

电化学氧化与厌氧技术联用处理垃圾渗沥水

王鹏¹, 刘伟藻², 方汉平² (1. 哈尔滨工业大学环境科学与工程系, 哈尔滨 150001, E-mail: pwang73@yahoo.com; 2. 香港大学土木工程系, 香港)

摘要: 采用电化学氧化与上流式厌氧污泥床 (UASB) 结合技术, 提出了处理香港垃圾渗沥水的二步法工艺. 对含 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 分别为 4750 mg/L 和 1310 mg/L 的垃圾渗沥水, 首先进行 UASB 预处理 (消化温度 37℃, COD 负荷 0.78 g/(L·d), HRT 为 6.1 d), 获得了 66% 的 COD 去除率; UASB 的出水被引入电化学氧化反应器进行深度处理. 在外加 Cl^- 2000 mg/L, 电流密度为 32.3 mA/cm² 的条件下, 经 6h 的电解间接氧化, COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率分别达到 87% 和 100%, 出水的 COD 为 209 mg/L, 并且不含 $\text{NH}_3\text{-N}$. 此过程的 COD 电能消耗 < 55 kW·h/kg. 本文讨论了电化学氧化过程中电极反应原理, 各实验参数对 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响, 以及电能消耗与运行成本评估等.

关键词: 电化学氧化; UASB; 渗沥水; 氨氮; COD; 氯化物

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2001)05-04-0070

Landfill Leachate Treatment by Anaerobic Process and Electrochemical Oxidation

Wang Peng¹, Lau Ivan W C², Fang Herbert H P² (1. Department of Environmental Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001, China, E-mail: pwang73@yahoo.com; 2. Centre for Environmental Engineering Research, Department of Civil Engineering, The University of Hong Kong, Hong Kong SAR, China)

Abstract: This study was conducted to develop a two-stage process of UASB and electrochemical oxidation for the treatment of Hong Kong leachate. The leachate, containing 4750 mg/L of chemical oxygen demand (COD) and 1310 mg/L of ammoniacal nitrogen ($\text{NH}_3\text{-N}$), was first treated in a UASB (upflow anaerobic sludge blanket) reactor at 37℃. The process removed on average 66% of COD with 6.1 days of hydraulic retention time (HRT), corresponding to an organic loading rate COD of 0.78 g/(L·d). The UASB effluent, which had an average pH of 8.9, COD of 1610 mg/L and $\text{NH}_3\text{-N}$ of 1480 mg/L, was then further treated by electrochemical oxidation in a batch reactor with recirculation. With the addition of 2000 mg/L of chloride (in the form of sodium chloride) and at a current density of 32.3 mA/cm², 87% of COD and 100% of $\text{NH}_3\text{-N}$ were removed from the UASB effluent in six hours. The energy consumption was < 55 kW·h/kg COD. The final effluent contained no residual $\text{NH}_3\text{-N}$ and only 209 mg/L of COD. In this paper, some basic problems in electrochemical oxidation, such as the effects of the operation parameters, the mechanism of the process, and assessment of the energy requirements were discussed in detail.

Key words: electrochemical oxidation; UASB; leachate; ammoniacal nitrogen; COD; chloride

城市垃圾在卫生填埋厂堆放过程中, 其中的有机物质在厌氧菌的作用下被消化, 同时由于降水和地面径流水冲刷产生垃圾渗沥水. 该类污水随垃圾堆放时间的延长会含有大量生物难降解有机物 (如腐植酸、丹宁及有毒化学品等), 同时还含有大量的氨态氮, 需要对其进行特别处理^[1]. 香港有 680 万居民, 每天产生约 9500t 生活垃圾, 所有这些垃圾都被收集并堆放到 3 个卫生填埋厂. 目前香港对垃圾填埋厂的渗沥水处理是

采用好氧生物氧化法, 停留时间长 (约 30d), 并消耗大量能量, 亟待研究开发一种适合香港当地实际情况的高效处理工艺.

本研究提出了对香港垃圾渗沥水处理的二步法工

基金项目: 香港政府研究基金资助项目 (7098/99E)

作者简介: 王鹏 (1957~), 男, 博士, 教授, 博导, 主要从事难降解有机污染物化学氧化处理等研究.

收稿日期: 2001-01-05

艺.首先,污水通过上流式厌氧污泥床(UASB) 反应器^[2]对其中的有机物进行消化处理,之后进入电化学生物氧化反应器对 UASB 出水中难降解有机物及氨氮进行深度处理.本文结合对香港垃圾渗沥水 UASB 出水的研究,着重讨论电化学生物氧化处理工艺的各操作参数对 COD 和 NH₃-N 去除效率的影响,并对该工艺的化学反应过程及电能消耗等进行了探讨和评估.

1 研究方法

实验采用的电化学生物反应器(电解池) 为圆桶型结构,直径为 12 mm 的圆柱型阳极位于圆桶的中心,外围圆桶(内径为 40 mm) 为阴极,阳极以金属钛为基体表面涂渍 SnO₂,阴极材料为不锈钢,电解池有效池体积为 265 ml.水样置于体积为 2 L 的玻璃反应器中,通过蠕动泵(流量为 0.5 L/h) 由电解池底部引入,顶部流出,再回到玻璃反应器中,如此循环.整个电化学生物氧化过程采用恒电流操作(电流密度为 32.2 mA/cm²).

处理过程中定时取样进行水质分析,其中 COD、BOD₅ 和 NH₃-N 的测定采用美国公众健康协会(APHA) 制定的标准分析方法(1985); 氯离子及硝酸盐和亚硝酸盐的含量采用离子色谱仪(岛津 LC-10) 测定.

2 结果与讨论

2.1 垃圾渗沥液的 UASB 厌氧生物处理

表 1 列出了垃圾渗沥液原水及在 UASB 反应器运行稳态条件下(269~354 d) 出水的有关水质指标.

结果表明,垃圾渗沥液经 UASB 反应器生物处理后,氨氮和氯离子含量由于有机污染物的分解释放而略有提高;pH 值提高约 1.0 个 pH 单位;BOD₅ 和 COD 的去除率可分别达到 96% 和 66%,但 BOD₅ 与 COD 的比值降至 0.06. UASB 出水被收集,用于电化学生物氧化实验研究.

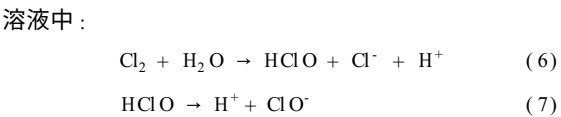
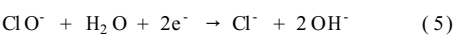
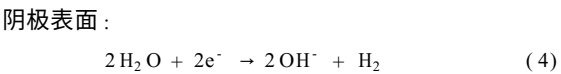
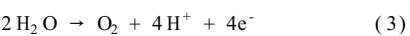
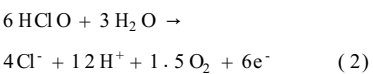
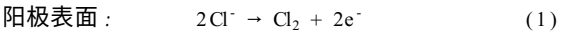
表 1 渗沥液原水及 UASB 出水的
有关水质指标¹⁾/mg·L⁻¹

Table 1 Characteristics of raw leachate and UASB effluent		
项目	渗沥液原水	UASB 出水
pH 值	7.9±0.4	8.9±0.3
COD	4750±510	1610±170
BOD ₅	2270±190	91±25
NH ₃ -N	1310±120	1480±150
氯离子	1890±30	2010±40

1) UASB 操作条件:平均有机物(COD) 负荷 0.78g/(L·d);
HRT 6.1 d

2.2 电化学生物氧化过程及优化

采用电解生成的次氯酸盐作为氧化剂,氧化去除难降解有机污染物及氨态氮.如何提高次氯酸盐的生成效率是本处理工艺的技术关键.在有 Cl⁻ 存在下的水溶液中的电化学反应是比较复杂的,其主要的电解反应如下.



在上述电解过程中,电极反应(1)和(4)是平行发生的,它们是形成目标产物次氯酸盐的主反应,而与传质有关的负反应(2)和(5)会造成次氯酸盐氧化剂的损失,应加以控制.为此,提高电流密度和降低电解液流速应有利于次氯酸盐生成效率提高.通过实验,本文确定选择电流密度和电解液流速分别为 32.2 mA/cm² 和 0.5 L/h.由于本实验采用钛基表面涂渍 SnO₂ 作为阳极,有效地提高了氯的析出效率(大于 90%),电极反应(3)受到控制,电流效率得到进一步提高.此外,处理液的 pH 值及支持电解质种类与浓度也对电流效率及污染物去除具有很大影响.

(1) 氯离子浓度的影响 在本文的电化学生物氧化过程中,需在处理液中加入一定量的氯化钠.其目的主要有 2 点:一是氯化钠作为支持电解质,有利于提高溶液的导电能力,降低电能消耗;二是作为电极反应物,有利于提高体系中氧化剂 HClO 的浓度[反应(1)和(6)]. 在 UASB 出水中,氯离子浓度已达 2010 mg/L (见表 1),在此基础上考查了不同氯离子加入量对 COD 及 NH₃-N 去除率的影响(图 1). 结果表明,污染物去除率随 Cl⁻ 加入量的增加而提高.在不外加 Cl⁻ 的情况下,对 UASB 出水电解 6 h,仅有 50.5% 的 COD 和 55.4% 的 NH₃-N 去除率;而加入 Cl⁻ 达 2000 mg/L 后,相应的去除率分别可达 87% 和 100%. 进一步增加 Cl⁻ 的浓度(如加入量增至 4000 mg/L) 对结果没有明显提高.在后续实验中,选择氯离子的加入量为 2000 mg/L.

(2) 加入不同辅助试剂的影响 实验考查了硫酸钠和 H₂O₂ 作为电化学生物氧化辅助试剂对 COD 和 NH₃-N

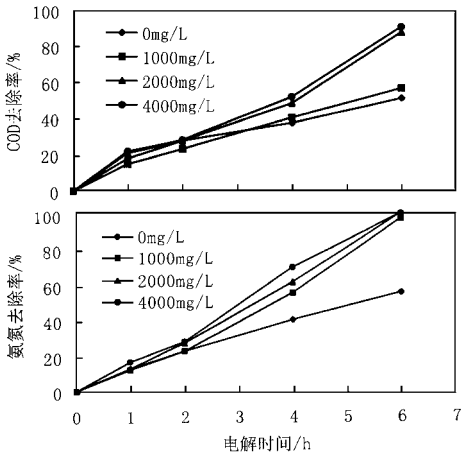


图 1 氯离子加入量对 COD 和氨氮去除率的影响(初始 pH 8.9)

Fig.1 Effects of chloride concentration at initial pH 8.9 on COD removal and ammonia-N removal

去除率的影响。硫酸盐本身不参与电极反应,但作为强电解质,其对电化学氧化具有促进作用,有利于降低电耗,提高电解效率;而 H_2O_2 的加入可能在电极上发生分解产生羟基自由基,从而进一步强化电化学氧化过程。图 2 结果表明,硫酸盐的加入,可使 COD 的去除率由原来的 36 % 提高到 47 % (5 h 电解),而对 NH_3-N 的去除无明显促进作用;加入 H_2O_2 可使 COD 去除率提高到 47 %,同时对 NH_3-N 的去除率由原来的 47 % 提高到 53 %。2 种助剂对污染物去除率均小于加入等摩尔量的氯化物的结果,在相同实验条件下,加入 Cl^- 对 COD 和 NH_3-N 的去除率可分别达到 54 % 和 89 %。说明由于氯离子的加入而发生的间接电化学氧化过程具有更强的氧化去除有机物的能力,同时由于次氯酸与铵离子间的“折点氯化”反应^[3],使 NH_3-N 得以有效地去除。

(3) 初始 pH 值的影响 实验结果表明,在处理液 pH 为 8.9 和 10.0 条件下电解 6 h,几乎所有的 NH_3-N 和 86 % ~ 90 % 的 COD 可被去除;而在 pH 7.5 的条件下,相应的去除率仅为 86 % 和 76 % (图 3)。这是因为在酸性和中性条件下,体系中 Cl_2 和 O_2 是主要氧化剂,只有在弱碱性条件下才会产生 $Cl^- \rightarrow Cl_2 \rightarrow ClO^- \rightarrow Cl^-$ 这样的氧化还原循环,使氯得到有效利用,不会因逸出液面造成损失和二次污染环境;同时,在碱性条件下 NH_3-N 多以中性分子形式存在,其较铵离子更易被氧化^[3,4];但在强碱性条件下,会导致在阳极上部分产生 ClO_3^- 离子[反应(2)]。由于 ClO_3^- 离子较稳定,反应活

性不高,使氧化效率降低。因此,为保证次氯酸盐的有效生成和利用,体系的 pH 应控制在弱碱性。在本实验研究中,由于 UASB 出水呈弱碱性(见表 1),可不经 pH 调整直接将 UASB 出水引入电化学氧化反应器进行深度处理。

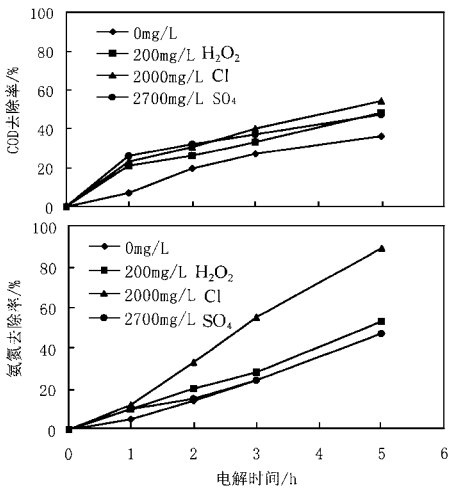


图 2 加入不同辅助试剂对 COD 和氨氮去除率的影响 (初始 pH 6.0)

Fig.2 Effects of adding oxidation enhancer at initial pH 6.0 on COD removal and ammonia-N removal

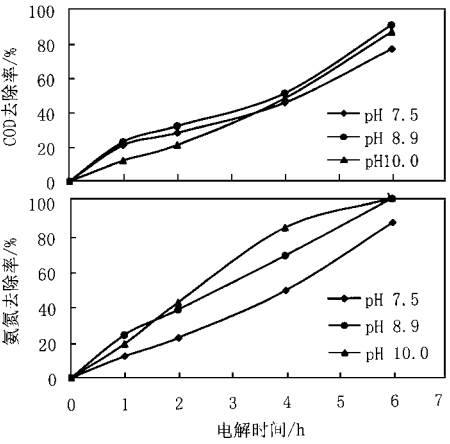


图 3 初始 pH 对 COD 和氨氮去除率的影响

Fig.3 Effects of initial pH on COD removal and ammonia-N removal

2.3 电化学氧化过程运行成本

图 4 给出了电化学氧化处理过程中电流效率的变化情况。结果表明,在最初的 1 h 时,对 UASB 出水的电流效率可达 84 %,随后逐渐降低;在电解 4 ~ 6 h 之间,

电解效率为 58 % .计算结果表明 ,在电解 4 ~ 6h 之间的 COD 能量消耗为 55k W·h/ kg(图 5) ;而在相同实验条件下 ,对渗沥液原水进行电化学氧化处理 ,其 COD 能量消耗达到 80k W·h/ kg .若电解时间增加到 10h ,则由于电流效率的迅速降低 ,处理 UASB 出水的 COD 能量消耗会提高到 91 k W·h/ kg .这也表明 ,采用电化学氧化工艺的成本较高 ,以 UASB 对渗沥液原水进行预处理 ,将大量可降解的 COD 物质先期除去是必要的 .

以电化学氧化 6h 的能量消耗为基础 ,分别考查了 4 种处理目标 ,分别在外加 Cl^- 与否的 2 种情况下 ,处理单位体积经 UASB 预处理的垃圾渗沥液所需要的电量 (k W·h/ m^3) ,结果如表 2 所示 .

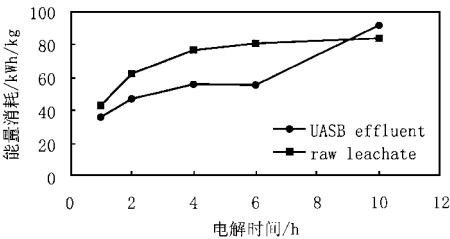


图 4 电化学氧化过程的电流效率

Fig. 4 Current efficiency of electrochemical oxidation

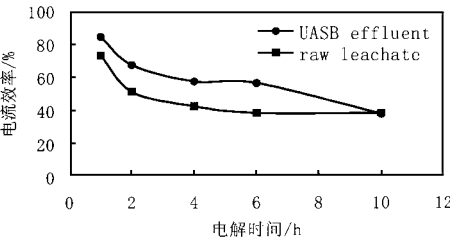


图 5 电化学氧化过程的能量消耗

Fig. 5 Energy consumption in electrochemical oxidation

表 2 电解处理垃圾渗沥液 UASB 出水的运行成本评价

Table 2 Cost evaluation of electrolysis treatment of UASB effluent of leachate

处理目标 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	处理单位体积污水所需电量/ $\text{k W} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$	
	加入 Cl^- 2000 mg / L	未添加氯化物
$\text{NH}_3\text{-N} < 200$	190($\text{COD} < 450$) ¹⁾	390($\text{COD} < 400$)
$\text{NH}_3\text{-N} \sim 0$	210($\text{COD} < 200$)	
$\text{COD} < 500$	180($\text{NH}_3\text{-N} < 250$)	350($\text{NH}_3\text{-N} < 350$)
$\text{COD} < 200$	210($\text{NH}_3\text{-N} \sim 0$)	

1) 括号中的数据为同时去除的 COD 或 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的量

结果表明 ,若使该污水达到 $\text{COD} < 200 \text{ mg} / \text{L}$ 和不

含有 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的排放要求 ,其能量消耗约为 $210 \text{ k W} \cdot \text{h} / \text{m}^3$.经计算比较 ,本文提出的对垃圾渗沥水进行电化学氧化处理的效果及电量消耗优于近年来相关文献^[5~7]报道的结果 .

3 结论

采用 UASB 反应器对香港垃圾渗沥水进行预处理 ,在 37 ℃ ,HRT 为 6.1 d ,平均有机物负荷 0.78g/ ($\text{L} \cdot \text{d}$) 的条件下 ,COD 的去除率可达到 66.1 % .UASB 的出水 (pH 为 8.9 ,COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的含量分别为 1610 mg / L 和 1480 mg / L) 被引入电化学氧化反应器进行深度处理 ,在外加 Cl^- 2000 mg / L 和电流密度为 32.3 mA / cm^2 的条件下电解 6h ,可使 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率分别达到 87 % 和 100 % .在此过程中 COD 能量消耗小于 55k W·h/ kg ,出水 COD 为 209 mg / L ,且不含有 $\text{NH}_3\text{-N}$,达到了香港污水排放要求 .该工艺组合具有占地面积小 ,处理过程快速有效 ,运行成本可接受等优点 ,有望在垃圾渗沥水处理中得到推广应用 .

致谢 :感谢香港 Croucher 基金中国学者访问计划对作者赴港研究的资助 ,对李晓岩博士在本实验工作中给予的技术支持和指导表示感谢 .

参考文献 :

- 1 Wang Peng , Lau I W C , Fang H H P . Landfill leachate treatment with combined process of UASB and Fenton Coagulation[J] . J . Environ . Sci . & Health , 2000 , **A35** (10) : 1981 ~ 1988 .
- 2 Fang H H P , Chui H K . Maximum COD loading capacity in UASB reactor at 37 ℃ [J] . J . Environ . Eng . , ASCE , 1993 , **119**(1) : 103 ~ 119 .
- 3 王鹏 ,刘伟藻 ,方汉平 . 垃圾渗沥液中氨氮的电化学氧化 [J] . 中国环境科学 ,2000 ,**20**(4) :289 ~ 291 .
- 4 Benefield L D , Judkins J F , Weand B L . Process chemistry for water and wastewater treatment[M] . New Jersey : Prentice- Hall , Englewood Cliffs , 1982 . 102 .
- 5 Cossu R , Polcaro A M , Lavagnolo N C , Palmas S . Treatment of MSW landfill leachate by electrochemical oxidation [A] . Leachate and Landfill Gas Management[C] . Proceedings Sardinia 97 , The Sixth International Landfill Symposium , 1997 .463 ~ 474 .
- 6 Chiang L C , Chang J E , Wen T C . Electrochemical treatability of refractory pollutants in landfill leachate[J] . Hazard . Waste & Hazard . Mat . , 1995 , **12**(1) : 71 ~ 82 .
- 7 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 .