

渗滤液中有有机化合物在电化学氧化和厌氧生物组合系统中的降解

李庭刚, 李秀芬, 陈坚*

(江南大学工业生物技术教育部重点实验室, 无锡 214036)

摘要:根据 GC-MS 分析, 垃圾渗滤液中有有机组分大多是难生物降解的有机化合物, 如酚类、杂环类、杂环芳烃、多环芳烃类化合物, 约占渗滤液中有有机组分的 70% 以上。本文对渗滤液中典型有机化合物在电化学氧化和厌氧生物组合工艺系统中的降解特性进行了系统研究。结果表明, 在电化学处理系统中, 杂酚类、酰胺类、苯并噻唑、苯醌、喹啉、萘等有机化合物降解速率高于外-2-羟基桉树脑和异喹啉等化合物, 但前者在厌氧生物处理系统中去除率低; 渗滤液原水经过电化学氧化处理后, 挥发性脂肪酸 (VFA) 含量从原水中的 0.68% 增加到电化学出水中的 16.18%; 此组合工艺能够显著降低因渗滤液复杂组分间的增效协同作用和拮抗作用而引起的毒性, 系统出水可生化性增强, 为进一步研究垃圾渗滤液的处理技术和进行该组合处理系统的大规模开发提供参考。

关键词: 渗滤液; 难降解有机化合物; 挥发性脂肪酸; 电化学氧化; UASB

中图分类号: X799.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)05-0172-05

Biodegradation Characteristics of Organic Compounds in Leachate in Electrochemical Oxidation and Anaerobic Process Combined Treatment System

LI Ting-gang, LI Xiufen, CHEN Jian

(Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Degradation characteristics of typical organic compounds in landfill leachate were investigated by electrochemical oxidation and anaerobic process combined treatment system in this paper. In electrochemical oxidation system, degradation rate of polyphenolic, polyamide, benzothiazole, benzoquinone, quinoline and naphthalene compounds was higher than that of Exo-2-hydroxycineole and isoquinoline compounds, but that of the former was lower in anaerobic process. After electrochemical oxidation process, content of Volatile Fatty Acids (VFAs) markedly increased from 0.68% of raw leachate to 16.18% of effluent of electrochemical reactor. The results indicate that synergetic and antagonistic effects of complicated components on biotoxicity in leachate are notably decreased in such the combined treatment system, and biodegradability of systemic effluent is improved. These are key reasons to highly effectively treat landfill leachate by using such the combined treatment system, and can provide technical assistance to further investigate treatment technology of landfill leachate and large-scale development of electrochemical oxidation and anaerobic process combined treatment system.

Key words: landfill leachate; biodegradable organic compounds; VFAs; electrochemical oxidation (EC); UASB

渗滤液的无害化处理一直是一个世界性的难题^[1]。渗滤液中含有大量的酚类、酰胺类、杂环芳烃类、多环芳烃类等有毒难降解有机化合物, 在这些有机污染物中, 有的已被确认为可疑致癌物或促癌物等物质, 并被国内外列入环境优先污染物“黑名单”之中^[2-4]。迄今为止垃圾渗滤液处理主要集中在 COD 和氨氮的去除方面, 但对其有机化合物的降解特性研究却很少。近年来电化学水处理技术已作为处理垃圾渗滤液的一种高级氧化技术受到青睐^[5,6]。电化学方法具有的电催化功能, 可以选择性地使难降解有机物氧化到某一特定阶段, 是比其它方法最具吸引力的方面。本研究室在前期的研究中, 采用电化学氧化和厌氧生物组合工艺处理垃圾渗滤液已获得了较好的处理效果。为了揭示这种组

合工艺高效处理垃圾渗滤液的机制, 本文重点考察垃圾渗滤液中典型有机化合物在电化学氧化和厌氧生物处理前后的降解情况, 同时分析处理对象中难、易降解成分的变化, 以期为进一步研究垃圾渗滤液的处理技术和进行这种组合处理系统大规模的开发提供帮助。

1 材料与方法

1.1 实验装置

采用电化学氧化和厌氧生物组合系统处理垃圾

基金项目: 江苏省环境工程研究中心开放课题 (ERC0203)

作者简介: 李庭刚 (1975~), 男, 黑龙江人, 在读硕士研究生, 主要从事环境生物技术方向的研究。

* 通讯联系人

渗滤液的实验装置见图 1. 其中电化学系统包括: 电化学反应器、直流电源控制柜、磁力搅拌器. 阳极材料为钛、铱、钨合金板, 100 mm×100 mm, 阴极材料为石墨, 100 mm×100 mm, 反应器有效容积为 1 L. 厌氧生物处理采用 UASB 反应器, 反应器为有机玻璃制成, 总容积 1 L, 高度为 170 mm, 安装在特制的恒温箱内, 用 WMZK-01 温度控制仪和热源构成自动温度控制系统, 温度控制在 $(35 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

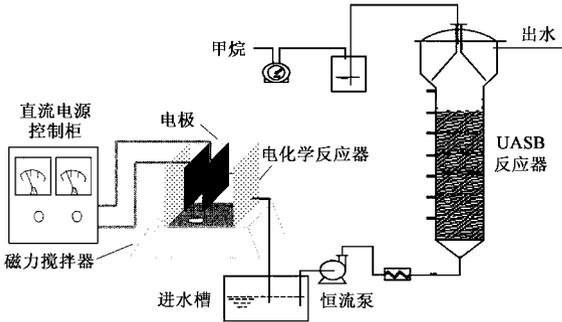


图 1 电化学氧化和厌氧生物组合系统处理垃圾渗滤液实验工艺流程

Fig.1 Flow chart of the electrochemical oxidation and anaerobic biological test system treating landfill leachate

1.2 废水水质

实验所用的渗滤液来自于无锡桃花山垃圾填埋场, 填埋场已有多年历史, 并接受 432 万居民产生的垃圾. 此场龄的渗滤液中, 大多数易微生物降解的有机化合物已被溶解, 却含有相当高的氨氮、低的 BOD/COD 比值和高比例的难降解有机化合物, 因此很难直接采用生物处理. 垃圾渗滤液原水水质成分见表 1.

1.3 实验方法

渗滤液在电化学反应器内进行处理, 反应条件为 pH 8、电流密度 15 A/dm^2 、反应时间 1 h. UASB 反应器中污泥首先进行驯化, 然后电化学反应器出水直接进入 UASB 反应器, 通过缩短水力停留时间, 逐步提高 COD 负荷至 $8 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 此时 HRT 为 16.1 h. 在电化学氧化和厌氧生物组合系统连续运行稳定的情况下, 分析渗滤液原水、电化学反应器出水和 UASB 反应器出水中有机化合物.

1.4 分析测定项目和和方法

(1) COD、BOD₅、SS、N-NH₃、N-TKN、P-PO₄³⁻、Cl⁻、pH、ALK 和 VA 均按国家标准方法测定^[7].

(2) 渗滤液中有机化合物分析采用美国 Finn-

表 1 垃圾渗滤液原水水质 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 The characteristics of raw landfill leachates / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	COD	BOD ₅	SS	pH	碱度(ALK)	VA	N-TKN	N-NH ₃	P-PO ₄ ³⁻
渗滤液原水	10 540	2 757	287	7.78	8 602	1 382	2 980	2 761	24

gan trace MS 联用仪分析. 色谱条件: OV1 701 毛细管色谱柱, $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$, 进样口温度 $300 ^\circ\text{C}$, 采用分流方式进样, 分流孔 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 程序升温, 初始温度 $40 ^\circ\text{C}$, 以 $4 ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $60 ^\circ\text{C}$, 再以 $10 ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $260 ^\circ\text{C}$. 载气为氦气. 质谱条件: 离子源 EI, 电子轰击能量为 70 eV , 放射电流 $200 \mu\text{A}$, 接口温度 $260 ^\circ\text{C}$, 离子源温度 $200 ^\circ\text{C}$, 检测器电压 350 V . 水样的预处理过程为: 经 CH_2Cl_2 分别在碱性和酸性条件下萃取 2 次后, 恒温进行浓缩.

(3) VFA 的分析采用气相色谱法, 条件见(2)

2 结果与讨论

2.1 电化学氧化和厌氧生物组合系统处理前后渗滤液中的典型有机组分

对渗滤液原水的 GC-MS 分析结果见表 2. 从表 2 看出, 消化稳定后渗滤液中有机组分大多是难生物降解的化合物, 如酚类、杂环类、杂环芳烃、多环芳烃类化合物, 约占渗滤液中有机组分的 70% 以上.

渗滤液经电化学处理, 出水 COD 为 5320 mg/L , 去除率为 50%; 经过处理的渗滤液进入 UASB 反应器, 运行稳定时出水 COD 为 530 mg/L , 去除率为 90%, 而系统的总 COD 去除率达到 95%. 垃圾渗滤液经过电化学氧化和厌氧生物组合系统处理后, 渗滤液有机物质的变化见表 3 和表 4.

从表 3 可以看到, 经过电化学氧化处理后, 复杂有机物组分显著减少, 新物质如有机酸含量显著提高. 由此表明电化学氧化可有效地将渗滤液中有毒或难生化降解有机物质去除或转化成可降解有机物质. 一般认为, 降解到有机酸阶段后, 渗滤液废水的毒性减少, 可生化性增加^[8], 即可选择生化方法进行进一步处理. 从表 4 可以看到, 大多易降解有机物在厌氧阶段被去除, UASB 反应器出水中虽有一定的复杂有机物, 但含量显著降低.

2.2 垃圾渗滤液中典型毒害性有机污染物在电化学氧化和厌氧生物组合系统中的降解特性

渗滤液中几种典型有机化合物在电化学氧化和

表 2 原水渗滤液中的主要代表性有机化合物组分

Table 2 The main typical organic compounds in raw leachate

组分名称	质量分数/ %	组分名称	质量分数/ %
4-甲基-苯酚	5.38	15-氯-4-十五烷	1.98
苯并噻唑	0.73	3-4-二氢-异喹啉	0.70
苯甲酸	1.09	四甲基-苯醌	0.69
对-氯苯胺	0.58	苯丁酸	0.79
2-脞-3,5-二甲基-1-氢-吡咯	0.37	二羟基-对-二异丙基苯酚	0.65
萘酚	0.69	2,5-二甲基-苯丁酸	1.45
苯丙二酸	6.64	2,3-二氢-1H-吡啶-1-醛	1.81
苯乙酸	5.46	2(3H)-苯并噻唑酮	0.98
3-甲基-吡啶	0.83	二甲基-萘	3.35
2-氟-吡啶	0.73	(+)-5-羟基-6-(1-羟基乙基)-2,7-二甲氧基-萘醌	0.56
苯丙酸	2.32	3-(1,1-二甲氧乙氧基)-1,1'-二苯	0.37
二苯酚 A	1.67	6-甲基-2-苯基-喹啉	0.99
二异辛基-邻苯二甲酸酯	1.51	N-(2-甲基-4-氯苯基)-N-环己甲胺	1.16
螺环[环己胺-1,3'-吡啶-2'-碳草酰替苯胺]	0.36	5-氨基-2-苯基-2-甲基-2H[1,2,4]三唑[1,5-A][1,3,5]三嗪	1.85
外-2-羟基桉树脑	0.88	己内酰胺	5.46

表 3 渗滤液在组合系统中电化学氧化阶段出水的主要代表性有机组分

Table 3 The main typical organic components in effluent of electrochemical oxidation phase in the combining electrochemical oxidation and anaerobic digestion system

组分名称	质量分数/ %	组分名称	质量分数/ %
2-甲基-1-丙醇	0.21	苯甲醛	3.14
乙酸	2.30	苯甲醇	3.79
丙酸	2.30	苯甲酸	4.80
2-甲基-丙酸	2.50	苯丙酸	2.88
2-甲基-丁酸	1.27	4-甲基-苯酚	1.35
3-甲基-丁酸	6.67	2(3H)-苯并噻唑酮	0.17
正戊酸	0.50	外-2-羟基桉树脑	0.32
正己酸	0.64	苯并噻唑	0.01
环己烷酸	8.63	2-脞-3,5-二甲基-1-氢-吡咯	0.43
3-羟基-十二酸	1.50	己内酰胺	7.78

表 4 渗滤液在组合处理系统中 UASB 阶段出水的主要代表性有机组分

Table 4 The main typical organic components in UASB effluent in the combining electrochemical oxidation and anaerobic digestion system

组分名称	质量分数/ %	组分名称	质量分数/ %
1-丁醇	20.66	苯甲酸	1.30
2-甲基-丙酸	1.74	苯乙酸	1.15
3-甲基丁酸	3.15	苯丙酸	0.39
环己烷酸	4.11	N-环己基-乙酰胺	0.30
己内酰胺	6.25	外-2-羟基桉树脑	0.31
丙酸	0.28	2-脞-3,5-二甲基-1-氢-吡咯	0.45
2-甲基丁酸	1.70	3-甲基吡啶	0.24

图 2(a) 表明,渗滤液原水中一些有机化合物,包括对-氯苯胺、双酚 A、二甲基萘、四甲基-苯醌、6-甲基-2-苯基-喹啉、N-(2-甲基-4-氯苯基)-N-环己甲胺等,在电化学氧化中能够被完全去除,并且经过厌氧处理后,依然没有重新出现。这类化合物的去除对后续厌氧处理极为有利,由此也说明电化学氧化技术是垃圾渗滤液较有效的预处理技术。

从图 2(b) 结果可知,在电化学氧化过程中渗滤液中一些化合物被完全降解,但经厌氧处理后又重新出现,如苯乙酸、3-甲基-吡啶和 N-环己基-乙酰胺等。具体分析苯乙酸可以发现,在渗滤液原水中浓度为 30.4 mg/L,经过电化学处理后,百分之百的去除或转化,但在 UASB 出水中又检测到,其浓度比渗滤液原水中低很多,为 4.1 mg/L,这可能是经电化学处理后渗滤液中剩余的复杂有机化合物,在厌氧微生物的作用下,进行继续转化,还没有被完全降解。

从图 2(c) 可以看出,渗滤液中一些化合物,如 4-甲基-苯酚、2(3H)-苯并噻唑酮、萘醌、苯并噻唑、外-2-羟基桉树脑和 3-4-二氢异喹啉等,虽然在电化学和厌氧处理工艺中降解速率不同,但最终基本被完全去除。值得注意的是,这些化合物的降解特性在组合工艺中表现出显著差别。例如,从图 2(c) 中可看出,经过电化学氧化后,渗滤液原水中苯并噻唑浓度从 4.1 mg/L 下降到 0.2 mg/L,去除率达到 95% 以上,但经厌氧消化后,UASB 反应器出水中其浓度仍为 0.2 mg/L,没有被进一步降解。此结果表明苯并噻唑较难被生物降解,而电化学氧化过程对其的去除非常有效。从图 2(c) 还可看到,渗滤液中有些

厌氧生物组合系统处理中的降解特性见图 2 所示。

化合物,如外-2-羟基桉树脑,电化学氧化处理后,其浓度从 9.7 mg/L 降低到 9 mg/L,降解速率比苯并噻唑小,基本没有去除,但经厌氧处理后,其含量却显著下降,UASB 反应器出水中仅为 2.2 mg/L.

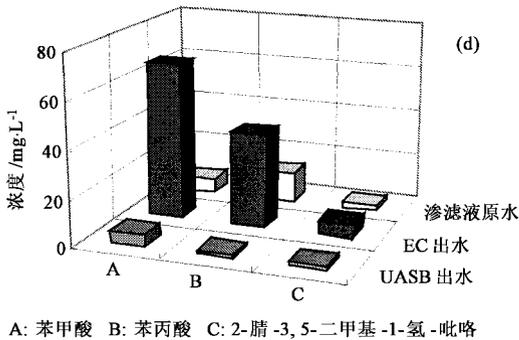
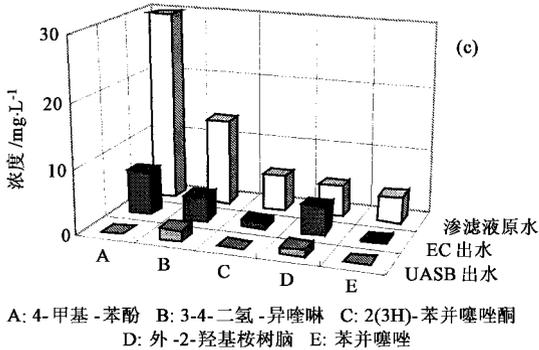
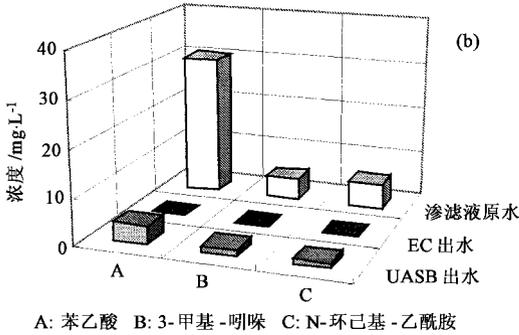
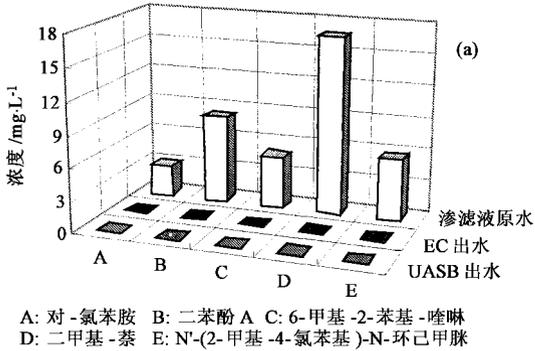


图2 渗滤液中几种典型有机化合物在电化学氧化和厌氧生物组合系统处理中的降解特性

Fig.2 Degradation characteristics of typical organic compounds in leachate in the combining electrochemical oxidation and anaerobic digestion system

从图 2(d) 可见,经电化学氧化处理后,渗滤液中苯甲酸、苯丙酸和 2-腈-3,5-二甲基-1-氢-吡咯等有机化合物浓度有所增加,但 UASB 反应器出水中这些化合物的浓度急剧下降,去除率达到 74%~96%。这可能是电化学氧化过程中生成的自由基,作为必要的中间反应物质,向苯环所作的亲电性攻击造成杂芳烃、多环芳烃等复杂物质的开环反应生成了此类中间产物^[11]。

2.3 电化学氧化过程中挥发性脂肪酸(VFA)的生成情况

渗滤液经电化学氧化处理后 VFA 的浓度增加情况见表 3、表 5。从表 3 和表 5 看出,渗滤液原水经过电化学处理后,VFA 含量从原水中的 0.68% 增加到电化学出水中的 16.18%。比如乙酸,原水中没有,经过电化学氧化后,渗滤液中其含量增加到 2.3%,相应的浓度从 0 增加到 32.2 mg/L,增幅较大。众所周知,垃圾渗滤液成分极其复杂,其毒性主要是渗滤液中大量污染物的增效协同作用和拮抗作用^[11,12],而渗滤液中大量的 VFA 对后续的生物处理是极其有帮助的。渗滤液经过电化学氧化过程能够生成大量的 VFA,这一结果表明,具有特有的电催化功能的电化学氧化法可以将渗滤液原水中有些有机化合物转化成 VFA 等大量的易生物降解化合物,从而提高渗滤液生物处理效率。

表 5 电化学氧化处理渗滤液 VFA 生成情况/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 5 The changes of produced VFA in leachate treating by the electrochemical oxidation / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

VFAs	渗滤液原水	EC 出水
乙酸	0	32.2
丙酸	0	32.2
2-甲基-丙酸	0	35
2-甲基-丁酸	0	17.8
3-甲基-丁酸	3.8	93.3
正戊酸	0	7.0
正己酸	0	9.0

3 结论

(1) 根据 GC-MS 分析,渗滤液中有有机组分大多是难生物降解的有机化合物,如酚类、杂环类、杂环芳烃、多环芳烃类化合物,约占渗滤液中有有机组分的 70% 以上。电化学氧化和厌氧生物处理系统对渗滤液中主要的难降解有机化合物有很好地去。渗滤液复杂组分间的增效协同作用和拮抗作用而引起的毒性显著降低。系统出水中主要有机物为可降解

物质。

(2) 渗滤液中的不同组分在电化学氧化和厌氧生物组合系统中降解速率不同。在电化学氧化过程中,酚类、酰胺类、喹啉、萘等有机化合物降解速率快,去除率高,几乎完全被去除,而外-2-羟基桉树脑、异喹啉等有些化合物降解速率较慢,去除率较低;但在 UASB 系统中,后者降解速率很快,出水含量很低。此外,4-甲基-苯酚、2(3H) 苯并噻唑酮、苯并噻唑等难降解有机化合物在厌氧生物系统中降解速率几乎不变,但在电化学氧化系统中去除率高。

(3) 在电化学氧化和厌氧生物组合系统中,经过电化学处理后,渗滤液成分发生很大变化,难降解有机化合物得到了较大的去除,一些简单的化合物,如 VFA 含量从原水中的 0.68% 增加到电化学出水中的 16.18%。这些应该是电化学氧化和厌氧生物组合工艺能够高效处理城市垃圾渗滤液的关键原因。

参考文献:

- [1] Lema J M, Mendez R, Blazquez R. Characteristics of landfill leachate and alternatives for their treatment: a review[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1988, **40**: 223 ~ 250.
- [2] Swartz R C. Consensus sediment quality guidelines for PAHs mixtures[J]. *Environ. Toxicol. and Chem.*, 1999, **18**(4): 780 ~ 787.
- [3] Larry H K, William A T. Priority pollutants[J]. *ES & T*, 1979, **4**(3): 416.
- [4] 周文教,傅德黔,孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. *环境科学研究*, 1991, **4**(6): 9 ~ 12.
- [5] Genders D J, Weinberg N. *Electrochemistry for a cleaner environment*. Electroynthesis Company Inc, 1992, 6 ~ 14.
- [6] Keith Csott. *Electrochemical Process for Clean Technology*[M]. Cambridge UK: Published by the Royal Society of Chemistry, 1995. 2 ~ 27.
- [7] 国家环保局. *水和废水分析方法(第三版)*[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
- [8] Wu Z C, Zhou M H. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**(13): 2698 ~ 2703.
- [9] Chiang L C, Chang J E, Tseng S C. EC oxidation pretreatment of refractory organic pollutants[J]. *Water Sci. Technol.*, 1997, **36**(2 ~ 3): 123 ~ 130.
- [10] Marttinen S K, Kettunen R H, Sormunen M K, *et al.* Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates[J]. *Chemosphere*, 2002, **46**: 851 ~ 858.
- [11] Flesazr B, Ploszynska J. An attempt to define benzene and phenol electrochemical oxidation mechanism[J]. *Electrochim. Acta*. 1985, **30**(1): 31 ~ 42.
- [12] Cameron R D, Koch F A. Toxicity of landfill leachates[J]. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 1980, **52**(4), 760 ~ 769.