

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.03.016

# 基于服务区高氨氮污水的电化学处理工艺研究

李松松<sup>1</sup>, 付志刚<sup>1</sup>, 王焕升<sup>2</sup>, 宋英豪<sup>2</sup>, 崔志峰<sup>2</sup>, 林青山<sup>3</sup>,  
何克杰<sup>4</sup>

(1. 北京市首发工贸有限责任公司, 北京 101199; 2. 北京化工大学 高新技术研究院, 北京 100029; 3. 重庆大学 能源与动力工程学院, 重庆 400044; 4. 国家电投集团远达环保工程有限公司, 重庆 401122)

**摘要:** 针对服务区污水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度高和C/N低的问题,通过小试、中试和示范工程3个阶段,对电化学处理服务区高 $\text{NH}_3\text{-N}$ 污水的工艺可行性进行了系统研究,并探讨了电化学处理的关键影响因素,建立了预测优势工艺条件的模型,验证了示范工程的有效性。在小试阶段,采用单因素法确定了电压、加盐量和停留时间为电化学去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的关键影响因素。中试阶段,根据响应面分析法建立了单位电耗 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量和吨水耗电量的预测模型,两个预测模型的决定系数( $R^2$ )分别达到0.98和0.99,确定的优势工艺条件如下:电压为8.3~8.5 V、加盐量为1 000~1 600 mg/L、停留时间为30~45 min,在该条件下单位电耗的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量为9.2~11.2 g/(kW·h)、吨水耗电量为4.3~7.5 kW·h/m<sup>3</sup>。最后,在最优工艺条件下(电压为8.5 V、加盐量为1 400 mg/L、停留时间为45 min)通过示范工程验证了电化学预处理耦合生化工艺的可行性和经济性。该工艺能从源头降低 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度,减轻后续传统生化处理单元的负荷,以确保出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 稳定达标。

**关键词:** 服务区高氨氮污水; 电化学处理; 响应面分析; 预测模型; 示范工程

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)03-0105-09

## Electrochemical Process for Treatment of High Ammonia Nitrogen Wastewater in Service Area

LI Song-song<sup>1</sup>, FU Zhi-gang<sup>1</sup>, WANG Huan-sheng<sup>2</sup>, SONG Ying-hao<sup>2</sup>, CUI Zhi-feng<sup>2</sup>,  
LIN Qing-shan<sup>3</sup>, HE Ke-jie<sup>4</sup>

(1. Beijing Shoufa Industrial and Trade Co. Ltd., Beijing 101199, China; 2. High-Tech Research Institute, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3. School of Energy and Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 4. SPIC Yuanda Environmental Protection Co. Ltd., Chongqing 401122, China)

**Abstract:** To address the issues of high  $\text{NH}_3\text{-N}$  and low carbon to nitrogen ratio (C/N) in the wastewater in the service area, this study systematically investigated the feasibility of electrochemical treatment through three phases: bench experiment, pilot test, and a demonstration project. Key influencing factors of electrochemical treatment were analyzed, and a predictive model was developed to identify

基金项目: 重庆市教委科技项目(KJQN202301335); 国家自然科学基金资助青年项目(52100040); 国家重点研发计划项目(2019YFC1904000)

通信作者: 付志刚 E-mail: jason800318@126.com

optimal process conditions, thereby validating the effectiveness of the demonstration project. During the bench experimental phase, the single-factor method was employed to identify voltage, salt dosage, and retention time as the critical parameters for the electrochemical removal of  $\text{NH}_3\text{-N}$ . During the pilot test phase, prediction models for  $\text{NH}_3\text{-N}$  removal per unit power consumption and power consumption per ton of wastewater were developed using response surface methodology. The coefficients of determination ( $R^2$ ) for the two models were 0.98 and 0.99, respectively. The optimal process conditions identified were as follows: voltage ranging from 8.3 V to 8.5 V, salt dosage between 1 000 mg/L and 1 600 mg/L, and retention time from 30 minutes to 45 minutes. Under these optimized conditions, the  $\text{NH}_3\text{-N}$  removal per unit power consumption ranged from 9.2 g/(kW·h) to 11.2 g/(kW·h), while the power consumption per ton of wastewater varied from 4.3 kW·h/m<sup>3</sup> to 7.5 kW·h/m<sup>3</sup>. Finally, the demonstration project confirmed the feasibility and economic viability of the electrochemical pretreatment coupled with biochemical processes under optimal conditions (voltage of 8.5 V, salt dosage of 1 400 mg/L, retention time of 45 minutes). This approach effectively reduced  $\text{NH}_3\text{-N}$  at the source, thereby decreasing the load on subsequent traditional biochemical treatment processes to ensure the effluent  $\text{NH}_3\text{-N}$  always lower than the discharge standard.

**Key words:** high ammonia nitrogen wastewater in service area; electrochemical treatment; response surface analysis; prediction model; demonstration project

近年来,我国生态环境承载压力与资源需求之间的矛盾日益加剧。为了应对这一挑战,国家陆续出台了一系列政策,旨在加强对高速公路污染的治理,特别是服务区污水的处理<sup>[1]</sup>。这些政策不仅推动了服务区污水治理工作的开展,也提高了排放标准。服务区污水主要由尿液、冲厕水和餐厨污水等组成,其特点是 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度高、C/N偏低<sup>[2]</sup>。而目前,对服务区污水的处理主要依赖传统生化技术,如A<sup>2</sup>O和MBR等工艺<sup>[2]</sup>,但这些技术在协同去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和有机物方面存在困难,难以实现出水稳定达标排放<sup>[3]</sup>。此外,服务区污水的水质容易受到人流量、天气等因素的影响而产生剧烈波动,进一步增加了传统生化工艺处理的难度<sup>[4]</sup>。因此,开发一种成本效益高的预处理技术,从源头降低服务区污水的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度,以减轻后续传统生化工艺的负担,对后续生化工艺的稳定运行和达标排放具有重要意义<sup>[5]</sup>。

电化学技术处理污水因其具有效率高、环境友好等特点而受到关注。特别是在服务区污水中,由于尿液和餐厨污水中天然存在高浓度的 $\text{Cl}^-$ ,这些 $\text{Cl}^-$ 在电化学作用下能持续转化为活性氯化物(RCS),主要为次氯酸,可有效氧化去除污水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ <sup>[6]</sup>。与常规的化学折点氯化法相比,电化学处理法去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的效率更高<sup>[7-8]</sup>。因此,将电化

学工艺应用于服务区污水的预处理,不仅能从源头降低 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度,还能减轻后续生化工艺的负担,确保污水处理工艺的稳定运行,尤其是 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的稳定达标排放。然而,当前电化学预处理服务区污水的研究较少,尤其是缺乏中试及示范工程。基于此,笔者首先在小试规模下通过单因素试验分析了电化学处理 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的影响因素,并确定了关键影响因素;然后在中试规模下,利用响应面分析法探讨了这些关键影响因素对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果的影响,并建立了单位电耗 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量和吨水电耗的预测模型,从而确定最优操作条件范围。最后,通过示范工程验证了电化学预处理耦合生化工艺的可行性和经济性,旨在为电化学工艺处理服务区污水的实际应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 污水水质特征

小试阶段采用模拟污水,由去离子水和硫酸铵(分析纯)配制成 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度为100 mg/L的溶液,然后添加盐( $\text{NaCl}$ ),配制成浓度为400 mg/L的溶液,以不添加盐的溶液作为对照组。中试阶段污水取自服务区调节池,其COD、BOD<sub>5</sub>、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP、SS和 $\text{Cl}^-$ 分别为304~430、41.5~63.7、100~130、87~122、5.2~12.8、54~90和433~584 mg/L。示范工程阶段污水同样取自服务区调节池,其COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$

和  $\text{Cl}^-$  分别为 328~454、93~162 和 421~565  $\text{mg/L}$ 。

1.2 试验设计及装置

小试阶段为单因素影响试验。采用序批式反应器,如图 1(a)所示,处理水量为 1.0 L。电源采用高度稳定的直流电源,采用 3 片  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  平板电极作为阳极、4 片钛平板电极作为阴极。极板尺寸为 3.0  $\text{cm}\times 15.0\text{ cm}$ ,极板间距为 0.5  $\text{cm}$ 。

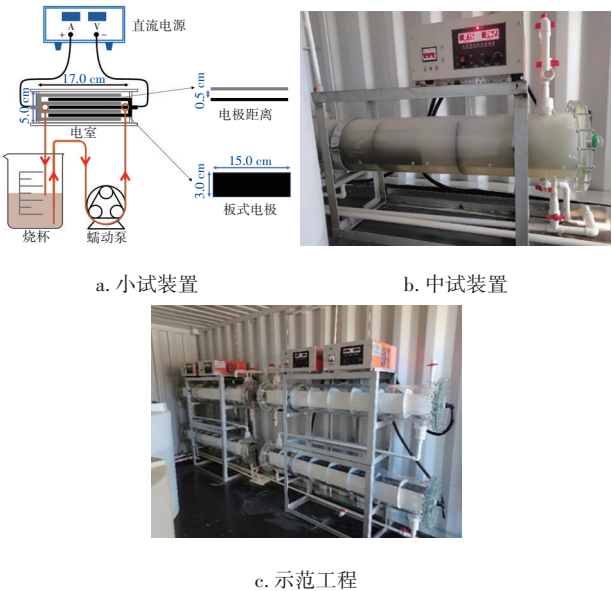


图 1 电化学试验装置

Fig.1 Electrochemical experimental device

中试阶段通过响应面分析法建立预测模型,确定最优条件。采用连续式反应器,如图 1(b)所示,处理水量为 0.2~0.3  $\text{m}^3/\text{h}$ 。电源采用高电流直流电源,采用 8 片  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  平板电极作为阳极、8 片钛平板电极作为阴极。极板尺寸为 150  $\text{mm}\times 1\,370\text{ mm}$ ,极板间距为 1.0  $\text{cm}$ 。

示范工程阶段,考察工艺耦合的可行性和经济性。采用连续式反应器,处理水量为 100  $\text{m}^3/\text{d}$ ,主要设备包括电化学预处理装置和生化工艺装置,如图 1(c)所示。示范工程包括调节池、电化学装置、 $\text{A}^2\text{O}$  生化池、混凝沉淀池、MBR 生化反应池。利用 4 组电化学装置预处理调节池中的污水,然后将处理后的污水通入后续生化工艺装置。

1.3 预测模型的建立及验证

通过响应面法(RSM)建立预测模型<sup>[9]</sup>,将加盐量、停留时间和电压分别记为  $X_1$ 、 $X_2$  和  $X_3$ ,将单位电耗  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量和吨水耗电量作为响应值,分别记作  $Y_1$  和  $Y_2$ 。采用 Design-Expert 8.0 软件实现响应曲

面法的设计,表 1 为交互试验参数设计情况,表 2 为响应面试验方案,建立单位电耗  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量和吨水耗电量的预测模型,从而确定最优工艺参数。

表 1 交互试验参数设计情况

Tab.1 Parameters design of interactive experiment

编码水平	加盐量/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	停留时间/min	施加电压/V
-1.68	190.92	19.77	6.32
-1	600.00	30.00	7.00
0	1 200.00	45.00	8.00
1	1 800.00	60.00	9.00
1.68	2 209.08	70.23	9.68

表 2 响应面试验方案

Tab.2 Scheme of response surface experiment

试验编号	$X_1/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$X_2/\text{min}$	$X_3/\text{V}$	$Y_1/(\text{g}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$Y_2/(\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3})$
1	600.00	30.00	7.00	5.95	1.68
2	1 800.00	30.00	7.00	5.33	2.07
3	600.00	60.00	7.00	5.92	2.87
4	1 800.00	60.00	7.00	8.99	4.34
5	600.00	30.00	9.00	7.12	4.91
6	1 800.00	30.00	9.00	10.55	6.71
7	600.00	60.00	9.00	2.87	9.09
8	1 800.00	60.00	9.00	9.49	14.13
9	190.92	45.00	8.00	6.28	4.02
10	2 209.08	45.00	8.00	11.30	7.08
11	1 200.00	19.77	8.00	7.69	2.19
12	1 200.00	70.23	8.00	7.52	8.43
13	1 200.00	45.00	6.32	4.67	1.42
14	1 200.00	45.00	9.68	6.41	11.72
15	1 200.00	45.00	8.00	10.25	4.68
16	1 200.00	45.00	8.00	10.12	4.74
17	1 200.00	45.00	8.00	11.26	4.26
18	1 200.00	45.00	8.00	9.75	4.92
19	1 200.00	45.00	8.00	9.75	4.92

1.4 试验仪器和分析方法

试验所用仪器包括紫外可见分光光度计、电子分析天平、电解槽(定制)、机械搅拌器、蠕动泵、直流稳压电源、高电流直流电源(24 V/300 A, 7.2  $\text{kW}$ )、消解仪、便携式 TDS 仪、pH 计。

COD、 $\text{BOD}_5$ 、SS、TN、TP 和  $\text{NH}_3\text{-N}$  等均采用国家标准方法进行测定。检测污水中游离氯的浓度(以  $\text{Cl}_2$  计)时,以 N, N-二乙基对苯二胺(DPD)作为比色剂,通过测定 510  $\text{nm}$  处的吸光度来计算游离氯的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 小试结果与分析

#### 2.1.1 污水处理效果

不同电压和加盐量条件下电化学装置处理模拟污水的效果如图2所示。

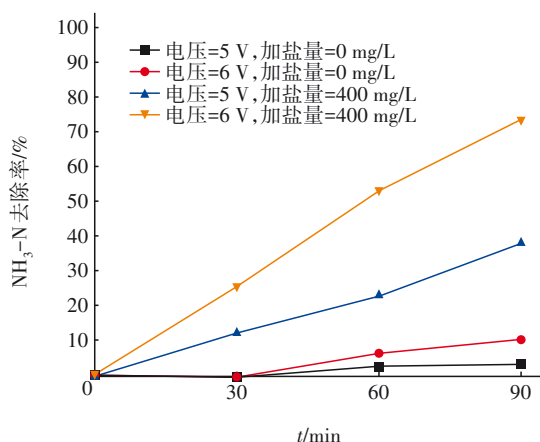
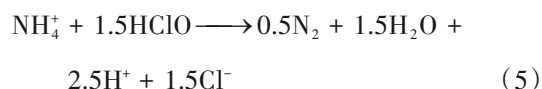
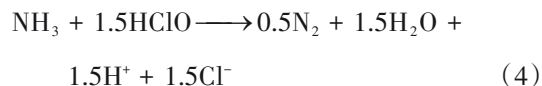
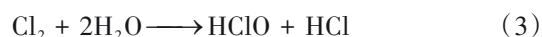


图2 不同电压和加盐量条件下电化学装置处理模拟污水的效果

Fig.2 Electrochemical equipment for treatment of simulated wastewater under different voltage and salt dosage conditions

从图2可以看出,在电压为5 V且不添加盐的条件下,电化学体系对NH<sub>3</sub>-N的去除效果较差,去除率仅约为3%。当电压增加至6 V时,NH<sub>3</sub>-N去除率无显著提高。但是当添加了400 mg/L的NaCl以后,在电压分别为5和6 V的条件下,NH<sub>3</sub>-N去除率分别为38.46%和73.01%,且NH<sub>3</sub>-N去除率随时间的增加显著提高。原因是电化学氧化去除NH<sub>3</sub>-N的反应可以分为直接氧化和间接氧化两种方式<sup>[10]</sup>,当NH<sub>3</sub>-N被吸附到阳极表面时,会发生电子转移,被直接氧化去除,见式(1)。而当溶液含有Cl<sup>-</sup>时,Cl<sup>-</sup>会在电化学作用下持续转变为活性氯化物(主要为次氯酸),见式(2)和(3)。这些次氯酸会将NH<sub>3</sub>-N氧化为氮气,然后又转变为Cl<sup>-</sup>,实现Cl<sup>-</sup>循环再利用,见式(4)和(5)<sup>[9]</sup>。因此,在溶液中含有Cl<sup>-</sup>的情况下,电化学去除NH<sub>3</sub>-N以间接氧化为主,且电压的增加和停留时间的延长均能够增加次氯酸的产量,所以含盐量、电压和停留时间是电化学氧化去除NH<sub>3</sub>-N的关键影响因素。



#### 2.1.2 单因素影响试验

加盐量、电压和停留时间对电化学氧化去除NH<sub>3</sub>-N有重要影响<sup>[8,11]</sup>。如图3(a)和(b)所示,当电压为7 V、加盐量为600 mg/L时,NH<sub>3</sub>-N去除量为10 mg(30 min)和14 mg(60 min);当电压为9 V、加盐量为600 mg/L时NH<sub>3</sub>-N去除量分别为45 mg(30 min)和70 mg(60 min)。当停留时间和加盐量不变时,电压越高对NH<sub>3</sub>-N的去除效果越好,这与之前的研究结果吻合,即电压是影响电化学氧化去除NH<sub>3</sub>-N效率的重要因素<sup>[12-13]</sup>。

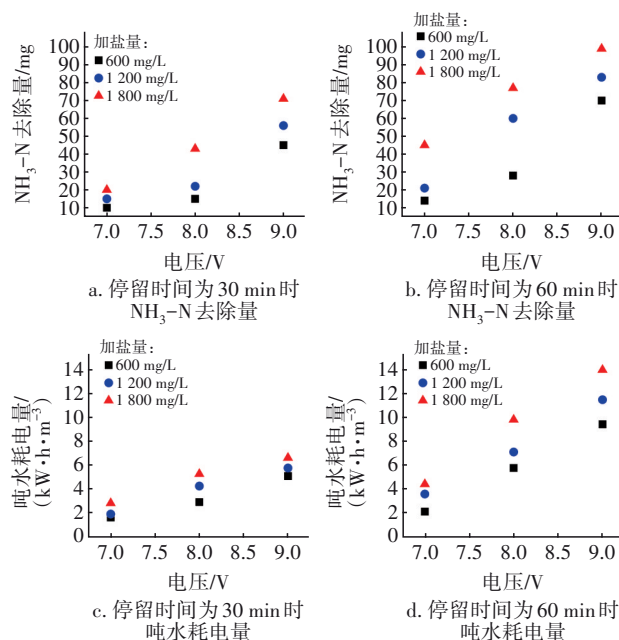


图3 停留时间、电压、加盐量对NH<sub>3</sub>-N去除量和吨水耗电量的影响

Fig.3 Effect of retention time, voltage and salt dosage on NH<sub>3</sub>-N removal and power consumption per ton of wastewater

同样地,加盐量和停留时间均可对NH<sub>3</sub>-N去除量产生明显影响。当加盐量为600 mg/L时,NH<sub>3</sub>-N去除量均较小,为10~70 mg;当加盐量为1 800 mg/L时,NH<sub>3</sub>-N去除量为20~99 mg。当停留时间为30 min时,不同加盐量条件下NH<sub>3</sub>-N去除量为10~73



mg;当停留时间为 60 min 时,  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量为 14~99 mg。因此,加盐量和停留时间也是电化学氧化去除  $\text{NH}_3\text{-N}$  的重要影响因素。

从图 3(c)和(d)可以看出,当加盐量为 600 mg/L 时,体系的电流较小,约为 30 A,对应的吨水耗电量为 1.7~9.5  $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ ;而当加盐量为 1 800 mg/L 时,体系的电流增加,约为 110 A,对应的吨水耗电量为 2.9~14.0  $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 。这是因为含盐量较低时,电流较小,此时电能主要用于活性氯化物的产生;而当加盐量增大后,电流会增加,电能除了用于产生活

$$Y_1 = -120.99 - 0.011X_1 + 0.85X_2 + 28.82X_3 + 0.000\ 096X_1X_2 + 0.001\ 6X_1X_3 - 0.075X_2X_3 - 0.000\ 001\ 5X_1^2 - 0.004\ 2X_2^2 - 1.68X_3^2 \tag{6}$$

$$Y_2 = 53.31 - 0.011X_1 - 0.56X_2 - 11.29X_3 + 0.000\ 060X_1X_2 + 0.001\ 0X_1X_3 + 0.068X_2X_3 + 0.000\ 000\ 7X_1^2 + 0.000\ 8X_2^2 + 0.63X_3^2 \tag{7}$$

$Y_1$  的预测模型分析结果见表 3。可以看出,  $Y_1$  预测模型的拟合方程极显著 ( $P<0.001$ ), 决定系数  $R^2$  为 0.98, 且该模型的失拟项不显著 ( $P>0.05$ ), 该预测模型符合显著性检验。在影响因素评价方面, 加盐量 ( $X_1$ ) 和电压 ( $X_3$ ) 对  $Y_1$  的影响显著 ( $P<0.05$ ), 且停留时间 ( $X_2$ ) 的  $F$  值最小, 所以选择固定停留时间, 而加盐量和电压作为单位电耗  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量的变量。

表 3  $Y_1$  预测模型分析结果

Tab.3 Analysis results of prediction model of  $Y_1$

项 目	平方和	自由度	均方	$F$ 值	$P$ 值
模型	104.81	9	11.65	61.39	< 0.000 1**
$X_1$	32.12	1	32.12	169.29	< 0.000 1**
$X_2$	0.283 0	1	0.283 0	1.49	0.253 0
$X_3$	3.35	1	3.35	17.67	0.002 3*
$X_1X_2$	5.92	1	5.92	31.19	0.000 3**
$X_1X_3$	7.22	1	7.22	38.06	0.000 2**
$X_2X_3$	9.99	1	9.99	52.66	< 0.000 1**
$X_1^2$	3.84	1	3.84	20.26	0.001 5*
$X_2^2$	12.31	1	12.31	64.88	< 0.000 1**
$X_3^2$	38.51	1	38.51	203.00	< 0.000 1**
残值	1.71	9	0.189 7		
失拟项	0.173 2	5	0.034 6	0.090 3	0.989 4
误差项	1.53	4	0.383 5		
总和	106.52	18			

注: \*代表显著; \*\*代表极显著。

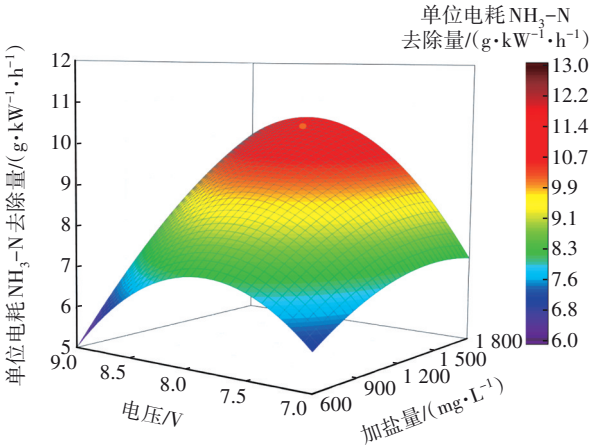
根据预测模型,单位电耗  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量存在最高点[11.4  $\text{g}/(\text{kW}\cdot\text{h})$ ]的对应条件如下:加盐量、停留时间和电压分别为 1 789.8 mg/L、43.1 min 和 8.3

性氯化物,还会因为电阻而产生焦耳热,造成电能额外的损耗,使得电流效率下降<sup>[13]</sup>。同样地,电压越高、停留时间越长,电化学氧化去除  $\text{NH}_3\text{-N}$  的吨水耗电量也就越大。因此,加盐量、电压和停留时间均对吨水耗电量具有重要影响。综上所述,电压、加盐量和停留时间均为  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量和吨水耗电量的重要影响因素。

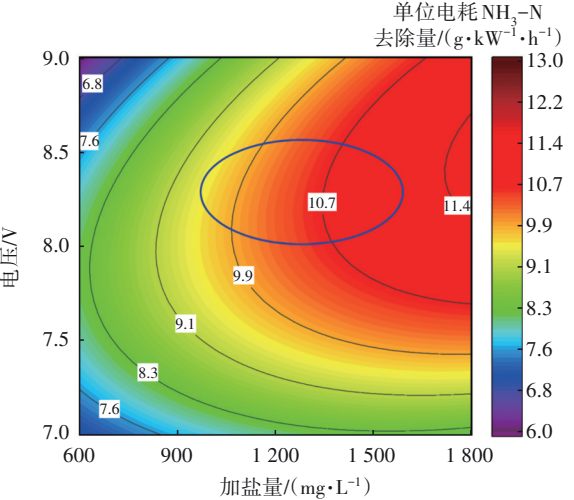
2.2 响应面分析法和预测模型的建立

单位电耗  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量 ( $Y_1$ ) 和吨水耗电量 ( $Y_2$ ) 的预测模型分别见式 (6) 和 (7)。

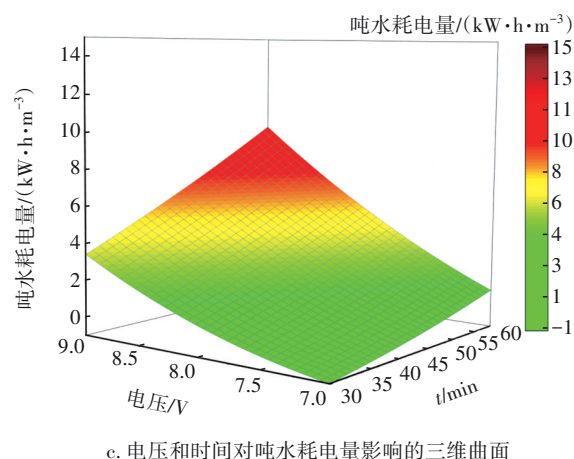
$V$ , 所以固定停留时间为 45 min, 讨论加盐量和电压对单位电耗  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量的影响, 结果如图 4(a)、(b) 所示。



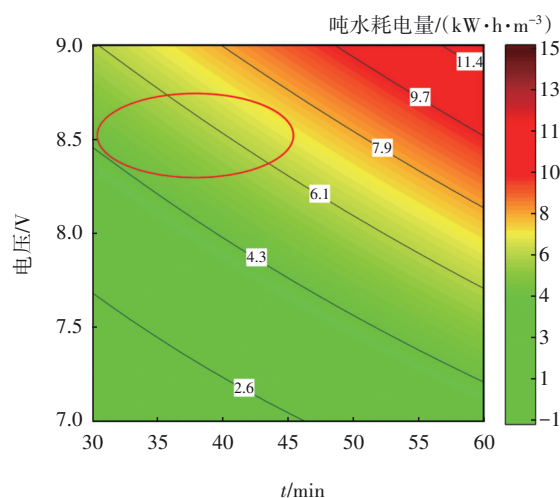
a. 电压和加盐量对单位电耗  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量影响的三维曲面



b. 电压和加盐量对单位电耗  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量影响的等高线



c. 电压和时间对吨水耗电量影响的三维曲面



d. 电压和时间对吨水耗电量影响的等高线

图4 三维曲面和等高线

Fig.4 3D surface plots and contour plots

从图4(a)、(b)可以发现,电压增加时,单位电耗 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量先增大后减小,这是因为随着电压的增加, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量虽然会增大,但电解水和焦耳热消耗的电能也在增加,所以单位电耗 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量先增后减,故选择电压的合理范围为8.0~8.5 V;而加盐量越高,单位电耗 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量也越高,但是考虑到加盐的经济成本,加盐量选择为1 000~1 600 mg/L。因此,蓝色圆圈为工艺参数的优势区域,即电压为8.0~8.5 V、加盐量为1 000~1 600 mg/L,此时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量为9.2~11.2 g/(kW·h)。

$Y_2$ 预测模型分析结果见表4。 $Y_2$ 预测模型的拟合方程极显著( $P<0.001$ ),决定系数 $R^2$ 为0.99,且该模型的失拟项不显著( $P>0.05$ ),该预测模型符合显著性检验。在影响因素评价方面,加盐量( $X_1$ )、停留时间( $X_2$ )、电压( $X_3$ )均为显著项( $P<0.001$ ),且 $X_3$ 的 $F$ 值最大、 $X_2$ 的次之、 $X_1$ 的最小,表明加盐量、停留时

间和电压均会对 $Y_2$ 产生显著影响,所以选择固定加盐量,而电压和停留时间作为 $Y_2$ 的变量。根据 $Y_1$ 预测模型确定的加盐量为1 000~1 600 mg/L,因此固定了加盐量为1 400 mg/L,以讨论停留时间和电压对吨水耗电量的影响,如图4(c)和(d)所示。可以发现,停留时间越长、电压越大,吨水耗电量就越高。而吨水耗电量高会导致经济成本增加,但若吨水耗电量过低则会造成 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效率过低,因此选择了红色圆圈为吨水耗电量(4.3~7.5 kW·h/m<sup>3</sup>)工艺参数的优势区域,即电压为8.3~8.7 V、停留时间为30~45 min。

表4  $Y_2$ 预测模型分析结果Tab.4 Analysis results of prediction model of  $Y_2$ 

项目	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	205.75	9	22.86	191.60	< 0.000 1**
$X_1$	14.03	1	14.03	117.60	< 0.000 1**
$X_2$	47.89	1	47.89	401.40	< 0.000 1**
$X_3$	124.25	1	124.25	1 041.42	< 0.000 1**
$X_1X_2$	2.34	1	2.34	19.60	0.001 7*
$X_1X_3$	3.11	1	3.11	26.03	0.000 6**
$X_2X_3$	8.29	1	8.29	69.50	< 0.000 1**
$X_1^2$	0.969 9	1	0.969 9	8.13	0.019 1*
$X_2^2$	0.447 1	1	0.447 1	3.75	0.084 9
$X_3^2$	5.34	1	5.34	44.77	< 0.000 1**
残值	1.07	9	0.119 3		
失拟项	0.781 3	5	0.156 3	2.14	0.240 8
误差项	0.292 5	4	0.073 1		
总和	206.82	18			

注: \*代表显著;\*\*代表极显著。

综合单位电耗 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量和吨水耗电量工艺参数的优势区域如下:加盐量、停留时间和电压分别为1 000~1 600 mg/L、30~45 min和8.3~8.5 V,此时单位电耗 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量和吨水耗电量分别为9.2~11.2 g/(kW·h)和4.3~7.5 kW·h/m<sup>3</sup>。

## 2.3 预测模型验证

单位电耗 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量和吨水耗电量的预测模型能够在不同加盐量、停留时间和电压条件下完成预测。且这两个预测模型的乘积( $Y_1Y_2$ )即为电化学装置处理吨水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量的预测模型。为了验证单位电耗 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量、吨水耗电量以及电化学装置处理吨水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量预测模型的准确性,设计了不同电化学条件的系列试验,如表5所示。同时,拟合了 $Y_1Y_2$ 的预测值和真实值,如图5所示。

可以看出,电化学装置处理吨水  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量预测值和真实值的平均误差仅为 5.81%。尤其在加盐量为 1 400 mg/L、停留时间为 45 min、电压为 8.5 V 的条件下,电化学装置处理吨水  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量的预测值为 73.23 g/m<sup>3</sup>,而真实值为 74.91 g/m<sup>3</sup>,误差仅为 2.24%,且预测值和真实值的线性拟合系数为 0.99,表明单位电耗  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量、吨水耗电量以及电化学装置处理吨水  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量的预测模型准确性较高。

表5 预测模型验证结果

Tab.5 Validation results of prediction models

试验编号	$X_1/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$X_2/\text{min}$	$X_3/\text{V}$	$Y_1$ 预测值/( $\text{g}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )	$Y_2$ 预测值/( $\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$Y_1Y_2$ 预测值/( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$Y_1Y_2$ 真实值/( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	预测值与真实值的误差/%
1	1 000	30	9.0	8.77	5.31	46.57	50.01	6.92
2	1 000	45	8.0	9.68	4.40	42.59	46.08	7.53
3	1 000	45	9.0	8.18	7.84	64.13	70.12	8.61
4	1 200	30	9.0	9.37	5.65	52.94	54.98	3.78
5	1 200	45	8.0	10.25	4.71	48.28	49.92	3.27
6	1 400	30	9.0	9.85	6.04	59.49	64.05	7.06
7	1 400	45	8.3	10.80	6.10	65.88	70.88	7.03
8	1 400	45	8.5	10.69	6.85	73.23	74.91	2.26

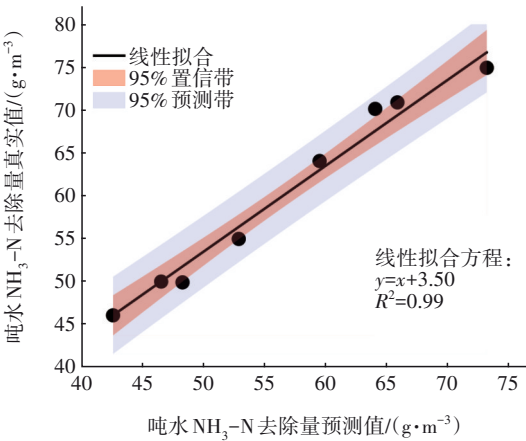


图5 不同电化学条件下电化学装置处理吨水  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量的预测值和真实值

Fig.5 Predicted and true values of  $\text{NH}_3\text{-N}$  removal under different electrochemical conditions

2.4 电化学预处理耦合生化工艺的示范工程

电化学预处理过程中会产生大量的游离氯,尽管大部分会与污水中的氨氮和有机质发生反应而被消耗,但仍有可能残留少量游离氯。为了减轻这些残余游离氯对后续生化系统可能产生的负面影响,在电化学预处理后面特别设置了缓冲池。示范

工程的运行是基于响应面分析法得出的最佳工艺条件,即加盐量、停留时间和电压分别为 1 400 mg/L、45 min 和 8.5 V,电化学预处理后出水中残余游离氯浓度的变化如图 6 所示。可以看出,电化学预处理出水中的残余游离氯浓度为  $(95\pm 10)$  mg/L,这些污水在缓冲池中停留 24 h 后,进入后续生化系统的残余游离氯浓度降低至 1.0 mg/L 以下。根据 Ramseier 等人<sup>[14]</sup>的研究,这一浓度的游离氯对微生物的损害相对较小,从而为电化学预处理耦合生化工艺的实施提供了科学支持。

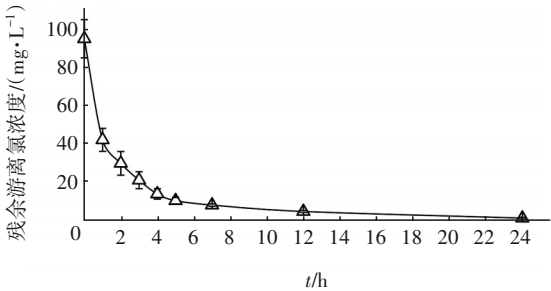


图6 电化学预处理出水中残余游离氯浓度的变化  
Fig.6 Change in residual free chlorine concentration in wastewater after electrochemical pretreatment

为了证实电化学预处理从源头去除  $\text{NH}_3\text{-N}$  以降低后续生化处理负荷的可行性,实施了为期 50 d 的电化学预处理耦合生化工艺示范工程监测,进出水中氨氮和 COD 浓度的变化如图 7 所示。示范工程依据响应面分析法得出的最佳工艺条件如下:加盐量、停留时间和电压分别为 1 400 mg/L、45 min 和 8.5 V,此时模型计算的单位电耗  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除量和吨水耗电量分别为 10.69 g/( $\text{kW}\cdot\text{h}$ ) 和 6.85  $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 。示范工程运行 13 d 后,污水处理效果趋于稳定。电化学处理前,污水中的  $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度范围为 115~155 mg/L,平均值为 131 mg/L。经过电化学处理后, $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度降至 30~60 mg/L,再经过生化处理后出水  $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度持续低于 5 mg/L,确保了整个处理过程出水水质的稳定性。电化学预处理显著减轻了生物处理工艺的负担,主要原因是:首先,电化学预处理直接降低了污水中的  $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度,从而减轻了后续生化工艺的负荷;然后,经电化学预处理后,污水 COD 从 328~454 mg/L (平均值为 375 mg/L) 略微降低至 298~440 mg/L (平均值为 354 mg/L),而  $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度降至原来的一半以下,这导致污水的 C/N 值从 2.6~3.2 增加至 6.0~14.7,避免了因 C/N 过低



而需要额外投加碳源和碱度,降低了运行成本。电化学预处理不仅优化了污水的C/N值,还有助于节省外购碳源和碱度的费用。根据最新研究,电化学预处理还能提高污水中有机物的可生化性<sup>[15]</sup>。因此,电化学法在预处理服务区高 $\text{NH}_3\text{-N}$ 污水以及确保生物处理工艺出水稳定达标排放方面显示出了可行性。

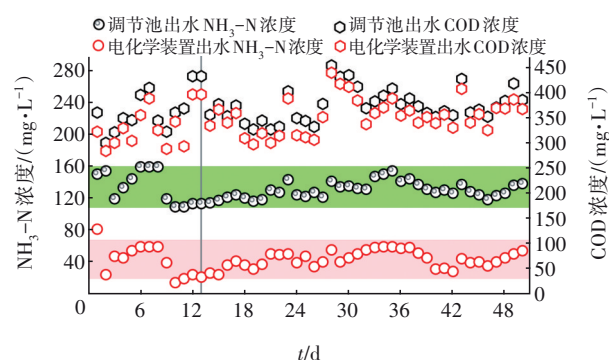


图7 进出水中氨氮和COD浓度的变化

Fig.7 Change in  $\text{NH}_3\text{-N}$  and COD concentrations in influent and effluent

根据示范工程的运行数据,电化学预处理前,碳源(固体醋酸钠)和碱度(固体碳酸钠)的消耗量分别为 $0.87$ 和 $0.72\text{ kg/m}^3$ ,而通过电化学预处理后,至少可以节约80%的碳源和100%的碱度。固体醋酸钠和固体碳酸钠的市场价格分别为 $3\,820$ 和 $3\,200$ 元/t。此外,示范工程的运行是基于响应面分析法计算的最佳条件,其吨水耗电量为 $6.85\text{ kW}\cdot\text{h/m}^3$ 、加盐量为 $1\,400\text{ mg/L}$ 。按照北京市电费单价为 $0.56$ 元/( $\text{kW}\cdot\text{h}$ )、氯化钠价格为 $300$ 元/t计算,经电化学预处理后运行费用可节省 $0.31$ 元/ $\text{m}^3$ 。考虑到服务区的水量为 $100\text{ m}^3/\text{d}$ ,每年可节约 $1.13$ 万元,这表明采用电化学法预处理服务区高 $\text{NH}_3\text{-N}$ 污水具有显著的经济优势。

### 3 结论

电化学法去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的关键影响因素为电压、加盐量和停留时间。根据响应面分析法建立了单位电耗 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量和吨水耗电量的预测模型,两个预测模型的决定系数( $R^2$ )分别达到 $0.98$ 和 $0.99$ ,具有极高的准确性。通过优化确定工艺条件如下:电压为 $8.3\sim 8.5\text{ V}$ 、加盐量为 $1\,000\sim 1\,600\text{ mg/L}$ 、停留时间为 $30\sim 45\text{ min}$ ,在此条件下单位电耗 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量和吨水耗电量分别为 $9.2\sim 11.2\text{ g}/(\text{kW}\cdot\text{h})$ 和 $4.3\sim 7.5\text{ kW}\cdot\text{h/m}^3$ 。在最佳工艺条件下(电压为 $8.5$

V、加盐量为 $1\,400\text{ mg/L}$ 和停留时间为 $45\text{ min}$ ),示范工程成功证明了电化学预处理耦合生化工艺的可行性和经济性。

### 参考文献:

- [1] 侯鹏飞,陈晓飞,祁浩杰,等. 电化学氧化工艺处理高氨氮制药废水[J]. 净水技术,2023,42(1): 115-121. HOU Pengfei, CHEN Xiaofei, QI Haojie, et al. Electrochemical oxidation process for high ammonia nitrogen pharmaceutical wastewater [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(1): 115-121 (in Chinese).
- [2] 黄萍,刘安,张林鹏,等. 江西省高速公路服务区污水处理现状问题及建议[J]. 能源研究与管理,2023,15(3): 142-149. HUANG Ping, LIU An, ZHANG Linpeng, et al. Present situation and prospect of sewage treatment in expressway service area of Jiangxi Province [J]. Energy Research and Management, 2023, 15(3): 142-149 (in Chinese).
- [3] YANG Y, BANERJEE G, BRUDVIG G W, et al. Oxidation of organic compounds in water by unactivated peroxymonosulfate [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(10): 5911-5919.
- [4] 黄治国. 适应节假日高峰期的高速公路服务区污水处理设施升级改造研究——以二广高速公路白沙服务区为例[J]. 中国资源综合利用,2023,41(8): 199-204. HUANG Zhiguo. Study on upgrading and renovation of sewage treatment facilities in expressway service areas to adapt to holiday peak period—taking the Baisha service area of the Erenhot-Guangzhou expressway as an example [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2023, 41(8): 199-204 (in Chinese).
- [5] 李进松,万东锦. 电化学技术处理氨氮废水的研究进展[J]. 绿色科技,2021,23(10): 119-121,125. LI Jinsong, WAN Dongjin. Research process of electrochemical technology in treatment of ammonia nitrogen wastewater [J]. Journal of Green Science and Technology, 2021, 23(10): 119-121, 125 (in Chinese).
- [6] 马宏瑞,陈阳,马鹏飞. 电化学氧化法处理高浓度氨氮废水研究[J]. 中国皮革,2018,47(3): 50-56. MA Hongrui, CHEN Yang, MA Pengfei. Treatment of high concentration ammonia nitrogen wastewater by electrochemical oxidation [J]. Chinese Leather, 2018,



- 47(3): 50–56 (in Chinese).
- [7] 朱艳,汪家权,陈少华,等. 氯离子对氨氮电化学氧化的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(7): 2619–2623.  
ZHU Yan, WANG Jiaquan, CHEN Shaohua, *et al.* Effect of chloride ion on ammonia electrochemical oxidation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(7): 2619–2623(in Chinese).
- [8] 丁晶,舒欣,赵庆良. 电化学氧化法处理氨氮废水的影响因素[J]. 浙江大学学报(工学版), 2013, 47(5): 889–894.  
DING Jing, SHU Xin, ZHAO Qingliang. Influencing factors on ammonia removal by electrochemical oxidation treatment [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2013, 47(5): 889–894 (in Chinese).
- [9] LIN Q S, DONG X L, LUO J M, *et al.* Electrochemical pretreatment enhancing co-fermentation of waste activated sludge and food waste into volatile fatty acids: performance, microbial community dynamics and metabolism [J]. Bioresource Technology, 2022, 361: 127736.
- [10] HUANG X, QU Y, CID C A, *et al.* Electrochemical disinfection of toilet wastewater using wastewater electrolysis cell [J]. Water Research, 2016, 92: 164–172.
- [11] 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.  
GUO Di, LU Chan, WANG Yujue. Ammonia removal from mariculture wastewater by electrochemical oxidation and the formation of chlorine residuals and trihalomethanes [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(3): 64–67(in Chinese).
- [12] 袁玉南,唐金晶,陶长元,等. 脉冲电化学氧化处理低浓度氨氮废水[J]. 环境化学, 2017, 36(12): 2658–2667.  
YUAN Yunan, TANG Jinjing, TAO Changyuan, *et al.* Pulse current as electric source for electrochemical treatment of simulated low concentration ammonia nitrogen wastewater [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12): 2658–2667(in Chinese).
- [13] 王亮,钱晓峰,孙伟钢,等. 电化学氧化法处理燃煤电厂高盐氨氮废水研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(12): 94–99.  
WANG Liang, QIAN Xiaofeng, SUN Weigang, *et al.* Research on high salt ammonia nitrogen wastewater treatment from coal-fired power plant by electrochemical oxidation[J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(12): 94–99(in Chinese).
- [14] RAMSEIER M K, VON GUNTEN U, FREIHOFFER P, *et al.* Kinetics of membrane damage to high (HNA) and low (LNA) nucleic acid bacterial clusters in drinking water by ozone, chlorine, chlorine dioxide, monochloramine, ferrate (VI), and permanganate [J]. Water Research, 2011, 45(3): 1490–1500.
- [15] LIN Q S, DONG X L, XI S H, *et al.* Optimizing waste activated sludge disintegration by investigating multiple electrochemical pretreatment conditions: performance, mechanism and modeling [J]. Science of the Total Environment, 2023, 870: 162025.

作者简介:李松松(1991– ),女,山东菏泽人,博士,主要研究方向为新能源及高氨氮污水治理。

E-mail:lisongsong1227@163.com

收稿日期:2024-04-20

修回日期:2024-07-18

(编辑:任莹莹)

珍惜地下水,珍视隐藏的资源