

文章编号: 2095—0411 (2011) 01—0039—04

## 混凝—Fenton 法处理垃圾渗滤液<sup>\*</sup>

张志军, 覃 静, 刘东飞

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 采用混凝预处理和 Fenton 深度氧化法联合处理, 实验得到了 PAC 和  $\text{FeSO}_4$  两种混凝剂的最佳投加量, 在此基础上, 研究了初始 pH、 $\text{FeSO}_4$  投加量、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  物质的量的比等因素对 Fenton 反应的影响。实验结果表明, 在各自最佳条件下, PAC—Fenton 和  $\text{FeSO}_4$ —Fenton 对 COD 的去除率可分别达到 91.4% 和 90.3%, 其中,  $\text{FeSO}_4$ —Fenton 法在工业应用方面更具优势。

**关键词:** 聚合氯化铝; 硫酸亚铁; 芬顿氧化; 垃圾渗滤液

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

## Treatment of Landfill Leachate by Coagulation—Fenton Process

ZHANG Zhi—jun, QIN Jing, LIU Dong—fei

(School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Coagulation and Fenton combined methods were used to treat the landfill leachate. The optimum dosage of PAC and  $\text{FeSO}_4$  was obtained by the experiment. The factors of Fenton reaction such as initial pH, the dosage of  $\text{FeSO}_4$ , the mole ratio of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  etc were studied by experiments. The results show that under the optimum conditions, PAC—Fenton and  $\text{FeSO}_4$ —Fenton process on COD removal rate can reach 91.4% and 90.3% respectively, in which  $\text{FeSO}_4$  coagulation—Fenton process is more advantageous in industrial applications.

**Key words:** PAC;  $\text{FeSO}_4$ ; Fenton oxidation; landfill leachate

垃圾渗滤液的水质极其复杂, 含有大量的有机物、悬浮物, 处理难度大<sup>[1]</sup>。高级氧化技术中的 Fenton 试剂在降解有机物时效果好、耗时短, 目前已应用于造纸、橡胶等废水处理工程中<sup>[2-4]</sup>。但该方法单独用来处理垃圾渗滤液时则成本太高, 且效果不佳。因此应考虑与其他方法联合使用来处理垃圾渗滤液。混凝技术, 能有效去除废水中悬浮物及胶体杂质, 同时对 COD 也有一定的去除效果<sup>[5]</sup>。与 Fenton 氧化法联合使用, 可减轻后续 Fenton 处理负担, 提高 COD 去除率, 并减少 Fenton 试剂投加量。

实验中将混凝法和 Fenton 法组合, 对垃圾渗滤液进行处理。分别以聚合氯化铝 (PAC) 和硫酸亚铁 ( $\text{FeSO}_4$ ) 两种混凝剂进行预处理, 再通过实验考察 Fenton 反应的最佳工艺条件, 并综合分析比较二者的优劣。

### 1 实验部分

#### 1.1 进水水质

渗滤液取自常州市夹山垃圾填埋场, 颜色为棕褐色, COD 为 2 633 mg/L, 色度为 800 倍, pH 为

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2010—05—16

作者简介: 张志军 (1973—), 江西新干人, 副教授, 环境工程专业, 从事水污染控制, 固体废弃物资源化研究。

7.9—8.4, 并含大量悬浮物和复杂难降解有机物。

## 1.2 主要仪器及试剂

MY3000—6K 搅拌机、水浴恒温振荡器、COD 快速测定仪、聚合氯化铝 (PAC)、硫酸亚铁 ( $\text{FeSO}_4$ )、30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

## 1.3 实验步骤及流程

### 1.3.1 混凝实验

选用聚合氯化铝和硫酸亚铁两种混凝剂。往实验渗滤液样中投加一定量的混凝剂, 搅拌, 静置 30min, 取上清液测定 COD。

### 1.3.2 Fenton 氧化

取混凝后上清液于锥形瓶中, 调 pH, 分别加入  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  后, 将锥形瓶放入振荡器中, 反应后静置 30min, 取上清液测定 COD。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 混凝实验

分别取 PAC、 $\text{FeSO}_4$  两种絮凝剂进行混凝实验, 它们在不同投加量下与 COD 去除率的关系见图 1 和图 2。

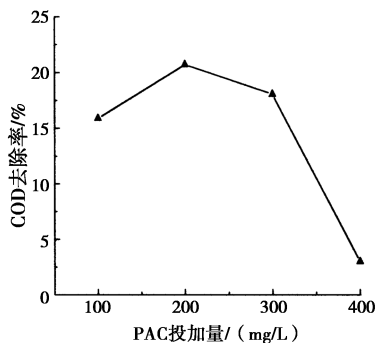


图 1 PAC 投加量与 COD 去除率的关系曲线

Fig. 1 Relationship of PAC dosage and COD removal rate

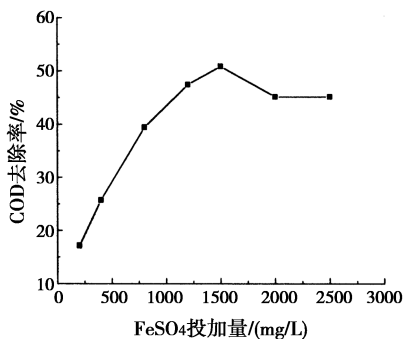


图 2  $\text{FeSO}_4$  投加量与 COD 去除率的关系曲线

Fig. 2 Relationship of  $\text{FeSO}_4$  dosage and COD removal rate

由图 1 可知, COD 的去除率随着 PAC 投加量的增加呈先上升后下降的趋势, 200mg/L 时, 达到最大去除率 21%, 此时出水 COD 为 2 031mg/L。之后, COD 去除率急剧下降, 这是因为过量的 PAC 会产生过多的矾花絮体颗粒, 导致沉降速度减慢<sup>[6]</sup>, 使得出水 COD 反而升高; 对于硫酸亚铁, 最佳投加量出现 1 500mg/L 左右, COD 去除率可达到 51%, 此时出水 COD 为 1 294mg/L。之后随着投加量增大去除率有所下降, 大于 2 000mg/L 后趋于平缓。

### 2.2 Fenton 氧化实验

分别取两种混凝剂最佳投加量下的混凝出水进行 Fenton 反应。反应条件取正交实验的极差分析所确定的粗略结果:  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 30mmol/L、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  物质的量的比为 5、反应时间为 120min、氧化后调节 pH 为 8。在此基础上, 依次改变某一因素进行单因素条件实验, 考察  $\text{Fe}^{2+}$  投加量、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  物质的量的比等因素的最佳反应条件。

#### 2.2.1 初始 pH 的影响

初始 pH 直接关系到 Fenton 氧化反应能否顺利进行, 实验结果如图 3 所示。

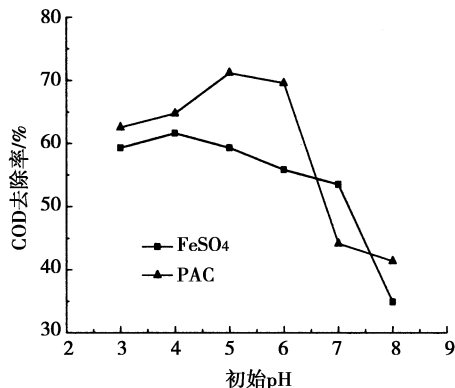


图 3 初始 pH 与 COD 去除率的关系曲线

Fig. 3 Relationship of initial pH and COD removal rate

由图 3 可知,  $\text{FeSO}_4$  和 PAC 混凝后进行 Fenton 氧化的最佳初始 pH 分别为 4 和 5, 均为酸性, 这是因为当溶液呈酸性时, 可加快  $\text{Fe}^{2+}$  催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解为  $\cdot\text{OH}$  的速度, 提高氧化能力, 而当溶液呈碱性时,  $\text{Fe}^{2+}$  开始形成絮体沉淀, 催化反应受阻, 影响 Fenton 反应进行<sup>[7]</sup>。

#### 2.2.2 $\text{Fe}^{2+}$ 投加量的影响

改变  $\text{FeSO}_4$  浓度进行 Fenton 实验, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 随着  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的增大,

COD 去除率增加, 最高达 80% 和 66%, 对应的  $\text{Fe}^{2+}$  最佳浓度分别为 90mmol/L 和 60mmol/L。  $\text{Fe}^{2+}$  在反应中仅仅起激发和传递的作用, 当  $\text{Fe}^{2+}$  浓度很小时, 没有足够的  $\text{Fe}^{2+}$  催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\cdot\text{OH}$ ; 而  $\text{Fe}^{2+}$  浓度过大时, 过量的  $\text{Fe}^{2+}$  会捕获  $\cdot\text{OH}$  发生反应 (1), 生成的反应物又可能会引发反应 (2) 和 (3), 从而使  $\cdot\text{OH}$  生成速率下降<sup>[8]</sup>。

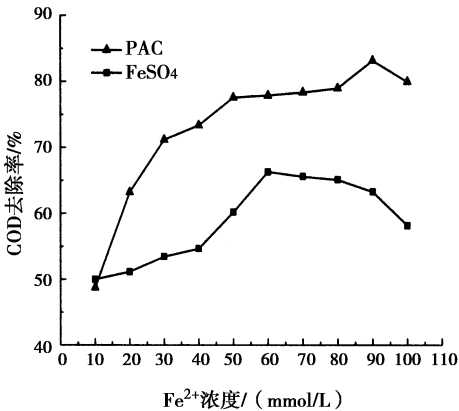
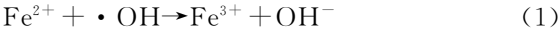


图 4  $\text{Fe}^{2+}$  浓度与 COD 去除率的关系曲线

Fig. 4 Relationship of  $\text{Fe}^{2+}$  dosage and COD removal rate

2.2.3  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  物质的量的比的影响

通过改变  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量从而改变  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  物质的量的比来进行实验, 结果如图 5 所示。

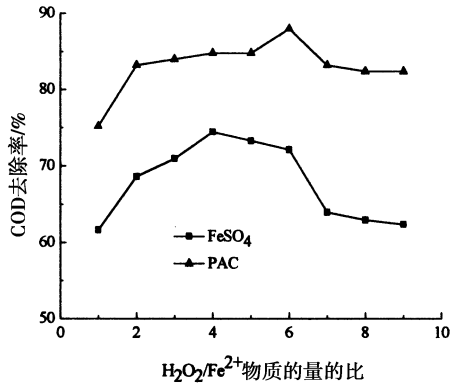


图 5  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  物质的量的比与 COD 去除率的关系曲线

Fig. 5 Relationship of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  and COD removal rate

对于 PAC, 当  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  在 2—6 之间时, COD 去除率随比值提高而提高, 最高为 88%, 之后缓慢下降; 对于  $\text{FeSO}_4$ , 当  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  为 4 时, 达到最高 74%。当比值较低时, 羟基自由基  $\cdot\text{OH}$  的产生量太少, COD 去除效果不佳; 但比值太大时, 过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  又会和  $\cdot\text{OH}$  自由基发生反应而相互消耗, 同时将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 降低催化效

果, 使有机物的分解受到抑制<sup>[9]</sup>。

2.2.4 氧化后调节 pH 的影响

氧化后调节 pH 可以提高 COD 去除率, 但幅度不大, 其原因是合适的 pH 可促使铁离子水解生成铁盐聚合物, 吸附部分有机物。实验结果如图 6 所示。

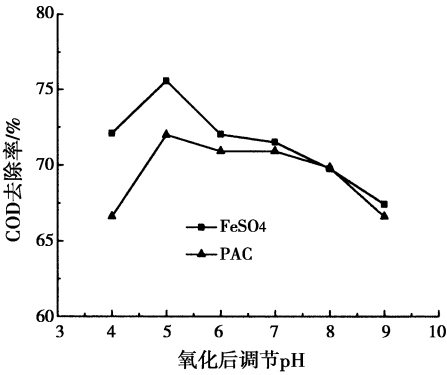


图 6 氧化后调节 pH 与 COD 去除率的关系曲线

Fig. 6 Relationship of pH and COD removal rate after reaction

由图可知, 两条曲线均在  $\text{pH}=5$  时, COD 去除效果最好, 之后 COD 去除率逐渐下降。

3 综合效益比较分析

垃圾渗滤液处理不仅要考虑处理效果, 经济成本和工程处理周期也不可忽视, 综合效益分析数据见表 1。

表 1  $\text{FeSO}_4$  和 PAC 比较分析

Table 1 Compare analysis of $\text{FeSO}_4$ and PAC		PAC	$\text{FeSO}_4$
混凝阶段	项目		
	COD 去除率/%	21	51
	最佳投加量/(mg/L)	200	1 500
	费用/(元/t)	0.26	0.90
Fenton 阶段	COD 去除率/%	88	81
	出水 COD 质量浓度/(mg/L)	226	256
	最佳 $\text{Fe}^{2+}$ 投加量/(mmol/L)	90	60
	最佳 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量/(mol/L)	0.54	0.24
	反应时间/min	120	60
	时价/(元/t)	1 300	600
	27.5% $\text{H}_2\text{O}_2$ 时价/(元/t)		1 200
	费用/(元/t)	37.05	19.80

说明: 时价参照 2010 年上海化工网市场报价。

3.1 经济成本的比较

垃圾渗滤液处理费用历来较高。从表 1 可知, 混凝阶段,  $\text{FeSO}_4$  单价较低, 但使用量大, 因此费用为使用 PAC 时 3 倍左右, 但由于其相对较高的 COD 去除率, 使出水水质明显好于 PAC 处理后出水, 大大降低了 Fenton 处理阶段的处理费用, 核算结果表明:  $\text{FeSO}_4$ —Fenton 法明显低于 PAC

—Fenton 法。

### 3.2 反应时间的比较

混凝阶段, PAC 混凝沉淀速度与  $\text{FeSO}_4$  相比, 较缓慢; Fenton 阶段,  $\text{FeSO}_4$ —Fenton 反应所需要的时间仅是 PAC—Fenton 反应所需要时间的一半, 因此  $\text{FeSO}_4$ —Fenton 法反应所需时间较 PAC—Fenton 法短。

### 3.3 处理效果的比较

混凝阶段,  $\text{FeSO}_4$  混凝 COD 去除率比 PAC 混凝高出 30%; 再综合 Fenton 阶段处理效果,  $\text{FeSO}_4$ —Fenton 法的 COD 去除率为 90.3%, 略低于 PAC—Fenton 法的 91.4%, 均可达到 GB16889—1997 二级排放标准。

综合考虑,  $\text{FeSO}_4$ —Fenton 法处理垃圾渗滤液效果与 PAC—Fenton 法相当, 但在经济成本、反应时间等方面明显优于 PAC—Fenton 法。故用于处理垃圾渗滤液更具有工业应用优势。

## 4 结 论

(1) PAC 混凝最佳投加量为 200mg/L, COD 去除率为 21%。 $\text{FeSO}_4$  混凝最佳投加量为 1 500mg/L, COD 去除率为 51%。

(2) PAC 和  $\text{FeSO}_4$  预处理后出水, 在最佳运行条件下, Fenton 氧化后出水 COD 分别为 226mg/L 和 256mg/L, 均达到《生活垃圾填埋污

染控制标准》GB16889—1997 二级排放标准。

(3)  $\text{FeSO}_4$ —Fenton 法和 PAC—Fenton 法处理渗滤液时效果相当, 但在经济成本、反应时间等方面前者优于后者, 更具有工业实用性。

### 参考文献:

- [1] 郑曼英, 李丽桃, 邢益和, 等. 垃圾渗滤液的污染特性及其控制 [J]. 环境卫生工程, 1997 (2): 7—11.
- [2] Lou Jie—Chung, Huang Yu—Jen, Han Jia—Yun. Treatment of printed circuit board industrial wastewater by Ferrite process combined with Fenton method [J]. Hazardous Materials, 2009, 170 (2—3): 620—626.
- [3] 朱乐辉, 邱俊, 裴浩言, 等. Fenton 氧化+气浮+厌氧工艺处理仲丁灵农药生产废水 [J]. 环境工程, 2009, 27 (5): 11—13.
- [4] 刘千钧, 袁斌, 伍红, 等. Fenton 法深度处理制浆造纸综合废水试验研究 [J]. 造纸科学与技术, 2009, 28 (4): 57—59.
- [5] 闫肖茹, 高建平, 王建中, 等. Fenton 氧化—混凝联合处理橡胶废水研究 [J]. 水处理技术, 2009, 35 (8): 99—102.
- [6] 于延玲, 孙成群, 安宏, 等. 铝盐净水剂混凝沉淀效果研究 [J]. 中国卫生工程杂志, 1995, 4 (1): 65—68.
- [7] Yang Deng, James D Englehardt. Treatment of landfill leachate by the Fenton process [J]. Water Research, 2006 (40): 3 683—3 694.
- [8] 张晖, Huang C P. Fenton 法处理垃圾渗滤液的影响因素分析 [J]. 中国给水排水, 2002, 18 (3): 14—17.
- [9] Tauchert E, Schneider S. Photochemically assisted electrochemical degradation of landfill leachate [J]. Chemosphere, 2006, 64 (9): 1 458—1 463.