

# 电解制氯技术处理燃煤电厂脱硫废水 研究进展

马双忱<sup>1</sup>, 黄陆月<sup>1</sup>, 葛昊然<sup>2</sup>, 许书峤<sup>1</sup>, 郭 逍<sup>2</sup>, 樊帅军<sup>1</sup>, 刘 畅<sup>1</sup>  
(1. 华北电力大学环境科学与工程系, 河北 保定 071003;  
2. 国能南宁发电有限责任公司, 广西 南宁 530317)

**[摘 要]** 燃煤电厂末端废水中高浓度的氯离子是制约废水回用和全厂废水零排放的关键因素, 传统的脱硫废水处理方法如化学沉淀法、蒸发结晶, 以及新兴的零排放技术如烟道蒸发技术, 都不能有效地解决高氯带来的负面问题, 甚至因为氯含量过高使技术应用受到限制。基于此, 提出电解制氯技术耦合已有的废水处理方法处理燃煤电厂末端废水, 并总结了现阶段电催化析氯反应的机理及电极材料研究进展; 从电解制氯原理角度剖析了影响电解脱硫废水工艺经济可靠运行的因素, 包括宏观电解条件的调控, 工艺流程的选择; 并分析了燃煤电厂末端废水中的化学需氧量、氨氮、F<sup>-</sup>、硬度离子以及重金属离子对电解的影响; 认为随着析氯反应机理的不断完善, 电解制氯技术的技术可行性不断提高的同时, 在经济方面也有一定竞争优势。但如何减缓极板结垢倾向, 降低其他离子对电解的不利影响, 以及优化界面反应过程等还需要开展多方面的研究。

**[关键词]** 脱硫废水; 电解制氯; 电催化; 氯离子; 次氯酸钠; DSA

**[中图分类号]** X703.1 **[文献标识码]** A **[DOI编号]** 10.19666/j.rlfid.202107178

**[引用本文格式]** 马双忱, 黄陆月, 葛昊然, 等. 电解制氯技术处理燃煤电厂脱硫废水研究进展[J]. 热力发电, 2022, 51(2): 12-20. MA Shuangchen, HUANG Luyue, GE Haoran, et al. Research progress on treatment of desulfurization wastewater from coal-fired power plants by electrochlorination technology[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(2): 12-20.

## Research progress on treatment of desulfurization wastewater from coal-fired power plants by electrochlorination technology

MA Shuangchen<sup>1</sup>, HUANG Luyue<sup>1</sup>, GE Haoran<sup>2</sup>, XU Shuqiao<sup>1</sup>, GUO Xiao<sup>2</sup>,  
FAN Shuaijun<sup>1</sup>, LIU Chang<sup>1</sup>

(1. Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China;  
2. Guoneng Nanning Power Generation Limited Liability Company, Nanning 530317, China)

**Abstract:** The high concentration of chloride ions in terminal wastewater of coal-fired power plants is a key factor restricting wastewater reuse and zero discharge of wastewater from the whole plant. Conventional desulfurization wastewater treatment methods, such as chemical precipitation, evaporation and crystallization, and emerging zero discharge technologies like flue evaporation technology, cannot only effectively solve the negative problems caused by high chlorine situation, but also limit its security application. Based on this, this paper proposes electrochlorination technology coupled with existing wastewater treatment methods to treat this wastewater. The current mechanism of electrochlorination technology and the research progress of electrode materials are summarized. Followed by the CER theory, factors affecting the economic and reliable operation of the electrolytic desulfurization wastewater process are analyzed, including the regulation of electrolysis conditions and the selection of process flow. The influence of chemical oxygen demand (COD<sub>Cr</sub>), ammonia nitrogen, F<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and heavy metal ions in the wastewater of coal-fired power plants on electrolysis is also analyzed. Finally, the economic potential of this process compared with other zero-discharge desulfurization wastewater technologies is analyzed.

收稿日期: 2021-07-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YF0604305-1)

Supported by: National Key Research and Development Program (2018YF0604305-1)

第一作者简介: 马双忱(1968), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为燃煤电厂烟气脱硫脱硝、废水处理技术等, msc1225@163.com.

It is believed that with the continuous improvement of the chlorine evolution reaction mechanism and the continuous improvement of the technical feasibility of electrolytic chlorine production technology, it also has a certain competitive advantage in terms of economy. However, how to reduce the tendency of plate fouling, the adverse effects of other ions on electrolysis, and how to effectively control the interface reaction, still need more attempts.

**Key words:** desulfurization wastewater; electrochlorination; electrocatalysis; chloride ion; sodium hypochlorite; DSA

目前,国内外燃煤电厂普遍采用石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术来控制  $\text{SO}_2$  污染物的排放。工艺水、烟气、脱硫剂带入的氯元素随着吸收塔内气液固三相的强烈接触,大部分以  $\text{Cl}^-$  的形式存在于脱硫浆液中。为了维持脱硫系统的安全、稳定、经济运行,必须间歇外排一定量的脱硫废水并补水从而降低浆液中  $\text{Cl}^-$  的含量。

脱硫废水组成相对复杂,含盐量高,处理难度很大。如何无害化、减量化、资源化处理脱硫废水,一直是传统火力发电厂废水处理领域的重难点。其中,  $\text{Cl}^-$  含量是影响脱硫废水处理及回用的关键因素之一。若能降低脱硫废水中的  $\text{Cl}^-$  含量,可以提高废水的循环倍率,使得废水减量化,对实现全厂废水零排放具有重要意义。现阶段,已有不少降低脱硫废水中  $\text{Cl}^-$  含量的研究成果,如添加脱氯剂化学沉淀<sup>[1]</sup>、添加吸附剂吸附  $\text{Cl}^-$ <sup>[2]</sup>、萃取<sup>[3]</sup>、双极膜电渗析<sup>[4]</sup>等。但大多数处于实验室阶段,还存在技术产业化的瓶颈。电解法作为一种清洁、便捷、成本低、抗水质波动大、无二次污染的高氯废水处理技术,由于工艺相对成熟在产业化方面有着先天的优势。并且其电解产物有效氯溶液,可以作为循环冷却水系统的杀菌剂使用<sup>[5]</sup>,间接抑制碳钢腐蚀<sup>[6]</sup>,实现资源的循环利用。

现阶段电解法处理高氯废水的研究主要集中在高活性、选择性、稳定性电极的研发<sup>[7]</sup>,新型膜电解槽装置的研发<sup>[8]</sup>,以及如何有效调控界面反应过程,抑制副反应的发生来提高电解处理的电流效率和  $\text{Cl}^-$  的转化率<sup>[9]</sup>方面。本文从电解制氯原理角度剖析了影响电解脱硫废水工艺经济可靠运行的因素,包括工艺流程的选择,宏观电解条件的调控,综述了末端废水中化学需氧量(COD)、氨氮、 $\text{F}^-$ 、钙镁离子、重金属离子对电解的影响,并对该技术及其经济可行性进行总结。

## 1 无隔膜电解槽电解制氯原理

电解制氯是指通过整流变压器和整流器,将交流电变压整流为直流电,施加到电解槽的阴、阳极上;进液液中的  $\text{Cl}^-$  在阳极被氧化为  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}^+$  在阴极被还原为  $\text{H}_2$ 。反应机理如图 1 所示。

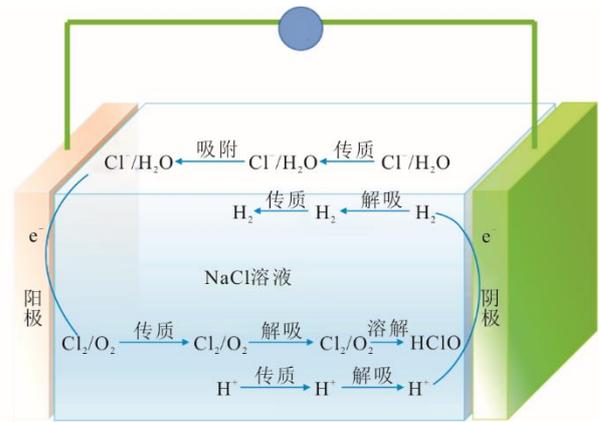
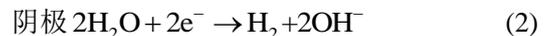
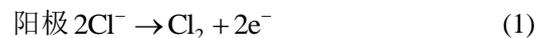


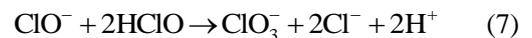
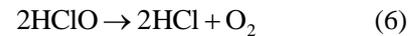
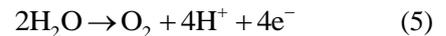
图 1 无隔膜电解制氯反应机理  
Fig.1 Reaction mechanism of  $\text{NaClO}$  preparation in an undivided cell

溶液中含有的次氯酸根离子和其他杂质离子,会产生副反应,副反应不仅影响电流效率、产物纯度,增加电解槽能耗,甚至会影响阳极寿命<sup>[10]</sup>。无隔膜电解槽中发生的主副反应如下。

主反应为:



副反应为:

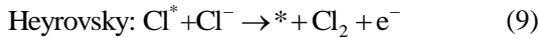
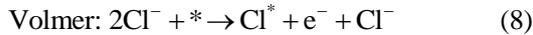


从式(5)、式(6)可以看出,  $\text{O}_2$  可能通过水和次氯酸(或次氯酸盐)以电化学和化学方式释放。在工业应用方面,析氧反应(OER)和析氯反应(CER)的竞争程度是影响电流效率的关键因素<sup>[11]</sup>。

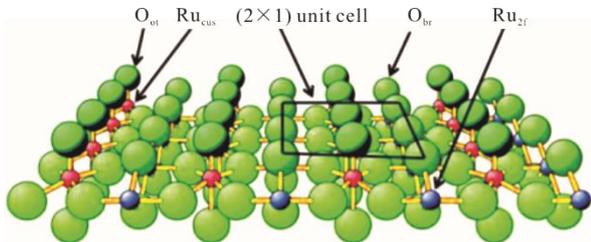
### 1.1 电催化析氯反应机理

虽然析氯反应是一个简单的双电子反应,但是其实际反应机理仍然存在争议。不少专家学者应用 LSV 曲线中 Tafel 斜率的数值,来推断氯气在电极材料上的形成过程和占主导地位的反应机理<sup>[12-14]</sup>。Trasatti 等人<sup>[12]</sup>认为析氯反应的 Tafel 斜率为  $40 \text{ mV/dec}$  (Heyrovsky 步骤特征斜率),并且该反应的反应速率和  $\text{Cl}^-$  浓度成正比,即完整的反应途径为

Volmer-Heyrovsky (V-H) 途径。Heyrovsky 是析氯反应的速率决定步骤。吸附在活性位点\*上的 Cl<sup>-</sup>，与电极表面电解液中的 Cl<sup>-</sup> 发生重整释放出 Cl<sub>2</sub>。



为了排除由于界面反应条件的不同对动力学实验结果的干扰，近些年，第一性原理 (first-principles calculations) 结合动力学实验以及热力学计算方法被用来判断 CER 的催化途径、活性位点，以及可能形成的中间产物<sup>[15-18]</sup>。以研究较为成熟的 RuO<sub>2</sub>(110)晶面为例，Exner<sup>[19]</sup>通过热力学计算认为，在平衡电势下覆盖着顶端氧的金属活性位点更稳定，考虑溶剂化效应时，析氯反应最主要的活性位点是在配位不饱和 Ru<sub>cus</sub> 位点上覆盖的 O<sub>ot</sub>。RuO<sub>2</sub>(110)晶面的结构示意图如图 2 所示。Exner 进一步使用密度泛函理论 (density functional theory) 模拟了在 RuO<sub>2</sub>(110)晶面发生析氯反应时不同反应途径的吉布斯自由能的损失  $\Delta G_{\text{loss}}$ <sup>[20-21]</sup> (图 3)，验证了 Volmer-Heyrovsky 反应相较于 Volmer-Tafel 和 Krishtalik 更小的  $\Delta G_{\text{loss}}$ ；同时，提出可以通过减小 Volmer 步骤的吉布斯自由能变化，提高催化剂反应活性。例如通过将顶层的 RuO<sub>2</sub> 取代成 PtO<sub>2</sub> 可以减少 0.05 eV  $\Delta G_{\text{loss}}$ 。



注：红色的小球代表 Ru<sub>cus</sub>；蓝色的小球代表吸附物连接了 2 个 Ru<sub>br</sub> 位点，称为 Ru<sub>2f</sub>；绿色的小球如果连接在 Ru<sub>cus</sub> 上称为 O<sub>ot</sub>，如果连接在 Ru<sub>2f</sub> 上称为 O<sub>br</sub>。

图 2 RuO<sub>2</sub>(110)晶体表面结构  
Fig.2 Surface structure of RuO<sub>2</sub>(110) crystal

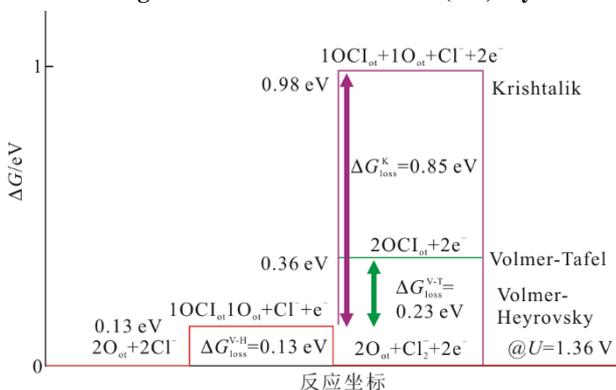


图 3 氧覆盖 RuO<sub>2</sub>(110)晶面 3 种机理的吉布斯自由能变  
Fig.3 Gibbs energy diagrams for three mechanisms that oxygen covers the RuO<sub>2</sub> (110) crystal surface

大多数的专家学者们更认为 V-H 机理是 RuO<sub>2</sub>(110)晶面以及其他单晶过渡金属发生析氯反应的主要机制<sup>[22]</sup>。理清 CER 反应机理对开发高效电极材料，优化宏观电解条件至关重要。由于电解制氯工艺用于燃煤电厂脱硫废水电解时，处理量相对较大，能耗相对密集，一个微小的电解条件的变化会显著影响电流效率和直流电耗。

### 1.2 电极材料研究进展

随着电催化理论的进步，CER 反应机理不断被解释的同时，关于电极材料的革命也应运而生。不同于早期经验性地发现钛基 RuO<sub>2</sub> 形稳电极 (RTO 电极) 具有比其他贵金属 (Rh、Pd 和 Pt) 更优秀的电催化性能，以及之后关于 RTO 电极中 RuO<sub>2</sub> 含量和 CER 反应性能之间的关系<sup>[23-24]</sup>。第一性原理更深入地揭示了钛基活性氧化物涂层电极电催化现象的微观作用机制，并指导人们更加理性地通过设计和优化钛基形稳电极 (DSA 电极) 的制备条件和方法，调整电极表面涂层的电子结构和几何形貌，从而优化反应途径，提高电催化剂的活性、选择性和稳定性。

例如对于 RTO 电极掺杂与 Ru<sup>4+</sup> 离子半径相似的 Sn<sup>4+</sup><sup>[25]</sup>、Sb<sup>5+</sup><sup>[26]</sup>、Ti<sup>4+</sup><sup>[27]</sup>，可以很容易与 RuO<sub>2</sub> 形成固溶体，获得更好的活性位点的分布，同时通过协同作用提高电极材料的导电性、选择性和寿命。又如 RTO 电极掺杂异价态金属离子，具有未满足的价层 d 轨道金属元素掺杂 (例如 Ni<sup>2+</sup><sup>[28]</sup>) 可以加强活性位点的吸附强度和中间产物的平衡性，反之则会抑制 CER 反应，例如 Zn<sup>2+</sup><sup>[29]</sup>。同时结合对阳极失活机理的探究，通过在基底和活性涂层之间增加 1 层具有粘附力的中间层 (如 Pt<sup>30]</sup>)，可以延长电极材料的使用寿命。另外，使用低电阻、高比表面积、多表面官能团的碳基 RuO<sub>2</sub> 材料，可以避免钛基底的钝化<sup>[31]</sup>。

在第一性原理的指导下，保证 DSA 电极较高电催化活性的前提下，进一步降低贵金属的掺杂比例，为降低成本以自然界中富有金属氧化物或金属代替，是近 30 年 DSA 电极的主流研究方向。

## 2 电解法处理燃煤电厂高盐废水研究进展

根据能斯特方程，析氯反应的平衡电势和温度、Cl<sup>-</sup> 及 Cl<sub>2</sub> 活度有关。

$$U_{\text{CER}}(T, \alpha(\text{Cl}^-), \alpha(\text{Cl}_2)) = U_{\text{CER}}^0(T) - \frac{k_B T}{e} \ln(\alpha(\text{Cl}^-)) + \frac{k_B T}{2e} \ln(\alpha(\text{Cl}_2)) \quad (10)$$

式中： $U_{\text{CER}}^0$  为标态下的平衡电势，取 1.36 V (SHE)； $k_{\text{B}}$  为玻尔兹曼常数； $\alpha(\text{Cl}^-)$ 、 $\alpha(\text{Cl}_2)$  分别为氯离子和氯气的活度； $T$  为华氏温度； $e$  为基本电荷，其值为  $1.6 \times 10^{-19}$  C。另外，已知 Heyrovsky 是速率决定步骤，根据式(8)~式(10)可知  $\text{ClO}^{\text{a}}$  的活度和稳定性影响着析氯反应的快慢。为了提高电解设备的电流效率，氯离子的转化率，同时抑制副反应的发生，专家学者们多结合电催化 CER 机理，从调控反应条件的角度展开研究。

## 2.1 电解条件优化

### 2.1.1 pH 值

虽然  $U_{\text{CER}}$  与 pH 值无关，但由于析氧反应的平衡电势与 pH 值呈负相关，故酸化阳极附近溶液可以有效降低副反应。

由于次氯酸以及次氯酸钠的不稳定性，刘纯玮等建议初始电解液 pH 值保持在 10~11 的范围内<sup>[32]</sup>，以抑制有效氯的衰减。但是随着 pH 值的增加，活性氧化物涂层的溶解速度增大，根据 DSA 电极中的有效活性组分  $\text{RuO}_2$  的 Pourbaix 图显示 pH 值在 2~3 的范围内阳极的腐蚀速率最小<sup>[33]</sup>，随着 pH 值的增加，Ru 的溶解速率增加，更倾向于生成易挥发的  $\text{RuO}_4$ 。根据 Exner 等绘制的  $\text{RuO}_2$ <sup>[18]</sup> 表面各种中间产物的 Pourbaix 图显示，pH<4 时析氯反应的有效中间产物更稳定。

在工业次氯酸钠发生器中，pH 值的范围一般在 6.0~7.5<sup>[34]</sup>。考虑到经前置处理后脱硫废水大致呈中性，满足工业次氯酸钠发生器所要求的 pH 值范围。建议在电解过程中间歇酸化阳极室溶液，提高电流效率和阳极寿命。

### 2.1.2 温度

根据能斯特方程，当温度升高时阳极电极电位、析氯电位减小。但是温度升高会加速氯气的溢出和有效氯的分解。研究表明，使电解槽温度小于 40 °C，可以满足工业次氯酸钠发生器要求的电流效率<sup>[35]</sup>。

### 2.1.3 电流密度

电流密度是影响电解效率的重要指标。有研究显示，高电流密度下  $\text{Cl}^-$  的转化率较高，但是电流效率下降，并且阳极电极电位随着电流密度的增加而增加<sup>[36]</sup>，同时电极的腐蚀速率随着电流密度的增加而增大<sup>[37]</sup>。梅玉倩<sup>[38]</sup>采用类似于氯碱工业阳离子膜电解装置，利用  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$  阳极进行电解法处理脱硫废水中  $\text{Cl}^-$  的试验研究；在静态电解的方式下，电解温度 40 °C，极板间距 2 cm 时，综合考虑电流

密度对直流电耗及  $\text{Cl}^-$  脱除率的影响，选取最佳电流密度 66.7 mA/cm<sup>2</sup>，在电解 150 min 后， $\text{Cl}^-$  的脱除氯可达 75% 左右。刘诗杰<sup>[39]</sup>利用  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$  阳极，在电流密度仅为 4 mA/cm<sup>2</sup> 的条件下，经过 120 min 的电解， $\text{Cl}^-$  的脱除率可达 91.25%；并且中试试验结果表明，在最佳参数设置下，脱硫废水  $\text{Cl}^-$  质量浓度由原来的 11 845.76 mg/L 降至 978.42 mg/L，最大去除率达 92.37%，同时处理成本仅 1 元/m<sup>3</sup>。因此，对于不同的电极材料和生产目的，需要经过试验选取合适的电流密度，以平衡各项性能指标。

## 2.2 工艺流程探索

燃煤电厂末端高盐废水中的悬浮物和二价结垢性离子含量相对较高。为了解决末端电解设备的结垢问题，延长酸洗周期和电极的寿命，现阶段已有不少研究从全工艺流程的角度探究各个处理单元的处理情况。

毛进等<sup>[40]</sup>根据脱硫废水水质特点，提出了超滤-纳滤-反渗透-电解制氯脱硫废水资源化回用工艺。经中试验证该处理工艺流程中的膜处理设备都能稳定运行，同时实现脱硫废水零排放。纳滤实验表明，通过纳滤处理，可将  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  有效分离。周明飞等<sup>[41]</sup>提出的预处理-微滤-反渗透-电解制氯工艺流程，在 0.3 MPa 微滤进水压力下产水平均浊度为 0.22 NTU。采用性价比较高的 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  联合软化工艺，每吨脱硫废水的软化处理价格在 26 元左右， $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  去除率分别达到 99.68%、97.67%。Cui 等人<sup>[8]</sup>提出在传统的三联箱工艺流程前，向脱硫废水中加入石灰乳，控制  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  与  $\text{Mg}^{2+}$  摩尔比为 1.0，回收  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，再经三联箱后进入新型三室电解-电渗析膜电解槽装置（图 4）。

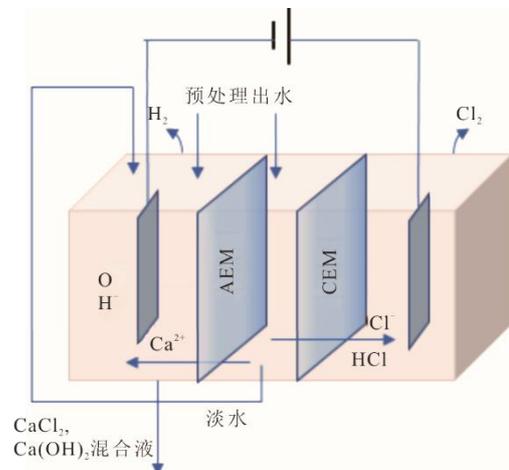


图4 三室电解—电渗析膜电解槽装置  
Fig.4 Electrolysis-dialysis diagram

该装置阴极室获得的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCl}_2$  混合液可以送进脱硫塔作为脱硫剂。潘城<sup>[42]</sup>提出利用  $\text{CaSO}_4$  的溶度积较小这一规律, 采用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  沉淀法和纳滤联用工艺每吨水的加药费用仅为 10 元。表 1 总结了不同软化和预处理工艺的技术效果和和经济性。

由于高盐废水水质的复杂性, 一般采用前置微滤及超滤处理设备祛除进样液中的悬浮物。而对于

一、二价离子的分离, 单用纳滤处理,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  质量浓度在纳滤出水中维持 200 mg/L 和 36 mg/L<sup>[39]</sup>, 经反渗透浓缩后增加了电解制氯设备阴极结垢的可能性。而采用双碱法加药沉淀工艺处理费用相对较高。图 5 为本文建议的电解脱硫废水制氯工艺流程。该工艺利用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  沉淀联合纳滤软化工艺, 既减轻了各处理单元的负担, 又提高了效率。

表 1 不同软化工艺优缺点及成本分析  
Tab.1 Advantages and disadvantages of different softening processes and cost analysis

软化工艺	每吨水处理成本/(元·t <sup>-1</sup> )	技术优点	技术缺点
纳滤	5	成本低, 抗水质波动强	膜组件需要频繁反洗, 钙镁离子去除率偏低
$\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$	26	钙镁离子去除率高	成本高, 受水质波动影响大
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	8	成本低	双膜电膜组件运行维护成本高
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ +纳滤	15	成本适中, 钙镁离子去除率适中, 抗水质波动强	现场运用经验少



图 5 电解脱硫废水制氯典型工艺流程  
Fig.5 Typical process route of electrochlorination in desulfurization wastewater

### 3 高盐废水其他杂质对电解的影响

#### 3.1 COD 的影响

电厂末端废水中除了高浓度的氯盐外, 还有一部分还原性物质, 由苯酚等有机物和亚硫酸盐等无机物组成, 重铬酸盐指数  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  约 300 mg/L。其中有机物对电解的影响较大。阳极产物次氯酸/次氯酸盐减少了有机物直接氧化可能造成的电极表面聚合物薄膜的产生, 该聚合物薄膜会严重影响电流效率<sup>[43]</sup>。间接氧化有机污染物的降解速度更快, 副产物较少, 然而  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$  可能会与不饱和键以及电子丰富的基团 (electron-rich moieties) 反应, 例如苯酚、芳香烃、脂肪族胺等, 形成更难降解的卤代有机物-可吸附有机卤化物 (adsorbable organic halides, AOX, 由三卤甲烷、卤乙酸等组成)<sup>[44]</sup>。Rajkumary 等人<sup>[45]</sup>研究发现采用  $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$  电解含氯 2 500 mg/L 的苯酚溶液时, 在电解的初始阶段可吸附卤化物 (AOX) 的浓度较高, 随着电解的持续进行 AOX 的含量会逐渐下降, 但仅通过电解法无法将其完全降解, 另在各种苯酚浓度下, 电极表面都没有薄膜形成。Rajkumary 等人<sup>[46]</sup>提出可以通过电化学氧化-活性炭吸附联用的方法祛除 AOX, 但活性炭处理只能作为后处理的方法降低氯代有机

化合物的毒性危害, 并未将其完全转化或去除。

电解过程中高活性自由基的产生和电极材料的性质密切相关。例如使用  $\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{Ti}$  电极,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  做支持电解质电解苯酚溶液时, 可产生更多的  $\cdot\text{OH}$ , 改变苯酚的降解途径, 减少苯醌、有机酸等中间产物的形成, 使其完全转变为  $\text{CO}_2$ <sup>[47]</sup>。在含氯有机溶液电解过程中, 使用含  $\text{BiO}_x/\text{TiO}_2$  电极可以产生活性更高的氯自由基 ( $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot^-$ )<sup>[48]</sup>, 在溶液中  $\text{Cl}\cdot$  与  $\cdot\text{OH}$  具有相似的性质。例如可以与芳香族发生直接电子转移反应, 参与夺氢反应等, 未来有望使用该材料电极减少 AOX 的产生。此外, Hurwitz 等人<sup>[49]</sup>研发了一种紫外增强电化学氧化联用装置处理市政污水反渗透浓水, 该方法被证实可以减少三氯甲烷的生成。

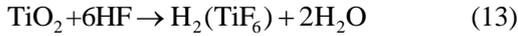
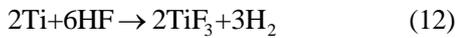
#### 3.2 有机氮、氨氮的影响

王璟等<sup>[50]</sup>研究表明在高盐条件下, 氨氮初始质量浓度为 3 750.4 mg/L 的水样, 当电流密度为 200 mA/cm<sup>2</sup> 时, 电解约 120 min 可将氨氮完全去除, 在电解末期总氯质量浓度直线上升, 经短时间的电解可制得工业用次氯酸钠溶液。

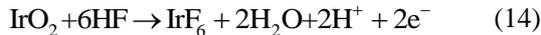
由此可见, 有机氮或者氨氮的影响主要是降低电流效率, 生成的产物大都以气体形式释放, 并不会产生致命性副产物。

### 3.3 F<sup>-</sup>的影响

对于脱硫废水复杂的水质情况, 电极材料和涂层耐受 F<sup>-</sup> 腐蚀性能相对较差。F<sup>-</sup> 能够去极化, 能和 Ti 生成络合物, 损坏基体<sup>[51]</sup>。



同时, F<sup>-</sup> 也会和涂层组分例如 IrO<sub>2</sub> 发生以下反应, 在气体逸散产生的应力作用下, 导致 IrF<sub>6</sub> 脱落, 涂层变薄。



Ma 等人<sup>[52]</sup>通过在含氟溶液中加入 Al<sup>3+</sup>, 通过 Al<sup>3+</sup> 与 F<sup>-</sup> 的络合作用, 降低 HF 的水平, 在维持 Al 与 F 质量比为 20:1 的条件下, 将 IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti 电极的寿命提高了 1 倍。吴火强等<sup>[53]</sup>比较了不抗氟的 Keramox 涂层, 耐受氟小于 1 μg/g 的 MS-0880 涂层和耐受氟小于 20 μg/g 的 2 种电极材料的膜浓缩废水电解制氯性能。结果表明, 虽然后者的强化寿命时间长, 但是 Keramox 涂层的制氯性能要明显优于抗氟电极。如何在提高抗 F<sup>-</sup> 腐蚀性前提下, 不影响电解效率和 Cl<sup>-</sup> 转化率, 还有待于新电极材料研发。

### 3.4 硬度离子的影响

虽然经过前置加药和膜处理, 微量钙镁离子还是会随进水进入末端电解装置。Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 会在阴极附近产生沉淀, 对于无隔膜电解槽电解过程中的阴极结垢现象, 工业上一般采用极性转置或者在阴极附近区域周期性加酸的方法处理。膜电解槽的离

子交换膜也会受到 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 的污染, 进而缩短使用寿命。Momose 等人<sup>[54]</sup>研究了低质量浓度 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 对磺酸/羧酸双层型阳离子交换膜的影响, 指出 Ca<sup>2+</sup> 在提供高选择性的阴极侧羧酸层中沉淀, 而 Mg<sup>2+</sup> 在提供高电导率的阳极侧磺酸层中沉淀。电流效率的降低主要是 Ca(OH)<sub>2</sub> 沉淀物破坏了羧酸层的孔径结构, 降低了 OH<sup>-</sup> 的迁移阻碍。Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub> 通过影响离子交换膜的内阻增大槽电压, 增加直流电耗。在实际的脱硫废水电解生产过程中, 应根据前处理所达到的硬度离子质量浓度, 合理选择电解槽结构, 达到最佳效益。

### 3.5 重金属离子的影响

根据某电厂脱硫废水反渗透浓水水质分析可知, 浓水中存在 Zn、Ni、Pb 等重金属, 且含量都在 1 μg/g 以下<sup>[53]</sup>。任连扣<sup>[55]</sup>通过 Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 对次氯酸钠分解的影响和存在形态进行分析, 认为 Ni<sup>2+</sup> 会与 NaClO 形成络体, 并催化其分解, 其余离子会与游离碱形成稳定氢氧化物, 对 NaClO 的分解无影响。

## 4 经济性分析

本文根据现有的脱硫废水零排放应用案例对蒸发结晶工艺系统、电解制氯工艺以及旁路烟道蒸发工艺系统进行了经济上的比较。分析了“预处理+卧式机械蒸汽浓缩(MVR)+卧式低温多效蒸发结晶工艺(MED)”工艺, “预处理+微滤+反渗透+电解制氯”工艺以及河南某热电厂采用的“预处理+双膜法+旁路烟道蒸发”工艺。3 种工艺投资及运行成本的比较见表 2。

表 2 3 种处理系统的投资费用和运行成本  
Tab.2 The investments and operation costs of three treatment systems

电厂名称	工艺路线	处理量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	投资/万元	运行成本/(元·t <sup>-1</sup> )
三水电厂	预处理+MVR+MED	25	7 300	44.50
河南焦作热电厂	预处理+双膜法+旁路烟道蒸发	20	3 500	30.00
北仑电厂	预处理+微滤+反渗透+电解制氯	100	4 363	35.13

由表 2 可知: “预处理+MVR+MED” 系统, 虽然采用了新型的节能蒸发技术, 但是投资、运行成本仍相对较大; 旁路烟道蒸发技术投资成本最小, 但处理量小; 而采用“预处理+微滤+反渗透+电解制氯” 组合工艺的投资费用也相对较小, 且处理量可达 100 t/h。另外, 组合工艺产物次氯酸钠溶液满足循环水加氯的要求, 且品质已达到商业级要求, 若向外售卖可以进一步减少运行成本, 提高该工艺的竞争优势。

因此, “预处理+微滤+反渗透+电解制氯” 工艺不仅在技术上可行, 而且在经济具有优势。未来随着电极材料的进步, 使用自然界中含量较多的金属代替贵金属从而进一步降低成本也是可行的。

## 5 结 论

1) 本文从动力学实验角度和热力学理论计算角度综合考虑, 认为电催化析氯反应在 RuO<sub>2</sub> 表面

服从 Volmer-Heyrovsky 反应机理, 并且析氯反应的活性位点是在配位不饱和和  $\text{Ru}_{\text{cus}}$  位点上覆盖的  $\text{O}_{\text{ot}}$ 。如何通过调控反应宏观条件或者微观掺杂异元素激活该位点的活性, 使  $\text{Cl}$  在该位点的吸附状态更趋于热力学稳定, 是近些年理论研究方向。

2) 电解制氯技术处理燃煤电厂高氯废水的初始电解条件应为: 初始电解液 pH 值在酸性范围内, 温度小于  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 电流密度应综合考虑电极材料和生产目的。建议全工艺流程为预处理  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  加药-微滤/超滤-纳滤-反渗透-电解制氯。随着电解条件的不断优化, 新型电解槽和更高性能、低成本的电极材料的不断涌现, 为电解制氯技术的大规模工业化应用提供了可能。

3) 燃煤电厂末端废水中的 COD 虽在电解过程不会在电极表面形成薄膜, 但是不可避免地会形成更难降解的可吸附有机卤化物, 其电流效率的影响程度还需要详细评估。废水中氨氮对电解影响程度较小, 生成的产物大都以气体形式释放。废水中的  $\text{F}^-$  离子对 DSA 电极的钛基底及活性组分有严重影响, 建议反渗透浓水中的  $\text{F}^-$  若超过  $2\text{ }\mu\text{g/g}$  可添加  $\text{Al}^{3+}$  进行处理。钙镁离子会对离子交换膜造成永久损伤。建议在进入末端电解设备前进一步检测这些水质指标。

4) 电解制氯工艺的一次投资成本相对较小, 处理量大, 运行成本也较小, 主产物次氯酸钠具有多方面的应用潜力, 可以进一步提高该工艺的竞争优势。

#### [参考文献]

[1] GINGERICH D B, MAUTER M S. Flue gas desulfurization wastewater composition and implications for regulatory and treatment train design[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(7): 3783-3792.

[2] 马双忱, 刘亚争, 马岚, 等. 焙烧镁铝水滑石吸附脱硫废水中高浓度  $\text{Cl}^-$  的基础研究[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(2): 267-273.

MA Shuangchen, LIU Yazheng, MA Lan, et al. Adsorption and ion-exchange behavior of calcined Mg-Al layered double hydroxide for high concentration  $\text{Cl}^-$  from flue gas desulfurization wastewater[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(2): 267-273.

[3] 谢增孝, 刘洋, 丁钟宇, 等. 脱硫废水萃取脱氯工作原理与技术分析[J]. *热力发电*, 2021, 50(2): 104-109.

XIE Zengxiao, LIU Yang, DING Zhongyu, et al. Working principle and technical analysis of dechlorination through extracting from desulfurization wastewater[J]. *Thermal Power Generation*, 2021, 50(2): 104-109.

[4] ZHANG X, YE C, PI K, et al. Sustainable treatment of desulfurization wastewater by ion exchange and bipolar membrane electro-dialysis hybrid technology[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 211: 330-339.

[5] 郭俊, 王钢, 张志鹏. 电解海水制氯系统在火电厂循

环水处理中的应用[J]. *清洗世界*, 2016, 32(10): 12-15.

GUO Jun, WANG Gang, ZHANG Zhipeng. Electrolysis ea water chlorination system in power plant circulating water treatment[J]. *Cleaning World*, 2016, 32(10): 12-15.

[6] SU W, TIAN Y, PENG S. The influence of sodium hypochlorite biocide on the corrosion of carbon steel in reclaimed water used as circulating cooling water[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 315: 95-103.

[7] WANG Y, LIU Y, WILEY D, et al. Recent advances in electrocatalytic chloride oxidation for chlorine gas production[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(6): 18974-18993.

[8] CUI L, LI G, LI Y, et al. Electrolysis-electrodialysis process for removing chloride ion in wet flue gas desulfurization wastewater (DW): influencing factors and energy consumption analysis[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 123: 240-247.

[9] KARLSSON R K B, CORNELL A. Selectivity between oxygen and chlorine evolution in the chlor-alkali and chlorate processes[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(5): 2982-3028.

[10] NEODO S, ROSESTOLATO D, FERRO S, et al. On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 80: 282-291.

[11] BERGMANN M E H, KOPARAL A S. Studies on electrochemical disinfectant production using anodes containing  $\text{RuO}_2$ [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, 35(12): 1321-1329.

[12] TRASATTI S. Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 1987, 32(3): 369-382.

[13] JANSSEN L, STARMANS L, VISSER J G, et al. Mechanism of the chlorine evolution on a ruthenium oxide/titanium oxide electrode and on a ruthenium electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 1977, 22(10): 1093-1100.

[14] TOMCSÁNYI L, DE BATTISTI A, HIRSCHBERG G, et al. The study of the electrooxidation of chloride at  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  electrode using CV and radiotracer techniques and evaluating by electrochemical kinetic simulation methods[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(14): 2463-2472.

[15] HANSEN H A, MAN I C, STUDDT F, et al. Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(1): 283-290.

[16] EXNER K S, ANTON J, JACOB T, et al. Full kinetics from first principles of the chlorine evolution reaction over a  $\text{RuO}_2(110)$  model electrode[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(26): 7501-7504.

[17] EXNER K S, ANTON J, JACOB T, et al. Controlling selectivity in the chlorine evolution reaction over  $\text{RuO}_2$ -based catalysts[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 126(41): 11212-11215.

[18] EXNER K S, ANTON J, JACOB T, et al. Microscopic insights into the chlorine evolution reaction on  $\text{RuO}_2(110)$ : a mechanistic ab initio atomistic thermodynamics study[J]. *Electrocatalysis*, 2015, 6(2): 163-172.

[19] EXNER K S, ANTON J, JACOB T, et al. Chlorine evolution reaction on  $\text{RuO}_2(110)$ : Ab initio atomistic thermodynamics study-pourbaix diagrams[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 120: 460-466.

- [20] EXNER K S. Controlling stability and selectivity in the competing chlorine and oxygen evolution reaction over transition metal oxide electrodes[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(13): 3401-3409.
- [21] EXNER K S, SOHRABNEJAD-ESKAN I, OVER H. A universal approach to determine the free energy diagram of an electrocatalytic reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(3): 1864-1879.
- [22] HEPPEL T, POLLAK F H, O'GRADY W E. Chlorine evolution and reduction processes at oriented single-crystal RuO<sub>2</sub> electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1986, 133(1): 69.
- [23] BUNE N Y, LOSEV V V, REZNIK M F, et al. Selectivity and electrochemical behavior of titanium-ruthenium oxide anodes containing different levels of ruthenium dioxide[J]. *Soviet Electrochemistry*, 1986, 22(3): 365-368.
- [24] TAKASU Y, ARIKAWA T, SUNOHARA S, et al. Direct detection of competitively evolving chlorine and oxygen at anodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1993, 361(1-2): 279-281.
- [25] GAUDET J, TAVARES A C, TRASATTI A S, et al. Physicochemical characterization of mixed RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> solid solutions[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(6): 1570-1579.
- [26] CHEN S, ZHENG Y, WANG S, et al. Ti/RuO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> electrodes for chlorine evolution from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172(1): 47-51.
- [27] KARLSSON R K B, HANSEN H A, BLIGAARD T, et al. Ti atoms in Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> mixed oxides form active and selective sites for electrochemical chlorine evolution[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 146: 733-740.
- [28] MACOUNOVÁ K, MAKAROVA M, JIRKOVSKÝ J, et al. Parallel oxygen and chlorine evolution on Ru<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> nanostructured electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(21): 6126-6134.
- [29] PETRYKIN V, MACOUNOVA K, FRANC J, et al. Zn-doped RuO<sub>2</sub> electrocatalysts for selective oxygen evolution: relationship between local structure and electrocatalytic behavior in chloride containing media[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(2): 200-207.
- [30] SPASOJEVIĆ M, RIBIĆ-ZELENVIĆ L, SPASOJEVIĆ P. Microstructure of new composite electrocatalyst and its anodic behavior for chlorine and oxygen evolution[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(7): 5827-5833.
- [31] YAN X, JIA Y, YAO X. Defects on carbons for electrocatalytic oxygen reduction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(20): 7628-7658.
- [32] 刘纯玮, 冯莉, 冯一纳. 无隔膜法电解制备次氯酸钠及其稳定性研究[J]. *化工学报*, 2018, 69(12): 5246-5255.
- LIU Chunwei, FENG Li, FENG Yina, et al. Electrolytic preparation of sodium hypochlorite in undivided cell and its stability[J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(12): 5246-5255.
- [33] LOUČKA T. The potential-pH diagram for the Ru-H<sub>2</sub>O-Cl<sup>-</sup> system at 25 °C[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1990, 20(3): 522-523.
- [34] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 电解海水次氯酸钠发生装置技术条件: GB/T 22839—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010: 1.
- State Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, People's Republic of China, National Standardization Commission of China. Technical specification for sodium hypochlorite generation installation of electrolysis of seawater: GB/T 22839—2010[S]. Beijing: China Standard Press, 2010: 1.
- [35] PECHERSKII M M, GORODETSKII V V, BUNE N Y, et al. Kinetics of side electrode processes on ruthenium-titanium anodes in chloride solutions[J]. *Soviet Electrochemistry*, 1982, 18(3): 367-373.
- [36] 黄运涛. 海水直接电解制氯过程的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2005: 1.
- HUANG Yuntao. Study on process of producing chlorine by direct electrolysis of seawater[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005: 1.
- [37] HOLMIN S, NÄSLUND L Å, INGASON Á S, et al. Corrosion of ruthenium dioxide based cathodes in alkaline medium caused by reverse currents[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 146: 30-36.
- [38] 梅玉倩. 电解法处理脱硫废水中氯离子的实验研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2018: 1.
- MEI Yuqian. Experimental study on the treatment of Cl<sup>-</sup> in desulfurization wastewater based on electrolysis[D]. Baoding: North China Electric Power University, 2018: 1.
- [39] 刘诗杰. 复合催化材料制备及其在高氯电厂烟气脱硫废水处理中应用研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2018: 1.
- LIU Shijie. Preparation of composite catalytic material and its application in high chlorine flue gas desulfurization wastewater treatment of power plants[D]. Wuhan: Hubei University, 2018: 1.
- [40] 毛进, 张志国, 连坤宙, 等. 火电厂脱硫废水资源化回用处理工艺研究[J]. *水处理技术*, 2017, 43(6): 41-44.
- MAO Jin, ZHANG Zhiguo, LIAN Kunzhou, et al. Study on the resource recycling and reuse treatment of desulfurization wastewater in power plant[J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(6): 41-44.
- [41] 周明飞, 吴火强, 王璟, 等. 燃煤电厂脱硫废水综合利用处理工艺实验研究[J]. *水处理技术*, 2017, 43(10): 103-109.
- ZHOU Mingfei, WU Huoqiang, WANG Jing, et al. Experimental study on desulfurization wastewater comprehensive utilization treatment process in coal-fired power plant[J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(10): 103-109.
- [42] 潘城. 纳滤膜的电驱动分离特性及与微流控芯片的集成[D]. 厦门: 厦门大学, 2009: 1.
- PAN Cheng. Electro-driving separation performance and integration with microfluidic chip of nano filtration membrane[D]. Xiamen: Xiamen University, 2009: 1.
- [43] FENG Y, YANG L, LIU J, et al. Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2016, 2(5): 800-831.
- [44] ZHANG X, MINEAR R A. Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water[J]. *Water Research (Oxford)*, 2002, 36(14): 3665-3673.
- [45] RAJKUMAR D, GUK KIM J, PALANIVELU K. Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2005, 28(1): 98-105.
- [46] RAJKUMAR D, PALANIVELU K, BALASUBRAMANIAN N. Combined electrochemical degradation and activated carbon adsorption treatments for wastewater containing mixed phenolic compounds[J]. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2005, 4(1): 1-9.
- [47] LI X, CUI Y, FENG Y, et al. Reaction pathways and

- mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes[J]. *Water Research*, 2005, 39(10): 1972-1981.
- [48] CHO K, QU Y, KWON D, et al. Effects of anodic potential and chloride ion on overall reactivity in electrochemical reactors designed for solar-powered wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4): 2377-2384.
- [49] HURWITZ G, HOEK E M V, LIU K, et al. Photo-assisted electrochemical treatment of municipal wastewater reverse osmosis concentrate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 249: 180-188.
- [50] 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.  
WANG Jing, WANG Yuanyuan, ZHAO Jianqiang, et al. Research on the capacity for removing ammonia nitrogen from wastewater containing high salinity and high ammonia nitrogen and the capacity for producing chloride by electrolysis in a thermal power plant[J]. *Industrial Water Treatment*, 2015, 35(7): 60-64.
- [51] 张招贤. Ir/Ta 氧化物涂层钛阳极恶化原因分析[J]. *氯碱工业*, 2005(1): 12-16.  
ZHANG Zhaoxian. Reason for anodic deterioration of Ir/Ta oxide coating[J]. *Chlor-alkali Industry*, 2005(1): 12-16.
- [52] MA D, NGO V, RAGHAVAN S, et al. Degradation of Ir-Ta oxide coated Ti anodes in sulfuric acid solutions containing fluoride[J]. *Corrosion Science*, 2020, 164: 108358.
- [53] 吴火强, 刘亚鹏, 王璟, 等. 脱硫废水膜浓缩浓水电解制氯工艺分析[J]. *热力发电*, 2016, 45(9): 109-115.  
WU Huoqiang, LIU Yapeng, WANG Jing, et al. Process of producing chlorine by electrolyzing membrane-concentrated desulfurization wastewater[J]. *Thermal Power Generation*, 2016, 45(9): 109-115.
- [54] MOMOSE T, HIGUCHI N, ARIMOTO O, et al. Effects of low concentration levels of calcium and magnesium in the feed brine on the performance of a membrane chlor-alkali cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138(3): 735.
- [55] 任连扣. 金属离子对次氯酸钠分解的影响及其存在形态[J]. *中国氯碱*, 1989(11): 61-62.  
REN Liankou. The effect of metal ions on the decomposition of sodium hypochlorite and its existing form[J]. *China Chlor-Alkali*, 1989(11): 61-62.

(责任编辑 杨嘉蕾)