

Fenton 法深度处理垃圾渗滤液的试验

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, 任 健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. 北京市城市节约用水管理中心, 北京 100036)

摘 要: 对六里屯垃圾填埋场小试采用 UASB 处理垃圾渗滤液, 处理后 ρ_{COD} 为 2 350~2 600 mg/L, $\rho_{\text{NH}_4^+-\text{N}}$ 约为 1 300 mg/L, 存在可生化性差、C/N 低等问题, 在进一步生化处理前还需要物化处理. 试验采用 Fenton 试剂氧化然后用化学试剂进行混凝处理, 考察不同投加条件下的去除效果. 试验结果表明, Fenton 试剂氧化法与化学沉淀法联合使用对去除垃圾渗滤液中的浊度、COD 和 NH_4^+-N 有明显的效果. 当 $c_{\text{Fe}^{2+}} = 0.03 \text{ mol/L}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.09 \text{ mol/L}$, $\rho_{\text{PAC}} = 800 \text{ mg/L}$, $\rho_{\text{KPI207B}} = 10 \text{ mg/L}$ 时, 总体去除效果较好, 三者去除率分别为 62%、54%、35%.

关键词: Fenton 试剂; 垃圾渗滤液; 去除率

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2008)03-0304-06

北京市六里屯垃圾填埋场建成于 1999 年, 其原渗滤液具有 COD 质量浓度高、 NH_4^+-N 质量浓度高、C/N 不平衡、水质水量变化大等特点. ρ_{COD} 平均为 32 487 mg/L, $\rho_{\text{BOD}_5}/\rho_{\text{COD}}$ 随填埋时间的增加逐年降低, 其比值为 2001 年的 0.65 减少至 2006 年的 0.41, $\rho_{\text{NH}_4^+-\text{N}}$ 相对稳定, 一般在 1 300 mg/L 左右, 且有随填埋时间增加而缓慢增加的趋势^[1].

原渗滤液经上流式厌氧污泥床(UASB)处理后, 90% 以上的 COD 已被去除, 出水 ρ_{COD} 为 2 350~2 600 mg/L; 另一方面, $\rho_{\text{BOD}_5}/\rho_{\text{COD}} < 0.1$ 时, 大部分为难生物降解物质, 可生化性很差, $\rho_{\text{NH}_4^+-\text{N}}$ 非但没有降低, 反而升高了, UASB 出水 $\rho_{\text{NH}_4^+-\text{N}}$ 为 1 320~1 520 mg/L, C/N 严重不足. 所以, 用生化法处理 UASB 出水去除水中的 COD、 NH_4^+-N 等已经很困难^[2].

试验采用 Fenton 氧化法处理经 UASB 处理后的渗滤液. Fenton 试剂是由 H_2O_2 和 Fe^{2+} 按一定比例混合组成, 能在常温常压下氧化难于降解的有机物, 它主要利用 Fe^{2+} 对 H_2O_2 的催化分解, 反应中产生的 $\cdot\text{OH}$ 是一种氧化能力很强的自由基, 反应速度快、氧化效率高, 可使有机物的 C—C 键断裂并最终氧化成为 CO_2 和 H_2O , 且 Fenton 技术费用低廉, 操作方便, 安全性较高^[3-4]. 因此采用 Fenton 氧化法深度处理垃圾渗滤液具有良好的应用前景.

目前用 Fenton 试剂氧化法处理垃圾渗滤液的试验研究在国内外相当广泛. 王立军等处理厌氧处理后的渗滤液, 当 H_2O_2 的投加量为 20 mg/L, Fe^{2+} 的投加量为 500 mg/L 时, COD 的去除率约为 81.7%^[5]; Antonio Lopez 等人对 ρ_{COD} 为 10 540 mg/L, ρ_{BOD_5} 为 2 300 mg/L 的渗滤液进行 Fenton 试剂氧化试验, 在 $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 275 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 3 300 \text{ mg/L}$ 的条件下, COD 去除率达到 60%, $\rho_{\text{BOD}_5}/\rho_{\text{COD}}$ 提高到 0.5^[6].

已有的研究表明, Fenton 试剂对有机物的降解破坏是非常有效的, 但对 NH_4^+-N 的去除效果并不令人满意; 单纯使用高分子絮凝剂对废水有机物的去除率并不高^[7-8]. 因此, 本文采用 Fenton 试剂氧化和高分子化学沉淀法进行了垃圾渗滤液的联合处理, 以期实现对 COD、 NH_4^+-N 和浊度同时得到降解.

收稿日期: 2006-12-11.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50678008); 建设部科技项目资助项目(KR0403200392); 北京市节水办资助项目(KQ0403200394).

作者简介: 李 军(1964-), 男, 山东淄博人, 教授.

1 试验器材及药品

7205 可见分光光度计, TURB 350IR 型浊度仪, 5B-1 型 COD 快速测定仪, PHTESTR10 型 pH 计, ZR4-6 混凝试验搅拌机.

PAC 和有机高分子絮凝剂 (KP208BM, AP410C, NP500, AP519C, AP825C, KP1207B) 由日本三菱公司提供, FeCl_3 为分析纯级.

2 步骤及方法

试验用水取自北京市六里屯垃圾填埋厂生物厌氧处理小试出水.

首先确定无机絮凝剂 (FeCl_3 、PAC) 与有机高分子絮凝剂 (KP208BM, AP410C, NP500, AP519C, AP825C, KP1207B) 组合, 然后在以上条件下考察不同情况的 Fenton 试剂的氧化效果.

氧化试验: 取 500 mL 污水, 放置于 ZR-6 型六联混凝搅拌机上. 加入适量的 FeSO_4 和 H_2O_2 , 搅拌并静置各 1 h 后, 取上清液.

沉淀试验: 取氧化试验的上清液, 首先加入一定量的无机絮凝剂, 以 150 r/min 的转速搅拌 2 min; 然后加入高分子絮凝剂, 以 100 r/min 的转速搅拌 3 min, 使生成矾花; 静置 10 min 后, 取澄清液, 测量澄清液的浊度、 $\rho_{\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}}$ 和 ρ_{COD} .

3 结果与讨论

3.1 无机絮凝剂与有机高分子絮凝剂组合

3.1.1 PAC 与不同有机高分子絮凝剂结合使用

在原液的浊度为 52NTU, ρ_{COD} 为 2 578 mg/L, $\rho_{\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}}$ 为 1 458 mg/L 时, 先加入 800 mg/L PAC, 以 150 r/min 的转速搅拌 2 min, 再加入有机高分子絮凝剂 10 mg/L, 以 100 r/min 的转速搅拌 3 min, 结果见表 1.

表 1 PAC 与不同混凝剂的结合使用对去除率的影响

Table 1 The removal effects of the combination of PAC with different coagulation reagents

混凝剂	浊度/NTU	浊度去除率/%	$\rho_{\text{COD}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	COD 去除率/%	$\rho_{\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ 去除率/%
KP208BM	35	33	1 598	38	1 443	1
AP410C	32	38	1 701	34	1 341	8
NP500	33	36	1 676	35	1 414	3
AP519C	34	35	1 753	32	1 356	7
AP825C	34	35	1 753	32	1 356	7
KP1207B	29	45	1 804	30	1 152	21

3.1.2 FeCl_3 与不同有机高分子絮凝剂结合使用

在原液的浊度为 52NTU, ρ_{COD} 为 2 513 mg/L, $\rho_{\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}}$ 为 1 423 mg/L 时, 先加入 600 mg/L FeCl_3 , 以 150 r/min 的转速搅拌 2 min, 再加入有机高分子絮凝剂 4 mg/L, 以 100 r/min 的转速搅拌 3 min, 结果见表 2.

表 2 FeCl₃ 与不同混凝剂的结合使用对去除率的影响Table 2 The removal effects of the combination of FeCl₃ with different coagulation reagents

混凝剂	浊度/NTU	浊度去除率/%	$\rho_{\text{COD}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	COD 去除率/%	$\rho_{\text{NH}_4^+-\text{N}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	NH_4^+-N 去除率/%
KP208BM	27	48	2 093	17	1 181	17
AP410C	23	55	2 133	15	1 124	21
NP500	30	43	2 230	11	1 380	3
AP519C	21	60	2 149	14	1 095	23
AP825C	28	45	2 077	17	1 109	22
KP1207B	23	55	1 519	40	910	36

由表 1、表 2 数据可以看出,仅采用化学沉淀法时,去除效果较好的组合是 PAC 与 KP1207B, FeCl₃ 与 AP410C, FeCl₃ 与 AP519C, FeCl₃ 与 KP1207B.

3.2 Fenton 试剂与以上 4 种化学沉淀结合去除效果试验

在原液的浊度为 52NTU, ρ_{COD} 为 2573 mg/L, $\rho_{\text{NH}_4^+-\text{N}}$ 为 1 319 mg/L 时,先加入 0.09 mol/L H₂O₂ 和 0.03 mol/L Fe²⁺ 进行氧化试验,然后结合不同类型的化学沉淀试验,其中化学试剂的投加量为 $\rho_{\text{PAC}} = 800$ mg/L, $\rho_{\text{FeCl}_3} = 800$ mg/L, $\rho_{\text{AP410C}} = 10$ mg/L, $\rho_{\text{AP519C}} = 10$ mg/L, $\rho_{\text{KP1207B}} = 10$ mg/L, 结果见表 3.

表 3 不同组合条件下对去除率的影响

Table 3 The removal effects of different combinations

混凝剂	浊度/NTU	浊度去除率/%	$\rho_{\text{COD}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	COD 去除率/%	$\rho_{\text{NH}_4^+-\text{N}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	NH_4^+-N 去除率/%
FeCl ₃ + AP410C	29	45	1 544	40	1 122	24
FeCl ₃ + AP519C	22	57	1 621	37	1 033	30
FeCl ₃ + KP1207B	24	53	1 878	27	1 063	28
PAC + KP1207B	22	58	1 647	36	974	34

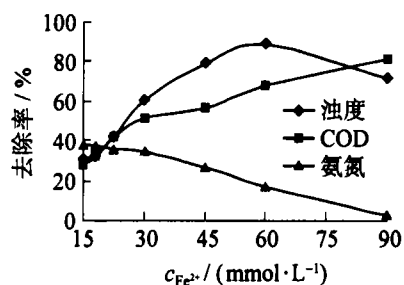
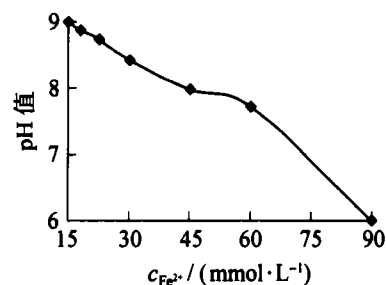
由表 3 数据可知,使用 Fenton 试剂氧化后再用 PAC 与 KP1207B 结合混凝,对于去除 COD 和 NH₄⁺-N 均好于其他结合方式.

3.3 Fenton 试剂氧化试验的影响因素

3.3.1 Fe²⁺ 投加量的影响

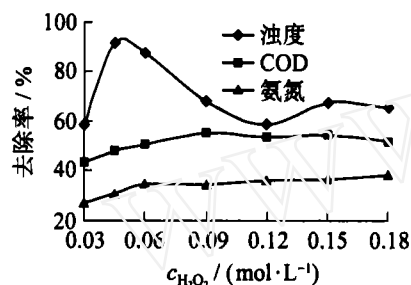
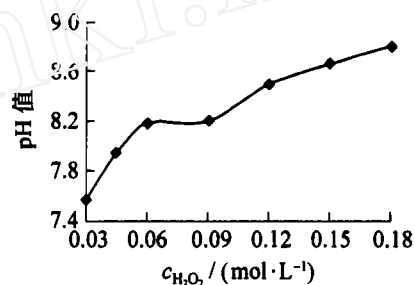
在原液的浊度为 52NTU, ρ_{COD} 为 2 543 mg/L, $\rho_{\text{NH}_4^+-\text{N}}$ 为 1 319 mg/L 时,先投加 0.09 mol/L 的 H₂O₂, 然后,按 $c_{\text{Fe}^{2+}}:c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 分别为 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 投加不同量的 Fe²⁺, 搅拌并静置各 1 h, 再相继投加 800 mg/L 的 PAC 和 10 mg/L 的 KP1207B, 混凝完后, 试验结果如图 1~2 所示.

由图 1、2 可以看出,随着 Fe²⁺ 投加量的增加, COD 的去除率增加,由加药比例为 1:6 时的 28% 上升到比例为 1:1 时的 81%; NH₄⁺-N 的去除率反而下降,由加药比例为 1:6 时的 38%, 下降到比例为 1:1 时的 2.4%; 浊度在 1:1.5 时效果最好, 去除率为 89%, 其他投加比例时去除率都有所降低, 1:6 时最低, 去除率为 31%; 与此同时, pH 值也随之下降, 由加药比例为 1:6 时的 9 下降到比例为 1:1 时的 6. COD 去除率的升高是由于 Fe²⁺ 在反应中的催化作用所致, 当 Fe²⁺ 投量很小时, H₂O₂ 难以迅速产生羟基自由基, 去除效果不好; 当 Fe²⁺ 投量增大时, H₂O₂ 与 Fe²⁺ 充分反应, 将水中的有机物氧化, 并通过化学沉淀去除. NH₄⁺-N 的去除率同 pH 值有很大关系, 当 pH 值很低时, 水中的 NH₄⁺-N 主要以 NH₄⁺ 的形式存在, 不利于化学沉淀时去除 NH₄⁺-N, 所以随着 pH 值的降低, NH₄⁺-N 的去除率下降.

图1 $c_{\text{Fe}^{2+}}$ 对去除率的影响Fig. 1 Effect of Fe^{2+} dosage on removal rate图2 $c_{\text{Fe}^{2+}}$ 对氧化试验后 pH 值的影响Fig. 2 Effect of Fe^{2+} dosage on pH after oxidation

3.3.2 H_2O_2 投加量的影响

在原液的浊度为 54NTU, ρ_{COD} 为 2363 mg/L, $\rho_{\text{NH}_4^+-\text{N}}$ 为 1521 mg/L 时, 先投加 0.03 mol/L 的 Fe^{2+} , 然后按 $c_{\text{Fe}^{2+}}:c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 分别为 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 投加不同量的 H_2O_2 , 搅拌并静置各 1 h, 再相继投加 800 mg/L PAC 和 10 mg/L KP1207B, 混凝完后, 试验结果见图 3~4。

图3 $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 对去除率的影响Fig. 3 Effect of H_2O_2 dosage on removal rate图4 $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 对氧化试验后 pH 值的影响Fig. 4 Effect of H_2O_2 dosage on pH after oxidation

由图 3、4 可知, 在 Fe^{2+} 的投加量为 0.03 mol/L 的条件下, 投加不同量的 H_2O_2 , 对 COD、 NH_4^+-N 的去除率影响不大, 只有在 $c_{\text{Fe}^{2+}}:c_{\text{H}_2\text{O}_2}=1:3$ 时效果稍好, 化学沉淀后 ρ_{COD} 降至 1054 mg/L, $\rho_{\text{NH}_4^+-\text{N}}$ 降至 996 mg/L, 去除率分别为 55%、35%, 此时 pH 值为 8.2。而在 $c_{\text{Fe}^{2+}}:c_{\text{H}_2\text{O}_2}=1:1.5$ 时除浊效果最好, 降至 4.7, 去除率为 91%。这是因为, 在固定 $c_{\text{Fe}^{2+}}$ 为 0.03 mol/L 时, 与不同量的 H_2O_2 能充分反应, 产生的羟基自由基的量也基本相当, 因此 COD 的去除效果也相近; 氧化后废水的 pH 值相差不大, 所以 NH_4^+-N 去除率基本一样。

3.3.3 投加相同比例、不同剂量的影响

由以上试验可以看出, 当 $c_{\text{Fe}^{2+}}:c_{\text{H}_2\text{O}_2}=1:3$ 时效果较好, 而且去除率比较稳定, 所以投加该比例但不同剂量来试验, 搅拌并静置各 1 h, 然后相继投加 800 mg/L PAC 和 10 mg/L KP1207B, 混凝完后, 试验结果见图 5。此时, 原液的浊度为 52NTU, ρ_{COD} 为 2353 mg/L, $\rho_{\text{NH}_4^+-\text{N}}$ 为 1454 mg/L。

由图 5 知, 随着投加量的增大, COD 的去除率总体成上升趋势, 由投加 0.03 mol/L H_2O_2 (同时投加 0.01 mol/L 的 Fe^{2+}) 时的 34% 上升到投加 0.18 mol/L H_2O_2 (同时投加 0.06 mol/L 的 Fe^{2+}) 时的 61%; NH_4^+-N 的去除率基本保持在 34%~36%。浊度的去除率在投加 0.18 mol/L H_2O_2 (同时投加 0.06 mol/L 的 Fe^{2+}) 时最大, 去除率为 80%, 其他加药量时均有所下降。这是因为, 随着 H_2O_2 和 Fe^{2+} 投药量增加, 反应后产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基也随之增多, 更多高分子被氧化, 相应的 COD 的去除率增大; NH_4^+-N 的去除与水中的 pH 值有关, 如图 6 所示, 由于该次试验中 pH 值变化不大, NH_4^+-N 的去除率基本相同。

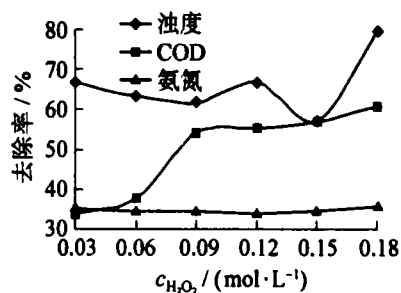


图5 投加相同比例,不同量对去除率的影响

Fig.5 Effect of removal rate varied with different dosages under the same ratio

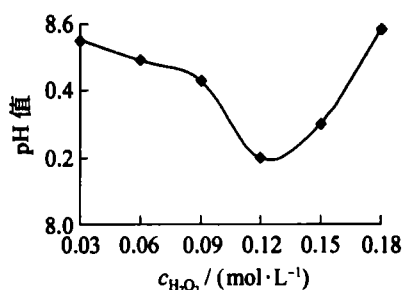


图6 投加相同比例,不同剂量对氧化试验后 pH 值的影响

Fig.6 Effect of pH varied with different dosages under the same ratio after oxidation

4 结论

1) Fenton 试剂氧化和化学沉淀法联合使用处理垃圾渗滤液厌氧处理出水时, COD 的去除率随投药量的增大而不同程度地增大, NH_4^+-N 的去除则和氧化试验后的 pH 值有很大关系, 即随 pH 的升高, NH_4^+-N 的去除率增大。

2) 试验结果表明, 从去除率和经济性考虑, 确定了效果最佳氧化试验条件为 $c(Fe^{2+}) = 0.03 \text{ mol/L}$, $c(H_2O_2) = 0.09 \text{ mol/L}$, 化学沉淀剂的类型及最佳用量为 $\rho(PAC) = 800 \text{ mg/L}$, $\rho(KP1207B) = 10 \text{ mg/L}$ 。

3) 最佳氧化条件下, 经过氧化和沉淀处理, 浊度由 52NRU 降至 20NRU, 去除率达到了 62%; ρ_{COD} 由 2363 mg/L 降至 1084 mg/L, 去除率达到了 54%; $\rho_{NH_4^+-N}$ 由 1455 mg/L 降至 953 mg/L, 去除率达到了 35%。

参考文献:

- [1] 李军, 王忠民. 垃圾渗滤液的污染特性及其处理工艺研究[C]//全国排水委员会. 2005 年城市与环境研讨会论文集. [S]:[sn]., 2005: 51-56.
LI Jun, WANG Zhong-min. Study on pollution features and treatment process of landfill leachate[C]//The National Committee of Waste Water Treatment. Paper Collection of 2005 City and Environment Seminar. [S]:[sn]., 2005: 51-56.
- [2] 张萍, 顾国维. Fenton 试剂处理垃圾渗滤液技术进展的研究[J]. 环境卫生工程, 2004, 12(1): 28-31.
ZHANG Ping, GU Guo-wei. Study on technology development of waste leachate treatment using fenton reagent[J]. Environmental Sanitation Engineering, 2004, 12(1): 28-31. (in Chinese)
- [3] 张晖, HUANG Chin-pao. 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.
ZHANG Hui, HUANG Chin-pao. Factors affecting the treatment of landfill leachate by fenton process[J]. China Water and Wastewater, 2002, 18(3): 14-17. (in Chinese)
- [4] 官磊, 徐晓军. Fenton 试剂和化学沉淀法联合处理垃圾渗滤液[J]. 净水技术, 2004, 23(1): 13-15.
GONG Lei, XU Xiao-jun. Treatment of landfill leachate by fenton reagent and chemical precipitation process[J]. Water Purification Technology, 2004, 23(1): 13-15. (in Chinese)
- [5] 王立军, 聂广正. Fenton 试剂法在垃圾渗滤液深度处理中的应用[J]. 长春工程学院学报, 2006, 7(2): 37-39.
WANG Li-jun, NIE Guang-zheng. Application of advanced treatment for landfill leachate using Fenton reagent[J]. Changchun Inst Tech (Nat Sci Edi), 2006, 7(2): 37-39. (in Chinese)
- [6] ANTONIO L, MICHELE P. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate Chemosphere[J]. Chemical News, 2004 (54): 1005-1010.
- [7] ZHANG Hui, CHOI Heung-Jin, HUANG Chin-pao. Optimization of fenton process for the treatment of landfill leachate[J]. Hazard Mater, 2005, 125(3): 166-174.
- [8] BILA D M, MONTALVAO A F, SILVA A C. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement[J]. Hazard Mater, 2005, 117(8): 235-242.

Advanced Treatment of Landfill Leachate by Fenton Oxidation-Coagulation Process

LI Jun¹, WANG Lei¹, PENG Feng¹, LIU Hong², HE Jian-ping², MENG Guang-hui², CHEN Gang¹,
JIN Yong-xiang¹, REN Jian¹

(1. The 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 the UASB treatment in the trial experiment, the landfill leachate in Liulitun Landfill Yard, with COD and ammonia-nitrogen concentration being 2 350 – 2 600 mg/L and about 1 300 mg/L respectively, was inefficient in being biochemicalized and low in C/N, which required physico-chemical treatment before advanced biochemical treatment. This experiment introduced Fenton reagent oxidation first and then chemical coagulation, so as to compare removal effects under different dosages. Results showed that the combination of oxidation of Fenton reagent and chemical deposition was effective in the removal of turbidity, COD and ammonia-nitrogen in landfill leachate. Under the condition of $c_{Fe^{2+}} = 0.03 \text{ mol/L}$, $c_{H_2O_2} = 0.09 \text{ mol/L}$, $\rho_{PAC} = 800 \text{ mg/L}$, $\rho_{KP1207B} = 10 \text{ mg/L}$, this method was particularly effective, with the removal rates being 62%, 54% and 35% respectively.

Key words: fenton reagent; landfill; leachate; removal rates

(责任编辑 郑筱梅)

(上接第 303 页)

[8] BATEMAN M B, HOWARD I C. Computer simulation of the impact performance of a wire rope safety fence[J]. International Journal of Impact Engineering, 2001, 25: 67-85.

[9] 周炜, 张天侠, 乔希永, 等. 汽车与不同形式高速公路护栏碰撞的试验研究[J]. 公路交通科技, 2006, 23(7): 137-141.

ZHOU Wei, ZHANG Tian-xia, QIAO Xi-yong, et al. Experimental study on vehicle impact with different forms of highway safety barriers[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2006, 23(7): 137-141. (in Chinese)

Finite Element Simulation Study on Car Hitting Guardrails of Highways

ZHOU Wei^{1,2}, ZHANG Tian-xia², CUI Hai-tao¹, PIAO Song-ai, LI Da-peng²

(1. Research Institute of Highway Ministry of Communications, Beijing 100088, China;

2. North-Eastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The test which a real car bumps against full-scale guardrails is the most intuitionistic and effective way for researching the security of guardrails. But there are some deficiencies such as: high-cost, long-cycle, incompleteness repeatability and shortage of test data etc. Car bumping guardrail system has been modeled and simulated, and its results approved by test. Both characteristic data have great coherence. On the basis of the results of simulation, we can deeply analyse influencing factors of car bumping guardrail system. It will be beneficial to the guardrail design, construction, setting and car crashworthiness ameliorating.

Key words: highway guardrail; car impact; finite element; simulation

(责任编辑 郑筱梅)