

膜处理垃圾渗滤液的性能与出水安全性分析

刘研萍¹, 卢丽超², 李秀金¹, 王宝贞³

(1.北京化工大学环境科学与工程系,北京 100029; 2.北京环卫集团四清分公司,北京 100029;
3.哈尔滨工业大学市政与环境工程学院,黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 反渗透技术处理工程的运行效能高且稳定, COD、TOC 和电导率去除率均在 99% 以上, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率达 98%, Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 截留率均在 99.9% 以上, 未检出 SS。出水经 GC-MS 分析, 共检测出主要有机污染物 25 种, 可信度在 60% 以上的有 14 种, 大多为烷烃和羧酸类和酮类物质, 出水水质安全。

关键词: 垃圾渗滤液; 反渗透; 出水安全

中图分类号: X703.1; TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2008)04-044-04

渗滤液的有机污染物种类繁多, 成分复杂, 含有多种重金属离子和较高浓度的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 营养比例 (C:N:P) 往往失调, 并且水质随填埋场年龄的变化而发生较大变化, 其处理工艺必须要保证长期的运行效果, 选择难度很大。

Chian^[1]提出降低渗滤液 COD 的最有效方法是反渗透 (RO) 技术, 后经 Krug 等人研究证明了 RO 膜处理渗滤液的可行性^[2]。渗滤液经 RO 处理后, 其有机和无机污染物被有效去除, COD 的平均截留率约为 99%。而且反渗透的启动和关闭可以用开关操作, 并可用测量电导率这一可靠方法控制, 其运行稳定性高、安全, 并在实际的运行中取得了良好的处理效果^[3]。本文主要研究我国某垃圾卫生填埋场中采用 RO 处理渗滤液的运行性能, 并对其出水安全性进行了评价。

1 工艺概述

该渗滤液处理工程的规模为 $500\text{m}^3/\text{d}$, 回收率 80%, RO 组件结构为碟管式结构。自运行以来, 处理效果稳定, 出水水质优于生活垃圾卫生填埋场污染控制标准 (GB16889-1997) 中的一级排放标准。

渗滤液在调节池中经过充分沉淀, 经管道过滤器进入渗滤液储罐, 调整 pH 值后, 经砂滤器去除 $50\mu\text{m}$ 以上的颗粒, 芯式过滤器去除 $10\mu\text{m}$ 以上的

悬浮物后, 进入一级 RO 系统, 经一级 RO 处理的出水进入二级 RO 系统, 二级 RO 出水进入脱气塔, 脱去 CO_2 并提高 pH, 然后进入透过液储罐, 间歇外排。二级 RO 浓缩液回流至一级 RO 的进水中进一步处理, 一级 RO 浓缩液储存在浓缩液储罐, 间歇回灌到垃圾填埋场。

2 渗滤液成分分析

长生桥垃圾填埋场生活垃圾仍以居民生活垃圾中的厨余垃圾为主。粒径 $>15\text{mm}$ 的垃圾占垃圾总量的 80.74%, 其中有机类物质占 45.95%, 除橡塑类外, 34.13% 的有机类物质均可被微生物分解利用, 玻璃、砖瓦和金属等无机类物质占 6.36%。生活垃圾容重比全国平均值高, 低位热值高于焚烧垃圾所需低位热值。

垃圾卫生填埋场的渗滤液性质与填埋垃圾的组成成分密切相关。长生桥填埋场渗滤液尚属“年轻”渗滤液。分析渗滤液的组成及其含量, 可知无机物质占 79%, 而有机物只占 21%, 其中有机物用总有机碳 (TOC) 表征。表 1 显示了渗滤液的水质情况。

3 膜处理垃圾渗滤液的运行性能

3.1 电导率的去除

电导率反映了渗滤液中的含盐量, 可作为衡量

收稿日期: 2007-07-23

基金项目: 教育部科学技术重点研究项目 (03025)

作者简介: 刘研萍 (1972-), 女, 博士, 研究方向为固体废弃物处理与资源化; 联系电话: 13552445328; E-mail: liushuihan@163.com。

表 1 长生桥填埋场的渗滤液水质(mg/L)

Table 1 Leachate quality in Changshengqiao Landfill			
水质参数	数值	水质参数	数值
COD	9080	Ca ²⁺	284
TOC	3190	Ba ²⁺	0.194
总碱度	4080	Mg	248
可滤残渣	950	Fe	13.5
总残渣	11100	Mn	1.14
TP	11	Sr	4.52
NH ₃ -N	1200	Ni	0.103
NO ₂ -N	0.308	Cr	0.476
NO ₃ -N	2.54	As	0.005
CO ₂	1250	Cu	0.104
F	1.59	Zn	0.154
Cl ⁻	3080	Pb	0.071
SO ₄ ²⁻	369	Hg	0.00029
Na ⁺	953	Cd	0.013

RO性能的重要指标,图1显示了试验期间电导率的变化情况。在垃圾填埋场运行初期,升高趋势明显,在100d内,由7500 μ S/cm升高19000 μ S/cm,最高达20000 μ S/cm,然后电导率逐渐降低,降至14000 μ S/cm。RO系统截留电导率的变化规律如图2所示。

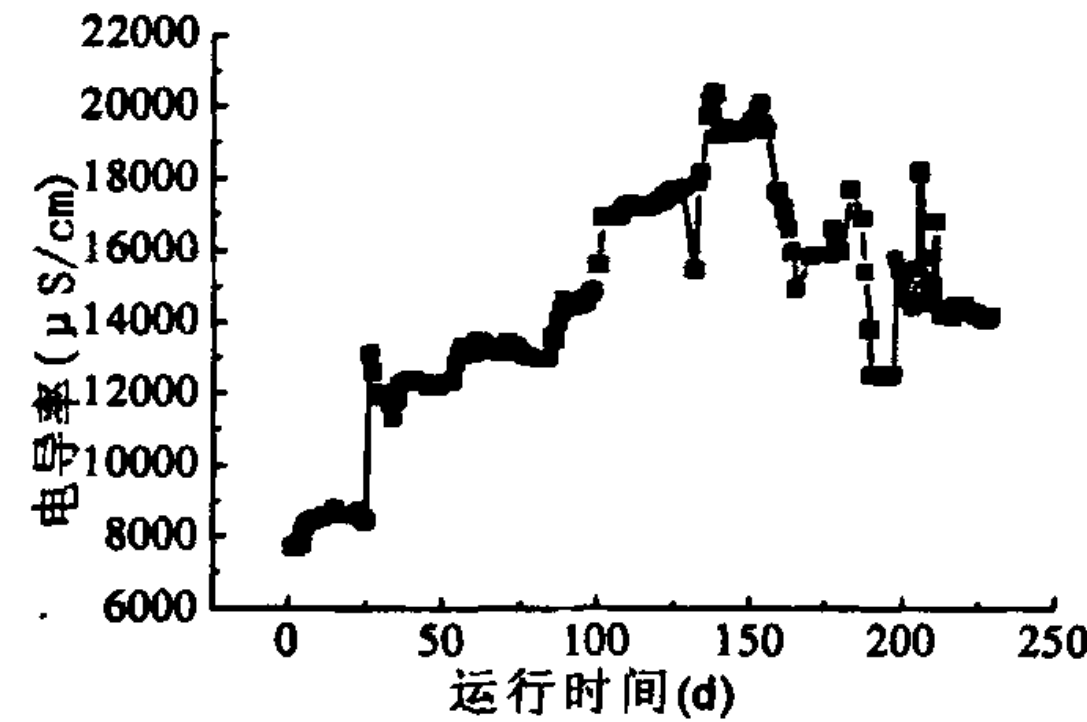


图1 渗滤液电导率的变化规律
Fig.1 Variation rule of electric conductivity in leachate with running time

膜进水电导率为7600~17500 μ S/cm,经调节池长时间的沉淀,略低于渗滤液的电导率。一级RO透过液电导率为255~470 μ S/cm,由于一级反渗透的出水作为二级反渗透的进水,所以一级RO的出水电导率也是二级RO的进水电导率。二级RO出水的电导率为34~58 μ S/cm,电导率的总去除率达

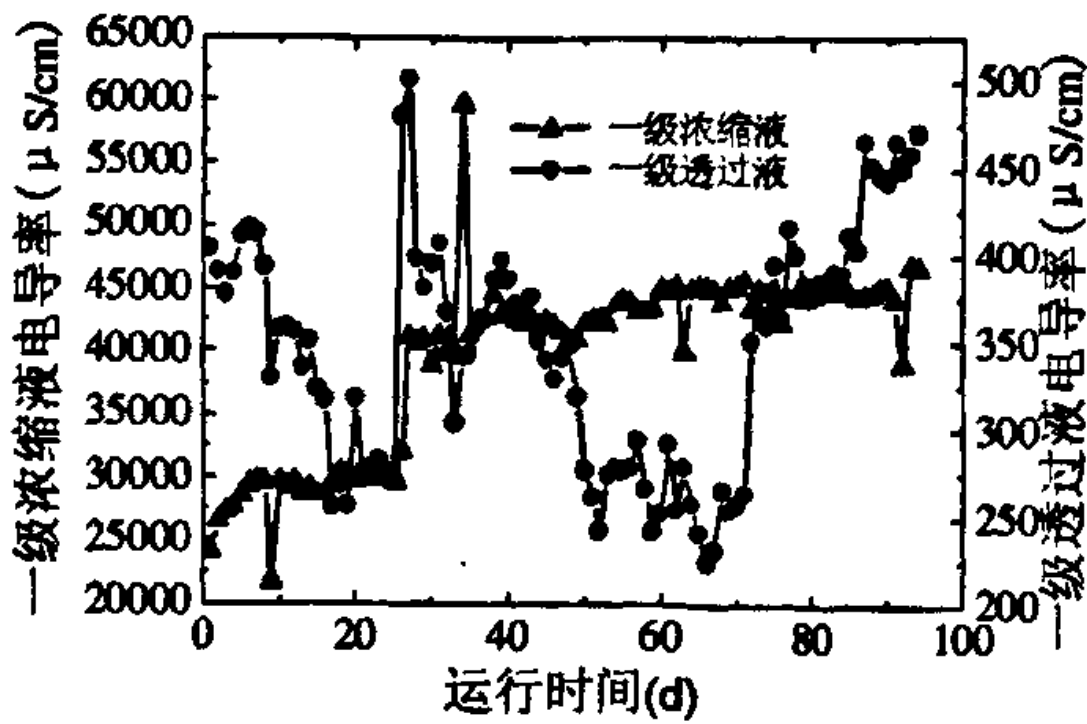


图2(a) 一级浓缩液、透过液

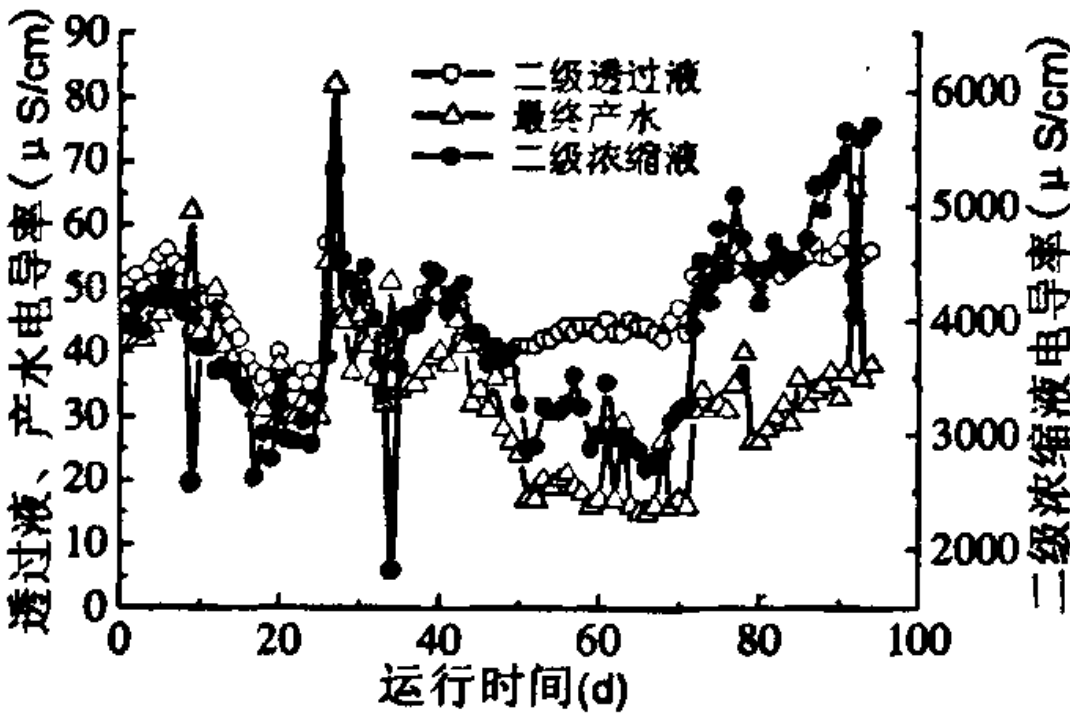


图2(b) 二级透过液、浓缩液及产水
图2 RO系统电导率的变化

Fig.2 Variation of electric conductivity with running time

99.9%,可看出RO膜具有很高的脱盐率。二级的回收率为90%,即将二级进水浓度浓缩了5倍,二级浓缩液的电导率为2000~5500 μ S/cm。RO系统的运行结果表明:进水电导率在18000~20000 μ S/cm范围内变化时,处理效果基本不受电导率变化的影响。由于重金属离子的分子量比有机污染物的分子量要小得多,因此电导率的大幅下降说明垃圾渗滤液中的有机污染物已基本被反渗透膜截留。实际检测也表明二级反渗透出水的COD<30mg/L,BOD₅<10mg/L,NH₃-N<10mg/L。

由于膜柱对电导率的截留效率反映了膜柱的性能,因此定期测定每支膜柱的出水电导率,可及时掌握膜柱的运行状况,并加以调整。

3.2 有机物的去除

有研究表明,渗滤液的一部分COD为“硬COD”,难以被传统生物处理工艺生物降解,甚至不能被活性炭吸附,若排入外界水体,则会造成累积效应而危害环境。RO对有机物的高效截留作用可使“硬COD”留在浓缩液中而不排入水体。RO对COD的去除效率很高,均在99.2%以上(见图3),对VOC的去除率可达90%以上,抗冲击负荷能力很强,即使进水COD污染负荷变化幅度很大,RO出水COD大多仍保持在10mg/L以下,远远低于国家一级排放标准。RO对BOD₅有良好的去除效果(见图4),在渗滤液BOD₅

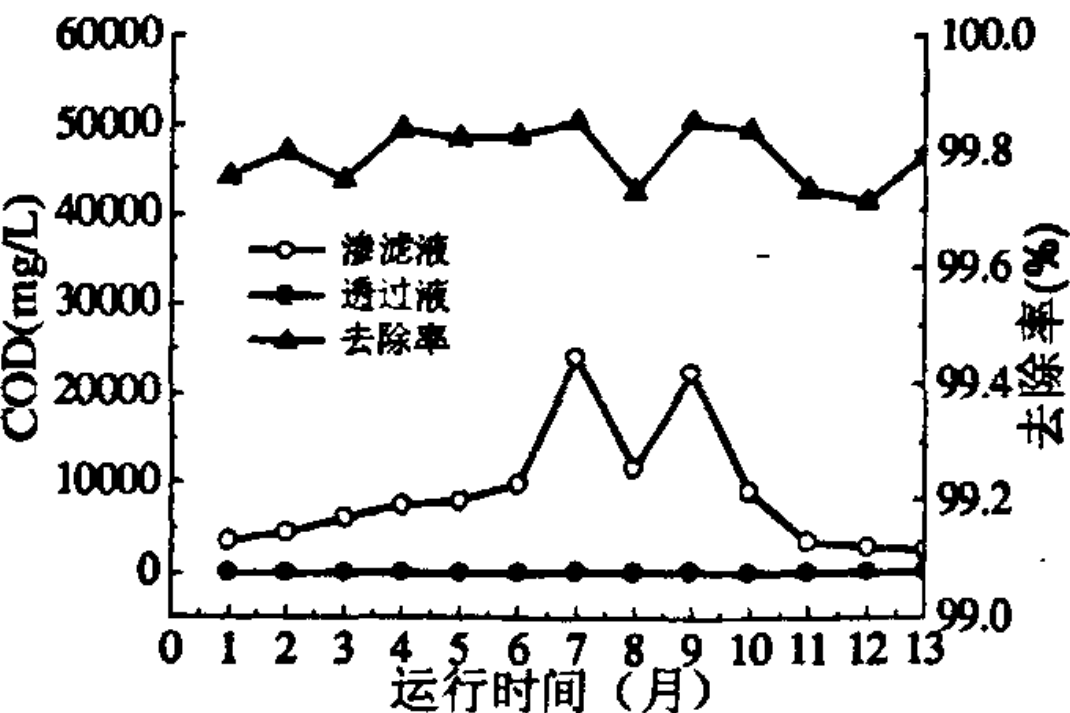


图3 RO系统对COD的去除效果
Fig.3 Removal of COD by RO system

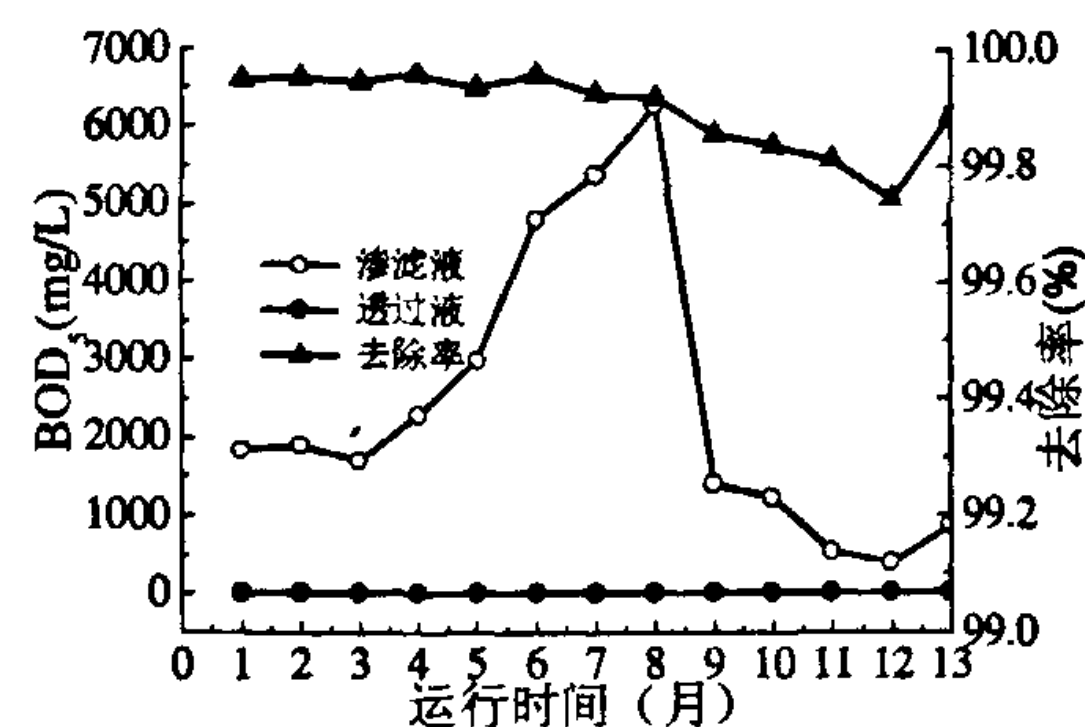


图 4 RO 系统对 BOD₅ 的去除效果
Fig.4 Removal of BOD₅ by RO system

由 1280mg/L 逐渐上升至 10000mg/L 左右再大幅下降的情况下,BOD₅ 去除率始终在 99.7%以上。

3.3 NH₃-N 的去除

渗滤液中的NH₃-N浓度高、浓度变化范围大,主要来源于生活垃圾中蛋白质等含氮类物质的生物降解。垃圾填埋后的降解过程中,COD 浓度呈下降趋势,而 NH₃-N 浓度则保持较高水平并持续很长时间。这样会在一定程度上使 C/N 呈下降趋势,甚至填埋一定时间后出现 <3 的情况,造成营养比例的严重失调,影响生化处理系统稳定有效的运行。其原因是垃圾渗滤液中高浓度氨氮对生物活性具有抑制作用。

研究期间,渗滤液 NH₃-N 浓度由 302 mg/L 升至 4530 mg/L,远远高于生活污水。尽管 NH₃-N 是中性且分子量很小,RO 对 NH₃-N 的去除率仍很高,达 98%以上,其中第一级 RO 去除率为 71.5%~88.4%,第二级 RO 去除率为 82.8%~95.6 %。

在溶液中,氨氮以游离氨和铵根离子两种形式存在,pH 较低时,NH₄⁺ 比例较高。在渗滤液中加酸将 pH 调至 6.0~6.5 以阻止碳酸盐结垢,其附加效应就是使得 NH₄⁺ 离子浓度高于游离氨。NH₄⁺ 离子可以与 HCO₃²⁻,SO₄²⁻ 等离子形成盐,RO 膜对盐有很高的截留率,因此氨氮得以高效截留。

3.4 总体去除效果

RO 对污染物的去除效果极高,对 COD 及 TOC 去除率均大于 99%,NH₃-N 去除率大于 98%,金属离子去除率均大于 99%,且具有很高且稳定的脱盐率,具体去除效果列于表 2。

4 出水安全性分析

由于 RO 高效的污染物截留率和高效的脱盐率,垃圾渗滤液经二级 RO 系统处理后,系统出水水质清澈透明,无异味,不但达到工程设计的城市垃圾卫生填埋污染控制标准 (GB16889-1997) 中的一级排放标准,而且满足我国生活杂用水水质标准 (CJ25.1-89),可用于厕所便器冲洗、城市绿化。目前该垃圾填埋场将 RO 系统出水就地回用,进行渗滤液处理场区的景观绿化。

由于渗滤液中含有大量有毒有害物质,国内已有多项研究对渗滤液中的有机成分进行了分析^[4],郑曼英等人^[5]对广州大田山垃圾填埋场渗滤液有机污染物的分析研究表明,渗滤液中含有主要有机物 77 种,其中芳烃 29 种,烷烃烯烃类 18 种,酸类 8 种,脂类 5 种,醇、酚类 6 种,酮、醛类 4 种,酰胺类 2 种,其它 5 种,而上述 77 种有机物仅占渗滤液中 COD 的 10%左右。张兰英等人采用 GC-MS-DS 技术检测证明,垃圾渗滤液中的有机污染成分种类繁多,包括芳烃、烷烃、烯烃类、酸类、酯类、醇、酚类、胺及酰胺类等^[6]。

为了检测反渗透的出水水质在回用过程中可能产生的毒害作用,采用色谱 - 质谱 (GC-MS) 分析技术对出水中所含的有机物进行定性分析,为研究有机物的去除规律及评价水质提供依据。所得图谱经计算机谱库检索,共检测出主要有机污染物 25 种,可信度在 60%以上的有 14 种,大多为烷烃和羧酸类和酮类物质。可见 RO 膜对大部分有机物具有很好的截留效果,但对挥发性有机酸及小分子物质的截留效果有限。

表 2 膜处理渗滤液系统的效果
Table 2 Treatment result of RO system in Changshengqiao Landfill

污染物	渗滤液	一级 RO 进水	一级 RO 透过液	二级 RO 透过液	膜总去除率(%)
pH	6.8~7.41	6.04~7.06	5.90~6.30	5.14~5.71	
电导率(μS/cm)	7700~19070	7600-18610	350~728	50.8~77	99.6
COD(mg/L)	3680~12400	11200	79.4~197	29.6~56	99.2~99.5
TOC(mg/L)	4970	4500	37	0	100
NH ₃ -N(mg/L)	302~4530	229~438	26.5~125	4.54~5.44	>98
SS(mg/L)	18.5~1090	340~550	0~0.25	0	100
Ca ²⁺ (mg/L)	532.5	520	1.06	0.383	99.9
Mg ²⁺ (mg/L)	299	272	0.597	0.0434	99.98
Ba ²⁺ (mg/L)	1.3	1.24	0.00856	0.00122	99.9

通过 GC-MS 分析可知, 渗滤液中的环境优先污染物及“三致”物质均被反渗透膜所截留, 并通过浓缩液回灌最终留在垃圾填埋场内, 杜绝了其对环境 的污染。出水中不含“三致”物质, COD 低于 50mg/L, 排入水环境, 不会对环境造成二次污染, 水质安全。

5 结 论

RO 对污染物的去除效果极高, 对 COD、BOD₅ 和 TOC 去除率均大于 99%, NH₃-N 去除率大于 98%, 金属离子去除率均大于 99%, 具有很高且稳定的脱盐率; 二级 RO 出水达到生活杂用水水质标准 (CJ25.1-89), COD<50mg/L, BOD₅<10mg/L, NH₃-N<20mg/L。

出水经 GC-MS 分析, 共检测出主要有机污染物 25 种, 可信度在 60% 以上的有 14 种, 大多为烷烃和羧酸类和酮类物质, 渗滤液中的环境优先污染物及“三

致”物质均被反渗透膜所截留, 出水水质安全。

参考文献:

- [1] Chinae. Stability of organic matter in landfill leachates[J]. Water Research, 1997, 11(2): 225-232.
- [2] Angelo C, Rolando R, Nicola V. Treatment of landfill leachate by reverse osmosis[J]. Water Research, 1999, 33(3): 647-652.
- [3] 张宏忠, 梁晓军, 方少朗, 等. 反渗透技术在垃圾渗滤液净化处理中的应用[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2003, 18(1): 60-65.
- [4] 军, 鲍林发, 汪萃. 运用 GC/MS 联用技术对垃圾渗滤液中有机污染物成分的分析 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4 (8): 31-33.
- [5] 郑曼英, 李丽桃. 垃圾渗滤液中有有机污染物初探[J]. 重庆环境科学, 1996, 18(4): 41-43.
- [6] 张兰英, 韩静磊, 等. 垃圾渗滤液中有有机污染物及去除[J]. 中国环境科学, 1998, 18(2): 184-188.

ANALYSES OF RO PERFORMANCE FOR LANDFILL LEACHATE AND PERMEATE SAFETY

LIU Yan-ping¹, LU Li-chao², LI Xiu-jin¹, WANG Bao-zhen³

(1. Department of Environmental science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Environment Sanitation Engineering Group Co., Ltd Siqing Branch, Beijing 100029, China;

3. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 15009, China)

Abstract: Reverse osmosis system is applied to treat landfill leachate, with removals of COD, TOC and conductivity over 99%, NH₃-N removal of 98%, rejection rates of Ca²⁺, Ba²⁺ and Mg²⁺ over 99.9%. In addition, SS was not detected in the product water. At the same time, 26 kinds of main organic substance were found in the product water by GC-MS, with over 60% confidence for 14 kinds. Most of them were paraffin hydrocarbon, carboxylic acids and ketones. The effluent from RO system is safe.

Key words: landfill leachate; reverse osmosis (RO); permeate safety

简 讯

二段式含油污水处理技术在油田应用效果好

近年来, 聚合物驱油技术在一些油田得到了广泛应用, 但对于承担胜利油田孤东采油厂含油污水处理的东二联合站, 由于回注水含油量和杂质浓度较高, 造成每天大量未被脱出的原油随着回注入污水白白流失, 而且极易堵塞地层, 不仅造成了很大的浪费, 而且对油藏开发极为不利。

针对东二联合站遇到的含油污水处理难题, 孤东采油厂与北京宏瑞世嘉科技有限公司及清华大学联合攻关, 通过将化学药剂和除油工艺相结合, 按照含油污水性质研究合成出优质化学药剂, 达到了低成本高效处理含油污水的目的, 处理后外输污水含油低于 100mg/L、外输污水杂质含量低于 50mg/L。

在现场试验中, 采用了磁性活化器+波纹板除油罐+纤维球过滤器构成的二段式除油工艺, 处理水量 4m³/h。试验进水含油在 1000mg/L 左右, 出水含油量稳定地控制在 30mg/L 以下, 去除率 98.48%, 杂质含量控制在 30mg/L 以下, 去除率 72.74%。通过前期的研究和现场试验, 确定的工艺技术较好地解决了胜利油田孤东采油厂含油污水的处理问题, 达到了预期效果。

目前该技术已投入现场应用。从实际应用效果看, 东二联合站日处理水量 3.6 万立方米, 污水含油量 500mg/L, 经工艺处理后的污水含油量低于 100mg/L, 每天回收原油量约 14.4m³, 一年可回收原油的价值达 778 万元。以不加絮凝剂情况下处理成本 0.16 元 /m³ 计算, 年节约处理药剂费用 210 万元。经处理后的原油回收至原油脱水系统, 达到减排增产的效果, 同时对于提高注水油田油藏开发具有重要意义, 为油田的可持续发展提供了有力保障。

(张 浩)