



城市垃圾渗滤液的 Fenton 氧化法预处理试验*

程洁红¹, 李尔炆²

(1. 江苏石油化工学院环境与安全系, 常州 213016;

2. 江苏石油化工学院化学工程系, 常州 213016)

摘要: 采用 Fenton 法将城市垃圾渗滤液进行催化氧化后, 再投加聚合铁进行混凝沉淀处理, 结果表明, 当 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投量为 0.2%, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 11, 聚合铁的投量为 1.2% 时, COD_{Cr} 去除率为 68.2%, 色度去除率为 98%。研究了原水 pH 值、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 的投加量、反应时间及聚合铁的投量对 COD_{Cr} 的影响。

关键词: 废水处理; 垃圾渗滤液; Fenton 法; 混凝

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1002-1264(2003)03-0026-02

Landfill Leachate Treated by Fenton's Reagent

CHENG Jie-hong¹, LI Er-yang²

(1. Department of Environment and Safety Engineering, Jiangsu Institute of

Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Department of Chemical Engineering,

Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: Treatment of the leachate from landfill was studied by a two stage process of oxidation with Fenton's reagent and then coagulation with polyferric sulfate. After this process, with $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and polyferric sulfate dosage of 0.2%, 11 and 1.2% respectively, 68.2% of COD_{Cr} and 98% of color removals were achieved.

Key words: wastewater treatment; landfill leachate; fenton process; cogulation

城市垃圾渗滤液来源于降雨、径流、地下水的侵入及城市垃圾本身的内含水^[1], 具有 COD_{Cr} 浓度高、金属含量高、氨氮浓度高、水质水量变化大等特点。目前垃圾渗滤液的治理方法中生化法运用最广泛^[2], 但由于其中含有多种有毒有害的难降解有机物、重金属^[3], 不利于活性污泥法的运行。Fenton 氧化法可使带有苯环、羟基、 CO_2H 及 SO_3H 、 NO_2 等取代基的有机物氧化分解, 提高废水的可生化性^[4,5], 降低废水的毒性, 有利于后续的生化或混凝处理。Fenton 试剂由于产生氧化能力很强的 $\cdot\text{OH}$, 可将难降解有机物氧化, 具有反应迅速、温度、压力等条件缓和且无二次污染等优点而被广泛运用^[6]。本文采用 Fenton-混凝法对城市垃圾填埋场的垃圾渗滤液进行预处理, 取得较好的效果。

1 试验

1.1 材料

药剂: H_2O_2 (30%, AR), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [AR], CaO [AR], 聚合铁 [工业级]。

试验用废水: 取自城市垃圾填埋场垃圾渗滤

液调节池中, 废水外观呈黑褐色, 有明显的恶臭味, COD_{Cr} 达 26 020 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度为 2 289~2 690 mg/L, pH 值为 7.2, 色度为 3 125 倍。

1.2 试验方法

1.2.1 Fenton 法 取一定量原水于烧杯中, 用 H_2SO_4 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节 pH 值为最佳值后, 边搅拌边加入一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体和 H_2O_2 , 沉淀, 取上清液测 COD_{Cr} 和色度。

1.2.2 聚合铁的混凝法

取经 Fenton 法处理的废水于烧杯中, 加入不同剂量的聚合铁进行混凝实验。先快速搅拌 30~60 s, 再中速搅拌 15~20 min, 最后慢速搅拌 15 min, 加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节 pH 值至 8.5, 静置, 取上清液测 COD_{Cr} 和色度。

1.2.3 测试方法: COD_{Cr} : 标准重铬酸钾法; 色度: 稀释倍数法。

2 结果与讨论

2.1 Fenton 法

2.1.1 原水 pH 值的影响 固定 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量 0.4%, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 5.0, 反应



2 h, 结果如图 1 所示。

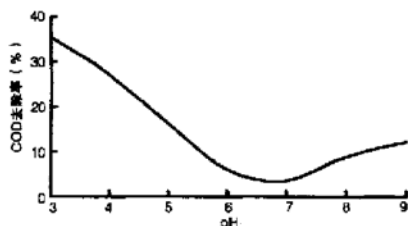


图 1 原水 pH 值对 COD 去除率的影响

在 $\text{pH} = 3$ 时, COD 去除率最高。当 $\text{pH} < 7$ 时, pH 值越高, COD 去除率越低, 表明只有在酸性条件下 Fe^{2+} 可将 H_2O_2 催化产生 $\cdot\text{OH}$ 。pH 值升高, 抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 且溶液中的 Fe^{2+} 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力。pH 值越低, COD 去除率越高, 但 pH 值过低, Fe^{3+} 不能还原成 Fe^{2+} , 影响 Fenton 试剂的氧化能力, 且增加废水处理成本。因此本次试验确定最佳原水 pH 值为 3。

当 pH 在 7~9 之间变化时, COD 去除率有所提高。因垃圾渗滤液中含有大量有机酸、重金属等类物质, 在碱性条件下产生沉淀而去除。

2.1.2 反应时间的影响 在调节原水 $\text{pH} = 3$ 后, 进行 Fenton 氧化反应, 结果如图 2 所示。

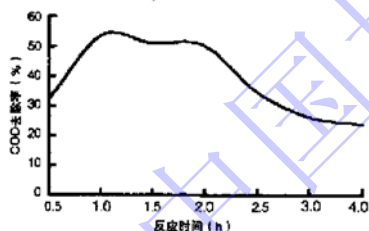


图 2 反应时间对 COD 去除率的影响

从图 2 中可知, 在反应时间达 1 h 时, COD 的去除率最高。反应时间大于 1 h, COD 的去除率反而下降。由于 Fenton 法去除有机物的实质是羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 与有机物发生反应, 破坏大分子芳香族化合物的芳香环形成小分子脂肪族化合物, 这样测得的 COD 值偏高, 因此 COD 去除率有所下降, 但可消除芳香族化合物的生物毒性, 提高废水的生物降解性能^[7]。

2.1.3 H_2O_2 的投加量影响 调原水 $\text{pH} = 3$, 保持 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量 0.4% 不变, 投加不同量的 H_2O_2 , 反应 1 h, 结果如图 3 所示。

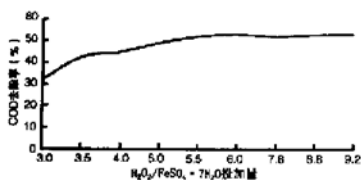


图 3 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对 COD 去除率的影响

随着双氧水投加量的增加, COD 的去除率呈

缓慢上升趋势。表明 H_2O_2 投量的增加能提高 COD 去除率。 H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化作用下, 产生的羟基自由基多, 但由于能被羟基自由基分解的有机物成份有限, 当 H_2O_2 的投加量达到 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 5.5$ 时, 这部分有机物基本都氧化分解, 再增加双氧水可分解的有机物并不多, COD 去除率不会有所提高, 而且双氧水投量过多, 易发生自分解而变成水和氧。考虑废水的治理成本, 采用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 = 5.5$ 时 H_2O_2 的投量。

2.1.4 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的投加量影响 固定 H_2O_2 的投量, 改变 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的加入量, COD 的去除率变化如图 4。从图中可知, 当 Fe^{2+} 投量为 0.2% 时, COD 去除率最高, 之后随 Fe^{2+} 投量增加反而下降。说明大量 Fe^{2+} 的催化使 H_2O_2 极快分解, 产生大量的 $\cdot\text{OH}$, 并立即发生了相互之间的自由基反应, 因此不能有效的氧化分解有机物, 使处理效率不能提高。

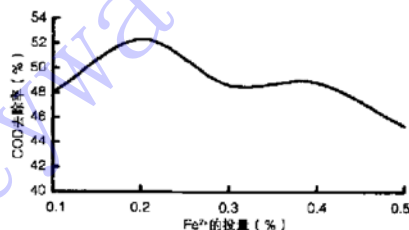


图 4 Fe^{2+} 投量对 COD 去除率的影响

在最佳氧化条件下, 经 Fenton 法处理的垃圾渗滤液的色度为 425 倍, 色度去除率达 86.4%。

2.2 聚合铁的混凝试验

经 Fenton 试剂处理后的废水中含有许多粒径细小的悬浮物, 因 $\cdot\text{OH}$ 可与部分水溶性的有机物发生反应, 改变电子云密度和结构, 降低其水溶性^[8]。为加快这类物质的去除, 选择了聚合铁做为混凝剂, 因试验发现聚合铁脱色效果好。取不同剂量的聚合铁投加于废水中, 结果如图 5 所示。

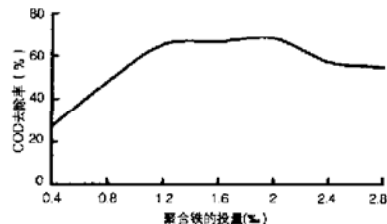


图 5 聚合铁的投量对 COD 去除率的影响

从图 5 可知, 聚合铁的投量为 1.2‰ 时, 效果最好, COD 总去除率达 68.2%。经聚合铁处理后的废水色度降为 62.5 倍, 表明混凝对色度有较高的去除率。色度总去除率为 98%。

(下转第 30 页)



3 结论

运用 Fenton 一混凝法对城市垃圾渗滤液进行预处理, COD 去除率达 68.2%, 色度去除率为 98%, 可使原水 COD 从 26 020 mg/L 降至 8 274.4 mg/L, 为后续的厌氧-好氧生化处理提供准备。

Fenton 法的条件为: pH= 3.0; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 0.2% ; $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 11, 反应时间为 1 h。

聚合铁混凝条件为: 聚合铁的投加量为 1.2‰。

由于试验用的垃圾渗滤液来自于老龄填埋场, 其中含有工业垃圾成份, 使垃圾渗滤液中含可溶性有害物质多, 重金属含量高, NH_3H 浓度大, 必须经物化法预处理后才能生化处理。

有资料表明垃圾渗滤液中多含有多环芳烃、杂环芳烃、饱和脂肪族羧基化合物、醛、酚等有机大分子物质^[9], 尽管 Fenton 试剂的氧化性极强, 只能将部分化合物氧化或偶合成其他可生化性较高的化合物, 而 COD 的去除率却较低; 对于多环芳烃这类分子量大, 结构复杂, 化学性能稳定的有机物极少能被 Fenton 试剂氧化, 可采用生化等其它方法去除。

参考文献

- [1] 张懿. 城市垃圾填埋场渗透液的处理技术途径[J]. 重庆环境科学, 2000, 22(5): 63~ 65.
- [2] 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.
- [3] 郑雅杰. 我国城市垃圾渗滤液的预测与污染防治对策[J]. 城市环境与城市生态, 1997, 10(1): 29~ 33.
- [4] Scott J P, Ouis D F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations [J]. Environ Prog, 1995, 14, 88~ 103.
- [5] Takagi, Noriyoshi. Identification of hardly biodegradable organic substances in wastewater generated from coke plant Aromatikkusu [J]. 1993, 45(1- 2): 30~ 34.
- [6] Zepp R G, Faust B C and Hoigne J. Hydroxyl radical formation in aqueous reaction [pH3~ 8] of iron[II] with hydrogen peroxide The photo- fenton reaction[J]. Environmental Science and Technology 1992, 26(2): 313~ 320.
- [7] 王炳坤, 北尾高岭, 木曾祥秋. 采用 Fenton 试剂处理废水中难降解的苯胺类化合物[J]. 环境化学, 1987, 6(5): 80~ 83.
- [8] 祝万鹏, 杨志华, 王利, 等. $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 法 DSD 酸 13 生产氧化母液的研究[J]. 环境科学, 1995, 16(1): 19~ 22.
- [9] 张兰英, 韩静磊, 安胜姬, 等. 垃圾渗滤液中有机污染物的污染及去除[J]. 中国环境科学, 1998, 18(2): 1~ 7.

作者简介: 程洁红(1969-), 女, 上海人, 1999 年华东理工大学环境工程专业毕业, 获理工硕士学位, 现在江苏石油化工学院环境与安全系任讲师, 公开发表论文 7 篇。