

Fe/C Micro Electrolysis Improve Percolate Biodegradability

Yanwen Jin, Xiuhui Zhu, Wanru Xuan

School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan
Email: hnjinyanwen@126.com

Received: Jan. 20th, 2013; revised: Feb. 22nd, 2013; accepted: Mar. 1st, 2013

Abstract: Fe/C micro electrolysis is an advanced oxidation technology based on the principle of metal corrosion landfill leachate, through the iron should be reacted with Cu, C, N material in the leachate, oxidation-reduction reaction, and form the flocculating substance isolated from landfill leachate. Studying on improving landfill leachate biodegradability of the anaerobic effluent by Fe/C micro electrolytic, controlling the reaction under acidic conditions, the pH is about 5.0, the Fe/C ratio (mass ratio) is 1:1, the reaction time is 60 min, BOD₅/COD_{Cr} (B/C) can reach 0.3 to 0.4 at last. Fe/C micro electrolysis deal with Landfill Leachate, its B/C reaches 0.365, the average net increases 0.292, its biodegradability can be greatly enhanced and it is conducive to the conduct of the subsequent biological treatment.

Keywords: Fe/C Micro Electrolysis; Landfill Leachate; Biodegradability

Fe/C 微电解法提高垃圾渗滤液的可生化性

靳艳文, 朱秀慧, 玄婉茹

辽宁科技大学, 鞍山
Email: hnjinyanwen@126.com

收稿日期: 2013 年 1 月 20 日; 修回日期: 2013 年 2 月 22 日; 录用日期: 2013 年 3 月 1 日

摘 要: Fe/C 微电解法是以金属腐蚀的原理处理垃圾渗滤液的一种高级氧化技术, 通过铁屑在渗滤液中同 Cu、C、N 等物质发生反应, 产生氧化还原反应, 形成絮凝物质从渗滤液中分离。在厌氧出水经 Fe/C 微电解进一步提高垃圾渗滤液可生化性的研究中, 控制反应在酸性条件下进行, pH 调节在 5.0 左右, Fe/C 比(质量比)为 1:1, 调节搅拌转速为 150 r/min, 反应时间为 60 min, 出水的 BOD₅/COD_{Cr}(B/C)可达到 0.3~0.4。Fe/C 微电解法处理垃圾渗滤液, 其 B/C 平均提高到 0.365, 平均净提高 0.292, 可生化性大大增强, 有利于后续生物处理的进行。

关键词: Fe/C 微电解; 垃圾渗滤液; 可生化性

1. 引言

随着我国城市人口的逐渐增加、城市规模的逐渐扩大及城市居民生活水平的改善, 城市生活生产的垃圾数量也在逐渐增加, 垃圾卫生填埋处理技术因为投资建设省、运行费用低获得了广泛的应用, 这也是我国处理垃圾的主要方法。运用填埋法来处理城市生活垃圾会产生大量的污染物和持续时间较长、水质变化大、高浓度、流量不均匀的废水(渗滤液), 这些渗滤液会带来严重的二次污染^[1]。垃圾渗滤液的水质具有

可生化性差、氨氮含量高、高浓度的有机物、大量的有毒有害污染物质和成分复杂等特点^[2,3], 因此, 提高垃圾渗滤液的可生化性的研究成为控制垃圾渗滤液的二次污染、保护环境的重要课题。

垃圾渗滤液可用生物法、化学絮凝、炭吸附、膜过滤、脂吸附、气提和微电解等方法单独处理和联合处理^[4-8], 而其中生物法和微电解法因其费用低和效果高而得到最广泛的应用。Fe/C 微电解法是以金属腐蚀的原理处理垃圾渗滤液的一种高级氧化技术, 通过铁

屑在渗滤液中同 Cu、C、N 等物质发生反应，产生氧化还原反应，形成絮凝物质从渗滤液中分离。这种方法操作简单，经济适用强，处理效果好^[9]。

2. 实验材料与方法

2.1. 渗滤液来源和水质

本实验是以鞍山市羊耳峪垃圾卫生填埋场渗滤液为研究对象，在厌氧活性污泥培养三个月的基础上，用铁碳微电解工艺来提高垃圾渗滤液的可生化性。其实验水质如表 1 下。

2.2. 实验装置

铁碳微电解实验装置如图 1 所示。

2.3. 实验方法

垃圾渗滤液在用厌氧活性污泥培养三个月后，垃圾渗滤液中的 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率在 60% 左右，且比较稳定。实验前，对废铁刨花和活性炭先做预处理，用稀硫酸浸泡废铁刨花 20 min 以上，然后反复用清水冲洗，以洗去废铁刨花上的铁锈达到活化的目的；活性炭用水样浸 24 h 后烘干备用。取一定体积的实验水样，加入 500 ml 烧杯内，将活化后的废铁刨花与活性炭以一定的质量比混合倒入烧杯中，调节 pH，

Table 1. Experimental water quality
表 1. 实验用水水质指标

项目	COD_{Cr} (mg/L)	$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)	BOD_5 (mg/L)	pH	B/C
原垃圾水	1780.5	1222.8	130	7.8	0.073
厌氧出水	387.8	124.7	86.9	7.8	0.224

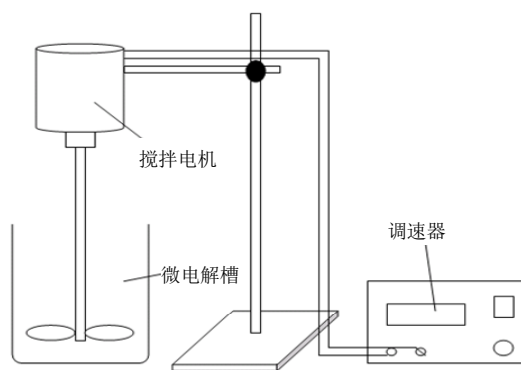


Figure 1. Fe/C micro electrolysis experiment setup
图 1. Fe/C 微电解实验装置

再用搅拌机以 150 r/min 的转速进行搅拌，搅拌控制在一定时间内。停止搅拌后，使其自然沉降，沉淀一段时间后取上清液测定水样的 COD_{Cr} ，再用稀释接种法测定水样的 BOD_5 ，并计算其 B/C。

2.4. 分析方法

本实验分析方法均采用国家环保总局发布的标准方法^[10]： COD_{Cr} ：重铬酸钾法； $\text{NH}_3\text{-N}$ ：酸碱滴定法；pH：玻璃电极法； BOD_5 ：稀释接种法。

3. 结果与讨论

3.1. 可生化性测试

厌氧活性污泥培养垃圾废水三个月，渗滤液 COD_{Cr} 为 387.8 mg/L， BOD_5 为 86.9 mg/L，B/C 为 0.224，小于 0.3，可见该垃圾渗滤液的可生化性比较差。因此对渗滤液的处理不能像生化污水处理那样仅仅进行生物处理，还能确定其可生化性差、难降解的原因并不能采取合理措施提高其可生化性。

影响 Fe/C 微电解提高垃圾渗滤液可生化性的因素很多，如反应时间、反应的初始 pH 值和铁炭比等。下面就对微电解法提高可生化性的影响因素进行分析。

3.2. 反应时间

取 6 个 500 ml 烧杯，每个烧杯加入 300 ml 厌氧出水样(水温约 40℃)， COD_{Cr} 为 387.8 mg/L，保持原水的 pH 值不进行调节，向每个烧杯中分别加入 9 g 铁屑和 3 g 炭粉，铁炭比为 3:1。将烧杯置于搅拌器上进行搅拌，调节搅拌转速为 150 r/min，控制反应时间分别为 40 min，60 min，80 min，100 min，120 min，140 min，取下烧杯静置沉降。取沉降后的上清液测定水样的 COD_{Cr} 和 BOD_5 ，并计算其 B/C。实验结果见表 2。

如图 2 可以看出，在其它条件一定时， COD_{Cr} 的去除率随着搅拌器搅拌的反应时间增加而增加，在 100 min 的时 COD_{Cr} 去除率达到最高，之后略有上升趋势，而 B/C 随着其反应时间的增加而先升高后降低，且变化幅度较大，B/C 在 60min 时达到最大值 0.384。但从提高垃圾渗滤液废水可生化性的角度考虑，最佳反应时间为 60 min。

Table 2. The B/C of different reaction time values
表 2. 不同反应时间下的 B/C

反应时间 (min)	COD _{Cr} (mg/L)	COD _{Cr} 去除率(%)	BOD ₅ (mg/L)	B/C
40	356.0	9.4	75.1	0.211
60	341.8	13.0	136.7	0.384
80	328.9	16.3	87.2	0.265
100	311.0	20.8	40.2	0.129
120	332.4	15.4	35.2	0.106
140	350.3	10.8	20.7	0.059

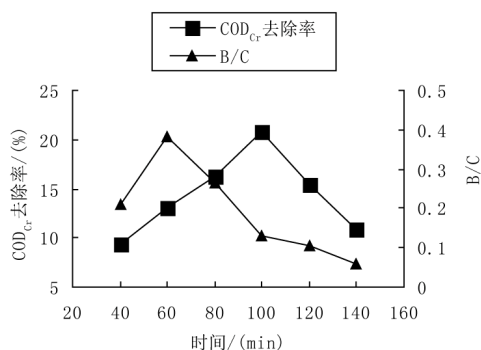


Figure 2. The effect of reaction time on the micro-electrolytic
图 2. 不同反应时间对微电解效果的影响

3.3. pH

取 6 个 500 ml 烧杯, 每个烧杯中加入 300 ml 厌氧出水样(水温约 40℃), COD_{Cr} 为 302.4 mg/L, 分别调节水样 pH 值为 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0。向每个烧杯中加入 9 g 铁屑和 3 g 炭粉, 铁炭比为 3:1, 将烧杯置于搅拌器上搅拌, 调节搅拌转数均为 150 r/min, 60 min 后停止搅拌, 取下烧杯静置沉降。取沉降后的上清液测定 COD_{Cr} 和 BOD₅, 并计算 B/C。实验结果见表 3。

如图 3 可以看出, 在其它条件一定时, 在 pH 值为 5.0 的 B/C 达到最大值, 即 pH 值为 8.0 时垃圾渗滤液的可生化性较好。通常情况下 pH 越低, 铁炭原电池电极电位差越大, 电极反应越容易进行, 随着 Fe 不断生成, 能有效克服阳极的极化作用, 促进铁的电化学腐蚀^[11]; 阴极产生的大量中间态活性氢([H])具有强还原作用, 使垃圾渗滤液中的有机物发生断链、开环等作用, 而且反应产生的新生态 Fe 对有机物也有还原作用, 增强了氧化还原、絮凝和吸附等作用, 从而提高了有机物去除效果。在非酸性下, 电解生成的

Table 3. The B/C of different pH values
表 3. 不同 pH 值下的 B/C

pH	COD _{Cr} (mg/L)	COD _{Cr} 去除率(%)	BOD ₅ (mg/L)	B/C
4.0	187.6	37.9	28.5	0.152
5.0	203.2	32.8	41.1	0.202
6.0	227.6	24.7	19.8	0.087
7.0	227.6	24.7	14.5	0.064
8.0	243.8	19.4	29.0	0.119
9.0	259.0	14.3	30.3	0.117

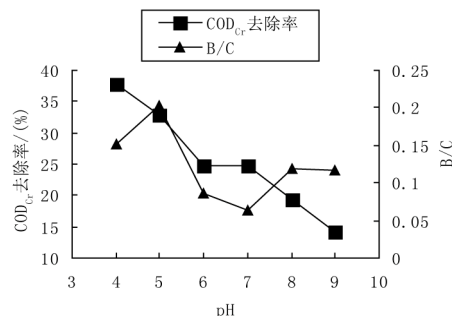


Figure 3. The effect of different pH value on the micro electrolysis
图 3. 不同 pH 值对微电解效果的影响

氢氧化亚铁具有絮凝作用, 易形成絮凝物造成堵塞。在酸性条件下不存在堵塞的问题, 但铁屑在酸性条件下会因腐蚀而增加损耗, 导致运行费用的增加。理论上来说铁在任何条件下都有可能发生腐蚀, 但腐蚀速度受 pH 值的影响。pH 值为 2.0~4.0 时铁的腐蚀速度最大, pH 值为 5.0~9.0 时腐蚀速度比较稳定, pH 值在 9.0 以上时腐蚀速度逐渐下降, 随着 pH 值的继续上升, 腐蚀速度又会上升。从现有的数据分析, 其效果与经济性最佳 pH 值为 5.0~6.5。但从提高垃圾渗滤液废水的可生化性和经济性角度考虑, 最佳 pH 值为 5.0。

3.4. 铁炭比

取 5 个 500 ml 烧杯, 每个烧杯加入 300 ml 厌氧出水样(水温约 40℃), COD_{Cr} 为 412.7 mg/L, 保持原水样的 pH 值不变。向烧杯分别加入铁屑和活性炭(3 g), 控制铁炭比为 0.5:1, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 将烧杯置于搅拌器上, 调节搅拌转数为 150 r/min, 60 min 后停止搅拌, 静置一段时间后取上清液测定 COD_{Cr} 和 BOD₅, 并计算 B/C。实验结果见表 4。

如图 4 可以看出, 在其它条件一定时, 当铁屑投加量固定, 改变铁炭比时(即改变炭粉投加量), 随炭粉加入量的增加, COD_{Cr} 的去除率呈线性缓慢下降;

Table 4. The B/C of different Fe/C values
表 4. 不同 Fe/C 下的 B/C

Fe/C	COD _{Cr} (mg/L)	COD _{Cr} 去除率(%)	BOD ₅ (mg/L)	B/C
0.5:1	276.9	32.9	18.0	0.065
1:1	277.3	32.8	22.2	0.080
2:1	285.2	30.9	7.7	0.027
3:1	259.6	37.1	6.7	0.026
4:1	265.4	35.7	5.8	0.022

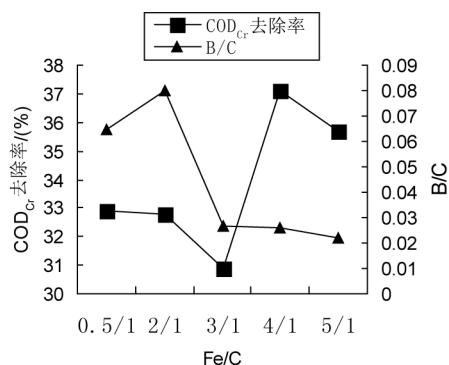


Figure 4. The effect of different Fe/C on the micro-electrolytic
图 4. 不同 Fe/C 铁碳微电解效果的影响

B/C 随着铁炭比的增加先增大后减小，在铁炭比达到 2:1 后呈稳定趋势。随着铁炭比的增加，反应体系内微原电池数量逐渐增多，之后铁炭比再增加，体系内微原电池数量又逐渐减少，降解能力也随之降低。从实际应用数据可知，铁炭微电解池的铁炭比控制在 1:1~2:1，其经济性和性能最好，铁炭的损耗在反应时应适当补充。但从提高垃圾渗滤液废水的可生化性和经济性角度考虑，最佳的铁炭质量比为 1:1。

3.5. 运行实验

Fe/C 微电解反应器运行稳定后，取 5 个 500 ml 烧杯，每个烧杯加入 300 ml 厌氧出水样(水温约 40℃)，COD_{Cr} 为 401.3 mg/L，保持原水样的 pH 值为 5.0 左右，向每个烧杯中加入 3 g 铁屑和 3 g 炭粉，铁炭比为 1:1，将烧杯置于搅拌器上，调节搅拌转速为 150 r/min，保持反应时间 60 min，连续取样分析铁炭微电解出水水质，静置一段时间后取上清液测定 COD_{Cr} 和 BOD₅，并计算 B/C。实验数据如表 5。

对表 5 中的数据进行处理，绘制最佳条件下铁炭微电解反应器 B/C 情况的折线图(见图 5)。

Table 5. During operation data Fe/C micro electrolysis reactor
表 5. 铁炭微电解反应器运行期间数据

测定 次序	COD _{Cr} (mg/L)	COD _{Cr} 去除率(%)	BOD ₅ (mg/L)	B/C
1	248.5	61.9	88.5	0.356
2	279.5	69.6	100.6	0.360
3	198.4	49.4	72.6	0.366
4	229.0	57.1	82.2	0.359
5	203.2	50.6	73.4	0.361

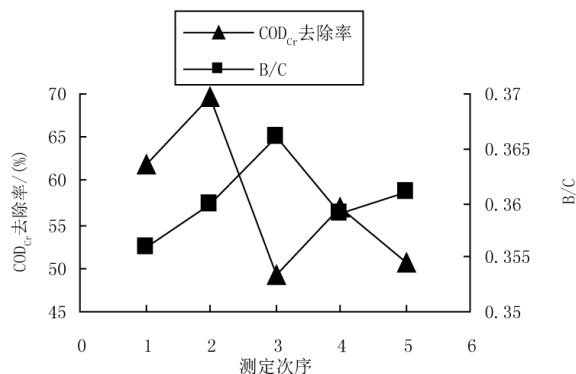


Figure 5. The continuous operation of the Fe/C micro electrolysis reactor under optimal conditions
图 5. 最佳条件下铁炭微电解反应器连续运行情况

由图 5 可以看出，在最佳反应条件下，垃圾渗滤液经 Fe/C 微电解处理后 B/C 值有大幅度的提高。同时，在 pH 值适合的条件将产生 Fe(OH)₂、Fe(OH)₃ 等性能良好的絮凝剂，这些絮凝剂对于废水中的不溶性悬浮物有良好的沉淀效果，达到净化废水的目的。

4. 结论

目前，垃圾渗滤液的处理多采用生物处理的工艺，合适的处理工艺可有效地去除 COD_{Cr} 和 NH₃-N 等污染物质，提高渗滤液的可生化性，使后续好氧出水达到新标准的排放要求同时降低处理费用。利用 Fe/C 微电解法对垃圾渗滤液的可生化性进行了处理，得到以下几点结论：

1) Fe/C 微电解提高垃圾渗滤液可生化性的最佳条件为：pH 值为 5.0，铁炭比为 1:1，调节搅拌转速为 150 r/min，反应时间为 40 min。另搅拌强度、微电解材料的活化、微电解材料种类、铁炭粒径以及水质情况对铁炭微电解的效果都有一定的影响；

2) 在切实可行的最佳因素条件下，经铁炭微电解

反应处理后的渗滤液 COD_{Cr} 去除率可达 30%，B/C 也从 0.25 左右提高到 0.35 以上。

3) 微电解工艺占地面积小，运行费用低，能有效提高难降解废水的可生化性，而且利用废铁刨花可以达到以废治废的目的。

参考文献 (References)

- [1] 梧海军. 化学法在处理垃圾渗滤液中的应用[J]. 技术研发, 2012, 19(4): 62-63.
- [2] 夏素兰, 周勇, 曹丽淑等. 垃圾渗滤液氨氮吹脱研究[J]. 环境科学与与, 2000, 3: 26-29.
- [3] 尚爱安, 徐美燕, 孙贤波等. 物化生化组合工艺处理垃圾渗滤液[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005, 31(6): 756-759.
- [4] X. Liu, X. M. Li, Q. Yang, et al. Landfill percolate pretreatment by coagulation-flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology. Chemical Engineering Journal, 2012, 200-202: 39-51.
- [5] Y. Y. Wu, S. Q. Zhou, F. H. Qin, et al. Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM). Journal of Hazardous Materials, 2012, 180(1-3): 456-465.
- [6] W. Li, T. Hua, Q. X. Zhou, et al. Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption. Desalination, 2010, 264(1-2): 56-62.
- [7] J. Berrueta, L. Castrillon. Anaerobic treatment of leachates in UASB reactors. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1992, 54(1): 33-37.
- [8] H. Hasar, S. A. Unsal, et al. Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate. Journal of Hazardous Material, 2009, 171(1-3): 309-317.
- [9] 郑江宁. 垃圾渗滤液处理难点及其对策研究[J]. 商品与质量: 学术观察, 2012, 10: 74-76.
- [10] 国家环境保护局, 水和废监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] 孙旭辉, 贾宇宇, 马军等. 微电解—Fenton 联合工艺处理硝苯废水效能研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(1): 74-78.