

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.13.017

电化学工艺处理滇池流域农业面源污水

曾晓岚^{1,2}, 尹嘉豪^{1,2}, 陈亮^{1,2}, 张玉³, 刘长兴³, 丁文川^{1,2}

(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 重庆大学 低碳绿色建筑国际联合研究中心, 重庆 400045; 3. 中国市政工程西南设计研究总院有限公司, 四川 成都 610081)

摘要: 设计了一套电化学脱氮除磷系统,在滇池流域某水质净化厂进行中试,探讨了该系统对农业面源污水中COD、TP、NH₃-N、TN的去除效果,并考察水力停留时间(HRT)及电解质对强化脱氮的影响。结果表明,在电流强度为5 A、极板间距为7 cm、极板数量为6对、HRT为6 h的条件下,电化学工艺对COD、TP、NH₃-N及TN的去除率分别为65.9%、79.9%、8.1%和6.8%,其中出水COD、TP满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准,且出水TP浓度可满足滇池流域磷的提标要求(<0.3 mg/L),但脱氮效果不理想。当HRT为20 h、NaCl投加量为3 000 mg/L时,对NH₃-N、TN的去除率分别提升至48.5%、45.2%,但仍未达到排放标准。该电化学工艺对去除有机物和磷具有优异性,而脱氮方面仍有待进一步优化。

关键词: 电化学工艺; 脱氮除磷; 农业面源污水; 滇池流域

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)13-0105-06

Electrochemical Process for Treatment of Agricultural Non-point Source Sewage in Dianchi Basin

ZENG Xiao-lan^{1,2}, YIN Jia-hao^{1,2}, CHEN Liang^{1,2}, ZHANG Yu³, LIU Chang-xing³, DING Wen-chuan^{1,2}

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. The National Centre for International Research of Low-carbon and Green Buildings, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 3. Southwest Municipal Engineering Design & Research Institute, Chengdu 610081, China)

Abstract: A set of electrochemical nitrogen and phosphorus removal system was designed, and a pilot-scale device was built in a wastewater purification plant in Dianchi basin. The removal of COD, TP, NH₃-N and TN from agricultural non-point source sewage was discussed, and the effects of hydraulic retention time (HRT) and electrolyte on enhanced nitrogen removal were investigated. Under the following conditions: current intensity of 5 A, plate spacing of 7 cm, plate number of 6 pairs and HRT of 6 h, the removal efficiencies of COD, TP, NH₃-N and TN were 65.9%, 79.9%, 8.1% and 6.8%, respectively. Among them, the COD and TP in effluent met the first level A criteria specified in the *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (GB 18918-2002), and the TP in effluent even

基金项目: 重庆市技术创新与应用发展项目(cstc2019jscx-msxmX0158)

通信作者: 丁文川 E-mail: dingwenchuan@cqu.edu.cn

met the requirements of phosphorus discharge in Dianchi basin (less than 0.3 mg/L). However, the denitrification performance was poor. When HRT and NaCl dosage were 20 h and 3 000 mg/L, the removal efficiencies of $\text{NH}_3\text{-N}$ and TN were increased to 48.5% and 45.2%, respectively, but they still failed to meet the discharge standard. The electrochemical process had an excellent performance in the removal of organic matter and phosphorus. However, the nitrogen removal needs to be further optimized.

Key words: electrochemical process; nitrogen and phosphorus removal; agricultural non-point source sewage; Dianchi basin

“九五”至“十二五”期间在滇池流域构建起多层次环湖截污治污体系,对削减滇池面源污染负荷、改善水体环境发挥了显著作用^[1]。目前环湖截污治污体系主要收集的是沿线农业面源污水,其来源于旱季耕地径流、雨季初期雨水,以及未纳入集镇和村庄生活污水收集处理系统的部分生活污水。农村农业面源污水由农灌沟渠收集,经沟渠末端沉砂截留并将高浓度部分截留后进入环湖截污干渠,再由干渠输送至末端混合水质净化厂处理达标后排放。由于农灌沟渠长期渗漏、蒸发,且旱季常处于无水状态,导致污染物主要在雨季时析出,其中超标污染物以 TN、TP 为主。前期研究结果表明^[2],农业面源污水的总氮均值超过《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中 V 类水质限值的 11~18 倍,其峰值超标约 173 倍,总磷均值略有超标,其峰值超标约 20 倍。

在末端混合水质净化厂采用膜生物反应器(MBR)对农业面源污水进行处理,出水除 TN、TP 外, COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 标准。课题组前期在对 MBR 工艺运行参数进行精细化调控后^[3], TN 可达标排放。在此基础上进一步采用化学法进行强化除磷,可以保证总磷的稳定达标。然而化学除磷仍存在投药成本较高和富磷化学污泥废弃处置问题,且投加除磷剂会加重 MBR 膜结垢的风险。此外, MBR 工艺的生物单元对低碳源农业面源污水的处理效率较低,且较难实现随开随用及根据旱、雨季农业面源污水的产量情况进行相应调节。而具有良好除磷效果的电化学工艺无需投加化学除磷剂,且操作灵活、可通过电化学参数来控制出水污染物浓度,降低旱季枯水期的运行、管理及维护成本。因此,笔者设置了一套电化学脱氮除磷系统,并在滇池流域某水质净化厂内搭建中试装置,探讨

电化学工艺替代 MBR 工艺对滇池流域农业面源污水的处理效能,旨在为削减入滇农业面源污染负荷提供一种高效、低耗的新途径,同时为电化学技术在处理农业面源污水的应用方面提供新思路。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用水取自滇池流域某混合水质净化厂内 MBR 工艺进水,即超细格栅出水。该水厂的进水来源于滇池流域东岸沿线收集的农业面源污水, COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、TP 的均值分别为 57.5、22.0、25.5、1.39 mg/L, pH 均值为 6.5。

电化学工艺设计:设置三级反应器(见图1),第一级反应器不设置极板,起沉淀与调节作用;第二级反应器以镁板为阳极、不锈钢板为阴极组成1对极板,共设置6对,每个极板固定架上放置两块相同的极板,极板交替放置,间距为7 cm,电流强度控制为5 A,保持恒流状态进行电化学磷酸铵镁除磷;第三级反应器均以石墨板作为阳极和阴极,共设置6对极板,极板间距为7 cm,电流强度控制为5 A,保持恒流状态进行电化学氧化脱氮并去除有机物。

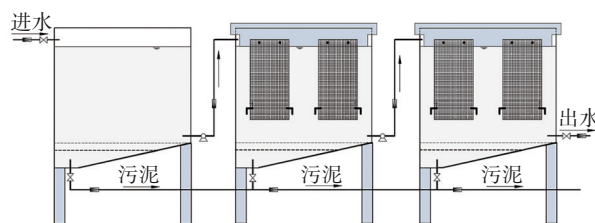


图1 电化学工艺流程示意

Fig.1 Schematic diagram of electrochemical process

电化学装置构建:反应器主体结构采用PVC材料制成,每级反应器尺寸为600 mm×400 mm×850 mm;电极板尺寸为170 mm×350 mm,不锈钢极板厚度为1 mm、石墨极板厚度为10 mm、镁极板厚度为1 mm(镁含量95%)。

1.2 试验方法

污水通过潜污泵将MBR进水抽至电化学第一级反应器,静置沉淀0.5 h;通过水泵抽至第二级反应器,进行通电反应,水力停留时间为6 h;通过水泵抽至第三级反应器,进行通电反应,水力停留时间为6 h。检测进出水中COD、NH₃-N、TN、TP的浓度。针对第三级反应器脱氮效果不佳问题,将该级反应器水力停留时间延长至20 h,分别投加0、250、500、1 000、2 000、3 000 mg/L的NaCl,测定第三级反应器进出水中NH₃-N和TN浓度。

1.3 分析项目及方法

根据《水和废水监测分析方法》(第4版)测定COD、NH₃-N、TN、TP浓度,其中TP为溶解性磷,未考虑极板上及溶液中磷酸铵镁沉淀等固体磷。

2 结果与讨论

2.1 电化学工艺对COD的去除效果

第二、三级电化学反应器中COD浓度的变化如图2所示。

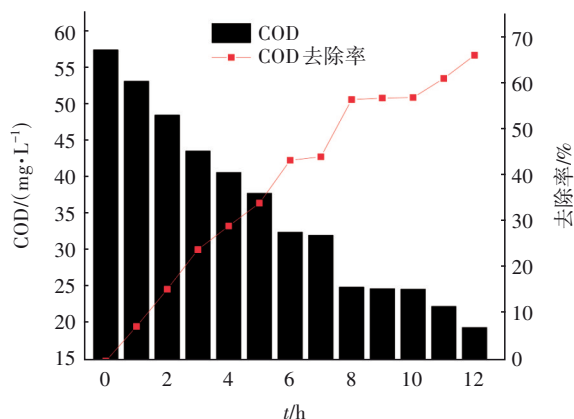


图2 第二、三级电化学反应器中COD浓度的变化

Fig.2 Variation of COD concentration in the second- and third-stage reactors

由图2可知,COD去除率随反应时间的延长明显增大。第二级反应器中,反应6 h后对COD的去除率可达43.3%。其对有机物的去除机制一方面是电气浮作用,即非溶解性有机物颗粒附着在电化学反应产生的大量细小气泡上,随着气泡迁移至水面;另一方面,极板吸附作用可能也会富集部分污水中的有机物。

有研究表明^[4],电化学反应过程中,阴极会产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)来间接氧化有机物,此外有机物的某些官能团具有电化活性,电场强制作用下的

变性可能会导致有机物的削减甚至消失^[5]。因此,在上述电化学过程中,对有机物的削减效果较为显著。第三级反应器中,反应6 h后对COD的去除率可达65.9%。由于第三级反应器采用石墨极板,有机污染物直接在阳极上失电子而被氧化。此外,在阳极也可反应生成具有强氧化作用的中间产物,从而使有机污染物间接被氧化。

2.2 电化学工艺对TP的去除效果

第二、三级电化学反应器中TP浓度的变化如图3所示。

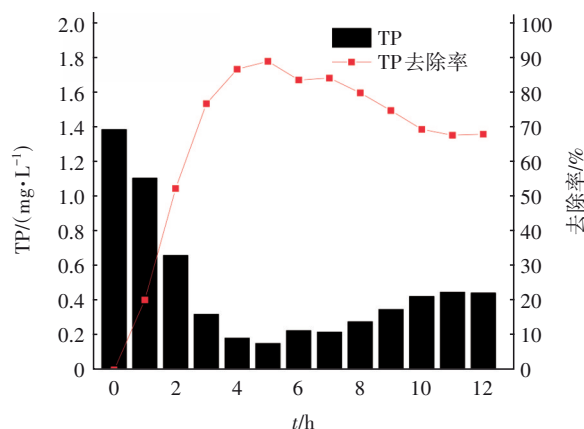
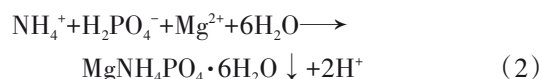
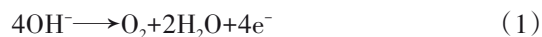
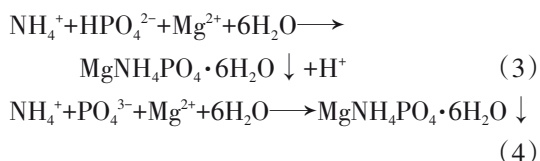


图3 第二、三级电化学反应器中TP浓度的变化

Fig.3 Variation of TP concentration in the second- and third-stage reactors

由图3可知,第二、三级反应器对TP的去除效果显著。其中,第二级反应器中,反应2.5 h时对TP的去除率达63.7%,此时出水TP浓度可达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准;反应3.5 h时TP去除率达到84.5%,出水TP浓度符合当地对磷的提标要求(<0.3 mg/L)。经第二级反应器处理后,即第三级反应器进水TP浓度为0.13~0.38 mg/L,均值为0.23 mg/L,而在第三级反应器中出现TP浓度先升后降趋势,这可能是由于污水经过第二级反应器处理后未经沉淀或过滤,使得浮渣中的磷酸铵镁颗粒直接进入第三级反应器,而作为阴、阳极的石墨板在直接氧化或间接氧化的同时,会消耗水体中的碱度使pH降低,见式(1),从而导致磷酸铵镁的沉淀环境被破坏^[6],磷被析出,致使TP浓度上升,见式(2)~(4)。





针对该问题,改进电化学处理流程,采用静置沉淀和刮除悬浮泡沫的方式以削减进入第三级反应器的含磷沉淀量,即在第二级反应结束后静置沉淀1 h(使反应间歇1 h),并刮除水样表面悬浮的泡沫。改进前进、出水TP的均值分别为0.23、0.44 mg/L,磷析出率为91.3%;改进后进、出水TP的均值分别为0.21、0.28 mg/L,磷析出率为33.3%,此时TP去除率为79.9%。可知,第三级反应器出水中磷析出量降低,表明改进措施效果显著。此结果也证实了经第三级反应器处理后,出水TP浓度升高的主要原因是沉淀物中磷的析出。

2.3 电化学工艺对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果

第二、三级电化学反应器中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度的变化如图4所示。

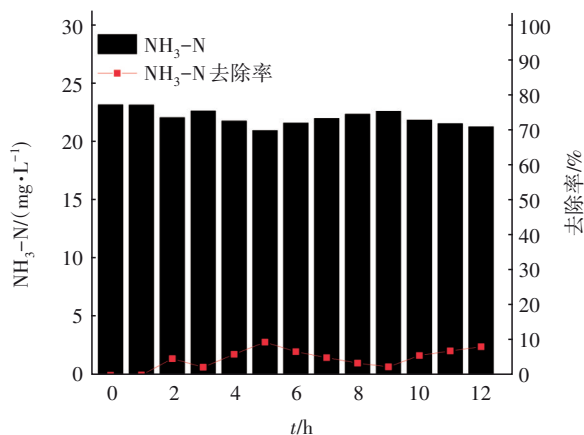


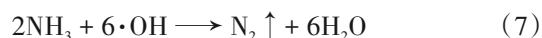
图4 第二、三级电化学反应器中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度的变化
Fig.4 Variation of $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration in the second- and third-stage reactors

由图4可知,第二、三级反应器出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平均浓度分别为21.6和21.3 mg/L。通过方差分析, F 值为0.03,小于临界值,即两级反应器出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度不存在显著差异。反应结束后,第二、三级反应器对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率分别为6.7%、8.1%,均不足10%。分析原因,由于电化学脱氮机理分为电吸附作用、电气浮吹脱作用和电化学氧化作用,其中电吸附作用要求具有较大表面积和良好导电性能的电极,如活性炭、活性炭纤维、炭气凝胶、碳纳米管等^[7],而电气浮吹脱适用于强碱性($\text{pH}>11$)且中高

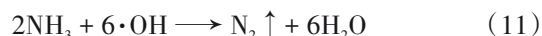
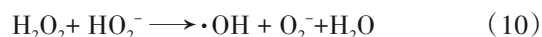
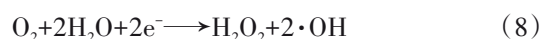
浓度的 $\text{NH}_3\text{-N}$ (50~500 mg/L)废水^[8]。试验装置采用的镁、不锈钢和石墨等电极的有效面积小,不具备多孔结构,两级反应器所处理水样的pH均偏中性(pH为6~7),且 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度均偏低($\text{NH}_3\text{-N}<50$ mg/L),故通过电化学氧化作用去除 $\text{NH}_3\text{-N}$,电吸附及电气浮吹脱作用的贡献相对较小。

电化学氧化作用包括直接电化学氧化作用和间接电化学氧化作用,反应方程见式(5)~(11)^[9]。

阳极:



阴极:



由以上方程式可知,水样中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 主要通过阳极直接氧化和羟基自由基间接氧化去除。由于第二级反应器的镁极板为可溶性电极,其上往往发生阳极金属溶化反应, $\text{NH}_3\text{-N}$ 被直接氧化的数量、速度和氧化的程度较低。第三级反应器的石墨极板析氧过电位较低,电极对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 无直接催化氧化功能,而且电极的电势窗口较小^[10],不利于具有强氧化性中间体 $\cdot \text{OH}$ 的合成,故两级反应器通过电化学氧化作用对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率都不高。

$\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度在第三级反应器反应6 h的过程中表现出先上升后下降的趋势,可能是由于第二级反应器出水未经沉淀或过滤而直接进入第三级反应器引起的,因沉淀条件被破坏导致 $\text{NH}_3\text{-N}$ 从磷酸铵镁颗粒中析出,即由固相重新进入液相,从而其浓度升高,之后由于电化学氧化作用使 $\text{NH}_3\text{-N}$ 脱除,故浓度下降。

2.4 电化学工艺对TN的去除效果

电化学工艺对TN的去除效果与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 相似,第二级反应器反应6 h后的出水TN均值为24.4 mg/L,去除率为5.5%;第三级反应器反应6 h后的出水TN均值仅降低1.1 mg/L,去除率为6.8%,脱氮效果不佳。对进出水氮形态进行分析,结果表明,进、出水中氮的存在形式主要为 $\text{NH}_3\text{-N}$,其占TN的比例分别为91%和89%。可见,滇池流域农业面源污水中的氮污染以 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为主,这也是二者去除效果高

度一致的原因。

结合现有研究成果分析电化学脱氮效果不佳的原因可能有三点:①进水电解质浓度低,导致电化学氧化效果差;②电化学氧化 $\text{NH}_3\text{-N}$ 过程缓慢,反应时间不足;③相对目前造价成本极高、尚处于小试阶段、脱氮效果较好的电极,如BDD电极、钛基二氧化铅等,石墨极板的电位不利于氨氮氧化。因此,提高进水电解质浓度、延长反应时间或研发廉价新型的极板材料可能是解决电化学脱氮效果不佳的关键因素。

2.5 HRT及电解质对强化脱氮的影响

根据上述分析,在不改变电极板材料的情况下,延长水力停留时间是改善电化学脱氮效果的常规方法。由于进水中电解质浓度偏低,故向其中投加电解质以增加水体的导电性,提高电荷传递效率,进而有利于强化脱氮。考虑到电化学脱氮体系中 $\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+$ 决定了反应的速率^[11],故以NaCl作为投加的电解质。课题组前期的研究表明,对于第三级反应器,在未延长HRT、只投加3 000 mg/L的NaCl时,对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TN的去除率较未投加NaCl均可提高约35%,但仍不能使 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TN的出水浓度达到一级A标准。

在此基础上,将HRT延长至20 h,在不同NaCl投加量下,第三级反应器中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN的变化如图5所示。由图5可知,随NaCl投加量的增加, $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TN去除率均呈现出明显的上升趋势。在HRT为20 h、不投加电解质条件下,对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TN的去除率分别为13.1%、10.3%。相比于HRT为6 h,系统对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TN的去除率分别提升了10%、6%,去除率略有提升。在HRT为20 h、NaCl投加量为3 000 mg/L条件下,对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TN的去除率分别为48.5%和45.2%。这主要是因为延长HRT有利于 $\text{NH}_3\text{-N}$ 氧化反应的进行,而投加NaCl电解质增加了水体的导电性,提高了电荷迁移效率,同时 Cl^- 在电场作用下部分迁移至阳极,失去电子氧化成 Cl_2 ,部分溶于水形成 HClO 以氧化 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。结合上述分析可知,虽然单独延长HRT和单独投加电解质都能提高对氮的去除效果,并且两者结合之后比单独作用效果更好,但出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TN仍无法达到一级A标准且电耗及药耗较高。因此,若要实现同步脱氮仍需优化电化学反应器的结构或研发实用的新型脱氮极板材料。

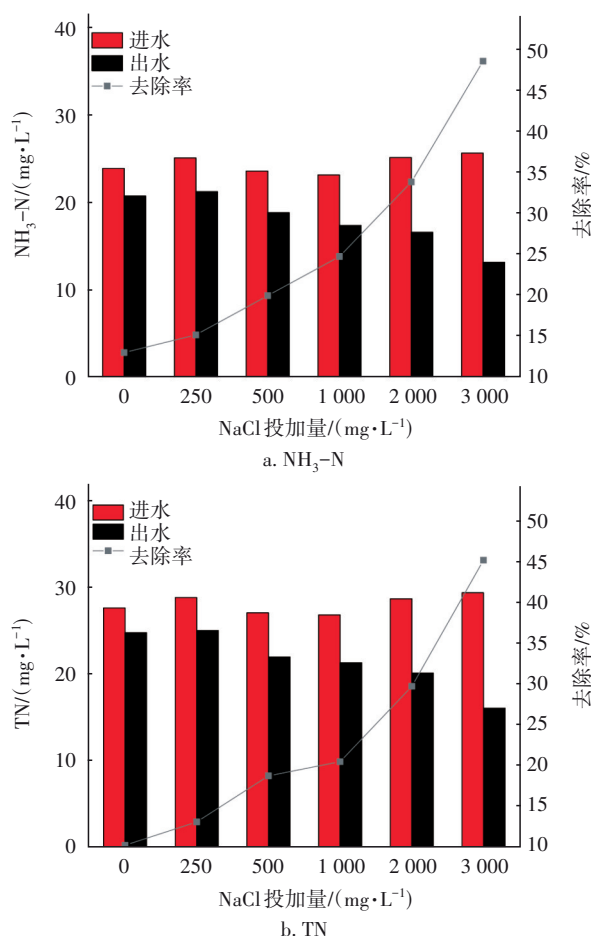


图5 NaCl投加量对第三级反应器出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TN的影响
Fig.5 Effect of NaCl dosage on $\text{NH}_3\text{-N}$ and TN in effluent of the third-stage reactor

3 结论

① 在两级电化学反应器均采用电流强度为5 A、极板间距为7 cm、极板数量为6对、HRT为6 h的条件下,电化学工艺对COD和TP的去除率分别为65.9%、79.9%,均可满足一级A标准,并且第二级反应器在HRT为3.5 h时,出水TP浓度可满足滇池流域磷的提标要求($\text{TP}<0.3\text{ mg/L}$)。

② 在两级电化学反应器均为6对极板、极板间距为7 cm、电流强度为5 A、水力停留时间为6 h的条件下,电化学工艺对氮的去除效果不理想,对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TN的去除率均低于10%,而氮在农业面源污水中的存在形式以 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为主,其占TN的比例约为90%。

③ 在HRT为20 h、NaCl投加量为3 000 mg/L条件下,对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TN的去除率分别提升至48.5%、45.2%。

参考文献:

- [1] 金竹静,李金花,张春敏,等.滇池流域城区河道污染治理技术体系建立及工程应用[J].中国给水排水,2018,34(6):100-105.
JIN Zhujing, LI Jinhua, ZHANG Chunmin, *et al.* Construction and engineering application of pollution control technology system for urban river in Dianchi watershed [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34 (6):100-105(in Chinese).
- [2] 王涛涛. MBR工艺处理滇池流域农村农业污水中试研究[D]. 重庆:重庆大学, 2017.
WANG Taotao. Pilot-scale Experiment on Treatment of Non-point Source Pollution from Agricultural Area in Dianchi Lake Basin with MBR [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017(in Chinese).
- [3] 刘杰,胡艳燕,陈亮,等.滇池流域农村农业面源污水MBR参数调控研究[J].环境科学与技术,2019,42(6):70-75.
LIU Jie, HU Yanyan, CHEN Liang, *et al.* Pilot study on operation parameter optimization of MBR process for treatment of rural non-point source sewage in Dianchi Lake area [J], Environmental Science & Technology, 2019, 42(6):70-75 (in Chinese).
- [4] 王爱民,曲久辉,宋玲玲,等.活性炭纤维电极生成羟基自由基降解酸性红B[J].化学学报,2006,64(8):767-771.
WANG Aimin, QU Jiuhui, SONG Lingling, *et al.* Electrochemical generation of hydroxyl radicals for acid red B degradation by activated carbon fiber electrodes [J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64(8):767-771 (in Chinese).
- [5] 刘艳娟,葛伟青,杨雅雯,等.电化学氧化技术在废水处理中的应用[J].中国资源综合利用,2011,29(6):34-36.
LIU Yanjuan, GE Weiqing, YANG Yawen, *et al.* The application of electrochemical oxidation technology in wastewater treatment [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2011, 29 (6):34-36 (in Chinese).
- [6] 刘志,邱立平,王嘉斌,等. pH对磷酸铵镁结晶介稳区、诱导期和反应速率的影响[J].环境工程学报,2015,9(1):89-94.
LIU Zhi, QIU Liping, WANG Jiabin, *et al.* Influence of pH on crystallization metastable zone, induction period and crystallization rate of magnesium ammonium phosphate [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(1):89-94(in Chinese).
- [7] 周贵忠,王兆丰,王绚,等.石墨-活性炭纤维复合电极电吸附处理含盐废水的研究[J].环境科学,2014,35(5):1832-1837.
ZHOU Guizhong, WANG Zhaofeng, WANG Xuan, *et al.* Research on treatment of high salt wastewater by the graphite and activated carbon fiber composite electrodes [J]. Environmental Science, 2014, 35(5):1832-1837 (in Chinese).
- [8] 奥斯曼·吐尔地,杨令,安迪,等.吹脱法处理氨氮废水的研究和应用进展[J].石油化工,2014,43(11):1348-1353.
AOSIMAN Tuerdi, YANG Ling, AN Di, *et al.* Progresses in air stripping for treatment of ammonia wastewater [J]. Petrochemical Technology, 2014, 43 (11):1348-1353(in Chinese).
- [9] 王辉.阴阳极同时作用电化学法降解有机污染物的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2005.
WANG Hui. Study Progress on Synergetic Effect of Anodic-Cathodic Electrochemical for Organic Pollutants Degradation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2005(in Chinese).
- [10] 孙见蕊.钛基掺硼金刚石薄膜电极的制备、性质及其在废水处理中的应用[D].长春:吉林大学,2012.
SUN Jianrui. Preparation, Properties of T/BDD Electrodes and Their Applications in Wastewater Treatment [D]. Changchun: Jilin University, 2012 (in Chinese).
- [11] 丁晶.电化学工艺用于污水深度处理同步脱氮消毒的性能与机制[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
DING Jing. Performance and Mechanism of Simultaneous Nitrogen-removal and Disinfection for Advanced Wastewater Treatment by Electrochemical Process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015(in Chinese).

作者简介:曾晓岚(1972-),女,云南文山山人,博士,副教授,主要研究方向为废水处理理论与技术。

E-mail:wendyzeng@cqu.edu.cn

收稿日期:2020-06-18

修回日期:2020-08-12

(编辑:任莹莹)