

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2017.02.011

生活垃圾填埋场渗滤液超临界水氧化试验研究

龚为进¹, 魏永华¹, 赵亮², 黄作华², 刘玥¹, 李宾宾¹

(1. 中原工学院能源与环境学院, 河南 郑州 450007; 2. 河南省科学院化学研究所有限公司, 河南 郑州 450002)

摘要:采用间歇式超临界水氧化反应装置,用过氧化氢为氧化剂,对生活垃圾填埋场渗滤液进行处理,考察了反应温度、压力、停留时间等因素对氧化效果的影响。结果表明:超临界水氧化对渗滤液COD和TOC的去除率随着反应温度、压力、停留时间的增加而显著提高。当渗滤液原水COD、TOC和BOD的质量浓度分别为8119、2289和971 mg/L时,在反应温度405℃,压力25 MPa,停留时间37.1 s的条件下,经超临界水氧化反应后,渗滤液中COD和TOC的去除率分别达到了98.8%和97.6%。此外,超临界水氧化反应能明显改善渗滤液的可生化性,反应后渗滤液的生化比由0.12提高到0.55。

关键词:超临界水;生活垃圾渗滤液;高级氧化;反应温度;反应压力;停留时间

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2017)02-0059-04

Experimental research on treatment of municipal waste landfill leachate using supercritical water oxidation

GONG Weijin¹, WEI Yonghua¹, ZHAO Liang², HUANG Zuohua², LIU Yue¹, LI Binbin¹

(1. School of Energy and Environmental Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;

2. Institute of Chemistry Co. Ltd., Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Municipal waste landfill leachate was treated with a batch-type supercritical water oxidation process, with hydrogen peroxide as the oxidant. The impacts of reaction temperature, pressure, and retention time on oxidation efficiency were studied. The results show that the COD and TOC removal efficiency of leachate treated with supercritical water oxidation improved with the increase of reaction temperature, pressure, and retention time. After supercritical water oxidation, the efficiencies of removal of COD and TOC reached 98.8% and 97.6%, respectively, under the conditions that the concentrations of COD, TOC, and BOD in untreated leachate were 8119 mg/L, 2289 mg/L, and 971 mg/L, respectively; the reaction temperature was 405℃; pressure was 25 MPa; and the retention time was 37.1 seconds. The results show that supercritical water oxidation could effectively improve the biodegradability of landfill leachate. The ratio of biodegradability of leachate increased from 0.12 to 0.55.

Key words: supercritical water; municipal waste landfill leachate; advanced oxidation; reaction temperature; reaction pressure; retention time

生活垃圾在填埋和焚烧前堆积过程中,由于雨水的淋刷以及垃圾中含有的水份渐出而产生大量的渗滤液。垃圾渗滤液具有污染物浓度高、毒性大、重金属含量高、难生物降解等特点,是一种非常难处理的高浓度废水。目前对渗滤液的处理多采用常规的处理技术,主要有以上流式厌氧污泥床反应器(up-flow anaerobic sludge bed/blanket, UASB)、厌氧内循环(internal cyclic, IC)为代表的生化处理法,以絮凝

基金项目:国家自然科学基金(U1404523)
作者简介:龚为进(1977—),男,副教授,博士,主要从事超临界水处理技术研究。E-mail:9767754@qq.com

沉淀、膜分离为代表的物化处理以及多种处理工艺的组合^[1-5]。

采用高级氧化技术对废水进行深度处理,去除难降解有机物,是当今研究的热点。超临界水氧化是一种专门处理高浓度、难降解、高毒性废水的高级氧化技术,通过反应过程中产生高氧化性能的自由基对难降解有机物进行分解,具有反应速度快、处理效果好、适用范围广等特点。针对垃圾渗滤液的超临界水氧化研究已经有文献报道^[6-9],笔者以河南省某地的生活垃圾填埋场渗滤液为研究对象,利用间歇式超临界水反应装置对其进行处理,以探讨反应温度、压力、停留时间等参数对 COD 和 TOC 的去除以及渗滤液可生化性变化趋势的影响。

1 试验介绍

1.1 试验装置

试验采用的超临界水反应装置为江苏海安华安石油科研仪器有限公司生产的间歇式高温高压反应釜,该装置设计最大温度 600℃,最高压力 40 MPa,反应釜体积为 600 mL。反应装置示意图见图 1。

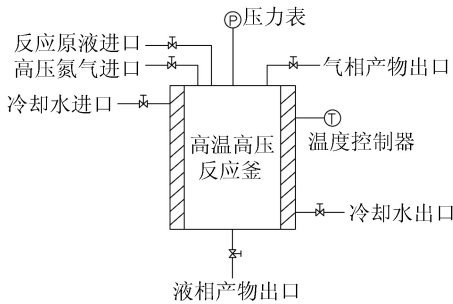


图 1 超临界水反应装置示意图

1.2 试验材料

试验所用渗滤液取自河南某地生活垃圾填埋场渗滤液调节池,颜色为深褐色,气味恶臭,COD、TOC 和 BOD 的质量浓度分别为 8 119、2 289、971 mg/L,生化比为 0.12。

试验所用药品主要有 30% 过氧化氢 (H_2O_2) ;分析 COD、TOC 和 BOD 所用试剂均从市场购买,分析纯级别;氮气,纯度大于 99%。

1.3 试验设计

试验的最终目的是获得超临界水氧化处理垃圾渗滤液的最佳反应条件,因此需要进行正交试验。由于有关用超临界水氧化技术对垃圾渗滤液进行处理研究的报道并不多,且不同地区垃圾填埋场渗滤液的水质有很大的差别,因此为了获得准确的最佳反应条件,先设计进行单因子影响试验,分别考察反应温度、压力、停留时间对渗滤液 COD、TOC 去除率的影响,获得单个影响因子有效的阈值后,为下一步

的正交试验提供合理的数据范围,再进行正交试验,从而确定最佳的反应条件,这样可以大大减少正交试验的工作量。

本次单因子影响试验确定的反应条件为:温度 320 ~ 430℃,压力 18 ~ 28 MPa,停留时间 15 ~ 40 s。

1.4 试验步骤

步骤 1:反应开始之前,打开高压氮气钢瓶出口阀,高压氮气进入反应装置,检查装置及各阀门的气密性;

步骤 2:在气密性完好情况下,继续进氮气充满反应釜;

步骤 3:预先将一定量的氧化剂加入到渗滤液中,再用手摇高压加料泵将渗滤液和氧化剂混合液打入反应器,控制液体容积不超过反应釜容积的 1/3。

步骤 4:打开电加热装置和温控装置,控制反应釜内的温度和压力在设定的试验条件下反应。

步骤 5:当达到设定的反应温度和压力,并稳定后开始计时,在达到设定的反应时间后,反应结束,关闭电加热装置,同时打开水冷装置,对反应釜进行降温。

步骤 6:待反应釜内温度冷却至 50℃ 以下后,收集反应气相和液相产物并进行分析。

1.5 分析方法

采用滴定法原理测量 COD(572 型 COD 快速测定仪,上海精密仪器公司);采用压差法测量 BOD,测量范围 0 ~ 1 000 mg/L(870H 型 BOD 测定仪,上海海恒机电仪表有限公司);采用燃烧催化氧化法测定 TOC(岛津 TOC-V 分析仪)。

2 试验结果与分析

大量超临界水氧化研究文献表明,反应温度、压力、氧化剂量、停留时间和催化剂量是影响反应效果的主要因素。笔者结合文献和实际情况,主要考察反应温度、压力和停留时间 3 个因素对渗滤液中 COD 和 TOC 去除效果的影响。主要原因是温度的变化会引起反应速率常数的变化,一般情况下,温度升高有利于有机物的氧化分解。而压力会影响水的密度,从而影响到反应物的浓度,另外,压力亦可直接影响反应速率常数,一般来说,压力升高有利于反应速度的加快。一般情况下反应时间越长,反应会进行的越充分,有利于污染物的降解。

本次试验氧化剂采用 30% 过氧化氢,结合文献和试验确定氧化剂投加量为理论需要量的 2.5 倍,即氧化剂过量比 r 为 2.5。试验采用单因素变量法,探寻渗滤液降解的最佳反应条件。

2.1 反应温度

首先考察反应温度对 COD 和 TOC 去除效果的影响。在氧化剂过量比 r 为 2.5, 压力为 25 MPa, 停留时间 30 s 的条件下进行反应, 控制温度变化范围为 320 ~ 430℃, 试验结果见图 2。

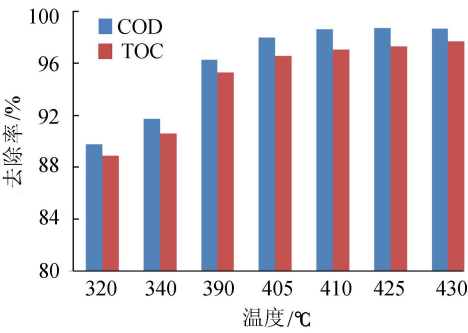


图2 反应温度对 COD 和 TOC 去除率的影响

由图 2 可知, COD 和 TOC 去除率随着反应温度的升高而升高, 当温度从亚临界状态的 320℃ 升高到超临界状态的 430℃ 时, COD 和 TOC 去除率分别从 89.8% 和 88% 升高到 98.7% 和 97.6%。但当温度达到 405℃ 后, 继续升高温度, COD 和 TOC 去除率提高不明显。温度从 405℃ 升高到 430℃, COD 去除率从 98% 提高到 98.7%, 仅提高 0.7%, TOC 去除率从 96.6% 提高到 97.6%, 仅提高 1.0%。可见在处理垃圾渗滤液时, 温度的设置需要综合考虑处理效果和经济成本, 选择 405℃ 比较合适。

2.2 反应压力

在氧化剂过量比 r 为 2.5, 反应温度 405℃, 停留时间 30 s 的条件下进行反应, 考察反应压力对 COD 和 TOC 去除效果的影响。控制压力变化范围为 18 ~ 28 MPa, 试验结果见图 3。

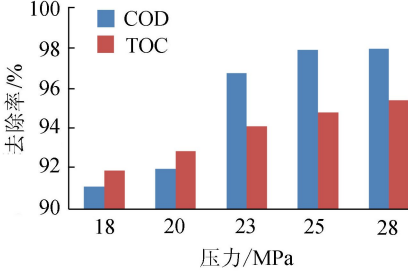


图3 反应压力对 COD 和 TOC 去除率的影响

从图 3 可以看出, COD 和 TOC 去除率基本上都随着压力的升高而不断上升, 但是 TOC 去除率上升趋势变化较缓。而 COD 去除率在压力为 20 MPa 以下时较低, 只有 92%。而当压力升高到 23 MPa 时, 去除率升高到 96.7%, 而再继续升高压力时, 其上升趋势变缓, 在压力为 28 MPa 时, 去除率为 97.9%, 只提高了 1.2%。由此, 可见压力对 COD 和 TOC 去除率的影响不如温度影响大, 考虑到设备的

安全性, 在处理垃圾渗滤液时, 较为安全有效的压力条件是 25 MPa。

2.3 停留时间

在氧化剂过量比 r 为 2.5, 反应温度 405℃, 反应压力 25 MPa 的条件下进行反应, 考察反应停留时间对 COD 和 TOC 去除效果的影响。控制停留时间的变化范围为 18 ~ 40 s, 试验结果见图 4。

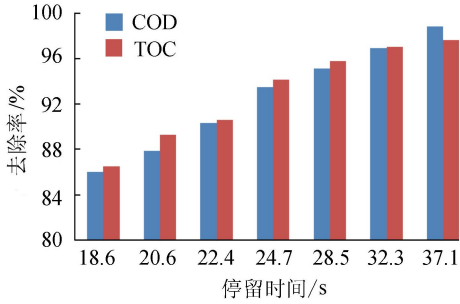


图4 停留时间对 COD 和 TOC 去除率的影响

由图 4 可以看出, 延长反应时间能有效地提高 COD 和 TOC 的去除率。当反应停留时间从 18.6 s 延长到 37.1 s 时, COD 和 TOC 的去除率分别从 86% 和 86.5% 提高到 98.8% 和 97.6%。由于渗滤液中有有机污染浓度高, 在反应过程中可提供反应所需的部分热能, 所以反应时间的适当延长不仅会有效提高去除效率, 而且不会明显增加处理成本。因此, 在处理渗滤液时, 适宜的反应停留时间是 37.1 s。

2.4 渗滤液可生化性的变化

在氧化剂过量比 r 为 2.5, 反应温度 405℃, 反应压力 25 MPa, 不同停留时间的条件下, 对反应后液相产物进行水质分析, 反应后渗滤液水质情况见表 1。

表1 不同停留时间下反应后渗滤液水质

停留时间/s	$\rho(\text{COD})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{BOD})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	生化比
37.1	97	54	0.55
32.3	252	105	0.42
28.5	398	196	0.49
24.7	528	212	0.40
22.4	788	375	0.48
20.6	982	496	0.50
18.6	1137	516	0.45

由表 2 可以看出, 经超临界水氧化处理后, 渗滤液的可生化性得到了明显提高, 由原来的 0.12 提高到 0.4 ~ 0.55。考虑到生物处理的低成本和超临界水氧化的高运行费用, 在必要时, 可将该方法和生物处理工艺相结合, 作为生物处理的预处理, 以降低整体处理系统的运行费用。

3 结 论

a. 生活垃圾渗滤液 COD 和 TOC 的去除率分别随着反应温度的升高而升高, 当温度从 320℃ 升高

到 405℃ 时, COD 和 TOC 去除率分别从 89.8% 和 88% 升高到 98% 和 96.6%。但是, 继续升高温度, COD 和 TOC 去除率提高不明显。

b. 压力对 COD 和 TOC 去除率的影响不如反应温度影响大。当压力达到 28 MPa 时, COD 和 TOC 的去除率分别为 97.9% 和 95.4%。

c. 延长停留时间能有效地提高 COD 和 TOC 的去除率。当停留时间从 18.6 s 延长到 37.1 s 时, COD 和 TOC 的去除率分别从 86% 和 86.5% 提高到 98.8% 和 97.6%。

d. 超临界水氧化处理能显著提高渗滤液的可生化性, 其生化比值由反应前的 0.12 提高到 0.55。

参考文献:

[1] 王小飞,王增长. MAP-Fenton 法预处理垃圾渗滤液的实验研究[J]. 环境污染与防治, 2015, 37(10): 42-47. (WANG Xiaofei, WANG Zhengzhang. Experimental study on pretreatment of landfill leachate by MAP-Fenton[J]. Environmental Pollution and Control, 2015, 37(10): 42-47. (in Chinese))

[2] 王罕,蒋文化,马三剑. UASB+MBR+NF 处理焚烧垃圾渗滤液的设计及运行[J]. 工业水处理, 2014, 34(11): 87-89. (WANG Han, JIANG Wenhua, MA Sanjian. Design and operation of treatment of landfill leachate by UASB+MBR+NF[J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(11): 87-89. (in Chinese))

[3] 于昕,林庚. 微电解-UASB 组合工艺处理城市垃圾渗滤液[J]. 工业水处理, 2011, 31(3): 30-32. (YU Xin, LIN Geng. Treatment of municipal landfill leachate by combined process of micro electrolysis and UASB[J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(3): 30-32. (in Chinese))

[4] 高艳娇,赵丽红,李慧婷,等. 厌氧复合床/生物接触氧化反应器处理垃圾渗滤液[J]. 环境污染与防治, 2009, 31

(6): 47-49. (GAO Yanjiao, ZHAO Lihong, LI Huiting, et al. Treatment of landfill leachate by upflow blanket filter/biological contact oxidation reactor[J]. Environmental Pollution and Control, 2009, 31(6): 47-49. (in Chinese))

[5] 熊小京,简海霞. A/O MBR 与 BAF 组合工艺处理垃圾渗滤液[J]. 工业水处理, 2007, 27(9): 39-41. (XIONG Xiaojing, JIAN Haixia. Treatment of landfill leachate by combined process of A/O MBR and BAF[J]. Industrial Water Treatment, 2007, 27(9): 39-41. (in Chinese))

[6] 刘美明,刘佩佩,龚珂. 垃圾渗滤液的超临界水氧化法处理应用研究[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(6): 87-89. (LIU Meiming, LIU Peipei, GONG Ke. Applied research of supercritical water oxidation process of landfill leachate[J]. Environmental Science and Management, 2010, 35(6): 87-89. (in Chinese))

[7] 公彦猛,王树众,肖旻砚,等. 垃圾渗滤液超临界水氧化处理的研究现状[J]. 工业水处理, 2014, 34(1): 5-9. (GONG Yanmeng, WANG Shuzhong, XIAO Minyan, et al. Research status of supercritical water oxidation treatment of landfill leachate[J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(1): 5-9. (in Chinese))

[8] 李晶晶,潘军,董泽琴,等. 超临界水氧化法处理垃圾渗滤液的研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(8): 206-209. (LI Jingjing, PAN Jun, DONG Zeqin, et al. Study on landfill leachate treatment by supercritical water oxidation[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 38(8): 206-209. (in Chinese))

[9] 李晶晶,潘军,董泽琴. Fenton 法与超临界水氧化法联用处理垃圾渗滤液研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(3): 89-92. (LI Jingjing, PAN Jun, DONG Zeqin. Study on the treatment of landfill leachate by Fenton combined with supercritical water oxidation[J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(3): 89-92. (in Chinese))

(收稿日期: 2016-06-15 编辑: 王 芳)

(上接第 12 页)

[6] U S Environmental Protection Agency. Guidance for federal land management in the Chesapeake Bay Watershed[EB/OL]. [2010-05-10]. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/chesbay_chap05.pdf.

[7] Center for Watershed Protection. District of columbia stormwater management guidebook[M]. Ellicott City: Center for Watershed Protection, 2013.

[8] 李小静,李俊奇,王文亮. 美国雨水管理标准剖析及其对我国的启示[J]. 给水排水, 2014(6): 119-123. (LI Xiaojing, LI Junqi, WANG Wenliang. Analysis and inspiration of urban stormwater management system design standards in United State[J]. Water & Wastewater Engineering, 2014, 40(6): 119-123. (in Chinese))

[9] 王文亮,李俊奇,车伍,等. 雨水径流总量控制目标确定

与落地的若干问题探讨[J]. 给水排水. 2016(10): 61-69. (WANG Wenliang, LI Junqi, CHE Wu, et al. Discussion on several problems of determining and implementing total rainfall runoff volume capture target[J]. Water & Wastewater Engineering, 2016(10): 61-69. (in Chinese))

[10] SHESTHA S, FANG Xing, LI Junqi. Mapping the 95th percentile daily rainfall in the contiguous U. S[EB/OL]. [2013-10-11]. <http://ascelibrary.org/doi/pdf/10.1061/9780784412947.021>.

[11] SHESTHA S, FANG Xing, ZECH W C. “What should be the 95th percentile rainfall event depths?”[J]. ASCE Journal of Irrigation and Drainage Engineering, 2013, 140(1): 1-5.

(收稿日期: 2016-12-16 编辑: 彭桃英)