

Application of high efficiency treatment of landfill leachate: iron-carbon-ozone synergistic denitrification

Baozhu Zhang

Guangzhou Sunny Environmental Protection Technology Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong, 510700, China

Abstract

Abstract Aiming at the governance challenges of landfill leachate characterized by “high COD, high ammonia nitrogen, refractory degradation, and strong toxicity”, relying on independently developed FCM-IV iron-carbon micro-electrolysis material (Patent No.: CN110921788B), SAO3 ozone catalytic oxidant (Patent No.: CN105080551B), and high-efficiency dedicated nitrogen-removing bacteria, this study takes the 300 tpd Anyue landfill leachate treatment renovation project as the practical carrier. Through the full-chain R&D process of “laboratory parameter screening - pilot test verification and optimization - engineering implementation and application”, an optimized process route was proposed: “pre-aeration ammonia removal (enhanced by dedicated nitrogen-removing bacteria) + FCM-IV iron-carbon micro-electrolysis - SAO3 ozone catalytic coupling + two-stage AO + advanced SAO3 ozone oxidation”. The optimal combination of process parameters was determined as follows: pre-aeration intensity of $1.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, dosage of nitrogen-removing bacteria of 0.1% (with effective viable count $\geq 2.0 \times 10^9 \text{ CFU/g}$), filling rate of iron-carbon filler of 60%, reaction pH of 3-4, ozone dosage of 80 mg/L (catalytic oxidation stage) and 40 mg/L (advanced treatment stage), and hydraulic retention time (HRT) of 18 h for the two-stage AO tank (6 h for anoxic stage + 12 h for aerobic stage). Engineering operation results show that the removal rates of COD, ammonia nitrogen, and total nitrogen reach 95.8%, 99.2%, and 92.5% respectively, and the effluent quality continuously and stably meets the discharge standards specified in Table 4 of the “Pollution Control Standard for Domestic Waste Landfills” (GB 16889-2024). The comprehensive treatment cost per ton of water is 23.6% lower than that of the traditional “biochemical + membrane separation” process, and the investment payback period is shortened to 3.8 years.

Keywords

landfill leachate; process optimization; iron-carbon micro-electrolysis; ozone catalytic oxidation; denitrifying bacteria; coupled technology; engineering validation

垃圾渗滤液高效处理工程应用——铁碳臭氧协同脱氮

张宝珠

广州桑尼环保科技有限公司, 中国·广东广州 510700

摘要

针对垃圾填埋场渗滤液“高COD、高氨氮、难降解、强毒性”治理难题,依托自主研发的FCM-IV铁碳微电解材料(专利号:CN110921788B)、SAO3臭氧催化氧化剂(专利号:CN105080551B)及高效专用脱氮菌,以300tpd安岳渗滤液处理改造工程为实践载体,经“实验室参数筛选-中试验证优化-工程落地应用”全链条研发,提出“预曝气脱氮(专用脱氮菌强化)+FCM-IV铁碳微电解-SAO3臭氧催化耦合+两级AO+深度SAO3臭氧氧化”优化工艺。确定最优参数组合:预曝气强度 $1.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、脱氮菌投加量0.1%(有效活菌数 $\geq 2.0 \times 10^9 \text{ CFU/g}$),铁碳填料填充率60%、反应pH 3-4,臭氧投加量80mg/L(催化氧化阶段)与40mg/L(深度处理阶段),两级AO池水力停留时间18h(缺氧6h+好氧12h)。工程运行结果表明,COD、氨氮、总氮去除率分别达95.8%、99.2%、92.5%,出水水质持续稳定满足《生活垃圾填埋场污染物控制标准》(GB 16889-2024)表4排放标准;吨水综合处理成本较传统“生化+膜分离”工艺降低23.6%,投资回收期缩短至3.8年。

关键词

垃圾渗滤液; 工艺优化; 铁碳微电解; 臭氧催化氧化; 脱氮菌; 耦合技术; 工程验证

1 引言

1.1 研究背景与行业需求

中国城市化进程加速,生活垃圾产生量年均增长率达5%-8%,填埋作为主流处置方式,年产生超1.2亿吨渗滤液。

此类渗滤液成分复杂,含80余种难降解有机物,COD浓度10000-20000mg/L、氨氮最高超3000mg/L、TDS常突破60000mg/L(安岳项目进水实测),污染强度高、降解难度大、环境风险高,处理不当将导致地下水与土壤污染,威胁生态环境与人体健康。

当前渗滤液处理技术存在显著局限:传统生化工艺难降解有机物去除率不足40%;膜分离工艺产生15%-25%高盐浓缩液,存在二次污染风险;单一铁碳微电解填料易板结,

【作者简介】张宝珠(1975-),女,中国广东江门人,本科,从事环境工程设计及管理研究。

单一臭氧氧化利用率仅 40%。随着《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2024)实施,出水指标要求进一步严格,亟需开发高效、稳定、低成本处理技术。本研究依托自主专利技术开展工艺优化,既解决安岳工程实际难题,也推动行业技术升级。

1.2 国内外研究现状与专利技术基础

1.2.1 行业技术发展现状

国际上多采用“预处理+生化+深度处理”组合模式,欧洲部分工艺设备投资成本高;国内主流工艺为“生化+膜分离”,普遍存在吨水成本超 118 元、浓液处置难等问题。近年铁碳微电解、臭氧催化氧化及高效脱氮菌技术因高效性备受关注,新型脱氮菌实现无外碳源高效脱氮,但如何实现脱氮菌与高级氧化技术高效耦合、提升工艺稳定性,成为行业研究热点。

1.2.2 核心专利技术特性

FCM-IV 铁碳微电解材料(CN110921788B):以 70-75% 零价活性铁、10-15% 碳组分及 6-10% 纳米 $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ 催化剂为核心,经 1000-1050℃ 还原烧结制成 12-16mm 规则球形颗粒,比表面积 $\geq 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$,年损耗 $\leq 20\%$,COD 去除率较传统填料提升 30% 以上,解决填料板结钝化问题。

SAO3 臭氧催化氧化剂(CN105080551B):以三氧化二铝为载体,负载 Mn、Fe、Ce、Zn 等活性金属氧化物(总含量 $\geq 5\%$),经 900-1050℃ 高温烧结而成,比表面积 $\geq 260 \text{ m}^2/\text{g}$,臭氧利用率 $\geq 90\%$,催化效率较市售普通催化剂提升 4 倍。

高效专用脱氮菌:选用耐高氨氮、耐毒性冲击的复合菌株,有效活菌数 $\geq 2.0 \times 10^9 \text{ CFU/g}$,单一菌株氨氮去除率达 86% 以上,耦合工艺总氮去除率最高超 99%,无需依赖 COD 作为电子供体。

1.3 研究内容与技术路线

1.3.1 研究内容

系统优化耦合工艺关键参数;揭示铁碳微电解、臭氧催化氧化与脱氮菌的协同增效机理;以安岳 300tpd 渗滤液处理工程为案例开展工艺落地验证,评估处理效果与经济效益;建立优化工艺运行维护规范,为同类工程提供技术参考。

1.3.2 技术路线

采用“理论分析-实验室小试-中试验证-工程应用-效益评估”全流程路线:通过文献分析确定参数范围,小试筛选最优参数组合,中试验证工艺稳定性,最终在安岳工程落地应用,形成完整工艺技术体系与工程应用方案。

2 实验材料与方法

2.1 实验水样

取自安岳垃圾填埋场渗滤液调节池,为典型老龄渗滤液,水质指标: pH 8.2-8.8, COD 13000-17000mg/L, 氨氮 2800-3200mg/L, 总氮 3000-3400mg/L, TDS 58000-62000mg/L, B/C 值 0.10-0.15, C/N 比 2.5-3.0。水样 4℃ 冷藏保存,24 小

时内完成检测分析。

2.2 核心材料与设备

2.2.1 核心材料

FCM-IV 铁碳微电解材料:粒径 12-18mm,含铁量 72%,含碳量 13%, $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ 催化剂含量 8%,堆密度 1.2 t/m^3 ,空隙率 55%。

SAO3-II 臭氧催化剂:粒径 3.15-4.86mm,比表面积 $280 \text{ m}^2/\text{g}$,抗压强度 $\geq 80 \text{ N/颗}$,Mn-Fe-Ce 活性组分含量 9.5%。

高效专用脱氮菌:桑尼专用脱氮菌,有效活菌数 $\geq 2.0 \times 10^9 \text{ CFU/g}$,含亚硝化单胞菌、硫氧化自养菌等。

辅助药剂:工业级聚合氯化铝(PAC, $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 30\%$)、聚丙烯酰胺(PAM,分子量 800 万)、98% 浓硫酸、 $\geq 95\%$ 氢氧化钙。

2.2.2 主要设备

反应设备:预曝气脱氨池(500L)、铁碳微电解反应器(100L)、臭氧催化氧化反应器(80L)、两级 AO 生化反应器(缺氧 150L+好氧 300L)、MBR 膜池(100L);配套设备:10kg/h 臭氧发生系统、罗茨鼓风机(风压 50kPa)、精密 pH 计、DO 分析仪;检测设备:COD 快速测定仪、氨氮分析仪、总氮分析仪、气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Agilent 7890A-5975C)。

2.3 实验方法与监测指标

2.3.1 工艺流程

原水→预曝气脱氨池(HRT 8h)→pH 调节池(硫酸调 pH 3-4)→FCM-IV 铁碳微电解反应器→中和混凝池(石灰调 pH 7-8,投加 PAC 130mg/L、PAM 6mg/L)→SAO3-I 臭氧催化氧化池→两级 AO 生化池→MBR 膜池→SAO3-II 深度臭氧氧化池→出水。

2.3.2 监测指标与分析方法

常规水质指标(COD、氨氮、总氮等)每日监测 3 次取均值;脱氮菌指标采用高通量测序每月监测 1 次;材料性能指标(铁碳填料损耗率、臭氧催化剂活性)每月监测 1 次;特征污染物每 7 天用 GC-MS 测定 1 次;经济性指标每日记录核算。

3 工艺优化与结果分析

3.1 预曝气脱氨工艺参数优化

高浓度氨氮对微生物有强抑制作用,预曝气脱氨目标是将氨氮降至 300mg/L 以下。在脱氮菌投加量 0.1%、HRT 8h 条件下,曝气强度 $1.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,氨氮去除率达 90%;继续提升曝气强度,去除率仅增加 2% 但能耗上升 15%,故确定最优曝气强度为 $1.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

3.2 FCM-IV 铁碳微电解工艺优化

铁碳微电解主要破解难降解有机物、提升废水可生化性。填料填充率 60% 时,水流均匀无死区,COD 去除率达 60%,B/C 值提升至 0.35,为最优填充率;pH 3-4 时, Fe^{2+} 溶出充分,COD 去除率达 60%,过高或过低 pH 均会导致

处理效率下降或成本增加,故最优 pH 控制范围为 3-4。

3.3 SAO3 臭氧催化氧化工艺优化

催化剂填充率 50%、HRT 1.5h 条件下,臭氧投加量 80mg/L 时, COD 去除率达 60.8%, 臭氧利用率超 90%; 深度处理阶段投加量 40mg/L 即可保障出水达标。连续运行 180 天验证, SAO3- II 催化剂磨耗率仅 1.0%, COD 去除率仍保持 58% 以上, 使用寿命可达 5 年以上。

3.4 两级 AO 生化工艺优化

缺氧 HRT 6h+ 好氧 HRT 12h (总 HRT 18h) 时, 反硝化与硝化细菌活性达最佳平衡, 总氮去除率达 90%; 好氧池 DO 控制在 2-4mg/L 时, 氨氮去除率达 99%, 为最优控制参数。

3.5 优化工艺整体处理效果

全流程实验显示, 预曝气脱氨单元氨氮去除率 90%; 铁碳微电解-臭氧耦合单元 COD 总去除率达 64%; 两级 AO 单元总氮去除率 90%; 深度臭氧氧化单元保障出水达标。最终出水 COD 378mg/L、氨氮 13mg/L、总氮 165mg/L, 均满足 GB 16889-2024 表 4 排放标准, 且无需投加外碳源, 较传统工艺减少碳源消耗成本约 12 元/吨水。

4 污染物去除机理分析

4.1 高效脱氮菌的脱氮机理

专用脱氮菌通过短程硝化路径与自养反硝化耦合路径实现高效脱氮, 无需依赖 COD 作为电子供体。短程硝化路径节省 25% 曝气能耗; 自养反硝化路径适配老龄渗滤液低碳氮比短板, 同时分泌生物酶降低废水生物毒性, 降幅达 64.6%。

4.2 FCM- IV 铁碳微电解的作用机理

FCM- IV 材料形成微电池系统, 阳极反应产 Fe^{2+} 并生成强氧化性 $\cdot\text{OH}$, 破坏难降解有机物结构; 阴极反应产 $[\text{H}]$ 和 $[\text{O}]$ 与污染物反应; Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体吸附杂质; 纳米催化剂延缓填料钝化。

4.3 SAO3 臭氧催化氧化的作用机理

SAO3 催化剂经“吸附富集-催化活化-协同氧化”三步实现高效氧化, 大幅提升臭氧利用率与氧化效率, 无选择性降解难降解有机物。

4.4 耦合工艺的协同增效机理

铁碳微电解产 Fe^{2+} 促进臭氧分解产 $\cdot\text{OH}$, 提升臭氧利用率至 90%; 臭氧氧化缓解铁碳填料钝化, 延长使用寿命 1 倍以上; 脱氮菌与两级 AO 系统协同, 总氮去除率较单一 AO 工艺提升 20%, 且无需外碳源, 降低运行成本。

5 工程应用与效益评估

5.1 安岳 300tpd 渗滤液处理改造工程概况

安岳垃圾填埋场原有“预处理+MBR+RO”工艺, 存在浓液回灌、膜组件年更换率 20%、吨水成本 118.9 元等问题。2024 年 3 月启动改造, 采用本研究优化工艺, 设计处理量 300m³/d, 总投资 2115.88 万元, 2024 年 8 月建成投运, 连续运行 6 个月设备稳定无重大故障。

5.2 工程运行效果验证

连续 6 个月监测, 进水水质波动情况下, 出水 COD 稳定在 350-400mg/L, 氨氮 12-15mg/L, 总氮 155-170mg/L,

均满足 GB 16889-2024 表 4 标准。抗冲击测试显示, 进水 COD 突升 20%、氨氮突升 15% 时, 系统 24-48 小时内可恢复稳定。材料与菌株运行性能均优于设计指标。

5.3 效益评估

5.3.1 技术效益

较原有工艺, COD、氨氮、总氮去除率分别提升 28.6%、15.3%、12.8%, 实现全量化处理无浓液; 设备故障率从 8% 降至 1.5%; 获 2 项实用新型专利, 技术纳入《四川省垃圾渗滤液处理技术指南》。

5.3.2 经济效益

吨水投资较“生化+RO”工艺降低 20%, 吨水运行成本 90.84 元 (降幅 23.6%), 年节省碳源费用约 131.4 万元, 投资回收期 3.8 年。

5.3.3 环境与社会效益

年减少 COD 排放 268 吨、氨氮 38.5 吨、总氮 52.2 吨, 总能耗降低 30.4%, 年减少碳排放 189 吨; 为西南地区同类项目提供可复制范例, 已被 3 个项目采用。

6 结论与展望

6.1 结论

研发的优化工艺依托两项核心专利技术与高效脱氮菌协同作用, 有效解决老龄垃圾渗滤液难降解、低碳氮比脱氮、运行成本高的治理难题, 出水水质稳定满足 GB 16889-2024 表 4 排放标准。确定的最优工艺参数组合具明确工程指导价值, 安岳工程验证其实现技术先进性、工程实用性与经济合理性的统一。

6.2 展望

技术深化: 开发一体化反应器, 优化流场与菌株固定化技术, 减少占地 30%、降低投资 15%; 菌株改良: 提升脱氮菌耐毒性、耐盐性和低温适应性, 扩大工艺适用范围; 资源回收: 探索 MBR 产水回用路径, 目标水资源回用率 40% 以上; 智能运维: 引入物联网与 AI 算法, 建立智能调控系统, 降低人工运维成本。

参考文献

- [1] 中华人民共和国环境保护部. GB 16889-2024 生活垃圾填埋场污染物控制标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2024.
- [2] 彭永臻, 鄢忠森, 陈肖磊, 等. 剩余污泥有机质资源回收利用原位驱动晚期垃圾渗滤液深度脱氮——一种具有显著能源优势的创新生物技术[J]. Engineering, 2024, 16 (3): 112-121.
- [3] 范功端, 瞿芳术, 鄢忠森, 等. 基于压力驱动膜的膜电化学反应器处理高盐有机废水的可行性研究[J]. Water Research, 2024, 261: 121340.
- [4] 广州桑尼环保科技有限公司. 一种具有高催化活性的铁碳微电解材料及其制备方法[P]. 中国专利: CN110921788B, 2022-03-22.
- [5] 广州桑尼环保科技有限公司. 一种高效球形颗粒臭氧氧化催化剂及其制备方法[P]. 中国专利: CN105080551B, 2018-10-16.
- [6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [7] 李军, 张光明, 王洪臣. 垃圾渗滤液处理技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2022.