

焦炭和废铁屑微电解预处理垃圾渗滤液的研究

汤贵兰¹ 蓝伟光^{1,2} 张 焯² 严 滨² 何旭敏¹ 陈小强²

(1. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005; 2. 三达膜科技(厦门)有限公司, 厦门 361022)

摘 要 研究表明, 废铁屑和焦炭微电解是预处理垃圾渗滤液的一种有效方法, 可去除垃圾渗滤液 COD、色度和腐殖酸等污染物质, 改善其可生化性、降低负荷, 为后续生化处理创造良好的条件。通过静态正交实验确定废铁屑和焦炭最佳投加体积比为 1:3; 最佳反应 pH 值为 4; 动态实验中, 反应时间为 1 h 时, COD 和色度去除率分别高达 68% 和 91%; BOD/COD 从 0.3 提高到 0.5 左右。

关键词 焦炭 废铁屑 微电解 垃圾渗滤液

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1008-9241(2006)11-0121-03

The research of micro-electrolysis process composed of discarded iron slag and coke pretreating landfill leachate

Tang Guilán¹ Lan Weiguang^{1,2} Zhang Ye² Yan Bin² He Xumin¹ Chen Xiaoqiang²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005;

2. Suntar Membrane Technology Co., Ltd., Xiamen 361022)

Abstract The study shows that micro-electrolysis process is an effective method to pretreat landfill leachate. It can remove much of COD, chroma, humic acid and can improve leachate's biodegradable ability to create good conditions for following biochemical treatment. The optimal volume ratio of iron slag and coke is 1:3 by orthogonal array experiments; the optimum pH is 4. In continuous feed experiments, the removal rates of COD and chroma could reach 68% and 91% respectively; BOD/COD is increased from 0.3 to about 0.5.

Key words coke; discarded iron slag; micro-electrolysis process; landfill leachate

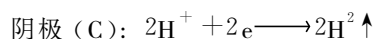
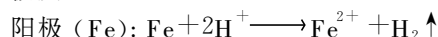
垃圾渗滤液是填埋场最主要的危害环境因素, 渗滤液中有害物浓度是一般生活污水的几十倍甚至数百倍, 非常难处理。目前垃圾液的处理技术主要基于生物处理方法, 但由于垃圾液的高 COD、高氨氮、多重金属、毒性等因素, 使得生物处理效果并不理想, 迄今尚无切实有效的处理办法^[1]。垃圾渗滤液成分复杂, 仅采用普通的生物法难以达到理想的效果, 因此需要采用合适的预处理措施, 来提高它的可生化性, 以改善后续工艺的运行环境。

铁炭微电解法是 20 世纪 70 年代发展起来的颇为有效的废水处理方法^[2], 在我国也有 10 多年的历史, 已广泛用于印染、制药、洗涤剂废水等前处理^[3]。它具有价格低廉、设备简单、效果明显等优点, 在垃圾渗滤液预处理的研究应用越来越引起广大研究工作者的关注。本研究采用废铁屑和焦炭组合预处理垃圾渗滤液, 取得很好的处理效果。

1 基本原理^[2~6]

铁炭氧化还原电位相差较大, 在酸性或偏酸性水溶液环境中, 铁屑焦炭形成许多微原电池, 发生如

下电极反应:



生成的 Fe^{2+} 部分进一步氧化为 Fe^{3+} , 当溶液 pH 为中性或碱性或有氧存在条件下, 会生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是很好的胶体絮凝剂, 不仅可以吸附凝聚垃圾液中原有悬浮物还可以吸附除去某些重金属离子^[7] (例如 Cr^{3+}); 从铁的电极电位可以知道, 在金属活动顺序表中排在铁后的金属可能被置换出来沉积于铁表面, 同理, 垃圾液中的其他氧化性较强的金属离子或者化合物也可被铁或亚铁离子还原为毒性较小的还原态。此外, 铁的还原能力及电极反应产物的高活性也可使垃圾渗滤液中某些有机物还原成还原态, 易被微生物生化降解, 生化性提高^[8]。

据陈少华等^[9]研究证实, 腐殖酸是难以被生物

收稿日期: 2006-03-15; 修订日期: 2006-08-07

作者简介: 汤贵兰 (1979~), 女, 硕士研究生, 主要从事膜分离技术及水处理研究工作。E-mail: tangg@suntar.com

降解的主要有机物构成。腐殖酸是高分子的有机化合物,为黑色或棕色的无定型胶体物质,以芳香核为主体,含有多种官能团结构、组成、性质的酸性物质的聚合体,由碳、氢、氧、氮、硫和少量磷等元素组成。溶解于碱和有机溶剂,腐殖酸不分组时,整体呈黑色,但胡敏酸呈棕褐色,富里酸呈淡黄色。腐殖酸是亲水胶体,具有很强的吸水能力,同时腐殖酸是一种弱酸,酸性条件下一般呈沉淀析出。铁炭微电解处理实验中需要调节垃圾渗滤液为酸性,腐殖酸便沉淀析出得以去除,色度得以降低,相对增加了垃圾渗滤液可生化性,为后续生物处理创造良好条件。

2 实验与讨论

2.1 垃圾渗滤液来源及特点

实验所用垃圾渗滤液取自厦门东孚垃圾填埋场,水质情况为: $COD \leq 20\ 000\ \text{mg/L}$, $BOD_5 \leq 6000\ \text{mg/L}$, $SS \leq 5000\ \text{mg/L}$, $NH_4-N \leq 5000\ \text{mg/L}$, 色度 ≤ 1000 倍, B/C 约 0.3。

2.2 实验材料和分析方法

静态实验中,将已经活化好的废铁屑焦炭的置于 1000 mL 烧杯中,倒入已调节好 pH 待处理的垃圾渗滤液,在振荡器上反应一定时间,倒出上层液体测定 pH 后调到 10,搅拌后将水样用慢速滤纸过滤后进行各项指标测定,最后对实验数据分析处理。

动态实验采用有机玻璃柱反应器,直径 0.1 m,高 1 m,有效高度 0.9 m。实验装置流程如图 1 所示。铁碳按一定比例填充柱子,进水与硫酸溶液经过管道混合器,由进水泵提升到玻璃柱中,循环泵保证底部进水具有较高的上流速度,使铁碳不易下沉压实。

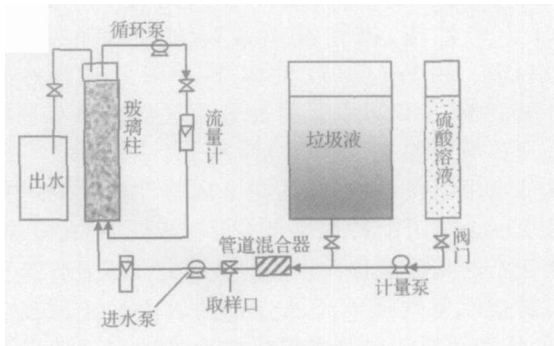


图 1 动态实验流程图

Fig 1 Flow sheet of continuous feed experiment

水样 COD 的测定采用重铬酸钾国标法; BOD 使用型号 BOD-220A 的微生物法 BOD 快速测定仪测定; pH 值用型号 LP115-BLE 酸度计测定; 色度测定采用稀释倍数法。

2.3 静态正交试验

根据文献报道及经验,以废铁屑用量、焦炭用量、pH 值和反应时间 4 个因素设计进行了一组静态正交实验,以确定废铁屑焦炭最佳投加比例。实验因素水平如表 1 所示,实验结果及极差分析列于表 2。

表 1 $L_9(3^4)$ 正交实验因素水平

因素水平	A pH	B 反应时间 (h)	C 废铁屑用量 (体积百分比%)	D 焦炭用量 (体积百分比%)
1	3	1	10	5
2	4	2	5	10
3	5	3	15	15

表 2 正交实验结果及极差分析

Table 2 Layout of the $L_9(3^4)$ matrix and results

编号	因素				加碱混凝后出水		
	A	B	C	D	COD (mg/L)	色度 (倍)	COD 去除率 (%)
1	3	1	10	15	4540	80	52
2	3	2	5	5	4440	100	53
3	3	3	15	10	4290	80	55
4	4	1	5	10	3740	80	61
5	4	2	15	15	3790	80	60
6	4	3	10	5	3740	80	61
7	5	1	15	5	4570	100	52
8	5	2	10	10	4560	100	52
9	5	3	5	15	3870	80	59
X1	160	165	165	166			
X2	181	165	173	167			
X3	163	175	167	172			
极差	21	10	8	6			
优水平: $A_2B_3C_2D_3$							

正交实验结果如表 2 所示,极差大小顺序为 $R_A > R_B > R_C > R_D$, 在本实验处理垃圾渗滤液的过程中,影响 COD 去除率的 4 个因素重要顺序是 $A > B > C > D$, 即 pH 是影响 COD 去除效果最大因素,最佳因素组合是 $A_2B_3C_2D_3$ 。通过上述正交实验确定最佳实验条件组合: 铁屑用量 5%、焦炭用量 15% (即铁碳投加体积比为 1:3)、pH 值为 4、反应时间为 3 h。

2.4 时间对处理效果影响的静态单因素实验

上述实验结果中,铁碳最佳投加比例是确定的, pH 为中间水平值,也可不必进行单因素实验,但时间因素为一端水平值,因此有必要进行时间单因素静态实验,考察 COD 去除效果。固定进水 pH 值为 4, 铁屑 5%, 焦炭 15% 即铁碳投加体积比为 1:3; 时间分别为 0.5、1、1.5、2、2.5 和 3 h。其他实验条件

与前相同,实验结果如表 3 所示。

表 3 单因素(时间)实验结果

Table 3 Result of single factor (time) experiment

编号	时间 (h)	出水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	出水 BOD (mg/L)	出水 pH	B/C	色度 (倍)	色度去除率 (%)
1	0.5	3230	50	1497	5.95	0.46	100	88
2	1	2860	56	1363	6.23	0.48	80	90
3	1.5	2205	66	1116	6.72	0.51	75	91
4	2	3090	52	1463	7.31	0.47	90	89
5	2.5	3010	54	1419	7.62	0.47	90	89
6	3	3110	52	1461	7.87	0.47	100	88

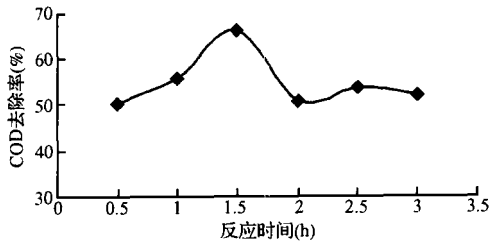


图 2 COD 去除率随反应时间变化

Fig 2 Removal rate of COD vs reaction time

由表 3 可知,当反应时间从 0.5 h 增加到 3 h 的过程中, pH 值由 5.95 逐渐升高到 7.87,从图 2 直观看到 COD 去除率在 1.5 h 达到最大值 66%,随后随着时间增加去除率反而略有降低, B/C 也有类似变化,推测可能是由于反应时间过长,使得垃圾渗滤液中氢离子减少,酸度降低,本来沉淀析出的部分腐殖酸,在中性或偏碱性环境中再次溶解在水样中造成。经过静态时间单因素实验,综合分析确定动态实验的反应时间上限为 1.5 h。

2.5 动态实验

动态实验中,按照废铁屑与焦炭投加体积比为 1:3 填充玻璃滤柱后,实测得空隙总容积为 3.53 L。通过计量泵加酸调节进水 pH 为 4。以 HRT 为 0.5、1 和 1.5 h (即进水量分别 7、3.53 和 2.35 L/h) 分别考察了 COD、色度的去除效果及 BOD,进行了 2 组实验,实验结果如表 4 所示。

表 4 动态实验结果

Table 4 Result of continuous feed experiment

组号	HRT (h)	出水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	出水 BOD (mg/L)	出水 pH	B/C	色度 (倍)	色度去除率 (%)
1	0.5	2790	57	1371	6.45	0.49	80	90
1	1	2280	65	1179	6.71	0.52	75	91
1	1.5	2540	61	1248	7.05	0.49	90	89
2	0.5	2630	60	1338	6.51	0.51	75	91
2	1	2050	68	1028	6.80	0.50	70	91
2	1.5	2520	61	1253	7.11	0.5	85	89

从表 4 中 2 组 COD 的去除效果可以看到,随着垃圾渗滤液在玻璃柱中 HRT 由 0.5 h 增至 1.5 h, COD 去除率先升后降,与前述静态时间单因素实验结果相符。一定条件下,微电解处理垃圾渗滤液过程中,处理效率并不是反应时间越长越高。

3 结论

(1) 静态正交实验说明铁屑焦炭最佳投加量为 5% 和 15%, 即铁炭体积比为 1:3; 最佳 pH 值为 4;

(2) 时间单因素静态实验表明,处理效果并不随着时间增长而提高,在铁屑焦炭体积比为 1:3 和 pH 为 4 条件下,反应时间为 1.5 h, B/C 为 0.51, COD 和色度去除率分别为 66% 和 91%;

(3) 动态微电解实验证明,在铁碳体积比为 1:3, HRT 为 1 h 时, COD 去除率高达 68%, 色度去除率为 91%, BOD/COD 从 0.3 提高到约 0.5。

综上所述,铁屑焦炭微电解预处理垃圾渗滤液是确实有效的物化方法,通过与垃圾渗滤液中污染物发生电化氧化还原凝聚等反应,去除 COD、腐殖酸等污染物质,降低色度,改善其可生化性、降低负荷,为后续生化处理创造良好的条件。

参考文献

- [1] 左生龙,池正平.国内外垃圾渗滤液处理技术综述.工业水处理, 2001, 11(12): 7~10
- [2] 周培国,傅大放.微电解工艺研究进展.环境污染治理技术与设备, 2001, 2(4): 18~24
- [3] 雍文斌,等.部分微电解法处理碱性印染废水.中国给水排水, 2001, 17(12): 66~68
- [4] 朱红涛,张振声,等.粉煤灰铁屑组合处理印染废水的研究.环境科学与技术, 2002, 25(4): 8~9
- [5] 王永广,杨剑峰.微电解技术在工业废水处理中的研究和应用.环境污染治理技术和设备, 2002, 3(4): 69~73
- [6] 李善评,李凤仙,等.利用三种工业废弃物治理印染废水的探讨.污染防治技术, 1995, 8(2): 88~91
- [7] David W. B., et al. In situ remediation of Cr(VI) contaminated ground water using permeable reactive walls. Laboratory studies. Environ. Sci. & Technol., 1997, 31(23): 3348~3357
- [8] 雍文彬,孙彦富,等.铁屑微电解法处理农药废水的研究.环境污染治理技术与设备, 2002, 3(3): 86~87
- [9] 陈少华,刘俊新.垃圾渗滤液中有机分子量的分布及在 MBR 系统中的变化.环境化学, 2005, 24(2): 153~157