

# 垃圾渗沥液中氨氮的电化学氧化

王 鹏<sup>1</sup>,刘伟藻<sup>2</sup>,方汉平<sup>2</sup> (1.哈尔滨工业大学环境科学与工程系,黑龙江 哈尔滨 150001; 2.香港大学土木工程系环境工程研究中心,香港)

**摘要:** 针对目前国内外垃圾渗沥液处理中存在的问题,采用电化学氧化与上流式厌氧污泥床(UASB)相结合,研究建立了对香港垃圾渗沥液的二步法处理工艺.本文着重探讨了电化学间接氧化去除渗沥液中氨氮的反应机制及主要影响因素,并通过实验找出了最佳的操作条件:入水初始 pH 值为 9.0;流速为 0.01-0.10 cm/s;Cl<sup>-</sup>加入量 2000mg/L;电流密度 32.3mA/cm<sup>2</sup>.在此条件下,经过 6h 电解后,UASB 反应器出水中 NH<sub>3</sub>-N 和 COD 的去除率分别达到 100%和 87%.对该电化学氧化过程的运行成本进行了评估.

**关键词:** 电化学氧化; 氯/次氯酸盐产生; 渗沥液处理; 氨氮; 上流式厌氧污泥床(UASB)

**中图分类号:** X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2000)04-289-03

**Electrochemical oxidation of ammonium-N in landfill leachate.** WANG Peng<sup>1</sup>, LAU Ivan W C<sup>2</sup>, FANG Herbert H P<sup>2</sup> (1.Department of Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001,China; 2.Center for Environmental Engineering Research, Department of Civil Engineering, The University of Hong Kong, Hong Kong, China). *China Environmental Science*. 2000,20(4): 289-291

**Abstract:** Aimed at the problem of treating landfill leachate at home and abroad, this study was conducted to develop a two-stage process for the treatment of Hong Kong landfill leachate, by using the process combination of UASB (up-flow anaerobic sludge blanket) and electrochemical oxidation. It emphasized on the reaction mechanism and affecting factors of the process to remove indirectly the ammonia-N in the landfill leachate; and found out through experiment the optimum condition of the process (initial pH 9.0; flow velocity 0.01-0.10 cm/s; 2000mg/L chloride added; current density 32.3mA/cm<sup>2</sup>). Under the condition up to 100% of NH<sub>3</sub>-N and 87% of COD were removed from the UASB effluent in 6h electrochemical oxidation. The operation cost of the electrochemical oxidation process was evaluated.

**Key words:** electrochemical oxidation; chlorine/hypochlorite generation; leachate treatment; ammonia-N; up-flow anaerobic sludge blanket (UASB)

香港每天要产生近 9500t 城市垃圾,分别被投放到 3 个卫生填埋场,由此产生的垃圾渗沥液常常含有高浓度的 COD 和 TKN<sup>[1]</sup>.目前香港垃圾渗沥液的处理是采用好氧生物氧化法.由于垃圾渗沥液中含有大量腐植酸等生物难降解有机污染物和氨氮,该污水的深度处理已引起有关方面的关注.

垃圾渗沥液成分复杂,其含量随季节变化较大,地域差异亦较大,目前国内外还没有成熟的处理技术和工艺.作者以香港某垃圾卫生填埋场的渗沥液作为处理对象,采用厌氧生物处理与电化学氧化相结合,提出了二步法组合工艺.垃圾渗沥液先被引入上流式厌氧污泥床(UASB)反应器<sup>[2]</sup>,消化去除大部分生物可降解的有机物,随后进入

电化学反应器,对 UASB 反应器出水中生物难降解有机污染物及氨氮进行后处理.该处理工艺具有结构紧凑,占地面积小,处理效率高,运行费用可接受等特点,适合香港地区实际情况.本文对上述工艺中电化学氧化去除氨氮的过程进行了系统研究,探讨了相关的反应机理,给出了最佳的操作条件,同时对电化学氧化处理工艺的运行成本进行了评估.

## 1 研究方法

实验采用的电化学反应器(电解池)为圆桶

收稿日期: 1999-09-03

基金项目: 香港政府研究基金资助项目(7098/99E)

型结构,直径为 12mm 的圆柱形阳极位于圆桶的中心,外围圆桶(内径为 40mm)为阴极.阳极以金属钛为基质,表面涂渍  $\text{SnO}_2$ ,阴极材料为不锈钢,电解池有效体积为 265mL.水样置于体积为 2L 的玻璃反应器中,通过蠕动泵由电解池底部引入,顶部流出,再回到玻璃反应器中,如此循环.整个电化学氧化过程采用恒电流操作.

处理过程中定时取样进行水质分析,其中 COD、 $\text{BOD}_5$  和  $\text{NH}_3\text{-N}$  的测定采用美国公众健康协会(APHA)制定的标准分析方法;氯离子、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 反应器厌氧生物处理

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(269~354d)出水中的有关水质指标.

表 1 渗沥液原水及 UASB 反应器出水中的有关水质指标

Table 1 Characteristics of raw leachate and UASB reactor effluent

项 目	渗沥液原水	UASB 出水
pH 值	$7.9 \pm 0.4$	$8.9 \pm 0.3$
COD (mg/L)	$14750 \pm 510$	$1610 \pm 170$
$\text{BOD}_5$ (mg/L)	$2270 \pm 190$	$91 \pm 25$
$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)	$1310 \pm 120$	$1480 \pm 150$
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	$1890 \pm 30$	$2110 \pm 40$

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

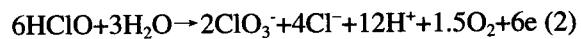
结果表明,垃圾渗沥液经 UASB 反应器生物处理后,氨氮和氯离子含量由于有机污染物的分解释放而略有提高;pH 值提高约 1.0 个 pH 单位; $\text{BOD}_5$  和 COD 的去除率可分别达到 96% 和 89%,但  $\text{BOD}_5$  与 COD 的比值降至 0.06.UASB 反应器出水被收集,用于电化学氧化实验研究.

### 2.2 电解法产生次氯酸氧化剂及其影响因素

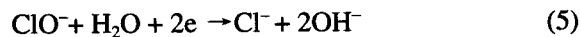
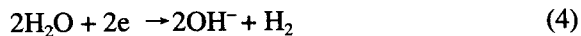
采用电解生成的次氯酸盐作为氧化剂,氧化去除氨氮及难降解有机污染物.如何提高次氯酸盐的生成效率是本处理工艺的技术关键.在

有  $\text{Cl}^-$  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:

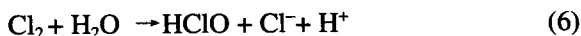
阳极表面:



阴极表面:



溶液中:

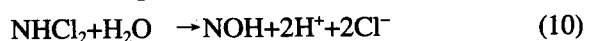
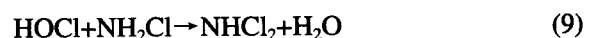
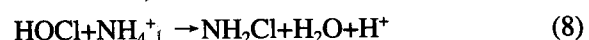


在上述电解过程中,电极反应(1)和(4)是平行发生的,它们是形成目标产物次氯酸盐的主反应.而与传质有关的负反应(2)和(5)因会造成次氯酸盐氧化剂的损失,应加以控制.为此,提高电流密度和降低电解质流速有利于次氯酸盐生成效率提高.由于本实验采用钛基表面涂渍  $\text{SnO}_2$  作为阳极,有效地提高了氯的析出效率(大于 90%),电解反应(3)受到控制,电流效率得到进一步提高.

影响次氯酸盐生成的另一重要因素是 pH 值.结果表明,在酸性条件下,体系中  $\text{Cl}_2$  和  $\text{O}_2$  是主要氧化剂,只有在弱碱性条件下才会产生  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^-$  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,而在强碱性条件下,会导致在阳极上部分产生  $\text{ClO}_3^-$  离子(反应(2)).由于  $\text{ClO}_3^-$  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 值应控制在弱碱性.

### 2.3 电化学氧化法去除氨氮及其影响因素

采用上述电解过程在线生成的次氯酸盐去除体系中的氨氮,依据“折点氯化”(breakpoint chlorination)反应机理<sup>[3]</sup>,具体反应如下:



理论分析及实验结果表明,影响上述反应进行的主要因素为 HClO 的浓度和体系的 pH 值。体系在中性和碱性条件下有利于反应的进行,这是因为碱性条件有利于反应(8),(10)和(11)的进行,同时在碱性条件下氨以非离子  $\text{NH}_3$  的形式存在,更易于被氧化<sup>[3]</sup>。

在理论分析的基础上,通过实验确定了电化学氧化深度处理垃圾渗沥液的最佳工艺条件:初始 pH 值为 9.0;氯离子加入量为 2000mg/L,使  $\text{Cl}^-$  的总含量不小于 4000mg/L;电流密度 32.3 mA/cm<sup>2</sup>;水样循环流速 0.10cm/s。在上述条件下,对上述 UASB 反应器的出水(含  $\text{NH}_3\text{-N}$  1474 mg/L,COD1558mg/L)电解氧化 6h,使  $\text{NH}_3\text{-N}$  和 COD 的去除率分别为 100%和 87%,出水达到污水排放要求。

分析检测结果表明,经 UASB 反应器处理的垃圾渗沥水中的氮素几乎全部以  $\text{NH}_3\text{-N}$  的形式存在,经过电化学氧化处理后大多数  $\text{NH}_3\text{-N}$  都被转化为  $\text{N}_2$ ,只有约 8%的  $\text{NH}_3\text{-N}$  由于体系中  $\text{O}_2$  和其他阳极氧化产物的作用转变成  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,表明该工艺过程可有效地实现废水中总氮的去除。

#### 2.4 电化学氧化过程运行成本评价

运行成本直接与处理目标(结果)有关。采用上述最佳工艺条件,考查了 4 种处理目标,分别在外加  $\text{Cl}^-$ 与否的两种情况下,处理单位体积垃圾渗沥液所需要的电量(kWh/m<sup>3</sup>),结果如表 2。

表 2 电解处理垃圾渗沥液 UASB 反应器出水的运行成本评价

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

处理目标 (mg/L)	处理单位体积污水所需电量(kWh/m <sup>3</sup> )	
	加入 2000mg $\text{Cl}^-$ /L	未添加氯化物
$\text{NH}_3\text{-N} < 200$	187.9 (COD < 450)	392.8 (COD < 400)
$\text{NH}_3\text{-N} = 0$	213.4 (COD < 200)	-
COD < 500	177.0 ( $\text{NH}_3\text{-N} < 250$ )	347.8 ( $\text{NH}_3\text{-N} < 350$ )
COD < 200	213.4 ( $\text{NH}_3\text{-N} = 0$ )	-

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

经计算比较,本文提出的电化学氧化处理工艺的电量消耗为 55kWh/kg COD(其中将  $\text{NH}_3\text{-N}$

按当量换算成 COD 计),优于近年来相关文献<sup>[4-6]</sup>报道的结果。

### 3 结论

3.1 电化学氧化与 UASB 反应器结合处理垃圾渗沥液在技术上是可行的。本文提出的组合工艺对  $\text{NH}_3\text{-N}$  和 COD 均有理想的处理效果。

3.2 通过对电极过程的理论分析和实验,兼顾运行成本,确定电化学氧化工艺的最佳操作条件。在该条件下对 UASB 反应器出水中  $\text{NH}_3\text{-N}$  和 COD 的去除率可分别达到 100%和 87%。

3.3 利用电化学间接氧化和折点氯化反应去除氨氮,可将  $\text{NH}_3\text{-N}$  有效地转化为  $\text{N}_2$ ,使体系中总 N 浓度得以控制。本处理工艺与国内外类似技术比较,在降低处理成本方面具有优势。

#### 参考文献:

- [1] Lau I W C, Wang Peng, Fang H H P. Fenton coagulation of UASB-pretreated leachate [A]. Quyang C F, Lo S L, Cheng S S. Proceedings of the 7<sup>th</sup> IAWQ asian-pacific regional conference: asian waterqual '99 [C]. Taipei, Taiwan: NCKU,1999. 239-244.
- [2] Fang H H P, Chui H K. Maximum COD loading capacity in UASB reactor at 37°C [J]. J.Environ.Eng., 1993,119(1):103-119.
- [3] 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.
- [4] Cossu R, Polcaro A M, Lavagnolo N C, et al. Treatment of MSW landfill leachate by electrochemical oxidation [A]. Christensen T H, Cossu R, Stegmann R. Proceedings of the 6<sup>th</sup> international landfill symposium: sardinia'97 [C]. Cagliari, Italy: CISA, 1997. 463-474.
- [5] 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.
- [6] 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.

作者简介: 王 鹏(1957-),男,黑龙江绥化人,哈尔滨工业大学环境科学与工程系教授,工学博士,主要从事污染物监测自动化及难降解有机污染物处理技术等方面的研究工作。主持完成的“电镀废水中重金属的在线分析装置”获航天部科技进步三等奖(1993 年)。发表论文 30 余篇,其中 4 篇被 SCI 收录。