

羟基自由基高级氧化用于预处理垃圾渗滤液

王理霞, 杜俊琪, 刘伟*

(北京化工大学化学工程学院, 膜分离过程与技术北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要: 结合羟基自由基活性氧高级氧化技术处理垃圾渗滤液的工程应用, 探讨了化学沉淀-混凝与超声-活性氧氧化联合作用处理垃圾渗滤液的预处理过程, 并优化了工艺操作参数, 最终使得垃圾渗滤液处理结果为 COD 总去除率为 62%~65%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率为 65%~70%, 色度降低 96%, 并大大消除了臭味, 为后续生物处理打下了良好基础。

关键词: 垃圾渗滤液; 清洁处理; 混凝-化学沉淀; 活性氧高级氧化; 除臭

中图分类号: X791

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)10-0146-04

Treatment of landfill leachate by advanced oxidation technology based on hydroxyl radical activated oxygen

WANG Li-xia, DU Jun-qi, LIU Wei*

(Beijing Key Laboratory of Membrane Science and Technology, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Based on the application of hydroxyl-radical-activated-oxygen advanced oxidation technology in the treatment of landfill leachate, the synergistic effect of chemical precipitation-coagulation and activated oxygen-ultrasonic oxidation on the pretreatment of landfill leachate is studied. The process operating parameters are also optimized. Under the optimal condition, the total removal rate of COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ are 62% - 65% and 65% - 70%, respectively. The chromaticity can be decreased by 96% and its smell is greatly eliminated. It makes a good foundation for subsequent biological treatment.

Key words: landfill leachate; cleaning treatment; chemical precipitation-coagulation; activated oxygen-ultrasonic oxidation; deodorization

垃圾渗滤液是垃圾卫生填埋区排出的填埋过程中产生的废水, 通常含有复杂的高浓度有机物^[1], 而且还会造成污染土壤和水体、传播疾病及破坏环境等严重危害, 所以需要经过处理后才能排放到环境当中。

垃圾渗滤液的处理方式主要有物理法、化学法、生物法以及不同处理方式的组合^[2]。渗滤液中氨氮和有机物浓度高、水质水量变化大、成分复杂、营养元素比例失调^[3], 只采用传统的生物处理技术很难达到理想效果^[4]。《生活垃圾填埋场污染控制标准(GB 16889—2008)》颁布实施后, 目前国内垃圾渗滤液实际处理都是采用物化法+生物法+深度处理(包括化学氧化和膜过滤甚至活性炭吸附等)的流程。采用物化法对垃圾渗滤液进行预处理主要是去除 COD、氨氮及重金属, 以提高其可生化性, 改善后续处理工艺的运行状态。但是传统的物化处理技术如吸附法、沉淀法、电化学法及膜处理均存在较多问题^[5], 造成物化处理成本高, 不适用于大水量垃圾渗滤液的处理^[6]。为了降低预处理成本, 提高处理效率, 高级氧化技术^[7]的应用从另外一个角度来处理垃圾渗滤液, 不仅可扩大工艺选择空间, 而且还

能推进处理渗滤液的技术革新。

本文中采用化学沉淀-混凝与超声-活性氧高级氧化技术联合预处理垃圾渗滤液, 探讨了絮凝剂种类、沉淀条件、氧化 pH 及超声等对 COD 去除率和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响。

1 实验部分

1.1 实验装置与流程

垃圾渗滤液处理系统主要包括物化处理和生物处理 2 部分, 经过该处理过程, 其出水水质可达到国家中水水质标准。处理系统流程如图 1 所示。

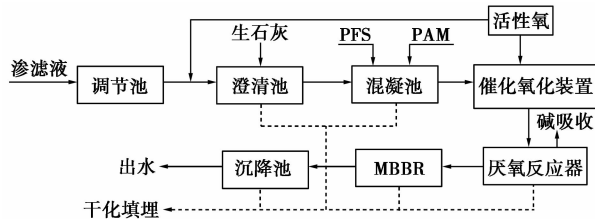


图 1 处理系统流程示意图

本文中通过实验只探讨了图 1 处理系统中澄清、混凝及催化氧化等预处理过程对垃圾渗滤液水质的影响。

收稿日期: 2014-04-03

作者简介: 王理霞(1988-), 女, 硕士; 刘伟(1962-), 女, 硕士, 教授, 主要从事工业水处理、有机废气吸附与催化氧化、结焦催化剂再生动力学等研究, 通讯联系人, 13522693491, liuw@mail.buct.edu.cn。

实验中取 30 mL 废水放入 50 mL 玻璃离心管内,然后依次加入一定量的生石灰、絮凝剂和助凝剂,并调节其 pH,沉淀一定时间后离心,然后取上清液测定其水质的 COD、含氮量等参数指标,以确定适宜的药剂组合和投药量。最后对处理后的水进行超声波辅助高级氧化处理,并测定其 COD 来确定适宜的高级氧化操作参数,得到适合于可生化性的水质用于后续工艺进行水处理。

1.2 废水水质

实验用水取自生活垃圾填埋场,其水质情况如表 1。

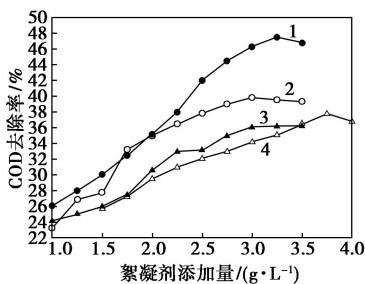
表 1 废水水质

pH	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	色度	水温/°C
6.5~7.0	16000~20000	800~1000	16460	18~25

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂种类及投加量对 COD 去除率的影响

实验过程中分别选取 4 种不同的絮凝剂 PAC、PAS、PFC 和 PFS 对废水进行絮凝处理,以考察絮凝剂种类及其投加量对 COD 去除率的影响,实验结果如图 2 所示。



1—PFS;2—PAC;3—PFC;4—PAS

图 2 不同种类的絮凝剂对 COD 去除率的影响

由图 2 可以看出,COD 去除率均随着 4 种絮凝剂投加量的增加而增加,并达到稳定去除率。这主要是因为,污水中含有悬浮性、胶体性和溶解性 3 种物理形态的有机污染物^[8],絮凝剂的加入主要是中和胶体及悬浮物表面的电荷,破坏悬浮胶体的稳定性,削弱胶体和悬浮物颗粒间的静电排斥力,从而使污水中易沉淀的悬浮性有机物、细小悬浮性及胶体性有机物得以聚集成大分子而去除。随着絮凝剂添加量的增加,中和的电荷越来越多,悬浮胶体的稳定性越来越差,胶体性颗粒聚集形成细小的凝聚体并聚集形成大体积的絮凝物越来越多,因此 COD 去除率越来越高,直到其达到最大稳定去除率。

另外还可以看出,絮凝剂 PFS 的絮凝效果最好,其投加量为 3.0 g/L 时,COD 去除率为 46.3%。主要是因为 PFS 的聚合物基团的体积较大,对胶体性颗粒形成的细小凝聚体的连带作用强,从而能够较好地快速形成较大体积的絮凝物。因此在此垃圾渗滤液的处理过程中可以选择 PFS 作为适宜的絮凝剂。

2.2 助凝剂投加量对 COD 去除率的影响

在 0.05~0.40 mg/L 范围内,加入不同量的助凝剂 PAM(聚丙烯酰胺),考察助凝剂 PAM 投加量对 COD 去除率的影响,实验结果如图 3 所示。

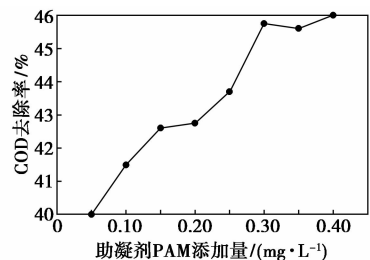


图 3 PAM 添加量对 COD 去除率的影响

(上接第 145 页)

- [2] 蔺华林,李克健,赵利军.煤制天然气高温甲烷化催化剂研究进展[J].化工进展,2011,30(8):1739-1742.
- [3] 陈尚伟,程晓勇.绝热固定床反应器的参数灵敏性[J].化学研究与应用,2000,12(1):109-120.
- [4] 吴连弟,陈幸达,王文明,等.两种煤气甲烷化反应器的模拟和比较[J].煤炭转化,2006,29(2):70-74.
- [5] 王樟茂.化学反应器的设计-固定床反应器的设计[J].云南化工,1996,15(2):59-62.
- [6] 浙江大学化学工程组.化学反应技术开发的理论与应用[J].石油化工,1978,6(4):417-428.
- [7] 宏存茂,徐美珍,杨惠星.固定床反应器中催化剂外表面与气相间的温度差和浓度差[J].石油炼制,1979,(7):30-36.

- [8] 李浦,王树青,王骥程.固定床反应器的控制[J].抚顺石油学院学报,1989,18(2):46-50.
- [9] 刘良宏,袁渭康.固定床反应器的控制[J].化工学报,1996,47(6):727-739.
- [10] 黄艳辉,廖代伟,林国栋,等.煤制合成天然气用甲烷化催化剂的研发进展[J].厦门大学学报:自然科学版,2011,50(s1):21-23.
- [11] 安建生,李小定,李新怀.煤制天然气高 CO 甲烷化的研究进展[J].化工设计通讯,2012,38(2):13-16.
- [12] 周波,张荣成,雷振有,等.反应过程与技术[M].2版.北京:高等教育出版社,2012.
- [13] 中国石化集团上海工程有限公司.化工工艺设计手册[M].4版.北京:化学工业出版社,2009. ■

由图 3 可以看出,随着 PAM 投加量的增加,COD 去除率逐渐增加,当助凝剂投加量为 0.30 mg/L 时,COD 去除率趋于稳定,达到 46%。主要是因为 PAM 可以与悬浮物之间结合形成较多的氢键连接,使悬浮性和胶体性物质互相接触,将分散相连接在一起使小颗粒聚集形成较大体积的聚集体而沉降。随着 PAM 投加量的增加,形成的氢键连接增多,由于牵连作用生成的聚集体增多,沉淀量增加,所以 COD 去除率增加。因此在此垃圾渗滤液的处理过程中可以选择 PAM 的投加量为 0.30 mg/L。

2.3 pH 对 COD 去除率的影响

沉淀时调节 pH 分别为 6、7、8、9、10,考察不同的反应 pH 对 COD 去除率的影响,实验结果如图 4 所示。

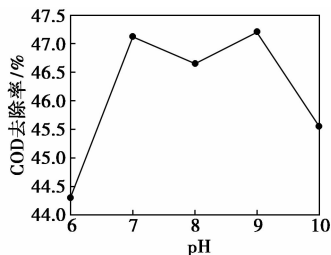


图 4 pH 对 COD 去除率的影响

由图 4 可以看出,当 pH 在 7~9 时,COD 的去除率较高,维持在 46% 左右,这主要是因为 pH 在 7~9 时,刚好是胶体沉淀的等电点附近,迫使胶体大量聚集析出而沉淀,所以反应 pH 在 7~9 之间时 COD 去除率较高。

2.4 沉淀时间对 COD 去除率的影响

沉淀过程中分别沉淀 10、20、30、40、50 min。考察不同沉淀时间对 COD 去除率的影响,实验结果如图 5 所示。

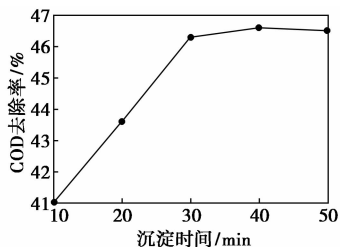


图 5 沉淀时间对 COD 去除率的影响

由图 5 可以看出,随着沉淀时间的增加,COD 去除率增加,当沉淀时间达到 30 min 时,COD 去除率趋于稳定,为 46.5%,主要是因为随着沉淀时间的增加,参与聚集沉降的胶体量增加,当沉淀时间过长(>30 min),沉淀过程达到饱和状态,COD 去除率趋于稳定,所以反应沉淀时间可以选择 30 min。

2.5 生石灰投加量对氨氮去除率的影响

处理过程中加入不同体积的饱和石灰水,考察

不同的生石灰投加量对氨氮去除率的影响,实验结果如图 6 所示。

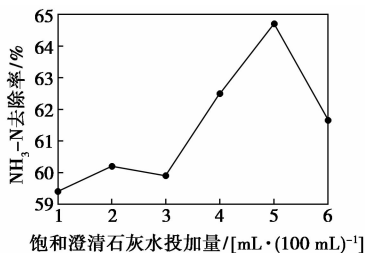


图 6 饱和澄清石灰水添加量对 NH₃-N 去除率的影响

由图 6 可以看出,随着饱和澄清石灰水投加量的增加,氨氮去除率也随之增加,当饱和澄清石灰水的投加量为 5% (即 100 mL 渗滤液中加入 5 mL 石灰水)时,NH₃-N 去除率达到最大,为 47.2%,同时由于石灰的引入,恰好将絮凝反应时的 pH 调节到了 7~8,达到了絮凝最优 pH 条件,所以无需专门调节 pH。根据常温 20℃ 下氢氧化钙的溶解度为 0.165% 换算出此时相应的生石灰投加量为 0.062 5 g/L。

石灰混凝法主要是通过生成难溶性沉淀物的吸附作用使溶解性有机物得到有效去除^[9]。加入生石灰能够生成难溶性的氢氧化物 Ca(OH)₂,可以把胶粒或细微悬浮物作为晶核或吸附质从而将悬浮性有机物一起除去,具有网捕卷带的作用。随着生石灰投入量的增加,聚集吸附的悬浮物越多,因此去除率相应增加,但是当投入量过大时,将引起反应 pH 增大,会使部分有机物沉淀溶解,所以生石灰适宜的投加量为 0.062 5 g/L。

2.6 活性氧药剂投加量对 COD 去除率的影响

活性氧高级氧化过程中加入不同量的 38.2 g/L 的活性氧药剂(活性氧浓度以 H₂O₂ 浓度计),考察不同的活性氧投加量对 COD 去除率的影响,实验结果如图 7 所示。

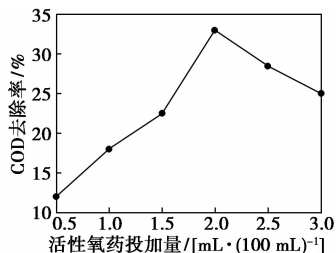


图 7 活性氧药剂添加量对 COD 去除率的影响

由图 7 可以看出,随着活性氧药剂投加量的增加,COD 去除率先增加,达到最大值时又逐渐下降,当投加量为 2% (即 100 mL 水样中加入 2 mL 药剂)

时,COD去除率可达最高,为32%左右。主要因为,活性氧药剂中含有羟基自由基活性氧,其氧化电位仅次于氟为2.80 V,具有很强的氧化作用,能够与有机物进行羟基取代反应、脱氢反应和电子转移反应,从而使有机物被直接氧化分解成 CO_2 和 H_2O 而去除。

另外,垃圾渗滤液直接加入活性氧处理后,颜色会逐渐变淡,且生成大量沉淀,这主要是因为活性氧的存在改变了物质的Z电位,活性氧的氧化性对垃圾渗滤液起到有效的脱色和除臭作用,能够去除含双键的带色基团,而且能够导致病原微生物的通透性、酶、蛋白质及核酸等遭到破坏,从而使病原微生物死亡,使水中 $10^6 \sim 10^7$ 数量级的大肠杆菌的去除率达99.9%以上^[10];另外还可以去除导致异味的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 H_2S 等。所以随着活性氧药剂加入量的增加,臭味最终被大大消除。

2.7 超声反应时间对COD去除率的影响

在超声环境中分别作用1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h,考察氧化时不同超声处理时间对COD去除率的影响,实验结果如图8所示。

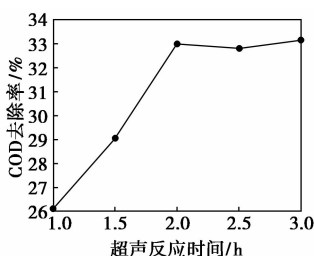


图8 超声反应时间对COD去除率的影响

由图8可以看出,随着超声反应时间的增加,去除率逐渐增加并稳定在最大值33%左右。主要是因为超声有致热和非致热2种作用。致热作用下,可以使分子运动加快,并且为反应活化能提供相应的能量,提高反应速率,最终导致COD的去除效果较好;非致热作用,即超声空化作用,可破坏液相分子间引力,形成空化泡,空化泡进一步坍塌,形成空化效应,导致在极短时间内,使空化泡内部和周围极小空间内形成5 000 K高温和 10^8 Pa高压^[11],从而使有机物降解。另外在这种高温高压的状态下,水分子可以热解生成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 等自由基以及由自由基互相结合产生的 H_2O_2 和 O_3 等强氧化剂,进一步氧化降解有机物,所以超声作用时间增加,COD去除率增加。

3 结论

垃圾渗滤液经过化学沉淀-混凝和超声-羟基

自由基高级氧化联合预处理过程,在絮凝剂PFS 3.0 g/L,助凝剂PAM 3.0 mg/L,反应pH 7~9,饱和澄清石灰水投加量体积分数5%,沉淀时间30 min,在投加活性氧药剂和超声时间3 h的工艺条件下,渗滤液的COD总去除率为62%~65%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率为65%~70%,色度降低96%,臭味大大消除,为后续生物处理打下了良好基础。但是活性氧作为关键性因素处理垃圾渗滤液的合适操作条件及其强化手段还需进一步研究。

与传统的物化法预处理流程相比,该处理工艺具有工艺简单、处理时间短、药剂耗量小及适应水力负荷变动能力强的优点,而且渗滤液经过该预处理系统和后续生物处理后能够达到中水回用的标准。针对我国中小城镇多,污水排放量大的特点,采用此工艺处理城镇中低浓度的生活污水,在经济上可行,并可进行实际应用。

参考文献

- [1] Kjeldsen P, Barlaz M A, Rooker A P. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2002, 32(4): 297-336.
- [2] Renou S, Givaudan J G, Poulain S. Landfill leachate treatment: Review and opportunity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 150(3): 468-493.
- [3] Haydar M M, Khire M V. Leachate recirculation using horizontal trenches in bioreactor landfills [J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2005, 131(7): 837-847.
- [4] Liu Guotao, Zhang Zhen, Peng Xuya. The effect of leachate collection layer structure on leachate quality in semi-aerobic landfill: A pilot study [J]. *Applied Mechanics and Civil Engineering*, 2012, 11(2): 192-197.
- [5] 孙友, 张超, 李本高. 物化法处理垃圾渗滤液的研究进展 [J]. *工业水处理*, 2013, 33(1): 1-5.
- [6] Christensen T H, Kjeldsen P, Bjerg P L. Biogeochemistry of landfill leachate plumes [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(7/8): 659-718.
- [7] Anfruns A, Gabarro J, Gonzalez-Olmos R, et al. Coupling anammox and advanced oxidation-based technologies for mature landfill leachate treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 258(2): 27-34.
- [8] Zhen Yang, Han Yan, Hu Yang. Flocculation performance and mechanism of graphene oxide for removal of various contaminants from water [J]. *Water Research*, 2013, 47(9): 3037-3046.
- [9] Schmidt I, Sliemers O, Schmid M. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater [J]. *Fems Microbiology Reviews*, 2003, 27(4): 481-492.
- [10] 刘刚, 杜俊琪, 童志勇, 等. 羟基自由基活性氧用于中水处理 [J]. *工业水处理*, 2009, 29(3): 81-83.
- [11] Mason T J. *Practical sonochemistry* [M]. London: Ellis Horwood, 1991: 17-21. ■