

Research Progress of Advanced Oxidation Processes in the Treatment of Landfill Leachate

—Further Treatment of Landfill Leachate

Qing Wu^{1,2}, Jinquan Liu², Kai Wang², Jingzhi Zhang², Linlin Xing²

¹Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

²Sound Group Limited Company, Beijing

Email: wuqing1107@126.com

Received: May 8th, 2015; accepted: May 20th, 2015; published: May 27th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Advanced Oxidation Processes (AOPs) have attracted widely attention in recent years for their unique advantages in treating landfill leachate, such as reacting rapidly, degrading organic matters completely without secondary pollution, improving the biodegradability of landfill leachate greatly even breaking down the refractory organics and being suitable for a wide range of water quality. In this paper, we summarize the recent research progress of AOPs used in treating landfill leachate at home and abroad, including Fenton, ozone oxidation, electro-catalytic oxidation, supercritical water oxidation, wet air oxidation, etc. Besides, for providing a reference for the application of AOPs in landfill leachate treatment project, the comparison was made among these AOPs on the aspects of reaction mechanism, treatment costs, treatment results, engineering application feasibility and so on.

Keywords

Advanced Oxidation Processes, Landfill Leachate, Research Progress

高级氧化技术在垃圾渗滤液处理中的研究进展

—垃圾渗滤液的进一步处理

吴 晴^{1,2}, 刘金泉², 王 凯², 张景志², 邢林林²

¹兰州交通大学, 甘肃 兰州

²桑德集团有限公司, 北京

Email: wuqing1107@126.com

收稿日期: 2015年5月8日; 录用日期: 2015年5月20日; 发布日期: 2015年5月27日

摘 要

近年来, 高级氧化技术在处理垃圾渗滤液方面有着突出的优势, 如反应速度快、降解有机物彻底、无二次污染、水质适用范围广等, 可以明显地提高垃圾渗滤液的可生化性, 将难降解的有机物分解, 因此受到大家的广泛关注。本文详细总结了近年来国内外采用Fenton法、臭氧氧化法、电催化氧化法、超临界水氧化法、湿式氧化法等高级氧化技术处理垃圾渗滤液的研究进展, 并从反应机理、处理成本、处理效果、工程应用可行性等方面对多种高级氧化技术进行比较, 希望为高级氧化技术在垃圾渗滤液处理中的应用提供参照。

关键词

高级氧化技术, 垃圾渗滤液, 研究进展

1. 引言

2011年我国的城市生活垃圾总量已超过2.9亿吨, 并且以每年8%~15%的速度递增。其中, 北京市生活垃圾产生量为634.35万吨, 垃圾渗滤液大约158.6万吨。垃圾渗滤液具有以下六个特点: 1) COD和BOD₅浓度高; 2) 氮含量和盐类含量较高; 3) 金属种类多, 渗滤液中含有十几种金属离子, 其含量随填埋场pH的变化而变化; 4) 渗滤液中微生物营养比例失调, 主要是C、N、P的比例失调; 5) 水质变化大; 6) 色度深且有恶臭[1]。目前, 处理垃圾渗滤液主要采用生物法, 生物法操作简单, 成本低, 技术成熟, 垃圾渗滤液经过生物法后, 有机物、悬浮物等含量已经大大降低, 但是仍达不到垃圾渗滤液的排放标准(2008版), 而此时垃圾渗滤液的几乎不具有可生化性, 生物法往往无能为力, 而高级氧化可以将难降解的有机物分解, 同时能提高垃圾渗滤液的可生化性, 所以高级氧化技术可以作为垃圾渗滤液的预处理和深度处理工艺。

2. 高级氧化技术及对比分析

高级氧化技术是通过各种光、声、电和磁等物理化学过程产生大量活性极强的自由基(如·OH), 该自由基具有强氧化性, 氧化还原电位高达2.80 V [2], 其氧化能力仅次于氟(2.87 V), 而它相比氟来说, 又具有无二次污染的优势。通过这种强氧化性来降解废水中有机物, 并最终氧化分解为H₂O和CO₂ [3]。将高级氧化技术应用于垃圾渗滤液生化出水处理中, 一是可显著地提高垃圾渗滤液的可生化性; 二是将难降解的有机物分解。按照反应中自由基的产生方式不同和反应条件的不同, 高级氧化技术可分为Fenton法、臭氧氧化法、电催化氧化法、超临界水氧化法、湿式氧化法等。

2.1. Fenton法和类Fenton法

Fenton试剂是由Fe²⁺与H₂O₂组成的, 它通过Fe²⁺催化分解H₂O₂产生羟基自由基(·OH)进攻有机物分子夺取氢, 将大分子有机物降解为小分子有机物或实现完全矿化。

李平[4]等人处理老龄垃圾渗滤液, 研究发现当初始 pH 值为 3.0, Fe^{2+} 投加量为 $17.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 $88.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ($n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+}) = 5$), 反应时间为 2 h 时, Fenton 法对难降解有机物去除率达到 84.7%, 以 COD 表征的有机物去除率达到 60.3%。Salem [5]等用臭氧氧化与 Fenton 法联合处理成熟的垃圾渗滤液, 当 Fenton 试剂浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) H_2O_2 和 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($2800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Fe^{2+} , pH = 7 时, COD、色度和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率分别为 65%, 98% 和 12%。

为了进一步扩展 Fenton 法处理的水质适用范围, 加快反应速度, 发展了类 Fenton 法, 如光-Fenton 法和电-Fenton 法等。

光-Fenton 法是指利用光辐射(如紫外光或可见光)和 Fe^{2+} 对 H_2O_2 的催化分解存在协同作用, 从而提高了 H_2O_2 的利用效率。潘云霞[6]等利用太阳光 Fenton 法处理垃圾渗滤液, 研究表明太阳光 Fenton 法对垃圾渗滤液的 COD 有较好的去除效果, COD 的去除率达到 86.2%。

电-Fenton 是通过电解的方式, H_2O_2 是由 O_2 在阴极曝气或充氧时发生还原反应生成, 而 Fe^{2+} 也可以通过阴极的还原反应得到。石岩[7]等研究以活性炭和涂膜炭为填充电极的三维电极, 电-Fenton 法处理垃圾渗滤液, 在电流密度 $57.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 曝气量 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$, Fe^{2+} 投加量 $1.0 \text{ mmol}/\text{L}$, 初始 pH 为 4.0 的条件下, 电解 180 min 后, COD、氨氮和色度去除率分别达 80.8%、55.2% 和 98.6%, BOD_5/COD 由 0.125 提高至 0.486。

采用 Fenton 法处理垃圾渗滤液, 具有一般的化学氧化法无法比拟的优点, 如处理工艺简单, 不需要特制的反应系统, 氧化能力强, 反应速率快, 选择性小, 处理效果明显。但是, 反应过程中所用试剂量较大, H_2O_2 价格昂贵, 单独使用成本往往偏高, 而且产泥量较大, Fe^{2+} 的加入还会影响出水的色度, 因此在实际应用中, 通常与其他处理方法联合使用, 将其用于垃圾渗滤液的预处理或深度处理。

2.2. 臭氧氧化法

臭氧氧化法降解污染物的作用是通过直接反应和间接反应实现的。臭氧的直接反应具有较强的选择性, 一般是进攻具有双键的有机物; 臭氧的间接反应不具有选择性, 是臭氧在反应过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用[8]。有关研究[9]表明: 臭氧预处理垃圾渗滤液, COD 去除率最高可达 73.2%, 垃圾渗滤液可生化性从原来 0.12 提高到 0.61。

催化臭氧氧化可分为两类: 一是利用溶液中金属(离子)的均相催化臭氧氧化, 二是利用固态金属、金属氧化物或负载在载体上的金属或金属氧化物的非均相催化臭氧氧化。催化臭氧氧化可克服单独臭氧氧化的缺点, 从而变成更有实用价值的新型高级氧化技术。刘卫华[10]等采用催化臭氧氧化去除垃圾渗滤液中的难降解有机物, 结果表明: 与单纯臭氧氧化相比, 采用催化臭氧氧化可明显提高垃圾渗滤液中有机物的去除率, 三种催化剂催化效果为 $\text{Cu(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Fe(II)}$ 。

在 H_2O_2 中通入 O_3 可产生氧化能力很强的 $\cdot\text{OH}$, 其氧化电位为 2.80 V, 比 O_3 和 H_2O_2 分别高 35% 和 59% 以上, 氧化能力仅次于氟[11]。郑可[12]等采用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 体系的处理经反渗透膜处理后的浓缩垃圾渗滤液, 效果远好于单独 H_2O_2 和单独 O_3 处理; 在 pH 值为 8.0、 O_3 投量为 $5.02 \text{ g}/\text{h}$ 、 H_2O_2 投量为 $90 \text{ mmol}/\text{L}$ 、反应时间为 30 min 时, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 体系处理垃圾渗滤液浓缩液的色度、腐殖酸和 COD 的去除率分别达到了 97.72%、88.85% 和 74.54%。

由于臭氧在水中的溶解能力有限, 臭氧传质效率低和臭氧利用率低等诸多限制因素, 使其目前实际应用不多, 而微气泡技术[13]具有气泡小、气泡停留时间长、破裂时能产生 $\cdot\text{OH}$ 、可明显的提高气体传质的效率等优点, 而微气泡发生设备体积小、操作简单、处理效率高, 以后会得到广泛的应用。日本开发的微气泡臭氧污水处理装置, 已得到了成功的应用。该装置产生的微细臭氧气泡的粒径极其微小, 直径只有 $10\sim 100 \mu\text{m}$, 气泡和废水的接触面积提高了 2000~4000 倍, 溶解度提高了 5 倍, 臭氧得到充分利

用,同时起到了很好的搅拌作用。由于提高了效率,降低了成本,该装置现已用于食品、畜产和水产等加工厂的污水处理中。在垃圾渗滤液方面还处于研究阶段。

臭氧氧化法处理过程简单,条件温和,降解有机物速度快,不产生二次污染,但是臭氧氧化有强选择性,臭氧在水中溶解度低,利用率低,能耗大,成本高。

2.3. 电催化氧化法

电催化氧化技术作为一种新发展起来的高级氧化技术,它是通过直接氧化(阳极反应直接降解有机物),或通过间接氧化(阳极反应产生 $\cdot\text{OH}$ 、臭氧一类的氧化剂降解有机物),这种降解途径使有机物分解更加彻底,不易产生毒害中间产物。间接氧化分为可逆过程和不可逆过程两种。可逆过程指的是中介体[14][15]在电解的过程中可以电化学再生或循环使用,不可逆过程指的是利用电解中产生 O_3 、 H_2O_2 等不可重复利用的氧化剂或 O_2^- 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $[\cdot\text{HO}_2]$ 等强氧化性的中间体来降解污染物。

岳琳[16]等采用浸渍法制备负载型 $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,对垃圾渗滤液具有良好的电催化降解效果,COD和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率均可达到90%以上。Moraes[17]等使用 $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ 钛电极电解垃圾渗滤液,电流密度是 116.0 mA/cm^2 ,反应180 min后,COD的去除率为73%,TOC的去除率为57%,脱色率为86%,氨氮的去除率为49%。

电催化氧化法几乎不需要投加任何药品,操作方便,反应效率高,而且设备体积较小,节省空间,便于实现自动化控制。但是反应中需要消耗大量的电能,同时对电极的要求也很高,如果选用贵金属电极的话成本较高,普通电极又会导致大量的损耗,需要不断更换,而且强度差,电流效率低。

2.4. 超临界氧化法

超临界水氧化法是以水为介质,在超临界条件(温度大于 374°C ,压力大于 22.1 MPa)下的自由基反应[18],不存在气液界面传质阻力,在较短的停留时间内达到较高的去除效果,并能实现完全氧化。李贵贤[19]等采用间歇式超临界水氧化装置处理垃圾渗滤液时发现,在压力为 26 MPa 、温度为 420°C 、停留时间为 10 min 、过氧量为 2.0 的条件下,该水样的COD去除率最高可达98.43%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率最高可达96.61%。马承愚[20]等采用超临界水氧化反应中试装置对石家庄市某垃圾填埋场的高浓度垃圾渗滤液进行处理。试验结果表明:在反应温度为 400°C 、反应压力为 26 MPa 、反应时间为 250 s 时,对COD的去除率达到99.61%。

催化超临界水氧化法是在超临界水氧化处理工艺中,加入适宜的催化剂以达到降低反应所需的温度与压力,加快反应速率,减少反应时间,防止设备腐蚀和降低成本的目的。王鹏[21]等采用 $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为超临界水氧化技术的催化剂,在连续流固定床反应器中处理垃圾渗滤液在反应温度为 580°C 、压力 34 MPa 、停留时间 70 s 、过氧比为 2.5 的最佳工艺条件下,COD的去除率可达98.85%。

超临界氧化法反应速度快,适用范围广,操作过程简单,处理效率高并且彻底,但是还存在着设备容易腐蚀,反应器容易堵塞和运行成本相对较高等问题。

2.5. 湿式氧化法

湿式氧化法是从20世纪50年代发展起来的一种高级氧化技术,该法是在高温($125^\circ\text{C}\sim 320^\circ\text{C}$)和高压($0.5\sim 20\text{ MPa}$)条件下,以空气中的氧气为氧化剂,将水中的有机物氧化小分子有机物或无机物的过程[22]。

因为湿式氧化法的反应条件必须是高温高压,对设备的材料要求苛刻,这就限制了它的进一步推广。为了降低反应所需的条件,20世纪70年代,进一步发展了催化湿式氧化法,催化湿式氧化法是在传统的湿式氧化技术处理工艺中,加入适当的催化剂以降低反应所需的温度和压力,缩短反应时间,以减小

Table 1. Comparison among five advanced oxidation process
表 1. 5 种高级氧化工艺的比较

工艺名称	反应条件	反应速率	操作难易程度	二次污染	投资费用	运行费用
Fenton 法	酸性条件	较快	简单	色度, 铁污泥	低	较高
臭氧氧化法	温和	较快	简单	无	较高	较低
电催化氧化法	温和	较快	简单	无	较高	较高
超临界氧化法	高温高压	快	复杂	无, 反应器易堵塞	高	高
湿式氧化法	高温高压	快	复杂	无	高	高

反应对设备的腐蚀和降低成本。胡晓惠[23]等采用共沉淀法制备 $\text{CuO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 用湿式催化氧化法处理垃圾渗滤液 MBR 出水, 垃圾渗滤液中 COD 去除率达 82.46%。

湿式氧化法反应速度快、处理有机物范围广、处理效果好, 几乎没有二次污染, 但是需要高温高压的条件, 对容器材料要求比较高, 造成投资成本和运行成本偏高。

2.6. 五种高级氧化技术优缺点的比较

近年来, 高级氧化技术得到了迅速发展, 是一种重要的垃圾渗滤液处理的技术。上述五种高级氧化技术都有自己的优缺点, 下面从这几个方面对其进行了比较, 结果见表 1。

3. 高级氧化技术的改进分析

与一般的传统水处理技术相比, 高级氧化技术具有速度快、效率高、易控制、无二次污染等突出优点。高级氧化技术能明显改善垃圾渗滤液的可生化性, 大大降低污染物的含量, 转化为无毒的物质。

为了使更多的高级氧化技术能够得到普遍应用, 我们可以考虑一下几个方面的改进:

- 1) 研发新型耐高温高压耐腐蚀的反应器;
- 2) 深入研究高级氧化技术之间的组合工艺如臭氧-Fenton, 电催化-Fenton;
- 3) 与其他技术如生化处理的优化组合, 作为预处理, 深度处理以及多阶段高级氧化技术和生化处理的组合, 以达到垃圾渗滤液的排放标准;
- 4) 研发新的催化剂(催化活性好、稳定性强、成本低), 以降低反应条件, 加快反应速率;
- 5) 与膜处理工艺(如 RO、NF)的结合, 作为膜处理工艺的预处理手段, 减少垃圾渗滤液中有机物的浓度, 降低后续膜处理的负荷, 减轻膜污染的程度;
- 6) 进一步研究高级氧化技术的反应机理, 降低高级氧化技术成本, 从而实现大规模的工业化应用。

致 谢

感谢国家水体污染与治理科技重大专项(2014ZX07211-001)提供资金支持, 感谢刘金泉、王凯、张景志、邢林林帮助修改论文。

参考文献 (References)

- [1] 唐凤喜, 曹国凭, 刘景良, 等 (2012) 我国垃圾渗滤液处理现状及处理技术进展. *河北联合大学学报: 自然科学版*, **1**, 116-120.
- [2] 刘晶冰, 燕磊, 白文荣, 等 (2011) 高级氧化技术在水处理的研究进展. *水处理技术*, **3**, 11-17.
- [3] Poyatos, J.M., Almecija, M.C., Torres, J.C., et al. (2010) Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water, Air and Soil Pollution*, **205**, 187-204.

- [4] 李平, 吴锦华, 朱能武, 等 (2012) Fenton 法对老龄垃圾渗滤液难降解有机毒物的削减. *环境工程*, **1**, 39-42.
- [5] Amr, S.S.A. and Aziz, H.A. (2012) New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process. *Waste Management*, **32**, 1693-1698.
- [6] 潘云霞, 郑怀礼, 潘云峰 (2009) 太阳光 Fenton 法处理垃圾渗滤液中有有机污染物. *环境工程学报*, **12**, 2159-2162.
- [7] 石岩, 王启山, 岳琳, 等 (2009) 三维电极 - 电 Fenton 法处理垃圾渗滤液. *天津大学学报*, **3**, 248-252.
- [8] 江举辉, 虞继舜, 李武, 黄琪 (2001) 臭氧协同产生·OH 的高级氧化过程研究进展及影响因素的探讨. *工业安全与环保*, **12**, 16-20.
- [9] 曾晓岚, 丁文川, 刘姣, 李作鑫 (2013) O₃ 氧化法处理晚期垃圾渗滤液有机污染物的特性. *中南大学学报: 自然科学版*, **2**, 843-846.
- [10] 刘卫华, 季民, 张昕, 杨洁 (2007) 催化臭氧氧化去除垃圾渗滤液中难降解有机物的研究. *环境化学*, **1**, 58-61.
- [11] 王俊芳, 师彬, 陈建峰, 邵磊 (2010) O₃/H₂O₂ 高级氧化技术在处理难降解有机废水中的应用进展. *化工进展*, **6**, 1138-1142.
- [12] 郑可, 周少奇, 杨梅梅 (2011) H₂O₂/O₃ 体系处理反渗透浓缩垃圾渗滤液. *化工进展*, **11**, 2540-2544.
- [13] 初里冰, 邢新会, 于安峰, 孙旭林, 本杰明 (2007) 微米气泡强化臭氧氧化的作用机理研究. *环境化学*, **5**, 622-625.
- [14] Zhu, X., Ni, J. and Lai, P. (2009) Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes. *Water Research*, **43**, 4347-4355.
- [15] Velegraki, T., Balayiannis, G., Diamadopoulos, E., et al. (2010) Electrochemical oxidation of benzoic acid in water over boron-doped diamond electrodes: statistical analysis of key operating parameters, kinetic modeling, reaction by-products and ecotoxicity. *Chemical Engineering Journal*, **160**, 538-548.
- [16] 岳琳, 王启山, 王玉恒, 等 (2007) 电催化氧化处理垃圾渗滤液. *北京化工大学学报: 自然科学版*, **6**, 589-593.
- [17] Moraes, P.B. and Bertazzoli, R. (2005) Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. *Chemosphere*, **58**, 41-46.
- [18] Zhang, J.M., Ma, C.Y., Sun, Y.M. and Ren, X.H. (2013) Hydroxyl radical reactions with 2-chlorophenol as a model for oxidation in supercritical water. *Research on Chemical Intermediates*, **40**, 973-990.
- [19] 李贵贤, 王天烽, 张彩霞 (2011) 超临界水氧化法处理垃圾渗滤液的试验研究. *武汉科技大学学报: 自然科学版*, **1**, 76-80.
- [20] 马承愚, 朱飞龙, 彭英利, 赵晓春, 郭凯琴, 王志强 (2008) 超临界水氧化法处理垃圾渗滤液的试验研究. *中国给水排水*, **1**, 102-104.
- [21] 王鹏, 王增长, 黄晓慧, 李巧丽 (2013) 催化超临界水氧化法处理垃圾渗滤液的试验研究. *水处理技术*, **7**, 104-107.
- [22] 肖晔远, 史云鹏 (2001) 湿式氧化处理污水的应用现状及展望. *工业用水与废水*, **6**, 5-7, 35.
- [23] 胡晓惠, 俞海霞, 崔洁, 滕丽华 (2013) 湿式催化氧化法深度处理垃圾渗滤液的试验研究. *浙江万里学院学报*, **6**, 77-81.