ABR-接触氧化-化学氧化组合工艺处理垃圾渗滤液方法研究*

王显胜 黄继国[#] 邹东雷 汤洁 黄静

(吉林大学环境与资源学院,吉林 长春 130026)

摘要 以垃圾渗滤液为研究对象,应用 ABR-接触氧化-化学氧化组合工艺进行处理。通过分阶段污泥培养驯化以及变容积负荷进行试验研究,试验结果表明:进水有机负荷小于 $10 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,好氧出水 COD 稳定在 $1\ 000 \sim 1\ 500 \text{ mg/L}$,去除率可以稳定在 $80\% \sim 85\%$;好氧池出水经过 Fenton 氧化处理,出水 COD 小于 100 mg/L 。该组合工艺对垃圾渗滤液能够进行有效处理,运行效果较好,技术上可行。

关键词 垃圾渗滤液 ABR 接触氧化 湿式催化氧化

垃圾渗滤液是一种复杂有机废水,其特点是有机物浓度高、成分复杂、氨氮浓度高、可生化性差、随季节变化幅度大、变化规律复杂,处理难度大^[1]。近年来,垃圾渗滤液的研究工作主要集中在厌氧+好氧+深度处理的处理工艺,代表工艺为广州新丰和重庆长胜桥,采用 UASB + SBR + 反渗透工艺^[2]。随着我国城市人口的增加、城市规模的扩大和居民生活水平的提高,垃圾渗滤液的数量急剧增加,寻找经济有效的处理工艺仍然是热点问题之一。因此选择了 ABR-接触氧化-化学氧化组合工艺对长春市裴家垃圾填埋场的垃圾渗滤液进行分析处理,探索垃圾渗滤液经济可行的处理方法。

1 实验部分

1.1 处理设备及材料

本研究采用的 ABR-接触氧化组合工艺设备,厌氧采用三级上向流厌氧折流板(ABR),其中一级、二级两极封闭,一级和二级设气体收集管,气体出气管

图1 试验设备简图

1. 水封;2. 水箱;3. 进水泵;4. 加热设备;5. 厌氧一级;6. 厌氧二级;7. 厌氧三级(未封闭);8. 好氧一级;9. 好氧二级;10. 温控装置

接入水封罐,三级敞开,厌氧段体积为 11.41 L 。好氧池采用二级接触氧化法,其中内装软性填料,好氧段体积为 6.71 L 。设备构造见图 1。

厌氧污泥采用新鲜猪粪作为厌氧接种污泥源;好氧接种污泥取自某城市污水处理厂曝气池中的活性污泥。

1.2 污泥的培养驯化

将接种污泥转入设备,用浓度约为 $5\ 000 \text{ mg/L}$ 的试验用水将反应器注满,好氧部分开始曝气,浸泡 3 d 后换水,一周后开始连续进水。由于试验对象的 COD 为 $5\ 000 \sim 15\ 000 \text{ mg/L}$,所以,试验驯化分两个阶段:第一阶段将进水的 COD 控制在 $5\ 000 \text{ mg/L}$ 左右,容积负荷(N_v)为 $0.5 \sim 3.5 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,时间为 6 周;第二阶段 COD 控制在 $12\ 000 \text{ mg/L}$ 左右,容积负荷(N_v)为 $4.0 \sim 10 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,时间为 9 周。

1.3 变负荷运行试验

ABR 厌氧反应器启动成功后进行了变负荷运行试验。通过改变流量从而改变容积负荷(N_v)来研究反应器对有机污染物(COD)的去除性能和抗冲击负荷能力。容积负荷分 4 个阶段: $2.49 \sim 2.63 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 $4.64 \sim 5.19 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 $5.75 \sim 6.08 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 $9.29 \sim 10.25 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

1.4 化学氧化试验

当系统运行正常后,对 ABR-接触氧化组合工艺出水采用化学氧化进行进一步处理试验研究。氧化剂采用 Fenton 试剂^[3],在六联搅拌器试验。在借

第一作者:王显胜,男,1973 年生,工学硕士,讲师,在读博士研究生,从事环境工程教学和科研工作。

*国家“973”计划资助项目(No. G1999570609);吉林大学青年基金联合资助。# 通讯联系人, E-mail: huangxu67@sohu.com。

鉴前人研究成果^[4]基础上,进行了最佳条件试验。确定最佳条件为:双氧水与氯化亚铁(摩尔比)为 3:1,最佳 pH 为 3,反应时间为 3 h,分两次投加,先加入双氧水然后加入氯化亚铁,氯化亚铁最佳投药量为 0.04 mol/L。

2 结果与分析

2.1 污泥培养驯化效果

污泥的培养驯化过程中的监测及分析结果见图 2 和图 3。试验结果表明,接触氧化池的挂膜比较容易,不是工艺的主要控制因素。

图 2 污泥培养驯化阶段各级 COD 变化图

图 3 污泥培养驯化阶段各级 COD 去除率变化图

试验初期,全流程出水的颜色基本与接种污泥的颜色相同,为黑色。驯化第三周,厌氧出水 COD 浓度比进水浓度高出 10% 左右,而好氧出水 COD 浓度低于 2 000 mg/L,出水颜色逐渐变黄。第四周,厌氧出水 COD 浓度和进水基本持平,好氧出水 COD 浓度低于 1 500 mg/L。第五周,厌氧出水 COD 去除率可达 20%,全流程出水 COD 则低于 1 200 mg/L,厌氧污泥颜色也由深黑色变为灰黑色,此时反应器中厌氧污泥已初步实现颗粒化^[5],粒径在 0.1~0.3 mm,厌氧污泥有规律的发生污泥“浮降”现象,周期大约为 5~8 min/次。

好氧生物膜挂膜效果良好,出水稳定。因此认为反应器初期启动已成功,随后两周连续取样监测。

稳定连续运行两周后,进行第二阶段的驯化。进水 COD 控制在 12 000 mg/L 左右,容积负荷(N_v)为 4.0~10.0 kgCOD/($m^3 \cdot d$),进水稳定在 0.54 L/h。

第二阶段经过 9 周驯化,厌氧出水平均 COD 浓度为 8 042.6 mg/L,平均去除率为 28.1%,最大去

除率为 41.4%,最小去除率为 16%;好氧出水 COD 最大值为 3 437.4 mg/L,最小值为 2 552.5 mg/L;总平均去除率为 72.6%。

2.2 变负荷运行试验

通过改变容积负荷(N_v)来研究厌氧-好氧组合工艺对有机污染物(COD)的去除性能和抗冲击负荷能力。试验监测数据见表 1,各种负荷情况下各级 COD 去除率见图 4。

图 4 各种负荷情况下 COD 去除率

第一时段试验,进水容积负荷为 2.49~2.62 kgCOD/($m^3 \cdot d$),总水力停留时间约为 71h,其中厌氧段为 45 h,好氧段为 26 h。进水 COD 在 7 413~7 832 mg/L 变化,厌氧出水 COD 在 3 406~3 567 mg/L 波动,全流程出水 COD 为 1 129~1 203 mg/L;全流程 COD 去除率为 83.9%~85.6%,厌氧一级 COD 去除率为 37.9%~42.9%,好氧一级 COD 去除率为 29.0%~32.9%,其余几级去除率均小于 10%,可见厌氧一级和好氧一级在垃圾渗滤液处理中起到最重要的作用,且好氧处理是厌氧处理的必要补充,充分体现了两者结合的优势。同时也说明垃圾渗滤液中的某些有机成分难以用生物方法去除。

第二时段试验,进水容积负荷为 4.6~5.2 kgCOD/($m^3 \cdot d$),总水力停留时间约为 48.5h,其中厌氧段为 30.7 h,好氧段为 17.8 h。进水 COD 在 9 365~10 487.5 mg/L 变化,厌氧出水 COD 在 3 159~3 638 mg/L 波动,全流程出水 COD 1 285~1 486 mg/L,从出水结果看,容积负荷的改变对工艺的处理效果没有明显影响。全流程 COD 去除率为 85.3%~86.8%,其中厌氧一级 COD 去除率分别为 38.8%~42.2%,厌氧二级 COD 去除率 16.0%~19.5%,好氧一级 COD 去除率 15.4%~20.1%,结果表明,随着容积负荷的增加厌氧二级逐渐增强,总厌氧 COD 去除率达到了 65.3%~68.0%,表明该负荷条件下,各级厌氧过程对有机物去除率起到更重要的作用,也体现了 ABR 反应器的优势。

第三时段试验,进水容积负荷为 5.75~6.08 kg COD/($m^3 \cdot d$),总水力停留时间约为 33.4h,其中

表1 变负荷运行试验 COD 检测结果

时段	组数	流量 (L·h ⁻¹)	容积负荷 (kgCOD·m ⁻³ ·d ⁻¹)	运行时间 /d	进水 (mg·L ⁻¹)	厌氧一级 (mg·L ⁻¹)	厌氧二级 (mg·L ⁻¹)	厌氧三级 (mg·L ⁻¹)	好氧一级 (mg·L ⁻¹)	好氧二级 (mg·L ⁻¹)
一	1	0.252	2.63	14	7 832	4 612	4 123	3 406	1 311	1 131
	2	0.252	2.49		7 413	4 606	3 981	3 567	1 073	1 129
	3	0.252	2.51		7 486	4 274	3 813	3 491	1 066	1 203
二	4	0.372	5.19	14	10 488	6 063	4 385	3 638	1 533	1 486
	5	0.372	4.88		9 863	5 931	4 006	3 159	1 637	1 375
	6	0.372	4.64		9 366	5 728	4 180	3 209	1 543	1 286
三	7	0.54	5.75	14	8 003	6 920	5 905	5 368	3 045	1 659
	8	0.54	6.08		8 461	7 096	6 304	5 200	2 668	1 667
	9	0.54	5.84		8 128	6 148	5 262	5 035	2 067	1 167
四	10	0.70	9.95	14	10 686	7 865	6 569	6 190	5 363	3 060
	11	0.70	10.55		11 325	7 994	6 244	5 882	4 428	2 207
	12	0.70	9.29		9 974	7 665	5 983	5 127	3 980	2 185

厌氧段为21.15h,好氧段为12.25h。进水COD在8 000~8 360 mg/L变化,厌氧出水COD在5 199~5 835mg/L波动,全流程出水COD为1167~1667 mg/L。数据表明,由于容积负荷的调整,对厌氧一级冲击明显,但厌氧一级的去除率很快由13.5%上升到24.4%,厌氧总去除率也很快由32.9%上升到38.5%;厌氧二级和厌氧三级很好地保证了ABR较高的去除率,进而减轻了对后续好氧处理的有机负荷和毒性负荷,从而保证了好氧一级的较高去除率;好氧二级的COD去除率也超过了10%,正是由于厌氧二级、三级和好氧二级的巨大缓冲作用,保证了全程COD平均去除率为81.7%。

第四时段试验,进水容积负荷9.2~10.6 kgCOD/(m³·d),总水力停留时间约为25.7h,其中厌氧段为16.3h,好氧段为9.4h,期间为了考验工艺的稳定性,人为导致好氧一级部分生物膜脱落。进水COD在9 974.0~11 325 mg/L变化,厌氧出水COD在5 127~6 190 mg/L波动,全流程出水COD为2 185~3 060 mg/L,全流程COD去除率为71.4%~81.5%,厌氧COD去除率为42.1%~48.6%。厌氧二级出水及对COD去除率情况表明,容积负荷由原来的6 kgCOD/(m³·d)变到10 kgCOD/(m³·d),并未对ABR造成影响,ABR表现出了很强的适应性和能力;从好氧一级的去除率情况看,生物膜的破坏对其去除率影响较大,但由于好氧二级的作用,使整个好氧处理及全流程保持了较高去除率,一方面说明该工艺具有很强的适应性,另一方面说明设计好氧二级是非常必要的;但从出水COD值的情况看,由于好氧二级生物膜的破坏,导致出水COD值较高,两周后才由3 060 mg/L降到2 185 mg/L,说明好氧处理的抗冲击负荷能力要

弱于厌氧处理。

2.3 生化处理出水的化学氧化及总去除率

当ABR-接触氧化组合工艺系统运行正常后,出水采用化学氧化进行深度处理。试验结果如表2所示。

从表2可以看出,采用ABR-接触氧化-化学氧化组合工艺对垃圾渗滤液进行处理,取得良好运行效果,当反应时间为3h时,可以使出水达到91 mg/L,总去除率为99.0%,达到了一级排放标准。

表2 Fenton法处理出水的试验结果

反应时间	COD均值/(mg·L ⁻¹)	pH均值
原水	9 085	6.80
生化出水	1 521	3.00
1.5 h	289	2.92
3.0 h	91	2.48

3 结论

(1) 采用ABR-接触氧化-化学氧化(Fenton)组合工艺对垃圾渗滤液进行处理的试验结果表明,该工艺技术上可行,运行效果良好,总去除率为99.0%,处理出水可以达到一级排放标准。

(2) 通过分阶段驯化及变负荷试验结果可以看出,在低负荷条件下,采用单级厌氧和好氧组合其去除率可以达到70%以上;在高负荷条件下,必须采用多级厌氧、好氧组合才能够使去除率达到80%以上。而且高负荷条件下,厌氧生物降解作用更明显,但是仅采用生化处理无法使垃圾渗滤液中有机物全部降解,必须采用化学等其它深度处理方法进一步处理,才能达到相关排放标准。

(3) ABR-接触氧化组合工艺对复杂的有机废水具有抗冲击负荷能力强、适应性强等特点。

(下转第69页)

灰相比有很大提高(见表3, 58.24%);而当投加量超过8g/L时,脱色率又开始逐渐下降。观察处理后废水的Zeta电位可以看出,染料废水的Zeta电位已是正值。这是因为过多的改性粉煤灰不仅中和了染料表面的负电荷,而且使染料表面带上正电荷,随着正电荷的增加,它们之间的排斥力也逐渐增大,又具有稳定性。

图2 染料废水pH对去除率的影响

从图2可以看出,在最佳投加量下,pH对处理效果的影响不是很大,只是pH在9~10时,脱色率有所下降,说明改性粉煤灰处理废水时能适应的pH范围较宽。

图3 处理时间对去除率的影响

从图3可以看出,反应时间对去除效果的影响也不是很大,在较短的时间内就能达到较好的处理效果,故在实际中可减少废水处理的时间。

此外,从上面3个图可以看出,改性粉煤灰对活性黄的去除率在同等条件下总是低于对分散红紫的去除率,但是各个因素对分散红紫和活性黄的去除效果的影响趋势是一致的。通过对分散红紫和活性黄结构的分析发现,分散红紫是疏水性染料,可以直接被改性粉煤灰吸附中和,然后随改性粉煤灰沉降;而活性黄为水溶性染料,在处理该种废水时,首先必须中和其表面的电荷,使分子间的斥力减小,水溶性

下降,从而凝聚并从水中析出,变成疏水性的,然后随改性粉煤灰一起沉降,达到脱色的目的^[4]。因此,处理活性黄比处理分散红紫多投加的量是用来使活性黄从水中析出,这也说明,改性粉煤灰处理印染废水的机理以吸附电中和为主。

4 改性粉煤灰的后处理

本实验将处理完废水后的改性粉煤灰用于生产水泥。将水、标准砂、水泥熟料和处理完废水后的改性粉煤灰按一定比例混合搅拌,成型养护后,按照国家标准测定其3d抗压强度和28d抗压强度。实验结果表明,其3d抗压强度达到了38MPa,超过了32.5MPa的普通水泥的标准,且与原粉煤灰的强度相差不大,这说明处理完废水后的改性粉煤灰可以用于水泥的生产,作为建筑材料使用,避免了二次污染的产生。

5 结论

(1) PDMDAAC改性粉煤灰的最佳工艺为:控制PDMDAAC的浓度为40g/L,在原PDMDAAC的pH值下,恒温30℃搅拌反应1h。

(2) 改性粉煤灰对活性黄和分散红紫都有很好的处理效果。在一定范围内,随着投加量的增加,脱色效果增强,而溶液的pH和反应时间对脱色效果的影响不大。

(3) 改性粉煤灰处理废水的机理以吸附电中和为主。

(4) 处理完废水后的改性粉煤灰可用于生产水泥,避免了二次污染的产生。

参考文献

- 夏畅斌,何湘柱,李德良,等.粉煤灰及改性粉煤灰对邻甲酚废水吸附性能的研究.环境污染治理技术与设备,2000,1(2):82~86
- 李方文,魏先勋.粉煤灰改性吸附材料的研究,四川环境,2002,21(2):37~38
- 刘汉利.改性粉煤灰处理含油废水的应用研究.粉煤灰,2001,1:9~10
- 季民,张宏伟,杨秀文.染色废水混凝脱色机理的研究.中国给水排水,1992,8(5):4~8

责任编辑:陈泽军 (修改稿收到日期:2004-09-20)

(上接第55页)

参考文献

- 何厚波,熊杨,周敬超.生活垃圾填埋场渗滤液的特点及处理技术.环境卫生工程,2002,10(4):159~164
- 孟了,熊向隰,马箭.我国垃圾渗滤液处理现状及存在问题.给水排水,2003,29(10):26~29

- 张晖,Huang C P. Fenton法处理垃圾渗滤液的影响因素分析.中国给水排水,2002,18(3):14~17
- 张晖,Huang C P. 填埋场渗滤液水质特性在Fenton处理过程中的变化.环境科学研究,2002,15(2):48~51
- 贺延龄.废水的厌氧生物处理.北京:中国轻工业出版社,1998. 145~158

责任编辑:陈泽军 (修改稿收到日期:2004-07-16)

Research on treatment about landfill leachate by ABR-biological contact oxidation and wetting catalytic oxidize

Wang Xiansheng Huang Jiguo Zou Donglei
Tang Jie Huang Jing

(College of Environment and Resource, Jilin University, Changchun Jilin 130026)

ABR-contact oxidation-wet catalysis oxidation is utilized to treat landfill leachate. The two steps performed to operate the reactor and cultivate the sludge and the changed volume loading experiment shows that the influent COD is 10 kg/(m³ · d), effluent COD is 1 000 ~ 1 500 mg/L, the removal rate may remain during 80 % ~ 85 %; the effluent COD is under 100 mg/L after the effluent in oxidation pond is treated by Fenton oxidation. The result indicates that the treatment effect is well for landfill leachate by the technology.

Keywords :Landfill leachate

ABR
Contact oxidation
Wet catalysis oxidation

The recovery and regeneration of Co/ Bi catalyst on the decomposition of landfill leachate by catalytic wet air oxidation

Li Yu¹ Wang Jiang¹ Li Haisheng²
Liu Liang¹ Wang Yue¹ Wang Xiaoli¹
Zhang Rong¹ Liu Hongliang².

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun, Jilin 130023; 2. College of Chemical and Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

The Co/Bi catalyst was prepared to deal with landfill leachates by melting Co(NO₃)₂ · 6H₂O and Bi(NO₃)₃ · 5H₂O with HNO₃ (AR). Once used Co/Bi catalyst was recovered and regenerated, and the recovery ratio was (97.09 ± 0.74) % after the reaction process (the temperature of 260 °C, the catalyst dosage of 2 g, and oxygen partial pressure of 0.5 MPa). XRD and BET methods were employed to characterize the fresh, once used, once regenerated, and secondary recovered catalysts. BET and XRD information indicated that, for catalytic activity, fresh catalyst > once regenerated catalyst > secondary recovered catalyst > once reclaimed catalyst. The catalytic activity of the catalysts used is that fresh catalyst > once regenerated catalyst > once used catalyst at the temperatures of 280 and 300 °C with a little difference of fresh catalyst > once regenerated catalyst > once used catalyst

at the temperatures of 220, 240, and 260 °C, revealing that at the relative low temperature, the activity of once regenerated and once used catalysts was deactivated.

Keywords :CWAO

Co/ Bi Catalyst
Recovery
Regeneration
Catalyst activity

Degradation of 2-chlorobenzoic acid from industrial wastewater by naturally immobilized microbes

Cheng Yonggang Zhang Lina Wang Shiming

(Department of Bioengineering, College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing Jiangsu 210094)

The reactor start-up with naturally immobilized microbes is rapid, and it needed only one week to reach the COD removal rate at 86 %, whereas the ordinary sludge inoculated reactor needed at least 4 weeks to reach the same effect. Furthermore, former reactor could degrade mixed substrate (containing easily degradable substrate glucose) efficiently, with a stable removal rate of both COD and 2-chlorobenzoic acid at 90 %. The microbial floras in the bio-film treating the single substrate were quite different from those in the bio-film treating mixed substrates: the former were dominated by cocci, but also had many short bacilli; while the latter was dominated by filamentous bacteria, but also had many cocci and bacilli.

Keywords :Biodegradable

Natural immobilization
Microbial flora
2-chlorobenzoic acid

Study on the super-lighting ceramicsite Calcined by the modified life sludge

Yan Handong

(Department of Civil Engineering, Huaqiao University, Quanzhou Fujian 362011)

According to the performances of inorganic life sludge, a cohesive agent and some modified agents were selected in order to improve the plasticity and the sintering expansibility of the sludge. The improvement degree of the plasticity of the sludge resulted from the cohesive agent were discovered by the plasticity index, which demonstrated that the plasticity of the sludge could be improved at the range of 20 % ~ 60 % of