

# Study on the Pretreatment and Advanced Treatment of Landfill Leachate with Advanced Oxidation Technology

Xianqiong Duan<sup>1</sup>, Chenxi Jin<sup>2</sup>, Junqi Du<sup>3</sup>

<sup>1</sup>The Southwestern Rivers Sub-Bureau of the Hydrology Bureau of Changjiang Water Resources Commission, Kunming Yunnan

<sup>2</sup>Hydrology and Water Resources Survey Bureau of Yunnan Province, Kunming Yunnan

<sup>3</sup>Beijing Peng Sheng Fiber Science and Technology Limited Company, Beijing

Email: 921546732@qq.com

Received: Oct. 6<sup>th</sup>, 2018; accepted: Oct. 19<sup>th</sup>, 2018; published: Oct. 30<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

Treatment of landfill leachate with advanced oxidation technology is to do pretreatment on landfill leachate using hydroxyl radical reactive oxygen agent prepared by electrolysis, and terminal advanced treatment on water samples treated by membrane bioreactor (MBR). The results of pretreatment showed that: COD decreased from 9000 mg/L to 5270 mg/L. The results of advanced treatment showed that: COD decreased from 2000 mg/L to 506 mg/L. The content of heavy metals showed that: Pb decreased by 57.2%; As decreased by 26.3%; Cd decreased by 18.7%. Organic alcohols, organic acids, phenols were decreased significantly. This technology can improve the treatment process of landfill leachate. It can reduce the load of biological treatment and improve the processing efficiency. What's more, it can kill pathogenic microorganisms and eliminate the smell. Using advanced oxidation technology can lower the cost of treatment.

## Keywords

Landfill Leachate, Hydroxyl Radical Reactive Oxygen, Advanced Oxidation, Pretreatment, Advanced Treatment by Membrane Bioreactor (MBR)

---

# 高级氧化技术用于垃圾渗滤液的预处理及末端处理

段仙琼<sup>1</sup>, 金晨曦<sup>2</sup>, 杜俊琪<sup>3</sup>

<sup>1</sup>长江水利委员会水文局西南诸河水文水资源勘测局, 云南 昆明

<sup>2</sup>云南省水文水资源勘测局, 云南 昆明

<sup>3</sup>北京鹏盛天纤科技有限公司, 北京

Email: 921546732@qq.com

作者简介: 段仙琼(1990-), 女, 助理工程师, 硕士, 研究方向: 水环境及水资源。

收稿日期：2018年10月6日；录用日期：2018年10月19日；发布日期：2018年10月30日

## 摘要

高级氧化技术处理垃圾渗滤液是利用电解法制备的羟基自由基活性氧药剂对原液进行预处理，对膜生物反应器(MBR)处理后的水样做末端深度处理。原液预处理结果显示：COD由9000 mg/L降低至5270 mg/L，末端深度处理结果显示：COD由2000 mg/L降低至506 mg/L。原液预处理结果显示重金属含量Pb降低了57.2%，As降低了26.3%，Cd降低了18.7%，有毒有害的有机物如酚类、大分子烷烃类、生物难降解的羧酸类等有机物经过末端深度处理后均显著降低。该技术对改善垃圾渗滤液的处理工艺、减轻生物处理的负荷、提升处理效率，灭杀病原微生物，消除臭味，降低处理成本，具有重要参考价值。

## 关键词

垃圾渗滤液，羟基自由基活性氧，高级氧化，预处理，MBR深度处理

Copyright © 2018 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

## 1. 引言

随着经济快速发展和城镇化水平的提高，工业、生活等固体垃圾产量逐年增加，常用卫生填埋法处理固废。然而，城市垃圾填埋场随着填埋时间的增长，由于雨水渗透和垃圾本身含有水分在重力场的作用下会产生大量高浓度难处理的垃圾渗滤液[1]。由于我国生活垃圾分类工作还不完善，如废旧电池等难处理电子垃圾与生活垃圾混到一起，导致垃圾渗滤液不仅含有较高浓度的氨氮和有机物，还含有大量难处理的重金属，如 Cd、Pb、Cr、Ni、As 等。根据常青山等人的研究，随着填埋时间的增加重金属的浓度也会有所增加[2]。如处理不当，会污染地表水和地下水饮用水源。

国外主要依托生化降解法和物理化学法对垃圾渗滤液进行处理[3]。生化法包括厌氧法、兼氧法、好氧法等。物化法包括化学氧化法、化学沉淀法、活性炭吸附法、膜渗透法、离子交换法等。生化法运行成本较低，国内对垃圾渗滤液的生化处理技术研究较晚，近几十年也有取得了一些成果，由于垃圾渗滤液成分复杂，具备较高的氨氮含量，其 C、N 比严重失调，多种重金属元素含量超标，导致微生物的活性受到抑制，特别是老龄化的渗滤液具有高 COD、难降解的特点，单靠生物处理达不到排放标准。因此用物化法对垃圾渗滤液做预处理和深度处理的研究越来越多。高级氧化技术用于垃圾渗滤液的预处理，目前已经成为国内外研究的热点。国内外研究较多的包括 O<sub>3</sub> 氧化法、Fenton 试剂法等[4][5][6]。本课题采用电解法制备羟基自由基(·OH)，利用其强氧化性强氧化，对老龄化的垃圾渗滤液进行预处理，降解有毒物质和难生化降解的大分子有机物，增强垃圾渗滤液的可生化性并同时实现脱色除臭的功效；并对 MBR 生物膜反应器处理后的水样做深度处理，实现生化降解 - 物理化学法的有效结合，以除去垃圾渗滤液中生化法难去除的病原体细菌、病毒等有毒有害微生物。羟基自由基(·OH)在中水处理中对粪肠杆菌的杀灭率达 99.9% [7]，本文对高级氧化技术处理前后渗滤液的 COD、重金属、有机物含量、脱色除臭效果、处理工艺条件进行分析，进一步论证高级氧化技术处理垃圾渗滤液的有效性和可行性。

## 2. 研究方法

### 2.1. 研究内容

垃圾渗滤液取自北京环卫集团公司大屯垃圾转运站。水样包括垃圾渗滤液原液和膜生物反应器(MBR)出口

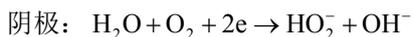
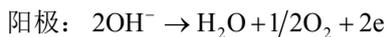
末端水样, 实验采用活性氧高级氧化技对这两种水样做预处理和深度处理。并测定处理前后水中 COD、重金属含量、有机物含量的变化。

本研究通过加入不同自制的羟基自由基活性氧药剂, 并与絮凝剂协同使用, 考察药剂加入量对垃圾渗滤液中 COD, 重金属, 有机酸、有机醇、烷烃、苯酚等物质的影响, 考察其去除臭味的效果, 进而对其处理垃圾渗滤液的工艺技术和经济可行性做出初步的判断。

## 2.2. 药剂制备

研究采用电化学法制备氧羟基自由基活性氧, 活性氧药剂制备装置的核心部分是一个离子膜电催化反应器, 该反应器以空气、水和电解质溶液为原料采用点解的方法在常温和低压条件下通入直流电源制得。离子膜电催化反应器集传质、反应与分离为一体, 工艺操作简单, 还具备自动连锁保护功能, 反应条件比较温和, 安全系数高, 产物浓度可调控在一定范围内, 对环境无污染, 生产过程中无“三废”排放, 属于绿色化工的范畴。由该装置提供活性氧药剂, 同时选择使用聚合硫酸铁和聚丙烯酰胺助凝剂配合使用, 可增强处理效果。制备工艺如图 1 所示[8]。

电极反应方程式:

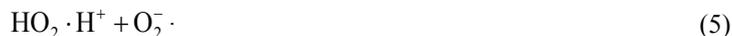


## 3. 结果分析与讨论

### 3.1. 垃圾渗滤液的预处理

生化处理前的垃圾渗滤液 COD 为 9000 mg/L, 对渗滤液做一定的预处理可以降低生物处理的负荷, 从而有效的加快整个污水处理的效率。实验取六份相同的垃圾渗滤液原液各 40 mL 于比色管中, 用胶头滴管加少许的聚丙烯酰胺聚和聚合氯化铁水溶液。然后向垃圾渗滤液水样中依次加入不同量的活性氧药剂, 控制 PH 值在 7~9 之间, 反应 1~3 h 后用哈希 2500 水质分析仪测定 COD 含量, 所得数据如表 1 所示。

表 1 表示不同药剂用量对垃圾渗滤液预处理 COD 的影响由测定结果可以看出, 预处理 COD 降解率在 33%~41%。由于羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )化学性质活泼, 进攻性较强, ( $\cdot\text{OH}$ )是氧化能力非常强的活性自由基, 其氧化电位强于  $\text{O}_3$  和  $\text{F}_2$ , 高达 2.8 V, 可以在很短的时间内与所有的生物大分子、难降解的大分子有机物、无机物等发生链传递反应, 将所有的大分子有机物和生物体降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的绿色无污染工艺。其反应机理如下[9]:



因为羟基自由基活性氧的强氧化性, 所以其化学性质不稳定, 一般需要现配现用, 由实验测定结果得出, 加入活性氧药剂的量为 4 mL 时测定的 COD 浓度最低, 当药剂加入量大于 4 mL 时随活性氧药剂用量的增加 COD 含量反而增加, 因为随着活性氧浓度的增加, 溶液的 PH 值增大,  $\text{HO}_2\cdot$  在强碱性条件下活性受到抑制, 使氧化效率下降。

另一方面活性氧对菌种具有一定的杀灭效果, 而预处理后的渗滤垃圾要进一步进行生化反应, 因此预处理阶段不能加太多的药剂, 以免影响生化反应的进行。此外经过处理后的水样与处理前相比臭味显著减小, 颜色

变浅, 因羟基自由基可将渗滤液中有机物的发色基团分子结构破坏, 实现脱色功能。

### 3.2. 垃圾渗滤液处理前后重金属含量的测定

由表 2 可以看出, 垃圾渗滤液预处理前后重金属的含量有所下降, 特别是对 As、Cd、Pb 的去除率分别为 26.3%、18.7%、57.2%。在渗滤液中重金属主要以金属络合物的形式存在, 羟基自由基利用其强氧化性, 可以实现重金属络合物的破络合反应, 从而使络合物中的金属离子释放出来, 实现金属络合物的无选择性氧化降解。预处理降低了重金属的含量, 也有利于降低生化反应阶段重金属对微生物的预制作用, 因此采用高级氧化技术进行预处理可以保证后期生物 MBR 反应器处理工艺顺利进行, 特别是一些老龄的垃圾渗滤液[9] [10] [11] [12] 更有必要进行化学预处理。

### 3.3. MBR 反应器出口水深度处理

MBR 反应器出口水样的 COD 含量为 2000 mg/L, 里面还含有一部分生物难以降解的有毒性有机物和生化难降解的烷烃类有机物需要进一步去除。实验分别取六份等量的水样 40 mL 于比色管中, 向每份水样用滴管加入少许聚丙烯酰胺和聚合氯化铁, 依次调整药剂的加入量, 处理 1~3 h 后测定水中 COD 含量其结果如表 3。

由表 3 可知, 深度处理阶段 COD 含量随药剂用量的增加先减后增, 当药剂用量为 1.5 mL 是 COD 的含量最低为 648 mg/L。渗滤液的深度处理是对 MBR 膜反应器出口水样的进一步处理, 深度处理过程可以将生物难降解的大分子有机物做进一步的降解, 以实现末端废水的达标排放。由实验测定结果得出, 处理效果并不随药剂浓度的增加而增加, 实际处理工艺应根据反应环境通过反复实验确定最佳浓度。

实验进一步探讨了 PH 对 COD 去除效率的影响, 取六份等量的水样每份 40 mL, 向水样中加入 1.5 mL 活性氧药剂和等量的助凝剂、絮凝剂, 然后用硫酸调节水样的 pH 值, 处理 3 h 后测定 COD 的含量如表 4 所示。

由表 4 可知将 PH 调到弱酸性条件下 COD 为 500 mg/L 的去除率达到 70%, 在弱酸条件下 COD 的脱除效果更好, pH 过高或过低都不利于 COD 的去除。当 PH 过低时羟基自由基与  $H^+$  反应生成  $H_2O$ , 造成药剂的浪费,

**Table 1.** The value of COD under different reagent consumption

**表 1.** 不同药剂用量下的 COD 值

药剂/mL	1	2	3	4	5	6
COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	5975	6600	6030	5370	5615	5780

**Table 2.** Changes of heavy mental concentrations before and after pretreatment

**表 2.** 预处理前后重金属含量的变化

金属元素	处理前/(ug·L <sup>-1</sup> )	处理后/(ug·L <sup>-1</sup> )	去除率/%
Cr	215.57	197.36	8.4
Ni	216.98	203.89	6.0
As	337.48	248.59	26.3
Cd	3.84	3.12	18.7
Pb	4.79	2.05	57.2

**Table 3.** The value of COD under different reagent consumption were added to export water of MBR

**表 3.** MBR 出口水加入不同药剂剂量下的 COD 值

药剂/mL	0	0.5	1	1.5	2	2.5
COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	1100	999	732	648	949	840

当 PH 过高时  $\text{HO}_2\cdot$  的稳定性增强, 分解释放有效离子的速度减弱, 不利于氧化反应的进行, 因此反应过程污水的 PH 控制在 4 左右为宜。

### 3.4. 色谱 - 质谱(GC-MS)联用分析末端深度处理前后渗滤液中有机物种类和含量

为了测定末端深度处理前后有机物的含量和种类, 以保证污水是否可以达标排放。取 MBR 反应器处理后的水样进一步用高级氧化技术处理, 采用气相色谱 - 质谱(GC-MS)联用方法对处理前后的水样做定性定量分析。以峰面积所占百分数代表各主要有机物的质量分数, 其结果如图 1 所示。

图 2 反应 MBR 反应器出口水样处理前含有较多的醇类、羧酸类、烷烃类、苯酚类物质, 其中烷烃类和苯酚类物质在好氧 - 厌氧生化反应器中很难降解, 不易被生化处理。而且苯酚类、烷烃类、酰胺类物质及其衍生物已被查出具有致癌性和辅癌性, 如十二烷、苯酚、乙酰胺等已经被列入我国环境优先治理的“黑名单”。

经高级氧化处理后 MBR 出口废水中的有机种类和含量发生了很大变化, 羟基自由基具备很强的氧化性, 可以无选择性的与大部分有机污染物反应, 其反应速率常数为  $10^6\sim 10^{10} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  [14], 因此氧化反应的速率基本由产生羟基自由基的速率来决定, 可实现多种大分子有机污染物的同步去除。极难生物降解的腐植酸类物质采用常规生物处理技术和物化工艺均难达到理想效果, 因羟基自由基活性氧具备较高的电子亲和能力, 可对电子云密度较高的酚类、烷烃类等大分子有机物的 C-H 键发起攻击, 直至有机污染物的完全矿化生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

大分子烷烃类有机物被氧化降解成小分子有机物, 有机酸类和醇类物质发生酯化反应生成酯类物, 反应后酯类含量占 53.84%, 酯类物质可以被微生物降解, 其毒害作用相对较低。因此利用高级氧化技术做与 MBR 反应器结合, 做末端深度处理可以极大的提高污水处理效果。末端处理可以进一步降解难生化处理的大分子有机物, 还可以使致癌类有毒性有机物氧化降解。采用高级氧化技术处理后有毒有害有机物的含量大幅降低, 检测结果表明, 采用高级氧化技术极大的提高了污水处理效果。

## 4. 结论与建议

### 4.1. 结论

用羟基自由基活性氧高级氧化技术协同絮凝沉降对垃圾渗滤液做预处理, 可除去部分重金属, 减小重金属

Table 4. The value of COD under different PH

表 4. 不同 PH 值下的 COD 数值

pH	1	2	3	4	5	7
COD/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	647	742	1073	500	869	765

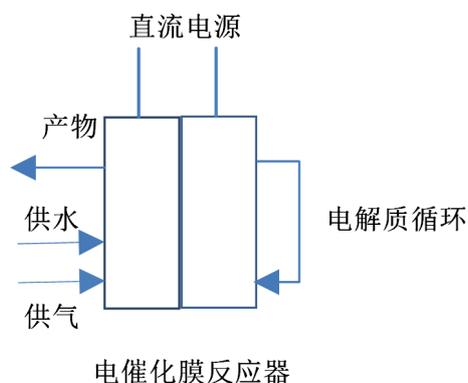


Figure 1. Processes of preparation hydroxyl radical of reactive oxygen species

图 1. 羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的制备工艺流程

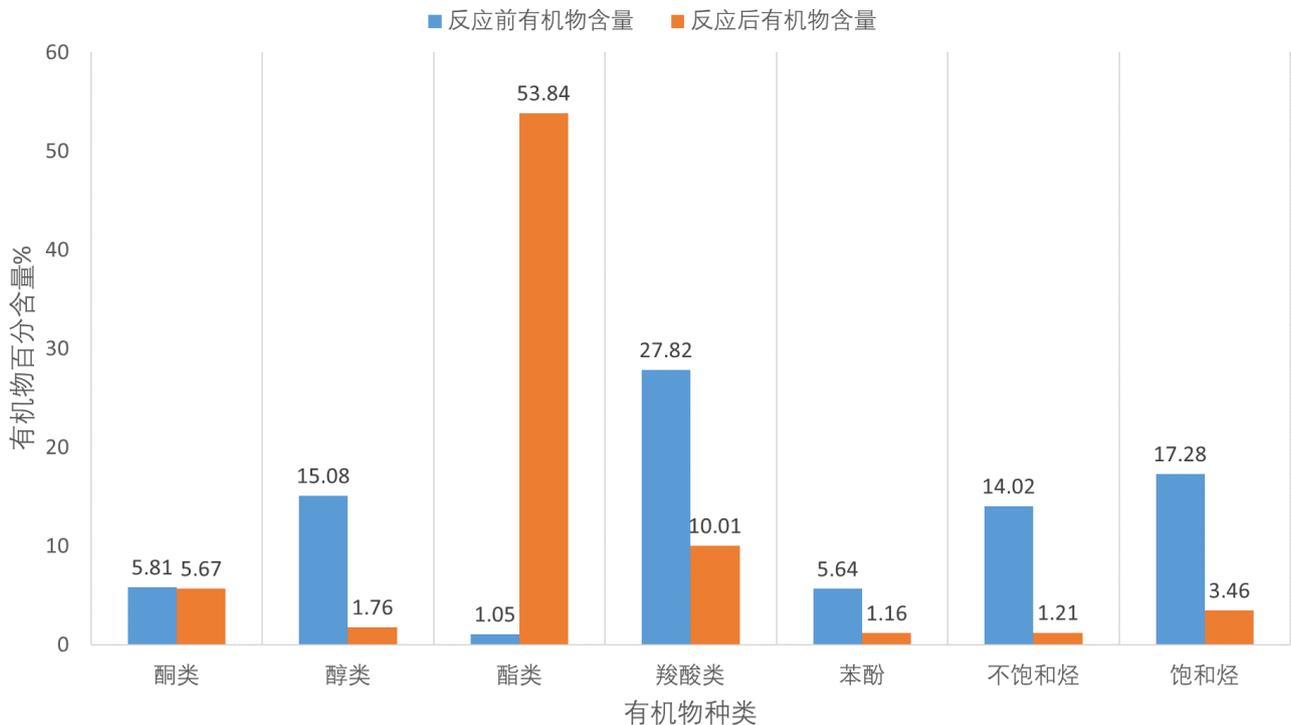


Figure 2. The changes in concentrations of organic matter before and after pretreatment

图 2. 处理前后污水中有机物含量变化

对微生物的抑制作用。此外，羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )还可以与生物大分子反应，将渗滤液中的粪肠杆菌等病菌杀灭，具备杀菌消毒的功效[15]。预处理过程 COD 降低了 47%，重金属 As、Cd、Pb 的去除率分别为 26.3%、18.7%、57.2%。

用高级氧化技术做末端深度处理可以进一步降解污水中残留的有毒性致癌物质，如酰胺类、苯酚类有机物经处理后明显降低，生化难降解的大分子烷烃类物质被氧化断裂成小分子物质。末端深度处理 COD 的降解率可达 70%，末端深度处理后的废水基本可实现达标排放。

使用羟基自由基活性氧药剂，每吨垃圾渗滤液预处理需要活性氧药剂的成本是 10 元。末端深度处理每吨渗滤液需要的成本是 5 元。高级氧化技术做末端处理改善了纳滤膜法生产成本低，弥补了不能有效降低高浓有机废水的缺陷，对比现有的用生化法结合纳滤膜法处理渗滤液的成本，具有明显的成本优势。

## 4.2. 建议

该技术还需要继续做好下两方面的工作：

- 1) 在预处理段加入羟基自由基活性氧药剂后，对后续的生物法处理中生物活性的影响，以确定适宜的加入量，提高生物处理的效率。
- 2) 在 MBR 出水中，加入羟基自由基活性氧对病原微生物和病毒的杀灭效果做进一步的研究。

## 参考文献

- [1] 张祥丹, 王家民. 城市垃圾渗滤液处理工艺介绍[J]. 给水排水, 2000, 26(10): 9-14.  
ZHANG Xiangdan, WANG Jiamin. Introduction of municipal landfill leachate treatment process. Water Supply and Drainage, 2000, 26(10): 9-14. (in Chinese)
- [2] 常青山, 马祥庆, 王志勇, 等. 城市垃圾填埋场重金属污染特征及其评价[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2007, 36(2): 194-197.

- CHANG Qingshan, MA Xiangqing, WANG Zhiyong, et al. Characteristics and evaluation of heavy metal pollution in municipal solid waste landfills. *Journal of Fujian Agricultural and Forestry University (Natural Science Edition)*, 2007, 36(2): 194-197. (in Chinese)
- [3] 王家明, 张祥丹. 城市垃圾渗滤液处理工艺介绍[J]. *给水排水*, 2000, 10(26): 9-14.  
WANG Jiaming, ZHANG Xiangdan. Introduce the treatment technology of urban landfill leachate. *Water Supply and Drainage*, 2000, 10(26): 9-14. (in Chinese)
- [4] INCA, N. H. Light-enhanced chemical oxidation for tertiary treatment of municipal landfill leachate. *Water Environment Research*, 1998, 70(6): 1161-1169.
- [5] 曾晓岚, 丁文川, 刘姣, 等. O<sub>3</sub> 氧化法处理晚期垃圾渗滤液有机污染物的特性[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(2): 843-846.  
ZENG Xiaolan, DING Wenchuan, LIU Jiao, et al. Characteristics of O<sub>3</sub> oxidation process for treating organic pollutants in late landfill leachate. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2013, 44(2): 843-846. (in Chinese)
- [6] 卢贤飞. 城市垃圾卫生填埋场渗滤液的控制和处理[J]. *给排水*, 1999, 25(16): 4-6.  
LU Xianfei. Control and treatment of leachate from municipal waste sanitary landfill. *Water Supply and Drainage*, 1999, 25(16): 4-6. (in Chinese)
- [7] 吴彦瑜, 周少奇, 覃芳慧, 等. Fenton 试剂对垃圾渗滤液中腐殖质的氧化/混凝作用[J]. *化工学报*, 2009, 60(10): 2609-2613.  
WU Yanyu, ZHOU Shaoqi, QIN Fanghui, et al. The oxidation/coagulation of humus in landfill leachate by Fenton reagent. *Journal of Chemical Engineering*, 2009, 60(10): 2609-2613. (in Chinese)
- [8] 童志勇, 杜俊琪. 活性氧杀菌剂的制备与性能评价及在水处理中的应用[D]. 硕士学位论文, 北京: 北京化工大学, 2005.  
TONG Zhiyong, DU Junqi. Preparation and performance evaluation of reactive oxygen disinfectant. Master's Thesis, Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005. (in Chinese)
- [9] 孙华峰, 杜俊琪. 羟基自由基活性氧在高浓度有机废水处理中的应用[J]. *现代化工*, 2010(S1): 102-105.  
SUN Huafeng, DU Junqi. Application of hydroxyl radical reactive oxygen species in the treatment of high concentration organic wastewater. *Modern Chemical Industry*, 2010(S1): 102-105. (in Chinese)
- [10] 杨明, 孙鲲鹏, 杜俊琪, 等. 碱性燃料电池型反应器中过氧化氢的合成[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2002, 29(2): 91-93.  
YANG Ming, SUN Kunpeng, DU Junqi, et al. Synthesis of hydrogen peroxide in alkaline fuel cell reactor. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 2002, 29(2): 91-93. (in Chinese)
- [11] 李平, 吴锦华, 朱能武, 等. Fenton 法对老龄垃圾渗滤液难降解有机毒物的削减[J]. *环境工程*, 2012, 30(1): 39-42.  
LI Ping, WU Jinhua, ZHU Nengwu, et al. Fenton method for the reduction of refractory organic toxicants in aged landfill leachate. *Environmental Engineering*, 2012, 30(1): 39-42. (in Chinese)
- [12] 王俊芳, 师彬, 陈建峰, 邵磊. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高级氧化技术在处理难降解有机废水中的应用进展[J]. *化工进展*, 2010, 29(6): 1138-1142.  
WANG Junfang, SHI Bin, CHEN Jianfeng, and SHAO Lei. Advanced oxidation technology of O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the treatment of refractory organic wastewater. *Progress in Chemical Industry*, 2010, 29(6): 1138-1142. (in Chinese)
- [13] 林建伟, 王里奥, 等. 三峡库区生活垃圾的重金属污染程度评价[J]. *长江流域资源与环境*, 2005, 14(11): 104-108.  
LIN Jianwei, WANG Li'ao, et al. Heavy metal pollution assessment of domestic refuse in the Three Gorges Reservoir Area. *Resources and Environment of the Yangtze River Basin*, 2005, 14(11): 104-108. (in Chinese)
- [14] ESPIUGAS, S., GIMENEZ, J., CONTRERAS, S., et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 2002, 36(4): 1034-1042.
- [15] 陈威, 梁华杰, 刘艳萍. 城市污水处理消毒技术的优化[J]. *节能环保技术*, 2006(4): 29-31.  
CHEN Wei, LIANG Huajie, and LIU Yanping. Optimization of disinfection technology for urban sewage treatment. *Energy-Saving and Environmental Protection Technology*, 2006(4): 29-31. (in Chinese)