

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020030801

晏超群, 程治良, 全学军, 等. 多通道网状电极电化学预处理垃圾渗滤液反渗透浓缩液[J]. 环境化学, 2021, 40(2):603-613.

YAN Chaoqun, CHENG Zhiliang, QUAN Xuejun, et al. Electrochemical pretreatment of landfill leachate RO concentrate with multi-channel mesh electrodes[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(2):603-613.

## 多通道网状电极电化学预处理垃圾渗滤液反渗透浓缩液\*

晏超群 程治良\*\* 全学军 封承飞 程赓

(重庆市化工废水处理与污染控制工程技术研究中心, 重庆理工大学化学化工学院, 重庆, 400054)

**摘要** 反渗透(Reverse Osmosis, RO)因出水水质好、运行成本低等优势常用于垃圾渗滤液的处理,但产生的RO浓缩液具有COD高、色度高、盐分高、难降解等特点,其处理存在效果差、能耗和成本均较高等问题. 本工作采用氧化钌/氧化铱涂层电极( $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2\text{-Ti}$ )的钛网为阳极,以304不锈钢电极为阴极,设计制作了6通道的电化学反应器,通过电化学氧化处理RO浓缩液,研究考查了电流密度、循环流速、比电极面积等参数对COD去除效果的影响,分析了电化学氧化去除难降解有机物并同时脱盐的过程机理与能耗. 结果表明,在电流密度 $32.89\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,循环流速 $0.46\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,比电极面积 $65.10\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ 的条件下,电化学氧化处理RO浓缩液3 h,COD去除率可达68.0%,TOC去除率可达40.6%,脱盐率可达72.1%,去除单位质量COD能耗仅为常规的板状电极电化学反应器的25.5%. 本工作可为垃圾渗滤液RO浓缩液的预处理提供新思路.

**关键词** 反渗透浓缩液,电化学氧化,网状电极,能耗,脱盐.

### Electrochemical pretreatment of landfill leachate RO concentrate with multi-channel mesh electrodes

YAN Chaoqun CHENG Zhiliang\*\* QUAN Xuejun FENG Chengfei CHENG Geng

(Chongqing Technology Research Center of Chemical Engineering Wastewater Treatment and Pollution Control, School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing, 400054, China)

**Abstract:** Reverse osmosis (RO) is widely used in the treatment of the municipal solid waste leachate because it has the advantage of high quality of treated effluent, low running cost, etc. However, the concentrate produced during the RO process has high COD, high color, high salt content and is extremely hard to be degraded. At present, the treatment of RO concentrate is rather costly, low efficient and high energy consumption. In order to solve these problems, a novel electrochemical treatment process of RO concentrate in a homemade six-channel electrochemical reactor with the  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$  coated titanium mesh anodes and the 304 stainless steel plate cathodes were proposed. The effect of operation parameters of the current density, liquid circulation velocity and specific electrode area on COD removal was investigated. The degradation mechanism of the refractory organics and the energy consumption of the electrochemical oxidation process were also analyzed and calculated. The results show the COD, TOC and salt removal efficiency was 68.0%, 40.6% and 72.1% respectively after electrochemical treatment for 3 hours under the optimal conditions of current density of  $32.89\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , liquid circulation velocity of  $0.46\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , and the

2020年3月8日收稿(Received: March 8, 2020).

\* 重庆市生活垃圾资源化协同创新中心项目(Shljzyh2017-003)和重庆市基础与前沿研究计划(cstc2015jcyjA20005, cstc2020jcyjmsxmX0308)资助.

**Supported by** the Research Funds of Chongqing Collaborative Innovation Center Of Municipal Solid Waste Treatment and Resources Recovery (Shljzyh2017-003) and the Foundation and Frontier Research Project of Chongqing (cstc2015jcyjA20005, cstc2020jcyjmsxmX0308).

\*\* 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel:13629754954, E-mail: purper@cqut.edu.cn

specific electrode area of  $65.1 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ . Compared with the conventional electrochemical treatment process using plate electrodes, the per kilogram COD removal energy consumption of the proposed electrochemical process is only 25.5% of the former one. Therefore, this work could provide an alternative choice for the pretreatment of landfill leachate RO concentrate.

**Keywords:** reverse osmosis concentrate, electrochemical oxidation, mesh electrode, energy consumption, desalination.

焚烧和填埋是生活垃圾处理的主流技术,处理量占现有垃圾处理量 95% 以上,但垃圾堆放过程中将产生大量的垃圾渗滤液.垃圾渗滤液是一种高浓度有机废水,具有 COD 浓度高、色度高、臭味大、处理难度大等特点<sup>[1]</sup>.反渗透(RO)技术因出水水质好、运行成本低等优势常用于垃圾渗滤液的处理,但会产生约占废水处理量 20%—50% 的高盐、高色度、高 COD、难生物降解的 RO 浓缩液<sup>[2]</sup>.目前,针对 RO 浓缩液的处理,垃圾焚烧发电厂采用回炉燃烧的方法,但存在处理能耗高、影响烟气处理效果等问题;垃圾填埋场一般采取回灌处理<sup>[3]</sup>,存在处理量小、效果差、影响生物处理系统,严重时甚至可能导致整个渗滤液处理系统崩溃等问题.

为了研发垃圾渗滤液 RO 浓缩液处理新技术,国内外学者开展了大量的实验研究,主要有膜蒸馏法<sup>[4]</sup>、电芬顿氧化法<sup>[5]</sup>、光芬顿法<sup>[6]</sup>、臭氧氧化法<sup>[7]</sup>、电化学氧化法<sup>[8]</sup>、芬顿-活性过硫酸盐耦合氧化法<sup>[9]</sup>、絮凝-臭氧氧化耦合法<sup>[10-11]</sup>等.与其他高级氧化技术相比,电化学氧化法可利用渗滤液中含有大量的  $\text{Cl}^-$  进行间接氧化,具有处理成本相对较低、处理效果好、可同时脱氨、脱盐等优点<sup>[12-13]</sup>.但普通的电化学反应器存在传质效率较低、能耗高等问题<sup>[14-15]</sup>,且目前大部分工作未对垃圾渗滤液 RO 浓缩液处理前后的产物成分和脱盐机理进行研究<sup>[8,12-15]</sup>.

本工作以易于传质的  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$  涂层的钛网为阳极,以 304 不锈钢电极为阴极,设计制作了极间距为 5 mm 的 6 通道电化学反应器,电解氧化处理垃圾渗滤液 RO 浓缩液,研究考查了电流密度、循环流速、比电极面积等参数对 COD 去除效果的影响,并对电化学处理前后的废水成分、处理过程中产生的固相沉淀物、平均能耗等进行了研究分析.

## 1 实验部分 (Experimental section)

### 1.1 垃圾渗滤液 RO 浓缩液水样

实验中所用的垃圾渗滤液 RO 浓缩液水样取自重庆丰盛垃圾焚烧发电厂,其渗滤液处理工艺为生物法+超滤+反渗透(UASB+MBR+UF+DTRO),RO 浓缩液的产量为进水量的 30%—50%,其水质指标和测量方法如表 1 所示.

由表 1 可知,该 RO 浓缩液具有 COD 浓度高、色度高、碱度大、难降解( $\text{BOD}_5/\text{COD}$  仅为 0.06)等特点,其中  $\text{Cl}^-$  浓度高达  $15396.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,适宜采用析氯电极的间接电化学氧化法进行处理.

表 1 垃圾渗滤液 RO 浓缩液水样水质、测定方法及采用标准

Table 1 Physicochemical characteristics of the reverse osmosis (RO) concentrate leachate

参数 Parameters	RO 浓缩液 RO concentrate	测量方法 Measuring method	国标 National standard
pH	8.10 ± 0.02	玻璃电极法	GB 6920-86
COD / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	3414.7 ± 30	快速消解分光光度法	HJ/T 399—2007
$\text{BOD}_5/\text{COD}$	0.06	BOD 测定仪(连华科技, LH-BOD601A 型)	—
TOC / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	1987.5 ± 20	TOC 测定仪(岛津, TOC-LCPH 型)	GB 13193-91
$\text{Cl}^-$ / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	15396.4 ± 100	硝酸银滴定法	GB 11896-89
色度/倍	8000—8500	稀释倍数法	GB 11903-89
总碱度 / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 以 $\text{CaCO}_3$ 计)	11500—12000	酸碱指示剂滴定法	[16]
游离氯 / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.01	碘量法	[16]

## 1.2 电化学反应器及实验流程

本工作中所用的电化学反应器如图 1(a)所示,其主体结构是内空为 190 mm×50 mm×320 mm 的长方体敞口容器,整个反应器采用厚度为 5 mm 透明有机玻璃板制作而成.反应器的内部设置有长 200 mm 宽 5 mm 的有机玻璃隔板,与前后反应器筒体一共构成 7 个卡槽,卡槽的宽度与电极宽度一致,卡槽与卡槽之间间距为 5 mm.反应器的底部连接进水管,上部连接出水管.实验中所用的阴极板为 4 块 304 不锈钢板(190 mm×200 mm),所用的阳极为 3 块 RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>涂层的钛网(190 mm×200 mm,如图 1(c)所示),电极插入卡槽后可构成 6 个极间距为 5 mm 的电化学氧化处理通道.实验采用直流稳压电源(深圳兆信电子仪器设备厂,KXN-6050D)连接正负极,以循环液泵(森森集团,HQB-2200)实现废水在电化学反应器和锥形贮液槽(10 L)之间循环,通过转子流量计调节循环流速,实验流程图如图 1(b)所示.

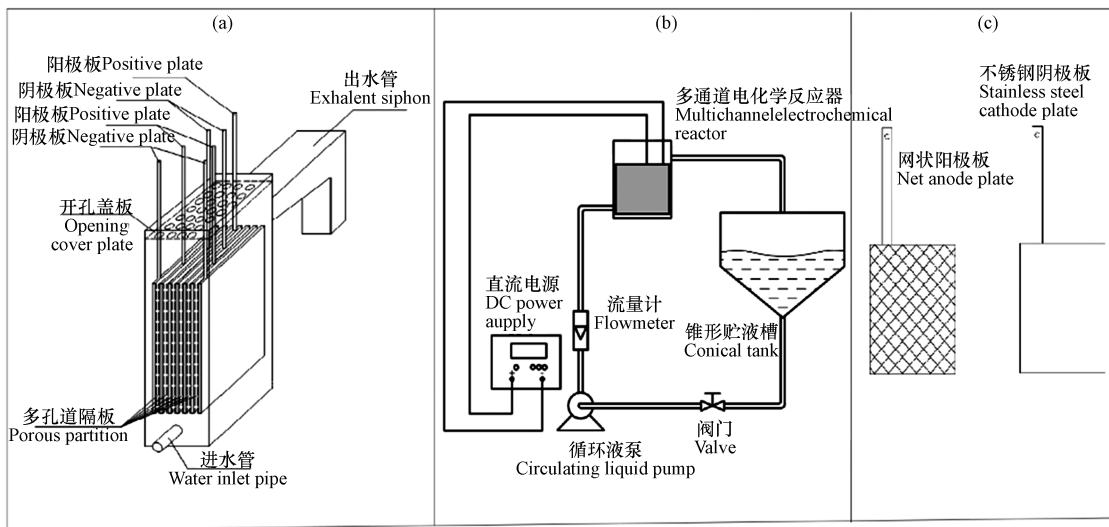


图 1 电化学反应器及实验装置流程图

a: 电化学反应器;b: 实验装置流程图;c: 电极板

Fig. 1 The configuration of electrochemical reactor(a), experimental set-up(b) and electrodes(c) of the electrochemical treatment process

## 1.3 实验方法及电化学氧化能耗计算方法

实验采取序批式操作,每次实验时,首先按照实验流程图 1(b)将设备连接好,将一定体积(3.5—5.0 L)的垃圾渗滤液 RO 浓缩液倒入锥形贮液槽中.打开阀门,待循环液泵灌满后,开启液泵,稳定运行 15 min 后取初始废水样( $C_0$ ).然后打开直流稳压电源,将电流值调节至实验所需值并开始计时.实验过程中每隔一定时间(20—30 min)进行采样,按照表 1 中的标准方法测定水样的 COD、色度、游离氯等指标,并同时记录废水温度和 pH.电化学处理结束后,首先将直流电源关闭,再停泵;最后打开排水阀,将废水样液排入废液桶,将电极板上和废水中析出的固体沉淀物,直接抽滤后 60 °C 真空干燥收集待测.分别用自来水和蒸馏水冲洗整个废水处理系统 3 次后,再进行下一批次实验,每个单因素实验平行重复 3 次,实验结果为 3 次平均值.实验研究电流密度、循环流速、比电极面积等操作参数对电化学氧化处理 RO 浓缩液 COD 去除效果的影响,在优化得到较优的实验条件下,对废水处理前后的 COD、TOC、Cl<sup>-</sup>浓度及化学成分进行了测定分析,COD、TOC、盐分去除率  $R$  按照式(1)进行计算:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $C_0$ 和  $C_t$ 分别为初始和电化学氧化处理  $t$  时刻的废水 COD、TOC 和 Cl<sup>-</sup>浓度,单位为 mg·L<sup>-1</sup>.

参考前期研究结果,采用式(2)对电化学氧化处理过程中的平均能耗进行计算<sup>[15]</sup>:

$$\overline{EC} = \frac{1000UIt}{(C_0 - C_t)} \quad (2)$$

式中, $\overline{EC}$ 为去除单位质量 COD 的平均能耗,kWh·(kg COD)<sup>-1</sup>;  $U$ 为电化学处理过程中直流电压值,单位

为  $V$ ;  $I$  为直流值,单位为 A;  $t$  为电化学氧化处理时间,单位为 h;  $V$  为废水处理体积,单位为 L;  $C_0$  和  $C_t$  分别为初始和电化学氧化处理  $t$  时刻的废水 COD 浓度,单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 1.4 废水样 GC-MS 分析方法

分别取 200 mL 的垃圾渗滤液 RO 浓缩液原液和电化学氧化处理 3 h 后样液,在中性、酸性、碱性条件下分别萃取 3 次<sup>[17]</sup>;废水分别用 25 mL 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取 2 次,静置得下层有机相,将两次有机相合并;然后用稀盐酸(1:3)将废水调至 pH 2,再用 25 mL 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取 2 次;最后再用 NaOH 将废水调至 pH 12,重复上述萃取步骤.最后,将上述 3 个 pH 条件下萃取出的有机相经 40 °C 旋转蒸发至 2—3 mL,再加入少量无水硫酸钠脱水,过滤后装至样品瓶中,保存在干燥的环境中待测.

采用 Agilent 7890A-5975C 型气-质联用仪(GC-MS)进行气质测定,测定条件<sup>[17]</sup>:色谱柱为 DB25 型石英毛细管色谱柱(30 mm × 250  $\mu\text{m}$  × 0.25  $\mu\text{m}$ );载气为氦气,流速为 1.0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;离子源温度,220 °C;GC-MS 接口温度,280 °C;进样口温度,250 °C;测定程序升温条件为:40 °C,5 min;40—60 °C(升温速度 4 °C·min<sup>-1</sup>),5 min;120—200 °C(升温速度 4 °C·min<sup>-1</sup>),5 min;200—250 °C(升温速度 4 °C·min<sup>-1</sup>),5 min;电子倍增器电压为 1341 eV,发射电子能量为 69.9 eV.

#### 1.5 固相沉淀物 XRD 分析方法

电化学氧化处理过程中产生的固相沉淀物经收集后,于 105 °C 下真空干燥 48 h,在干燥器中冷却后,采用日本岛津 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪分析产物物相.测定时,以 X 射线光管为 Cu 靶,采用连续扫描模式,扫描范围为 10°—160°,扫描速度为 5°·min<sup>-1</sup>,采样间距 0.02°.实验狭缝系统为:发散狭缝 DS 等于散射狭缝 SS,为 1°,接收狭缝 0.3 mm<sup>[18]</sup>.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 操作参数对电化学氧化处理垃圾渗滤液 RO 浓缩液的影响

#### 2.1.1 电流密度的影响

在废水体积为 3.5 L,循环流速为 0.46  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,比电极面积为 65.10  $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ 时,研究考查了电流密度对电化学氧化处理垃圾渗滤液 RO 浓缩液 COD 去除效果的影响,结果如图 2 所示.

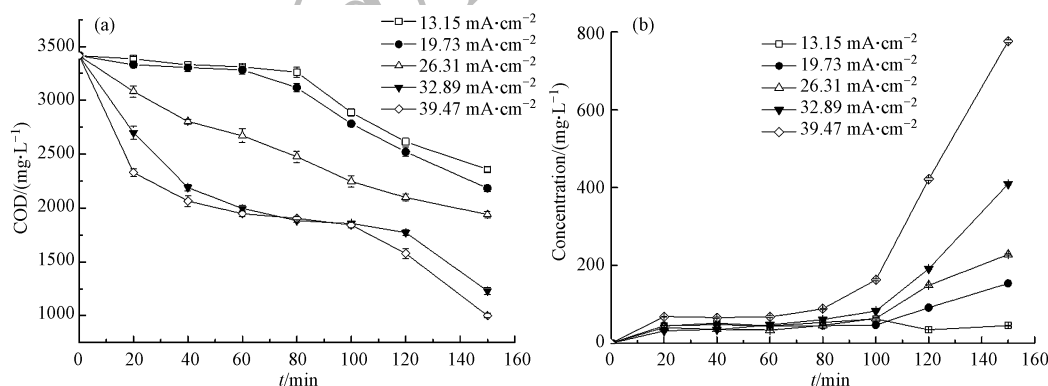


图 2 电流密度对电化学氧化处理 RO 浓缩液 COD 的去除(a)和游离余氯浓度(b)的影响

Fig. 2 The effect of current density on COD removal (a) and residual concentration of free chloride (b) during the electrochemical treatment of RO concentrate leachate

Reaction condition: wastewater volume of 3.5 L, circulation velocity of 0.46  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , specific electrode area of 65.10  $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ , initial chloride ion concentration of 15396  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 8.1—9.6, wastewater temperature of 22.3—30.6 °C

由图 2 可知,随着电流密度由 13.15  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  增大至 32.89  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,COD 去除速率明显加快,但当电流密度继续由 32.89  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  增大至 39.47  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,COD 的去除速率有所降低.这主要是因为本工作使用的  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$  涂层的钛基电极为析氯电极,随着电流密度的增加,单位时间通过单位面积的电极板的电子增多,产生的强氧化性的游离氯包括  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{OCl}^-$  等增多,间接氧化作用得到增强,使得 COD 的去除速率加快.但当电流密度继续增加时,COD 的去除速率有所降低,其原因为电流密度增加至一定程

度,反应体系中存在的强氧化性  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{OCl}^-$  较多,此时有机物浓度已经大大降低,反应物之间的物质传递等因素为主要的限制性因素,电流密度的影响降低<sup>[12-13]</sup>. 而这一点也与图 2(b) 显示的电化学氧化处理过程中的游离余氯( $\text{Cl}_2/\text{OCl}^-$ )产生量的结果一致. 在反应的前 100 min 时,由于反应体系中的有机物含量过高,强氧化性的  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{OCl}^-$  与有机物反应速率较快,因此体系中剩余的游离氯含量较低;而当在电化学氧化反应达到 100 min 以上时,体系中的剩余的游离氯含量大大增加,且随着电流密度的增大而增大. 电化学氧化处理对垃圾渗滤液 RO 浓缩液的脱色效果结果如图 3 所示. 由图 3 可知,电化学氧化处理 RO 浓缩液脱色效果明显,脱色率可达 95% 以上,由初始的 8000—8500 倍,降低至 400 倍左右.



图 3 电化学氧化处理垃圾渗滤液 RO 浓缩液脱色效果

Fig. 3 The decolorization of the RO concentrate leachate by the electrochemical treatment

Reaction condition: wastewater volume of 3.5 L, current density of  $32.89 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , circulation velocity of  $0.46 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , specific electrode area of  $65.10 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ , initial chloride ion concentration of  $15396 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 8.1—9.6, wastewater temperature of 22.3—30.6 °C.

### 2.1.2 循环流速对 RO 浓缩液处理效果的影响

循环流速影响废水在电化学反应器中的停留时间、以及废水中的有机物、无机离子、电化学氧化产生的  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{OCl}^-$  等活性氧化物的分布和质量传递,其对电化学氧化处理垃圾渗滤液 RO 浓缩液的效果结果如图 4 所示. 由图 4 可知,随着循环流速由  $0.46 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  增大至  $1.14 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,电化学氧化处理 RO 浓缩液的 COD 去除效果反而下降. 一方面因废液流速的增大,废水在电化学反应器中停留时间缩短;另一方面,当液相循环流速增加时,极间流体对流传质作用增强,促进了  $\text{OCl}^-$  向阴极的传递,强化了阴极上  $\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$  反应,降低了氧化剂  $\text{OCl}^-$  的浓度<sup>[15]</sup>,从而导致了 COD 去除效果的变差.

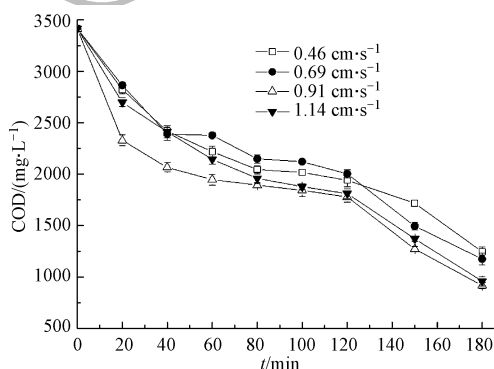


图 4 循环流速对电化学氧化处理 RO 浓缩液对 COD 的去除的影响

Fig. 4 Effect of flow rate of effluent on COD removal during the electrochemical treatment of RO concentrate leachate

Reaction condition: wastewater volume of 3.5 L, current density of  $32.89 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , specific electrode area of  $65.10 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ , initial chloride ion concentration of  $15396 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 8.1—9.6, wastewater temperature of 22.3—30.6 °C.

### 2.1.3 比电极面积对 RO 浓缩液处理效果的影响

将处理单位体积废水时对应的电极面积值定义为比电极面积,单位为  $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ <sup>[15, 19]</sup>. 在电流密度为  $32.89 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,液体循环流速为  $0.46 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,通过改变废水的体积(3.5、4、4.5、5 L),研究考查不同

比电极面积对 RO 浓缩液处理 COD 值的影响,其结果如图 5 所示. 由图 5 可知,随比电极面积由  $65.10 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  降低至  $45.57 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ , 电化学氧化处理 RO 浓缩液的 COD 去除速率降低, 处理效果变差. 这因为当处理废水体积逐渐增大时, 单位体积电解产生的  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{OCl}^-$  等活性氧化物越少, 从而活性氧化物不足以降解其中的有机物, 导致 COD 去除速率下降. 另一方面, 当电化学反应器的体积一定时, 处理废水的体积越小, 在相同循环流速下, 实现循环次数就越多, 电化学氧化处理效果也就越好, 这也与我们前期研究结果一致<sup>[15]</sup>.

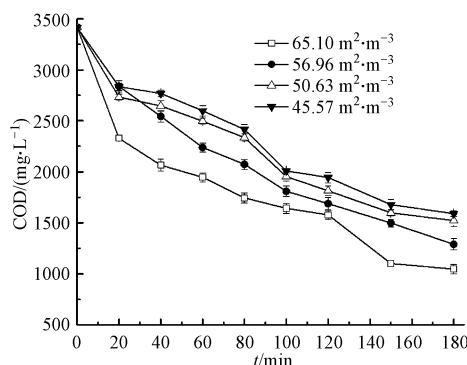


图 5 比电极面积对电化学氧化处理 RO 浓缩液对 COD 的去除的影响

Fig. 5 Effect of specific electrode area on COD removal during the electrochemical treatment of RO concentrate leachate

Reaction condition: current density of  $32.89 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , circulation velocity of  $0.46 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,

initial chloride ion concentration  $15396 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 8.1—9.6, wastewater temperature of  $22.3\text{—}30.6 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2.2 电化学氧化处理 RO 浓缩液的能耗计算

通过上述操作参数对电化学氧化处理垃圾渗滤液 RO 浓缩液效果影响的优化, 得出较佳的反应条件: 电流密度  $32.89 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 液体循环流速  $0.46 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 比电极面积  $65.10 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ . 在此条件下, 电化学氧化处理 RO 浓缩液 3 h, COD 去除率可达 68.0%, TOC 去除率可达 40.6%, 脱盐率可达 72.1%, 预处理效果良好. 在较优的条件下, 研究考查了电化学氧化处理 RO 浓缩液过程中的平均能耗, 结果如表 2 所示. 由表 2 可知, 随着电化学氧化处理反应的进行, 去除单位质量 COD 的平均能耗不断增加, 由初始的  $10.5 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ COD}$  增加至  $45.7 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ COD}$ . 这主要是因为电化学氧化处理初期, RO 浓缩液中易于电解有机物浓度高, 所以平均能耗较小, 但易电解有机物浓度随着电化学处理时间的延长不断下降时, 对应的能耗也就急剧增加. 因此, 电化学氧化处理时间不应过长.

表 2 不同时间电化学氧化去除单位质量 COD 的平均能耗对比

Table 2 Comparison of average energy consumption for the removal of COD of the RO concentrate at different electrolysis time

处理时间 Processing time/h	$C_t(\text{COD})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	EC/ $(\text{kW} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ COD})$
0	3414.7	0
0.33	2329.1	10.5
0.67	2064.6	17.2
1.00	1946.3	23.5
1.33	1744.5	27.5
1.67	1641.9	32.6
2.00	1577.5	37.6
2.50	1100.9	37.4
3.00	1146.0	45.7

Reaction conditions: current density of  $32.89 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , circulation velocity of  $0.46 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , specific electrode area of  $65.10 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ , initial chloride ion concentration of  $15396 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 8.1—9.6, wastewater temperature of  $22.3\text{—}30.6 \text{ }^\circ\text{C}$ .

此外, 本课题组前期研究表明<sup>[15]</sup>, 常规的 4 通道板状电极电化学反应器处理垃圾渗滤液生化出水 3 h 的平均能耗为  $179.1 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ COD}$ , 本工作平均能耗仅为前者的 25.5%, 这可能是因为网状电极更

有利于电化学氧化处理过程中的物质质量传递<sup>[20]</sup>. 另一方面, RO 浓缩液中的  $\text{Cl}^-$  浓度高达  $15396 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  是生化出水中的 3.25 倍<sup>[15]</sup>, 初始 COD 值  $3414.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  也是后者的 4.95 倍, 这也使得 RO 浓缩液更容易被电解氧化, 氧化处理的平均能耗也大大降低. 因此, 垃圾渗滤液 RO 浓缩液适宜采取电化学氧化预处理, 处理过程具有较好的经济性.

### 2.3 电化学法氧化处理 RO 浓缩液的产物分析

在上述较优的实验条件下, 对电化学氧化处理 3 h 后的 RO 浓缩液和其原液样品, 采用 GC-MS 进行分析, 得到如图 6 所示的质谱图. 通过与标准计算机谱库对比, 分别测定出电化学处理后的 RO 浓缩液与原液中分别含有 146 种和 104 种有机物. 保留匹配度在 60% 以上的成分, 发现 RO 浓缩液原液中有 32 种有机物, 经电化学氧化处理后的 RO 浓缩液中有 43 种, 具体对应的有机物名称和相对含量分别如表 3 和表 4 所示.

由表 3 可知, 垃圾渗滤液 RO 浓缩液中的有机物主要有 10 种烷烃、9 种酯类化合物、7 种苯环类化合物、2 种酮类化合物、2 种醇类化合物等, 其中苯并呋喃属于 2B 类致癌物, 二甲基甲苯、萘酮、十甲基环五硅氧烷、磷酸三乙酯、三乙基锑、邻苯二甲酸二丁酯等均有毒. 对比表 3 和表 4 可知, 由于  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{OCl}^-$  等活性氯的氧化作用, 电化学氧化处理后 RO 浓缩液中物质的组成变得更加复杂, 一些长链的大分子有机物例如二十二烷烃、二十四烷烃等含量下降, 被氧化成相对质量较小的小分子有机物, 甚至部分彻底的矿化为  $\text{CO}_2$ , 这也是电化学处理后的废水 TOC 去除率达 40.6% 的原因. 除此之外, 其他结构复杂的有机物, 很难彻底氧化, 则和活性氯发生加成和取代反应生成了大量的氯化有机物. 对比表 3 和表 4 可知, 经过电化学氧化处理, RO 浓缩液中氯化有机物的种类由处理前的 2 种大幅增加至 16 种. 电化学氧化处理后的 RO 浓缩液中的三氯甲烷、三氯乙醛、溴二氯甲烷、五氯乙烷、六氯乙烷、四氯化碳、氯化苦等氯化有机物有“三致”作用或毒性, 电化学氧化处理有增加废水毒性的风险, 需要后续采取返回 RO 膜等进行深度处理.

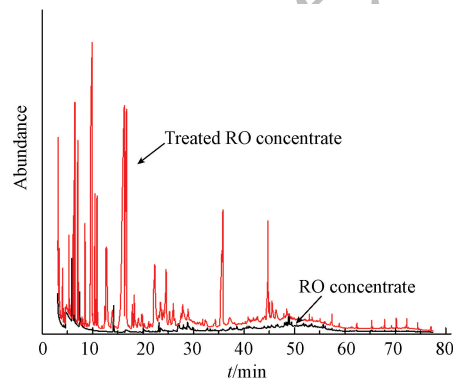


图 6 GC-MS 测定渗滤液和出水水样的质谱图

Fig. 6 Mass spectra of the original and electrochemical treated RO concentrate leachate samples determined by GC-MS

表 3 GC-MS 测定 RO 浓缩液原液计算机谱库检索定性分析

Table 3 Qualitative analysis of GC-MS determination of the original RO concentrate leachate by computer spectral library retrieval

编号 No.	保留时间 Retention time/min	物质名称 Material name	相对含量 Relative content/%	匹配度 Matching degree/%	毒性 Toxicity
1	5.88	反式-3,4-二甲基-2-戊烯	14.12	72	—
2	6.42	六甲基环三硅氧烷	5.51	83	—
3	14.17	八甲基环四硅氧烷	4.92	91	—
4	23.15	十甲基环五硅氧烷	1.24	91	*
5	23.55	磷酸三乙酯	0.83	98	***
6	26.97	苯甲酸	2.07	70	—
7	29.86	十二甲基环六硅氧烷	0.27	81	—
8	32.74	2,2,6,6-四甲基哌啶	0.75	93	—
9	34.22	三乙基锑	0.22	64	*

续表3

编号 No.	保留时间 Retention time/min	物质名称 Material name	相对含量 Relative content/%	匹配度 Matching degree/%	毒性 Toxicity
10	40.97	苯并呋喃	0.73	70	—
11	42.00	二乙基甲苯	0.44	60	—
12	43.73	3-羟丁基辛环	0.18	83	—
13	44.80	三烯丙基异氰尿酸酯	0.44	95	—
14	45.26	萘酮	0.26	70	—
15	45.44	$\beta$ -桉叶醇	0.92	78	—
16	46.36	2-亚甲基-环十二酮	0.43	70	—
17	48.39	磷酸三(2-氯乙基)酯	1.65	91	—
18	48.97	磷酸三(1-氯-2-丙基)酯	1.85	95	—
19	51.60	异长叶醇	0.54	63	—
20	51.82	十六烷酸甲酯	0.70	89	—
21	52.93	邻苯二甲酸二丁酯	0.32	60	***
22	53.36	异丙安替比林	0.79	89	—
23	54.00	苯乙烯-丙烯腈三聚体	0.40	74	—
24	56.07	油酸甲酯	0.66	97	***
25	57.44	3-羟基-2-甲基-3-苯基丁酸甲酯	0.32	68	—
26	58.86	二十二烷	0.19	92	—
27	62.36	二十三烷	0.19	95	—
28	65.30	二十四烷	0.29	96	—
29	67.87	二十一烷	0.18	93	—
30	69.21	邻苯二甲酸二酯	0.09	70	—
31	70.16	二十烷	0.13	96	—
32	72.26	十九烷	0.11	95	—

注:无毒性“—”;低毒性“\*”;中毒性“\*\*”;急性毒性“\*\*\*”。Note: non-toxicity “—”; low toxicity “\*”; medium toxicity “\*\*”; acute toxicity “\*\*\*”.

表4 GC-MS测定电化学氧化处理3 h后的RO浓缩液计算机谱库检索定性分析

Table 4 Qualitative analysis of GC-MS determination of the electrochemical treated RO concentrate leachate by computer spectral library retrieval

编号 No.	保留时间 Retention time/min	物质名称 Material name	相对含量 Relative content/%	匹配度 Matching degree/%	毒性 Toxicity
1	3.14	三氯甲烷	1.87	78	**
2	3.98	溴二氯甲烷	0.26	64	**
3	4.06	三氯乙醛	0.39	93	***
4	5.34	四氯化碳	0.94	64	**
5	6.20	1,1-二甲基-3-氯丙醇	2.08	78	**
6	7.06	1,3-二氯-2-丁烯	1.65	72	**
7	8.09	间二甲苯	0.15	74	**
8	10.01	1,1,2,2-四氯乙烷	0.21	60	***
9	12.41	五氯乙烷	0.40	99	*
10	17.89	1,1,1-三氯甲基乙烷	0.60	83	—
11	18.27	六氯乙烷	0.89	90	**
12	23.10	2-苄基(苯甲基)异氰化	0.30	70	—
13	23.12	苯乙腈	0.36	93	***
14	23.44	磷酸三乙酯	1.24	98	**
15	23.98	苯甲酸乙酯	0.65	64	*
16	24.56	三氯乙酰氯	2.38	83	**
17	27.53	二氯化苯乙烯	0.49	93	*
18	34.20	1,1,1-三氯乙烷	0.14	80	*



续表4

编号 No.	保留时间 Retention time/min	物质名称 Material name	相对含量 Relative content/%	匹配度 Matching degree/%	毒性 Toxicity
19	35.63	三氯硝基甲烷	0.99	83	***
20	43.72	1-硫代葵烷	0.06	64	—
21	44.22	$\alpha$ -甲基亚砷	0.07	60	—
22	44.63	柠檬酸三乙酯	0.65	91	—
23	45.03	苯磺酰基-二氯甲磺酰氯	0.28	64	—
24	45.28	丙酸苄酯	0.07	60	—
25	47.60	2-新葵酸	0.02	86	—
26	48.45	三氯乙基磷酸酯	0.33	95	*
27	49.92	氮杂-15-冠醚-5	0.04	70	—
28	51.89	2-十二烷烯-1-基丁二酸酐	0.03	60	—
29	52.95	邻苯二甲酸盐	0.09	87	*
30	55.08	4-甲基-2-戊基-1,3-二氧戊环	0.06	84	—
31	55.92	二十碳烷	0.02	87	—
32	57.30	4-甲氧基-苄基-苯乙基胺	0.06	64	—
33	57.46	硅烷	0.14	72	***
34	58.86	二十二烷	0.05	97	—
35	61.42	十四烷	0.02	64	*
36	62.37	环十四烷	0.06	99	—
37	65.32	二十四烷	0.10	99	—
38	67.30	西松烷	0.02	93	—
39	67.88	十八烷	0.10	97	—
40	69.23	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	0.03	93	—
41	69.55	十二烯基丁二酸酐	0.01	92	—
42	70.39	六十九烷酸	0.01	64	—
43	71.91	2-二十六烯	0.01	96	—

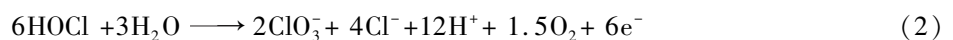
注:无毒性“—”;低毒性“\*”;中毒性“\*\*”;急性毒性“\*\*\*”。Note: non-toxicity “—”; low toxicity “\*”; medium toxicity “\*\*”; acute toxicity “\*\*\*”.

#### 2.4 电化学氧化过程中固相析出物及作用机理分析

通过设计制作6通道的电化学反应器,以网状电极对垃圾渗滤液RO浓缩液进行预处理,在废水处理过程中阴极板上及废水中会析出固相沉淀,对固相沉淀物进行XRD分析,结果如图7所示.由图7可知,通过与标准的XRD衍射图谱比对,初步确定固相析出物为NaCl、CaCO<sub>3</sub>,这也被固体沉淀的可溶解部分可与AgNO<sub>3</sub>溶液产生白色沉淀;不溶部分可被盐酸溶液溶解释放气体的定性化学分析实验进一步证实.废水处理体系中,之所以会产生NaCl和CaCO<sub>3</sub>固相沉淀,这主要是由于电化学氧化处理RO浓缩液过程中,RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>涂层的钛网阳极会反应生成Cl<sub>2</sub>、OCl<sup>-</sup>[21-23],具有强氧化性,能够有效地氧化RO浓缩液中的溶解有机物,达到废水COD和TOC均降低的处理效果,并生成了大量的氯化有机物,这一点可由GC-MS实验结果所证实.在304不锈钢板的负极会反应生成Cl<sup>-</sup>和OH<sup>-</sup>[24],由于垃圾渗滤液RO浓缩液的高盐度特性,其中含有大量的Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>,因此在阴极板上Na<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>由于电化学反应过程中温度的升高[21],NaCl会以固相沉淀的形式析出;电化学彻底氧化RO浓缩液中的有机物会生成CO<sub>2</sub>,其与负极产生的OH<sup>-</sup>反应生成CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,后者与RO浓缩液中大量存在的Ca<sup>2+</sup>结合生成CaCO<sub>3</sub>沉淀[25].

因此,结合其他相关研究[18, 24, 26],推断出电化学氧化处理垃圾渗滤液RO浓缩液的过程机理反应式如式(1)~(10)所示:

阳极反应:



阴极反应:





溶液反应:

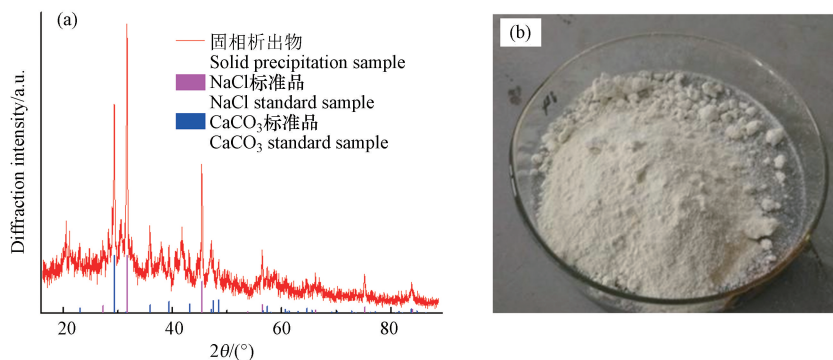
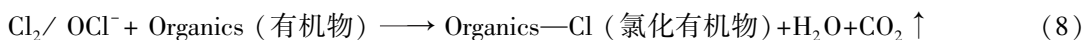


图7 电化学氧化处理 RO 浓缩液过程中固相析出物的 X 射线衍射图谱(a)和实物照片(b)

Fig. 7 The X diffraction pattern (a) and photograph (b) of the white precipitate produced during the electrochemical treatment of the RO concentrate leachate

### 3 结论 (Conclusion)

本研究设计制作了极间距为 5 mm 的 6 通道的电化学反应器,采用  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$  涂层钛网电极为阳极,304 不锈钢电极为阴极,电化学氧化预处理垃圾渗滤液 RO 浓缩液,研究考查了电流密度、循环流速、比电极面积等参数对 COD 去除效果的影响,分析了电化学氧化去除难降解有机物并同时脱盐的过程机理与平均能耗,得出如下结论:

(1) 电化学氧化预处理 RO 浓缩液适宜条件为:电流密度  $32.89 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,液体循环流速  $0.46 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,比电极面积  $65.10 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ;氧化处理 3 h, COD 去除率可达 68.0%, TOC 去除率可达 40.6%,脱色率可达 95% 以上。

(2) 随着电解时间的延长,电化学氧化处理 RO 浓缩液的平均能耗由初始的  $10.5 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ COD}$  增大至  $45.7 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ COD}$ ,但与常规 4 通道板状电极的电化学反应器相比,处理 3 h 去除单位 COD 平均能耗仅为前者的 25.5%,作为预处理技术具有较好的经济性。

(3) 通过 GC-MS 测定,RO 浓缩液原液中匹配度高于 60% 的有机物为 32 种,经电化学氧化处理后的 RO 浓缩液增加至 43 种,氯化有机物种类由处理前的 2 种增大至 16 种,这可能造成废水毒性增大的风险,需要进一步深度处理。

(4) 电化学氧化处理 RO 浓缩液过程中,脱盐率达 72.1%,阴极板上析出 NaCl 固体和液相体系中会产生  $\text{CaCO}_3$  沉淀,是废水脱盐的主要原因,脱盐有利于废水后续进一步的处理。

#### 参考文献 (References)

- [1] LUO H, ZENG Y, CHENG Y, et al. Recent advances in municipal landfill leachate: A review focusing on its characteristics, treatment, and toxicity assessment[J]. Science of The Total Environment, 2020, 703: 135468.
- [2] REN X, SONG K, XIAO Y, et al. Effective treatment of spacer tube reverse osmosis membrane concentrated leachate from an incineration power plant using coagulation coupled with electrochemical treatment processes[J]. Chemosphere, 2020, 244: 125479.
- [3] 王云海, 张瑞娜, 楼紫阳, 等. Fenton 氧化处理垃圾膜滤浓缩液[J]. 环境化学, 2017, 36(5): 1104-1111.

- WANG Y H, ZHANG R N, LOU Z Y, et al. Fenton oxidation process of concentrated landfill leachate[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(5): 1104-1111 (in Chinese).
- [ 4 ] SHI J, DANG Y, QU D, et al. Effective treatment of reverse osmosis concentrate from incineration leachate using direct contact membrane distillation coupled with a NaOH· PAM pre-treatment process[J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 195-203.
- [ 5 ] FERNANDES A, LABIADH L, CIRIACO L, et al. Electro-Fenton oxidation of reverse osmosis concentrate from sanitary landfill leachate: Evaluation of operational parameters[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 1223-1229.
- [ 6 ] ZHAO J, OUYANG F, YANG Y, et al. Degradation of recalcitrant organics in nanofiltration concentrate from biologically pretreated landfill leachate by ultraviolet-Fenton method[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116076.
- [ 7 ] WANG H, WANG Y, LI X, et al. Removal of humic substances from reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) concentrated leachate using continuously ozone generation-reaction treatment equipment[J]. *Waste Management*, 2016, 56: 271-279.
- [ 8 ] LABIADH L, FERNANDES A, CIRIACO L, et al. Electrochemical treatment of concentrate from reverse osmosis of sanitary landfill leachate[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 515-521.
- [ 9 ] GUWENC S. Optimization of COD removal from leachate nanofiltration concentrate using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> heat-Activated persulfate oxidation processes[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 126: 7-17.
- [ 10 ] CHEN W, GU Z, WEN P, et al. Degradation of refractory organic contaminants in membrane concentrates from landfill leachate by a combined coagulation-ozonation process[J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 411-422.
- [ 11 ] QIN H, CHEN H. Pretreatment of concentrated leachate by the combination of coagulation and catalytic ozonation with Ce/AC catalyst[J]. *Water Science & Technology*, 2016, 73(3): 511-519.
- [ 12 ] ZHOU B, YU Z, WEI Q, et al. Electrochemical oxidation of biological pretreated and membrane separated landfill leachate concentrates on boron doped diamond anode [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 377: 406-415.
- [ 13 ] LAZHAR L, ANNABEL F, LURDES C, et al. Electrochemical treatment of concentrate from reverse osmosis of sanitary landfill leachate [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 515-521.
- [ 14 ] QUAN X, CHENG Z, CHEN B, et al. Electrochemical oxidation of recalcitrant organic compounds in biologically treated municipal solid waste leachate in a flow reactor[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(10): 2023-2030.
- [ 15 ] 邓阳, 冯传平, 胡伟武, 等. 垃圾渗滤液生化出水电化学处理技术[J]. *环境化学*, 2018, 37(5): 1128-1140.
- DENG Y, FENG C P, HU W W, et al. Electrochemical degradation of biologically treated landfill leachate[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(5): 1128-1140 (in Chinese).
- [ 16 ] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法(第四版, 增补版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- State Environmental Protection Administration. *Water and wastewater monitoring and analysis methods (Fourth Edition, supplement)* [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2011 (in Chinese).
- [ 17 ] 晏小鹏, 全学军, 葛淑萍, 等. 垃圾渗滤液生化出水絮凝纳滤处理及过程机理[J]. *化工学报*, 2015, 66(6): 2280-2287.
- YAN Y P, QUAN X J, GE S P, et al. Flocculation-nanofiltration treatment of biologically treated leachate and process mechanism[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2015, 66(6): 2280-2287 (in Chinese).
- [ 18 ] 晏小鹏, 全学军, 程治良, 等. 垃圾焚烧发电厂渗滤液生化出水的催化臭氧氧化处理[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(1): 219-224.
- YAN Y P, QUAN X J, CHENG Z L, et al. Catalytic ozonation of biologically treated leachate from municipal solid waste incineration power plant[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(1): 219-224 (in Chinese).
- [ 19 ] 谭怀琴, 全学军, 陈波, 等. 电化学处理改善垃圾渗滤液生化出水的微滤性能[J]. *工业水处理*, 2013, 33(12): 21-24.
- TAN H Q, QUAN X J, CHEN B, et al. Enhancement of micro-filtration capacity for biochemically treated effluent from garbage leachate by electrochemical oxidation process[J]. *Industrial Water Treatment*, 2013, 33(12): 21-24 (in Chinese).
- [ 20 ] YANG K S, MUL G, MOULIJN J A. Electrochemical generation of hydrogen peroxide using surface area-enhanced Ti-mesh electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(22): 6304-6309.
- [ 21 ] KIM J, SONG S. A study on landfill leachate treatment with electrolysis[J]. *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 2001, 12(4): 439-443.
- [ 22 ] CHIANG L, CHANG J, WEN T. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate[J]. *Water Research*, 1995, 29(2): 671-678.
- [ 23 ] 黄利, 万玉山, 蔡强, 等. 电化学氧化组合工艺处理垃圾渗滤液[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(2): 593-598.
- HUANG L, WAN Y S, CAI Q, et al. Treatment of landfill leachate with electrochemical oxidation combined process[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(2): 593-598 (in Chinese).
- [ 24 ] DENG Y, ENGLEHARDT J. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment[J]. *Waste Management*. 2007, 27(3): 380-388.
- [ 25 ] 夏鹏飞, 魏晓云, 刘锐平, 等. 强化混凝-光电氧化组合技术深度处理垃圾渗滤液[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(1): 13-19.
- XIA P F, WEI X Y, LIU R P, et al. Treatment of landfill leachate by an enhanced coagulation and photoelectro-oxidation process[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(1): 13-19 (in Chinese).
- [ 26 ] RAJESHWAR K, IBANEZ J, SWAIN G. Electrochemistry and the environment[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1994, 24(11): 1077-1091.