

电催化氧化处理垃圾渗滤液

岳琳 王启山 王玉恒 石岩
(南开大学环境科学与工程学院,天津 300071)

摘要:以复极性固定床电解槽为反应器,利用 $\text{CuO-CeO}_2/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多相催化剂取代传统反应器的绝缘填料,构建电催化氧化体系。采用 XRD、SEM 对 $\text{CuO-CeO}_2/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行表征,考察了槽电压、pH、气体流量和极间距等因素对垃圾渗滤液降解的影响。结果表明,该体系对渗滤液具有较好的催化降解效果。当槽电压为 15.0 V、pH 为中性、气体流量为 $0.08 \text{ m}^3/\text{h}$ 、极间距为 3.0 cm 时,垃圾渗滤液 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率分别达到 93.7% 和 100%。在处理垃圾渗滤液的过程中,体系运行稳定,经过 20 次反复实验,降解效果仍能维持在 70% 以上。在电催化氧化体系的作用下,垃圾渗滤液中的难降解有机污染物被直接矿化或降解为小分子有机物;而 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 则主要被氧化为氮气和水。

关键词:垃圾渗滤液;电催化氧化;催化剂;废水处理
中图分类号: X703

垃圾渗滤液是城市生活垃圾卫生填埋的产物,具有成分复杂、水质随时间变化、难生物降解等特点,已成为我国垃圾卫生填埋场重要的环境污染问题。渗滤液净化处理一般采用回灌、生化等常规方法,但在实际运行中,生物菌常因无法适应垃圾渗滤液水量、水质的剧烈变化而被抑制甚至死亡。因此,迫切需要研究新的更为有效的处理方法^[1-3]。

电化学氧化法是处理难降解有机污染物的有效方法之一。传统的复极性固定床电解槽(bipolar packed bed cell, BPBC)是将阻抗小的粒子与绝缘体的混合物作为床体填料^[4-6],但绝缘颗粒占据 BPBC 大部分体积,仅仅起到隔离导电颗粒的作用,降低了电解槽的有效工作空间。为了提高氧化剂的有效利用率,本研究将多相催化技术与电化学体系相结合,以自制 $\text{CuO-CeO}_2/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和活性炭颗粒为床体填料,通过活性组分的催化作用提高氧化剂的氧化效率,强化电化学反应器降解渗滤液的处理效果^[7-9]。而在主电极的选择上,采用目前工业上逐步推广的 DSA(dimensionally stable anodes)类电极^[10]。这类电极具有耐腐蚀性好、机械强度高、质地均匀、可重复使用等优点,更重要的是电化学催化性能高,在电解过程中产生氧化能力极强的 $\cdot\text{OH}$,加速有机污染

物的降解^[11]。

1 实验部分

1.1 实验水质

垃圾渗滤液取自天津市双口生活垃圾卫生填埋场,该水呈棕黑色,有臭味,废水中含有多种难降解有机物,可生化性较差,其水质如表 1。

表 1 实验采用渗滤液水质的性质
Table 1 Water quality of experimental leachate

项目	指标
TOC/(mg/L)	550~700
COD _{Cr} /(mg/L)	1700~2000
BOD ₅ /(mg/L)	150~400
(NH ₄ ⁺ -N)/(mg/L)	1500~1800
(Cl ⁻)/(mg/L)	4400~4700
pH	8~9
色度/倍	1200~1400

1.2 实验仪器

采用 FEI Quanta 2000 型扫描电镜观察催化剂表面形貌。采用日本 Rigaku-D/Max-2500 型 X-射线粉末衍射仪测定催化剂的晶相结构。COD 采用微波密封消解 COD 速测法; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度的测定采用纳氏试剂比色法(CB 7479—1987);垃圾渗滤液 pH 采用 Mettler Toledo 320 酸度计测定。

1.3 $\text{CuO-CeO}_2/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备

采用浸渍法制备负载型催化剂。首先配制 9% 硝酸铈浸渍液(以金属离子质量分数计,下同),采用

收稿日期: 2007-07-23

第一作者: 女,1980 年生,博士生

E-mail: yuelintj@126.com

等体积浸渍法制备 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 105 °C 干燥 10 h, 400 °C 焙烧 4 h。其后, 将所制粒子浸渍于 2% 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 24 h 后过滤洗涤, 105 °C 干燥 10 h, 400 °C 焙烧 4 h, 即为实验所用 $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

1.4 实验方法

电化学反应器主要由直流电源、电解槽、主电极板和床体填料 4 部分组成。阳极为市售 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 电极, 阴极为石墨电极, 主极板规格 6.0 cm × 12.0 cm。将 100 mL 体积比为 1:1 的 GAC(柱状, 直径 2~3 mm, 长 3~4 mm) 和 $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂(球状, 粒径 3~4 mm, 比表面积 260~300 m^2/g) 混合均匀后作为床体填料。

试验运行前将混合填料在垃圾渗滤液中浸泡至吸附饱和, 以消除吸附作用对去除效果的影响。试验时, 将填料置于两主电极之间, 然后将 350 mL 垃圾渗滤液(pH 调至 7.0) 加入电解槽中, 打开空压机调节气体流量, 接通电源, 在电极两端施加额定电压, 开始电解试验。本实验为间歇静态实验, 反应 180 min 后取槽内溶液进行分析。

2 结果与讨论

2.1 $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表征结果

图 1 为载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱图。如图 1 所示, 曲线 a 在 2θ 为 37.5°、45.9°、67.4° 处出现 3 个较强的峰, 即为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰; 在曲线 b 中, 由于 CeO_2 的分散作用, 只观察到 CeO_2 的特征衍射峰, 分别位于 28.5°、33.3°、47.6° 和 56.5°, CuO 的特征衍射峰很弱, 这说明 CuO 物种在 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上呈高分散状态, 此时 CuO 的催化活性也因 CeO_2 的添加而提高。

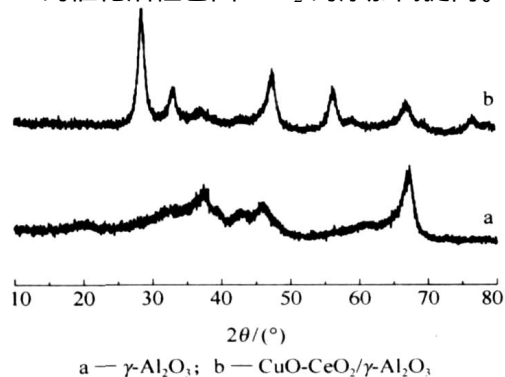
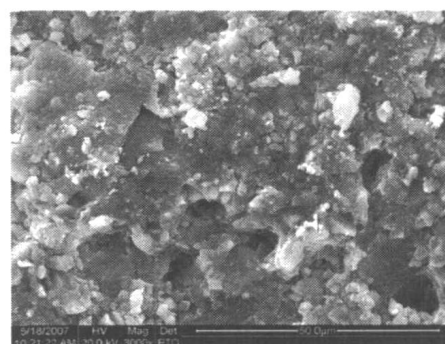


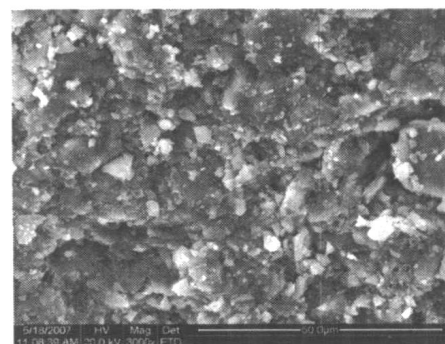
图 1 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the different catalysts

图 2 是放大 3000 倍扫描电镜下催化剂表面的微观结构。由两幅图的对比可以清晰看出, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体(图 2a)在未负载催化剂前表面凹凸不平, 结构松散, 孔结构不丰富。负载活性组分后(图 2b), $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面表现为均匀有序的微观结构, 活性组分颗粒较多, 大小与分布较均匀; 晶体结构牢固, 孔隙结构较丰富。 CeO_2 的掺杂, 细化了 CuO 晶粒, 抑制了活性组分的团聚, 提高了催化剂的稳定性。



(a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



(b) $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 2 催化剂的电镜扫描图

Fig. 2 SEM images of the different catalysts

2.2 体系中各因素对垃圾渗滤液降解的影响

2.2.1 槽电压的影响 电极表面电势 ϕ_m 与液相电位 ϕ_s 之差决定氧化反应速率, 差值越大反应速率越大。而 ϕ_m 与槽电压相关, 槽电压越大, 相应的 ϕ_m 也越高; 但当槽电压过高时, 副反应也相应加剧, 因此, 选择适当的槽电压非常重要。在 pH 为中性、板间距 3.0 cm、曝气量 0.08 m^3/h 条件下, 电解 180 min 后, 不同槽电压对垃圾渗滤液处理效果的影响, 如图 3 所示。

随着外加电压的加大, 活性炭的极化程度逐步提高, 电化学反应动力增加, COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率均得到稳步提升。当槽电压达到 15 V 时, 垃圾渗滤液 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率分别达到 93.7% 和

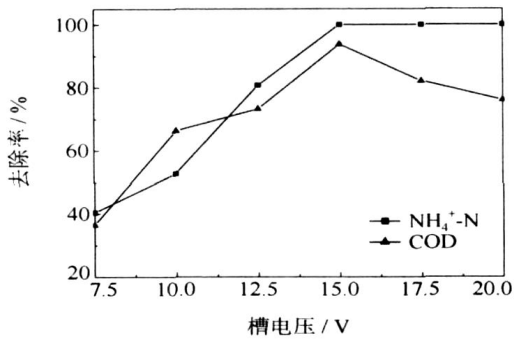


图 3 槽电压对渗滤液降解的影响

Fig. 3 Effect of cell potential on treatment of landfill leachate

100%;当电压继续增加, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 可以完全脱除,但 COD 去除率反而下降。虽然槽电压的提高会导致总反应速率的加快,但是,析氧副反应也会逐渐加快;并且,金属氧化物活性组分的溶出也会有所加剧,这些使得垃圾渗滤液的 COD 降解趋势下降。

2.2.2 pH 的影响 进水 pH 显著影响垃圾渗滤液在电催化反应中的降解效果。在槽电压为 15.0 V、板间距 3.0 cm、曝气量 0.08 m³/h 条件下,电解 180 min 后, pH 对垃圾渗滤液处理效果影响见图 4。

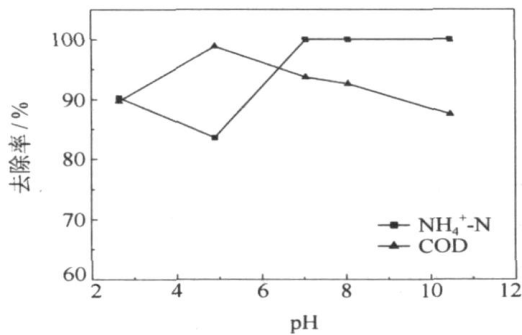


图 4 pH 值对渗滤液降解的影响

Fig. 4 Effect of pH value on treatment of landfill leachate

在 pH 为 5 左右时, COD 的降解速率最快,但 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率也最低;随着 pH 的升高, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 基本上完全脱除,但 COD 去除率却随之下降。这是由于酸性条件下阳极析氧量减少,抑制了不必要副反应的发生,导致直接和间接氧化反应更易进行;但是在反应初期 pH 太低,不利于亚硝态氮的氧化,从而影响后续有机物降解。而在中性至碱性条件下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 可以直接在阳极被氧化成氮气和水,去除效果较酸性条件更好;但是,在高 pH 条件下,电解的最终产物是碳酸盐和重碳酸盐,是 OH^- 的主要消耗者,并且电极表面比在酸性条件下更容易钝化,这些导致 COD 的去除随 pH 的升高而降低。另一方

面,溶液 pH 对 $\text{CuO-CeO}_2/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中活性组分的溶出有重要影响。 CuO 在酸性环境中有一定的溶解度;而且金属氧化物会与 H^+ 或 OH^- 离子发生反应性溶出。因此,渗滤液进水为中性,不仅可以使 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除达到相对较高的水平,而且延长了电极使用寿命。

2.2.3 曝气量的影响 研究中通过在反应器底部鼓入空气形成三维三相电化学体系,因此,在反应过程中包括气-液-固多相间的接触以及界面反应。曝气不仅起到搅拌溶液的作用,使催化剂与溶液充分接触,而且为系统提供外源 O_2 ,进而在阴极表面通过电子还原反应产生 H_2O_2 ,加快有机物反应速率。图 5 为槽电压 15.0 V、板间距 3.0 cm、中性条件下,反应 180 min,曝气量对渗滤液降解的影响。随着曝气量的加大, COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率逐渐增加;但当曝气量超过 0.08 m³/h 后,去除效果反而下降。这是由于随着曝气量的升高,相关反应由动力学控制转变为热力学控制,并且体系中溶解氧趋于稳定;但当曝气量超过 0.08 m³/h,由于渗滤液中 Cl^- 在阳极放出电子,形成 Cl_2 ,但曝气量过大使得 Cl_2 无法进一步在溶液中形成 HClO ,而 HClO 的氧化作用能有效去除废水中的 COD 及 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,这使得降解效果降低。因此,控制曝气量在 0.08 m³/h 左右。

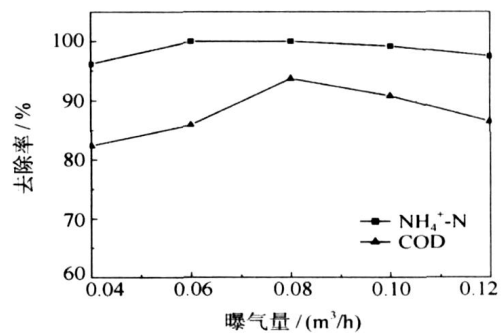


图 5 曝气量对渗滤液降解的影响

Fig. 5 Effect of airflow on treatment of landfill leachate

2.2.4 极间距的影响 电化学反应器的传质主要表现为电迁传质和扩散传质,而这种传质会随着极间距的增加而减小;并且对三维电极电化学体系而言,主电极极间距的大小直接影响整个反应系统中粒电极群的极化程度。在槽电压 15.0 V、pH 为中性、曝气量 0.08 m³/h 条件下,考察了极间距对渗滤液处理效果的影响,如图 6 所示。

随着极间距的减小, COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效率呈上升趋势。但是,当极间距减小到 2.0 cm 时,

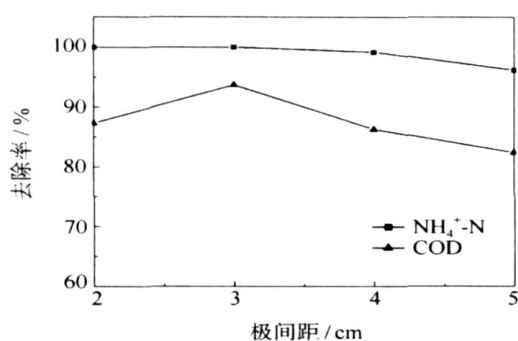


图6 极板间距对渗滤液降解的影响

Fig. 6 Effect of electrode span on treatment of landfill leachate

随着反应时间的延长,副反应能耗加大,渗滤液水温激增,COD去除率降低;并且活性炭出现溶出现象,析出粉末状微粒,处理出水色度加深,造成二次污染;第三,随着极间距的减小,耗电量急速增加。所以,实际运用中要考虑能耗和处理效果两方面的因素,尽量找到最佳结合点。

2.3 体系的稳定性和能耗分析

在电催化氧化体系中,催化剂的失活和流失是一个关键问题。因此,为了考察床体填料的稳定性,实验还就反应次数对渗滤液降解效果的影响进行了分析,如表2所示。

表2 体系稳定性试验
Table 2 System stability data

实验次数	去除率 / %	
	COD	NH ₄ ⁺ -N
1	93.7	100
5	86.3	97.1
10	80.2	92.9
15	74.5	86.4
20	71.2	82.5

反应条件:电压 15.0 V,曝气 0.08 m³/h,反应时间 180 min

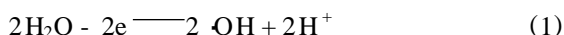
从表2可以看出,体系稳定性较好,在使用20次后,垃圾渗滤液的降解效果有所下降,但仍能维持在较高水平,COD去除率仍能达到70%以上,NH₄⁺-N去除率也仅下降17.5%。

电催化氧化技术处理垃圾渗滤液的运行成本主要来自电能的消耗。通常将电催化氧化技术作为生化处理的预处理工序,以电解90 min为例,外加电压15.0 V,COD和NH₄⁺-N分别降至604.5 mg/L和262.5 mg/L,其能耗为228.6 kWh/m³渗滤液。由

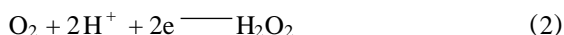
于渗滤液中含有大量的离子,使得电导率往往较高,从而增加了电解处理的能耗。另外,由于实验室小试装置小,单位水处理量的电耗相对较高,若将该工艺放大后还可以一定程度上降低反应器的电耗,从而降低处理成本。

3 电催化氧化机理初探

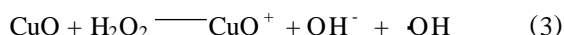
在阳极极化下,IrO₂晶格中的空穴受到激发,与吸附在阳极表面的水分子发生反应,生成·OH:



而氧气在阴极反应,生成强氧化剂H₂O₂,强化有机污染物去除效果:



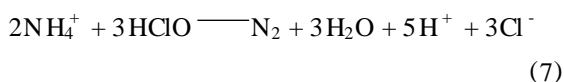
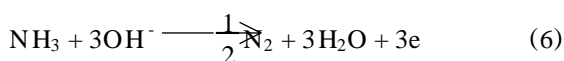
并且,Cu²⁺非均相催化剂可使H₂O₂分解,产生大量的·OH,因而CuO在反应中表现出较好的催化活性:



另外,渗滤液原液中含有高浓度Cl⁻,Cl⁻在阳极放出电子,形成Cl₂,进一步在溶液中形成HClO,HClO的氧化作用能有效去除废水中的COD及NH₄⁺-N:



因此,在电催化氧化体系的作用下,垃圾渗滤液中的难降解有机污染物被直接矿化或降解为小分子有机物;而NH₄⁺-N则主要被氧化为氮气和



4 结论

(1)采用浸渍法制备负载型CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃催化剂,与活性炭颗粒混合,填充在电解槽两主电极之间,对垃圾渗滤液具有良好的电催化降解效果,COD和NH₄⁺-N的去除率均可达到90%以上。

(2)在电催化氧化体系处理垃圾渗滤液的各影响因素中,槽电压和极间距存在最佳值,过高的槽电压和较小的极间距都会导致副反应的加剧,以及活性炭粉末和催化剂活性组分的溶出;进水pH为中性时,渗滤液的降解效果最好,酸性条件不利于NH₄⁺-N的去除,碱性条件对COD的去除不利;曝气量过大,不利于垃圾渗滤液的降解。

(3)电催化氧化体系处理垃圾渗滤液稳定性较好,反复运行20次后,COD去除率仍能达到70%以上, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率也仅下降17.5%。垃圾渗滤液中的难降解有机污染物被直接矿化或降解为小分子有机物;而 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 则主要被氧化为氮气和水。

参考文献:

- [1] OMAN C. Identification of organic compounds in municipal landfill leachate[J]. *Environmental Pollution*, 1993, 80(3): 265 - 271.
- [2] WANG Baozhen. A pilot study on the treatment of high strength sanitary landfill leachate[J]. *European Water Pollution Control*, 1997, 7(6): 33 - 40.
- [3] WISZNIOWSKI J, ROBERT D, SURMACZ GORSKA J, et al. Landfill leachate treatment methods: a review[J]. *Environmental Chemistry Letter*, 2006, 4: 51 - 61.
- [4] 周抗寒, 周定. 用涂膜活性炭提高复极性电解槽电解效率[J]. *环境科学*, 1994, 15(2): 38 - 40.
- [5] XIONG Ya, KARLSSON H T. An experimental investigation of chemical oxygen demand removal from the wastewater containing oxalic acid using three-phase three-dimensional electrode reactor[J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 7: 139 - 145.
- [6] KONG Wuping, WANG Bo, MA Hongzhu, et al. Electrochemical treatment of anionic surfactants in synthetic wastewater with three-dimensional electrodes[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 137: 1532 - 1537.
- [7] 张芳, 李光明, 盛怡, 等. 电催化氧化法处理苯酚废水的 $\text{Mn-Sn-Sb/Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极研制[J]. *化学学报*, 2006, 64(3): 235 - 239.
- [8] GUNNAR R D, STANLEY H L. Comparisons of Ebonex(r) and graphite supports for platinum and nickel electrocatalysis[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 44(2): 437 - 444.
- [9] 刘伟丽, 张爱丽, 周集体, 等. 电-多相催化反应器处理苯胺废水的研究[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(8): 93 - 95.
- [10] KIM K W, KIM Y J, KIM I T, et al. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO_2 anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 4356 - 4364.
- [11] SANTOS M R G, GOULART M O F, TONHOLO J, et al. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater[J]. *Chemosphere*, 2006, 64: 393 - 399.

Treatment of landfill leachate by an electrocatalytic oxidation process

YUE Lin WANG QiShan WANG YuHeng SHI Yan

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: By replacing the conventional insulating material in a bipolar packed bed cell with a $\text{CuO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, heterogeneous catalytic reactions can be carried out in an electrochemical reactor. The morphology and microstructure of the catalyst were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The effects of varying cell voltage, pH, airflow and electrode span on the treatment of landfill leachate were investigated. The results indicated that the reactor had a beneficial effect on the degradation of landfill leachate. Under the conditions of an applied voltage of 15.0 V, pH of 7.0, airflow of $0.08\text{ m}^3/\text{h}$, and an electrode span of 3.0 cm, the removal efficiencies of COD and ammonia-nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) reached 93.7% and 100%, respectively. In addition, the electrocatalytic system was stable and the removal efficiencies of both COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ remained above 70% even after the reactor was run twenty times. It was shown that the electrocatalytic oxidation results in refractory organics being mineralized or decomposed into small organic molecules and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ being converted into nitrogen gas and water.

Key words: landfill leachate; electrocatalytic oxidation; catalyst; wastewater treatment