

Chinese Chemical Society | Xiamen University

Journal of Electrochemistry

Online First

6-13-2022

Electrochemical Advanced Treatment of Desulfurization Wastewater from Coal-Fired Power Plants

Ju-Cai Wei

Juan Yi

Xu Wu

*School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan 430074, China; Profxuwu@hust.edu.cn*

电化学法深度处理电厂脱硫废水

韦聚才¹ 易娟^{1,2} 吴旭^{1,*}

(1.华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430074; 2. 湖北华德莱节能减排科技有限公司, 武汉 430223)

摘要: 本文介绍了一种用于处理电厂脱硫废水的电聚浮+电解联合工艺深度, 实现废水中 SS、COD 和氯离子的有效去除。通过线性伏安扫描法探究了电厂脱硫废水中亚硫酸根和氯离子在 β -PbO₂ 电极表面的反应机理和相关动力学参数, 以此验证了 β -PbO₂ 是良好的亚硫酸盐电催化氧化和电产活性氯的材料。实验室自制方形连续推流式电解槽, 分为电聚浮段和电解段。电沉积法自制钛基 β -PbO₂ 网状电极为电解阳极。若以《火电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标》(DL/T 997-20006) COD 排放标准为处理终点, 3.5 V 电解电压下某电厂脱硫废水处理能耗仅为 10.78 kWh·m⁻³。电解电压为 4.0 V 时, 电解槽运行 300 min 可去除废水中的绝大多数的 COD 和氯离子, 二者去除率分别为 91.43%和 92.98%。验证了工艺路线的技术可行性和经济可行性。

关键词: 脱硫废水、二氧化铅、电催化、COD、亚硫酸、脱氯

1 引言

我国电力能源结构以火电为主, 燃煤烟气脱硫是一直大气污染防治的重点。石灰石-石膏法因其脱硫效率高、适应性强、运行简单稳定而被燃煤电厂广泛采用, 目前占比超 90 %^[1,2]。但该系统产生的脱硫废水是水处理的难点, 具有悬浮物浓度 (SS) 高、含盐量高、氯离子浓度高对设备腐蚀大、化学需氧量 (COD) 高、难生化处理等特点^[1,3,4]。国内对脱硫废水处理工艺广泛采用传统三联箱处理工艺, 即“中和-混凝-沉淀”, 可去除悬浮物以及一些重金属^[5]。但是常规三联箱处理工艺对废水中的 COD 和氯等离子去除能力有限, 出水 COD 往往难以实现达标排放^[1,4]。而且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之一^[6]。随着环保形势的日益严格, 脱硫废水零排放和回用逐渐成为了行业共识, 脱硫废水深度处理工艺研究成为了倍受关注的重点课题^[7]。

针对三联箱工艺处理后出水 COD 仍无法满足达到《火电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标》(DL/T 997-20006) 排放标准, 芬顿^[4]、臭氧氧化^[8]、

过硫酸盐氧化^[9]等物化高级氧化技术均有研究用于深度处理。石炎平^[10]采用三维电解-吸附组合工艺对烧结脱硫废水 COD 和氨氮进行处理,出水能达到《钢铁工业水污染物排放标准》(GB13456-2012)间接排放要求。彭亮平^[11]采用氯介导电化学法处理该厂烧结烟气脱硫实际废水,发现以活性氯为主的间接氧化对 COD 和氨氮具有良好的去除效果。对于脱硫废水中高浓度的氯离子,较多学者^[5, 12]均研究采用电渗析法将其从系统中脱出。马双忱等^[13]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资源化氯离子。尽管如此,采用电化学法同时去除脱硫废水中的 COD 和氯离子的研究还较少。

本研究采用电聚浮+电解的两段电化学方法对某电厂三联箱工艺处理后出水进行深度处理,实现对 COD 和氯离子的有效去除。文中探讨了实际电厂脱硫废水中的亚硫酸根和氯离子在自制钛基 PbO_2 电极上的反应机理,并在自制连续推流式电解槽中测定了 COD 和氯离子的浓度变化过程,分析了工艺路线的技术和经济可行性。

2 实验

2.1 实验材料

硫酸、硫代硫酸钠、碘化钾、碘、氯化钾、甲基磺酸、甲基磺酸铅、可溶性淀粉,以上试剂均为分析纯极,购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水为自制去离子水 ($>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$)。电厂脱硫废水取自华中某燃煤电厂三联箱工艺处理后出水,废水透明无色有明显悬浮物和刺激性气味,性质如表 1 所示。所用阳极为铝板和实验室自制 PbO_2/Ti 电极,阴极均为不锈钢阴极。

表 1 电厂脱硫废水性质

Table 1 The properties of the desulfurization solution from a coal-fired power plant

	pH	SS	SO_3^{2-}	Cl^-	COD
Value	7.51	$231 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$823 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$9413 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$438.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

2.2 PbO_2/Ti 电极制备

选用 $10 \text{ cm}\times 10 \text{ cm}$ 钛网作为电极基底,并对其进行预处理。首先对其表面明显的毛刺进行打磨,再进行清洗除油,之后用 10 wt. %草酸溶液煮沸 1 小时,最后用去离子水清洗后保存在乙醇溶液备用。基于作者之前的研究^[14, 15],以恒电流法电沉积 $\beta\text{-PbO}_2$,镀液为 pH=1~2 的 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲基磺酸铅溶液,镀液温度控制在 50°C 。首先以 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度沉积 $80\sim 100 \mu\text{m}$ 的致密 $\beta\text{-PbO}_2$ 层,之后再

以 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度沉积 0.5 mm 的活性 $\beta\text{-PbO}_2$ 层。

2.3 电化学测试

电化学测试是在以饱和甘汞电极（standard calomel electrode, SCE）和铂片分别为参比电极和对电极的三电极体系中进行，工作电极为负载一层电沉积 $\beta\text{-PbO}_2$ 的钛盘电极（直径 $D=3 \text{ mm}$ ）。线性伏安扫描（linear sweep voltammetry, LSV）的测试范围为 $0.0 \sim +2.0 \text{ V vs. SCE}$ 。

2.4 电解器槽测试

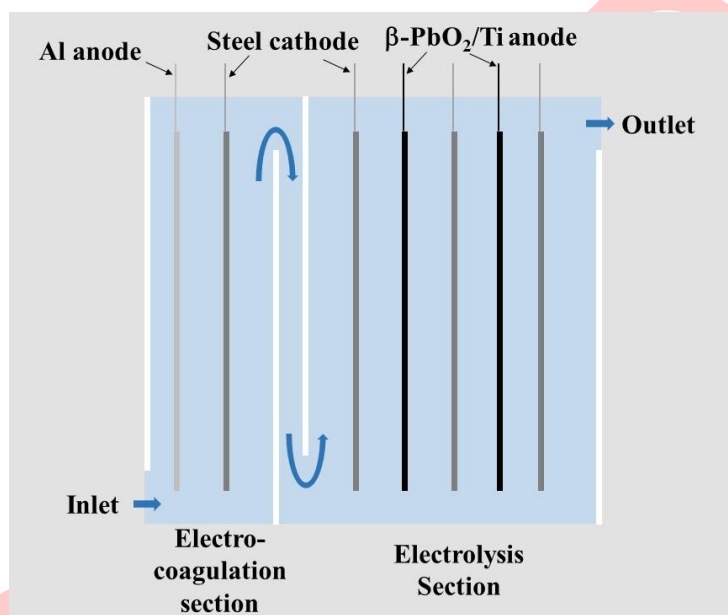


图 1 实验室自制方形连续推流式电解槽示意图

Figure 1 Schematic diagram of homemade square continuous plug-flow electrolyser

如图 1 所示，实验所用电解槽为实验室自制方形连续推流式电解槽，槽体由有机玻璃制成，分为电聚浮段和电解段，总容积为 1.2 L 。电厂脱硫废水由雷弗®BT102S 蠕动泵循环，流速为 $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。电聚浮段以铝板为阳极，不锈钢为阴极，电极工作面积为 80 cm^2 。电解段以自制 $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ 为阳极，不锈钢为阴极，电极工作面积为 160 cm^2 。电流分别由两台提供迈胜 MS-155D 直流电源提供。电厂脱硫废水经过电化学处理过程中，溶液 pH 和氯离子浓度分别由雷磁 PHS-3C pH 计和 PXS-270 离子计测定。废水 COD 由连华科技 5B-3F COD 测定仪测定。

3 结果与讨论

3.1 $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ 电极的表征

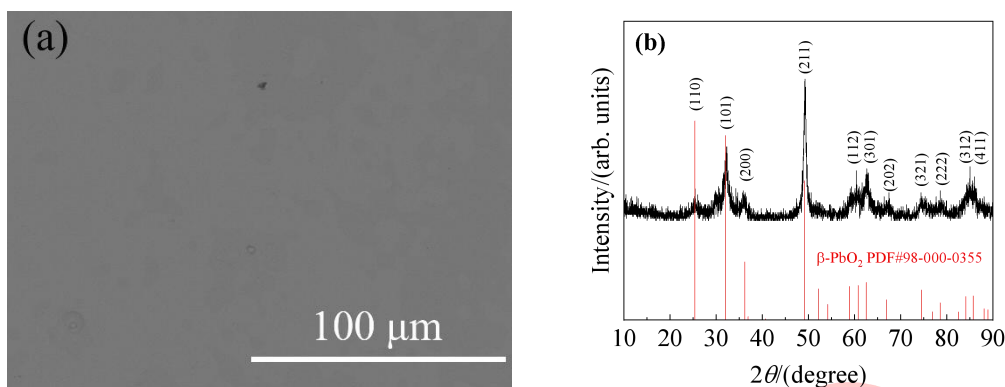


图 2 PbO₂/Ti 电极底层 PbO₂ 的 (a) SEM 图像和 (b) XRD 图谱

Figure 2 (a) SEM image and (b) XRD pattern of the base layer PbO₂ of the PbO₂/Ti electrode

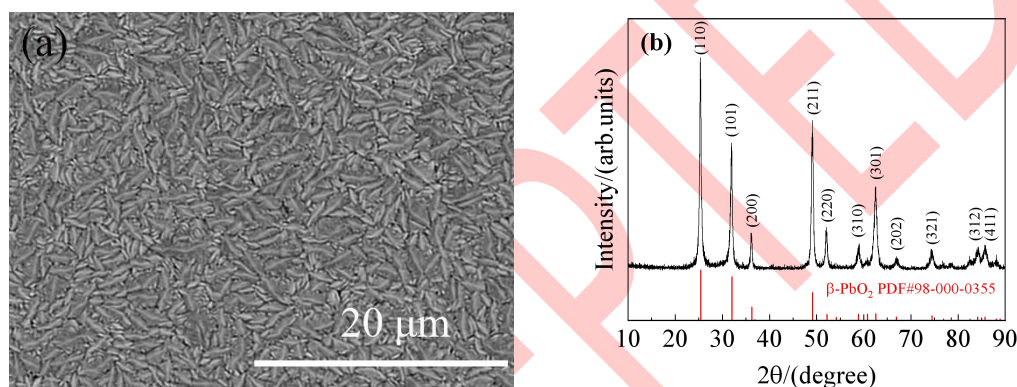


图 3 PbO₂/Ti 电极表层 PbO₂ 的 (a) SEM 图像和 (b) XRD 图谱

Figure 3 (a) SEM image and (b) XRD pattern of the surface layer PbO₂ of the PbO₂/Ti electrode

为了避免钛基底在电极使用过程中遭受腐蚀导致钝化,首先通过低电流密度沉积一层致密的 PbO₂ 涂层,如图 2 所示。SEM 图像显示,钛基底上沉积了一层光亮平整均匀致密的 PbO₂ 涂层,涂层无任何裂纹,肉眼下可以看出镜面效果。由 XRD 图谱可知,该 PbO₂ 沉积层为纯β相,无明显的β (110) 峰,以β (211) 为主峰。根据谢乐公式,

$$d = \frac{0.89\lambda}{B_{2\theta} \cos\theta} \quad (1)$$

式中,λ为 X 射线波长、B_{2θ}为半峰宽、θ为衍射角,将β (211) 主峰半峰宽带入,可以求得β-PbO₂ 晶体尺寸为 1.8537 Å。如图 3 所示,提高沉积电流密度, PbO₂ 形貌变得粗糙,但仍是紧密无裂纹的结构。提高沉积电流明显改变了沉积层的 XRD 衍射图,与图 2(b)相比,表层 PbO₂ 呈沿 (110) 晶面的择优取向,衍射强度明显增加,表明沉积层出现明显织构,结晶度提高。据报道,沿β (110) 晶面择优取向的β-PbO₂ 相比无择优取向或其他晶面择优取向的β-PbO₂ 显示出更高的

电催化活性^[16]。将 $\beta(110)$ 主峰半峰宽带入谢乐公式，可以求得 $\beta\text{-PbO}_2$ 晶体尺寸为
3.5037 Å。

3.2 反应机理分析

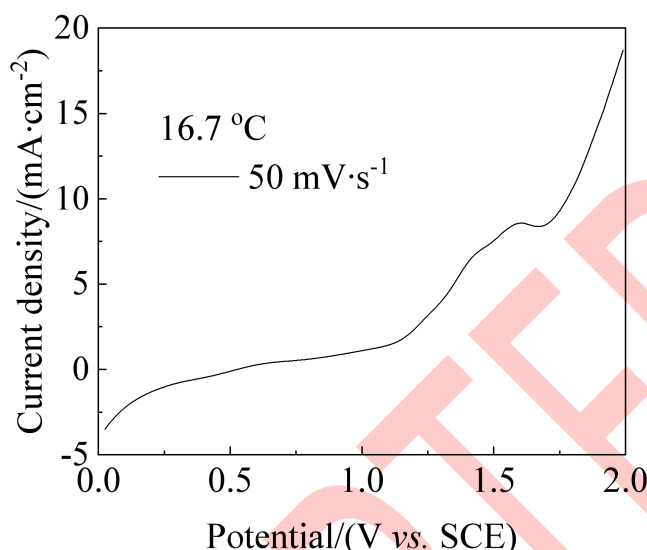
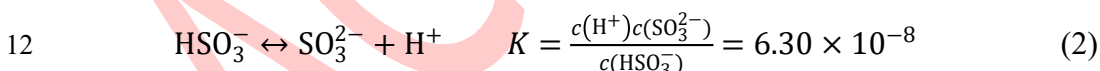


图4 在电厂脱硫废水中的线性扫描伏安曲线

Figure 4 LSV curve in the desulfurization wastewater from coal-fired power plant

为探究 PbO_2 电极电解电厂脱硫废水过程中涉及反应机理，对过滤后的电厂脱硫废水进行了 LSV 扫描，结果如图 4。第一个氧化峰（+0.84 V）和第二个氧化峰（+1.08 V）分别对应于 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 在 PbO_2 表面电催化氧化^[17]。经三联箱处理后的某电厂脱硫废水 $\text{pH}=7.51$ ，溶液中同时存在 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 。根据二者解离平衡式^[18]：



可计算出 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 的浓度分别为 $552.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $274.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其后两个明显的氧化峰分别对应于 Cl^- 的氧化（+1.48 V）和 PbO_2 的氧化峰（+1.60 V）。图 5(a) 为不同扫描速度下的 LSV 曲线。可以看出，随着扫描速度的增大，所有的阳极氧化峰峰电位随之正移，峰电流也随之增大。氧化峰电位 E_p 与 $\lg(v)$ 成良好的线性关系，表明 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 在 PbO_2 电极表面的不可逆氧化反应是受扩散控制，可由下式表示^[18, 19]：

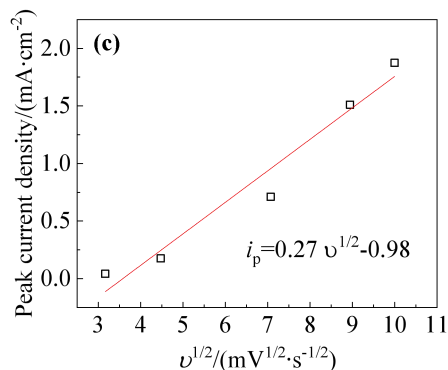
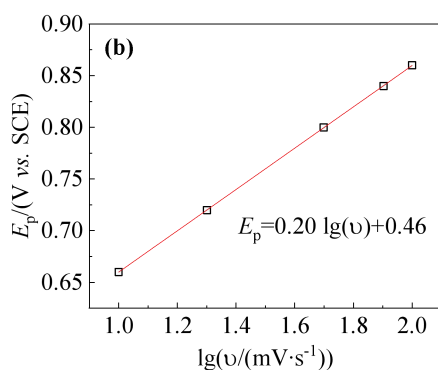
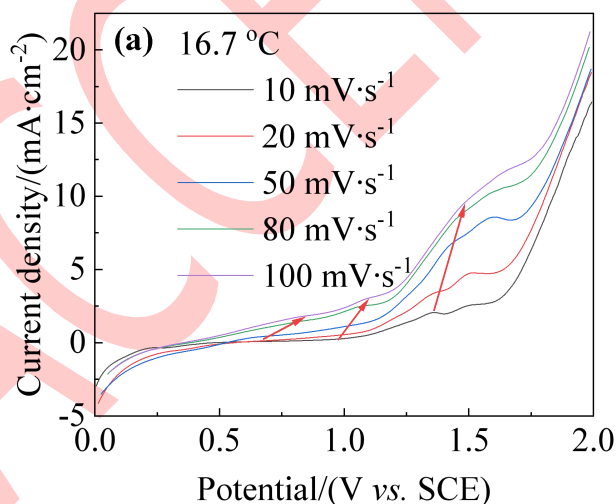
$$E_p = \frac{1.15RT}{\alpha F} \lg(v) \quad (3)$$

式中， R 为气体常数， $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ； F 为法拉第常数， $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； T 为温度， 289.85 K 。由式(3)可以计算得，电荷传递系数 α 为 0.43。由图 5(c)可知， SO_3^{2-}

氧化峰电流 i_p 与 $v^{1/2}$ 成良好的线性关系，由下列方程表示[20, 21]:

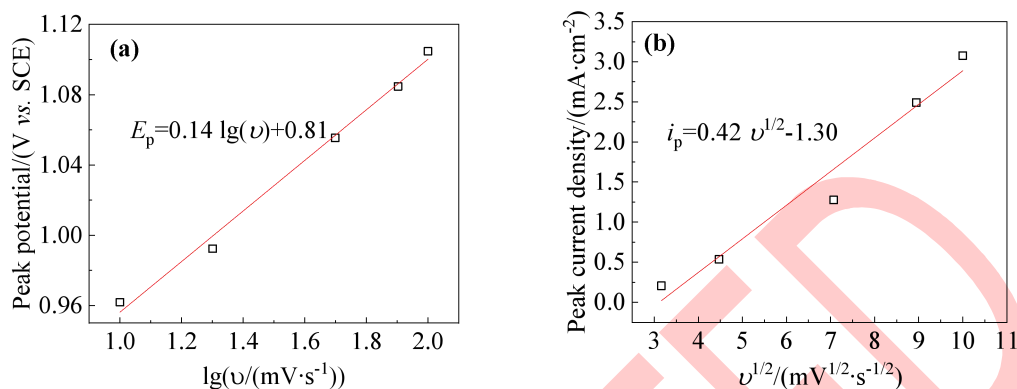
$$i_p = 272n^{3/2}D^{1/2}v^{1/2}c = Bv^{1/2} \quad (4)$$

式中, c 为溶液 SO_3^{2-} 浓度, $6.90 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, D 为 SO_3^{2-} 扩散系数, $2.29\times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [18]。据此可以计算得到 SO_3^{2-} 在 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极表面发生电氧化反应转移的电子数 $n=2.08$ 。根据图 6 和 HSO_3^- 扩散系数为 $1.18\times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [18], 同理可以计算出 HSO_3^- 在 PbO_2 电极表面电氧化反应的电荷传递系数 α 和转移电子数 n 分别为 0.61 和 2.60。 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 离子的反应转移电子数 n 均大于 2, 表明 PbO_2 电极对 $\text{S(IV)}\rightarrow\text{S(VI)}$ 反应具有良好催化氧化活性[17]。图 4 中第三个明显的氧化峰电流 (+1.45 V vs. SCE) 对应于 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极表面发生的析氯反应[22]。如图 7(a)所示, 析氯峰电位 E_p 与 $\lg(v)$ 也成良好的线性关系, 表明 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极表面发生的析氯反应是严格不可逆反应且受扩散控制[19]。将图 7(b)中拟合斜率和氯离子扩散系数 $2.032\times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 代入方程 (4), 可以推出参与 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极表面析氯反应的电子数为 2.42, 证明 $\beta\text{-PbO}_2$ 是良好的电产活性氯的材料[23]。



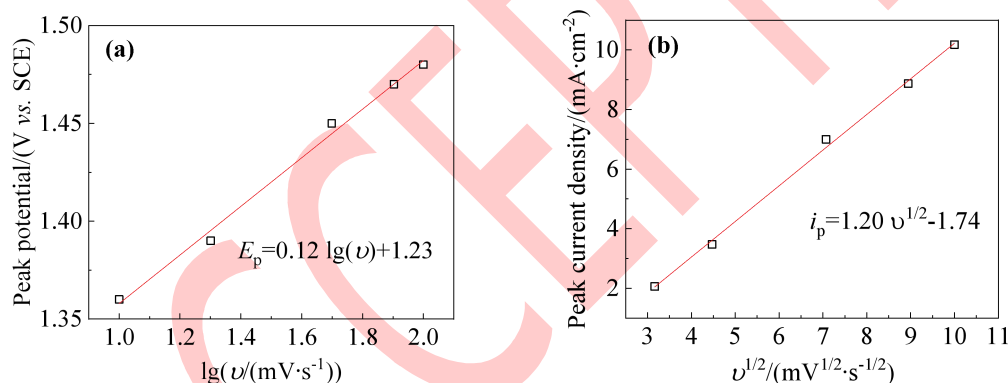
1 图 5 (a)在电厂脱硫废水中不同扫描速度下的线性扫描伏安曲线; (b) SO_3^{2-} 氧化的 $E_p \sim \lg(v)$
2 图; (c) SO_3^{2-} 氧化的 $i_p \sim v^{1/2}$ 图

3 **Figure 5** (a) LSV curve in the desulfurization wastewater from coal-fired power plant at various
4 scan rate; (b) $E_p \sim \lg(v)$ plots of sulfite oxidation; (c) $i_p \sim v^{1/2}$ plots of sulfite oxidation



5 图 6 (a) HSO_3^- 氧化的 $E_p \sim \lg(v)$ 图; (b) HSO_3^- 氧化的 $i_p \sim v^{1/2}$ 图

7 **Figure 6** (a) $E_p \sim \lg(v)$ plots of bisulfite oxidation; (b) $i_p \sim v^{1/2}$ plots of bisulfite oxidation



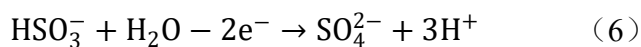
8 图 7 对应 Cl^- 氧化的 (a) $E_p \sim \lg(v)$ 图和 (b) $i_p \sim v^{1/2}$ 图

10 **Figure 7** (a) $E_p \sim \lg(v)$ plots of Cl^- oxidation; (b) $i_p \sim v^{1/2}$ plots of Cl^- oxidation

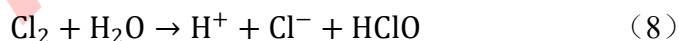
11 3.3 电解槽运行状况

12 实验所用电解槽分别电聚浮段和电解段,前置电聚浮段用于去除电厂脱硫废
13 水中的悬浮物,电解段用于废水深度处理去除 COD 和氯离子。本研究中,电聚
14 浮段选择恒电位 0.8 V,运行中电流密度缓慢下降,由初始时的 4 mA·cm⁻² 左右
15 下降到 1 小时的 2 mA·cm⁻² 左右。为了保证完全去除废水中悬浮物,本研究中电
16 聚浮段运行 1 小时完全去除废水中的悬浮物并降低废水硬度。在电解槽运行前
17 30min,电厂脱硫废水中 COD 和氯离子浓度明显下降。从图 8(b)中可以看出以电
18 解段电流计 COD 去除电流效率大于 100%,表明电聚浮段对污染物的去除起到
19 了重要作用。图 10(b) 绘制出了电解槽运行过程中电厂脱硫废水 pH 变化曲线。

由方程 (5-6) 可知, 电厂脱硫废水中的亚硫酸盐最易被氧化且产生氢离子, 因此电解



槽运行初始阶段电厂脱硫废水 pH 快速降低。在电解电压 3.0 V 下, 90 min 后废水的 pH、COD 和 Cl⁻ 浓度均趋于稳定。废水 COD 由 438.9 mg·L⁻¹ 下降至 243.3 mg·L⁻¹, 表明仅是废水中易被氧化的亚硫酸盐被转化为硫酸盐, 尚未达到《火电厂石灰石—石膏湿法脱硫废水水质控制指标》(DL/T 997-20006) 排放标准 (<150 mg·L⁻¹)。从图 10 (a) 可以看出, 电解电压为 3.0 V 时, 电解槽才开始有反应电流 (~3.5 mA·cm⁻²)。此时阳极表面过电位较低可能无法氧化 Cl⁻。当电解电压提高到 3.5 V 时, 电解槽运行 300 min 可将废水 COD 降低至 142.9 mg·L⁻¹ < 150 mg·L⁻¹。与此同时, 废水中的氯离子浓度由 9413 mg·L⁻¹ 降低至 2165 mg·L⁻¹。从图 8(a) 和图 9(a) 可以看出, 电厂脱硫废水中 COD 和氯离子浓度下降趋势趋于一致。提高电解电压, β-PbO₂ 阳极表面过电位随之提高使阳极表面发生了析氯反应。当电解电压进一步提高 4.0 V, 电解槽运行 300 min 可将废水 COD 降低至 37.6 mg·L⁻¹, 氯离子浓度降低至 661 mg·L⁻¹, 二者去除率分别为 91.43% 和 92.98%。由图 9(b) 可知, 电解段运行后期以析氯反应为主, 表明电产活性氯的间接氧化作用对电厂脱硫废水中的难降解 COD 有良好的降解作用^[11, 24]。如式 (7-8) 所示, 废水中活性氯主要依赖 β-PbO₂ 阳极表面析氯反应产生^[23]。Cl⁻ 离子首先被氧化生成 Cl₂。Cl₂ 部分逸出, 部分溶于水中产生 ClO⁻ 离子, 实验过程中可观察到废水颜色的变化: 无色→黄色→无色。Cl₂ 和 ClO⁻ 等活性氯物质均可氧化废水中的还原性物质, 促进废水 COD 降解^[6]。



废水 pH 先降低后上升是因为电解槽阳极析氯阴极析氢产氢氧根。不同电压下电解段运行电流密度如图 11 所示。若以 COD < 150 mg·L⁻¹ 为反应终点, 则本实验中电化学法处理电厂脱硫废水的处理能耗在电解电压分别为 10.78 kWh·m⁻³ (3.5 V) 和 15.17 kWh·m⁻³ (4.0 V)。由于电厂脱硫废水硬度较高, 使用后 β-PbO₂/Ti 电极的 XRD 图谱中出现了明显的碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐的衍射峰, 但 PbO₂ 晶相无明显改变, 如图 11 所示。

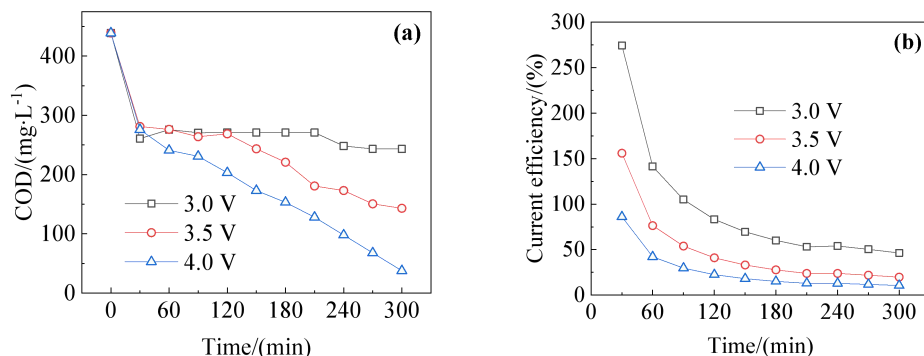


图 8 不同电压下电厂脱硫废水中的 (a) COD 变化和 (b) 电流效率

Figure 8 (a) COD removal and (b) current efficiency during the electrolysis under various voltage

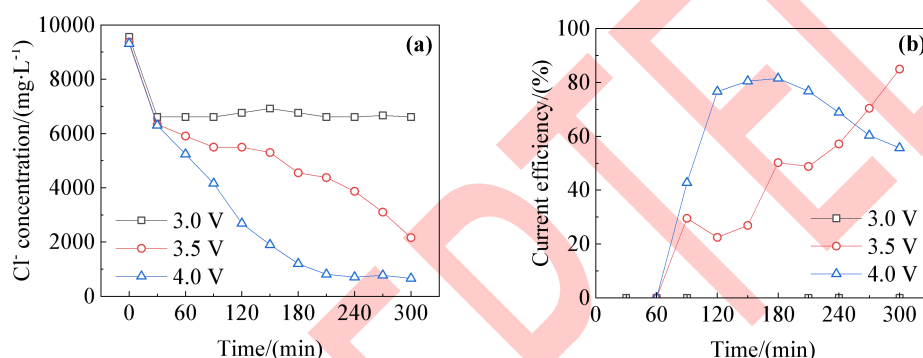


图 9 不同电压下电厂脱硫废水中的 (a) 氯离子浓度变化和 (b) 电流效率

Figure 9 (a) Cl⁻ removal and (b) current efficiency during the electrolysis under various voltage

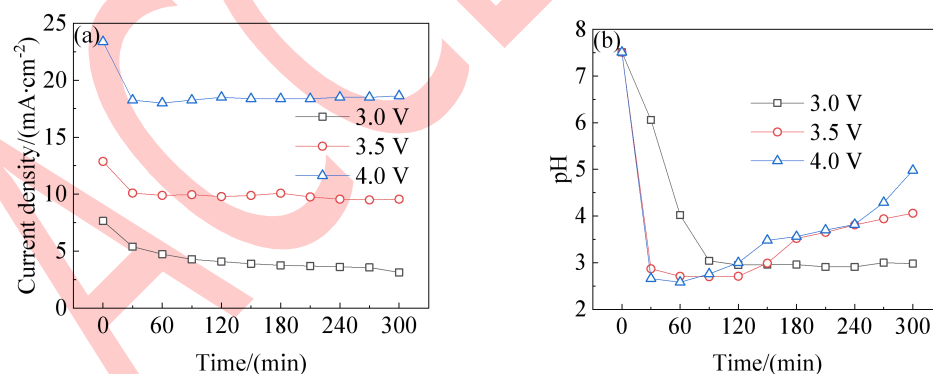


图 10 不同电压下电解槽的电流密度和电厂脱硫废水 pH 变化

Figure 10 (a) The current density of the electrolyser and (b) pH variation during the electrolysis under various voltage

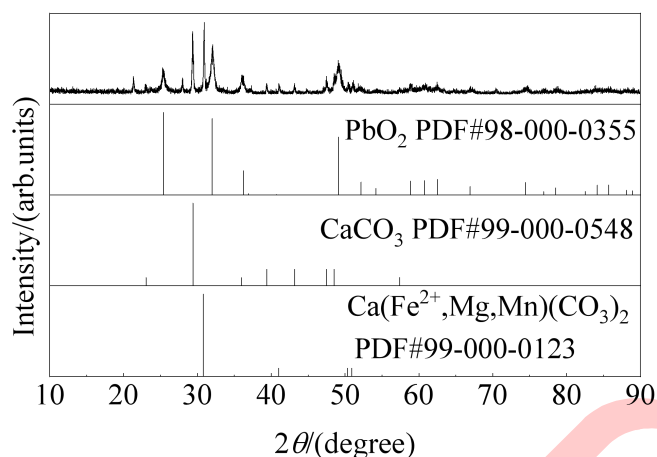


图 11 使用后 β - PbO_2/Ti 电极的 XRD 图谱

Figure 11 XRD pattern of the β - PbO_2/Ti electrode after electrolysis

4 结 论

电厂脱硫废水的处理和资源化是水污染治理的难点和热点。本文采用一种电聚浮+电解的两段电化学处理方法对某电厂三联箱工艺处理后出水进行深度处理，实现对 SS、COD 和氯离子的有效去除。采用分段电沉积的方法制备了高活性的钛基 β - PbO_2 电极，首先在钛基底表面沉积一层平整光亮致密的 β - PbO_2 以保护钛基底，之后提高沉积电流密度使 PbO_2 形貌变得粗糙，但仍是紧密无裂纹的结构。通过线性伏安扫描测试了自制钛基 β - PbO_2 电极在电厂脱硫废水中的催化活性，特别是废水中亚硫酸盐和氯离子的反应机理。实验室自制方形连续推流式电解槽，分为电聚浮段和电解段，验证了工艺路线的技术和经济可行性。以《火电厂石灰石—石膏湿法脱硫废水水质控制指标》（DL/T 997-20006）排放标准（ $\text{COD} < 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）为处理要求，电解电压为 3.5 V 时处理能耗仅为 $10.78 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ 。电解电压为 4.0 V 时电解槽运行 300 min 可去除废水中的绝大多数的 COD 和氯离子，二者去除率分别为 91.43% 和 92.98%。

参考文献（References）：

- [1] Liu T A (刘艇安), Xu Y Y (许勇毅), Guo L (郭磊), Wang S J (王世杰), Wang F (王峰), Wang W (王 巍), Wang S L (王 胜利). Research Progress on Non-Discharge Technology of Desulfurization Wastewater from Coal-fired Power Plants[J]. Appl. Chem. Ind. (Xi'an, China) (应用化工), 2021, 34, 1-5.
- [2] Shi Y F (施云芬), Wang X H (王旭晖). Research progress in the wastewater treatment of wet flue gas desulfurization[J]. Ind. Water Treat. (Tianjin, China) (工业水处理), 2015, 35, 14-17+43.

- 1 [3] Wu Z J(吴中杰), Liu G Q(刘国强), Zhang Y(张燕), Xu L G(许立国), Zhang Y(张永).
2 Research on organic matters removal from wastewater with high salt concentration through
3 Fenton-like process[J]. Chem. Eng. (China) (化学工程), 2017, 45, 15-18.
- 4 [4] Liu H Y(刘海洋), Tang W C(唐文昌), Wu X(邬鑫), Gu X B(谷小兵), Chen H J(陈海杰),
5 Yang C P(杨春平), Cao S T(曹书涛), Bao W Y(包文运). Treatment of Desulfurization
6 Wastewater by Solid-Phase Fenton-Like Method[J]. Environ. Eng. (Beijing, China) (环境工程),
7 2019, 37, 10-18.
- 8 [5] Xia M(夏敏). Research on Desulfurization Wastewater Valorization Using Bipolar Membrane
9 Electrodialysis[D]. Wuhan: Wuhan University, 2018.
- 10 [6] Ma S C(马双忱), Huang L Y(黄陆月), Ge H R(葛昊然), Xu S Q(许书峤), Guo X(郭逍), Fan
11 S J(樊帅军), Liu C(刘畅). Research progress on treatment of desulfurization wastewater from
12 coal-fired power plants by electrochlorination technology[J]. Therm. Power Gener. (Xi'an, China)
13 (热力发电), 2022, 51, 12-20.
- 14 [7] Yang M(杨铭). Pilot Test Study on Zero discharge of Desulfurization Wastewater from
15 Coal-fired Power Plants[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- 16 [8] Zhang K K(张可可), Yu G L(余关龙), Ou Y B(欧阳彪), Huang K X(黄可心), Deng S L(邓胜
17 兰), Zhang G H(张国辉), Fu Y J(付永江), Yu L E(禹丽娥). Research on Influencing Factors of
18 Ozone Oxidation Advanced Treatment of Desulfurization Wastewater[J]. Liaoning Urban Rural
19 Environ. Sci. Technol(环境保护与循环经济), 2018, 38, 29-31.
- 20 [9] Wang L(王亮). Study on Treatment of Desulfurization Wastewater by Persulfate Oxidation[J].
21 Sci. Technol. Inno (科学技术创新), 2019, 32, 36-37.
- 22 [10] Shi Y P(石炎平). Three-dimensional electrolysis-adsorption combined technology for
23 treatment of desulfurization wastewater[D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2018.
- 24 [11] Peng L P(彭亮平). Study on chlorine-mediated electrochemical treatment of sintering
25 desulphurization wastewater[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2020.
- 26 [12] Yang B(杨博). Experimental Study on Processing Cl⁻ WFGD Wastewater by
27 Electrolysis-electrodialysis Methode[D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- 28 [13] Ma S C(马双忱), Fan Z X(范紫瑄), Wan Z C(万忠诚), Chen J N(陈嘉宁), Zhang J R(张净
29 瑞), Ma C N(马采妮). Experimental study on oxidation characteristics of sulfite under high salt
30 water condition[J]. CIESC Journal(化工学报), 2019, 70, 1964-1972.
- 31 [14] Wei J C, Gu Y Y, Guo Z G, Deng C Z, Xie M R, Li J D, Xiong R, Xue Y W, Wang L, Zhao
32 H M, Wu X. EQCM study of hydrated PbO₂ content and its influence on cycling performance of
33 lead-acid batteries[J]. J. Energy Stor., 2019, 21, 706-712.
- 34 [15] Wei J C, Wu X. An in-depth study of lead dioxide formation in nitrate and methanesulfonate
35 solutions by in situ analysis and numerical model[J]. J. Energy Stor., 2020, 28, 101308.
- 36 [16] Yu L H(于丽花). Preparation of Lead Dioxide DSA and Its Electrocatalytic Oxidation

- Mechanism towards Organic Pollutants [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017.
- [17] Scott K, Taama W M. An investigation of anode materials in the anodic oxidation of sulphur dioxide in sulphuric acid solutions[J]. *Electrochim. Acta*, 1999, 44, 3421-3427.
- [18] Wei J C(韦聚才), Shi L(石霖), Wu X(吴旭). Simultaneous Hydrogen and (NH₄)₂SO₄ Production from Desulfurization Wastewater Electrolysis Using MEA Electrolyser[J]. *J. Electrochem.(电化学)*, 2022, 28(5), 2112211.
- [19] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*[M]. Second ed.; New York: John Wiley & Sons, INC, 2000.
- [20] Zelinskii A G, Novgorodtseva O N. The Effect of Solution pH on the Oxidation of Sulfite Ions and the Formation of Oxides on the Gold Electrode[J]. *Russ. J. Electrochem.*, 2019, 55, 1171-1185.
- [21] Wei J C, Gu Y Y, Wu X. A Sulfite/Air Fuel Cell with Alkali and Sulfuric Acid Byproducts: Bifunctional Electrocatalyst for Sulfite Oxidation and ORR Activity[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2021, 168, 064520.
- [22] Huang Y C(黄永昌), Chen H L(陈厚龙). Study on the Anodic Reaction of Chlorine Evolution on Ti/β-PbO₂ Electrode[J]. *Chin. J. Appl. Chem.(应用化学)*, 1990, 7(2), 25-29.
- [23] Garcia-Segura S, Ocon J D, Chong M N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review[J]. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2018, 113, 48-67.
- [24] Scialdone O, Proietto F, Galia A. Electrochemical production and use of chlorinated oxidants for the treatment of wastewater contaminated by organic pollutants and disinfection[J]. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2021, 27, 100682.

Electrochemical advanced treatment of desulfurization wastewater from coal-fired power plants

Ju-Cai Wei¹, Juan Yi^{1,2}, Xu Wu^{1,*}

(1, School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology,

Wuhan 430074, China 2, Hubei HuaDeLai Co., Ltd, Wuhan 430223, China)

Abstract: Zero-emission of desulfurization wastewater is one of the main demands for coal-fired power plants. As typical high salinity wastewater, it is hard to purify the desulfurization wastewater from coal-fired power plants through traditional physicochemical treatment or biochemical treatment, *e.g.* COD and Cl⁻. A high concentration of Cl⁻ ion in desulfurization wastewater restricts wastewater reuse and zero-emission. Electrochemical technology is an attractive method for high salinity wastewater zero-emission, which provide a versatile, efficient,

cost-effective, easily automatable, and clean industrial process. For advanced treatment of effluent after triple box process treatment in power plants, this paper reports an electrochemical method to remove COD and Cl^- from the desulfurization wastewater, which combines electrolysis with electrocoagulation. Aluminum plate and stainless steel plate are applied as the anode and the cathode for electrocoagulation. Homemade $\beta\text{-PbO}_2$ coated Ti anode and stainless steel cathode are used for electrolysis. Homemade $\beta\text{-PbO}_2$ coated Ti anode is prepared with a two-step galvanostatic electrodeposition. The electrodeposition solution is $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ solution with $\text{pH}=1\sim 2$. The temperature is set as $50\text{ }^\circ\text{C}$. Firstly, an $80\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ dense and smooth $\beta\text{-PbO}_2$ coating is electrodeposited onto the titanium mesh at $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, which is used to protect the titanium substrate. Secondly, the electrodeposition current density is increased to $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. About 0.5 mm more electroactive $\beta\text{-PbO}_2$ coating is deposited on the top layer. The electrooxidation mechanisms and dynamic parameters of SO_3^{2-} , HSO_3^- and Cl^- on the homemade $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ are investigated particularly by linear scan voltammetry. It is testified that the homemade $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ is an excellent anode material for sulfite and chloride electrooxidations. A continuous plug flow electrolyser is homemade to test the feasibility and economy of the electrochemical method, which consists of an electrocoagulation section and an electrolysis section. The electrocoagulation section can remove almost all suspended solids and a part of COD. To meet the industry-standard 《Discharge standard of wastewater from limestone-gypsum flue gas desulfurization system in fossil fuel power plant》 ($\text{COD}<150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), the energy consumptions of the electrolyser are $10.78\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ and $15.17\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ at 3.5 V and 4.0 V , respectively. For zero-emission, 91.43% of COD and 92.98% of Cl^- can be removed within 300 min at 4.0 V .

Keywords: desulfurization wastewater, lead dioxide, electrocatalysis, COD, sulfite, dechlorination