

Fenton 氧化 / 混凝法后续处理垃圾渗滤液研究

李 军¹, 王 磊¹, 彭 锋¹, 刘 红², 何建平², 孟光辉²,
陈 刚¹, 金永祥¹

(1. 北京工业大学 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100022;

2 北京市城市节水用水管理中心, 北京 100036)

摘 要: 六里屯垃圾填埋场的垃圾渗滤液经 UASB + A/O 系统处理后, COD 和氨氮含量分别在 1 350~1 500 和 280~420 mg/L, 还需要进一步处理。因此采用 Fenton 氧化 / 混凝法作为后续处理工艺, 考察了不同条件下对污染物的去除效果。结果表明, 当 $\text{pH} = 7$ 、 $[\text{Fe}^{2+}] = 0.0167 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.05 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{FeCl}_3] = 600 \text{ mg/L}$ 、 $[\text{AP410C}] = 4 \text{ mg/L}$ 时, 该工艺对浊度、COD 和氨氮的去除率分别为 82%、80.7%、55.9%, 去除效果较好。

关键词: Fenton 试剂; 垃圾渗滤液; 絮凝剂; COD; 浊度; 氨氮

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2008)03-0064-04

Experimental Study on Fenton Oxidation / Coagulation Process in Subsequent Treatment of Landfill Leachate

LI Jun¹, WANG Lei¹, PENG Feng¹, LIU Hong², HE Jian-ping²,
MENG Guang-hui², CHEN Gang¹, JIN Yong-xiang¹

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 2. Beijing Municipal Water Conservation Center, Beijing 100036, China)

Abstract: After treated by UASB + A/O system, the landfill leachate in Liulitun Landfill Site has COD of 1 350 to 1 500 mg/L and ammonia nitrogen of 280 to 420 mg/L, and needs to be further treated. Therefore, using Fenton oxidation/coagulation as subsequent treatment process, the pollutant removal effects under different conditions were investigated. The results show that under the conditions of $\text{Fe}^{2+} = 0.0167 \text{ mol/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.05 \text{ mol/L}$, $\text{FeCl}_3 = 600 \text{ mg/L}$, $\text{AP410C} = 4 \text{ mg/L}$ and $\text{pH} = 7$, this method is particularly effective, and the removal rates of turbidity, COD and ammonia nitrogen are 82%, 80.7% and 55.9% respectively.

Key words: Fenton reagent; landfill leachate; flocculant; COD; turbidity; ammonia nitrogen

六里屯垃圾填埋场的垃圾渗滤液中, COD 含量 较高, 平均为 32 487 mg/L; BOD_5/COD 值随填埋时

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50478040); 建设部科技项目 (KR0403200392); 北京市节水办项目 (KQ0403200394); 北京市属市管高校人才强教计划资助项目 (PHR IHLB)

间的增加而逐年降低,已由 2001 年的 0. 65 降至 2006 年的 0. 41;氨氮浓度相对稳定,一般在 1 400~1 600 mg/L,且有随填埋时间的增加而缓慢增加的趋势;pH 值一般在 9 左右。

渗滤液经上流式厌氧污泥床 (UASB)及 A/O 工艺处理后,对 COD 的去除率 > 90%,出水浓度在 1 350~1 500 mg/L; BOD₅ /COD < 0. 1,大部分有机物为难生物降解物质;对氨氮的去除率为 77%,出水浓度为 280~420 mg/L。渗滤液经厌氧处理后存在碳氮比低、碳源不足等特点,因而后续 A/O 工艺很难彻底去除渗滤液中的氨氮;而且 A/O 法脱氮工艺要求的回流比高、能耗高。

Fenton 试剂法是一种均相催化氧化法,能够有效地降解废水中的难降解物质,对浊度也有很好的去除效果。目前用 Fenton 试剂法处理垃圾渗滤液的试验研究在国内外相当广泛^[1~3],但大多数 Fenton 氧化试验仅针对去除渗滤液中的 COD。笔者采用 Fenton 氧化 混凝法处理经 UASB + A/O 工艺处理后的垃圾渗滤液,考察了该工艺对渗滤液中 COD 的去除率及不同试验条件下对浊度和氨氮的去除效果,以期实现渗滤液的达标排放。

1 试验材料及方法

1. 1 试验药剂

有机高分子絮凝剂 (KP208BM、AP410C、NP500、AP519C、AP825C、KP1207B)和 PAC 由日本三菱公司提供,FeCl₃ 为分析纯试剂。

1. 2 分析方法

氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;浊度采用 TURB 350 R 型浊度仪测定;COD 采用 5B - 1 型 COD 快速测定仪测定;pH 采用 PHTESTR10 型 pH 计测定。

1. 3 试验方法

氧化:取 500 mL 原水 (经 UASB + A/O 处理后的渗滤液)放置于 ZR - 6 型六联混凝搅拌机上 (如要调节 pH 值,先要投加适量的 H₂SO₄)。投加不同剂量的 Fe²⁺和 H₂O₂,投加完毕后搅拌、静置各 1 h,取上清液。单独考察无机絮凝剂与高分子絮凝剂组合的去除效果时不进行氧化的过程。

沉淀:取氧化后的上清液,首先加入一定量的无机絮凝剂 (FeCl₃、PAC),以 150 r/min 的转速搅拌 2 min。再加入相应量的高分子絮凝剂 (KP208BM、AP410C、NP500、AP519C、AP825C、KP1207B),以

100 r/min 的转速搅拌 3 min,使其生成矾花。计算沉淀时间并观察试验现象。静置 10 min 后取澄清液,测定澄清液的浊度、氨氮和 COD。

试验以投药量及投药比例为基本参数,考察在不同无机絮凝剂、高分子絮凝剂和 Fenton 试剂的组合条件下,对浊度、氨氮和 COD 的去除效果。

2 结果与讨论

2. 1 无机与高分子絮凝剂组合的去除效果

将 PAC 和 FeCl₃ 分别与 6 种高分子絮凝剂组合,进行混凝沉淀试验。PAC 的投量为 400 mg/L、FeCl₃ 的投量为 600 mg/L、高分子絮凝剂的投量均为 4 mg/L。

试验结果表明,仅采用混凝沉淀法的去除效果均不理想,但 PAC 与 KP208BM、AP825C 组合,FeCl₃ 与 KP208BM、AP410C 组合的去除效果相对较好。因此,选用这 4 种组合与 Fenton 试剂进行联合试验。

2. 2 Fenton 试剂与絮凝剂联合的去除效果

首先加入 0. 05 mol/L H₂O₂ 和 0. 016 7 mol/L Fe²⁺进行氧化,然后投加不同的絮凝剂进行试验。此时,原水浊度为 38. 27 NTU、COD 为 1 362 mg/L、氨氮为 412. 5 mg/L,无机絮凝剂与高分子絮凝剂的投加量不变,试验结果如表 1 所示。

表 1 Fenton 试剂与絮凝剂联合处理的去除效果

Tab 1 Removal effects by Fenton reagent and different

flocculants

项 目		Fenton 试剂 +			
		PAC + KP208BM	PAC + AP825C	FeCl ₃ + KP208BM	FeCl ₃ + AP410C
浊度	出水 /NTU	10. 52	9. 67	4. 46	1. 43
	去除率 /%	72. 51	74. 73	88. 35	96. 26
COD	出水 / (mg · L ⁻¹)	993	865	865	707
	去除率 /%	27. 09	36. 49	36. 49	48. 09
氨氮	出水 / (mg · L ⁻¹)	213. 77	211. 10	189. 76	172. 41
	去除率 /%	48. 18	48. 82	54. 00	58. 20

由表 1 可以看出,使用 Fenton 试剂 + FeCl₃ + AP410C 联合处理,对浊度、COD 和氨氮的去除效果均好于其他组合方式,所以在以下的试验中絮凝剂均采用 FeCl₃ + AP410C。

2. 3 Fenton 氧化的影响因素

2. 3. 1 Fe²⁺ 投加量的影响

在 H₂O₂ 投加量为 0. 05 mol/L 的条件下,投加不同量的 Fe²⁺,即 [Fe²⁺] : [H₂O₂] 分别为 (1 : 4)、

(1 :3)、(1 :2)、(1 :1.5)、(1 :1),搅拌、静置各 1 h,然后投加 600 mg/L 的 FeCl_3 和 4 mg/L 的 AP410C。此时,原水浊度为 38.3 NTU、COD 为 1 362 mg/L、氨氮为 413 mg/L。

试验结果表明,随着 Fe^{2+} 投加量的增加,对 COD 的去除率增加,对氨氮的去除率下降,对浊度的去除率在 $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{H}_2\text{O}_2] = 1 : 3$ 时最高 (96.16%),在 $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{H}_2\text{O}_2] = 1 : 2$ 时最低 (72.51%)。pH 值随 Fe^{2+} 投加量的增加而下降,由 7.48 下降到 2.68。

对 COD 去除率的升高主要依靠 Fe^{2+} 在反应中的催化作用。当 Fe^{2+} 投量很小时, H_2O_2 难以迅速产生羟基自由基,去除效果不好;当 Fe^{2+} 投量增大时, H_2O_2 与 Fe^{2+} 能够充分反应,氧化水中的有机物,并通过化学沉淀作用去除。对氨氮的去除率同 pH 值有关,当 pH 值较低时,水中的氨氮主要以氨根离子的形式存在,这不利于化学沉淀去除氨氮,所以随着 pH 值的降低,对氨氮的去除率也降低。

2.3.2 H_2O_2 投加量的影响

在 Fe^{2+} 投量为 0.016 7 mol/L 的条件下,投加不同量的 H_2O_2 ,使 $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{H}_2\text{O}_2]$ 分别为 (1 :1)、(1 :2)、(1 :3)、(1 :4)、(1 :5),搅拌、静置各 1 h,然后投加 600 mg/L 的 FeCl_3 和 4 mg/L 的 AP410C。此时,原水浊度为 38.3 NTU、COD 为 1 362 mg/L、氨氮为 413 mg/L。

试验结果表明, H_2O_2 的投加量对浊度、COD、氨氮的去除率影响不大,在 $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{H}_2\text{O}_2] = 1 : 3$ 时效果稍好,充分混凝沉淀后浊度降为 4.02 NTU、COD 降至 587 mg/L、氨氮降至 171 mg/L,去除率分别为 89.5%、56.9%、58.5%,而且该试验中 pH 值均接近中性。这是由于,固定投加量的 Fe^{2+} 虽与不同量的 H_2O_2 反应,但生成的羟基自由基的量基本相当,因此对 COD 的去除效果相近,氧化后废水的 pH 值接近中性,对氨氮的去除率也基本一样。

2.3.3 投相同比例、不同剂量 Fenton 试剂的影响

由以上试验可知,当 $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{H}_2\text{O}_2] = 1 : 3$ 时对污染物的去除效果较好,而且去除率比较稳定,所以进一步考察投加相同比例、不同剂量试剂的影响。絮凝剂仍为 600 mg/L 的 FeCl_3 和 4 mg/L 的 AP410C,试验结果如图 1、2 所示。此时,原水浊度为 44 NTU、COD 为 1 588 mg/L、氨氮为 412.5 mg/L。

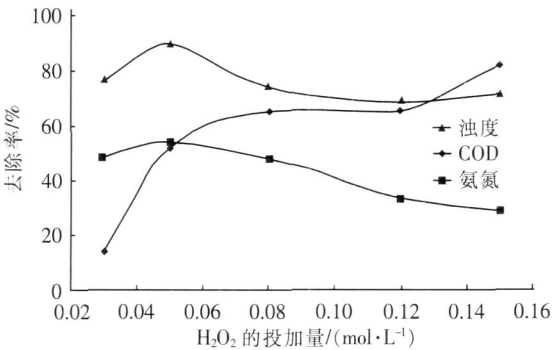


图 1 投加相同比例、不同剂量 Fenton 试剂对污染物去除率的影响

Fig 1 Pollutant removal rates under different dosages of Fenton reagent with same ratio

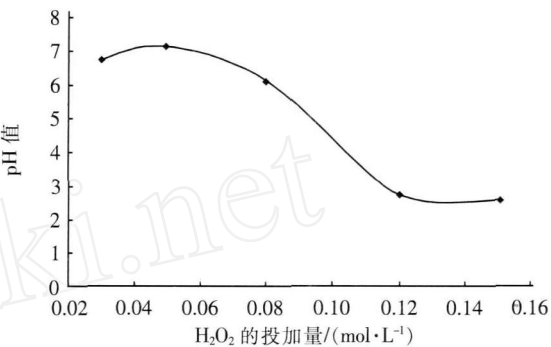


图 2 投加相同比例、不同剂量 Fenton 试剂对氧化试验后 pH 值的影响

Fig 2 pH under different dosages of Fenton reagent with same ratio after oxidation

由图 1 可知,随着投加量的增加,对 COD 的去除率明显上升,由投加 0.03 mol/L H_2O_2 时的 14.7% 上升到投加 0.15 mol/L H_2O_2 时的 82.5%;对氨氮的去除率开始有所上升,到 0.05 mol/L H_2O_2 时最大 (去除率为 54%),随后下降,到 0.15 mol/L H_2O_2 时最低,仅为 28.8%;对浊度的去除率同样是在投加 0.05 mol/L H_2O_2 时最大 (90.5%),其他加药量时均有所下降。这是由于 H_2O_2 和 Fe^{2+} 投量增加后,反应产生的羟基自由基也随之增加,这样就有更多的高分子物质被氧化,对 COD 的去除率也就增大;由于对氨氮的去除与水的 pH 值有关,因而随着 pH 值的降低,对氨氮的去除率也降低。

2.3.4 原水 pH 值的影响

用 98% 的 H_2SO_4 调节原水 pH 值分别至 2、3、4、5、6、7、8、9,然后相继加入 0.05 mol/L H_2O_2 和 0.016 7 mol/L Fe^{2+} 进行氧化,最后投加 600 mg/L FeCl_3 和 4 mg/L AP410C,试验结果如图 3、4 所示。

此时,原水浊度为 38.3 NTU、COD为 1 362 mg/L、氨氮为 413 mg/L。

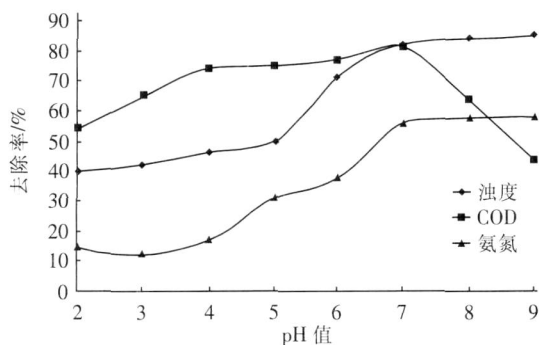


图 3 原水 pH值对污染物去除率的影响

Fig 3 Effect of different pH in raw wastewater on pollutant removal rate

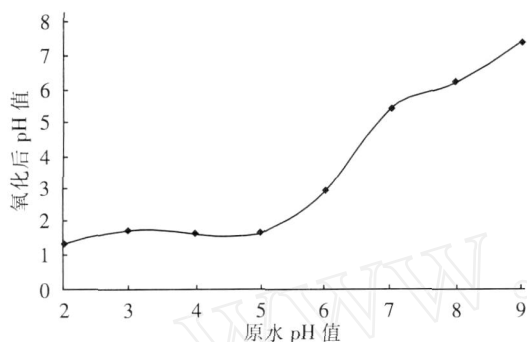


图 4 原水 pH值对氧化后 pH值的影响

Fig 4 Effect of different pH in raw wastewater on pH after oxidation

由图 3、4可知,对浊度的去除率随 pH值的升高而明显增大,由 39.6%升至 85.4%。出水 COD在 pH值为 7时达到最低值为 263 mg/L,去除率为 80.7%;在 pH值为 9时对 COD的去除效果最差,去除率仅为 43.7%。随着 pH值的提高,对氨氮的去除率增大,pH > 7时去除率保持平稳,pH值为 7时

出水氨氮为 181.8 mg/L,去除率为 55.9%;在 pH值为 9时出水氨氮最低 (173.8 mg/L),去除率为 57.9%。这是由于 Fenton试剂的氧化能力主要取决于羟基自由基,当溶液呈碱性时, H_2O_2 迅速与水中物质反应,未能与 Fe^{2+} 充分反应,因而产生的羟基自由基相对较少,对 COD的去除率自然下降,但 pH值升高,故对氨氮的去除率持续增加。

3 结论

① Fenton氧化 混凝法是一种后续处理垃圾渗滤液的高效方法,有效地降低了生化处理后渗滤液的浊度、COD和氨氮。Fenton氧化 混凝法的最佳工艺条件为: pH = 7、 $[Fe^{2+}] = 0.0167 \text{ mol/L}$ 、 $[H_2O_2] = 0.05 \text{ mol/L}$;絮凝剂为 $FeCl_3$ 和 AP410C,投量分别为 600、4 mg/L。

② 在最佳的 Fenton氧化 混凝条件下,最终对浊度的去除率达到了 82%;COD由 1 362 mg/L降至 263 mg/L,去除率达到了 80.7%;氨氮由 413 mg/L降至 181.8 mg/L,去除率达到了 55.9%。

参考文献:

- [1] 张晖, Huang C P. Fenton法处理垃圾渗滤液[J]. 中国给水排水, 2001, 17(3): 1 - 3.
- [2] Claudio Di Iaconi, Roberto Ramadorri. Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate[J]. Biochem Eng, 2006, 31(2): 118 - 124.
- [3] 杨运平,唐金晶,方芳,等. UV/TD₂/Fenton光催化氧化垃圾渗滤液的研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(7): 34 - 37.

电话: (010) 67391726

E-mail: jgljun@bjut.edu.cn

收稿日期: 2007 - 10 - 10

全面规划、统筹兼顾、

标本兼治、综合利用水资源