

CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 粒子电极对垃圾渗滤液降解特性

岳琳, 王启山, 石岩, 何士忠

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要: 研制了负载型 CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 粒子电极, 并与活性炭颗粒混合填充于主阴阳极之间, 实现三维电催化氧化反应, 采用 XRD、SEM 对粒子电极进行表征. 结果表明, CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 粒子电极对垃圾渗滤液显示了良好的电催化活性和稳定性, 在 pH 为 7.0、槽电压 10 V、空气流速 0.04 m³·h⁻¹ 反应条件下, 150 min 后, COD、氨氮去除率达到 87.8%、45.4%, 去除效果较传统二维平板、三维复极性电解槽更高, 经 20 次反复使用后仍具有一定催化活性. 研究了电-多相催化氧化体系对垃圾渗滤液降解的动力学规律, 表明渗滤液降解符合准一级反应动力学规律; 并在此条件下, 体系以直接氧化占优.

关键词: 电-多相催化; 垃圾渗滤液; 粒子电极; 废水处理; 动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1582-05

Characteristics of Electro-heterogeneous Catalytic Oxidation of Landfill Leachate with CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ Particle Electrodes

YUE Lin, WANG Qi-shan, SHI Yan, HE Shi-zhong

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

Abstract: A three-dimensional electrode system for electrochemical oxidation was developed in which Cu-Ce composite oxides supported on γ-Al₂O₃ and granular activated carbon were packed between the main electrodes. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the particle electrode. The results showed that the particle electrode had good electrocatalytic activity and stability for the degradation of landfill leachate. When pH value of landfill leachate was 7, the voltage was 10 V, and air-flow was 0.04 m³/h, the removal rate of COD and NH₄⁺-N can reach 87.8% and 45.4%, respectively. The treatment effect of electro-heterogeneous catalytic process was greatly higher than that of electrochemical oxidation process in two dimensional flat reactor and bipolar packed bed cell. In addition, CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ was active even after it was reused twenty times. It was found that landfill leachate degradation followed a pseudo-first-order reaction kinetic model, and the removal of pollutants under these operating conditions could be mainly attributed to the direct oxidation effect in the electro-heterogeneous catalytic reactor.

Key words: electro-heterogeneous catalysis; landfill leachate; particle electrode; wastewater treatment; kinetics

垃圾渗滤液是城市生活垃圾卫生填埋的必然产物. 渗滤液水质随着场龄的增加, 生物难降解有机物的比重以及 NH₄⁺-N 浓度呈上升趋势. 众多研究和实践表明, 填埋场渗滤液不仅难降解, 而且处理费用很高^[1,2]. 寻找性价比最佳的实用型渗滤液处理技术成为许多环卫设施设计和建设亟待解决的难题.

电化学氧化法是处理难降解有机污染物的有效方法之一, 主要是利用阳极氧化及电解产生的羟基自由基(·OH)等强氧化性基团高效降解有机物^[3~7]. 传统的三维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^[8~10], 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, 以负载金属氧化物的 γ-Al₂O₃ 和活性炭颗粒为混合填料, 构成电-多相催化反应体系(electro-

heterogeneous catalytic reactor, E-HCR), 通过提高氧化剂的氧化效率强化电化学反应器降解有机物的处理效果^[11~13].

本研究以垃圾渗滤液为处理对象, 针对 E-HCR 体系制备了 CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 粒子电极, 探讨了粒子电极的催化活性及稳定性, 并对渗滤液降解反应动力学进行初步分析, 以期为 E-HCR 处理垃圾渗滤液的实际应用提供了一定的科学依据.

1 材料与方法

1.1 废水水质

垃圾渗滤液取自天津市双口生活垃圾卫生填埋场, 该水呈棕褐色, 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.

收稿日期: 2007-06-13; 修订日期: 2007-08-08

作者简介: 岳琳(1980~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: yuelinj@126.com

表 1 试验用渗滤液水质

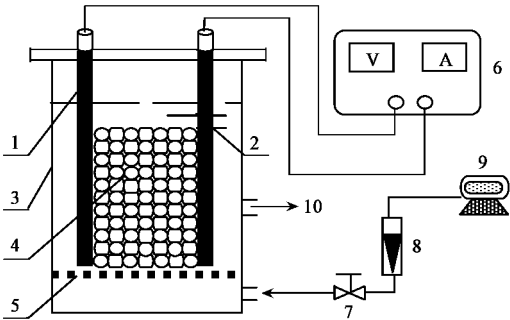
Table 1 Water quality of experimental leachate

指标	TOC /mg•L ⁻¹	COD /mg•L ⁻¹	BOD ₅ /mg•L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N /mg•L ⁻¹	pH	Cl ⁻ /mg•L ⁻¹	色度
数值	653.5	1 806.5	394.0	1 637.5	8.74	4 656.1	1 286.6

1.2 实验装置

电化学反应装置如图 1 所示, 铁板做阳极, 阴极为多孔石墨电极, 主极板规格 6.0 cm × 12.0 cm, 间距为 5.0 cm. 填充电极为 100 mL 体积比为 1:1 的活性炭颗粒(φ 为 2~3 mm, 柱状, L 为 3~4 mm)和负载型 γ-Al₂O₃ 颗粒(d 为 3~4 mm, 球状, 比表面积 260~300 m²/g).

试验前将填充电极在垃圾渗滤液中浸泡至吸附饱和, 以消除填充粒子吸附作用对去除效果的影响. 试验时, 将混合粒子电极填充于两主电极之间, 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为 0.04 m³/h, 接通电源, 在电极两端施加额定电压 10 V, 开始电解试验. 本实验为间歇静态实验, 每隔一定时间取槽内溶液进行分析, 评价水处理效果.



1. 铁阳极; 2. 石墨阴极; 3. 电解槽; 4. 粒子电极; 5. 布气板; 6. 直流电源; 7. 阀门; 8. 转子流量计; 9. 空压机; 10. 取样口

图 1 电催化氧化装置

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

1.3 CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 的制备

采用浸渍法制备负载型催化粒子电极. 首先配制 9% 硝酸铈浸渍液(以金属离子的质量分数计, 下同), 采用等体积浸渍法制备 CeO₂/γ-Al₂O₃, 105℃ 干燥 10 h, 400℃ 焙烧 4 h. 其后, 将所制粒子浸渍于浓度 2% 的 Cu(NO₃)₂ 溶液中, 24 h 后过滤洗涤, 105℃ 干燥 10 h, 400℃ 焙烧 4 h, 即为实验所用 CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 粒子电极.

1.4 分析方法

1.4.1 粒子电极的表征

采用 FEI Quanta 200 型扫描电镜观察表面形貌, 电子枪钨灯丝, 分辨率 3.5 nm, 工作电压为 20 kV, 放大倍数 3 000. 采用日本 Rigaku-D/Max-2500 型 X-射线粉末衍射仪测定粒子电极晶相结构, 测试条件: Cu 靶, 步长 0.02, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围 0° < 2θ < 80°.

1.4.2 水样的分析检测

总有机碳(TOC)采用日本 SHIMADZU TOC-V_{CPH} 总有机碳测定仪测定; COD 采用微波密封消解 COD 速测法; NH₄⁺-N 质量浓度的测定采用纳氏试剂比色法(GB 7479-1987); pH 采用 METTLER TOLEDO 320 酸度计测定. Cl⁻ 浓度采用 DIONEX ICS-1500 型离子色谱仪测定.

2 结果与讨论

2.1 催化粒子电极的表征结果

图 2 中曲线 a 和 b 分别为载体 γ-Al₂O₃ 和 CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化粒子电极的 XRD 谱图. 如图所示, 曲线 a 在 2θ 为 37.5°、45.9°、67.4° 处出现 3 个较强的峰, 即为 γ-Al₂O₃ 的特征峰; 在曲线 b 中, 由于 CeO₂ 的分散作用, 只观察到 CeO₂ 的特征衍射峰, 分别位于 2θ 为 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 CeO₂/γ-Al₂O₃ 上呈高分散状态, 此时 CuO 的催化活性也因 CeO₂ 的添加而提高.

图 3 是扫描电镜下粒子电极表面的微观结构. 由 2 幅图的对比可以清晰看出, γ-Al₂O₃ 载体[图 3 (a)] 在未负载催化剂前表面凹凸不平, 而且在其表面分布许多大孔和中孔. 负载活性组分后[图 3 (b)], γ-Al₂O₃ 表面能观察到较明显的晶形, 粗糙的表面变得平滑, 粒子电极 CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 表面表现为均匀有序的微观结构, 晶体结构牢固, 粗糙度及

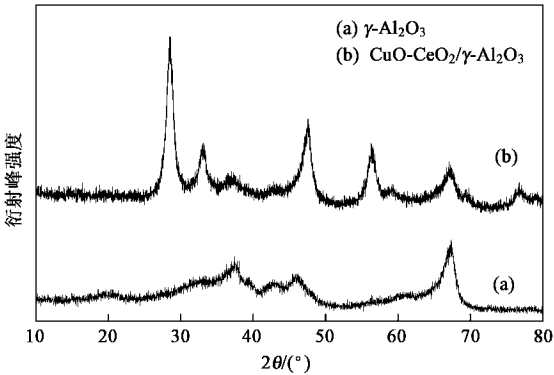


图 2 粒子电极的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of various particle electrodes

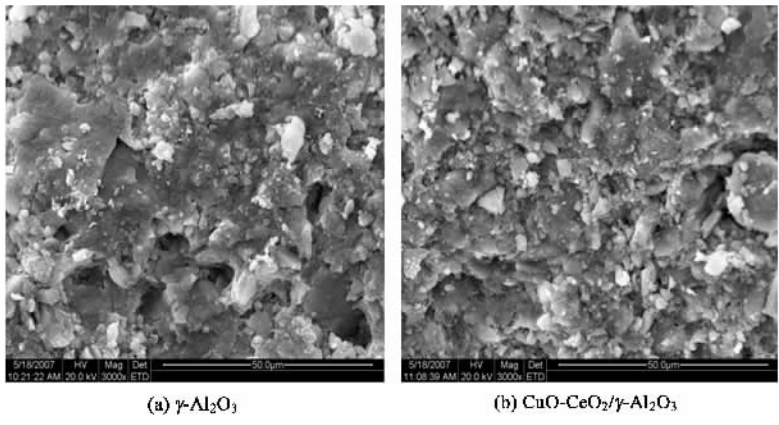


图 3 粒子电极的电镜扫描图

Fig.3 SEM images of various particle electrodes

表面积均较大,符合催化剂多孔的要求.

2.2 不同电化学工艺条件对垃圾渗滤液的降解效果比较

实验在相同条件下对垃圾渗滤液在二维和三维电化学反应器中 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的降解效果进行比较,如图 4、5 所示.二维电解反应对渗滤液具有一定的降解效果,在电解槽内自生成 Fe^{2+} 和 H_2O_2 ,从而使得随后进行的 Fenton 反应得以实现,但处理效果较差,150 min 后,COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率仅为 23.0%和 16.4% .

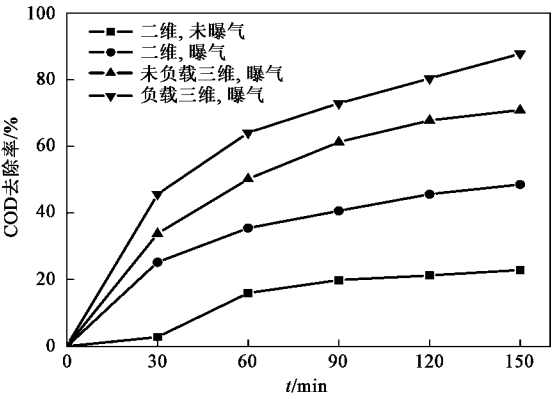


图 4 不同工艺条件下渗滤液 COD 的降解效果

Fig.4 COD removal of landfill leachate at different operating conditions

反应器底部通入空气,形成三相反应.空气的通入不但起到搅拌的作用,提高了传质速度,而且使得氧气在阴极反应,生成强氧化剂 H_2O_2 ,强化有机污染物去除效果,COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率分别提高至 48.6%和 21.2%.加入未负载的填充粒子后,形成三维三相复极性电化学体系,增大了电极表面积,大大缩短了污染物离子迁移的距离,降低了浓差极化,增

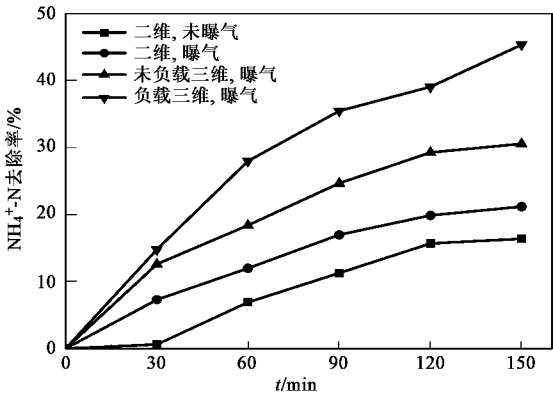
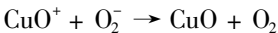


图 5 不同工艺条件下渗滤液 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的降解效果

Fig.5 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal of landfill leachate at different operating conditions

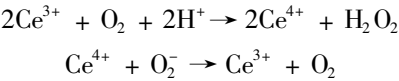
加了电解槽的有效槽数,渗滤液 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率相应提高,分别达到 70.9%和 30.6% .

为了提高电催化氧化产生 H_2O_2 的利用效率,采用 $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 代替原有绝缘粒子.过渡金属 Cu 原子的 d、s 能级之间有一定的重叠交错,在化学吸附时,Cu 的未成对 d 电子可以与被吸附 H_2O_2 分子中的 s 或 p 电子作用形成吸附键.另外,CuO 晶体表面的原子还有空余的成键能力可以与被吸附的 H_2O_2 分子形成化学键.这些部位形成的化学键具有较大的不饱和性,更加容易吸附 H_2O_2 分子,并催化其迅速分解,因而 CuO 在反应中表现出较好的催化活性^[14]. COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率达到 87.8%、45.4%,提高了渗滤液的降解效果,反应机理如下:



催化剂中掺杂稀土元素 Ce, CeO_2 具有出色的氧

存储能力,在氧化还原反应中 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的相互转化可以提高催化剂的氧化活性.



2.3 催化粒子电极稳定性的研究

催化剂的失活及活性组分的流失在电催化氧化处理中是一个比较关键的问题.为了考察 CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 的稳定性,在相同条件下将催化粒子电极重复使用,反应周期 180 min,结果如表 2 所示.

CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的稳定性较好,使用 5 次后降解效果有所下降;但是,随着使用次数的增多,去除效果逐渐稳定.粒子电极失活首先是由于活性组分的溶出;另一方面,电催化的降解产物以及铁板溶出产生的电絮凝产物可能覆盖了催化反应的活性中心,并堵塞粒子电极的微孔通道,使反应物难以扩散到微孔内部的活性中心上,导致粒子电极的活性降低.若在实际应用中,可考虑定期反冲洗或更换部分粒子电极以保持 COD 或 NH₄⁺-N 的处理效果.

表 2 粒子电极稳定性实验¹⁾/%

Table 2 Experiment on particle electrodes stability/%

使用次数	COD 去除率	NH ₄ ⁺ -N 去除率	TOC 去除率
第 1 次	89.8	51.3	60.3
第 5 次	72.5	38.0	53.2
第 10 次	65.6	34.1	50.5
第 15 次	62.3	30.5	47.9
第 20 次	58.5	30.0	43.2

1)反应条件:电压 10 V,曝气 0.04 m³/h,反应时间 180 min

2.4 垃圾渗滤液降解动力学分析

考察活性炭和 CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 颗粒做填充电极,渗滤液在 E-HCR 的降解动力学,由于在反应过程中强氧化剂和有机物作用速率很快,并且又不断再生,因而在其他条件不变的情况下,可以做一稳态假设^[15].根据绝对速率理论,假定该电解过程可描述为准一级反应,动力学方程如下:

$$-dc/dt = kc \tag{1}$$

式中, c 为渗滤液中 COD 或 NH₄⁺-N 的浓度; t 为电解反应时间; k 为反应速率常数.

据式(1),在 pH 为 7.0、槽电压 10 V、空气流速 0.04 m³/h 条件下,对渗滤液 COD 和 NH₄⁺-N 的浓度随电解时间的变化用非线性最小二乘法进行拟合,如图 6.根据实验结果以 $-\ln(c/c_0)$ 对 t 作图,可求得如表 3 所示的 COD 和 NH₄⁺-N 反应速率常数 k 及相关系数 R ,回归分析曲线如图 7 所示,相关系数 $R > 0.98$.可见,COD、NH₄⁺-N 的去除反应与准一级动

力学方程相吻合;并且,COD 去除反应速率常数较 NH₄⁺-N 大,分别为 0.014 4 min⁻¹和 0.004 3 min⁻¹.

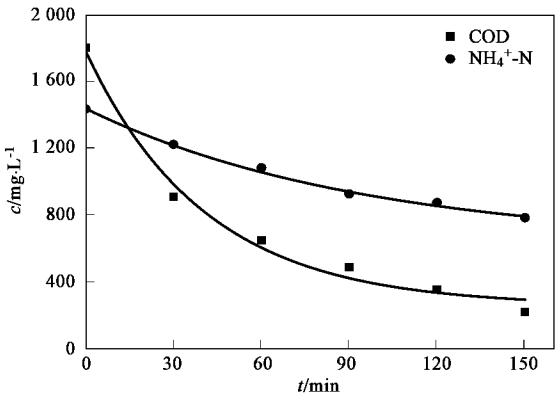


图 6 COD 和 NH₄⁺-N 随时间变化及其拟合曲线

Fig.6 Plot of COD and NH₄⁺-N vaied with electrolysis time

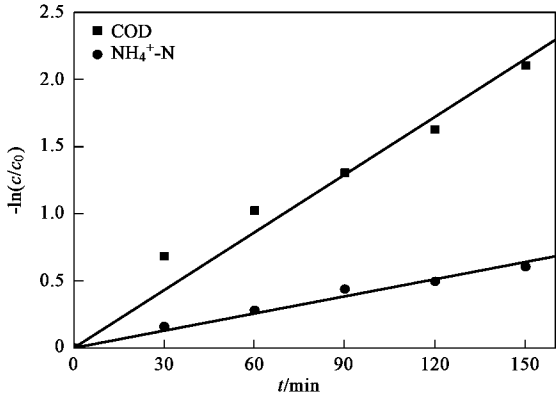


图 7 COD 和 NH₄⁺-N 的回归分析曲线

Fig.7 Natural logarithm of COD and NH₄⁺-N normalized concentration as function of time

表 3 垃圾渗滤液 COD 和 NH₄⁺-N 去除动力学分析

Table 3 Kinetic analysis for COD and NH₄⁺-N removal of landfill leachate

项目	动力学模式	k/min^{-1}	相关系数 R
COD	$\ln c = -0.0144t + 7.498$	0.014 4	0.981
NH ₄ ⁺ -N	$\ln c = -0.0043t + 7.271$	0.004 3	0.988

电化学氧化可分为直接氧化和间接氧化.若间接氧化占优,则 Cl⁻ 在阳极放出电子,形成 Cl₂,进一步在溶液中形成 ClO⁻,溶液中的 Cl₂/ClO⁻ 的氧化作用能有效去除废水中的 COD 及氨氮^[16].分别向体系投加 1 000 mg/L 的 NaCl 和 Na₂SO₄ 进行比较,考察 Cl⁻ 浓度对渗滤液降解的影响,如表 4 所示.加入电解质后,渗滤液降解效果有所提高,但投加不同电解质对体系去除效果影响很小.说明加入 NaCl 后,大量的 Cl⁻ 并没有在电化学氧化上起到明显作用.

表 4 不同电解质对垃圾渗滤液降解效果的影响/%

Table 4 Influence of different electrolyte on the removal efficiency/%		电解时间/min				
		30	60	90	120	150
NaCl	COD	46.2	66.3	74.9	83.4	89.6
	NH ₄ ⁺ -N	19.6	34.5	40.8	45.7	50.3
Na ₂ SO ₄	COD	43.8	65.9	74.3	82.7	89.5
	NH ₄ ⁺ -N	18.4	32.8	40.2	46.3	51.2

其次,从 Cl⁻ 浓度的变化分析,如图 8 所示.随着时间的变化,2 种条件 Cl⁻ 浓度变化趋势相同,都经历了先升后降的过程.这是由于在反应进行阶段,渗滤液中氯代有机物发生电催化氧化反应,释放 Cl⁻;同时,大量的 Cl⁻ 在阳极表面聚集,一部分 Cl⁻ 参与间接氧化,使得 Cl⁻ 浓度有所下降.但从总体来看,每一取样点时刻 Cl⁻ 浓度均较初始浓度高,Cl⁻ 消耗有限,不能对体系 COD 和 NH₄⁺-N 有重要影响.另外,COD 去除较 NH₄⁺-N 快,Cossu 等^[17] 提出,电化学处理渗滤液时,直接氧化占主导地位,则 COD 优先去除,NH₄⁺-N 的脱除是一个相当缓慢的过程;当间接氧化处于优势,绝大部分的 NH₄⁺-N 可以去除,COD 去除相对减缓.因此,从以上分析可以认为直接氧化占优.

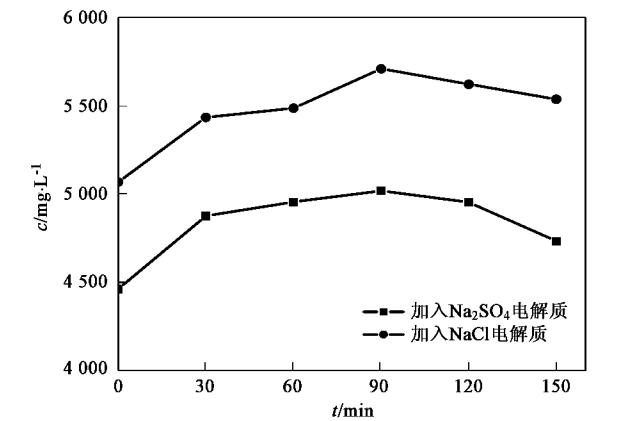


图 8 Cl⁻ 在不同时间的浓度变化

Fig.8 Concentration of Cl⁻ at different time

3 结论

(1)以复极性固定床电解槽为反应器,利用 CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 粒子电极与活性炭颗粒做混合填料,构建多相电解耦合体系,该体系能有效降解垃圾渗滤液.

(2)CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 具有良好的稳定性,使用 20 次后,COD 和 NH₄⁺-N 的去除率有所下降,但仍能维持在一定水平.若在实际应用中,可考虑定期反冲

洗或更换部分粒子电极以维持 COD 和 NH₄⁺-N 的去除效果.

(3)E-HCR 对垃圾渗滤液降解符合准一级反应动力学规律,在 pH 为 7.0、槽电压 10 V、空气流速 0.04 m³·h⁻¹ 条件下,COD 去除反应速率常数较 NH₄⁺-N 大,分别为 0.014 4 min⁻¹ 和 0.004 3 min⁻¹,体系以直接氧化占优.

参考文献:

[1] 蒋满元,唐玉斌.垃圾填埋的生态环境问题及治理途径[J].城市问题,2006, 7: 76-80.

[2] Wiszniowski J, Robert D, Surmacz-Gorska J, et al. Landfill leachate treatment methods: a review[J]. Environmental Chemistry Letter, 2006, 4: 51-61.

[3] Deng Y, Englehardt J D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment[J]. Waste Management, 2007, 27: 380-388.

[4] Canizares P, Diaz M, Dominguez J A, et al. Electrochemical treatment of diluted cyanide aqueous wastes[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2005, 80(5): 565-573.

[5] Feng C P, Sugiura N, Satoru S, et al. Development of a high performance electro-chemical wastewater treatment system [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2003, 103: 65-78.

[6] 王敏,阳小敏,陈昭宜.催化电解法去除渗滤液中 COD、NH₃-N 的动力学研究[J].环境污染与防治,2003, 25(4): 211-214.

[7] 周明华,吴祖成,汪大羣.难生化降解芳香化合物废水的电催化处理[J].环境科学,2003, 24(2): 121-124.

[8] 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.

[9] 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: 139-145.

[10] Kong W P, Wang B, Ma H Z, et al. Electrochemical treatment of anionic surfactants in synthetic wastewater with three-dimensional electrodes[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 137: 1532-1537.

[11] 张芳,李光明,盛怡,等.电催化氧化法处理苯酚废水的 Mn-Sn-Sb/γ-Al₂O₃ 粒子电极研制[J].化学学报,2006, 64(3): 235-239.

[12] Gunnar R D, Stanley H L. Comparisons of Ebonex[®] and graphite supports for platinum and nickel electro-catalysis[J]. Electrochem Acta, 1998, 44(2): 437-444.

[13] 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.

[14] 程传焄.表面物理化学[M].北京:科学技术文献出版社,1995.75-138.

[15] Moraes P B, Bertazzoli R. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor[J]. Chemosphere, 2005, 58(1): 41-46.

[16] Chiang L C, Chang J E, Wen T C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate[J]. Water Research, 1995, 29(2): 671-678.

[17] Cossu R, Polcaro A M, Lavagnolo M C, et al. Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(22): 3570-3573.