变化均遵循伪零级动力学过程,在其他条件不变的情况下,单独增加电流密度或废水的电导率均能够有效提升氨氮的氧化速率。

综合考虑电导率和电流密度对氨氮氧化速率的共同影响,由图 4 中可以看出,氨氧化速率与电导率和电流密度的乘积成正比,斜率为 0.0024 , R^2 为 0.939 。因此,该影响的伪零级动力学常数如式 (9) 所示。

$$k = 0.0024\sigma i \quad (9)$$

式中: σ 为电导率, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 电导率为 $200\sim 1\,000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; i 为电流密度, $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 模型的应用电流密度为 $5\sim 50\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

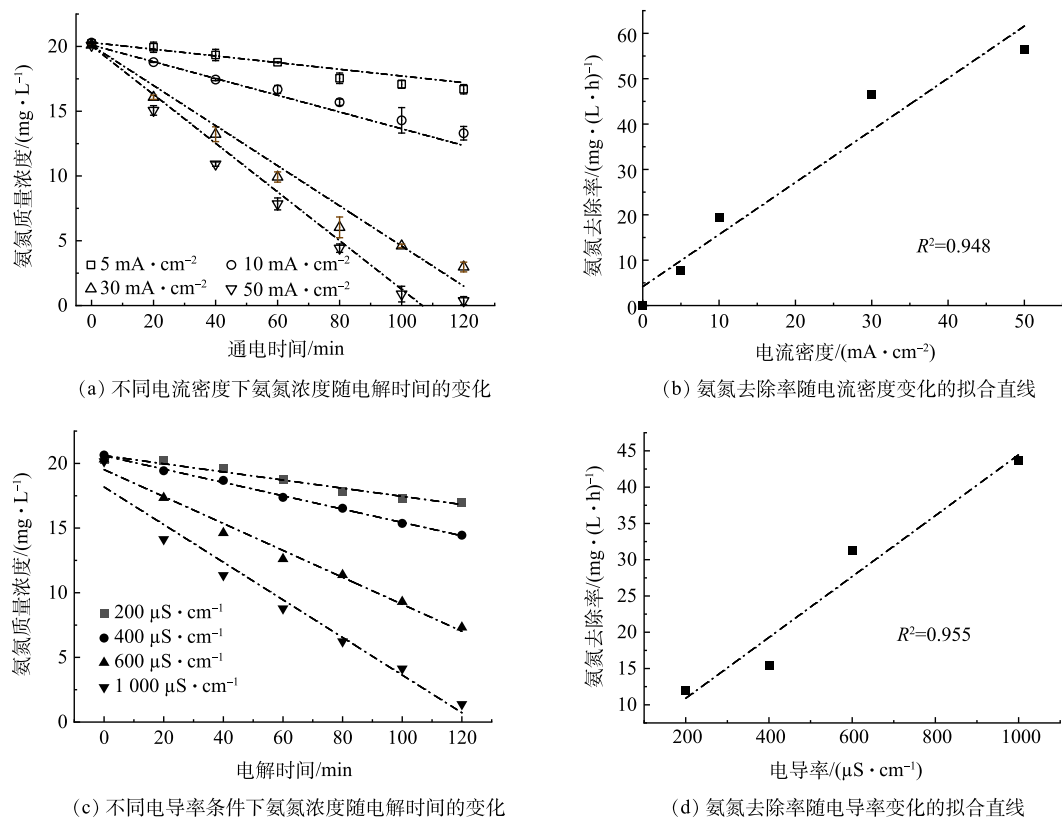


图3 电流密度和电导率对于氨氮氧化的影响

Fig. 3 Influence of current density and conductivity on the oxidation of ammonium nitrogen

2.3 使用流动池降低电解能耗

1) 流动池参数优化。传统的平板电解槽由阴极和阳极两个水平并列且相通的腔室组成, 电极板分别浸入至两极室内, 由于结构简单、操作方便通常作为水处理的基础结构。但由于腔室结构不紧凑, 浸没在废水中的电极表面会形成一个分界层^[20], 分界层的存在大大限制了污染物至电极板的传质过程, 极大影响污染物的降解效率, 更难应用于电导率低的废水。为克服传质限制, 有研究通过改进电解槽构型, 设计了具有电解液与极板紧密接触特征的流通式反应器。有研究^[21]表明, 具有高效传质的流通式反应器系统比传统电解槽系统报告的最高传质高出 $1\sim 2$ 个数量级, 得益于优异的传质能力, 氧化动力学能实现提高至 10 倍, 降低 90% 的电成本。SIMOES 等^[22]研究表明, 极窄电极间隙的流通式反应器实现了传质的增强, 反应速率常数比传统电解槽高 2 倍。GONZAGA 等^[23]研究表明, 具有极窄电极间间隙的流通式反应器提高传质效率进而节约了污染物的降解能耗。

本研究通过改进电解池构型以减小两极板之间的间距, 同时使用蠕动泵使得电解液以一定的流速缓慢经过电极表面与电极充分接触, 两极室中间使用 Nafion117 膜使两极室分隔, 分别发生还原、氧化反应, 其示

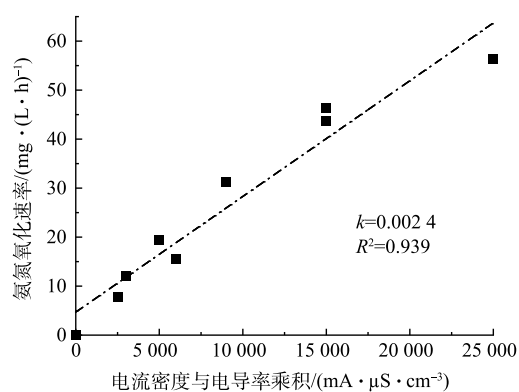


图4 氨氮氧化速率随电流密度与电导率乘积的变化

Fig. 4 Variation of ammonium nitrogen oxidation rate with the product of current density and conductivity

意图如图 5 所示。极板间距由改变垫片厚度进行调整,本次实验两极板距离约为 8 mm。

由图 6 可以看出,当电导率为 $900 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,2 种电解池的氨氮去除率相比于表 2 所列电导率为 $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 及以下时均有明显的提升,这也印证了上一部分电导率对于氨氮氧化速率影响的结果。但由于电解过程中废水的电导率低,普通单室电解槽的欧姆压降较大,维持恒电流电解需要很大的电压(维持 $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度需要电压持续在 12 V 以上),随之而来的是电能消耗过大,不利于实际应用。而同等条件下,流动池仅需 2.17 V 的峰值电压,此外,电解 2 h 后,单室电解槽的氨氮去除率仅在 46.45%,而流动电解池氨氮去除率可达 97.78%。

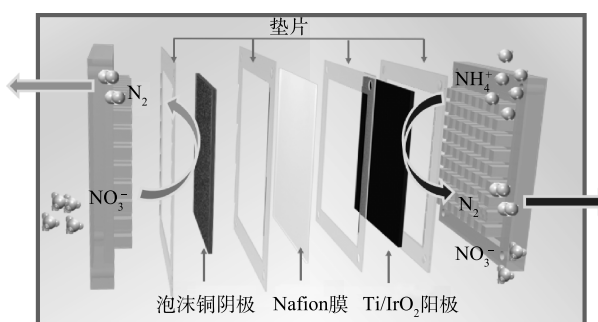


图 5 自制流动电解池结构示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the self-made flow electrolysis cell

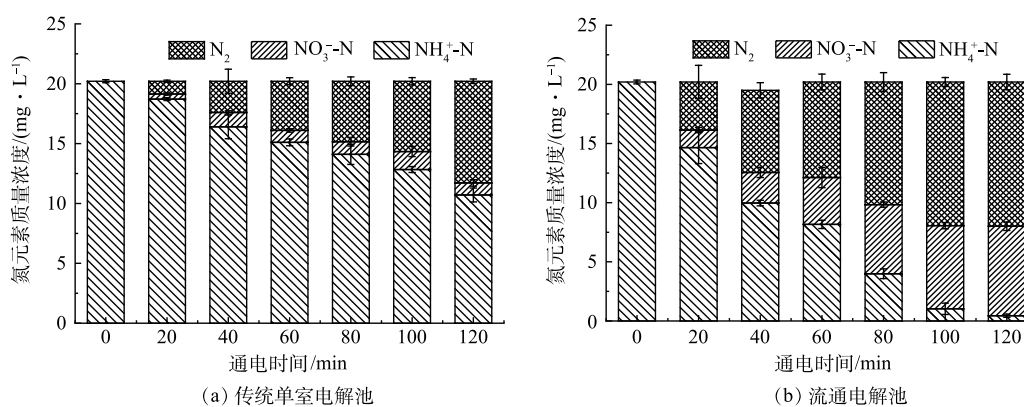


图 6 传统单室电解池和流通电解池在通电 2 h 内氮元素的浓度变化

Fig. 6 Changes in nitrogen content within 2 hours of electrolysis in a traditional single-chamber electrolysis cell and a flow-through electrolysis cell

如表 2 所示,本研究所使用的流通式电解池的电能消耗仅为单室槽的 16.217%(按照能耗的均值计算),同时也优于已报道的添加电解质、使用固体聚合物电解质和微流控电解工艺的平均能耗。已有研究^[13]表明,添加电解质的能耗最高,每降解 1 个对数阶污染物能耗为 $6\sim 38 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$,微流控反应器系统和固体聚合物电解质系统的电能消耗分别为 $3.8\sim 35.0 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $2.0\sim 10.2 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

2) 顺序电解法去除清淤尾水总氮。本实验废水取自宜昌天福庙水库坝前淤积处,样品为清淤泵吸取的底泥水混合物,过滤后取上清液通入电解器。样品含氨氮 $25.733 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,硝酸盐态氮 $1.829 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,总氮为 $28.174 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,电导率为 $832 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。不同于模拟废水,真实废水往往存在氨氮和硝酸盐氮共存的现象,单独的氧化还原反应可能会产生含氮副产物,导致体系中 TN 去除不完全。电解过程中分别对阴阳极室出水进行氮含量

表 2 不同废水处理工艺/系统能耗对比

Table 2 Comparison of energy consumption of different wastewater treatment processes/systems

工艺或系统	污染物	浓度	能耗 ($\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$)	参考文献
单室电解槽	总氮	$28.174 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	15.9~43.323	本研究
流动池反应器	总氮	$28.174 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.6~10.781	本研究
添加额外电解质	四环素	$1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	28	[24]
	磺胺二甲氧嘧啶	$1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	38	
	左氧氟沙星	$1\ 384 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	25	[25]
	诺氟沙星	$313 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	6.5~8.5	[26]
固体电解质系统	苯甲酸	$200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	35	[27]
	特丁津	$0.4\sim 17.4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	3.8~19.0	[28]
微流控系统	苯甲酸	$200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	4.6~10.2	[27]
	敌草隆	$43 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2.0	[29]

测定,结果如图7所示。如图7(b)所示,在阳极室电解过程中,60 min后 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率达96.63%,几乎全部转化为 N_2 。而从图7(a)可以看出,在通电60 min内,在 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度降低的同时伴随着 N_2 的增加,然而同时也观察到 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度有轻微的上升,这是硝酸盐态的过度还原导致的。有研究^[30]发现,废水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 在阴极即使选择性生成主要还原产物 N_2 ,但同时仍然会有一部分 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 会不可避免地被还原为 $\text{NH}_3^+\text{-N}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ (约为20%),这与本研究的实验结果一致。这种现象被称作过度还原,而过度还原产生的副产物 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 仍然会积累在阴极水体中,造成TN含量不达标。

因此,本研究对比了2种电解路线,即单独电解和顺序电解。单独电解是阴、阳极室反应独立发生,顺序电解为使废水顺序通入阳极室和阴极室,依次发生 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 还原反应,重点是利用阳极和阴极反应的协同作用,提高全局效率从而实现目标污染物的彻底去除,这一反应路线在有机废水的降解中也有报道^[31]。

由于顺序电解的最终出水端为阴极室,因此,对2种工艺的阴极出水进行比较。如图8所示,对于单独电解而言,阴极室内脱去的总氮量非常有限。这是由于以下2点原因:首先,原废水中硝酸盐态氮的含量水平较低,其转化为氮气的量有限;其次,正如在图7(a)中讨论的,一部分硝酸盐氮还被过度还原为氨氮继续积累在废水中。相比而言,顺序电解的对于总氮的去除率可达95.33%,其作用机理为:阳极活性涂层与废水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 反应迅速转化为 N_2 和少量 $\text{NO}_3^-\text{-N}$;阴极将少量的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ (水体中原本存在的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 加上前一步过量氧化生成的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$) 还原为 N_2 。顺序电解总氮质量浓度在80 min后降至 $0.919 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,根据我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)可知处理后该水质总氮水平介于地表水Ⅲ类至Ⅱ类水质之间,远低于我国《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中一级A标准中规定的控制浓度。事实证明,顺序电解工艺能够将低电导率尾水中的总氮转化为氮气,该转化基于在第一阶段阳极反应中将氨氮氧化为氮气和硝酸盐态氮,并在第二阶段阴极反应中将产生的硝酸盐态氮还原成氮气。使用耦合还原和氧化处理工艺可以实现电子的最佳利用,从而节省电能消耗。然而,本研究也发现,在实验结束时,废水中总氮仍然存在少量残留,这可能是反应不彻底或反应中间产物积累所致。理论上,当溶液体系中离子的氧化/还原反应电位低于电解系统所施加的电压时,副反应的发生不可避免,实际废水中杂质离子成分和浓度复杂多样,将除氮电解器广泛应用于真实废水,还要求研究人员进一步对电化学氮循环过程中中间产物的反应途径和生成机理进行完善。

3 结论

本研究针对低电导率清淤尾水的彻底脱氮需求,利用电化学工艺研究了 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 同时向 N_2 的转化。

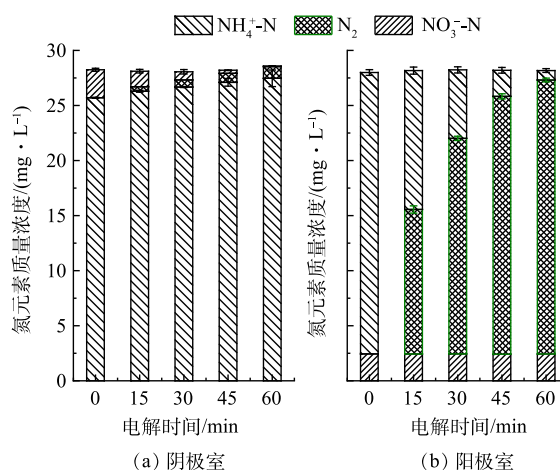


图7 单独电解60 min后阴极室阳极室内氮元素的质量浓度变化

Fig. 7 Changes in mass concentration of nitrogen in the cathodic chamber and anodic chamber after 60 minutes of electrolysis alone

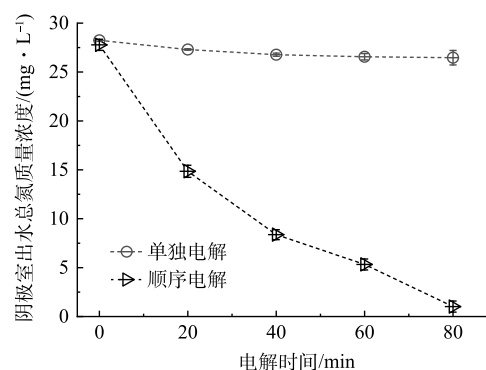


图8 2种电解工艺下阴极室出水总氮的质量浓度变化

Fig. 8 Total nitrogen concentration in the effluents of the cathodic chamber under two electrolysis processes

1) 首先针对低电导率尾水进行了相关动力学的研究,发现电流密度在 $5\sim 50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,电导率在 $200\sim 1000\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,氨氮的氧化遵循伪零级动力学,氨氧化速率与电导率和电流密度的乘积成正比,斜率为 0.002 4, R^2 为 0.939;使用模拟废水在选择支持电解质的时候发现,废水中如果存在一定的 Cl^- ,会引入由 ClO^- 带来的额外间接氧化作用,进而增强氨氮的氧化;

2) 为改善低电导率尾水电解时能耗较高的问题,本研究使用的流动电解池可以有效减少极板之间的欧姆降压、增强废水与电极之间的传质,进而使电能消耗相比于传统单室电解槽降低 83.783%。

3) 将废水依次通过阳极室、阴极室进行顺序电解可以有效避免单独电解导致的过度反应生成含氮副产物的现象。以湖北宜昌天福庙水库坝前淤积泥水混合物为研究对象,过滤后进行顺序电解 80 min 后总氮含量由 $28.174\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.919\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水总氮和氨氮浓度远低于我国《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 中一级 A 标准中规定的控制浓度,在我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中地表水Ⅲ~Ⅱ类水质之间。

参考文献

- [1] ZHAO H. Nitrogen removal from wastewater plant secondary effluent in a compound natural treatment system[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 57: 361-365.
- [2] SAMATYA S, KABAY N, YÜKSEL Ü, et al. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2006, 66(11): 1206-1214.
- [3] EL MIDAOU I, ELHANNOUNI F, TAKY M, et al. Optimization of nitrate removal operation from ground water by electrodialysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2002, 29(3): 235-244.
- [4] SCHOEMAN J J, STEYN A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa[J]. *Desalination*, 2003, 155(1): 15-26.
- [5] CHEN G. Electrochemical technologies in wastewater treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 38(1): 11-41.
- [6] MONICA M D, AGOSTIANO A, CEGLIE A. An electrochemical sewage treatment process[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1980, 10(4): 527-533.
- [7] GARCIA-SEGURA S, NIENHAUSER A B, FAJARDO A S, et al. Disparities between experimental and environmental conditions: Research steps toward making electrochemical water treatment a reality[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, 22: 9-16.
- [8] 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.
- [9] GARCIA-SEGURA S. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents: A review[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 113: 48-67.
- [10] XU H, MA Y, CHEN J, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate: A step towards a sustainable nitrogen cycle[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(7): 2710-2758.
- [11] ZOU X, XIE J, WANG C, et al. Electrochemical nitrate reduction to produce ammonia integrated into wastewater treatment: Investigations and challenges[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(6): 107908.
- [12] ELENI T, THEODORA V, ALEXANDROS K, et al. Anodic oxidation of textile dyehouse effluents on boron-doped diamond electrode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 207-208: 91-96.
- [13] YANG K, LIN H, FENG X W, et al. Energy-efficient removal of trace antibiotics from low-conductivity water using a Ti_4O_7 reactive electrochemical ceramic membrane: Matrix effects and implications for byproduct formation[J]. *Water Research*, 2022, 224: 119047.
- [14] GABRIEL A, ANA S. FAJARDO, et al. Enabling circular economy by N-recovery: Electrocatalytic reduction of nitrate with cobalt hydroxide nanocomposites on copper foam treating low conductivity groundwater effluents[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 887: 163938.
- [15] WANG Y T, WANG C, LI M, et al. Nitrate electroreduction: mechanism insight, in situ characterization, performance evaluation, and challenges[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50: 6720-6733.
- [16] LAN H, LIU X, LIU H, et al. Efficient nitrate reduction in a fluidized electrochemical reactor promoted by Pd-Sn/AC particles[J]. *Catalysis Letters*, 2016, 146(1): 91-99.
- [17] BUNCE N J, BEJAN D. Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(24): 8085-8093.
- [18] HAND S, CUSICK R D. Electrochemical disinfection in water and wastewater treatment: Identifying impacts of water quality and operating conditions on performance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(6): 3470-3482.
- [19] ZHOU C, BAI J, ZHANG Y, et al. Novel 3D Pd-Cu(OH)₂/CF cathode for rapid reduction of nitrate-N and simultaneous total nitrogen removal from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123232.
- [20] LI J, YIN M, WANG Y, et al. Improvement of the conventional flat plate electrode: Application of filtered Pd@Ti electrode in the removal of toxic chlorinated PPCPs[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 329: 125120.
- [21] TRELLU C, COETSIER C, ROUCH J C, et al. Mineralization of organic pollutants by anodic oxidation using reactive electrochemical membrane synthesized from carbothermal reduction of TiO_2 [J]. *Water Research*, 2018, 131: 310-319.
- [22] SIMÕES A J A, DÓRIA A R, VIEIRA D S, et al. Electrochemical degradation of ciprofloxacin using a coupled 3D anode to a microfluidic flow-through reactor[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 51: 103443.
- [23] GONZAGA I M D, DÓRIA A R, MORATALLA A, et al. Electrochemical systems equipped with 2D and 3D microwave-made anodes for the highly efficient degradation of antibiotics in urine[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 392: 139012.

- [24] WANG B, SHI H, HABTESELASSIE, et al. Simultaneous removal of multidrug-resistant *Salmonella enterica* serotype typhimurium, antibiotics and antibiotic resistance genes from water by electrooxidation on a Magnéli phase Ti_4O_7 anode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127134-127141.
- [25] XIA Y, DAI Q. Electrochemical degradation of antibiotic levofloxacin by PbO_2 electrode: Kinetics, energy demands and reaction pathways[J]. *Chemosphere*, 2018, 205: 215-222.
- [26] CARNEIRO J F, AQUINO J M, SILVA B F, et al. Comparing the electrochemical degradation of the fluoroquinolone antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin using distinct electrolytes and a BDD anode: evolution of main oxidation byproducts and toxicity[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104433-104442.
- [27] MENG X, CHEN Z, WANG C, et al. Development of a three-dimensional electrochemical system using a blue $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ anode for treating low-ionic-strength wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(23): 13784-13793.
- [28] KLIDI N, CLEMATIS D, CARPANESE M P, et al. Electrochemical oxidation of crystal violet using a BDD anode with a solid polymer electrolyte[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 208: 178-183.
- [29] KHONGTHON W, JOVANOVIĆ G, YOKOCHI A, et al. Degradation of diuron via an electrochemical advanced oxidation process in a microscale-based reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 292: 298-307.
- [30] ZHANG Y, LI J, BAI J, et al. Extremely efficient decomposition of ammonia N to N_2 using ClO^- from reactions of $\text{HO}^\cdot$ and HOCl generated in situ on a novel bifacial photoelectroanode[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(12): 6945-6953.
- [31] MARTÍNEZ-HUITLE C A, RODRIGO M A, SIRÉS I, et al. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: A critical review[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(24): 13362-13407.

(责任编辑: 曲娜)

Performance of a denitrifying electrolyzer applied to low-conductivity dredging tailwater

XING Siqi¹, YI Juan², WU Xu^{1,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430070, China;

2. Hubei Huadelai Energy Saving and Emission Reduction Technology Co., Ltd. Wuhan 430200, China

*Corresponding author, E-mail: Profxuwu@hust.edu.cn

Abstract To address the over standard issue of total nitrogen in dredging tailwater, a nitrogen removal electrolyzer that employs a copper foam electrode as the cathode and Ti/IrO_2 as the anode was developed in this study. This system utilizes electrochemical redox reactions to oxidize $\text{NH}_4^+\text{-N}$ at the anode and reduce $\text{NO}_3^-\text{-N}$ at the cathode, ultimately converting them into nitrogen gas for removal. Initially, the electrochemical polarization curves were used to investigate the working potential ranges and corrosion resistance of both electrodes. Subsequently, the effects of supporting electrolytes, current density, and conductivity on ammonia nitrogen oxidation in simulated wastewater and its removal kinetics were studied in a conventional single-chamber electrolytic cell. The results demonstrated that ammonia nitrogen oxidation followed pseudo-zero-order kinetics at the current density of $5\sim 50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and the conductivity of $200\sim 1\,000\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. To mitigate the high energy consumption associated with electrolyzing tailwater of low conductivity, the electrolytic cell configuration was improved by using a flow-through electrolytic cell that compresses the distance between the two electrode plates, effectively reducing ohmic voltage drop. Compared to a single-chamber electrolytic cell, this improvement saved 83.783% of energy consumption for each order of magnitude reduction in ammonia nitrogen. Finally, to address the issue of byproducts resulting from overreaction, a "sequential electrolysis" reaction route was adopted and used to the treatment of actual dredging wastewater. Within 80 minutes, the total nitrogen concentration decreased from $28.174\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $0.919\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, achieving a removal rate of over 95%. The concentrations of total nitrogen and ammonia nitrogen in the effluent were far below the control concentrations specified in the Grade 1A standard of China's "Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plants" (GB 18918-2002) and fell between the water quality standards for Class III to Class II surface water in the "Environmental Quality Standards for Surface Water" (GB 3838-2002) in China. This study demonstrates the applicability of the nitrogen removal electrolyzer for low-conductivity wastewater and provides a new approach for advanced nitrogen removal from wastewater.

Keywords nitrogen removal; dredging tailwater; electrical conductivity; electrooxidation of ammonia; electroreduction of nitrate