

微波催化氧化技术在垃圾渗滤液处理中的应用

尤 鑫, 林于廉, 龙腾锐, 易 洁

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

[摘要] 介绍了垃圾渗滤液的产生及特点, 并论述了微波技术、催化氧化技术、微波催化氧化技术的机理及优缺点。微波催化氧化法具有反应速度快、无二次污染、水质适用范围广、对垃圾渗滤液中有机污染物降解彻底等特点, 但同时也受到催化剂、测温技术等限制, 指出微波湿式催化氧化技术处理垃圾渗滤液是今后的主要研究方向之一。

[关键词] 微波; 催化氧化; 垃圾渗滤液

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2009)05-0015-04

Application of microwave catalytic air oxidation technology to the treatment of landfill leachate

You Xin, Lin Yulian, Long Tengrui, Yi Jie

(Key Laboratory of the Three-gorge Reservoir Region's Eco-Environment, Department of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: The emergence and characteristics of the landfill leachate, the mechanism and technology advantages and disadvantages of microwave technology, catalytic air oxidation technology and microwave catalytic air oxidation (MCAO) are introduced. Microwave catalytic air oxidation technology is characterized by rapid reaction, no secondary pollution, strong adaptability to landfill leachate and complete degradation of organic pollutants. But, more extensive applications of MCAO are restricted by catalyst, temperature measurement technology, etc. At the end, it is pointed out that MCAO technology will be one of the main research directions in the future for the treatment of landfill leachate.

Key words: microwave; catalytic oxidation; landfill leachate

伴随着城市化进程的不断加快, 城市垃圾总量也持续稳定增长^[1]。在我国, 2000 年 1 600 万 t 城市垃圾中 80% 都采用了填埋方式进行处理^[2], 但填埋过程和填埋场封场后会产生垃圾渗滤液^[3]。它是垃圾卫生填埋过程中产生二次污染的重要污染物质, 若不经妥善处理而直接排入环境, 将会对环境造成严重污染^[4]。目前, 垃圾渗滤液的处理是环保工作者的研究热点之一, 笔者就微波处理垃圾渗滤液进行了研究, 以期对垃圾渗滤液的处理工艺改善提供参考。

1 垃圾渗滤液的产生及特点

垃圾渗滤液在垃圾卫生填埋过程中产生, 当垃圾被运入填埋场后, 由于自身的好氧或厌氧发酵、降水的淋溶、冲刷以及地表水、地下水的浸泡而产生的污水就是垃圾渗滤液^[5]。其产生来自 3 个方面: 一是大气降雨和径流; 二是垃圾中原有的水分; 三是在垃

圾填埋后由于微生物厌氧分解作用而产生的水。对长春石碑岭垃圾填埋场渗滤液水质指标的测定结果见表 1^[6]。

表 1 垃圾渗滤液废水水质

指标	COD _{Cr}	BOD ₅	NH ₃ -N	SS	ALK	pH	色度
范围	3 453~ 4 116	674~912	734~885	1 140~ 1 710	1 337~ 3 684	6.1~7.8	535~605
均值	3 825	815	806	1 352	2 618	6.8	563

注: 表中除 pH 和色度外, 其他指标单位均为 mg/L。

由表 1 可以看出: 垃圾渗滤液的污染物成分复杂, 色度、COD、氨氮含量高, BOD/COD 的比值低 (<0.26)。更深一步调查可知, 垃圾渗滤液中营养元素比例失调, 磷含量偏低, 溶解性固体含量较高, 水质变化较大^[7-11]。

2 垃圾渗滤液的处理现状

妥善处理垃圾渗滤液, 彻底消除渗滤液对环境

的影响是防止二次污染最重要的措施。作为一个世界性的难题,渗滤液的处理在全世界范围内已进行

了广泛深入的研究^[12]。目前,国内外一些得到实践的处理工艺如表 2 所示^[13-14]。

表 2 国内外垃圾渗滤液处理工艺

工艺	处理效果	特点	缺点
普通活性污泥法 两级生化处理	日处理渗滤液 300 t,出水达到 GB 7978—1988 三级排放标准	采用两段式活性污泥法,一段利用细菌和低级霉 菌的混合种群,二段培养原生动物占优势	抗冲击负荷较差,受温度、降雨等季节性 因素影响较大,产泥量大、处理费用高
氮吹脱—厌氧— 好氧	渗滤液处理量 800 m ³ /d,出水达到 GB 7978—1988 三级排放标准	化工规整填料塔脱氮,氨氮出水 10 mg/L 左右	—
UASBF—SBR	渗滤液处理量 300 m ³ /d,出水达 到国家排放二级标准	多元组合工艺对渗滤液实现分级、分步处理。系 统运行稳定性高,可回收能源,脱氮效果好	—
稳定塘、芦苇湿 地、化学氧化	COD 去除率 97%,BOD ₅ 去除率 94%,氨氮去除率 80%	产泥量少,运行管理和维护方便,能耗低	污水停留时间长,占地面积大
微氧曝气池—接 触氧化池	出水达到国家排放二级标准	采用曝气吹脱和微氧曝气预处理,减轻氨氮对生 物处理抑制作用,工艺针对性强,处理效果好	—
渗滤液循环处理 技术	BOD ₅ 和 COD 大幅度降低,达到 稳定产甲烷时间缩短,可生物降 解的有机物稳定速率加大	促进垃圾加速降解和垃圾填埋场的稳定化,减少 渗滤液流量	臭味较浓;边坡受侵蚀和污染;工作人员 健康受损严重
盘管式反渗透	出水达到间歇河流的排放标准 (美国)	系统基本不需要预处理,适应性强,自动化程度 高,膜寿命长	基建、运行费用及维修费用较高

从表 2 可以看出:目前我国对于渗滤液的处理流程通常是对污水处理流程的稍加改进,由于渗滤液的水量、水质变化较大,已建成的处理厂普遍存在处理效果不好等问题。显然,应进一步摸索各种技术可行、经济性又较佳的渗滤液处理新工艺,且主要应体现以下特点:降低运行费用;满足更严格的排放标准要求;适应渗滤液水质随时间的变化;去除难于处理的污染物,如总溶解性残渣等;减少因渗滤液回灌或填埋场生物反应器运行方式而引起氨氮浓度的积累^[15]。目前文献调研的结果表明:无论采取何种工艺处理垃圾渗滤液,都不能经济有效地既处理填埋场前期可生化性比较高的“新”渗滤液又处理后期可生化性很差的“老”垃圾渗滤液。根据许多学者的研究发现,将微波用于处理垃圾渗滤液具有广阔的应用前景^[16-17]。

3 微波催化氧化技术的发展

3.1 微波技术

微波是指波长在 0.001~1 m,即频率大约在 300 MHz~300 GHz 范围内的电磁波^[18-19]。其仅对液体中的极性分子起作用,它的电磁场可使极性分子产生高速旋转进而产生热效应,同时改变体系的热力学参数,降低反应的活化能和分子的化学键强度等^[20]。微波加热的特点之一是可在不同深度同时产生热,这种加热有别于传统的加热方式;其二,微波具有非热效应的特点,即在微波场中,剧烈的极性分子震荡,能使化学键断裂。

3.2 湿式催化氧化技术

在 20 世纪 70 年代左右,国外学者对湿式氧化法(WAO)进行了改进,从而得到一种新的方法——

湿式催化氧化法(WCAO)。WCAO 是在高温(123~320 ℃)、高压(0.5~10 MPa)和催化剂(氧化物、贵金属等)存在的条件下,将有机物和 NH₃-N 分别氧化分解成 CO₂、N₂ 和 H₂O 等无害物质,达到净化的目的^[21]。催化剂的加入可以降低反应的活化能,使得反应可以在较温和、较短时间内完成^[22]。发达国家对 WCAO 早已有了工业化的应用,相关的研究报道也很多,其主要应用于含氰废水、煤气化废水、造纸黑液以及城市污泥及垃圾渗滤液处理。但国内在这方面的研究近年来才开始慢慢得到人们的重视,如蒋展鹏等研究了 VC 制药废水的催化湿式氧化技术等^[23]。

与传统的 WAO 相比,WCAO 有几个优点:(1)催化剂的加入,得以降低反应的条件;(2)可氧化多种物质,从而比较容易提高污水或垃圾渗滤液的可生化性;(3)在调试运行转入正轨以后,抗负荷能力强,处理后的水质受污水或垃圾渗滤液的水质影响较低;(4)可以除臭脱色,污水可以回用,尾气不含刺激性强的有毒物质;(5)此体系设备紧凑,占地面积小。但 WCAO 也有较多缺点,最主要的有以下几点:(1)与 WAO 相比,催化剂的加入带来诸多不便,催化剂易中毒,失去活性,回收催化剂比较困难,导致二次污染的生成;(2)催化剂中存在活性组分的流失、烧结及载体表面积缩小等问题;(3)由于催化剂的易损失和催化剂的价格昂贵,使得处理成本高。

3.3 微波催化氧化技术

微波催化氧化技术(MCAO)即将微波技术应用与湿式催化氧化技术中,克服了湿式催化氧化技术的一些缺点。如前所述,在微波场中,剧烈的极性分

子震荡,能使化学键断裂故可用于污染物的降解。众多学者认为微波诱导催化反应的基本原理是将高强度短脉冲微波辐射聚集到固体催化剂床表面上,使某些表面点位选择性地被很快加热至很高温度。此时反应器中的任何试剂都不会被微波直接加热,但当这些试剂与受激发的表面点位接触时却可以发生化学反应。这种反应通过脉冲强度及作用时间等来控制^[24]。这说明,催化剂不仅收集热能,还起着普通催化剂的作用,通过催化剂的专一及选择性可影响反应的进程^[25]。其在废水处理中应用的典型工艺流程如图1所示。



图1 微波催化氧化工艺典型流程

MCAO可以大幅度地提高污水及垃圾渗滤液的处理效率,同时也可以大幅度地降低能耗,并且没有二次污染。它是一种物化处理方式,对被处理水水质的适用范围广,尤其对垃圾渗滤液这种污染物成分复杂、水质变化较大的污染物来说,是非常适合的。它不仅具有WCAO的优点,并且与传统的高级氧化体系相比具有运行条件温和、催化剂投加量少、投加方式简单、操作方便等优点。综上所述,MCAO是一种节能增效的清洁技术,一旦其投入工业化应用,必将带来巨大的经济和社会效益。

3 微波催化氧化技术在环保方面的应用

国内用微波催化氧化技术处理垃圾渗滤液的研究较少,主要应用集中在环保方面。如史书杰^[26]等试验采用微波辅助湿式催化氧化法处理水中高浓度苯酚。结果表明,对于6 000 mg/L的模拟含酚废水,最佳的处理工艺条件:微波辐照功率800 W,辐照时间5 min,系统工作压力>0.3 MPa,催化剂加入量为0.125~2.5 g/L, H₂O₂加入量为25 g/L,体系pH≤8.0。在此工艺条件下,水中苯酚的去除率达80%左右,催化剂连续使用10次后对苯酚去除率无明显影响。卜龙利等^[27]考查了活性炭固定床反应器在微波辅助催化氧化作用下对某石化公司高浓度含醛废水的连续处理情况,表明对初始COD_{Cr}为33 494 mg/L的含醛废水,在微波功率400 W、废水流量6.4 mL/min,空气流量0.085 m³/h和45 g活性炭条件下,COD_{Cr}去除率为94%,TOC去除率为99%,在没有活性炭的条件下微波对含醛废水则几乎没有效果。高宇等^[28]试验采用微波铬渣法处理甲基橙溶液。结果表明,对150 mL的TOC质量浓度为200 mg/L的甲基橙

溶液,铬渣用量为1 g, H₂O₂(质量分数30%)用量为1 mL,溶液初始pH在4~10内,微波功率80 W,微波辐照3 min, TOC去除率可达80%,处理后放置足够长时间,色度去除率可达100%,处理后溶液中残留Cr()质量浓度<0.05 mg/L;潘爱芹等^[29]试验研究了微波催化氧化法处理炼油废水。结果表明,Fenton试剂微波催化在处理炼油厂废水时,最佳条件为:功率630 W,时间15 min,每100 mL废水中加活性炭2.5 g,质量分数6%的H₂O₂ 1.5 mL, FeSO₄ 0.07 g, COD去除率达到78.85%;蒋清民等^[30]在活性炭与Fenton试剂存在下,用微波辐射处理邻苯二酚废水,通过单因素试验和正交试验对影响因素进行了考察,得出100 mL水样中,活性炭用量为1.0 g、双氧水用量为1.0 mL、废水pH为3、微波加热时间为15 min、辐射功率为490 W的条件下,可以使废水的邻苯二酚质量浓度从63.2 mg/L降至16 mg/L。

由这些试验可以看出,微波催化氧化法在处理高浓度苯酚、高浓度含醛废水、甲基橙溶液等许多有机污染物方面效果显著,具有运行条件温和、催化剂投加量少、COD去除率高等诸多优点。垃圾渗滤液虽然成分复杂,但它也是高浓度有机废水,含有许多有机污染物^[31-32],如果将微波催化氧化技术用于垃圾渗滤液的处理之中,并寻找到合适的催化剂及反应条件,相信定会取得满意的处理效果。

4 结论与展望

微波催化氧化技术在处理高浓度有机废水方面有着独特优势:反应速度快、降解有机物彻底、无公害、水质适用范围广,可以大大提高渗滤液出水水质,降低渗滤液毒性及色度等。因此,微波催化氧化技术是今后处理垃圾渗滤液的重要研究方向之一。笔者认为,在以后研究时需要注意以下3点:

(1)目前,国内还没有一套成熟、切实可行的垃圾渗滤液处理工艺,垃圾渗滤液的处理方法多种多样,效果参差不齐。在国内,渗滤液处理仍以生物法为主,但处理效果一直不如人意。因此出水指标要达到国家一级标准,可考虑由生物法转向物化法。随着国家对渗滤液污染的严格控制,微波催化法处理垃圾渗滤液在我国将会有广泛的应用前景。

(2)虽然微波催化氧化法有前文所提到的诸多优点,但目前多采用贵金属或活性炭作催化剂。贵金属处理成本较高,活性炭在微波辐照下虽然能快速处理水中难降解有机污染物^[33-34],但在微波作用下易于烧结、抗磨损能力较差且不利于回收利用。研制

开发一种高效、广谱、稳定的催化剂是微波催化氧化法处理垃圾渗滤液的难点之一。

(3)微波技术在污水处理领域的应用主要依赖于它的热效应。因此,准确测定或计算微波场中的温度就显得特别重要,温度场测量的准确性对提高处理效率、控制微波泄漏和降低能耗有重大意义。

总之,微波催化氧化法可加速垃圾渗滤液中污染物与氧化剂之间的化学反应,降解过程中又可产生氧化性更强的基团,具有很高的处理效率,同时可进一步优化垃圾渗滤液处理技术的组合应用,随着研究的不断深入,微波催化氧化法将是一种非常有竞争力的处理垃圾渗滤液的新技术。

[参考文献]

- [1] 王丹,赵朝成.城市垃圾渗滤液处理技术发展现状[J].油气田环境保护,2006,16(1):37-40.
- [2] Zhang Yufeng, Deng Na, Ling Jihong, et al. A new pyrolysis technology and equipment for treatment of municipal household garbage and hospital waste[J]. Renew Energy, 2003, 28(15): 2383-2393.
- [3] 魏云梅,赵由才.垃圾渗滤液处理技术研究进展[J].有色冶金设计与研究,2007,28(2):176-181.
- [4] 黄健平,鲍姜伶.垃圾渗滤液处理技术[J].环境科学与管理,2008,33(1):93-95.
- [5] 薛绿林,杨瑞杰.垃圾渗滤液生化处理的研究[J].辽宁化工,2007,36(7):478-479.
- [6] 黄继国,黄国鑫,聂广正,等.中温 UBF 与 UASB 两相厌氧系统处理垃圾渗滤液的实验研究[J].吉林大学学报:地球科学版,2007,37(1):144-147.
- [7] 沈耀良,赵丹,杨钰大,等.厌氧—好氧法处理渗滤液与城市污水混合废水的可行性[J].污染防治技术,2000,13(2):63-67.
- [8] 赵宗升,刘鸿亮,李炳伟.垃圾填埋场渗滤液污染的控制技术[J].中国给水排水,2000,16(6):20-23.
- [9] Albaiges J, Casado F, Ventura F. Organic indicators of groundwater pollution by a sanitary landfill [J]. Water Research, 1986, 20(9):1153-1159.
- [10] Oeman C, Hynning P. Identification of organic compounds in municipal landfill Leachates[J]. Environment Pollution, 1993, 80(3):265-271.
- [11] 曹霞,刘丹.对城市生活垃圾填埋处置技术的思考[J].四川环境,2004,23(3):60-63.
- [12] 董军,赵勇胜,李兵,等.城市固体废物生物处理方法及其可行性[J].四川环境,2003,22(1):8-12.
- [13] 倪晋仁,邵世云,叶正芳.垃圾渗滤液特点与处理技术比较[J].应用基础与工程科学学报,2004,12(2):148-160.
- [14] Takagi Noriyooshi. Identification of Hardly Biodegradable Organic Substances in Wastewater Generated from Coke Plant Aromatikkusu[J]. Water Environ. Res., 1993, 45(12):330-341.
- [15] 沈东升,何若,刘宏远.生活垃圾填埋生物处理技术[M].北京:化学工业出版社,2003:153-166.
- [16] 张慧敏.微波催化湿式氧化法处理难降解有机废水[J].河南化工,2005,22(5):23-24.
- [17] 徐文倩,郑广宏,黄钟霆.微波技术在水污染治理中的应用[J].江苏环境科技,2006,19(1):26-27.
- [18] Diaz, L F, Savage GM, Eggerth L L. Alternatives for the treatment and disposal of healthcare wastes in developing countries [J]. Waste Management, 2005, 25(6):626-637.
- [19] Gan Q. A case study of microwave processing of metal hydroxide sediment sludge from printed circuit board manufacturing wash water[J]. Waste Management, 2000, 20(8):695-701.
- [20] 刘钟栋.微波技术在食品工业中的应用[M].北京:中国轻工业出版社,1999:90-113.
- [21] 桂新安,杨海真.高级氧化技术在垃圾渗滤液处理中的应用[J].环境科学与管理,2007,32(2):58-63.
- [22] 蔡建国,李爱民,张全兴.湿式催化氧化技术的研究进展[J].河北大学学报:自然科学版,2004,24(3):326-331.
- [23] 蒋展鹏,杨宏伟,谭亚军,等.催化湿式氧化技术处理 Vc 制药废水的试验研究[J].给水排水,2004,30(3):41-44.
- [24] Hill J M, Merchant T R. Modeling microwave heating [J]. Applied Mathematical Modeling, 1996, 20(1):3-15.
- [25] 金钦汉.微波化学[M].北京:科学出版社,1999:25.
- [26] 史书杰,王鹏,曹海雷,等.微波辅助湿式催化氧化法处理水中高浓度苯酚[C]//中国化学会.中国化学会第八届水处理化学大会暨学术研讨会论文集,呼和浩特,2006.
- [27] 卜龙利,陈硕,赵敏慧,等.微波辅助催化氧化高浓度含醛废水应用研究[J].大连理工大学学报,2006,46(1):25-29.
- [28] 高宇,刘作华.微波诱导铬渣催化氧化降解甲基橙溶液的研究[J].压电与声光,2006,28(3):328-330.
- [29] 潘爱芹,严莲荷,蒋齐光,等.微波催化氧化法处理炼油废水[J].环境科学与技术,2004,27(8):114-116.
- [30] 蒋清民,张慧俐.微波催化氧化法处理邻苯二酚废水研究[J].中州大学学报,2007,24(1):114-116.
- [31] Pinel-Raffaitin P, Amouroux D, LeHécho I, et al. Occurrence and distribution of organotin compounds in leachates and biogases from municipal landfills[J]. Water Research, 2008, 42(4/5): 987-996.
- [32] Hwang I H, Ouchi Y, Matsuto T. Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge[J]. Chemosphere, 2007, 68(10): 1913-1919.
- [33] Liu Xitao, Xie Quan, Bo Longli, et al. Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation[J]. Carbon, 2004, 42(2):415-422.
- [34] 姜思朋,王鹏,张国宇,等.微波诱导氧化法处理 BF-BR 染料废水[J].中国给水排水,2004,20(4):13-15.

[作者简介] 尤鑫(1983—),重庆大学 2006 级硕士研究生,主要从事微波催化氧化技术处理垃圾渗滤液中催化剂的研究。
电话:13648321190, E-mail:youxin18@yeah.net。

[收稿日期] 2009-01-17(修改稿)