

环境治理与水资源利用技术前沿学术研究著作丛书

垃圾渗滤液磁混凝 /催化氧化治理技术

LAJI SHENLÜYE CIHUNNING /

CUIHUA Y ANGHUA
ZHILIJISHU



刘占孟 胡锋平 闵 凯 万艳红 兰 蔚 ◎著

环境治理与水资源利用技术前沿学术研究著作丛书

垃圾渗滤液磁混凝 /催化氧化治理技术

刘占孟 胡锋平 闵 凯 著
万艳红 兰 蔚



武汉理工大学出版社

· 武 汉 ·

内 容 简 介

垃圾渗滤液是指来源于垃圾填埋场中垃圾本身含有的水分、进入填埋场的雨雪水及其他水分,扣除垃圾、覆土层的饱和持水量,并经过垃圾层和覆土层而形成的一种高浓度的有机废水。本书主要包括垃圾渗滤液磁絮凝、催化氧化及其相关组合技术研究。本书结合作者多年的研究,力图系统地整合基于磁絮凝、催化氧化方法的垃圾渗滤液治理的相关技术与理论。在内容上,以磁絮凝、过硫酸盐氧化、臭氧/过硫酸盐耦合氧化技术等为主线,突出展示垃圾渗滤液的磁混凝/催化氧化治理这一重要研究方向,力求全面系统地反映该领域的最新研究成果和发展趋势,并以现代的观点和全新的思路探讨解决基于垃圾渗滤液潜在污染的城市水环境危机的途径。

本书是关于垃圾渗滤液预处理及综合治理方向的研究著作,主要包括垃圾渗滤液产生、性质及危害,垃圾渗滤液的预处理技术以及深度治理技术。本书结合作者多年的研究,力图系统地整合基于物化方法的垃圾渗滤液预处理及深度治理的相关技术与理论。在内容上,以絮凝、高级氧化、吸附、膜技术领域为主,突出展示垃圾渗滤液的物化预处理及深度治理这一重要研究方向,力求全面系统地反映该领域的最新研究成果和发展趋势,并从现代的观点和全新的思路探讨解决基于垃圾渗滤液潜在污染的城市水环境危机的途径。

图书在版编目(CIP)数据

垃圾渗滤液磁混凝/催化氧化治理技术/刘占孟等著. —武汉:武汉理工大学出版社,2018.8
ISBN 978-7-5629-5723-2

I. ①垃… II. ①刘… III. ①滤液-垃圾处理-研究 IV. ①X705

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 187085 号

项目负责人:张淑芳

责任编辑:王一维

责任校对:张莉娟

封面设计:匠心文化

出版发行:武汉理工大学出版社

地址:武汉市洪山区珞狮路 122 号

邮编:430070

网址:<http://www.wutp.com.cn>

经 销 者:各地新华书店

印 刷 者:武汉市天星美润设计印务有限公司

开 本:787×1092 1/16

印 张:15.5

字 数:368 千字

版 次:2018 年 8 月第 1 版

印 次:2018 年 8 月第 1 次印刷

定 价:98.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:027-87391631 87664138 87785758 87165708(传真)

• 版权所有,盗版必究 •

前 言

垃圾渗滤液是一种成分异常复杂的液态污染物,被列入我国优先控制污染物的“黑名单”。作为地表水及地下水的潜在污染源,垃圾渗滤液已严重威胁着我国城市水环境安全。对垃圾渗滤液进行有效、合理的处理与处置,避免造成对周围环境的二次污染已成为城市环境中亟待解决的问题,垃圾渗滤液的处理一直是近些年来污水处理研究领域的热点和难点。

在各方面特别是运行成本方面,生物工艺具有独特的优势而成为渗滤液处理的首选和主流工艺。但是随着填埋年限的增加,渗滤液 COD、氨氮等浓度增加,有机污染物的可生物降解比例下降,而且 C、N、P 营养比例失调,生物处理工艺显得更为困难,往往不能达到排放要求。鉴于单一的处理单元难以满足处理要求,通常情况下将物理、化学、生物工艺联合起来处理渗滤液。

絮凝技术具有反应迅速、处理时间短、受温度等外界因素影响小、能迅速调整投药量以适应水质变化等优点。絮凝是水处理特别是前处理或后处理的重要单元操作之一,对高浓度废水处理往往是必不可少的步骤之一,是渗滤液的主要预(终)处理工艺。在废水的混凝过程中,混凝效果主要取决于混凝剂的自身特性和混凝设备,而混凝剂是关键因素。

高级氧化是有效降解有机物的氧化技术,主要包括电催化氧化、光催化氧化、化学氧化、Fenton 氧化、臭氧氧化及其组合等技术,代表着垃圾渗滤液深度处理的研究方向。近年来,采用高级氧化技术在处理垃圾渗滤液方面取得了良好的成效,能有效地氧化降解渗滤液中的难降解有机物,并能大幅度地提升渗滤液的可生化性。可以将其作为预处理工艺或者深度处理工艺与其他的方法结合,具有处理效果好、设备投资较少、成本较低等优点,在处理垃圾渗滤液中具有很好的应用前景。

高级氧化在废水治理领域中的潜力与优势已被广泛关注,众多研究者证实其主要机制是羟基自由基氧化。基于硫酸根自由基治理有机废水,是近些年来高级氧化技术研究中的新领域。硫酸根自由基通过活化过硫酸盐,主要活化方式有热活化、紫外光活化及过渡金属活化等。采用新型高级氧化技术硫酸根自由基氧化降解垃圾渗滤液,是近些年国内外新型高级氧化技术领域的研究热点,被认为是最有潜力的技术之一。

本书是一部关于垃圾渗滤液磁混凝/催化氧化处理技术的研究成果专著,是作者多年研究工作的系统总结与提升,引用了作者指导的研究生的学位论文。本书内容主要包括垃圾渗滤液磁混凝、催化氧化及其相关组合技术研究。本专著结合作者多年的研究,力图系统地整合基于磁絮凝、催化氧化方法的垃圾渗滤液治理的相关技术与理论。在内容上,以磁絮凝、过硫酸盐氧化、臭氧氧化/过硫酸盐耦合氧化技术等为主线,突出展示垃圾渗滤液的混凝/催化氧化治理这一重要研究方向,力求全面系统地反映该领域的最新研究成果和发展趋势,并从现代的观点和全新的思路探讨解决基于垃圾渗滤液潜在污染的城市水环境危机的途径。

本书由华东交通大学刘占孟、胡锋平、闵凯、万艳红、兰蔚著。本书在编写过程中,得到了国家自然科学基金(编号 51468016)、江西省自然科学基金(编号 20142BAB203027)、江西省重点研发计划项目(20151BBG70020)的资助。同时还得到了武汉理工大学出版社编辑的大力支持和帮助,一并致以深深的谢意!

囿于作者的水平,书中不妥之处,恳请读者批评指正。

作 者

2018 年 4 月

目 录

1 垃圾渗滤液综述	1
1.1 垃圾渗滤液的产生与危害	1
1.2 垃圾渗滤液的水质特性与排放标准	3
1.3 垃圾渗滤液的处理工艺	7
1.4 渗滤液处理的问题及发展方向	11
参考文献	12
2 纳米 Fe_3O_4 强化混凝预处理垃圾渗滤液	15
2.1 引言	15
2.2 MPFS 混凝沉淀- NaClO 氧化预处理垃圾渗滤液	16
2.3 MFC 强化混凝-Fenton 氧化预处理垃圾渗滤液	25
2.4 MFPAc 混凝沉淀-矿化垃圾吸附预处理垃圾渗滤液	35
2.5 磁性复合絮凝剂 MFPAc 的微观形态和絮凝机理	45
2.6 小结	54
参考文献	56
3 含铁化合物活化过硫酸盐催化氧化技术	59
3.1 引言	59
3.2 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系处理垃圾渗滤液生化尾水	62
3.3 $\text{ZVI}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系处理垃圾渗滤液生化尾水	72
3.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系处理垃圾渗滤液生化尾水	85
3.5 小结	102
参考文献	104
4 $\text{Fe-Mn}/\text{AC}$ 催化臭氧过硫酸盐处理垃圾渗滤液	108
4.1 引言	108
4.2 $\text{O}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 耦合体系处理垃圾渗滤液生化尾水的研究	112
4.3 催化剂的制备与表征	122
4.4 $\text{Fe-Mn}/\text{AC}$ 催化 $\text{O}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理垃圾渗滤液生化尾水	128
4.5 小结	140
参考文献	140

5 强化混凝/催化氧化处理垃圾渗滤液	144
5.1 引言	144
5.2 强化混凝处理垃圾渗滤液参数优化实验	148
5.3 硫酸根自由基氧化处理渗滤液参数优化实验	159
5.4 强化混凝/催化氧化处理渗滤液的机制研究.....	178
5.5 小结	190
参考文献.....	190
6 ARB/混凝/过硫酸盐氧化联合工艺处理垃圾渗滤液	194
6.1 引言	194
6.2 矿化垃圾反应床处理垃圾渗滤液	199
6.3 新型絮凝剂 PSFM 处理渗滤液生化尾水	207
6.4 过硫酸盐氧化处理垃圾渗滤液	219
6.5 垃圾渗滤液深度处理联合工艺	235
6.6 小结	238
参考文献.....	239

1 垃圾渗滤液综述

1.1 垃圾渗滤液的产生与危害

我国是经济总量位居世界第二的经济大国,近年来城镇化进程的加快和城市人口的剧增,导致大量的城市固体垃圾产生。城市固体垃圾的处理已经对我国城市环境与经济发展造成了阻碍和抑制,根据资料统计,2009年,全世界在一年内产生的固体垃圾总量高达6.42亿吨,其中27%来自我国,并且我国的城市垃圾总量仍然以每年约9%的速度增长^[2]。据统计,截至2011年年底,我国城市固体垃圾填埋占到总的垃圾处理方式的61.4%^[3]。根据城市化水平和目前城市人均生活垃圾年产量(440 kg)推算,至2030年和2050年,我国将分别产生生活垃圾 4.09×10^8 t和 5.28×10^8 t^[1]。我国和西方发达国家都主要采用卫生填埋方式处理垃圾^[4],在填埋过程中,随着时间的延长,垃圾中的水分会越来越多,当水分的含量已经超出垃圾所能承受的范围时,水分就会在重力作用下流出,渗出来的水分加上地表和地下渗水就合成了垃圾渗滤液。城市垃圾的处理越来越考验着我们人类的智慧,生活垃圾污染控制已成为我国亟待解决的重大环境问题。如何高效、合理地处理城市垃圾在填埋过程中所产生的渗滤液是我们急需解决的问题。

1.1.1 垃圾渗滤液的产生^[2,5]

垃圾渗滤液也称为渗沥水或浸出液,是指垃圾堆放和填埋过程中,由于微生物厌氧反应所分解产生的液体和雨水的沉降、地表水的浸泡而过滤出来的混合污水^[6]。

填埋场渗滤液的来源主要有:自然降水的渗入、垃圾原有的含水量、地表径流、地下水的渗入、垃圾降解生产水、地表灌溉、覆盖层材料中的水分以及蒸发作用。

(1) 自然降水的渗入:这是渗滤液的主要来源方式,它受季节、天气与降雨降雪量、降雨降雪频率、降雨降雪强度等的影响。在春天多雨季节,渗滤液总量达到峰值,渗滤液水质最优。

(2) 垃圾原有的含水量:不同地区的垃圾含水量不同,不同的垃圾收集方式也造成垃圾含水量发生变化。一般垃圾含水量在20%~50%,过水垃圾甚至达到70%以上。在垃圾压实、降解过程中,垃圾持水能力降低,导致部分初始水量释放而形成渗滤液排出。根据有关资料可知,当垃圾含水量为47%时,每吨垃圾可产生0.0722 t的渗滤液^[7]。

(3) 地表径流:地表径流是指来自地表面上坡方向的径流水。具体数字取决于填埋场地周围的地势、覆土材料的种类及渗透性能、场地的植被情况及排水设施的完善程度等。

(4) 地下水的渗入:如果填埋区坑底位于地下水以下,地下水可能会渗入填埋坑内。渗滤液的数量和性质与地下水同垃圾的接触情况、接触时间及流动方向有关。如果在设计施工中采取防渗措施,可以避免或减少地下水的渗入。

(5) 垃圾降解生产水:垃圾中的有机组分在填埋内微生物的作用下,分解生成水,其产生量与垃圾的组成、pH 值、温度和菌种等因素有关。

(6) 地表灌溉:与地面的种植情况和土壤类型有关。

(7) 覆盖层材料中的水分:随覆盖层材料进入填埋场中的水量与覆盖层物质的类型、来源以及季节有关。覆盖层物质的最大含水量可以用田间持水量来定义,即克服重力作用之后能在介质孔隙中保持的水量。典型田间持水量对于砂而言为 6%~12%,对于黏土质的土壤而言为 23%~31%。

(8) 蒸发作用:填埋场地表(垃圾层或覆盖土)的蒸发以及植被的蒸腾作用是填埋场水分消耗的重要途径。影响蒸发和蒸腾的主要因素是辐射、温度、湿度和风力等气象条件,其次是植被、土壤,以及垃圾含水量的大小及分布。

垃圾填埋场流出的水量与填埋场流进的水量是相对平衡的:水量来源有地表径流、地下渗透、垃圾自身含水、分解水以及自然降水;而垃圾填埋场水量的排出主要通过自然蒸发、植物蒸腾、地表径流、地下渗出以及垃圾渗滤液的产生。

1.1.2 垃圾渗滤液的危害

垃圾在堆放的过程中会产生大量的垃圾渗滤液,其中含有大量难以生物降解的有机污染物、氨氮以及重金属等。若不妥善处理渗滤液的排放及迁移转化,将会严重危害周围生态环境及地下水的安全,并且危害人类公共卫生健康^[8]。垃圾渗滤液中的成分复杂,能对环境造成不同的影响及危害^[5,9]。

垃圾渗滤液中含低分子量的脂肪酸类、中等分子量的富里酸类物质和高分子量的腐殖质类碳水化合物,还包括某些致癌、促癌和辅癌物质;重金属离子的溶出量增加,处理难度和成本增加,渗滤液中含有大量可能会引发疾病的病原菌及致病微生物等;过高的氨氮含量对微生物的生长具有一定的毒性与抑制作用。

垃圾渗滤液不经处理或处理不当,排入河流、水库、农田,将严重污染农作物和水生物,污染地下水、地表水及土壤,并通过食物链直接或间接地进入人体组织与细胞,导致各种疾病的产生,危害生态环境和人类的身体健康。

(1) 垃圾渗滤液的主要危害

① 有机物毒性。垃圾渗滤液中有机物种类繁多,据有关实验分析可知,垃圾渗滤液中有近百种有机污染物(实际上还可能远不止此数),其中多种被列入我国优先控制污染物名单,其中有的已被确认为致癌物,有的被确定为促癌物、辅癌物。

② 致病性。渗滤液中存在着大量的致病细菌和病毒,它们与垃圾的来源及性质有较大关系,经验证明,在非卫生型垃圾填埋场附近生活的人们,皮肤瘙痒、痢疾、肝炎等的发病率有所升高。

③ 重金属毒性。一般来讲,生活垃圾中的金属离子浓度较低,没有混入旧电池、日光灯管、废弃电子元件的垃圾中金属离子的含量更少。但目前在我国还没有完全不存在金属离子的垃圾,垃圾中存在的某些重金属也会造成污染。重金属的特点是性质稳定、存在时间长、流传范围广,被人体吸收后不易排出,造成重金属中毒。如铅会造成肾功能衰竭,镉会使

人因肌肉骨骼剧痛而死。

④ 腐蚀性。渗滤液由于所含各种酸碱性物质及各种微生物的共同作用,因此存在着一定的腐蚀性,主要会对渗滤液收集系统的导流层、水泥管道,以及渗滤液处理设施产生不利影响,加速设备老化损坏。

(2) 垃圾渗滤液对地下水、地表水以及土壤的污染

垃圾渗滤液中含有高浓度的有机物、氨氮、 COD_{Cr} 、重金属等,属于高浓度废水,它对地下水、地表水以及土壤都有严重的污染。

① 对地下水与地表水的污染

由于施工、技术等而使得土工防渗膜破裂,或因时间久远而导致土工膜老化,渗滤液就会渗透到地表水中,使得地表水被严重污染,渗滤液进一步透过土壤,渗进地下水。我国研究者贾陈忠等^[10]通过对湖北某市的垃圾填埋场的周边水体进行研究,结果发现:渗滤液对地表水以及地下水都有明显的影响,离填埋场的距离越近,水体受影响越大。研究者研究填埋场渗滤液对地表水体的影响时,在距填埋场 600 m 处取地表水分析,发现水体检测出 13 种有机物,其中有 8 种有机物为渗滤液同时含有,这说明渗滤液对地表水有一定的影响;而研究渗滤液对地下水影响时,研究者在距填埋场 500 m、600 m、800 m 处分别取样,分析水体时发现分别有有机物 5 种、7 种、6 种,可以发现地下水比地表水受污染程度轻,且距填埋场距离越大,有机物种类越少,主要可能是土壤中的微生物厌氧分解了水体中的部分有机物。国外研究者 Mikac 等^[11]通过现场的试验发现垃圾渗滤液不仅对地表水有影响且对地下水含水层同样具有影响,且影响可贯穿 60 m 的垂直深度。

② 对土壤的污染

当渗滤液渗进土壤时,土壤具有吸附与过滤作用,使得渗滤液中的有机物被截留在土壤中,对土壤造成重度污染。我国研究者孙玲珑等^[12]通过对哈尔滨程家岗垃圾填埋场产生的渗滤液对周边土壤污染状况的调查发现,土壤中的金属离子 Cu、Pb、Hg 等随着土壤的垂直深度增加而含量减少,产生这种现象的原因是土壤与水体中的有机物发生了一定的化学或物理反应。

1.2 垃圾渗滤液的水质特性与排放标准

1.2.1 垃圾渗滤液的水质特性

垃圾渗滤液的水质取决于垃圾的成分、气候条件、水文地质、填埋时间及填埋方式等因素。我国一般垃圾渗滤液的主要成分见表 1-1^[13],部分城市垃圾渗滤液水质的各种参数见表 1-2^[14]。

从表 1-1 可看出,垃圾渗滤液的主要成分存在波动,水质变化起伏较大,同时也还含有较多的重金属等污染物。表 1-2 则主要体现出,在不同城市由于消费水平及消费结构不同,生活垃圾渗滤液的水质也存在一定的差异。

表 1-1 一般垃圾渗滤液的主要成分

Tab. 1-1 The main components of the general garbage leachate

项目	变化范围	项目	变化范围
颜色	黄褐色	氯化物(mg/L)	189~3262
嗅觉	恶臭	Fe(mg/L)	50~600
pH 值	3.7~8.5	Cu(mg/L)	0.1~1.43
总残渣(mg/L)	2356~35703	Ca(mg/L)	200~300
总硬度	3000~10000	Mg(mg/L)	50~1500
有机酸(mg/L)	46~24600	Pb(mg/L)	0.1~2.0
COD _{Cr} (mg/L)	1200~45000	Cr(mg/L)	0.01~2.61
BOD ₅ (mg/L)	200~30000	Hg(mg/L)	0~0.032
氨氮(mg/L)	20~7400	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	9~736
总磷(mg/L)	1~70	As(mg/L)	0.1~0.5
电导率(μs/cm)	10~10000	Cd(mg/L)	0~0.13
氧化还原电位	320~80	Zn(mg/L)	0.2~3.48
TP(mg/L)	0.86~71.9	Mn(mg/L)	0.47~3.85
NO ₂ ⁺ -N(mg/L)	0.59~19.26		

表 1-2 我国部分城市垃圾渗滤液水质

Tab. 1-2 The urban landfill leachate water quality

项目	上海	杭州	广州	深圳	台湾某市
COD _{Cr} (mg/L)	1500~1800	1000~1500	1400~1500	50000~80000	4000~37000
BOD ₅ (mg/L)	200~4000	400~2500	400~2000	20000~35000	600~28000
TN(mg/L)	100~700	80~800	150~900	400~2600	200~2000
SS(mg/L)	30~500	60~650	200~600	2000~7000	500~2000
NH ₃ -N(mg/L)	60~450	50~500	160~500	500~2400	100~1000
pH 值	5~6.5	6~6.5	6.5~7.8	6.2~6.6	5.6~7.5

垃圾渗滤液的水质具有以下特性：

(1) 具有比市政污水更加难闻的气味，并且表观上比市政污水色度更深。垃圾渗滤液的色度通常高达一千倍甚至几千倍，由表 1-1 可以看出，垃圾渗滤液一般为黄褐色且具有一定的恶臭。

(2) 有机污染物浓度高。垃圾渗滤液难处理的一个重要原因是其 COD_{Cr} 与 BOD_5 浓度值很大,垃圾渗滤液中 COD_{Cr} 浓度最高达 80000 mg/L, BOD_5 浓度最高达 35000 mg/L,特别是五年内的“年轻”填埋场的渗滤液有机物浓度更为突出。一般而言, COD_{Cr} 、 BOD_5 、 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 随填埋场的“年龄”增长而降低,碱度则上升^[15]。

(3) 有机物种类多。刘军等^[16] 利用 GC-MS 技术测出可信度在 60% 以上的有机物有 63 种,其中烷烯烃、羧酸类、酯类、醇酚类、醛酮类、酰胺类、芳烃类分别检测到有 6 种、19 种、5 种、10 种、10 种、7 种、1 种,其他的有机物 5 种。其中检测出乙酰胺致癌物 1 种,苯酚、4-甲基苯酚、3-甲基苯酚、十二烷辅癌物 4 种,二氯甲烷致突变物 1 种^[17],二氯甲烷等被列入我国环境优先控制污染物“黑名单”的有 6 种^[18]。

(4) 氨氮含量较高。垃圾渗滤液中氨氮浓度很高,其主要原因是,垃圾填埋场处于封闭的环境中,其进行的基本是厌氧反应,这不利于氨氮的去除,从填埋的后半期开始氨氮浓度一直升高,有机氮转化为氨氮。氨氮浓度高是中晚期填埋场中渗滤液的重要特征之一,也是处理难度增大的一个重要原因。而过高的氨氮含量对微生物的生长具有一定的毒性与抑制作用^[19]。

(5) 金属种类多、含量低。金属含量随着填埋周期不同而有所变化,填埋初期金属含量比较高,有研究者对广州市老虎窿填埋场垃圾进行定期检查,发现老龄垃圾填埋场的金属含量远高于新鲜垃圾填埋场。填埋场中金属种类繁多,金属含量相对来说较低,说明垃圾本身对金属具有一定的吸附性,且微生物能够在降解有机物的过程中消耗一定量的金属离子。

(6) 水质水量变化大。在雨季水质水量都会受到显著的影响,水量急剧增多,伴随水量增多的同时水质将变“好”,在干旱季节填埋场生成的渗滤液总量较少,但是水质各指标数值大。研究者对某填埋场的水质各指标进行检测,结果发现水质各指标的时变化系数、日变化系数高达 200% 与 300%;对于老龄填埋场,这两个数值将变得更大。根据填埋场的年龄,填埋场所产生的垃圾渗滤液可以分为“年轻”与“老龄”两种。当填埋时间小于 5 年时,填埋场所产生的渗滤液为“年轻”渗滤液,“年轻”渗滤液的水质具有高含量的 COD_{Cr} 与 BOD_5 ,且 BOD_5 与 COD_{Cr} 的比值大于 0.5,表明可生化性较好,水质呈弱酸性,其中易生物降解的挥发性脂肪酸含量较高;另一类渗滤液是指填埋时间长于 5 年的“老龄”渗滤液,其水质特点是慢慢开始由弱酸性向弱碱性转化, COD_{Cr} 和 BOD_5 的比值开始下降,而氨氮浓度却开始升高,此时氨氮的去除变成渗滤液污染物质去除的重要指标^[21,22]。渗滤液水质情况与填埋场“年龄”的关系见表 1-3^[23]。

表 1-3(a) 台湾某市填埋场渗滤液水质变化

Tab. 1-3(a) The changes of landfill leachate water quality of a city of Taiwan

填埋年龄	BOD_5 (mg/L)	COD_{Cr} (mg/L)	$\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$
第一年	25000	35000	0.71
三年后	2900	18500	0.17
十年后	100	1050	0.08

表 1-3(b) 深圳某填埋场渗滤液水质变化

Tab. 1-3(b) The changes of landfill leachate water quality of a landfill site of Shenzhen

填埋年龄	BOD ₅ (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	NH ₃ -N(mg/L)
五年后	35000	15000	1000
十年后	10000	4000	800

(7) 营养比例失调。C/N 比例失调是渗滤液的一个严重问题,在渗滤液中受到钙离子和碱度的影响,磷元素以 $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ 的形式而下降^[23 24],致使生物处理渗滤液缺少磷元素而使渗滤液处理效果大大降低^[25]。渗滤液中氨氮含量通常大于 1000 mg/L,高浓度的氨氮严重影响微生物脱氢酶的活性,其中磷元素的不足也能够影响微生物活性。

(8) 滤液在生化处理阶段会产生大量泡沫,这会干扰设备的正常运行。

1.2.2 垃圾渗滤液的排放标准

《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)规定的垃圾渗滤液排放指标如表 1-4 所示。

表 1-4 生活垃圾填埋场水污染物排放质量浓度限值

Tab. 1-4 The mass concentration limit of waste pollutant from domestic waste landfill site

序号	控制污染物	排放质量浓度限值 (GB 16889—2008)	排放质量浓度限值 (GB 16889—1997)		
			一级	二级	三级
1	色度(稀释倍数)	40	—	—	—
2	COD _{Cr} (mg/L)	100	100	300	1000
3	BOD ₅ (mg/L)	30	30	150	600
4	悬浮物(mg/L)	30	70	200	400
5	总氮(mg/L)	40	—	—	—
6	氨氮(mg/L)	25	15	25	—
7	总磷(mg/L)	3	—	—	—
8	粪大肠菌群数(个/L)	10000	—	—	—
9	总汞(mg/L)	0.001	—	—	—
10	总镉(mg/L)	0.01	—	—	—
11	总铬(mg/L)	0.1	—	—	—
12	六价铬(mg/L)	0.05	—	—	—
13	总砷(mg/L)	0.1	—	—	—
14	总铅(mg/L)	0.1	—	—	—

新的排放标准中总磷(TP)、总氮(TN)、色度的排放限值与《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的二级标准一致;新标准中 COD_{Cr} 和 BOD_5 的标准相当于 1997 标准中的一级排放标准,同时对悬浮固体(SS)的要求也提高了。此外,新增了汞、镉、铬、六价铬、砷以及铅这六种重金属的指标,其排放限值与《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中部分一类污染物最高允许排放标准日均值相同,同时达到地表水环境质量标准、基本项目标准限值Ⅴ类标准。垃圾渗滤液最终出水排放标准的提高,给我国多数垃圾填埋场的渗滤液处理带来了相当大的困难与挑战。单一的生物化学处理技术已经无法满足当今社会对环保的要求,因此,对垃圾渗滤液预处理工艺(特别是组合工艺)的研究已经成为了现今的研究重点。

1.3 垃圾渗滤液的处理工艺

垃圾渗滤液水质复杂、浓度较高,难以处理,并且处理费用很高。目前用于渗滤液处理的方法主要有物化处理法和微生物处理法。

1.3.1 物化法

目前常用的物化方法有吸附法、化学沉淀法、膜分离法、超声波法、高级氧化技术等。

物化法同生化法相比较,一般不受垃圾渗滤液水质水量变动的影响,出水水质比较稳定,尤其对 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 比值较低(0.07~0.20)、难以生物降解的垃圾渗滤液有较好的处理效果。

(1) 吸附法

吸附法是一种费用合理、技术可行的垃圾渗滤液处理方法。吸附剂是影响吸附的主要因素之一。在渗滤液处理中,吸附剂主要用于脱除水中难降解的有机物、金属离子和色度等^[26]。在垃圾渗滤液的吸附过程中,污染物的去除效果与吸附剂类型、溶液 pH 值、溶液离子强度、温度、接触时间、吸附剂的投加量及存在竞争吸附的有机或无机配位体等相关。此外高含量的盐度会降低吸附剂的吸附性能。

常用吸附剂有颗粒活性炭和粉末活性炭,另外还有粉煤灰、高岭土、膨润土和活性铝等。Hamidi 等^[27]采用颗粒活性炭和石灰岩处理垃圾渗透液,通过活性炭吸附或是活性炭与石灰岩按 1:7 比率混合吸附,浓度大于 1000 mg/L 的氨氮去除率为 40%。Shuokr 等^[28]采用两种类型的序列间歇式反应器,即非粉状活性炭(NPAC-SBR)和粉性活性炭(PAC-SBR)处理渗滤液,在曝气率为 1 L/min 和接触时间为 5.5 h 时,PAC-SBR 对 COD_{Cr} 、色度和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率分别为 64.1%、71.2%和 81.4%。Rodriguez 等^[29]用活性炭、XAD-8、XAD-4、IR-120 四种不同的树脂处理沉淀后的渗滤液上清液,发现活性炭的吸附能力最强,能将渗滤液上清液的 COD_{Cr} 从 1000 mg/L 以上降到 200 mg/L 以下。

采用农业废弃物处理垃圾渗滤液是一种以废治废、废物综合利用的新处理方式^[30],目前已取得不错的成效,这将是吸附剂研究的新方向。何莹等^[31]利用市政污泥、玉米秸秆为原料,采用化学活化法热解制备污泥-秸秆基活性炭,对物化性质、渗滤液中 COD_{Cr} 的吸附性

能和热解动力学特性进行研究,结果表明,活性炭的 BET 比表面积和吸附碘值随秸秆比例的增加而增加,当秸秆比例为 45% 时,在最佳条件下,活性炭对 COD_{Cr} 去除率高达 82%,其吸附符合 Freundlich 和 Langmuir 等温模型。聂发辉等^[32]采用矿化垃圾吸附垃圾渗滤液,研究矿化垃圾粒径、矿化垃圾投加量、溶液 pH 值对 COD_{Cr} 和氨氮的吸附效果的影响,结果表明,在最佳条件下, COD_{Cr} 吸附经过 360 min 的处理达到最大,此时单位吸附量高达 87.91 mg/g,去除率为 69.01%;氨氮吸附经过 510 min 的处理达到最大,此时单位吸附量高达 16.86 mg/g,去除率为 71.45%。Sun 等^[33]采用准好氧矿化垃圾生物反应器处理垃圾渗滤液,对准好氧矿化垃圾生物反应器和超声/Fenton 法组合对垃圾渗滤液的去除效果进行了研究,在最佳条件下, COD_{Cr} 、氨氮、总磷(TP)、色度的去除率分别为 80%、85%、92%和 85%;将准好氧矿化垃圾生物反应器与超声/Fenton 法联合来处理渗滤液,在最佳条件下, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的比值由 0.16 提高到 0.35,其生化后的出水有利于渗滤液的后续处理。

尽管在垃圾渗滤液的处理离子交换方面已取得不错的成效,但仍然存在一些很难解决的问题,如处理垃圾渗滤液的过程中会产生一定量的污泥,需要进行再生,而采用化学试剂进行再生容易造成二次污染。

(2) 化学沉淀法

混凝是指在废水中预先投加化学药剂来破坏胶体的稳定性,使废水中的胶体和细小悬浮物聚集成具有可分离性的絮凝体,再加以分离去除。

混凝不仅能去除垃圾渗滤液的色度和 COD_{Cr} ,还能在一定程度上降低废水中的氨氮。投加混凝剂能降低颗粒的表面 Zeta 电位,使颗粒交联在一起形成絮状聚集体,从而达到共沉。混凝法的不足是在混凝过程中所使用的混凝剂不能进行回收重复使用;高浓度的垃圾渗滤液需要增加混凝剂的投加量,增加了运行成本;废水中的总溶解固体(TDS)含量增加,产生的污泥在后续仍需要一定的费用进行处理。

Amor 等^[34]将混凝与 Fenton 和光 Fenton 组合处理垃圾渗滤液,结果发现当 FeCl_3 投加量为 2 mg/L,溶液 pH 值为 5 时, COD_{Cr} 、浊度和总多酚的去除率分别为 63%、80%和 74%,与 Fenton 组合使用,经过 96 h 的处理, COD_{Cr} 去除率高达 89%;采用混凝-光芬顿处理 DOC 的去除率高达 75%,远大于单一太阳能光 Fenton(54%)。聂发辉等^[35]采用混凝沉淀-Fenton- NaClO 氧化工艺处理垃圾渗滤液,混凝实验在最佳条件下, COD_{Cr} 、色度和氨氮的去除率分别为 56.60%、56.52%和 15.62%;混凝出水进行 Fenton 氧化处理,在初始 pH 值为 4、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+})$ 为 1:1、 H_2O_2 投加量为 80 mmol/L、反应时间为 60 min 的最佳条件下, COD_{Cr} 、色度和氨氮的去除率分别为 71.38%、95.24%和 21.43%;Fenton 氧化出水进行 NaClO 氧化,在 NaClO 投加量为 60 mmol/L、pH 值为 6、反应时间为 60 min 的最佳条件下, COD_{Cr} 、氨氮去除率分别高达 83.42%和 99.57%;最终,组合工艺能将 COD_{Cr} 、氨氮的浓度和色度分别降低到 63 mg/L、0.47 mg/L 和 18 倍。

(3) 膜分离法

膜分离技术微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)已广泛应用于垃圾渗滤液中污染物的去除。用于垃圾渗滤液处理的膜必须具有较好的强度、化学性和热稳定性,保证膜能承受 pH 值、温度在较宽范围内的变化而不受到破坏^[36]。多种聚合物被用作反渗透和超滤的膜,如聚酰胺、苯乙烯系聚合物、聚丙烯腈、聚砜、聚碳酸酯、氟系聚合物等^[37]。

郭健等^[38]采用多孔陶瓷微滤-两级反渗透处理垃圾渗滤液,结果表明,垃圾渗滤液通过陶瓷微滤预处理,其出水的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 COD_{Cr} 去除率和脱盐率分别在 30.2%、50.3%、30.1% 以上,通过一级反渗透处理,其出水的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 COD_{Cr} 去除率和脱盐率分别维持在 91.3%、94.8% 和 81.6% 以上;通过二级反渗透处理,其出水的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 COD_{Cr} 去除率和脱盐率分别不低于 81.3%、80.1% 和 85.1%。采用多孔陶瓷微滤-两级反渗透组合工艺处理垃圾渗滤液,其 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 COD_{Cr} 浓度和电导率分别保持在 25 mg/L、30 mg/L 和 180 $\mu\text{m}/\text{cm}$ 以下,出水能达标排放。

反渗透去除可溶解物质的范围很广,能有效地去除相对分子量大于 300 的污染物,研究表明,反渗透膜处理相对分子量为 100~300 的污染物的去除率不低于 90%^[39]。一般采用 Fenton 法预处理渗滤液能有效地提高膜分离处理出水水质,Moravia 等^[37]采用 Fenton-膜滤处理垃圾渗滤液原液, COD_{Cr} 、色度和腐殖质的去除率分别为 63%、76%、50%。

膜分离能去除有机污染物、氨氮、悬浮物、细菌和重金属离子等污染物,该方法与其他方法相比,具有操作简便、出水水质稳定、占地面积小等优势。但膜压较低时效果往往不理想,膜污垢会堵塞膜孔造成膜污染问题,容易导致膜的渗透通量下降。此外,膜的费用较高、能耗大、膜处理后的浓缩液很难进一步处理、运行不稳定、膜运行一段时间需频繁进行更换、膜长期受压会受损等不足有待进一步解决。

(4) 超声波法

Roodbari 等^[40]用超声波对渗滤液进行预处理。在 pH 值为 10、功率 110 W、频率 60 kHz、 TiO_2 剂量为 5 mg/L 和暴露时间 120 min 的最优实验条件下, COD_{Cr} 部分被去除,可生化性显著提高, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 由原来的 0.210 提高到 0.786。

(5) 高级氧化技术

高级氧化工艺以自由羟基($\cdot\text{OH}$)作为主要氧化剂,采用两种或多种氧化剂联用发生协同效应,或者与催化剂联用,提高生成量和生成速率,加速反应过程,提高处理效率并优化出水水质。处理技术有 Fenton 氧化法、 O_3 氧化和光催化氧化技术和电解氧化等。

Fenton 氧化由氧化剂 H_2O_2 和催化剂 Fe^{2+} 组成,其具有极强的氧化能力,特别适用于处理难生物降解的有机废水,可使带有苯环、羟基等取代基的有机物氧化。Antonio 等^[41]采用 Fenton 法对垃圾渗滤液进行预处理,结果使渗滤液的 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 从初始的 0.22 提高到 0.5 以上,有利于后续的生物处理。Salem 等^[42]用 O_3 氧化与 Fenton 氧化结合处理成熟的垃圾渗滤液,当 Fenton H_2O_2 浓度为 0.05 mol/L、 Fe^{2+} 浓度为 0.05 mol/L、pH=7 时, COD_{Cr} 、色度和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率分别为 65%、98% 和 12%。

光催化氧化是通过 TiO_2 作催化剂,利用光照提高自由羟基($\cdot\text{OH}$)的产率,使渗滤液中污染物质更多更快地被氧化分解的处理技术。Zhao 等^[43]研究了光催化-电解联用技术对渗滤液的处理效果,结果表明, COD_{Cr} 、TOC 和氨氮的处理效果分别可达 74.1%、41.6% 和 94.5%,有机物被有效转化为小分子的酸。

1.3.2 微生物法

微生物法处理效果好、运行成本低,是目前渗滤液处理中采用最多的方法,包括好氧生

物处理法、厌氧生物处理法及厌氧-好氧联合处理法^[44]以及生物反应器。微生物法是一种技术可行、费用经济的新型处理方法,目前已经成功地运用于垃圾渗滤液废水的脱色。微生物的生物降解是通过离子键、疏水基和共价键作用,有机污染物与细胞表面结合,从而进入细胞内,在酶的作用下改变有机污染物分子的氧化还原特性,分解酶将其进一步分解,最终把分解产物排出细胞^[45]。

陈赵然等^[46]采用微生物法处理垃圾渗滤液,研究复合微生物制剂、单一菌群制剂的添加对垃圾渗滤液中氨氮的去除效果,结果表明,添加复合微生物制剂能增强多种菌群的协同作用,添加复合微生物制剂的处理效果好于单一菌群制剂。

(1) 好氧生物处理法

好氧生物处理是好氧微生物在溶解氧的存在下,利用水中的胶体状、溶解性的有机物作为营养源,使之经过一系列生化反应,最终以低能位的无机物质稳定下来,达到无害化要求。目前常用的好氧生物处理包括活性污泥法、生物膜法、曝气氧化塘、氧化沟、接触氧化法和生物流化床等。

孙艳波^[47]等用 SBR 反应器处理晚期垃圾渗滤液,通过向低 C/N 的晚期垃圾渗滤液中投加高 COD_{Cr} 含量的粪水,调节 SBR 工艺的进水 C/N。反应器对 NH₃-N 的平均去除率维持在 99.6% 以上,出水浓度平均值仅为 1.81 mg/L,对 BOD₅ 的平均去除率维持在 95.6% 以上,出水 BOD₅ 浓度不大于 30 mg/L,可满足我国生活垃圾渗滤液排放标准的要求。Ismail 等^[48]用缺氧-3 级流淹没曝气生物反应器处理垃圾填埋场渗滤液,最终 COD_{Cr} 和 NH₃-N 的去除率可达 94% 和 92%。

(2) 厌氧生物处理法

厌氧生物处理能耗少、设备投资低、操作简单、可提高废水可生化性和污泥产率低,适合处理水质变化幅度大、可生化性差、磷含量低、有机物含量高的渗滤液,但厌氧微生物对有毒物质较为敏感,处理效果不稳定,不适宜单独处理 COD_{Cr} 值上万的垃圾渗滤液^[48]。该法包括上流式厌氧污泥床(UASB)、厌氧间歇性序批式反应器(ASBR)、厌氧接触池和厌氧生物滤池等^[44,48]。

Deniz 等^[49]用 UASB-MBR 工艺处理渗滤液,COD_{Cr} 和 TNK 的去除率都大于 90%,可生物降解的有机物去除率达到 99%,BOD₅ 浓度从高于 8000 mg/L 降低到 50 mg/L。陈小玲等^[50]用 ABR 工艺处理垃圾渗滤液。结果表明,HRT 控制在 18 h 时可提高渗滤液的可生化性及 C/N,COD_{Cr} 去除率达到 75%,C/N 去除率为 6.72%,对后续好氧反应起到了重要作用。

(3) 厌氧-好氧生物处理结合

采用厌氧-好氧结合法处理垃圾渗滤液,既经济合理,处理效率又高。但高浓度的渗滤液即使采用厌氧-好氧结合处理工艺也难以达到排放标准,还需附加物化法深度处理。

Fang 等^[51]采用厌氧-好氧-混凝法处理渗滤液,结果表明,渗滤液与污水的最佳体积比为 1:6,在反应时间为 20 h 和水力停留时间为 4 d 的条件下,厌氧处理去除 62.1% 的 COD_{Cr} 和 49.5% 的氨。随后的好氧处理在曝气时间为 14 h 和溶解氧为 4 mg/L 的条件下,COD_{Cr} 和氨的去除率分别达到 94.0% 和 89.4%。刘牡等^[52]采用“两级 UASB-A/O”组合工艺处理实际高氨氮城市生活垃圾渗滤液。实验结果表明,在平均进水 NH₃-N、TN 和