

Fenton 试剂处理垃圾渗滤液技术进展的研究

张 萍¹, 顾国维², 扬海真²

(1. 上海电力学院环境工程系, 上海 200090;

2. 同济大学污染控制与资源化研究重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 介绍了垃圾渗滤液的危害及毒性, 比较了用活性炭吸附、FeCl₃ 絮凝、Fenton 试剂中 H₂O₂ 和 FeSO₄ 的不同比例处理垃圾渗滤液的工艺流程以及对 COD 处理效果的影响。讨论了 pH、温度、反应时间、Fenton 试剂不同配比对处理效果的影响, 得出用 Fenton 试剂处理垃圾渗滤液时, 可把大分子的有机物氧化为小分子, 从而降低了垃圾渗滤液的 COD 值, 对分子量较小的有机物的去除率不高。

关键词: 垃圾渗滤液; Fenton 试剂; 氧化; 凝聚; COD 去除率

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1005-8206(2004)01-0028-31

Study on Technology Development of Waste Leachate Treatment Using Fenton Reagent

Zhang Ping¹, Gu Guowei², Yang Haizhen²

(1. Department of Environmental Engineering, Shanghai Electricity Power College, Shanghai 200090

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract: Harm and toxicity of waste leachate were introduced. Waste leachate treatment technology processes and COD treatment effect using active carbon absorption, FeCl₃ flocculating, Fenton reagent with different ratio of H₂O₂ and FeSO₄ were compared. Treatment effects impacted by pH value, temperature, reaction time and Fenton reagent with different matches were discussed. It was showed that: treating waste leachate using Fenton reagent, macromolecule organic matter change to macromolecule by oxidized and COD value in waste leachate was reduced, removing rate of small molecule weight organic matter was lower.

Key words: Waste leachate; Fenton reagent; Oxide; Flocculating; COD removing rate

1 垃圾渗滤液的危害及特性

城市垃圾渗滤液是一种组分复杂的污水, 它的组成是随着时间的增加而变化。城市垃圾中产生的渗滤液将会污染地下水, 对城市环境构成严重的威胁。有关研究结果表明, 渗滤液严重污染了地表水和地下水, 其主要是有机物污染^[1]。渗滤液中含有的重金属可能在土壤中富集, 造成土壤的重金属污染。未达到排放标准的垃圾渗滤液对植物生长有毒害^[2]。因此, 目前对垃圾渗滤液的处理越来越引起重视。

1.1 垃圾渗滤液的产生

垃圾渗滤液产生的主要来源有: (1) 降水的渗入。降水包括降雨和降雪, 它是渗滤液产生的主要来源; (2) 外部地表水的流入。包括地表径流和地表灌溉; (3) 地下水的渗入。当填埋场内渗滤液水位低于场外地下水水位, 没有设置防渗系统时, 地下水就有可能渗入填埋场内; (4) 垃圾本身含有的水分; (5) 垃圾在降解过程中产生的水分。

1.2 垃圾渗滤液的水质特征

由于垃圾渗滤液的来源不同, 使得垃圾渗滤液的水质具有与城市污水不同的特点:

(1) 有机物浓度高。垃圾渗滤液中的 BOD₅ 和 COD 浓度最高可达几万 mg/L。张兰英等人^[3]运用 GC—MS—DS 联用技术鉴定出垃圾渗滤液中的 93 种有机化合物, 其中有 22 种已列入我国和美国 EPA 环境优先控制的污染物的黑名单中。

(2) 金属含量高。垃圾渗滤液中含有十多种金属离子: Hg、Pb、Cd、As、Cu、Al、Zn、Cr⁶⁺、Fe 等。

(3) 水质变化大。垃圾渗滤液的水质取决于填埋场的构造方式^[4-6], 垃圾的种类、质量、数量以及填埋时间的长短。

(4) 氨氮含量高。垃圾渗滤液中的氨氮浓度随着垃圾填埋时间的增加而增加, 可高达 1 700 mg/L 左右, 氨氮浓度过高时, 会影响微生物的活性, 降低生物处理的效果。

(5) 营养元素比例失调。对于生化处理, 污水中适宜的营养元素比例是 BOD₅: N: P = 100: 5: 1, 而一般的垃圾渗滤液中的 BOD₅/P 大都大于 300, 与微生物所需的磷元素相差较大。据有关资料报道^[7, 8], 渗滤液放置时间越长, BOD₅/COD

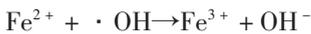
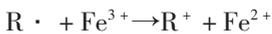
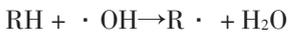
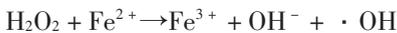
越小, NH₃-N 浓度越高, 降低 COD 的难度也越大。我国经处理或未经处理的垃圾渗滤液, 大部分直接排入江河湖海。随着对环境保护要求的提高, 海洋赤潮、江河湖水污染的加剧, 对垃圾渗滤液排放的控制标准越来越严格。许多地区要求垃圾渗滤液必须达到污水综合排放二级标准 GB8978-96, 争取达到一级排放标准(一级标准 COD 为 100 mg/L, 二级标准为 200 mg/L)。然而, 垃圾渗滤液 COD 高达 5 000 至几万 mg/L, 即使经过生化处理后, COD 浓度仍在 1 000 mg/L 左右, 不能达到我国污水综合排放标准中的一二级标准。因而, 应用 Fenton 试剂氧化法降低 COD 浓度成为目前处理垃圾渗滤液研究的热门课题。

2 Fenton 试剂处理废水的机理与应用

1894 年, H. J. H. Fenton 发展 Fe²⁺ 离子通过过氧化氢强烈地促进了苹果酸的氧化。之后的工作又表明, 过氧化氢与亚铁离子的结合对于许多种类的有机物都是有效的氧化剂。但直到 1930 年 Fenton 试剂的机理被确认后才得以进一步研究和应用, 早期的研究和应用也仅限于有机合成领域。1964 年, H. R. Eisenhouser 首次使用试剂处理苯酚及烷基苯废水, 从而开创了 Fenton 试剂应用于工业废水处理领域的先河。

Fenton 试剂处理垃圾渗滤液的过程通常由 4 步组成: pH 调节、氧化反应、中和凝絮、沉淀。可降低 COD 的主要过程为 Fenton 凝絮和 Fenton 氧化两步^[9]。

Fenton 氧化的反应机理为^[7, 10](以铁离子为例):



上述反应中的过氧化氢作为氧化 Fe²⁺ 和有机物的氧化剂。但当遇到强的氧化剂, 如重铬酸钾时, 它将作为还原剂, 被分解生成 O₂^[6]。这些过氧化氢反应是复杂的, 并且与反应条件和催化剂种类有关。

Fenton 凝絮: 在一定的酸度条件下, Fe²⁺ 被氧化生成 Fe(OH)₃, Fe(OH)₃ 在 pH 值较高时以胶体形态存在, 具有凝絮、吸附性能^[6]。

用 Fenton 试剂处理垃圾渗滤液, 不仅降低 COD 浓度, 而且使大分子的有机物转变为小分子, 使一些难降解的有机物转化为可降解有机物。

目前 Fenton 试剂已经被广泛地用于市政污水及其他含有酚、硝基苯、染料和甲醛的复杂的工业废水、污泥、污染土壤的处理。

Fenton 试剂主要应用于去除有机污染物; 减少毒性; 改进生物可降解性; 气味和颜色的去除。

3 Fenton 试剂处理垃圾渗滤液的流程与效果

不同的填埋场垃圾渗滤液的组成、含量不同。因此, 对垃圾渗滤液的处理效率的研究, 主要从降低 COD 指标和去除的混合物中分子量的大小去考察^[9, 12]。

采用 Fenton 试剂处理废水, 从分子量的变化可以看出: Fenton 反应可将大分子有机物氧化为小分子有机物。在这项研究中^[12], 研究者将垃圾渗滤液有机物的组成, 根据分子量的大小划分为: 大于 67 000、10 000~67 000、600~10 000, 小于 600。研究者比较了用 FeCl₃ 沉淀、不同的 Fenton 试剂中 H₂O₂ 和 FeSO₄ 比例以及活性炭处理垃圾渗滤液时去除 COD 分子量的变化。

工艺流程见图 1 数据见表 1。



图 1 用活性炭、FeCl₃、Fenton 试剂处理垃圾渗滤液的工艺流程

表 1 不同处理方法去除有机物的分子量分布

处理工艺中各阶段的 COD 值	有机物分子量分类			
	> 67 000	10 000 ~ 67 000	600 ~ 10 000	<600
原渗滤液(COD 3 010 mg/L)				
1 占 COD 的质量分数(%)	18	7	41	34
生物处理后流出液(COD 2 130 mg/L)				
2 占 COD 的质量分数(%)	10	11	40	39
COD 去除率(%)	61	-11	31	16
碳吸附 2 000 mg/L(COD 1 150 mg/L)				
3 占 COD 的质量分数(%)	16	0	27	57
COD 去除率(%)	14	100	64	21
FeCl ₃ 试剂凝絮(COD 830 mg/L)				
4 占 COD 的质量分数(%)	5	5	1	89
COD 去除率(%)	81	82	99	11
Fenton 试剂 200/800(COD 640 mg/L)				
5 占 COD 的质量分数(%)	1	0	9	90
COD 去除率(%)	97	100	93	31
Fenton 试剂 1 000/80(COD 460 mg/L)				
6 占 COD 的质量分数(%)	5	6	7	82
COD 去除率(%)	89	88	96	55
碳吸附 2 000 mg/L(COD 340 mg/L)				
7 占 COD 的质量分数(%)	1	0	15	84
COD 去除率(%)	47		11	50
Fenton 试剂 1 000/800(Fenton 试剂 200/800 后)(COD 320 mg/L)				
8 占 COD 的质量分数(%)	0	0	22	78
COD 去除率(%)	100		-22	57
碳吸附 500 mg/L(COD 150 mg/L)				
9 占 COD 的质量分数(%)	0	0	11	89
COD 去除率(%)			77	47

* Fenton 试剂 200/800 指 H₂O₂ 与 FeSO₄ 的浓度各为 200 mg/L、800 mg/L。表中其它依此类推。

由上述数据可知，Fenton 试剂处理废水时，可把大分子的有机物氧化为小分子，从而降低了垃圾渗滤液的 COD 值。从上述数据也可看出，用 Fenton 试剂处理垃圾渗滤液，分子量较小的有机物的去除率不高^[9, 12]。

4 不同的 Fenton 试剂的反应

4.1 一步反应

Fenton 试剂的直接氧化，即为直接加入不同比例的 H₂O₂ 和 FeSO₄。实验研究表明当 H₂O₂ 和 FeSO₄ 浓度为 1:1 时，COD 的去除率为 63%。

4.2 两步反应

利用 Fenton 试剂处理垃圾渗滤液降低 COD 值的主要机理为 Fenton 凝絮和 Fenton 氧化，因此，第一步先进行凝絮，加入的 H₂O₂ 与 FeSO₄ 的量为 200 mg/L 和 800 mg/L，这时 COD 的去除率为 59%；第二步进行氧化，加入的 H₂O₂ 与 FeSO₄ 的量分别为 250 mg/L 和 800 mg/L、1 500 mg/L 和 800 mg/L 或只加入过氧化氢 600 mg/L，其 COD 的去除率分别为 59%、88% 和 76%。

4.3 Fenton 试剂加活性炭吸附

由于活性炭和 Fenton 试剂加入的方法不同构成多种处理方法^[12]，主要方法有：

Fenton 试剂（200 mg/L 与 800 mg/L）+ 活性炭（2 000 mg/L）+ Fenton 试剂（1 000 mg/L 与 800 mg/L），COD 的去除率为 92.3%

Fenton 试剂（200 mg/L 与 800 mg/L）+ Fenton 试剂（600 mg/L 与 800 mg/L）+ 活性炭（500 mg/L），COD 的去除率为 88.1%

Fenton 试剂（200 mg/L 与 800 mg/L）+ 活性炭（2 000 mg/L），COD 的去除率为 77.6%

Fenton 试剂（200 mg/L 与 800 mg/L）+ 活性炭（5 000 mg/L）+ 活性炭（1 000 mg/L），COD 的去除率为 80.4%

Fenton 试剂（200 mg/L 与 800 mg/L）+ 活性炭（5 000 mg/L）+ 活性炭（1 000 mg/L）+ H₂O₂ 600 mg/L，COD 的去除率为 96.5%。

R. M. Ramirez Zamora 等人^[7]对经过 Fenton 试剂处理的垃圾渗滤液与仅经一般预处理或凝絮沉淀后的垃圾渗滤液用活性炭吸附法进行了实验，发现活性炭对经 Fenton 试剂处理后的渗滤液有较大的吸附容量。

4.4 光催化 Fenton 反应

© 1994-2000 试剂加光照射可以加快反应速度，提

高 COD 的去除率^[13]。此研究表明，在发射波长 300~380 nm，COD:H₂O₂ 为 1:1（摩尔浓度比），Fe²⁺ 浓度为 1.2 × 10⁻³ mol/L，温度为（20 ± 1）℃，pH 为 3，反应时间 2 h，功率分别为 0, 80 和 160 kW/m³ 时，反应速度常数分别为 3.4 × 10⁻³，19.1 × 10⁻³ 和 37.3 × 10⁻³，COD 的去除率为 70%。

反应速率方程式为：

$$- \gamma = \frac{d c_A}{dt} = k_A c_A c_{\cdot OH} = k c_A,$$

式中：c_A 有机物的浓度，mg/L；c_{·OH} 为 ·OH 离子的浓度，mg/L；k_A 为反应速度常数。

4.5 酸碱法^[9, 14]

一般认为 Fenton 反应在 pH 较低时，主要进行的是氧化反应，而在 pH 较高时则进行凝絮沉淀。因此，在开始处理时，先将 pH 控制在较低的范围内先进行氧化反应，去除一部分 COD，然后提高 pH 进行沉淀，进一步去除 COD。

5 Fenton 反应过程中影响 COD 去除率的主要因素

5.1 pH

据有关研究表明，pH 是影响去除 COD 的最重要的影响因素之一。适应于氧化反应的 pH 值为 3~4。这是因为在酸性介质中过氧化氢具有强的氧化性。pH 值过高时 H₂O₂ 的分解速度过快，来不及与废水中的有机物反应，同时 H₂O₂ 的氧化电势降低，影响处理效果。有研究报道^[13]，pH 大于 6 时过氧化氢的氧化性消逝，当 pH 较高时形成的 Fe(OH)₃ 具有一定的凝絮作用，可将渗滤液中的大分子有机物去除，有利于降低 COD；pH 过低时，H₂O₂ 的分解速度过慢，不利于 COD 的去除。pH 在 3~8 时，去除 COD 的效果最佳。

5.2 温度

在用 Fenton 试剂处理垃圾渗滤液的研究中，对影响因素温度的研究不多，一般认为 Fenton 试剂反应速度随着温度的增加而增加。但温度大于 40~50℃ 时 H₂O₂ 的利用效率降低。这是因为温度的上升加速了 H₂O₂ 的分解，分解为 H₂O 和 O₂。大多数 Fenton 试剂反应温度在 20~40℃。

5.3 FeSO₄ 与 H₂O₂ 剂量

FeSO₄ 剂量是影响 Fenton 反应的重要因素，Fe²⁺ 在反应中起催化剂的作用。有的研究则认为，当 FeSO₄ 用量超过 500 mg/L 时，将不会提高 COD 的去除率^[6]。

与亚铁盐的总投加比一定 ($H_2O_2/Fe^{2+} = 3.0$) 时, COD 的去除率随双氧水投加量的增加而提高。当双氧水的总投加量为 0.1 mol/L 时, COD 的去除率可达 67.5%。

在两步 Fenton 反应中, 根据 H_2O_2 与 $FeSO_4$ 的投加比例不同, 在处理不同的垃圾渗滤液时, 其 COD 的去除率也不同。

5.4 反应时间

反应时间在不同的研究报告中各不相同, 最短的为 30 min ^[15], 最长的为 3 h ^[6]。

应当指出, Fenton 试剂处理废水的费用相对于其它处理方法是较昂贵的。然而, 由于我国淡水资源的短缺和水污染的加剧, 对垃圾渗滤液排放的严格控制以及今后中水利用率的提高, 必将给用 Fenton 试剂处理污水带来广阔的应用前景。

6 参考文献

- [1] 廖利, 吴学龙. 深圳盐田垃圾场对周围土壤污染状况分析[J]. 城市环境与城市生态, 1999, 12(3): 51-53
- [2] 夏汉平, 王庆礼. 垃圾污水的植物毒性和植物净化效果之研究[J]. 植物生态学报, 1999, 23(4): 289-301
- [3] 张兰英, 张德安. 垃圾渗滤液中有有机污染物的污染及去除[J]. 中国环境科学, 1998, 18(2): 184-188
- [4] 周北海, 王琪. 垃圾填埋场构造对渗滤液成分的影响研究[J]. 环境科学研究, 2000, 13(3): 6-8
- [5] 卢成洪, 徐迪民. 垃圾填埋场渗滤液水质影响因素的研究[J]. 给水排水, 1999, 25(2): 20-23

- [6] 王琪, 董路. 垃圾填埋场渗滤液回流技术的研究[J]. 环境科学研究, 2000, 13(3): 1-5
- [7] Yun Whankang, Kyung-Yub Hwang. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process[J]. Wat. Res., 2000, 34(10): 2786-2790
- [8] R M Ramirez, A Duran, M T Orta de Velasquez, et al. Treatment of landfill leachates by comparing advanced oxidation and coagulation-flocculation processes coupled with activated carbon adsorption[J]. Wat. Sci. Tech., 2000, 141(1): 231-235
- [9] J Yoon, S Cho, Y Cho, et al. The characteristics of coagulation of reaction in the removal of landfill leachate organics[J]. Wat. Sci. Tech, 1998, 38(2): 209-214
- [10] 陈传好, 谢波, 任源. Fenton 试剂处理废水中各种影响因子的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93-96
- [11] Jae-Ho Bae, Sang-Keun Kim, Hyun-Sik Chang. Treatment of landfill leachates: ammonia removal via nitrification and denitrification and further cod reduction via Fenton's treatment followed by activated sludge[J]. Wat. Sci. Tech., 1997, 36(12): 341-348
- [12] S H Gau, F S Chang. Improved Fenton method to remove recalcitrant organics in landfill leachate[J]. Wat. Sci. Tech., 1996, 34(7-8): 455-462.
- [13] Soo-M Kim, Sven-U Geissen, Alfons Vogelpohl. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction[J]. Wat. Sci. Tech., 1997, 35(4): 239-248
- [14] 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
- [15] 周克钊. 过氧化氢技术实验研究[J]. 中国给水排水, 1999, 15(11): 15-19

作者简介: 张萍(1960-), 1982年毕业于华东理工大学化学工程专业。主要从事水处理技术, 水处理设备方面的研究。

· 信息 ·

白色垃圾再生利用技术

目前, 在我国城市生活垃圾处理工艺中, 如何实现废塑料的再利用是垃圾处理行业极为关心的问题。

废塑料的再生利用要求塑料的物质组成相对单一, 纯净, 这样才能从根本上保障塑料的再生质量和利用价值。由于对原料要求较高, 现实的工艺分选自动化程度低, 分捡、清洗, 工艺复杂, 因此不易形成规模化生产, 而且耗水量大, 形成水污染, 并涉及污水的处理。

我们研究开发的“白色垃圾”再生利用技术(获国家知识产权局授予专利权, 专利号为: ZL02238071·X), 从生活垃圾中分捡(风选)出来的各类塑料制品, 如包装物、织物等不再分类, 不清洗, 通过高温灭菌, 加入化学催化剂, 模具

加压, 制作各种建筑模板、花盆、卫生间隔断板、污水排放沟等; 亦可做成阴井盖, 可替代木材乃至生铁使用。据测算, 每吨白色垃圾可替代约 2 m^3 的木材, 甚至是约 1 t 的生铁使用。每吨白色垃圾可获利润 1 000 余元。按生活垃圾日产生量 500 t 计(白色垃圾占 4%~6%), 年可创利润上千万元。如果制成防锈漆及房屋堵漏防漏剂效益将会更高。

随着国家政策法规的调整, 以及环卫行业科技的进步, 该项综合利用技术的开发应用, 将使白色垃圾成为一种取之不尽用之不竭的可持续发展的再生资源, 成为环卫产业中的新的经济增长点。

(河南省源富环保科技有限公司 张殿军)