

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2023.024



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



强效电化学-臭氧耦合工艺的渗滤液深度处理特性

郭雨阁^{1a}, 杨超^{1b}, 金鑫², 金鹏康^{1c,2}

(1. 西安建筑科技大学 a. 安德学院; b. 资源工程学院; c. 环境与市政工程学院, 西安 710311;

2. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安 710049)

摘要:以垃圾渗滤液二级出水非膜法深度处理为目的,构建以复合式阴极和形稳阳极为核心的强效电化学反应单元,其中复合式阴极由磁铁棒、碳毡和铁粉组成,起到 Fe^{2+} 的析出和渗滤液中硝态氮的还原作用;形稳阳极为商用 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 电极,起到活化渗滤液中 Cl^- 、产生活性氯、氧化去除渗滤液中氨氮和有机的作用,并将二者的强效电化学反应与臭氧氧化作用于同一单元,构建了强效电化学-臭氧耦合工艺,以此强化渗滤液二级出水有机物和总氮的去除。结果表明,耦合工艺在电流强度为1.5 A、初始pH值为7、铁粉吸附密度为 $0.42\text{ g}/\text{cm}^2$ 、臭氧投加量为 $4.58\text{ mg}/\text{min}$ 时,对COD及TN的去除率分别为46.46%和81.70%。通过红外光谱(FT-IR)、电子顺磁共振波谱(EPR)、循环伏安曲线(CV)探究工艺对有机物的反去除机理,结果表明,耦合工艺中产生了 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{Cl}$ 多种活性物质,强化了渗滤液中脂肪族、酯、醚、酚等有机物的去除,提高了渗滤液的可生化性。耦合工艺与SBR小型生化系统联用后出水达到《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)要求。

关键词:垃圾渗滤液;深度处理;电化学-臭氧耦合;复合阴极

中图分类号:X703.1 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2024)04-0231-10

Leachate advanced treatment characteristics of powerful electrochemical-ozone coupling process

GUO Yuge^{1a}, YANG Chao^{1b}, JIN Xin², JIN Pengkang^{1c,2}

(1a. XAUAT UniSA An De College; 1b. School of Resources Engineering; 1c. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710311, P. R. China; 2. School of Human Settlement Environment and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China)

Abstract: In order to achieve the purpose of non-membrane advanced treatment of landfill leachate secondary effluent, a powerful electrochemical reaction unit is constructed with a composite cathode and a dimensionally stable anode (DSA) as the core. The composite cathode is synthesized from carbon felt and iron powder by magnetic adsorption. The composite cathode would precipitate iron-based coagulants and reduce nitrate nitrogen in the leachate. The anode is a $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ electrode, which can activate Cl^- in the leachate to generate active

收稿日期:2023-01-08

基金项目:国家自然科学基金(52070151、52170052);陕西省重点研发计划(2021ZDLSF05-06)

作者简介:郭雨阁(1998-),男,主要从事污水深度处理研究,E-mail:yuge.guo@xauat.edu.cn.

金鹏康(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:pkjin@xjtu.edu.cn.

Received: 2023-01-08

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (Nos. 52070151, 52170052); Key Research and Development Project of Shaanxi Province (No. 2021ZDLSF05-06)

Author brief: GUO Yuge (1998-), main research interest: advanced treatment of sewage, E-mail: yuge.guo@xauat.edu.cn.

JIN Pengkang (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: pkjin@xjtu.edu.cn.

chlorine and oxidize and remove ammonia nitrogen in the leachate. The powerful electrochemical reaction and ozone oxidation are applied in the same unit, and a powerful electrochemical-ozone coupling process is constructed to strengthen the removal of organic matter and total nitrogen in the secondary effluent of the leachate. The results show that when the current intensity is 1.5 A, the initial pH is 7, the adsorption density of iron powder is 0.42 g/cm², and the ozone dosage is 4.58 mg/min, the removal rate of COD is 46.46%, and the removal rate of TN is 81.70%. Through infrared spectroscopy (FT-IR), electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR), and cyclic voltammetry (CV), the reaction mechanism of the process for the removal of organics was explored. The results showed that ·OH and ·Cl were generated in the coupled process system. The organic compounds such as aliphatic compounds, esters, ethers, and phenols in the leachate were effectively removed, and the biodegradability of the leachate was improved. After the coupling process is combined with the small SBR biochemical system, the effluent meets the requirements of the *Standards for Pollution Control of Domestic Waste Landfills* (GB 16889—2008).

Keywords: landfill leachate; advanced treatment; electrochemical-ozone coupling; composite cathode

预处理-生物处理-膜深度处理是垃圾渗滤液处理的主流工艺^[1-2]。然而,由于渗滤液中污染物负荷较高,生物处理不彻底,渗滤液二级出水中残余污染物成分复杂、膜污染问题突出,运营成本随之增加^[3]。除此之外,膜深度处理过程中会产生大量富含重金属和盐分的浓缩液^[4]。目前广泛采用的浓缩液回灌处理方式则会影响处理系统的稳定运行。对此,中国环境科学研究院 2022 年发布了《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889)征求意见稿,并提出浓液应单独处理,不得回灌填埋场。因此,采取合适的非膜法工艺处理垃圾渗滤液二级出水可有效降低处理成本,维持系统运行的稳定性。

电化学技术被广泛应用于渗滤液的处理中,特别是电芬顿工艺,其原理为电极原位生成了芬顿试剂(Fe²⁺/H₂O₂)^[5],产生了具有强氧化性的羟基自由基。为了强化有机物的去除效果,电化学技术常常与其他物化技术相结合,如光-电化学耦合^[6],臭氧-电化学耦合^[7],其中臭氧氧化技术由于具有操作简单、无污染等特点,与电化学技术结合可有效提高工艺处理效果。谢新月等^[8]将臭氧氧化与电絮凝工艺放置在同一个体系内同时运行,构建了电絮凝-臭氧气浮工艺(E-HOC)处理污水厂二级出水。刁悦等^[9]将电絮凝-臭氧气浮工艺(E-HOC)与膜深度处理联用处理渗滤液二级出水,有效降低了浓缩液产

量,缓解了膜污染。然而,上述工艺无法有效降低污水中的总氮。

为进一步提高工艺对有机物与总氮的去除效果,避免处理过程中浓缩液的产生,笔者构建了强效电化学-臭氧耦合工艺,其核心为碳毡和铁粉依靠磁铁棒的磁性吸附组成的复合阴极,与形稳阳极(Dimensionally-stable-anode)组成强效电化学单元。该工艺中形稳阳极会电解产生活性氯,将氨氮氧化为氮气;阴极原位产生的 H₂O₂ 会与铁粉感应析出的 Fe²⁺ 结合,形成芬顿反应(Fe²⁺/H₂O₂),投加的臭氧会引入过臭氧氧化反应(O₃/H₂O₂)促进羟基自由基的产生,与铁系混凝剂协同强化有机物的去除。此外,铁粉作为催化剂会促进硝态氮的还原作用,因此,该工艺实现了渗滤液二级出水中有机物与总氮的同步去除。最后,将工艺和小型 SBR 生化系统联用处理渗滤液二级出水,实现渗滤液的全量化处理。

1 材料与方法

1.1 实验原水

实验用水为杭州市某垃圾填埋场的渗滤液二级生化出水,垃圾类别主要为生活垃圾,垃圾渗滤液处理工艺为中温厌氧+MBR+RO 工艺。水样为红褐色,无臭味。渗滤液水质指标如表 1 所示。

表 1 垃圾渗滤液二级出水水质指标

Table 1 Water quality of landfill leachate secondary effluent

pH 值	COD/(mg/L)	总氮/(mg/L)	氨氮/(mg/L)	色度/度	BOD ₅ /(mg/L)	电导率/(μS/cm)
7.85±0.19	1 490±1.63	243±0.45	90±0.56	1 123±0.27	124±0.67	4 116±104

1.2 实验装置与实验方法

1.2.1 实验装置

采用图 1 所示的装置进行强效电化学-臭氧耦

合实验。反应装置是容积为 1 L 的圆柱有机玻璃容器,反应电极为 DSA 阳极和复合阴极。电极通过导线与稳压直流电源相连(无锡安耐斯,JP5200D)。

臭氧发生器(济南三康,SK-CFQ-3P),通过调节流量计来控制臭氧投加量。采用磁力搅拌器(德国

IKA,color squid)使反应均匀,采用规格为10 mL消毒针取样,每次取10 mL的样品。

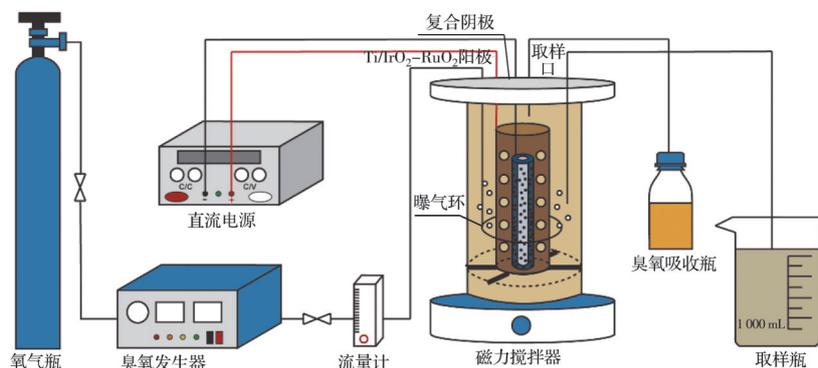


图1 强效电臭氧耦合装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a strong electric ozone coupling device

1.2.2 电极制备

阳极为带孔钌铱钛圆柱电极(Ti/RuO₂-IrO₂),材料尺寸为3.5 cm×7 cm×0.1 cm(直径×高×厚度)。复合阴极由磁铁棒尺寸为1.5 cm×6.5 cm(直径×高)、碳毡尺寸为7 cm×7 cm×0.3 cm(长×宽×高)、还原铁粉组成。其中,还原铁粉受磁铁棒磁力均匀吸附于碳毡表面;磁铁棒由钕铁硼填充,磁棒高斯为6000原铁粉为分析纯,粒径为100目。

1.2.3 实验方法

取适量0.1 mol/L NaOH溶液和0.1 mol/L H₂SO₄对渗滤液生化出水的pH值进行调节(3±0.1、5±0.1、7±0.1、9±0.1)。实验开始前,制备复合阴极,更换碳毡与铁粉(0、0.28、0.42、0.56 g/cm²)。用砂纸擦拭阳极,用1 mol/L HCl溶液清洗,最后用去离子水冲洗并用纸巾擦拭电极。打开臭氧发生器调节流量,控制臭氧投加量(0、2.98、4.58、6.22 mg/min),为了保证反应条件准确,同时打开直流电源,设置相应的电流强度(0、0.5、1.0、1.5、2.0 A),搅拌器以300 r/min的转速旋转。反应过程中,通过消毒针进行取样,反应持续2 h。样品经过0.45 μm滤膜过滤后测定各指标。

1.3 分析方法

1.3.1 水质指标测定

COD的测定采用重铬酸盐法(HJ 828—2017),BOD₅的测定采用稀释与接种法(HJ 505—2009),氨氮的测定采用纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009),总氮的测定采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636—2012),硝态氮的测定采用紫外分光光度法(HJ/T 346—2007),亚硝态氮的测定采用分光光度法(GB 7493—1987),Fe²⁺的测定采用邻菲罗啉分光光度法(HJ/T 345—2007),活性氯的测定采用N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)分光光度

法(HJ 586—2010),pH值采用上海雷磁PHB-4型酸度计测定,电导率采用上海雷磁DDBJ-350型电导率仪测定。

1.3.2 傅里叶漫反射红外光谱仪(FT-IR)分析

将待测水样放入真空冷冻干燥机中冷冻至固体后,取2 mg样品按照1:100的比例与KBr混匀,通过玛瑙研钵研磨至细小粉末后利用压片机压制为均匀透光薄片,利用傅里叶红外光谱仪进行测定。测定频率范围为4 500~500 cm⁻¹,扫描次数为64倍,分辨率为4 cm⁻¹。

1.3.3 三维荧光光谱(3D-EEM)分析

待测水样用0.45 μm滤膜过滤,为了避免高浓度样品的内滤效应,将样品稀释10倍。取适量样品倒入石英比色皿的2/3处,采用日立荧光分光光度计进行测定。发射波长E_m为200~600 nm,激发波长E_x为200~500 nm,激发带宽度为5 nm,发射带宽度为5 nm,PMT电压为500 V,扫描速率为12 000 nm/min。

1.3.4 循环伏安曲线(CV)分析

电解液为0.5 mol/L的NaCl溶液,以饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极,工作电极为碳毡与复合阴极。工作电极的制备方法为称取50 mg的样品加至1 mL的混合液(由无水乙醇与5% Nafion膜溶液组成,体积分数比为1:4),超声使混合物均匀,取200 μL上述混合物于FTO导电玻璃(2.5 cm×2.5 cm)上刮涂均匀成膜后烘干。样品采用上海辰华电化学分析仪工作站(CHI660E)进行测定。扫描电压范围为-3~2 V,扫描速率为0.05 V/s。

1.3.5 电子顺磁共振波谱(EPR)分析

在原水体系中进行电子顺磁共振测定。取原

水体系反应 1 h 的样品,稀释 10 倍,加入适量 100 mmol/L DMPO 捕获剂,用 EPR 仪(瑞士布鲁克, ZMXmicro-6/1)测定。中场为 3 520 G,扫描宽度为 200 G,扫描时间为 60 s,接收增益为 30 dB,微波功率为 2 mW。

2 结果与讨论

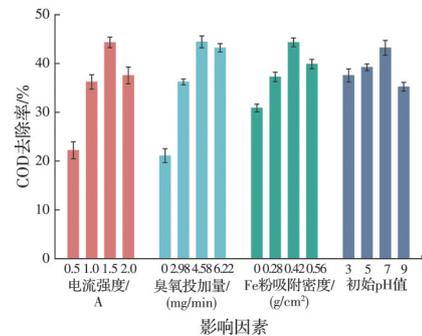
2.1 强效电化学-臭氧耦合工艺处理特性

2.1.1 耦合工艺运行参数优化

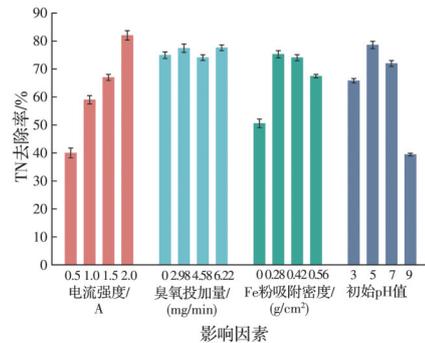
为了探究不同影响因素对耦合工艺污染物处理特性的影响,以电流强度、臭氧投加量、铁粉吸附密度、初始 pH 值为变量探究其对 COD 与 TN 去除率的影响。图 2(a)为耦合工艺中运行参数对 COD 去除率的影响。电流强度、臭氧投加量、Fe 粉吸附密度、初始 pH 值因素对 COD 去除率的影响都是先升高后降低。最佳电流强度为 1.5 A,电流强度主要影响电极的反应速率^[10],提高电流强度能促进阳极直接氧化有机物,并能促进活性物质的释放。然而较大的电流强度会加速过氧化氢的分解,促使析氢副反应进行^[11],使得羟基自由基的产生受抑制。最佳的臭氧投加量为 4.58 mg/min,一般来说,随着臭氧浓度上升,废水中的大分子有机物会转变为小分子有机物,一部分不饱和烃和芳香类会被氧化分解^[12-13],但过量的臭氧会阻碍絮体表面对部分有机物的吸附去除,从而降低 COD 的去除效率^[14]。最佳 Fe 粉吸附密度为 0.42 g/cm²,在非均相催化电芬顿体系中,催化剂的负载量对污染物的去除率有一定影响。在一定范围内,污染物的去除率与催化剂量呈正相关^[15],然而过量的 Fe 粉可能会捕获水中的羟基自由基^[16],降低去除率。最佳初始 pH 值为 7,随着初始 pH 值提高,COD 去除率先升高后降低。在 Peroxone 过程,臭氧可以和氢氧根生成·OH,但同时臭氧与·OH 生成的 HO₂⁻也会消耗羟基自由基^[17],偏碱性的条件有利于 Peroxone 进行。然而,初始 pH 值在中性的条件下对 COD 去除率最高。考虑到反应系同时存在 Fenton 反应,偏酸性条件更有利于 H₂O₂ 的产生^[18],有利于·OH 的产生,因此中性条件下达到了 COD 最佳去除效果。选择 COD 去除最佳参数比较不同电化学工艺的处理效能。

图 2(b)为耦合工艺中不同因素对 TN 去除率的影响。结果表明,最佳电流强度为 2 A,电流强度越大,总氮的去除率越高。TN 的去除主要包括阳极发生的氨氧化与阴极发生的硝酸盐的还原,电流强度的提高有利于阳极上的析氯反应,使氨氮转换为氮气,也促进了阴极上发生的电催化还原过程。最佳 Fe 粉吸附密度为 0.28 g/cm²,随着 Fe 粉吸附密

度的提高,铁粉作为催化剂强化了阴极对于硝酸盐的还原作用^[19],然而过多的铁粉也会抑制吸附在阴极上的还原性氢与硝酸盐的接触,导致总氮的去除率有所下降。最佳初始 pH 值为 5,由于氢离子有利于硝酸盐的降解,因此总氮在酸性条件下较碱性条件更容易被去除^[20]。



(a) COD 去除率



(b) TN 去除率

图 2 不同运行参数对强效电化学-臭氧耦合工艺的影响

Fig. 2 Influence of different operation parameters on powerful electric ozone coupling process

2.1.2 强效电化学-臭氧耦合工艺对污染物的去除特性

耦合工艺是在电催化氧化工艺的基础上将芬顿反应(Fe²⁺/H₂O₂)与过-臭氧氧化反应(O₃/H₂O₂)结合在一起,因此,为了研究耦合工艺的处理性能,将电催化氧化、电芬顿、电-过臭氧氧化、耦合工艺进行同比较,表 2 为不同电化学工艺的参数设置。

图 3(a)为不同电化学工艺对垃圾渗滤液二级生化出水 COD 与 TN 的去除效果。结果显示,相比其他工艺,耦合工艺对于 COD 与 TN 的去除率最

表 2 不同电化学工艺参数设置

Table 2 Setting of different electrochemical process parameters

化学工艺	初始 pH 值	电流强度/A	铁粉吸附密度/(g/cm ²)	臭氧投加量/(mg/min)
电催化氧化	7	1.5		
电芬顿	7	1.5	0.42	
电-过臭氧氧化	7	1.5		4.58
耦合工艺	7	1.5	0.42	4.58

高,分别为46.46%与81.70%。其中耦合工艺对于COD的去除率比电催化氧化(DSA⁺+CF⁻)、电芬顿(DSA⁺+CF(Fe)⁻)、电-过臭氧氧化工艺(DSA⁺+CF⁻+O₃)分别提升了24.60%、19.59%、12.47%。这说明耦合工艺中的E-Fenton(Fe²⁺/H₂O₂)反应与电-过臭氧氧化反应E-Peroxone(O₃/H₂O₂)相互补充,产生了更多的羟基自由基与氯自由基,强化了有机物的去除。为了探究氯自由基在氧化有机物中发挥的作用,测得反应中活性氯产量为0.047 mol/L(以HClO的形式表示),并将相同量的HClO加入渗滤液二级出水,结果表明,COD含量降低了1.93%。因此,氯自由基在有机物去除中并未发挥主要作用,而耦合工艺对于总氮的去除比电催化氧化工艺与电-过臭氧氧化工艺提升了19.60%,其原因在于耦合工艺与电芬顿工艺的阴极都吸附了铁粉,强化了硝酸盐的阴极还原,因此,总氮去除率较高。图3(b)为不同工艺对于污水的可生化性B/C的影响,电催化氧化、电芬顿、电-过臭氧氧化和耦合工艺对于进水的B/C均有提高,分别提升了44.39%、54.28%、108.73%、145.17%,其中耦合工艺对于废水可生化性的提高最为显著。

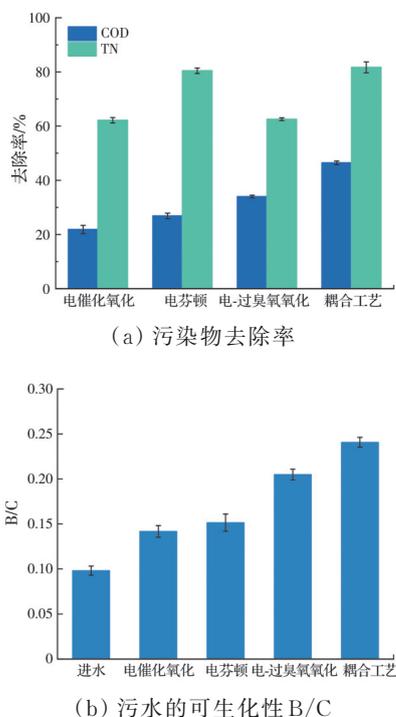


图3 不同电化学工艺对污染物的去除及对水质可生化性提升效果

Fig. 3 Removal of pollutants by different electrochemical processes and improvement of biodegradability of water quality

2.2 强效电化学-臭氧耦合工艺脱氮除碳机制探索

2.2.1 强效电化学-臭氧耦合工艺电极特性

为了讨论强效电化学-臭氧耦合工艺对有机物去除的机理,使用CV曲线确定耦合阴极的电催化能力,EPR确定反应过程中产生的自由基,3D-EEM和FT-IR确定溶解性有机物(DOM)的去除特点。采用响应曲面法探究出在电流强度为1.75 A、臭氧投加量为4.42 mg/min、初始pH值为6.37、Fe粉吸附密度为0.43 g/cm²时,耦合工艺能同时达到较好的脱氮除碳效果,因此,实验均在此条件下进行。图4(a)为耦合工艺采用的电极,复合阴极包含了碳毡及其表面吸附的铁粉,主要进行二电子过程的氧还原反应(ORR)产生H₂O₂^[21],同时铁粉作为催化剂,促进析氢反应进行。阳极Ti/RuO₂-IrO₂进行氧化反应,使得溶液中氯离子转变为活性氯(Cl₂、HClO、ClO⁻)^[22],将氨氮氧化为氮气。

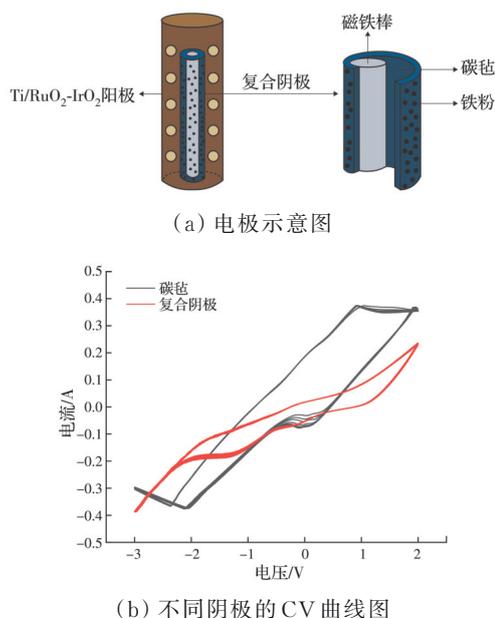


图4 强效电化学-臭氧耦合工艺的电极特征

Fig. 4 Electrode characteristics of powerful electric ozone coupling process

图4(b)为耦合阴极与碳毡在0.5 mol/L NaCl溶液体系下的循环伏安曲线。结果表明,当碳毡为工作电极时,为不可逆过程,并且还原峰对应氧化还原电流值较低,为0.38 A,因此,导电性较差。耦合阴极作为工作电极时,体系发生了析氧反应^[23],析氧电位约为1.28 V,高于理论析氧电位1.23 V,因此,析氧副反应被抑制,电极催化活性得到了提高。

耦合工艺中复合阴极具有较强的电催化性能,其吸附在碳毡表面的铁粉也会析出Fe²⁺。图5为耦合工艺中Fe²⁺析出曲线。结果表明,随着反应的进行,Fe²⁺浓度不断上升。Fe²⁺作为芬顿反应的产物

之一,会与 H_2O_2 形成芬顿反应,促进有机物的去除。

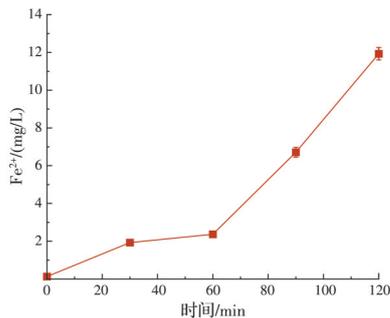


图5 耦合工艺中 Fe^{2+} 析出曲线

Fig. 5 Fe^{2+} precipitation curve in coupled process

2.2.2 强效电化学-臭氧耦合工艺对溶解性有机物的去除

图6为渗滤液二级出水经过不同工艺处理后的三维荧光光谱图。荧光光谱图中的溶解性有机物可以分为5类^[24]。芳香族蛋白: E_x/E_m 为(220~250) nm/(280~330) nm;芳香族蛋白II: E_x/E_m 为(220~250) nm/(330~380) nm;富里酸: E_x/E_m 为(220~250) nm/(380~500) nm;微生物副产物: E_x/E_m 为(250~280) nm/(280~380) nm;腐殖酸类: E_x/E_m 为(250~400) nm/(380~500) nm。

图6(a)中,渗滤液二级出水出现了较强的腐殖酸荧光特征峰与富里酸特征峰,强度分别为1 860、1 670 a. u.,说明腐殖酸和富里酸是垃圾渗滤液二级出水的主要污染物。此外,也存在微生物副产物和芳香族蛋白II的特征峰。图6(b)中,单独臭氧氧化对富里酸 $E_x/E_m=(220\sim 250)\text{nm}/(380\sim 500)\text{nm}$ 的去除较为明显,而对腐殖酸 $E_x/E_m=(250\sim 400)\text{nm}/(380\sim 500)\text{nm}$ 去除效果较差。图6(c)~(f)电化学反应过程中,腐殖酸与富里酸的特征峰几乎被完全去除。反应结束后,产生了较强的微生物副产物峰 $E_x/E_m=(250\sim 280)\text{nm}/(280\sim 380)\text{nm}$ 。并且电催化氧化、电芬顿、电-过臭氧氧化和耦合工艺在该荧光峰下的强度分别为1 780、1 380、1 287、1 260 a. u.。这说明耦合工艺对于腐殖酸和富里酸去除效果最好,反应结束后产生了少量难降解的微生物副产物。

为了探究反应过程是否有自由基的产生,在原水体系中,采用DMPO作为自旋诱捕剂进行电子顺磁共振仪(EPR)分析。DMPO会与体系中的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 生成自旋加合物DMPO- $\cdot\text{OH}$ 和DMPO- $\cdot\text{Cl}$ 。图7(a)利用EPR对不同工艺水样进行 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{Cl}$ 信号强弱测定,结果表明,除了臭氧氧化外,电催化氧化、电-过臭氧氧化、电芬顿、耦合工艺均产生了4信号峰的羟基自由基与7信号峰氯自由基^[25],其中

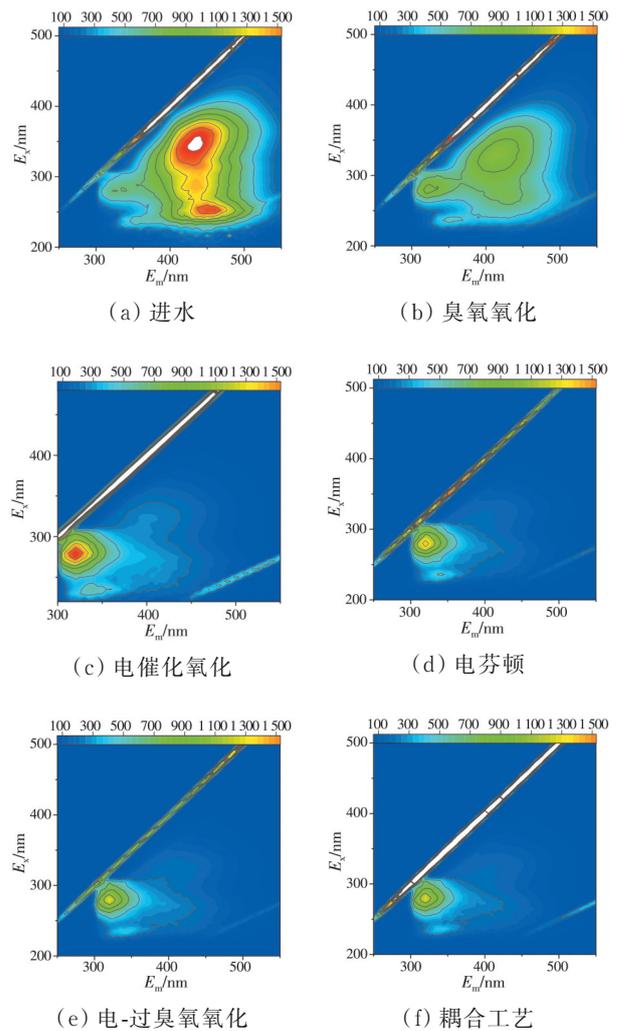
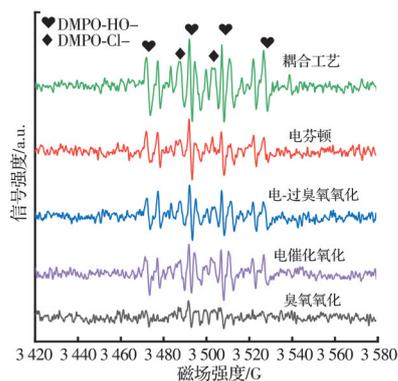


图6 渗滤液二级出水经过不同工艺处理后三维荧光光谱图

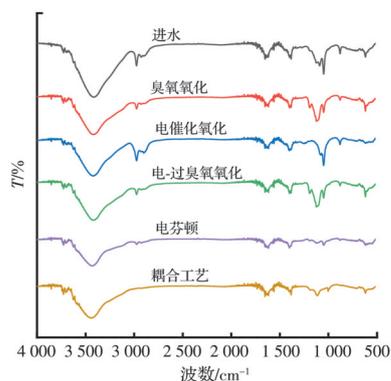
Fig. 6 Three-dimensional fluorescence spectra of the secondary effluent of the leachate treated by different processes

耦合工艺的信号值最强。这说明耦合工艺中,Fenton($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)(式(7))与Perozone($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)(式(10))相互补充,产生了更多的羟基自由基。羟基自由基会与氯离子反应^[26],生成氯自由基(式(11))。

红外光谱被广泛应用于溶解性有机物结构与官能团的检测^[27]。图7(b)反映了不同的处理工艺对于有机物去除特点。进水在波数为 $3\,417\text{cm}^{-1}$ 、 $2\,910\text{cm}^{-1}$ 、 $1\,620\text{cm}^{-1}$ 、 $1\,376\text{cm}^{-1}$ 、 $1\,160\text{cm}^{-1}$ 处出现了较为明显的特征峰。其中 $3\,417\text{cm}^{-1}$ 波数处的特征峰为O—H的伸缩振动产生, $2\,910\text{cm}^{-1}$ 波数处的峰为脂肪族C—H、C—H₂、C—H₃伸缩振动产生, $1\,620\text{cm}^{-1}$ 波数处的特征峰为苯环C=C震动产生, $1\,376\text{cm}^{-1}$ 波数处的特征峰是CH₃的C—H变形震动产生, $1\,160\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰是酯、醚、酚类中C—O键震动产生^[28]。结果表明,电芬顿工艺与耦合工艺对于波数 $2\,910\text{cm}^{-1}$ 、 $1\,160\text{cm}^{-1}$ 特征峰的去除效果



(a) 不同工艺处理下 EPR 谱图

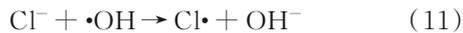
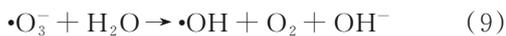
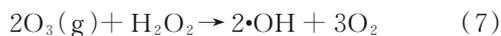
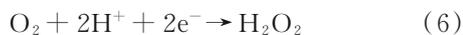
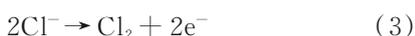
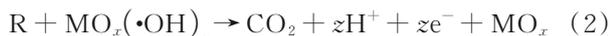


(b) 不同工艺处理下的 FT-IR 谱图

图 7 渗滤液二级出水经过不同工艺处理后 EPR 与 FT-IR 图
Fig. 7 EPR and FT-IR diagram of leachate secondary effluent treated by different processes

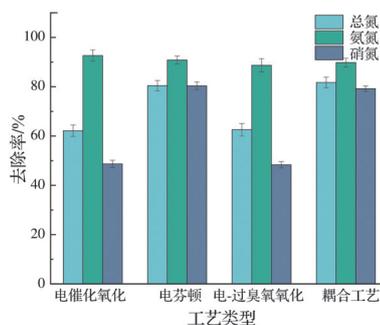
较好,特别是耦合工艺将波数为 2910 cm^{-1} 特征峰完全去除。说明电芬顿工艺与耦合工艺相较其他工艺对脂肪族、酯、醚、酚等有机物的去除具有较好的效果,这是由于电芬顿工艺和耦合工艺中阳极电催化作用与芬顿反应产生了协同作用^[29],因此强化了脂肪族等小分子有机物的去除。

基于循环伏安曲线与 EPR 谱图,耦合工艺处理渗滤液二级出水中涉及的化学式见式(1)~式(11),其中,式(1)~式(5)为阳极上的反应,式(6)~式(11)为阴极上的反应。

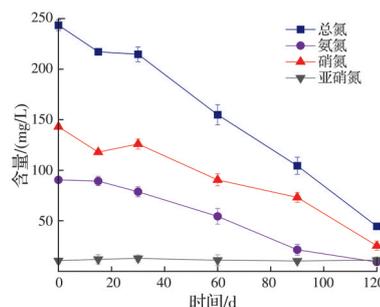


2.2.3 强效电化学-臭氧耦合工艺对总氮的去除

图 8 比较了不同工艺对氮素的去除及耦合工艺中氮素随时间的变化。图 8(a) 表明,4 种电化学工艺中氨氮去除率没有明显差异,而总氮去除率的差别主要来源于硝氮去除率的差异。在电化学氧化体系中,氨氮去除主要发生在阳极上^[30],氯离子首先被氧化为活性氯(式(3)~式(5))^[31],随后有效氯会将氨氮氧化为氮气^[32](式(12))。耦合工艺将臭氧与电化学氧化体系结合在一起,臭氧本身具有一定氧化性,可能会氧化部分氨氮。然而,通入臭氧后氨氮的去除率与不通臭氧时相同,说明氨氮主要被电化学反应过程中产生的有效氯去除。在电化学体系中,硝氮的去除过程为还原作用,包括直接还原(式(14)~式(17))^[33]和间接还原(化学式(18)~式(19))^[34]。图 8(a) 表明,电催化氧化与电芬顿对硝氮的去除率分别为 48.68%、80.39%。电芬顿较电催化氧化去除率高的原因是电芬顿工艺中阴极吸附了 Fe 粉,促进了间接还原作用。而耦合工艺是在电芬顿工艺中加入臭氧,耦合工艺硝氮去除率为 79.19%,与电芬顿工艺差别不大,这说明加入臭氧后硝氮的去除率并未受到影响。因此,臭氧未对硝酸盐还原产生影响,硝酸盐是在电极阴极上还原。图 8(b) 显示,反应过程中亚硝氮未发生变化,这说明强效电化学-臭氧耦合工艺对于总氮的去除主要是基于氨氮的阳极氧化、硝态氮的直接还原和硝态



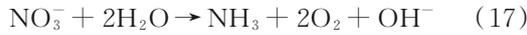
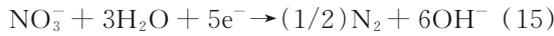
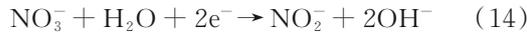
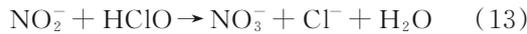
(a) 不同工艺氮元素的去除率



(b) 耦合工艺中氮元素的去除

图 8 强效电化学-臭氧耦合工艺对总氮的去除机理
Fig. 8 Removal mechanism of total nitrogen by powerful electro-ozone coupling process

氮的间接还原。



2.2.4 强效电化学-臭氧耦合工艺经济分析

为了分析不同电化学工艺的经济性,比较耦合工艺与电化学氧化、电化学-紫外耦合、电化学-臭氧耦合工艺的电能消耗与成本,如表3所示。结果显示,耦合工艺的电能消耗低于电化学-紫外耦合与电化学-臭氧耦合。除了具有较强有机物去除效能,耦合工艺还兼具高效脱氮特性,因此具有明显的经济优势。

表3 不同电化学工艺能源消耗与成本核算

Table 3 Energy consumption and cost of different electrochemical processes

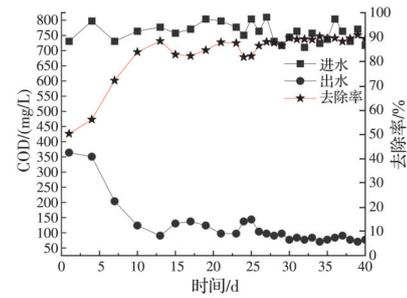
处理工艺	电耗/ (kW·h/kg)	成本/ (元/kg)	数据来源
电化学氧化	30~90	21.75~65.25	[35]
电化学-紫外耦合	65.06	47.17	[36]
电化学-臭氧耦合	64	46.40	[37]
耦合工艺	58.20	42.20	本文

2.3 耦合工艺与SBR小型生化系统联用处理效果

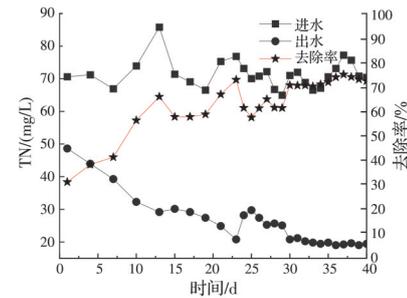
耦合工艺对于垃圾渗滤液二级出水具有较好的脱氮除碳效果。但为了使出水水质达到《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)要求^[38],实现全量化处理垃圾渗滤液,在耦合工艺后加入小型生化系统SBR,实现经济效益最大化。

电化学耦合系统产生的强氧化性·OH和·Cl自由基式(6)~式(11)会将一些难生物降解的有机物(包括腐殖酸和芳香族蛋白)转化为微生物沥出物,提高污水的B/C,为评价该耦合工艺对后续小型生化系统影响,构建小型SBR生化系统(有效容积为2 L的圆柱形有机玻璃容器),首先进行厌氧段操作,打开搅拌器,待搅拌一定时间后,打开曝气装置,进行好氧段操作。厌氧段与好氧段的停留时间比为1:1。取某垃圾渗滤液污水厂的污泥进行培养,HRT为3 d,培养15 d,HRT为2 d,培养7 d,HRT为1.5 d,培养4 d,最终HRT稳定在1 d,培养13 d。从污泥培养阶段到稳定阶段共用时40 d,如图9所示。

图9为SBR系统对耦合工艺出水的处理效果。



(a) COD去除率



(b) TN去除率

图9 SBR小型生化系统对COD与总氮的去除特性

Fig. 9 Removal characteristics of COD and total nitrogen from SBR miniature biochemical systems

图9(a)表明,SBR在运行26 d后出水达到了较为稳定的状态,COD去除率稳定在90%,且出水COD浓度均小于100 mg/L,达到了《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)对COD的要求。图9(b)表明,SBR在运行30 d后出水达到了较为稳定的状态,TN去除率达到了70%,并且出水TN浓度均小于25 mg/L,同样达到标准。因此强效电化学-臭氧耦合系统与小型生化系统SBR的联用可以有效处理垃圾渗滤液二级出水。

3 结论

1)以复合式阴极和Ti/RuO₂-IrO₂形稳阳极为核心构建的臭氧-电化学耦合系统对渗滤液二级出水的有机物与总氮具有良好的去除效果。其中,复合式阴极起到了关键作用,该工艺以碳毡原位产生的H₂O₂为基础,结合了电芬顿(E-Fenton)与电-过臭氧氧化(E-Peroxone)的优点,促进了羟基自由基的产生。

2)在电流强度为1.5 A、初始pH值为7、铁粉吸附密度为0.42 g/cm²、臭氧投加量为4.58 mg/min时,耦合工艺对COD、TN具有较高去除率,分别为46.46%与81.70%。反应过程中,耦合工艺产生了羟基自由基与氯自由基,有效去除了二级出水中的富里酸及腐殖酸,并且对脂肪族、酯、醚、酚等有机物具有较好的去除效果。

3)SBR小型生化系统稳定运行后,COD去除率及TN去除率分别为90%和70%,达到了《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)要求,表明耦合工艺与小型生化系统的联用可以实现对垃圾液二级出水的非膜法深度处理。

参考文献

- [1] TENG C Y, ZHOU K G, PENG C H, et al. Characterization and treatment of landfill leachate: A review [J]. *Water Research*, 2021, 203: 117525.
- [2] MOJIRI A, ZHOU J L, RATNAWEERA H, et al. Treatment of landfill leachate with different techniques: An overview [J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2021, 11(1): 66-96.
- [3] SANGUANPAK S, CHIEMCHAISRI W, CHIEMCHAISRI C. Membrane fouling and micro-pollutant removal of membrane bioreactor treating landfill leachate [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2019, 18(4): 715-740.
- [4] 张亚通,朱鹏毅,朱建华,等.垃圾渗滤液膜截留浓缩液处理工艺研究进展[J].*工业水处理*, 2019, 39(9): 18-23.
- ZHANG Y T, ZHU P Y, ZHU J H, et al. Evolution of the treatment for membrane filtration concentrate of landfill leachate [J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(9): 18-23. (in Chinese)
- [5] GUO Z J, ZHANG Y, JIA H, et al. Electrochemical methods for landfill leachate treatment: A review on electrocoagulation and electrooxidation [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150529.
- [6] YU H, DOU D X, ZHAO J Y, et al. The exploration of Ti/SnO₂-Sb anode/air diffusion cathode/UV dual photoelectric catalytic coupling system for the biological harmless treatment of real antibiotic industrial wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128581.
- [7] BERNAL-MARTÍNEZ L A, BARRERA-DÍAZ C, NATIVIDAD R, et al. Effect of the continuous and pulse in situ iron addition onto the performance of an integrated electrochemical-ozone reactor for wastewater treatment [J]. *Fuel*, 2013, 110: 133-140.
- [8] 谢新月,许建军,张少华,等.电凝聚臭氧氧化耦合工艺的有机物处理特性及去除机制解析[J].*环境科学*, 2021, 42(2): 883-890.
- XIE X Y, XU J J, ZHANG S H, et al. Characteristics and removal mechanism of an electro-hybrid ozonation-coagulation system in the treatment of organic matters [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(2): 883-890. (in Chinese)
- [9] 刁悦,杨超,金鑫,等.芬顿阴极-电凝聚臭氧气浮工艺处理MBR出水特性[J].*中国环境科学*, 2022, 42(2): 728-735.
- DIAO Y, YANG C, JIN X, et al. Treatment of effluent from MBR by Fenton cathode-electrocoagulation ozone air flotation process [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(2): 728-735. (in Chinese)
- [10] BASHIR M J K, ISA M H, KUTTY S R M, et al. Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation [J]. *Waste Management*, 2009, 29(9): 2534-2541.
- [11] 张华,罗臻,张晓飞,等.页岩气钻井废水电絮凝预处理实验[J].*天然气工业*, 2019, 39(12): 146-154.
- ZHANG H, LUO Z, ZHANG X F, et al. Electro-flocculation pretreatment experiments of shale gas drilling wastewater [J]. *Natural Gas Industry*, 2019, 39(12): 146-154. (in Chinese)
- [12] POCOSTALES J P, SEIN M M, KNOLLE W, et al. Degradation of ozone-refractory organic phosphates in wastewater by ozone and ozone/hydrogen peroxide (peroxone): The role of ozone consumption by dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(21): 8248-8253.
- [13] 毛雯雯.臭氧投加量与CuO催化剂对垃圾渗滤液预氧化影响的研究[D].河南新乡:河南师范大学,2015.
- MAO W W. Study on the influence of ozone dosage and CuO catalyst to the effect of pre-oxidation of landfill leachate [D]. Xinxiang, Henan: Henan Normal University, 2015. (in Chinese)
- [14] GHERNAOUT D, ELBOUGHDIRI N. Electrocoagulation process intensification for disinfecting water: A review [J]. *Applied Engineering*, 2019, 3: 140-147.
- [15] HOU B L, HAN H J, JIA S Y, et al. Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano-Fe₃O₄: Kinetics with the Fermi's equation [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 56: 138-147.
- [16] 王拓.三维电极臭氧耦合体系构建及去除水中难降解有机污染物研究[D].重庆:重庆大学,2020.
- WANG T. Study on construction of three dimensional electrode ozone process and its preference of removing refractory organic pollutants in water [D]. Chongqing: Chongqing University, 2020. (in Chinese)
- [17] TURKAY O, ERSOY Z G, BARIŞCI S. Review: The application of an electro-peroxone process in water and wastewater treatment [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(6): E94-E102.
- [18] BAKHEET B, YUAN S, LI Z X, et al. Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater [J]. *Water Research*, 2013, 47(16): 6234-6243.
- [19] WANG C Q, ZHANG Y B, LUO H X, et al. Iron-based nanocatalysts for electrochemical nitrate reduction [J]. *Small Methods*, 2022, 6(10): e2200790.
- [20] WANG X D, ZHU M Q, ZENG G S, et al. A three-

- dimensional Cu nanobelt cathode for highly efficient electrocatalytic nitrate reduction [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(17): 9385-9391.
- [21] JUNG E, SHIN H, HOOCH ANTINK W, et al. Recent advances in electrochemical oxygen reduction to H_2O_2 : Catalyst and cell design [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(6): 1881-1892.
- [22] HUANG X Y, ZHANG Y, BAI J, et al. Efficient degradation of N-containing organic wastewater via chlorine oxide radical generated by a photoelectrochemical system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123695.
- [23] WANG Y J, ZHAO N N, FANG B Z, et al. Carbon-supported Pt-based alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells: Particle size, shape, and composition manipulation and their impact to activity [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(9): 3433-3467.
- [24] 席北斗, 魏自民, 赵越, 等. 垃圾渗滤液水溶性有机物荧光特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(11): 2605-2608.
- XI B D, WEI Z M, ZHAO Y, et al. Study on fluorescence characteristic of dissolved organic matter from municipal solid waste landfill leachate [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(11): 2605-2608. (in Chinese)
- [25] ZHENG W X, ZHU L Y, LIANG S, et al. Discovering the importance of ClO^{\cdot} in a coupled electrochemical system for the simultaneous removal of carbon and nitrogen from secondary coking wastewater effluent [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(14): 9015-9024.
- [26] CHEN J, PEHKONEN S O, LIN C J. Degradation of monomethylmercury chloride by hydroxyl radicals in simulated natural waters [J]. *Water Research*, 2003, 37(10): 2496-2504.
- [27] MESQUITA D P, QUINTELAS C, AMARAL A L, et al. Monitoring biological wastewater treatment processes: Recent advances in spectroscopy applications [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2017, 16(3): 395-424.
- [28] 赵庆良, 张静, 卜琳. Fenton深度处理渗滤液时DOM结构变化[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2010, 42(6): 977-981.
- ZHAO Q L, ZHANG J, BU L. Structural transformation of dissolved organic matters in leachate after advanced Fenton treatment [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2010, 42(6): 977-981. (in Chinese)
- [29] 高璟, 闫俊娟, 刘有智, 等. 形稳阳极Ti/IrO₂-Ta₂O₅电Fenton法催化降解含酚废水[J]. *含能材料*, 2017, 25(10): 866-872.
- GAO J, YAN J J, LIU Y Z, et al. Degradation of phenol wastewater by electro-Fenton method with dimensionally stable anode of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2017, 25(10): 866-872. (in Chinese)
- [30] LI L, LIU Y. Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 1010-1016.
- [31] MANDAL P, YADAV M K, GUPTA A K, et al. Chlorine mediated indirect electro-oxidation of ammonia using non-active PbO₂ anode: Influencing parameters and mechanism identification [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 247: 116910.
- [32] MOOK W T, CHAKRABARTI M H, AROUA M K, et al. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review [J]. *Desalination*, 2012, 285: 1-13.
- [33] CAPODAGLIO A G, HLAVÍNEK P, RABONI M. Physico-chemical technologies for nitrogen removal from wastewaters: A review [J]. *Ambiente E Agua An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 2015, 10(3): 481-498.
- [34] SOARES O S G P, ÓRFÃO J J M, RUIZ-MARTÍNEZ J, et al. Pd-Cu/AC and Pt-Cu/AC catalysts for nitrate reduction with hydrogen: Influence of calcination and reduction temperatures [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165(1): 78-88.
- [35] LE LUU T. Post treatment of ICEAS-biologically landfill leachate using electrochemical oxidation with Ti/BDD and Ti/RuO₂ anodes [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 20: 101099.
- [36] JALLOULI S, WALI A, BUONERBA A, et al. Efficient and sustainable treatment of tannery wastewater by a sequential electrocoagulation-UV photolytic process [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 38: 101642.
- [37] TURAN A, KEYIKOGLU R, KOBYA M, et al. Degradation of thiocyanate by electrochemical oxidation process in coke oven wastewater: Role of operative parameters and mechanistic study [J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 127014.
- [38] 生活垃圾填埋场污染控制标准: GB 16889—2008 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- Standard for pollution control of domestic waste landfill: GB16889—2008 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008. (in Chinese)