

# 三维电催化氧化及其组合工艺处理 村镇垃圾中转站渗滤液的研究

戴昕<sup>1\*</sup>, 李荣泽<sup>2</sup>, 李钦钦<sup>1</sup>, 郭燕<sup>1</sup>, 安立超<sup>2</sup>

(1. 南京万德斯环保科技股份有限公司, 江苏南京 211100;  
2. 南京理工大学环境与生物工程学院, 江苏南京 210000)

**摘要:**采用三维电催化氧化为核心的工艺处理村镇垃圾中转站渗滤液, 考察了不同阳极及粒子电极材料对污染物的去除效果, 优选出 Si/BDD 电极和 SnO<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub>/GAC 粒子电极构建三维电催化氧化装置。利用三维荧光光谱技术对水体中的溶解性有机物(DOM)进行定性和定量分析, 并考察了三维电催化氧化与生物处理耦合工艺对降低三维电催化氧化处理成本的影响。结果表明, “三维电催化(30 mA/cm<sup>2</sup>)0.5 h+生物处理+三维电催化(15 mA/cm<sup>2</sup>)4 h”组合工艺可以达到较好的处理效果且能耗较低, 估算系统总能耗约 35.97 kWh/kgCOD。

**关键词:**垃圾中转站; 渗滤液; 三维电极; 电催化氧化; 组合工艺

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)04-0130-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.025

## Study on treatment of leachate from rural wastes transfer station by three dimensional electrocatalysis oxidation and its combined process

DAI Xin<sup>1\*</sup>, LI Rong-ze<sup>2</sup>, LI Qin-qin<sup>1</sup>, GUO Yan<sup>1</sup>, AN Li-chao<sup>2</sup>

(1. Nanjing Wondux Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanjing 211100, China; 2. School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210000, China)

**Abstract:** A three-dimensional electrocatalytic oxidation process is set to treat the leachate from rural wastes transfer stations in villages and towns. The removal effects of different anodes and particle electrode materials to pollutants are investigated. Through comparison, Si/BDD electrode and SnO<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub>/GAC particle electrode are selected to construct a three-dimensional electrocatalytic oxidation device. The dissolved organic matter (DOM) in water is determined qualitatively and quantitatively by means of three-dimensional fluorescence spectroscopy, and the influences of a coupling process between three-dimensional electrocatalytic oxidation and biological treatment on the treatment cost of three-dimensional electrocatalytic oxidation are evaluated. The results show that “three-dimensional electrocatalytic (30 MA·cm<sup>-2</sup>) 0.5 h+biological treatment+three-dimensional electrocatalytic (15 mA·cm<sup>-2</sup>) 4 h” coupling process can deliver better treatment effect and lower energy consumption. It is estimated that total energy consumption of the system is about 35.97 kwh·kg<sup>-1</sup> COD.

**Key words:** wastes transfer station; leachate; three-dimensional electrode; electrocatalysis oxidation; combined process

据国家统计局《中国统计年鉴 2021》数据显示, 2020 年我国城市生活垃圾清运量达到 2.35 亿 t, 清运的垃圾在中转站经预处理(如破碎、压缩)等释放的垃圾渗滤液量不容小觑, 约占垃圾总量 5%~15%<sup>[1]</sup>。城区环卫配套设施相对发达, 中转站产生的渗滤液能直接排放至市政管网或经过处理后达标排放<sup>[2]</sup>; 但村镇垃圾中转站地理位置相对较偏僻, 常超出乡镇市政管网的收纳范围, 且村镇垃圾中转站规模相对较小, 环卫配套设施相对欠缺, 导致了相对分散的村镇垃圾中转站产生的渗滤液不便于集中收集处理<sup>[3]</sup>。

渗滤液处理主要采用生物法、物理法和化学法。生物法能去除垃圾渗滤液中大部分可生物降解物质, 处理效果较好且成本低, 目前应用较广<sup>[4-5]</sup>, 但其抗冲击能力差, 无法去除难生物降解污染物, 导致单一技术处理后难以达标排放。物理法如膜处理技术由于膜污染、堵塞、成本高等问题限制了其广泛应用。化学法如高级氧化技术被认为是处理难生物降解有机物的有效方法<sup>[6]</sup>。近年来, 电催化氧化技术在难降解有机废水处理中得到了极大地推广, 且能降解水体中难降解有机污染物, 同时还能有效提高渗滤液的可生化性<sup>[7]</sup>, 且其工艺结构简单、占地面

收稿日期: 2022-11-14; 修回日期: 2023-02-07

基金项目: 国家重点研发专项(2019YFD1100303)

作者简介: 戴昕(1983-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为水污染与固废污染治理, 通讯联系人, nanbei-001@163.com。

积小、易于管理,十分适合分散式废水处理工程的要求<sup>[8]</sup>。因此,研究了一种适合于就地处理相对分散的村镇垃圾中转站渗滤液,且又便于移动的经济高效的三维电催化氧化组合工艺装备,该工艺对村镇垃圾中转站渗滤液的处理有着重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验用水来源与水质

渗滤液取自江苏某垃圾转运站厌氧出水,水质指标如表1所示。

表1 渗滤液水质指标

指标	进水水质
pH	8.2
COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	2521.21
BOD <sub>5</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	345
NH <sub>3</sub> -N/(mg·L <sup>-1</sup> )	1117.11
电导率/(mS·cm <sup>-1</sup> )	16
ρ(氯化物)/(mg·L <sup>-1</sup> )	3480
ρ(硫酸根)/(mg·L <sup>-1</sup> )	117

### 1.2 试验装置

自制电催化氧化试验装置如图1所示,由有机玻璃电解槽、蠕动泵、直流稳压电源、循环水槽共同组成。其中电解槽尺寸为110 mm×110 mm×30 mm,阳极规格100 mm×100 mm,阴极为同尺寸不锈钢。反应条件如下:不调节渗滤液pH,极板间距10 mm、电流密度为30 mA/cm<sup>2</sup>。取样方法:每隔1 h采集水样10 mL保存待测。

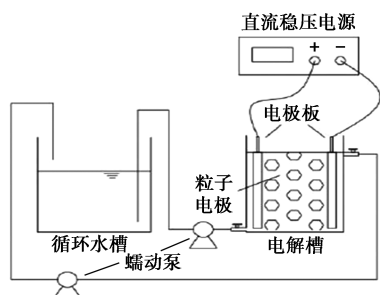


图1 电催化氧化试验装置示意图

电催化氧化组合工艺装置:为了降低能耗,设计了5组组合工艺,主体反应装置是电催化氧化(图1)和好氧生物反应装置,好氧生物反应装置采用1 L的玻璃容器,污泥及聚氨酯生物填料取自垃圾转运站污水处理装置,填料填充度为80%,水力停留时间6 h。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 阳极材料电化学特性测试

采用上海华辰CHI660E电化学工作站进行测试,测试工作电极分别为Si/BDD、Ti/PbO<sub>2</sub>、Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>、Ti/SnO<sub>2</sub>-SbO<sub>3</sub>电极,尺寸为10 mm×10 mm,对电极为相同规格的铂涂层钛电极,工作站自配的Ag/AgCl电极为参比电极。

析氧极化曲线:分别在0.1 mol/L的硫酸钠溶液、0.1 mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液和0.2 mol/L的NaOH溶液中对不同电极材料进行析氧极化曲线测试,从而判断在不同介质下相关电极性质。测试在开路电位稳定后进行,电压扫描范围为0~3 V,扫描速率为10 mV/s。

析氯极化曲线:在0.1 mol/L的NaCl溶液中对4种电极材料进行析氯极化曲线测试,从而判断相关电极性质。测试在开路电位稳定后进行,电压扫描范围为0~2.2 V,扫描速率为10 mV/s。

#### 1.3.2 电极及粒子材料的优选

采用图1试验装置考察Si/BDD、Ti/PbO<sub>2</sub>、Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>、Ti/SnO<sub>2</sub>-SbO<sub>3</sub>四种阳极材料在相同的处理条件下对COD和NH<sub>3</sub>-N的处理效果及能耗情况,优选出电极材料。

在优选电极二维电催化基础上投加粒子电极构建三维体系,相同处理条件下考察石墨颗粒、柱状活性炭(GAC)、粉末状活性炭(PAC)、SnO<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub>/GAC和Mn/GAC五种粒子电极对COD和NH<sub>3</sub>-N去除率、能耗及重复利用性能,确定优选粒子电极。

#### 1.3.3 三维电催化反应过程中DOM分析

采用三维荧光对电催化反应过程中DOM的转化情况进行表征,观察水质有机物的变化情况。

#### 1.3.4 三维电催化氧化及其组合工艺研究

采用三维电催化反应器作为预处理和深度处理工艺,中间耦合生物处理工艺,降低垃圾渗滤液中COD和NH<sub>3</sub>-N含量,使其达到《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)表2标准,比较三维电催化氧化、三维电催化氧化+生物处理以及三维电催化氧化+生物处理+二级三维电催化氧化等工艺能耗情况,探索高效低耗渗滤液全量化达标排放技术。

### 1.4 能耗及电流效率计算

#### 1.4.1 能耗计算

电化学氧化过程的能耗计算式为:

$$E = 1000UIt / [(COD_0 - COD_t)V] \quad (1)$$

式中: $E$ 为电化学氧化过程中能耗大小,kW·h/kgCOD;

$U$  为极板间电压,  $V$ ;  $I$  为电化学过程中电流强度,  $COD_0$ 、 $COD_t$  分别为初始时刻及电化学氧化  $t$  时间后  $COD$  质量浓度;  $V$  为处理废水的体积。

组合工艺能耗计算式为:

$$E_{\text{组合}} = [(Q_1 + Q_2 + Q_3) \times 1000] / (COD_{\text{进口}} - COD_{\text{出口}}) \quad (2)$$

式中:  $E_{\text{组合}}$  为组合工艺系统整体能耗大小,  $kW \cdot h/kgCOD$ ;  $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $Q_3$  分别为一级三维电催化氧化、生物处理和二级三维电催化氧化过程中电耗大小,  $kW \cdot h/m^3$ ;  $COD_{\text{进口}}$ 、 $COD_{\text{出口}}$  分别为组合工艺进水口和出水口的  $COD$  质量浓度。

### 1.4.2 电流效率

电流效率通常以去除单位质量有机物时所需电量占总消耗电量的比例来表示, 即:

$$ICE = \{[(COD_0 - COD_t) / 8It] FV\} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $F$  为法拉利常数,  $96487 C/mol$ 。

### 1.5 测试方法及仪器型号

相关分析仪器及分析方法见表 2。

表 2 指标分析仪器及方法

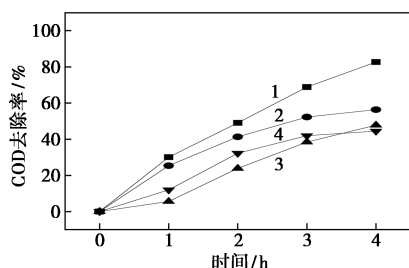
指标	分析仪器及方法
pH	雷磁 PHS-25 型 pH 值电极测定法
COD	盛奥华 6B-3000A 快速消解分光光度法
BOD <sub>5</sub>	稀释接种法 HJ 505—2009
NH <sub>3</sub> -N	纳氏试剂比色法
电导率	雷磁 DDS-307A 电导率仪测定
DOM	日立 F-7000 荧光分光光度计

## 2 结果与讨论

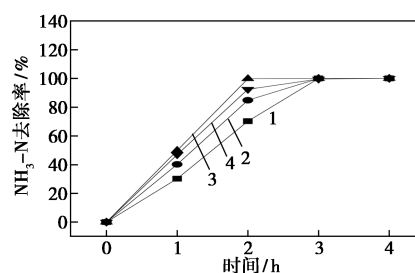
### 2.1 电极材料优选

在不调整初始 pH、不投加电解质、极板间距 10 mm、电流密度  $30 \text{ mA/cm}^2$  的反应条件下, 考察 Si/BDD、Ti/PbO<sub>2</sub>、Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>、Ti/SnO<sub>2</sub>-SbO<sub>3</sub> 等阳极对  $COD$ 、NH<sub>3</sub>-N 的去除效果, 结果如图 2 所示。

从图 2(a) 中可以看出, 在相同反应时间内, Si/BDD 对  $COD$  的去除效果最好, 处理 4 h 时, 去除率达到最大, 约为 82.7%, 且去除效果稳定, 随着时间



(a) 不同阳极对  $COD$  的去除效果



(b) 不同阳极对 NH<sub>3</sub>-N 的去除效果

1—Si/BDD; 2—Ti/PbO<sub>2</sub>; 3—Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>; 4—Ti/SnO<sub>2</sub>-SbO<sub>3</sub>

图 2 不同阳极对污染物的去除效果

的增加未明显衰减; Ti/PbO<sub>2</sub> 电极次之, 而 Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-SbO<sub>3</sub> 相对较差, 其中 Ti/PbO<sub>2</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-SbO<sub>3</sub> 在反应 2 h 后, 去除效率趋势明显放缓。从图 2(b) 中可以看出, 处理时间 2 h 时, Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 对 NH<sub>3</sub>-N 的去除率达到 99.8%, 而处理 3 h 时 4 种电极对 NH<sub>3</sub>-N 的去除率均达到 99.5% 以上。

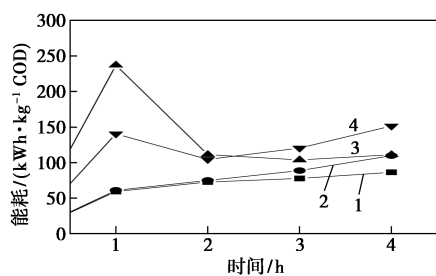
电极对污染物的去除能力与阳极析氧电位和析氯电位有着极大关系, 结果如表 3 所示。一般情况下, 阳极表面析出氧气的过程和有机物的氧化过程存在竞争关系<sup>[9]</sup>, 阳极析氧电位越高, 其表面物质越难被氧化, 有机物在阳极上直接被氧化降解的几率就越大。从表 3 中可以看出, Si/BDD 析氧电位高, 其表面物质不易被氧化, 而废水中有机物易在阳极氧化降解, 因此  $COD$  的去除效果最好。但渗滤液中存在的氯离子, 会使阳极发生析氯副反应, 析氯电位越低, 越容易发生析氯反应, 体系中存在的大量活性氯对氨氮的去除有着较好的效果<sup>[10]</sup>。Si/BDD 的析氯电位较其他电极高, 因此它在处理氨氮时去除效率相对较慢, 但 3 h 后能达到 99.9% 的去除率。因此, 阳极选择时既要考虑抑制阳极析氧, 还要兼顾阳极析氯。根据废水水质的超标情况和处理的难易程度, 将  $COD$  作为后续分析主要指标。

表 3 不同阳极在不同介质中的析氧和析氯电位

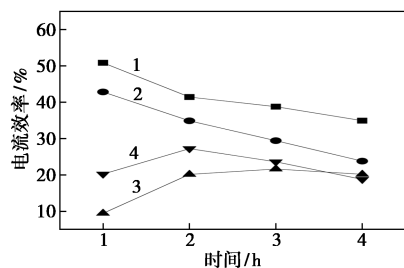
电极	析氧电位		析氯电位	
	0.1 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.2 mol/L NaOH	0.1 mol/L NaCl
Si/BDD	2.40	2.10	1.65	1.65
Ti/PbO <sub>2</sub>	1.70	1.65	0.70	1.55
Ti/IrO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub>	1.25	1.28	0.75	1.25
Ti/SnO <sub>2</sub> -SbO <sub>3</sub>	1.30	1.25	0.80	1.23

不同阳极处理  $COD$  的能耗和电流效率如图 3

所示。从图3中可以看出,相同处理条件下 Si/BDD 电极的能耗最低,电极效率最高,4 h 后能耗和电流效率分别为 86.3 kWh/kg COD 和 34.9%;Ti/PbO<sub>2</sub> 电极次之,Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-SbO<sub>3</sub> 电极电解反应开始时需要极大的能耗来降解 COD,4 h 能耗约相当于 Si/BDD 电极的 1.7 和 1.9 倍。结合污染物去除效率,将 Si/BDD 电极作为首选电极。



(a) 不同阳极处理时能耗情况



(b) 不同阳极处理时电流效率情况

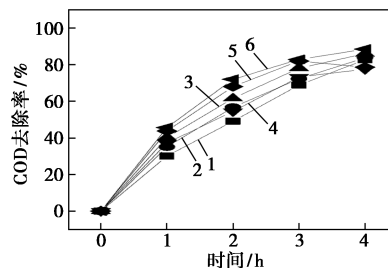
1—Si/BDD;2—Ti/PbO<sub>2</sub>;3—Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>;4—Ti/SnO<sub>2</sub>-SbO<sub>3</sub>

图3 不同阳极处理能耗和电流效率

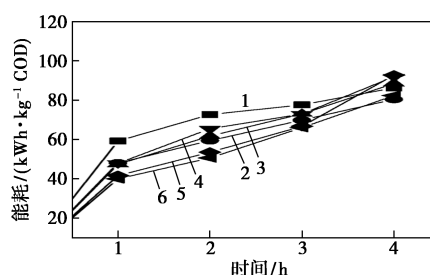
## 2.2 粒子电极的优选

空白(BK)与石墨颗粒(GR)、柱状活性炭(GAC)、粉末状活性炭(PAC)、SnO<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub>/GAC 和 Mn/GAC 等5种粒子电极对 COD 去除率以及反应能耗和电流效率的影响如图4所示。从图4(a)中可以看出,与二维体系相比,三维体系的 COD 去除效果得到增强,表明在电极间加入粒子电极形成三维体系,能降低废水中有有机物的迁移距离,增加工作电极比表面积,提升电解效率<sup>[11-13]</sup>,其中 SnO<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub>/GAC>Mn/GAC>GAC>PAC>GR>BK,其中反应2 h 时,SnO<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub> 粒子电极 COD 的去除率比二维体系高约23%,反应4 h 对 COD 的去除率达到88.5%。Mn/GAC 和 SnO<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub>/GAC 在反应前期都显示出较好的降解性能,这是由于 Mn、Sn 等过渡态金属原子外层 d 电子层为非饱和结构,容易失去电子,表现出较强氧化能力,诱导氧化产生羟基自由基,自身被还原成电子状态<sup>[14-15]</sup>,表现出了催化剂的性状,而负载催化剂的颗粒能增强比表面积和强化传质效果,这与 Radjenovic 等研究结论相一致<sup>[16]</sup>。但 Mn/

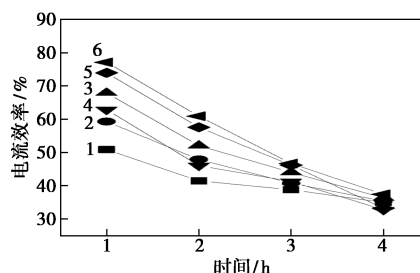
GAC 粒子电极三维体系在反应3 h 后水中显现出棕色且出现了 COD 降解变缓的现象,可能是催化剂流失严重造成催化性能下降。



(a) 不同粒子电极对 COD 的去除效果



(b) 不同粒子电极处理时的能耗情况



(c) 不同粒子电极处理时的电流效率

1—BK;2—GR;3—GAC;4—PAC;5—Mn/GAC;6—SnO<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub>/GAC

图4 不同粒子电极对 COD 的去除效果及能耗和电流效率

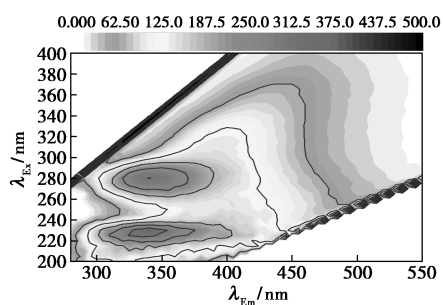
从图4(b)中可以看出,反应前3 h,三维体系能耗均低于二维体系,反应4 h 时出现差异。投加了粒子电极后三维体系,除了石墨颗粒拥有优秀的导电性能,其操作电压(约8.5 V)低于二维催化时的操作电压(约9.0 V),其他粒子电极的操作电压均在9.2~9.6 V,较高于二维操作电压,这就导致投加了这几种粒子电极的三维体系能耗上升较快,使得在反应4 h 后 GAC、PAC、Mn/GAC 等能耗高于二维体系能耗(86.3 kWh/kg COD)。从图4(c)中可以看出,电流效率随着反应时间的延长逐渐降低,相比之下 SnO<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub>/GAC 的电流效率一直最优,在反应1 h 时,电流效率可以高达77.1%。而 PAC 粒子电极随着反应进行,电流效率逐渐低于二维体系,可能是 PAC 粒子之间距离短,彼此之间容易发生碰撞,

当没有绝缘物或不导电颗粒存在时,电流容易直接通过,造成短路电流与旁路电流产生,降低反应电流占比<sup>[17-18]</sup>。此外,粒子电极的使用寿命直接关系到运营成本以及操作简易程度,因此,通过 SnO<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub>/GAC 粒子电极重复使用对 COD 的去除效果实验来验证其重复使用性能。实验结果表明,SnO<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub>/GAC 粒子电极第 1 次、第 3 次和第 5 次使用对 COD 的去除效率分别为 88.5%、87.1%和 84.9%,表明该粒子电极拥有较好的重复使用性,且 Sn 是人体必需的微量元素,低浓度的 Sn 离子无毒,具有可靠的安全性。

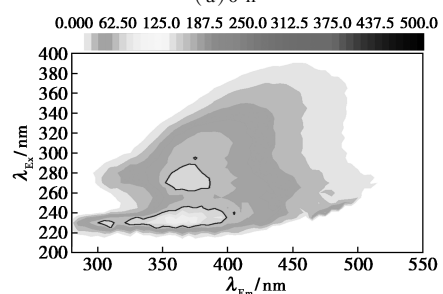
综上所述,选择柱状活性炭负载 SnO<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub> 作为粒子电极为佳。

### 2.3 三维电催化氧化出水 DOM 分析

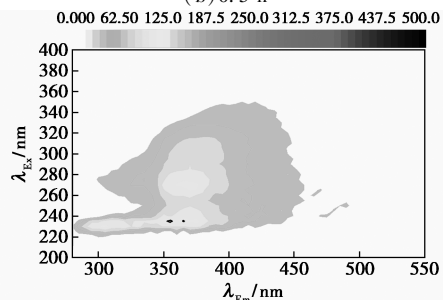
为了探究三维电催化反应过程中有机物的转化情况,利于采取更加低能耗的组合措施达到污染物去除效果,取不同时间段电解出水,利用三维荧光光谱技术对溶解性有机物(DOM)进行定性和定量分析,结果如图 5 所示。



(a) 0 h



(b) 0.5 h



(c) 1.0 h

图 5 不同反应时间三维电催化出水三维荧光图

根据荧光峰的位置可将水体中的溶解性有机物(DOM)分为:芳香类蛋白 1(酪氨酸)、芳香类蛋白 2(色氨酸)、类富里酸、溶解性微生物代谢产物及类腐殖酸等五大区域<sup>[19]</sup>。从图 5 中可以看出,原水中峰 A( $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 220 \sim 230/300 \sim 350$ )主要是代表芳香类蛋白 1(酪氨酸)和芳香类蛋白 2(色氨酸),以及峰 B( $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 275 \sim 280/340 \sim 350$ )代表的溶解性微生物代谢产物。当电解氧化 0.5 h 后,特征峰 A 和特征峰 B 荧光丰度被大幅度消减;当电解时间达到 2 h 时,渗滤液中荧光信号已经得到了非常大的削弱,各类物质得到明显去除,只有少量荧光污染物残余。

采用荧光区域积分(FRI)分析法计算 5 个区域的积分标准体积,定量分析五类不同有机物的含量,如表 4 所示,由表 4 可知,原水中芳香性蛋白质物质(区域 I 和 II)为主要污染物,荧光区域标准体积分别为  $26.95 \times 10^4 \text{ au} \cdot \text{nm}^2$  和  $39.86 \times 10^4 \text{ au} \cdot \text{nm}^2$ ,其次是溶解性微生物代谢产物(区域 IV),富里酸类和腐殖酸类物质含量相对较低。经三维电催化氧化处理后水体中的五类荧光物质都得到了去除,反应 0.5 h,区域 I ~ V 的去除率分别为 86.0%、79.2%、77.8%、82.0%和 70.2%,综合去除率达到 80%;反应 1、2 h,综合去除率分别为 89.7%和 98.7%;反应 4 h 芳香类蛋白 2(色氨酸)完全去除。这表明电解过程中原有大分子有机物有可能被打碎,部分转化成小分子有机物,另一部分被矿化去除的过程<sup>[20]</sup>。

表 4 不同反应时间出水标准荧光体积  $\text{au} \cdot \text{nm}^2$

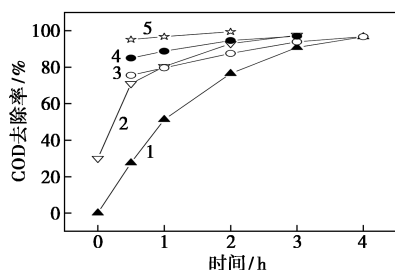
各区标准 荧光体积	原水	电解 0.5 h	电解 1 h	电解 2 h	电解 3 h	电解 4 h
芳香蛋白质 1	269465.2	37652.3	24137.9	9711.2	10586.7	7319.7
芳香蛋白质 2	398557.7	83102.1	43623.6	1231.8	139.8	0.0
类富里酸物质	123165.0	27332.7	9906.6	0.0	0.0	0.0
溶解性微生物 代谢产物	179805.5	32294.1	20061.2	2227.5	2345.9	2008.8
类腐殖酸物质	138124.8	41157.1	16490.9	777.4	486.0	159.3

综上所述,反应 0.5 h 内电催化氧化对荧光有机物的去除作用效果最显著,1 h 内荧光有机物基本是等比例下降,但随着反应的进行,反应降解速率明显减缓,反应 2 h 后,水体中主要的有机物逐渐变成芳香性蛋白质物质 1(区域 I)和溶解性微生物代谢产物(区域 IV)。因此,先采用电催化氧化技术主要对有机大分子处理,再接低成本的好氧生物处理

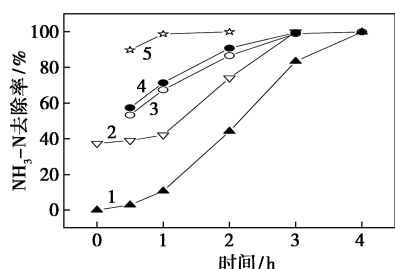
技术对小分子有机物处理,最后再接二次电催化氧化进行深度处理,可以达到降低村镇垃圾中转站渗滤液深度处理成本的目的。

## 2.4 组合处理工艺及运行成本核算

根据研究成果,组合工艺试验设置如下:工艺 A(三维电催化氧化)、工艺 B(三维电催化氧化+生物处理)、工艺 C(三维电催化氧化 0.5 h+生物处理+二级三维电催化氧化)、工艺 D(三维电催化氧化 1 h+生物处理+二级三维电催化氧化)和工艺 E(三维电催化氧化 2 h+生物处理+二级三维电催化氧化)。研究表明电流密度的增大会加剧副反应,产生次钠等氧化性物质,电流效率降低,增加能耗<sup>[21-22]</sup>,因此,组合工艺中一级和二级三维电催化氧化的电流密度设置为 30 mA/cm<sup>2</sup> 和 15 mA/cm<sup>2</sup>,进生化系统前自动添加亚硫酸钠,使生化进水 ORP 值≤0。处理效果如图 6 所示。



(a) 对 COD 去除率的影响



(b) 对 NH<sub>3</sub>-N 去除率的影响

1—工艺 A;2—工艺 B;3—工艺 C;4—工艺 D;5—工艺 E

图 6 三维电催化氧化及其组合工艺污染物去除效果

从图 6 中可以看出,工艺 A 催化反应 4 h 后,COD 和 NH<sub>3</sub>-N 去除率分别为 96.6% 和 99.9%,出水可以达到《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)表 2 标准,工艺 A 仅采用三维电催化氧化,能耗为 73.83 kWh/kg COD。工艺 B 中,电催化氧化 0 h 表明只进行了生物处理,COD 和 NH<sub>3</sub>-N 的去除率仅为 30% 和 37.4%,难降解有机物质未得到有效处理;电催化 0.5 h 后难降解污染物得到一

定程度的去除,再生物处理 COD 去除率得到显著提高,电催化氧化 3 h 后接生物处理 COD 去除率提高到了 97.5%,氨氮去除率提升至 99.95%,达到处理标准时系统能耗降低到 55 kWh/kg COD。工艺 C、D、E 处理达标时,一级三维电催化氧化反应时间分别需要 0.5、1 h 和 2 h,二级三维电催化氧化反应时间分别需要 4、3 h 和 1 h,整个系统能耗分别为 35.97、38.42、43.63 kWh/kg COD。由此可见,仅采用三维电催化进行达标处理时能耗最高;而采用组合工艺处理污水时,可以先通过高电流强度的三维电催化反应来对难降解有机物处理,提高废水可生化性;再接生物反应处理可生化污染物,降低系统能耗;最后用低电流强度的二级三维电催化反应来保证出水质量,在保证废水达标排放的前提下降低系统能耗。

综上,三维电催化(30 mA/cm<sup>2</sup>)0.5 h+生物处理+二级三维电催化(15 mA/cm<sup>2</sup>)4 h 处理后,出水 COD 和 NH<sub>3</sub>-N 可以达到《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)表 2 标准,且系统总能耗最低,约为 35.97 kWh/kg COD。

## 3 结论

(1) 电催化氧化的关键在于电极材料的选择,试验优选了 Si/BDD 和负载 SnO<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub> 的柱状活性炭作为最佳阳极材料和粒子电极材料。

(2) 通过三维荧光光谱技术对水体中的溶解性有机物(DOM)进行定性和定量分析,结果显示水体中的有机物得到了较高的去除率,反应 0.5、1、2、3 h 和 4 h 的平均去除率分别为 80%、89.7%、98.7%、98.8% 和 99.1%,随着反应的进行,反应降解速率明显减缓。

(3) 组合工艺 C“三维电催化(30 mA/cm<sup>2</sup>)0.5 h+生物处理+三维电催化(15 mA/cm<sup>2</sup>)4 h”出水中 COD 和 NH<sub>3</sub>-N 达到《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)的要求,且系统运行稳定,总能耗最低,约为 35.97 kWh/kg COD,在实际应用和推广上具有可行性。

## 参考文献

- [1] Zhang Jiao, Xiao Kang, Huang Xia. Full-scale MBR applications for leachate treatment in China: Practical, technical, and economic features[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389: 122-138.
- [2] 赵国志,熊建英,李丹,等. 中心城区垃圾转运站渗滤液处理技

- 术探讨[J].给水排水,2015,41(7):38-41.
- [3] 冯志江,梅向松,吴曼,等.乡镇生活垃圾压缩(中转)站污水处理现状研究[J].广东化工,2019,46(20):87-89.
- [4] 刘婉莹,吕凡,仇俊杰,等.非膜技术处理生物稳定渗滤液的效果及成本[J].中国环境科学,2022,42(2):644-653.
- [5] Luo J, Zhou J, Qian G, *et al.* Effective anaerobic biodegradation of municipal solid waste fresh leachate using a novel pilotscale reactor: Comparison under different seeding granular sludge [J]. *Biores Technol*, 2014, 165: 152-157.
- [6] 全学军,徐云兰,程治良.难降解废水高级氧化技术[J].北京:化学工业出版社,2018.
- [7] 肖羽堂,吴晓慧,王冠平,等.垃圾渗滤液高级氧化及其组合工艺深度处理研究进展[J].水处理技术,2020,46(2):8-12.
- [8] 陈宣才.AO-电催化联合工艺处理村镇垃圾中转站渗滤液的研究[D].杭州:浙江大学,2019.
- [9] 郭涛,王建,王娟娟,等.电催化氧化法处理垃圾渗滤液膜浓缩液试验研究[J].工业用水与废水,2021,52(1):27-30.
- [10] 李于晓,余冬元,孟令果.DSA 阳极处理垃圾渗滤液膜浓缩液控制参数研究[J].工业水处理,2022,42(5):96-102.
- [11] Zhang C H, Lin H, Chen J, *et al.* Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by a bipolar three-dimensional electrode reactor [J]. *Environmental Technology*, 2013, 34 ( 16 ): 2371-2376.
- [12] 张显峰,赵朝成,王德军,等.基于  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子电极的三维电极体系的电催化性能[J].材料导报,2017,31(8):25-30.
- [13] 汪昕蕾,秦侠,陈鹏飞,等.三维电极系统处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液的研究[J].工业水处理,2020,40(4):80-83.
- [14] 陈楷翰,吴伟斌,李国清,等.活性炭载  $\text{CeO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  三维电极电催化氧化降解甲基橙[J].水处理技术,2005,(5):11-14.
- [15] Nguyen T D, Phan N H, Do M H, *et al.* Magnetic  $\text{Fe}_2\text{MO}_4$  (M: Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 185 ( 2-3 ): 653-661.
- [16] Radjenovic J, Escher B I, Rabaey K. Electrochemical degradation of the beta-blocker metoprolol by Ti/Ru<sub>0.7</sub>Ir<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrodes [J]. *Water Research*, 2011, 45 ( 10 ): 3205-3214.
- [17] Liu Z, Yang X, Y Wang, *et al.* Engineering properties and microwave heating induced ice-melting performance of asphalt mixture with activated carbon powder filler [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 197: 50-62.
- [18] Ptashnyk V, Bordun I, Pohrebennyk V, *et al.* Impedance investigation of activated carbon material modified by ultrasound treatment [J]. *Przeład Elektrotechniczny*, 2018, 94 ( 5 ): 186-189.
- [19] Wen C, Paul W, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-Emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 ( 24 ): 5701-5710.
- [20] 邓阳,冯传平,胡伟武,等.电化学氧化垃圾渗滤液生化出水过程中溶解性有机物形态及可生化性[J].环境化学,2018,37(7):1647-1659.
- [21] 戴昕,刘军,宫建瑞,等.垃圾渗滤液 BDD 电化学氧化方法研究[J].中国给水排水,2016,32(7):82-85.
- [22] 戴昕,种轲李尧,郭燕,等.三维电催化氧化深度处理渗滤液膜生物反应器出水[J].环境科技,2022,35(1):32-35. ■
- .....
- (上接第 129 页)
- [9] Wang M, Wang C, Chen M, *et al.* Efficient angiogenesis-based diabetic wound healing/skin reconstruction through bioactive antibacterial adhesive ultraviolet shielding nanodressing with exosome release [J]. *ACS Nano*, 2019, 13 ( 9 ): 10279-10293.
- [10] Ma Y, Yao J, Liu Q, *et al.* Liquid bandage harvests robust adhesive, hemostatic, and antibacterial performances as a first-aid tissue adhesive [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30 ( 39 ): 1820-1833.
- [11] Liu C, Liu X, Liu C, *et al.* A highly efficient, in situ wet-adhesive dextran derivative sponge for rapid hemostasis [J]. *Biomaterials*, 2019, 205: 23-37.
- [12] Wu Z, Zhou W, Deng W, *et al.* Antibacterial and hemostatic thiol-modified chitosan-immobilized AgNPs composite sponges [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 ( 18 ): 20307-20320.
- [13] 张婕好,胡雪丰,李高参,等.海洋源壳聚糖与海藻酸盐在生物医药领域的应用[J].生物医学工程学杂志,2019,36(1):164-171.
- [14] 温霜,巨晓洁,谢锐,等.肠靶向海藻酸钙基微胶囊的制备及控释性能研究[J].化工学报,2020,71(8):3797-3806.
- [15] Hu Z, Zhang D Y, Lu S T, *et al.* Chitosan-based composite materials for prospective hemostatic applications [J]. *Marine Drugs*, 2018, 16 ( 8 ): 273-298.
- [16] Khan M A, Mujahid M. A review on recent advances in chitosan based composite for hemostatic dressings [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 124: 138-147.
- [17] Leonhardt E E, Kang N, Hamad M A, *et al.* Absorbable hemostatic hydrogels comprising composites of sacrificial templates and honeycomb-like nanofibrous mats of chitosan [J]. *Nature Communications*, 2019, 10 ( 1 ): 2307-2316.
- [18] Ma W, Li L, Lin X, *et al.* Novel ZnO/N-halamine-mediated multifunctional dressings as quick antibacterial agent for biomedical applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 ( 34 ): 31411-31420.
- [19] Dowling M B, Kumar R, Keibler M A, *et al.* A self-assembling hydrophobically modified chitosan capable of reversible hemostatic action [J]. *Biomaterials*, 2011, 32 ( 13 ): 3351-3357.
- [20] Zhang W, Zhao L, Gao C, *et al.* Highly resilient, biocompatible, and antibacterial carbon nanotube/hydroxybutyl chitosan sponge dressing for rapid and effective hemostasis [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, 9 ( 47 ): 9754-9763.
- [21] Wang Y, Wu Y, Long L, *et al.* Inflammation-responsive drug-loaded hydrogels with sequential hemostasis, antibacterial, and anti-inflammatory behavior for chronically infected diabetic wound treatment [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 ( 28 ): 33584-33599. ■