

三维电极-电 Fenton 法去除垃圾渗滤液中有有机物

石 岩 王启山* 岳 琳

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘 要: 采用三维电极-电 Fenton 法处理垃圾渗滤液, 考察了垃圾渗滤液中有有机物去除的影响因素及处理效果, 优化了实验条件, 并探讨了有机物的降解机理。结果表明, 电流密度、极板间距、初始 pH、 Fe^{2+} 投加量、曝气量等参数对垃圾渗滤液中化学需氧量(COD)和总有碳量(TOC)的去除率均有一定的影响, 其最佳运行参数为: 电流密度 57.1 mA/cm^2 、极板间距 10 cm、初始 pH 为 4.0、 Fe^{2+} 投加量 1 mmol/L 、曝气量 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$, 在此条件下, COD 和 TOC 的去除率分别达 80.80% 和 73.26%。气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)定性分析结果显示, 电解对垃圾渗滤液中芳烃、烷烃、羧酸、酯类等主要有有机物具有很好的去除效果, 可生化性(BOD_5/COD)从电解前的 0.125 增大到 0.486, 有利于后续的生化处理。

关键词: 三维电极-电 Fenton; 垃圾渗滤液; 有机物; GC-MS

中图分类号: X703

引 言

垃圾渗滤液是城市生活垃圾卫生填埋过程中的必然产物, 是一种有毒有害的高浓度有机废水。渗滤液中有有机物种类繁多, 成分复杂, 并且随填埋场“年龄”的增长, 难降解有机物所占比例逐渐增大, 直接采用生化法处理难以达到理想的效果。因此, 采用物化法对垃圾渗滤液进行预处理以提高其可生化性, 已成为垃圾渗滤液处理的重要研究方向之一。

三维电极-电 Fenton 法是一种新型的电化学水处理技术, 它针对二维平板电 Fenton 法传质效果差、电流效率低、能耗高的缺点, 将粒子电极引入到电 Fenton 体系中, 增大了工作电极的表面积, 改善了传质效果, 从而极大地提高了电流效率和单位时空产率。近年来, 国内外学者采用三维电极-电 Fenton 法在染料废水^[1]、洗胶废水^[2]、化学热磨机械浆废水^[3]等方面取得了很好的处理效果, 但在垃圾渗滤液处理方面仍鲜有报道。因此, 本实验选用目前工业上逐步推广的钛基涂层电极为阳极, 活性炭纤维(ACF)电极为阴极, 颗粒活性炭(GAC)为填充粒子, 构建电化学反应体系对垃圾渗滤液进行预处理,

重点研究三维电极-电 Fenton 法去除垃圾渗滤液中有有机物的影响因素, 优化了实验条件, 并探讨了有机物的降解机理。

1 实验部分

1.1 实验水质

实验所用垃圾渗滤液取自天津市双口生活垃圾卫生填埋场, 水质呈棕褐色, 有臭味。主要水质指标为: COD_{Cr} 1400~1700 mg/L, TOC 450~550 mg/L; BOD_5 200~400 mg/L; 氨氮 1900~2200 mg/L; Cl^- 3000~3300 mg/L; 色度 1100~1400 度; pH 8.47~8.56。

1.2 实验装置

三维电极-电 Fenton 实验装置主要由电解槽、电极板、填充粒子、直流电源、空压机五部分组成。电解槽尺寸为 $15.0 \text{ cm} \times 15.0 \text{ cm} \times 16.5 \text{ cm}$; 阳极采用 $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 电极, 阴极采用 ACF 电极, 主极板规格为 $13.0 \text{ cm} \times 14.0 \text{ cm}$; 两极板间装填 500 mL 体积比为 4:1 的活性炭与涂膜活性炭混合颗粒(柱状, 直径 4 mm, 长 4~5 mm); 电解电源采用直流稳压恒流电源, 0~40 V, 0~10 A; 空压机产生的气体经转子流量计调节后由电解槽底部的多孔板均匀分布进入反应器。

1.3 实验步骤

本实验为间歇静态实验, 实验前先将粒子电极和 ACF 极板浸泡在垃圾渗滤液中至吸附饱和, 以消

收稿日期: 2008-06-11

第一作者: 女, 1980 年生, 博士生

* 通讯联系人

E-mail: wangqsh@nankai.edu.cn

除吸附作用对实验结果带来的干扰。实验过程为: 取 1 L 渗滤液, 用 1:3 硫酸和 10% NaOH 溶液调到指定 pH 值, 加入催化剂 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 混合均匀后倒入电解槽中, 向槽内曝气至溶液中溶解氧饱和后, 恒流通电电解 180 min, 调节溶液 pH 到 7.0, 静置沉淀后取上清液进行分析测试。

1.4 分析方法

COD_{Cr} 采用微波密闭消解分光光度法测定; TOC 采用日本岛津 TOC-VCPH 总有机碳测定仪测定; BOD₅ 采用 Hach BODTrak 测定; pH 值采用 Mettler Toledo 320 pH 计测定。

垃圾渗滤液中有有机化合物采用美国惠普公司气相色谱/质谱联用仪分析测定。色谱条件: HP-5 色谱柱 (30 m × 0.25 mm), 进样口温度 250 °C, 连接杆温度 260 °C, 程序升温, 初始温度 40 °C, 以 10 °C /min 升温至 250 °C, 载气为氦气; 质谱条件: 电子轰击源 EI, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 °C, 全扫描方式, 扫描质量范围 (m/z): 0~400。

2 结果与讨论

2.1 粒子电极的添加对有机物去除的影响

在电流密度 57.1 mA/cm²、极板间距 10 cm、pH 为 4.0、Fe²⁺ 投加量 2 mmol/L, 曝气量 0.2 m³/h 的实验条件下, 考察了粒子电极的添加对 COD 和 TOC 去除率的影响, 如图 1 所示。

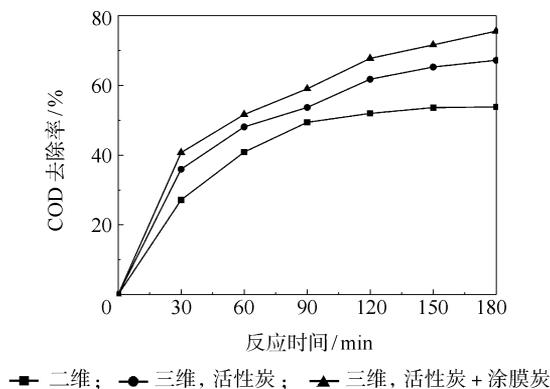


图 1 粒子电极的添加对处理效果的影响

Fig. 1 Effect of particle electrode on the treatment efficiency

从图 1 中可以看出, 添加了粒子电极的三维电解体系较二维电解体系的 COD 去除率有了明显提高, 活性炭颗粒在主电极电场作用下静电感应分别带上正负电荷, 成为一个独立的微型电解槽, 从而增大了工作电极的表面积, 并改善了传质。在活性炭颗粒中混入一定比例的涂膜活性炭后, 改善了粒子

电极间的接触状态, 减少了短路电流, COD 去除率有了进一步提高, 经优化实验后确定填充 500 mL 体积比为 4:1 的活性炭与涂膜活性炭混合颗粒, 经 180 min 电解后, COD 去除率能达到 75.55%, 比二维电解体系的 53.83% 提高了 21.72%。

2.2 极板间距对有机物去除的影响

在电流密度 57.1 mA/cm²、pH 为 4.0、Fe²⁺ 投加量 2 mmol/L, 曝气量 0.2 m³/h 的实验条件下, COD 和 TOC 去除率随极板间距的变化如图 2 所示。

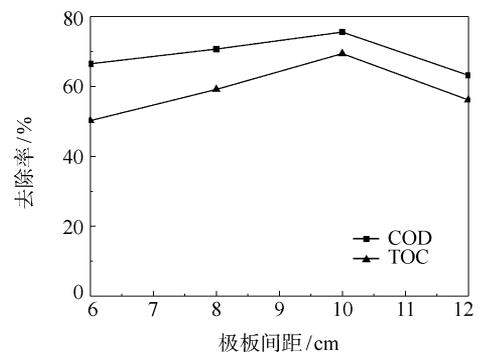


图 2 极板间距对处理效果的影响

Fig. 2 Effect of electrode distance on the treatment efficiency

实验结果表明, COD 和 TOC 去除率具有相同的变化趋势, 极板间距为 10 cm 时, COD 和 TOC 去除率最高, 极板间距过大或过小均不利于电解反应的进行。极板间距增大, 反应体系的电阻随之增大, 在恒流条件下, 槽电压升高, 槽电压过高将导致大量电能消耗于析氢析氧等副反应和发热, 并且粒子电极上的强烈水解使污染物不能很好的吸附, 处理效果下降; 极板间距减小, 槽电压降低, 使粒子电极的复极化程度降低, 不利于有机污染物的去除。

2.3 电流密度对有机物去除的影响

电流密度是电解反应的驱动力。增大电流密度可提高通过阴阳极的电子数, 从而提高电解反应速率, 但是电流密度过高, 能耗增大, 副反应也相应加剧, 因此, 选择合适的电流密度至关重要。在极板间距 10 cm、pH 为 4.0、Fe²⁺ 投加量 2 mmol/L, 曝气量 0.2 m³/h 的实验条件下, 电流密度对 COD 和 TOC 去除率的影响见图 3。

当电流密度从 28.5 mA/cm² 增大到 71.4 mA/cm² 时, 初始槽电压由 14 V 增大到 27 V, COD 和 TOC 去除率分别从 15.23% 和 10.17% 增大到 76.88% 和 70.47%。这是由于电流密度增大, 槽电

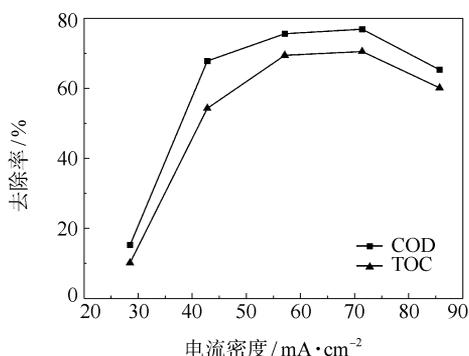


图3 电流密度对处理效果的影响

Fig.3 Effect of current density on the treatment efficiency

压增大,粒子电极的复极化程度也随之增大,电化学反应速率提高,并且增大电流密度能提高阳极·OH和阴极H₂O₂的产量,从而促进有机物的直接和间接氧化降解。当电流密度继续增大到85.7 mA/cm²时,初始槽电压增大到34 V,水温激增,活性炭出现溶出现象,出水色度加深,COD和TOC去除率下降到65.25%和60.08%,这是由于电流密度过高,电极电势超出了析氧和析氢的电势,导致副反应加剧,处理效果变差。综合考虑处理效果和能耗,本实验选择最佳电流密度为57.1 mA/cm²。

2.4 曝气量对有机物去除的影响

在电解过程中,压缩空气由电解槽底部经多孔板均匀分布后鼓入,使反应体系成为气-液-固三相三维体系,有研究表明^[4-6],这种体系对废水的处理效果好于液-固两相三维体系。在电流密度57.1 mA/cm²、极板间距10 cm、pH为4.0、Fe²⁺投加量2 mmol/L的实验条件下,图4所示为曝气量对COD和TOC去除率的影响。

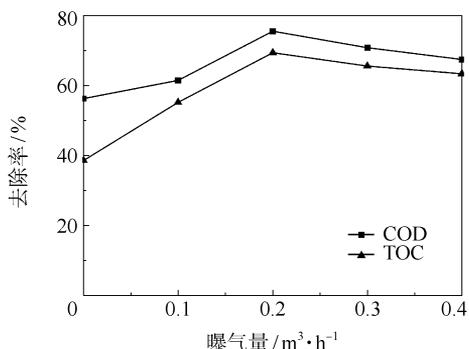


图4 曝气量对处理效果的影响

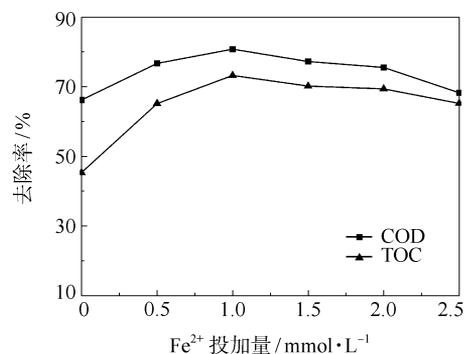
Fig.4 Effect of airflow on the treatment efficiency

从图4中可以看出,曝气量为0.1 m³/h的体系对垃圾渗滤液的处理效果明显高于不曝气体系,并

且随着曝气量的加大,COD和TOC去除率逐渐升高。曝气不仅起到搅拌溶液、提高传质的作用,还为电解体系提供外源O₂,在粒子电极和阴极表面通过还原反应生成H₂O₂,为Fenton反应的进行提供必要条件。当曝气量超过0.2 m³/h时,电解反应由动力学控制转变为热力学控制,体系中溶解氧的量趋于稳定,由于曝气量过大,不利于污染物在粒子电极表面的吸附,导致COD和TOC的去除率有所降低。因此,控制曝气量在0.2 m³/h。

2.5 Fe²⁺投加量对有机物去除的影响

在电流密度57.1 mA/cm²、极板间距10 cm、pH为4.0、曝气量0.2 m³/h的实验条件下,测定不同Fe²⁺投加量对COD和TOC去除率的影响,结果如图5所示。

图5 Fe²⁺投加量对处理效果的影响Fig.5 Effect of dosage of Fe²⁺ on the treatment efficiency

随着Fe²⁺投加量的增大,COD和TOC去除率逐步提高。当Fe²⁺投加量达到1 mmol/L时,COD和TOC去除率比未投加Fe²⁺的体系分别提高了14.60%和27.93%,原因是Fe²⁺是Fenton反应中必不可少的催化剂,在无Fe²⁺条件下,H₂O₂难以分解产生·OH自由基^[7],增大Fe²⁺投加量可以加快Fenton反应速率,从而提高·OH的产生速率和产生量,更加有效的氧化有机污染物。

当Fe²⁺投加量大于1 mmol/L后,COD和TOC去除率反而随着Fe²⁺投加量的增大而逐渐下降,原因是Fe²⁺投加量过高,过量的Fe²⁺会与有机物争夺强氧化剂·OH,自身被氧化为Fe³⁺,导致出水色度的加深和有机物去除率的下降。本实验选择投加Fe²⁺ 1 mmol/L,电解后调节溶液pH到7.0以沉淀铁离子,经电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定出水中铁含量为0.02 mmol/L,不会造成新的污染。

2.6 初始pH对有机物去除的影响

调节溶液初始pH为2.0~8.0,在电流密度

57.1 mA/cm²、极板间距 10 cm、Fe²⁺ 投加量 1 mmol/L, 曝气量 0.2 m³/h 的条件下电解渗滤液。电解结束后, 取少量渗滤液直接测定 COD, 然后用 10% NaOH 将溶液 pH 调到 7.0 以沉淀铁离子, 取少量上清液测定 COD_{Cr}。由两次测定结果可以计算出 COD 总去除率、电解氧化和气浮作用对 COD 的去除率和混凝作用对 COD 的去除率。

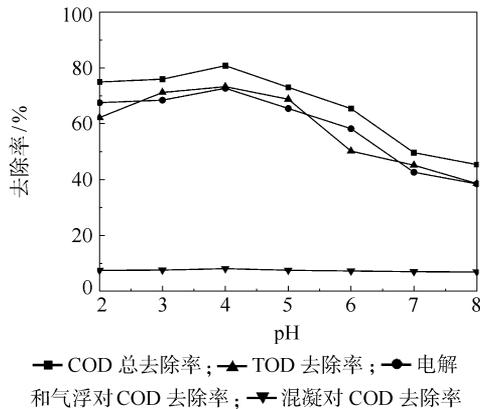


图 6 初始 pH 对处理效果的影响

Fig. 6 Effect of initial pH on the treatment efficiency

如图 6 所示, 随着溶液初始 pH 的增大, COD 总去除率和 TOC 去除率都呈现出先增大后减小的趋势。总的来说, 酸性条件比中性和碱性条件下电解效果更好, 其中, pH 为 4.0 时, COD 总去除率和 TOC 去除率达到最高, 分别为 80.80% 和 73.26%。初始 pH 值太低, 反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$ 受到抑制, Fe^{3+} 不能顺利向 Fe^{2+} 转化, Fenton 反应受阻滞, 并且低 pH 值有利于 H^+ 在阴极板和粒子电极表面还原成 H_2 , 降低了 H_2O_2 生成的活性点位, 减少了 H_2O_2 生成量^[1]; 初始 pH 值太高, H_2O_2 会快速分解为 H_2O 和 O_2 , Fe^{2+} 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力, 并且在中性和碱性条件下, CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 成为 $\cdot\text{OH}$ 的主要消耗者, 导致有机物去除率降低。由图 6 还可以看出, 体系中 COD 的去除主要靠电解氧化和气浮作用(以电解氧化为主), 电解和气浮对 COD 的去除率与 COD 总去除率随初始 pH 的变化趋势大致相同。氢氧化铁混凝作用对 COD 的去除受 pH 值变化的影响很小, 在 7.5% 附近波动。

2.7 有机物在三维电极-电 Fenton 体系中的降解

为了更深入了解垃圾渗滤液中有有机污染物在三维电极-电 Fenton 体系中的降解效果, 对电解前后渗滤液进行了 GC-MS 定性分析, 共检测出渗滤液

中有机物达几十种之多。表 1 列出了可信度大于 80% 的有机物及其去除情况。

表 1 电解前后垃圾渗滤液的 GC-MS 定性分析结果

Table 1 Results of qualitative analysis by GC-MS before and after electrolysis

有机物	峰面积		去除率/%
	电解前	电解后	
乙烷基-苯	2408410	75055	96.88
1,4-二甲基苯	3148221	169569	94.61
1,2-二甲基苯	2300313	180028	92.17
癸烷	556713	93069	83.28
正十一烷	135735	189223	—
萘	91281	40645	55.47
壬基环丙烷	242824	59031	75.69
正十二烷	267033	401370	—
4-甲氧基-苯甲醛	214826	25966	87.91
正十四烷	86015	36901	57.10
2,6-二(1,1-二甲基乙基)苯酚	未检出	316493	—
邻苯二甲酸二乙酯	2350009	69000	97.06
苯甲酸	1185065	62959	94.69
正十五烷	131132	40266	69.29
正十六烷	73727	未检出	100
正十八烷	263505	69519	73.62
邻苯二甲酸丁苄酯	111495	未检出	100
正十九烷	64950	28763	55.72
7,9-二叔丁基-1-氧杂螺 [4,5]-6,9-二烯-2,8-二酮	101394	未检出	100
邻苯二甲酸二丁酯	93036	459941	—
正二十烷	86015	43964	48.89
正二十一烷	83727	28763	65.65
正二十二烷	120163	未检出	100
正二十三烷	81287	未检出	100

从表 1 中可以看出, 三维电极-电 Fenton 法对垃圾渗滤液中芳烃、烷烃、羧酸、酯类等主要有机物具有很好的去除效果, 例如, 对芳烃类有机物乙烷基-苯、1,4-二甲基苯、1,2-二甲基苯的去除率均大于 90%; 正十六烷、正二十二烷、正二十三烷电解后均低于检出限; 对酯类有机物邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁苄酯的去除率分别为 97.06% 和 100%。正十一烷、正十二烷、2,6-二(1,1-二甲基乙基)苯酚、邻苯二甲酸二丁酯电解后峰面积增大, 经分析为电解过程产生的中间产物, 例如邻苯二甲酸二丁酯

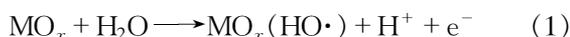
有可能是邻苯二甲酸丁苄酯经氧化断链生成。电解过程中产生的·OH等强氧化剂使有机污染物被氧化为小分子中间产物或彻底矿化为CO₂和H₂O,在电流密度57.1 mA/cm²、极板间距10 cm、初始pH为4.0、Fe²⁺投加量1 mmol/L、曝气量0.2 m³/h的实验条件下电解180 min后,经测定,渗滤液的可生化性(BOD₅/COD)从电解前的0.125增大到0.486,有利于后续的生化处理。

3 三维电极-电 Fenton 法去除有机物的反应机理初探

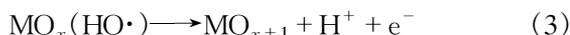
三维电极-电 Fenton 体系中有有机物的去除机理包括电化学氧化、气浮和混凝。其中,气浮是使部分胶体态和悬浮态有机物在外界鼓入空气及电解产生气体(H₂、Cl₂、O₂等)的浮力作用下从水中清除;混凝沉淀是在电解过程结束后,调节溶液pH值到7.0,使铁离子形成氢氧化铁沉淀,铁离子在沉淀过程中吸附或网捕去除胶体态和悬浮态有机物^[8]。可见,气浮和混凝沉淀是将有机物从水中分离,有机物并没有得到降解和无机化,电化学氧化是降解有机物的主要途径,可分为直接氧化和间接氧化两部分。

3.1 直接氧化

实验采用的钛基涂层阳极具有电催化特性,在酸性溶液中,H₂O在阳极表面放电并生成吸附的羟基自由基,通过反应式(2)使有机物R发生电化学燃烧。



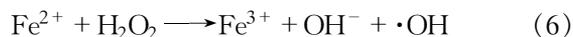
吸附的羟基自由基还可能与阳极材料中的氧原子相互作用,自由基中的氧原子进入金属氧化物MO_x的晶格中,形成过氧化物MO_{x+1}^[9],通过反应式(4)使有机物R发生电化学转化。



3.2 间接氧化

反应体系中的间接氧化主要是电 Fenton 氧化,实验采用的ACF阴极和活性炭粒子具有大表面积、强吸附性和催化性的特性,可将体系中的溶解氧通过反应(5)还原生成H₂O₂^[10-11],H₂O₂与加入的Fe²⁺发生Fenton反应(6)生成·OH,而·OH具有极高的氧化电位(2.8 V),可将难降解有机物矿化或分

解为小分子有机物。



由于垃圾渗滤液中含有大量的还原性组分氨氮,实验中发现,直接氧化和间接氧化也同样作用于氨氮,将氨氮氧化成氮气和水,氨氮与有机物的去除形成一种竞争关系。

4 结论

(1) 添加了活性炭粒子电极的三维电解体系较二维电解体系的COD去除率有了明显提高,特别是在活性炭电极中混入一定比例的涂膜活性炭后,粒子电极间的接触状态得到了改善,经180 min电解,COD去除率比二维电解体系提高了21.72%。

(2) 三维电极-电 Fenton 体系中,电流密度、极板间距、初始pH、Fe²⁺投加量、曝气量等参数对垃圾渗滤液中COD和TOC的去除率均有一定的影响,选择合适的运行参数对提高有机物的去除率至关重要。通过单因素实验确定的最佳运行参数为:电流密度57.1 mA/cm²、极板间距10 cm、初始pH为4.0、Fe²⁺投加量1 mmol/L、曝气量0.2 m³/h,在此条件下,COD和TOC的去除率分别达80.80%和73.26%。

(3) GC-MS定性分析结果表明,三维电极-电 Fenton 法对垃圾渗滤液中芳烃、烷烃、羧酸、酯类等主要有机物具有很好的去除效果,在最佳运行条件下电解180 min后,渗滤液的BOD₅/COD从电解前的0.125增大到0.486,有利于后续的生化处理。

参考文献:

- [1] Wang C T, Hu J L, Chou W L, et al. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 601-606.
- [2] 胡成生,王刚,吴超飞,等.含甲醛毒性废水电-Fenton试剂氧化技术研究[J].环境科学,2003,24(6):106-111.
- [3] 胡志军,李友明,陈元彩,等.电-Fenton法预处理CTMP废水[J].造纸科学与技术,2006,25(6):120-123.
- [4] Xiong Y, He C, Karlsson H T, et al. Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor for the reduction of COD in simulated wastewater-containing phenol[J]. Chemosphere, 2003, 50(1):131-136.

- [5] Xiong Y, 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(1): 139–145.
- [6] 岳琳, 王启山, 王玉恒, 等. 电催化氧化处理垃圾渗滤液 [J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2007, 34(6): 589–593.
- [7] 赵冰清, 陈胜, 孙德智, 等. Fenton 工艺深度处理垃圾渗滤液中难降解有机物 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2007, 39(8): 1285–1288.
- [8] 褚衍洋, 徐迪民. 铁促电解法处理垃圾渗滤液中有有机物 [J]. *中国环境科学*, 2007, 27(1): 80–83.
- [9] Deng Y, Englehardt J D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment [J]. *Waste Management*, 2007, 27(3): 380–388.
- [10] 王爱民, 曲久辉, 宋玲玲, 等. 活性炭纤维电极生成羟基自由基降解酸性红 B [J]. *化学学报*, 2006, 64(8): 767–771.
- [11] Peralta-Hernández J M, Meas-Vong Y, Rodríguez F J, et al. In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the Fenton reagent: A potentially important new water treatment technology [J]. *Water Research*, 2006, 40(9): 1754–1762.

Removal of organic compounds from landfill leachate by a three-dimensional-electrode electro-Fenton process

SHI Yan WANG QiShan YUE Lin

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

Abstract: Landfill leachate has been treated by a three-dimensional-electrode electro-Fenton process. The factors affecting the removal efficiency of organic compounds were studied, the experimental conditions were optimized and the degradation mechanism of the organic compounds is discussed. The results showed that the optimal operating parameters were as follows: current density of 57.1 mA/cm^2 , electrode distance of 10 cm, initial pH 4.0, dosage of Fe^{2+} of 1 mmol/L , and airflow of $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$. Under these conditions, the COD and TOC removal efficiencies reached 80.80% and 73.26%, respectively. The results of qualitative analysis by GC-MS indicated that the main organic compounds such as aromatic hydrocarbons, alkanes, carboxylic acids and esters were removed effectively by electrolysis. The biodegradability (ratio of BOD_5 to COD) was improved from 0.125 to 0.486, which should be of benefit in the subsequent biochemical process.

Key words: three-dimensional-electrode electro-Fenton; landfill leachate; organic compound; GC-MS