

电解 Fenton 法处理生活垃圾焚烧厂渗滤液的动力学研究

胡晨燕¹, 李光明^{1*}, 夏凤毅², 赵修华¹, 周仰原¹, 邓黛青¹

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 温州师范学院, 温州 325027)

摘要: 采用三元电极, 对垃圾焚烧厂渗滤液的生化-混凝出水进行了电解 Fenton 法处理 COD 反应动力学研究. 结果表明: 电解 Fenton 反应的 COD 降解曲线符合拟三级反应动力学, t 时间的 COD 出水浓度可表示为: $c_t = (2kt + c_0^{-2})^{-0.5}$. 通过对不同工艺条件下电解 Fenton 法对渗滤液的 COD 降解曲线的统计分析, 得出以电流密度、pH 值、进水 COD 浓度为影响因子的 k 值经验模型. 并将动力学模拟的 COD 出水值与实际运行的测量值进行比较, 认为该模型可以较好地模拟电解 Fenton 法进行垃圾焚烧厂渗滤液后续处理的效果.

关键词: 渗滤液; 垃圾焚烧厂; 电解 Fenton; 反应动力学

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)08-1591-05

Kinetics of Electro-Fenton Treatment of Leachate from Municipal Solid Waste Incinerator

HU Chen-yan¹, LI Guang-ming¹, XIA Feng-yi², ZHAO Xiu-hua¹, ZHOU Yang-yuan¹, DENG Dai-qing¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Wenzhou Normal College, Wenzhou 325027, China)

Abstract: SPR electrode was used in Electro-Fenton treatment on the effluent from biological and coagulative treatments of solid waste incinerator leachate, at the same time, the kinetics model for the COD effluent concentration were set up. The result indicated that the disposal curve of COD confirm to the pseudo third order kinetics, and the formula is $c_t = (2kt + c_0^{-2})^{-0.5}$, in which the c_t is the COD concentration of treatment effluent. With the statistical analysis to the disposal curve of COD from Electro-Fenton treatment in different conditions, the experience mathematics model of k value was set up, in which the current density, pH value and COD concentration of influent are effective factors. Moreover, with the comparison between the simulative COD of effluent and the experimental results, it was showed that this kinetic model could be used to investigate the COD disposal efficiency of Electro-Fenton treatment on the effluent from biological and coagulative treatments of solid waste incinerator leachate preferably.

Key words: leachate; solid waste combustion; Electro-Fenton; kinetic model

生活垃圾焚烧发电是近年来国内采用的垃圾处置方法之一,能够比较有效地达到垃圾减量化目的,但是垃圾渗滤液的污染控制始终是一个亟待解决的问题.国外垃圾的含水率较低,垃圾渗滤液量较少,一般采用焚烧法处理.而我国因生活与饮食习惯的缘故,生活垃圾的含水率很高,垃圾渗滤液量较大,因此需要考虑处理工艺^[1].相比于填埋场的渗滤液来说,由于垃圾在焚烧场垃圾储坑内的停留时间一般小于 1 周,因而产生的渗滤液 COD 很高, B/C 值约为 0.6~0.8,可生化性较好,经过生化及混凝处理后,剩下的大部分都是极难降解的有机物^[2],这对后续处理造成了很大困难.

电解法和 Fenton 法是近年来发展起来的渗滤液深度处理方法,都是利用反应产生的无选择性羟基自由基对污染物进行氧化分解,于是有研究者利用电解产生的亚铁或者 H_2O_2 进行 Fenton 反应,同

时通过电化学氧化降解有机物,并将这种方法归类于电解 Fenton 法^[3,4].本文以 SPR 三元电极和氯化亚铁催化剂对生活垃圾焚烧厂的生化-混凝出水进行后续处理,研究其处理效果及反应动力学.

1 材料与方法

采用温州市临江垃圾焚烧发电厂堆场渗滤液,原液经过生化-混凝处理后作为实验用水样,其水质情况如表 1 所示.该水样 COD 维持在平均 500 mg/L 左右,均为难降解物质,呈现浊度较低和色度较高、氯离子浓度和电导率高等特点.

电解 Fenton 法试验采用的阴极是不锈钢片

收稿日期: 2005-07-12; 修订日期: 2005-09-08

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA644030)

作者简介: 胡晨燕(1977~),女,博士研究生,主要研究方向为高浓度有机废水处理.

* 通讯联系人

(6cm × 13cm) 1 片, 阳极为市售 RuO₂-IrO₂-TiO₂/Ti (三元电极 SPR), 6cm × 13cm、厚度为 1mm 的细网 1 片, 反应槽为 500mL 的圆形容器. 试验方法为: 加入 300 mg/L 氯化亚铁, 用硫酸和氢氧化钠调节水样

的 pH 值后, 改变水浴锅的温度、电源电流, 固定极板间距为 5mm, 极水比为 100 cm²/L, 进行电解 Fenton 试验, 在电解的不同时间取样, 用国家标准重铬酸钾法测量水样的 COD.

表 1 试验采用渗滤液水质
Table 1 Water quality of experimental leachate

水质指标	COD/mg·L ⁻¹	pH 值	浊度/NTU	色度/倍	氯离子/mg·L ⁻¹	电导率/μS·cm ⁻²	氨氮/mg·L ⁻¹
浓度值	350~ 750	5. 5~ 7	20~ 40	200~ 450	4 500~ 5 500	18 000~ 21 000	45~ 55

2 结果与讨论

2.1 COD 的降解

当 [COD]₀ 为 516 mg/L、pH 为 4、电流密度 20 mA/cm² 时, 电解过程中的 COD 变化如图 1 所示. 由于有机物的组成复杂, 参加电解反应的物质很多, 可采用三级反应动力学微分方程进行推导, 如式(1)所示:

$$d [COD] = k \cdot [COD]_t^3 \cdot dt \tag{1}$$

假设当 t = 0 时, [COD]_t = 516, 解微分方程并化简得出式(2), 然后进行拟三级反应动力学方程拟合.

$$[COD]_t = [2kt + [COD]_0^{-2}]^{-1/2}$$
$$R^2 = 0.9819 \tag{2}$$

式中, k = 7.391 0 × 10⁻⁸ L²·(mg²·min)⁻¹

从图 1 可见, 随着电解时间增加, COD 逐步降低. 在 60min 内 COD 降解速率较快, 去除率接近 50%, 在之后 2h 内 COD 去除率仅为 10%. 由于较易被电化学氧化的有机物被降解转化后, 剩下的有机物难以被进一步氧化分解, 使 COD 降解速率大大减缓.

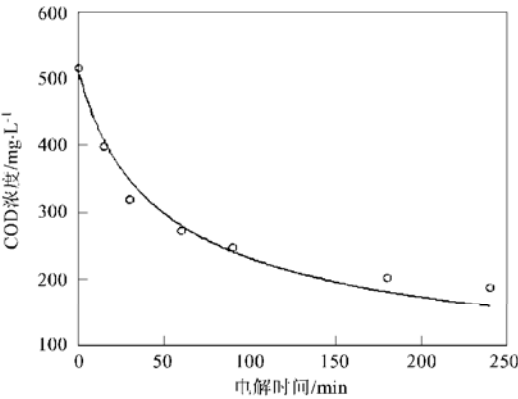


图 1 COD 降解曲线

Fig. 1 COD degradation curve

2.2 电流密度的影响

当 [COD]₀ 为 506 mg/L、pH 为 4 时, 改变电流密度, 得不同电流密度下的 COD 降解曲线如图 2 所示. 采用(2)式对 [COD] 进行模拟的 k 值与电流密

度关系如图 3 所示.

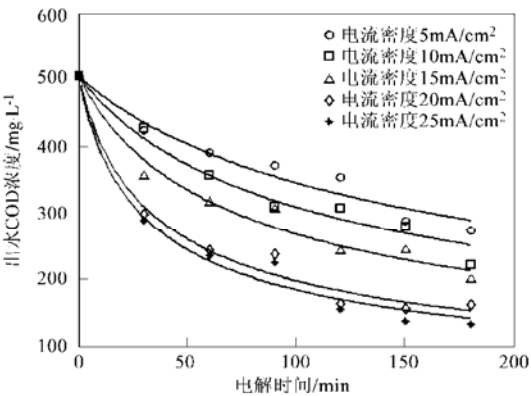


图 2 不同电流密度下 COD 降解曲线

Fig. 2 Degradation of COD with different current density

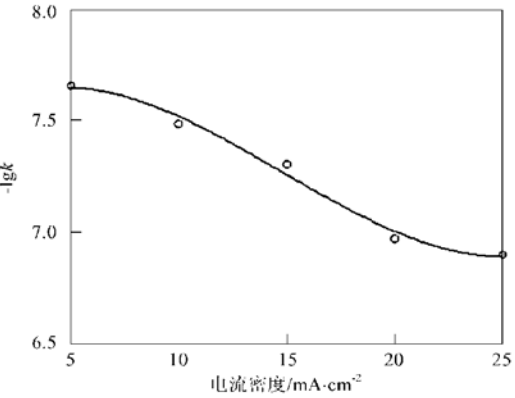


图 3 -lgk 值随电流密度变化

Fig. 3 -lgk value with different current density current density

从图 3 可见, 电流密度越大, k 值越大, COD 降解速率越快. 电流密度大, 则阳极的电流电位高, 通过阴极和阳极的电子多, 由此产生的羟基自由基以及 H₂O₂、Cl₂ 等强氧化物质增多, 使得极板表面的电化学反应和水样中的间接反应程度增大^[5], 同时电解产生的过氧化氢与亚铁离子间的 Fenton 反应增强, 从而加快 COD 降解速率. 所以 k 值随电流密度单调上升, 但是电流密度太大, 电极电位太大, 析氧副反应将使电能消耗增大, 使得电流效率降低, k 值

以及 COD 降解速率的增加变缓^[6]. 对 $-\lg k$ 与电流密度进行拟合得式(3):

$$-\lg k = 1.833 \times 10^{-4} x^3 - 8.140 \times 10^{-3} x^2 + 0.06449x + 7.504 \quad (3)$$

式中, x 为电流密度 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), $R^2 = 0.9819$.

2.3 pH 值影响

当 $[\text{COD}]_0$ 为 460 mg/L , 电流密度为 20 mA/cm^2 时, 改变水样的 pH 值, 得出不同 pH 值下的 COD 降解曲线如图 4 所示. 采用 (2) 式对 $[\text{COD}]$ 进行模拟的 k 值与电流密度关系如图 5 所示.

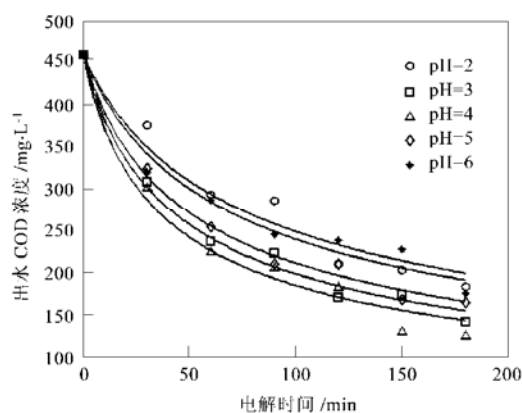


图 4 不同 pH 值下 COD 降解曲线

Fig. 4 Degradation curve of COD with different pH value

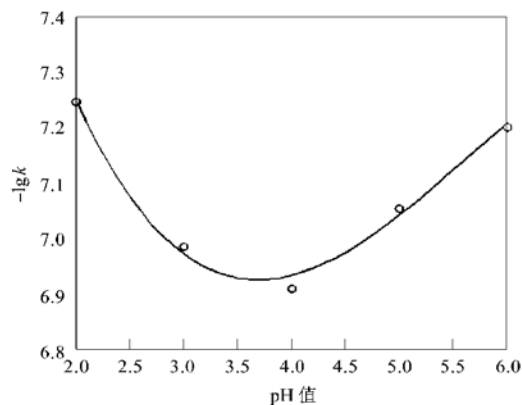


图 5 $-\lg k$ 值随 pH 值变化拟合

Fig. 5 Variation simulations of $-\lg k$ value with different pH value

从图 4~5 可见, 电解 Fenton 法处理垃圾焚烧厂渗滤液的最佳 pH 值为 4, 超出 3~5 的范围, 则处理效果大幅下降. pH 值升高或降低将影响溶液中铁的形态分布, 降低催化能力, 所以 Fenton 法的适宜 pH 值就在 3~5 之间^[7,8]. Lin^[9]、李小明^[10] 等研究表明, 使用电解法处理垃圾渗滤液的最佳 pH 值为 4, 这与本试验的研究结果相符. 对 $-\lg k$ 与 pH 值进行拟合得式(4):

$$-\lg k = -0.01514x^3 + 0.2551x^2 - 1.264x + 8.879 \quad (4)$$

式中, x 为 pH 值, $R^2 = 0.9883$

2.4 进水 COD 浓度影响

当电流密度为 20 mA/cm^2 , 水样的 $\text{pH} = 4$ 时, 改变 $[\text{COD}]_0$, 得出不同 $[\text{COD}]_0$ 下的 COD 降解曲线如图 6 所示. 采用 (2) 式对 $[\text{COD}]$ 进行模拟的 k 值与电流密度关系如图 7 所示.

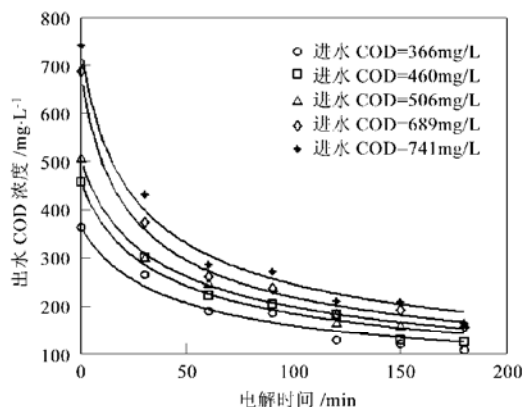


图 6 不同进水 COD 浓度值下 COD 降解曲线

Fig. 6 Degradation curve of COD with different COD concentration

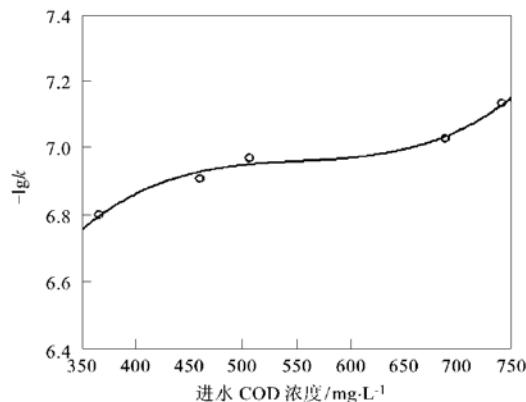


图 7 $-\lg k$ 值随进水 COD 浓度变化拟合

Fig. 7 Variation simulations of $-\lg k$ value with different COD concentration

从图 6, 7 可知, k 值随着进水 COD 浓度的增加而单调下降, 在 COD 浓度为 450 mg/L 至 600 mg/L 之间时, k 值下降趋势减缓. 而 COD 降解速率将随着进水 COD 浓度的增加而呈现增加的趋势, 这是由于渗滤液中的可被氧化分解的有机物增加, 有机物被吸附到电极表面被直接氧化或与水样中的强氧化物质 ($\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , Cl_2 , ClO^- 等) 接触发生电化学氧化和转化的几率增加, 从而使得降解速率加快. 对 $-\lg k$ 与 $[\text{COD}]_0$ 进行拟合得式(5):

$$-\lg k = 2.040 \times 10^{-8} x^3 - 3.386 \times 10^{-5} x^2$$

$$+ 0.01890x + 3.414 \quad (5)$$

式中, x 为 $[\text{COD}]_0(\text{mg/L})$, $R^2 = 0.9866$.

2.5 k 值经验公式的求算

从上述试验数据可知, 和电解反应的研究结果相似, 电流密度、pH 值、进水 COD 浓度对于电解 Fenton 反应的影响较大. 因此本文以这 3 个因素为影响因子, 采用数学统计的方式, 对于在这些不同影响因素下电解 Fenton 试验的 $-\lg k$ 值进行多元非线性拟合, 选用包含各因子经验拟合公式的指数的数学方程进行模拟, 方程形式如式 (6) 所示, 各因子的函数如式 (7) ~ (9) 所示.

$$-\lg k = F(x_1, x_2, x_3) = af_1(x_1)bf_2(x_2)cf_3(x_3)^d \quad (6)$$

$$f_1(x_1) = 1.833 \times 10^{-4}x_1^3 - 8.140 \times 10^{-3}x_1^2 + 0.06449x_1 + 7.504 \quad (7)$$

$$f_2(x_2) = -0.01514x_2^3 + 0.2551x_2^2 - 1.264x_2 + 8.879 \quad (8)$$

$$f_3(x_3) = 2.040 \times 10^{-8}x_3^3 - 3.386 \times 10^{-5}x_3^2 + 0.01890x_3 + 3.414 \quad (9)$$

式中, x_1 为电流密度 (mA/cm^2), x_2 为进水 pH 值, x_3 为进水 COD 值 (mg/L). a 、 b 、 c 、 d 值为方程的参数. 采用 Matlab 软件中优化工具包多元非线性拟合函数 nlinfit, 进行总体方程的求算, 拟合结果如表 2 所示.

从表 2 可见, 所得出的经验数学方程与试验数据的 R^2 值达到了 0.9859, 较好地反应了电解 Fenton 法处理该类型垃圾渗滤液对 COD 去除的 k 值变化规律. 同时, 比较参数中指数的大小可以发

现, 在本试验研究的水质范围内, 数学模型参数中电流密度对 k 值的影响最大, 进水的浓度值的变化影响次之, pH 值影响最小, 但是三者总体上相差不大.

表 2 电解 Fenton 处理垃圾焚烧厂渗滤液的 $-\lg k$ 值经验数学模型参数

Table 2 Parameters of mathematic model for $-\lg k$ value of Electro-Fenton treatment to combustion leachate

a	b	c	d	R^2
0.0203	1.0651	0.9489	0.9933	0.9859

2.6 反应动力学模型的建立及其验证

根据上述计算和分析得出电解 Fenton 法处理垃圾焚烧厂渗滤液 COD 的反应动力学模型如式 (10) 式 (11) 所示.

$$c_t = (2kt + x_3^{-2})^{-0.5} \quad (10)$$

$$-\lg k = 0.0203(1.833 \times 10^{-4}x_1^3 - 8.140 \times 10^{-3}x_1^2 + 0.06449x_1 + 7.504)^{1.0651}(-0.01514x_2^3 + 0.2551x_2^2 - 1.264x_2 + 8.879)^{0.9489} \times (2.040 \times 10^{-8}x_3^3 - 3.386 \times 10^{-5}x_3^2 + 0.01890x_3 + 3.414)^{0.9933} \quad (11)$$

式中, t 为反应时间 (min), c_t 为电解 Fenton 反应 t 时间的出水 COD 值 (mg/L), x_1 为电流密度 (mA/cm^2), x_2 为进水 pH 值, x_3 为进水 COD 值 (mg/L).

采用反应动力学模型计算出来的不同电流密度、水样 pH 值、进水 COD 浓度下的出水 COD 值与试验测得的数据进行比较, 结果如表 3 所示.

表 3 模型计算值与试验数据比较

Table 3 Comparison of COD concentration of effluent calculated by kinetic model and experimental data

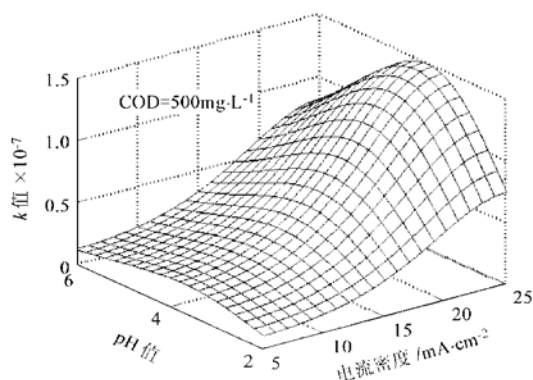
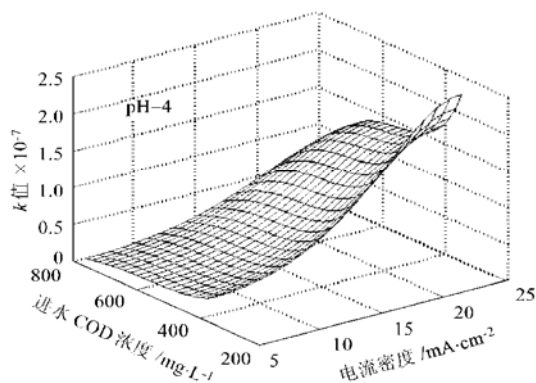
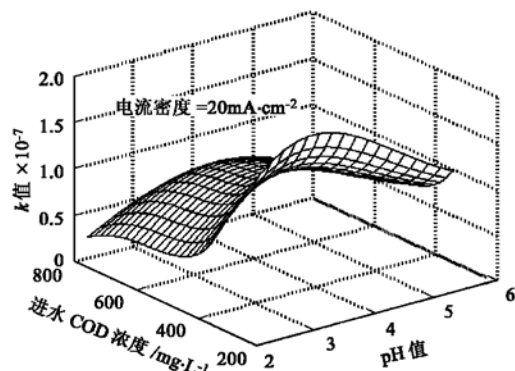
编号	反应条件				出水 COD/ mg/L^{-1}	
	电流密度/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	pH 值	进水 COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	电解时间/ min	实验值	计算值
1	10	4	555	90	326	338
2	15	5	493	30	399	380
3	20	3	475	60	237	243

从表 3 可见, 利用动力学模型, 对各个不同条件下的出水 COD 值的预测值较为吻合, 该模型能够预测不同电流密度、水样 pH 值、进水 COD 浓度下, 电解 Fenton 法对 COD 的去除效率.

图 8~10 是根据模型推算出来的反应 k 值受双因素影响的三维网格图. 从图 8 可见, 在进水 COD 浓度为 $500 \text{ mg}/\text{L}$ 时, k 值随电流密度和 pH 值的变化曲面为左低右高的凸面. 在电流密度增加时, k 值持续升高, COD 降解速率加快; 在 pH 值为 4 的

中轴上, 曲面拱起, k 值和 COD 降解速率高, 并且随着 pH 值偏离 4, 曲面开始向两端降下, k 值和 COD 降解速率降低, 这个规律随着电流密度的增加而明显, 而在电流密度低时拱形变平缓, 可能这是由于电流密度太低, 受 pH 值影响的直接和间接电化学氧化反应不充分, 从而导致 k 值普遍偏低.

由图 9 可知, 在水样 pH 值为 4 时, k 值随电流密度和进水 COD 浓度的变化曲面为左低右高、前高后低的曲面. 从这个曲面可以看出, 随着电流密度增

图 8 k 值随电流密度和 pH 值变化曲线Fig. 8 k value varied with current density and pH value图 9 k 值随电流密度和进水 COD 浓度变化曲线Fig. 9 k value varied with current density and COD concentration图 10 k 值随 pH 值和进水 COD 浓度变化曲线Fig. 10 k value varied with pH value and COD concentration

加, 反应 k 值增加, 在 20 mA/cm^2 后增加趋势减缓, 这符合电流密度的单因素影响规律; 同时随着进水 COD 浓度的增加, 反应 k 值降低, 并且在电流密度大于 15 mA/cm^2 时这个趋势较为明显, 这说明了电流密度对于 COD 降解速率的影响很大。

由图 10 可知, 在电流密度为 20 mA/cm^2 时, k 值随 pH 值和进水 COD 浓度的变化曲面为前高后低的凸面。从这个曲面可以看出, 无论是在进水 COD 浓度是低还是高的时候, 在 pH 值为 4 时 k 值

最高, 而且随着进水 COD 浓度的降低至 450 mg/L 以下时, 这种趋势更加明显。这是由于进水 COD 浓度低则水样中的胶体、颗粒物、有机酸等缓冲物质减少, 使得 pH 值的影响更加明显。

3 结论

(1) 在固定亚铁投加量为 300 mg/L , 水浴锅温度为 20°C , 极间距为 5 mm , 极水比 $100 \text{ cm}^2/\text{L}$ 时, 电解 Fenton 法处理渗滤液的效果在 pH 值为 4, 电流密度为 20 mA/cm^2 时较好。在电解 1h 后, COD 去除率在 50% 左右。

(2) 电解 Fenton 法处理渗滤液的出水 COD 浓度符合拟三级反应方程, 可表示为: $[\text{COD}]_t = [2kt + [\text{COD}]_0^{-2}]^{-1/2}$ 。

(3) 从电流密度、pH 值、进水 COD 浓度变化的单因素影响 k 值变化曲线可以看出, 反应 k 值随着电流密度的增高而增高, 随进水 COD 浓度的增高而降低, 在 pH 值为 4 时 k 值最大, COD 降解速率最快。

(4) 使用 Matlab 的 nlinfit 工具, 将多指数因子法与单因素影响 k 值变化的拟合方程相结合, 得出 k 值的经验方程, 从而建立随电流密度、pH 值、进水 COD 浓度变化的出水 COD 计算方程。该模型可以较好地模拟电解 Fenton 法对于垃圾焚烧厂渗滤液后续处理的 COD 出水情况。

参考文献:

- [1] 张益, 赵由才. 生活垃圾焚烧技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 278~279.
- [2] 赵宗生, 刘鸿亮, 袁光钰, 等. A^2/O 与混凝沉淀法处理垃圾渗滤液研究[J]. 中国给水排水, 2001, 17(11): 13~16.
- [3] 常文贵, 张胜义. 高级氧化技术中羟基自由基产生的机理[J]. 安庆师范学院学报, 2004, 10(4): 24~26.
- [4] Fockedey E, VanLierde A. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes[J]. Wat. Res., 2002, 36: 4169~4175.
- [5] 王敏, 李小明. 催化电解法处理垃圾渗滤液的研究[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(2): 17~21.
- [6] 陶映初, 陶举洲. 环境电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 193~199.
- [7] Lidia Szpyrkowicz, Claudia Juzzolino. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent[J]. Wat. Res., 2001, 35(9): 2129~2136.
- [8] 陈胜兵, 何少华, 姜金生, 等. Fenton 试剂的氧化作用机理及其应用[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(3): 105~108.
- [9] Lin S H, Chang C C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method[J]. Wat. Res., 2000, 34(17): 4243~4249.
- [10] 李小明, 王敏, 娇志奎, 等. 电解氧化处理垃圾渗滤液研究[J]. 中国给水排水, 2001, 17(8): 14~17.