

混凝沉淀—臭氧氧化法处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液工艺分析

陈贇, 乐晨 (江苏维尔利环保科技股份有限公司, 江苏常州 213000)

摘要 从工艺路线、处理工艺、工艺可行性、国内外实施案例及投资与运行成本 5 个方面对混凝沉淀—臭氧氧化法处理纳滤浓缩液工艺进行评价, 以为工程实施提供理论依据。

关键词 垃圾渗滤液; 纳滤浓缩液; 混凝沉淀; 臭氧氧化

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)21-039-02

Analysis on Technique for Processing Landfill Leachate Nanofiltration Concentrate by Coagulation Sedimentation and Ozone Oxidation Method

CHEN Yun, LE Chen (Jiangsu Welle Environmental Co. Ltd., Changzhou, Jiangsu 213000)

Abstract The technique for treating nanofiltration concentrate by coagulation sedimentation and ozone oxidation was evaluated from five aspects of technological scheme, treating process, process feasibility, implementation case, investment and operating costs, so as to provide a theoretical basis for the implementation of such process in the project.

Key words Landfill leachate; Nanofiltration concentrate; Coagulation sedimentation; Ozone oxidation

垃圾渗滤液产生于填埋区外来雨水和地下水、内部垃圾自身含水及其有机物分解产水^[1-4]。我国于 2008 年颁布的《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB16889—2008)对垃圾渗滤液处理提出了很高的要求,其中,标准规定的化学需氧量(COD)和氨氮排放限值分别为 100 和 25 mg/L。而渗滤液中含有大量难降解腐殖质,其贡献的 COD 值为 100~1 000 mg/L,因此,单一的生化处理难以达到排放要求,需与膜深度处理工艺相结合^[5]。生化+膜滤组合工艺供应商主要包括北京天地人(采用美国颇尔膜)和江苏维尔利(WELLE),前者主推膜生物反应器(MBR)+蝶式反渗透(DTRO)组合工艺或者单一的 DTRO 工艺^[6-8]。其优点为工艺组合简单、出水水质好;缺点为反渗透对有机物和盐分均有截留,DTRO 浓缩液需采用蒸发处置,处理费用高。单一的 DTRO 工艺对污染物无降解作用,只起到截留作用,浓缩液需回灌填埋场,该工艺仅适于日处理量小于 100 t 的渗滤液项目^[7]。江苏维尔利(WELLE)主推工艺为 MBR+卷式纳滤/反渗透工艺,其中 MBR 采用两级硝化反硝化设计,保证超滤清液的氨氮和总氮满足排放要求,通过纳滤截留水中的腐殖质类(分子量 1 000 Da 左右),纳滤清液达到排放标准。只有当生化体系脱氨效果差时,才应急使用反渗透。另外,卷式膜系统操作压力小、安全性高、投资和运行成本均较低^[9]。纳滤系统会产生约 15% 的浓缩液,纳滤浓缩液处理工艺包括物料分离法、回灌法和高级氧化法处置^[10]。其中,晶宇环境采用 GE 特种膜对浓缩液中腐殖质进行分离,但腐殖质重金属含量高,无法作为肥料利用;且特种膜的过滤清液再次采用纳滤和反渗透处理直到达标,整个渗滤液处理项目含有 5 套膜系统(UF-NF-特种膜-NF-RO),工艺复杂,投资和运行成本很高。回灌法会造成难降解腐殖质累积,填埋区结构不稳、安全性差,且大部分垃圾焚烧厂无回灌区。而高级氧化

技术具有处理效果好、效率高、氧化彻底等优点。纳滤浓缩液处理设计通常采用混凝沉淀+臭氧氧化组合工艺,笔者从工艺路线、处理工艺、工艺可行性、国内外实施案例及投资与运行成本 5 个方面对该工艺进行评价,以为工程实施提供理论依据。

1 工艺分析

1.1 工艺路线 设计采用“混凝沉淀+臭氧氧化+回流至生化系统”工艺处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液,最终达标排放,实现渗滤液处理系统浓缩液的“零排放”。纳滤浓缩液处理工艺路线如图 1 所示。

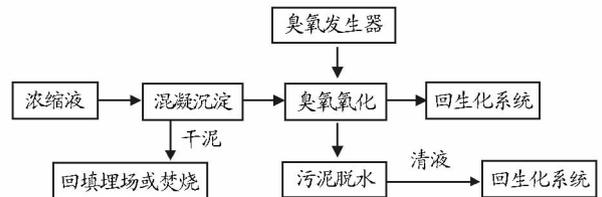


图 1 纳滤浓缩液处理工艺路线

Fig. 1 Technics flow of the treatment of NF concentrate

纳滤浓缩液采用混凝沉淀进行部分二价盐离子及难降解有机物的去除,在三氯化铁(或铝盐)投加量为 0.2%~0.3% 和高分子助凝剂投加量为 0.005%~0.010% 的条件下,混凝沉淀工艺段对有机物(COD)的去除率在 45%~60%,1 t 浓缩液约产生 20% 的污泥层。沉淀产生的污泥与生化剩余污泥混合进行脱水处理。经过混凝沉淀处理后的浓缩液中 COD 浓度在 2 000~3 000 mg/L,其中绝大部分为难生化降解的大分子有机物,设计采用臭氧进行深度氧化处理,臭氧深度氧化处理的主要作用体现在 2 个方面:①将浓缩液中的部分难降解有机物氧化为二氧化碳和水,即有机污染物得到直接降解;②浓缩液中的部分难降解大分子有机物被氧化“开键”为易降解的小分子有机物,提供可生化性(B/C由 0.01 提升至 0.35~0.45)。经过臭氧氧化后出水中的 COD 浓度在 1 500 mg/L 以下,同时可生化性显著提高,氧化后出水回流至生化系统可处理至达标排放。

基金项目 江苏省企业院士工作站(BM2015397);餐厨垃圾资源化处理技术及成套装置研发与产业化(BA2015100)。

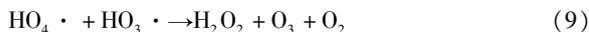
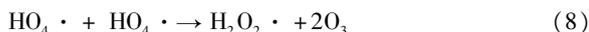
作者简介 陈贇(1978-),男,陕西咸阳人,工程师,从事水处理技术研究。

收稿日期 2016-06-12

1.2 处理工艺

1.2.1 混凝沉淀工艺。垃圾渗滤液经过二级好氧生化工艺处理后,水体中的有机污染物主要以难降解有机物的形式存在,且主要以腐植酸类物质为主,其分子量基本在 20 000 Da 以下,又以分子量在 1 000 ~ 3 000 Da 的物质为主。通过投加无机絮凝剂(三氯化铁或硫酸铝)能够有效地去除浓缩液中分子量大于 1 000 Da 的有机物。以铁盐为例,在浓缩液中投加一定浓度的铁盐,铁盐发生水解产生铁盐二合体 $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$,其还会进一步水解形成更高聚合度和羟基比的水解产物。该类物质呈现带正电荷的特性,而浓缩液中的有机物在低 pH 的条件下为负电性,二者易于发生絮凝作用。

1.2.2 臭氧氧化工艺。臭氧氧化的作用有 2 个方面:一是直接的臭氧反应,有选择性,反应较慢;另外,臭氧能够通过触发反应[式(1)、(2)]、增殖反应[式(3)~(7)],式(10)]和终结反应[式(8)、(9)]产生的自由基类物种氧化许多种化合物,各反应均产生不同的自由基^[11]:



中间产物羟基自由基的氧化电极电位仅次于氟,它是一种很强的氧化剂,与有机物反应快,无选择性。其具有如下重要的性质:①电子亲和能为 569.3 kJ,容易进攻高电子云密度点;②能置换废水中有机物分子上的—H、—NH₂、—NO₃,形成易于生物降解的羟基取代衍生物;③能脱去有机分子上的一个氢,形成·R 自由基,·R 自由基很不稳定,能互相反应,也能被溶解氧氧化,生成·ROO,其也是一种非常强的氧化剂,能从有机分子上脱去氢原子生成·R1,·R1 又能被氧化,这种自氧化链反应能大大提高氧化反应的效率。当体系中存在着有机物时,上述反应生成的·OH 进一步和有机物发生作用,使有机物发生分解。

臭氧是一种极强的氧化剂,能够分解生物难降解的物质,并且臭氧分解后变为氧气,对环境没有二次污染,对水质的适应能力也强,是一种环境友好的水处理氧化剂,能够有效地对纳滤浓缩液进行脱色并提高其可生化性。

1.3 工艺可行性 该项目纳滤浓缩液经过处理后,最终回入生化系统的浓缩液 COD 浓度在 1 500 mg/L 以下,且其可生化性较好,B/C 可达 0.35 ~ 0.45,即浓缩液回入生化后 50% 左右的 COD 将被二次生化降解,而残余的微量 COD 则通过纳滤出水以及生化排泥等途径排出系统,因此浓缩液处理后回入生化系统的 COD 富集完全可以避免。

对于盐分而言,由于该项目采用的主要膜深度处理工艺为纳滤工艺,纳滤对于一价盐分几乎不做截留,这点从纳滤进出水的电导率可以看出,实际工程案例中,纳滤进水电导率为 18 ~ 20 mS/cm 左右,而纳滤出水的电导率高达 15 ~ 16 mS/cm,而纳滤浓缩液中富集的均为二价盐离子,其中主要为钙、镁、钡、硫酸根、碳酸根等二价盐,其中的一价盐浓度与渗滤液中的一价盐浓度基本相当,因此回流不会导致一价盐分的富集。纳滤浓缩液中的二价盐离子在经过混凝沉淀后得到部分去除,剩余二价盐回入生化系统与生化产生的二氧化碳发生反应形成碳酸钙、碳酸镁等结晶沉淀析出,在渗滤液处理系统中随生化剩余污泥排出系统(包括其他重金属离子)。因此经过处理的浓缩液回入生化系统不会造成二价盐或其他重金属离子的大量富集。

2 国内外实施案例分析

2.1 国内实施案例 在珠海西坑尾垃圾填埋场渗滤液处理一期工程项目中,主工艺流程采用“水质调配均衡系统 + MBR(两级生物脱氮) + 纳滤/反渗透”处理垃圾渗滤液,同时采用“混凝沉淀 + 臭氧氧化 + 回流至生化系统”工艺对浓缩液进行处理,通过生化 + 膜处理系统完成渗滤液与浓缩液的整体达标排放。该项目在混凝沉淀解决投加 0.2% ~ 0.3% 的三氯化铁(或铝盐),絮凝时间大于 30 min,沉淀时间大于 2 h 的条件下,水体 COD_{Cr} 的去除率在 45% ~ 60% 以上,1 t 浓缩液产生 4.0 kg 的沉淀物,产生 20% 的污泥层。

该项目浓缩液处理过程各段水质状况如图 2 所示。

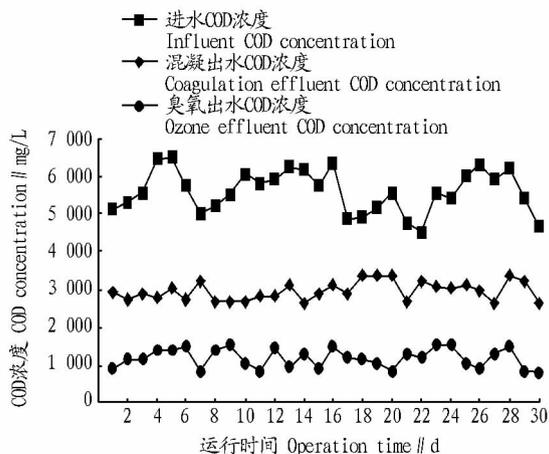


图2 纳滤浓缩液处理 COD 浓度变化

Fig. 2 COD concentration variation during the treatment of NF concentrate

纳滤浓缩液经过高级氧化后的 COD 浓度在 2 000 mg/L 以内,经过臭氧氧化后的浓缩液回入生化系统进行循环处理,该项目自 2011 年 6 月正式进入商业运营以来,至今未发现任何 COD 和盐分在渗滤液处理系统内的富集,纳滤出水的 COD 一直保持在 100 mg/L 以下,处于稳定运行中。

2.2 国外实施案例 在德国垃圾填埋场“Eichholz”采用与该项目类似的渗滤液处理工艺,其主工艺流程采用 MBR + 纳滤,而纳滤产生的浓缩液则直接采用臭氧氧化后回入生化 (下转第 63 页)

3 结论与讨论

近年来,多肽研究多集中在人体医学中,在农业领域的应用才刚刚起步,主要研究成果为多肽能促进作物对氮、磷和钾的吸收利用,改善作物的品质、促进开花、提高产量,其中在果树中的应用较多,基本为喷施多肽液;在粮食作物中的应用研究很少,并且基本为产量、生物量等表型性状研究,其作用机理有待于进一步深入研究。

该研究应用不同浓度大豆多肽液浸种处理玉米种子,并在室内水培和温室盆栽条件下,分析玉米种子的萌发和幼苗生物效应,结果表明:低浓度大豆多肽液对玉米种子萌发具有促进作用,其中 0.50 g/L 处理表现最好,1.00 g/L 大豆多肽液对玉米种子萌发具有抑制作用;不同浓度大豆多肽液浸种后,在水培条件下,低浓度对玉米芽鞘长、根长、株鲜重均表现为促进作用,其中 0.50 g/L 处理效果最好,与对照相比达极显著差异,1.00 g/L 多肽液对玉米种子幼苗生物效应具有抑制作用;温室盆栽试验趋势与水培条件基本相同,表现为低浓度促进玉米生物效应,其中 0.50 g/L 处理表现最佳,与对照相比差异达显著水平。大豆多肽液对幼苗期叶绿素含量影响较大,各处理与对照相比均达极显著差异,其中

0.50 g/L 促进作用最大,1.00 g/L 表现为抑制作用。

大豆多肽液在低浓度时促进玉米种子发芽,在高浓度时抑制玉米种子发芽,较为理想的浓度为 0.50 g/L,最适浓度还需进一步探讨,大豆多肽液对不同玉米品种的发芽促进作用可能也不同,应针对具体品种,增加大豆多肽液的浓度梯度,综合考虑试验因素,找到最佳阈值。

参考文献

- [1] 严得胜,陈道茂,李方许,等.绿丰源在杨梅等四种果树上试验的效果[J].浙江柑橘,2004,21(2):35-36.
- [2] 周兆禧,杜中军,陈业渊,等.多肽处理对芒果钙素营养吸收的影响研究[J].广东农业科学,2009(2):21-22.
- [3] 杜邦,周兆禧,李贵利,等.多肽在凯特芒果上的应用效果[J].热带作物学报,2009,30(11):1608-1611.
- [4] 李松刚,陈业渊,杜中军,等.多肽对荔枝成花、果实发育、产量和果实品质的影响[J].热带作物学报,2010(4):567-571.
- [5] 门敬菊,王振月,康毅华,等.大豆多肽对西洋参生物生长量与人参皂苷 Rb1 含量的影响[J].中国林副特产,2005(6):3-6.
- [6] 李贵平.小麦应用绿丰源植物养分吸收促进剂效果[J].现代化农业,2006(3):12.
- [7] 苏俊,闫淑琴.黑龙江省玉米生产技术发展回顾与展望[J].黑龙江农业科学,2011(11):122-126.
- [8] 陶波,滕春红,栾凤侠.种子发芽测试仪:201797718U[P].2011-04-20.
- [9] ARNON D I. Copper enzymes in isolated chloroplasts: Polyphenoloxidase in *Beta vulgaris* [J]. Plant physiology, 1949, 24:1-15.

(上接第 40 页)

处理系统,该项目主要水质参数见表 1。

表 1 各阶段 COD_{Cr} 数值
Table 1 COD_{Cr} concentration of each stage mg/L

处理阶段 Treatment stage	COD _{Cr}	处理阶段 Treatment stage	COD _{Cr}
超滤清液 Ultrafiltration liquid	1 000 ~ 1 500	混凝出水 Coagulation effluent	2 500 ~ 3 000
纳滤清液 Nanofiltration liquid	< 100	臭氧出水 Ozone effluent	1 000 ~ 2 000
纳滤浓缩液 Nanofiltration concentrate	5 000 ~ 6 500		

3 投资与运行成本分析

以 300 m³/d 渗滤液处理工程为例,设计纳滤浓缩液的产生量为 63 m³/d(按 120% 超负荷的产量设计)。混凝沉淀系统设计处理量为 65 m³/h,投资成本约为 14 万元;臭氧氧化系统设计臭氧产生量为 5.2 kg/h,投资成本约为 74 万元,管道、仪器、仪表和电气、自控投资成本约为 17 万元,纳滤浓缩液处理综合投资成本约为 1.62 万元/t;折合至渗滤液原水,1 t 水投资成本仅为 3 500 元/(t·d)。

工艺运行成本主要包括药剂和电耗,折合至渗滤液原水计算,混凝沉淀段混凝剂投加成本为 1.06 元/t,助凝剂投加成本为 0.05 元/t,电耗为 2.88 元/t,液氧为 2.55 元/t,综合

处理成本仅为 6.54 元/t。

4 结论

该研究从工艺路线、处理工艺、工艺可行性、国内外实施案例及投资与运行成本 5 个方面对混凝沉淀—臭氧氧化法处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液工艺进行评价。研究表明,该组合工艺设计合理,适用于纳滤浓缩液中高分子腐殖质的去除,且国内外已有部分实施案例,工程投资和运行成本均较低。

参考文献

- [1] 聂发辉,刘荣荣,李文婷,等.矿化垃圾吸附-Fenton-NaClO 氧化深度处理垃圾渗滤液[J].水处理技术,2016(2):63-67,71.
- [2] 马兴冠,贺一达,高强,等.催化臭氧-Fenton 氧化工艺处理垃圾渗滤液研究与应用[J].水处理技术,2015(5):93-97.
- [3] 聂发辉,李文婷,刘玉清.混凝沉淀-次氯酸钠氧化处理垃圾渗滤液的实验研究[J].水处理技术,2015(1):70-72,76.
- [4] 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(3):89-92.
- [5] 熊鸿斌,崔蓓蓓.MBR+纳滤/反渗透处理生活垃圾填埋场渗滤液调整研究[J].水处理技术,2015(9):110-115.
- [6] 左俊芳,宋延冬,王晶.碟管式反渗透(DTRO)技术在垃圾渗滤液处理中的应用[J].膜科学与技术,2011(2):110-115.
- [7] 李娟,刘阳,卢海威,等.两级 DTRO 工艺在小规模垃圾渗滤液处理中的应用及特点[J].安徽农业科学,2011,39(35):21926-21928.
- [8] 高斌,熊建英,顾红兵.MBR/DTRO 工艺用于中老年垃圾填埋场渗滤液处理[J].中国给水排水,2013(14):38-42.
- [9] 朱卫兵,李月中,龚方红.MBR 工艺在垃圾焚烧发电厂渗滤液处理中的应用[J].江苏工业学院学报,2008(2):17-19.
- [10] 王庆国,乐晨,伏培飞,等.烧碱软化-混凝沉淀-电化学氧化法处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液的研究[J].环境科技,2014(3):27-30.
- [11] 朱卫兵,吴海锁,李月中,等.臭氧氧化处理渗滤液纳滤浓缩液的试验研究[J].安徽化工,2014(3):60-62,67.