

文章编号: 1005-8893 (2002) 02-0027-03

Fenton—混凝法在垃圾渗滤液预处理中的试验研究^{*}

程洁红¹, 李尔炆², 李定龙¹

(1. 江苏石油化工学院 环境与安全系, 江苏 常州 213016; 2. 江苏石油化工学院 化学工程系)

摘要: 以重庆市垃圾填埋场的垃圾渗滤液为研究对象, 采用 Fenton 法进行催化氧化后, 再投加聚合铁进行混凝沉淀处理, 可较大幅度地降低废水中的 COD_{Cr} , 为后续的生化处理提供条件。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加量对 COD_{Cr} 去除率的影响。

关键词: 废水处理; 垃圾渗滤液; Fenton 法; 混凝

中图分类号: X 1

文献标识码: A

我国城市垃圾的处理多采用卫生填埋技术, 但垃圾填埋场由于降雨、径流、地下水的侵入及城市垃圾本身的分解必然产生渗滤液^[1], 渗滤液的水质水量变化大, 其中含有多种有毒有害的难降解有机物^[2]、重金属离子^[3]和高浓度氨氮。一般垃圾渗滤液的 pH 值在 4~9 之间, COD_{Cr} 在 (2 000 ~ 62 000) mg/L 范围内, BOD_5 从 (60 ~ 45 000) mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度从 (20 ~ 7 400) mg/L^[4]。目前垃圾渗滤液的治理方法中生化法运用最广泛, 但由于其含有高有机难降解物质, 不利于活性污泥法的运行。Fenton 氧化法可以解决这一问题, 它可使带有苯环、羟基、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 及 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$ 等取代基的有机物氧化分解, 从而提高废水的可生化性^[5,6], 降低废水的毒性, 改变其溶解性、混凝沉淀性^[7], 有利于后续的生化或混凝处理。Fenton 试剂具有反应迅速, 温度、压力等条件缓和且无二次污染, 试剂价格低廉等优点而被广泛运用^[8]。本文采用 Fenton—混凝法对重庆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: 取自重庆市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 25 733 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度为 2 571 mg/L, pH 值为 7.2, 色度为 3 125 倍 (稀释倍数法)。

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 NaOH 调节 pH 值为最佳值后, 边搅拌边加入一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体和一定量的 H_2O_2 , 沉淀, 取上清液测 COD。

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, 计算 COD 的去除率 η 。

* 收稿日期: 2002-03-26

基金资助: 江苏省高校自然科学研究指导性计划项目 (01KJD610008)

作者简介: 程洁红 (1969-), 女, 上海人, 讲师, 主要从事水污染治理与控制方面的研究。

1.2.3 测试方法

COD_{Cr}: 标准重铬酸钾法。

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 0.2%, H_2O_2 (30%) 投加量 7.4 mL/L, 反应 2 h, 结果如图 1 所示。

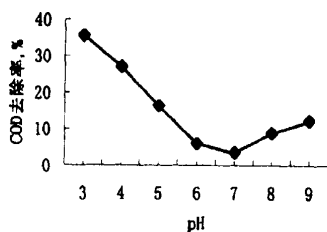


图1 原水 pH 值对 COD 去除率的影响

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。

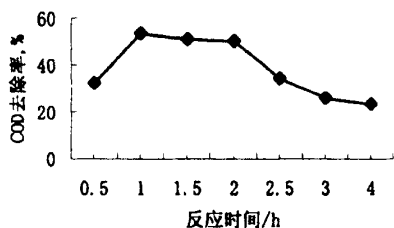


图2 反应时间对 COD 去除率的影响

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^[9]。

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 0.2% 不变, 投加不同量的 H_2O_2 , 反应 1 h, 结果如图 3 所示。

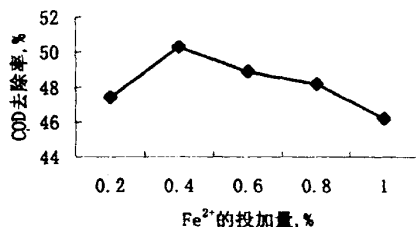


图3 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 对 COD 去除率的影响

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, 但由于能被其分解的有机物成份有限, 当 H_2O_2 的投加量达到 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 5.8$ 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 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 = 5.8$ 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

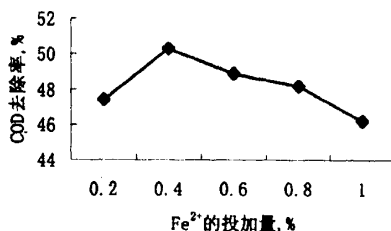


图4 Fe^{2+} 对 COD 去除率的影响

Fe^{2+} 投量为 0.4% 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。

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^[7]。为加快这类物质的去除, 选择了聚合铁做为混凝剂。取不同剂量的聚合铁投加于废水中, 结果如图5所示。

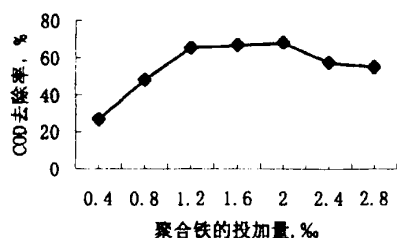


图5 聚合铁的投加量对COD去除率的影响

从图中可知, 聚合铁的投量为0.2%时, 效果最好。因此COD总去除率达66.9%。

3 结 论

运用Fenton—混凝法对重庆市城市垃圾渗滤液进行预处理, COD去除率达66.9%, 可使原水COD从25 733 mg/L降至8 518 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; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 0.4%; H_2O_2 = 4.3 mL/L, 反应时间为1 h。聚合铁混凝条件为: pH=3.0; 聚合铁的投加量为0.2%。

由于重庆市垃圾填埋场为老龄填埋场, 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, $\text{NH}_3\text{-N}$ 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^[19], 尽管Fen-

ton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; 对于多环芳烃类这类分子量大, 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] 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.
- [3] 卢成洪, 徐迪民. 回灌法处理城市垃圾填埋场渗透液[J]. 上海环境科学, 1997, 16(1): 38—40.
- [4] 张祥丹, 王家民. 城市垃圾渗滤液处理工艺介绍[J]. 给排水, 2000, 26(10): 9—14.
- [5] 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.
- [6] Takagi Noriyoshi. Identification of Hardly Biodegradable Organic Substances in Wastewater Generated from Coke Plant Aromatikkusu[J]. Water Environ Res, 1993, 45(1—2): 30—34.
- [7] 祝万鹏, 杨志华, 王利等. Fe^{2+} — H_2O 法DSD酸13生产氧化母液的研究[J]. 环境科学, 1995, 16(1): 19—22.
- [8] Zepp R G, Faust B C, 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.
- [9] 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.
- [10] 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.

Trial Studies on Landfill Leachate Treated by Fenton Oxidation—Coagulation

CHENG Jie—hong¹, LI Er—yang², LI Ding—long¹

(1. Department of Environment and Safety Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016; 2. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016)

Abstract: In this paper, treatment of the landfill leachate from Chongqing landfill was studied by a two—stage process of oxidation with Fenton's reagent and then coagulation with polyferric sulfate. After this process, COD_{Cr} of landfill leachate dropped from 25 733 mg/L to 8 518 mg/L, and was prepared for the next biological treatment process. Through this test, the best condition of Fenton's reagent and coagulation with polyferric sulfate was achieved 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 0.4%, 2.92, 0.2% respectively. The effect of pH value, dosage of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 , reaction time and dosage of polyferric sulfate on COD_{Cr} removal efficiency was studied.

Key word: wastewater treatment; landfill leachate; Fenton process; coagulation