

Fenton-SBR 工艺对渗滤液溶解性有机物的去除特性

刘智萍¹, 郭劲松¹, Abdulhussai A Abbsa^{1,2}, 方 芳¹

(1. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045; 2. 巴士拉大学工程学院, 伊拉克, 巴士拉)

摘 要: 通过 Fenton-SBR 组合工艺对渗滤液溶解性有机物处理效果的研究, 分析了溶解性有机物分子量分布及其 3 组份 HA、FA 及 HyI 的变化特性。研究发现, 组合工艺对渗滤液中以 COD、DOC 及 UV₂₅₄ 表示的溶解性有机物总去除率分别为 79.1%、73.6% 和 92.9%; 对各分子量分布区间的去除效果较好, 除 10~4 ku 分子量区间外, 其余分子量区间 COD 去除率均在 80% 以上; 同时, 组合工艺对渗滤液 DOM 3 组份的去除率为 HA>FA>HyI, 对 3 组份以 UV₂₅₄、COD 和 DOC 表征的各指标去除率为 UV₂₅₄>COD>DOC。

关键词: 渗滤液处理; 溶解性有机物; 组合工艺; 分子量; DOM 组份

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2010)04-0096-05

Removal Characteristics of DOM in Landfill Leachate by Fenton-SBR Process

LIU Zhi-ping¹, GUO Jin-song¹, Abdulhussai A Abbsa^{1,2}, FANG Fang¹

(1. Faculty of Urban construction and Environmental engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China;
2. Faculty of Engineering, Basrah University, Basrah, Iraq)

Abstract: The removal effect of dissolved organic matter (DOM) in landfill leachate by Fenton-SBR treatment process was investigated. And the changes of DOM molecular weight (MW) and the fractions humic acid (HA), fulvic acid (FA) and hydrophilic (HyI) in combined process was also analyzed. It is shown that the removal of COD、DOC and UV₂₅₄ was 79.1%、73.6% and 92.9% with the combined process, respectively. The removal of COD was above 80% except for those with the molecular of 10~4 ku. The removal order of DOM fractions and three index of each fraction was HA>FA>HyI and UV₂₅₄>COD>DOC, respectively.

Key words: Leachate treatment; DOM; Combined process; Molecular weight (MW); DOM fractions

由于填埋场“老龄”垃圾渗滤液含有大量生物难降解物质, 单独依靠生化处理难以达到满意效果, 物化生化组合工艺是比较有效的常见工艺组合之一。Fenton 工艺作为高级氧化法之一, 在垃圾渗滤液处理中具有广泛的应用, 研究表明^[1-2], Fenton 工艺对渗滤液 COD 的处理效率均在 60% 以上; SBR 由于

节约能耗、抗冲击负荷能力强及脱氮除磷效果较好, 因此成为垃圾渗滤液组合处理工艺中最常用的生物方法之一^[3-4]。已有的研究大多以确定物化生化工艺组合处理渗滤液较好的反应条件为主, 少有对工艺过程中污染物质组份变化的关注。然而对于工艺选择、处理效果以及工程可行性, 在很大程度上取决

收稿日期: 2009-09-22

基金项目: 教育部科学研究重大项目(308020); 国家重大水专项课题(2009ZX07104-002)

作者简介: 刘智萍(1973), 女, 博士生, 主要从事水污染控制理论与技术研究, (E-mail) liulqs@163.com。

方芳(联系人), 女, 副教授, 硕士生导师, (E-mail) xiduo@tom.com。

于垃圾渗滤液中有有机物的性质。

垃圾渗滤液中溶解性有机物(DOM) 来源于填埋场中有有机物的生物降解, 其含量占总有机物的 85% 左右^[5-6]; 并且, 不同地区、不同填埋龄、不同来源渗滤液中 DOM 的组成差别较大, 给渗滤液处理工艺的选择及其有效处理带来困难。研究垃圾渗滤液 DOM 在各工艺段分子量分布区间的变化以及各组分腐殖酸(HA)、富里酸(FA) 和亲水性有机质(HyI) 的变化特征, 对于选择合适的渗滤液处理工艺, 具有重要的指导意义^[7-9]。该文对 Fenton-SBR 组合工艺处理过程中渗滤液 DOM、分子量分布及其组分变化进行测试, 并分析产生这些变化的原因, 以期对 Fenton-SBR 工艺合理地优化整合, 同时为后续深度处理工艺的选择提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验水质

试验用垃圾渗滤液取自重庆长生桥垃圾填埋场, 经吹脱后进入 Fenton-SBR 工艺。渗滤液原水及试验进水水质详见表 1。从表中可以看出, BOD₅/ COD 值约为 0.24, 而 NH₃-N 浓度较高, 因此该填埋场渗滤液就其水质而言, 属于“老龄”垃圾渗滤液。

表 1 垃圾渗滤液水质

指标	COD/ (mg · L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg · L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg · L ⁻¹)	pH
范围	3 760~ 4 350	861~ 1 231	2 140~ 2 560	8.1~ 8.7
原水 平均值	3950	933	2380	8.5
试验进水	3250	867	747.5	11

1.2 试验方法

1.2.1 Fenton 试验

先将渗滤液的 pH 调节到最佳, 依次加入固体 FeSO₄ · 7H₂O 和 30% H₂O₂, 在六联搅拌器上以 200 rpm 搅拌 20 min, 然后静沉反应 1 h; 加入 NaOH 调节 pH = 8.0, 在搅拌器上以 80 rpm 搅拌 15 min, 再静沉, 取上清液进行测试与分析^[9]。根据 Fenton 工艺处理渗滤液最佳反应条件的试验, 试验在 pH = 4、H₂O₂/Fe²⁺ (摩尔比) 为 10 以及 Fe²⁺ 投加量为 0.08 mol 的反应条件下进行。

1.2.2 SBR 试验

试验中 SBR 工艺反应周期为 12 h, 其中曝气反应时间为 11 h, 静置 0.5 h, 排水和进水 0.5 h, 溶解氧 4 mg/L, 污泥浓度维持在 4.0~ 5.0 g/L 之间, HRT 为 4 d, SRT 为 15~ 20 d。

1.2.3 组份分离

按照 Thurman^[10] 和 Christensen^[11] 提供的腐殖酸和富里酸的分离方法, 对渗滤液经 Fenton 及 SBR 反应处理前后的水样进行测试。分离出的 3 类溶解性有机质为: 腐殖酸(humic acid, HA)、富里酸(fulvic acid, FA) 和亲水性有机质(hydrophilic, HyI) 3 组份。测试各组份的 COD、DOC 和 UV₂₅₄ 值。

1.2.4 分子量分布

分子量分布采用超滤法, 通过氮气加压(0.20 MPa)、逐级过滤的方式进行, 截留分子量分别为 100 ku、50 ku、10 ku、4 ku、2 ku。测试各分子量滤膜出水的 COD、DOC 和 UV₂₅₄, 采用差值法表示各分子量间有机物含量。

1.2.5 测试指标与仪器

以 COD 代表可生物降解的和无法生物降解的有机物总和; 溶解性有机碳 DOC 表示水样中溶解性有机物质总量; UV₂₅₄ 反映含共轭双键或苯环的难生物降解有机物。为观察渗滤液中有有机物的变化, 对 3 种指标均进行了测试。

分子量分布采用上海原子核应用物理研究所研制的 SCM-300 超滤杯和 HM 平板膜及 0.45μm 玻璃纤维膜; 组份分离设备有蠕动泵和玻璃过滤柱等; Fenton 试验采用 ZR-6 六联同步絮凝搅拌器; COD 测试采用 HACH DR/2010 型分光光度计; TOC 及 DOC 采用德国 liqui II TOC 仪; pH 采用 HACH pH 计; UV₂₅₄ 采用 DR5000 紫外分光光度计。

2 结果与分析

2.1 组合工艺对 DOM 的去除效果

将渗滤液水样经过 0.45 微孔混合纤维滤膜抽滤后得到溶解性有机物(DOM)。表 2 为 Fenton-SBR 组合工艺对渗滤液的去除效果。试验中, 该组合工艺对渗滤液中 COD 总去除率为 84.2%, 对以 COD、DOC 及 UV₂₅₄ 表征的 DOM 去除率分别为 79.1%、73.6% 以及 92.9%。

从表 2 中看出, 试验进水中, 以 COD 表示的 DOM 占渗滤液总有机物的 64.9%, 这与文献中的结果相似^[1]。经过 Fenton-SBR 工艺处理后, 有机物总量降低, 但出水中以 COD 表示的 DOM 含量比例升高, 约为总有机物的 86.0%。从数据上分析, 组合工艺中各单元对有机物去除率相差不大, 但 Fenton 去除有机物的绝对量大于 SBR; 并且, Fenton 对表征芳香族化合物的 UV₂₅₄ 去除率达到了 84.5%, 其去除能力远大于 SBR。

表 2 Fenton SBR 工艺对渗滤液去除效果

工艺单元		COD/(mg·L ⁻¹)	DOM		
			COD/(mg·L ⁻¹)	DOC/(mg·L ⁻¹)	UV ₂₅₄
进水	范围	2 960~ 3 540	1 960~ 2 256	684~ 736	10. 8~ 11. 3
	平均值	3 250	2 109	707. 7	11
Fenton 出水	范围	1 210~ 1 460	967~ 1 098	310~ 335	1. 62~ 1. 75
	平均值	1 320	1 029	320. 9	1. 7
SBR 出水	范围	487~ 551	426~ 463	183~ 197	0. 75~ 0. 80
	平均值	512	440	186. 8	0. 78
总去除率/%		84. 2	79. 1	73. 6	92. 9

2.2 组合工艺对 DOM 分子量区间有机物的去除特性

图 1 为渗滤液组合处理工艺各单元对各分子量分布区间 COD 的处理效果。如图所示, 经过 Fenton/SBR 组合工艺后, 填埋场渗滤液中 DOM 各分子量分布区间有机物均得到有效去除, 特别是对分子量> 2 ku 的有机物去除能力较强, 除 10~ 4 ku 的有机物总去除率为 46. 2%, 其余各分布区间总去除率均在 80% 以上。这可能是由于 10~ 4 ku 区间进水有机物本底浓度较低所致。

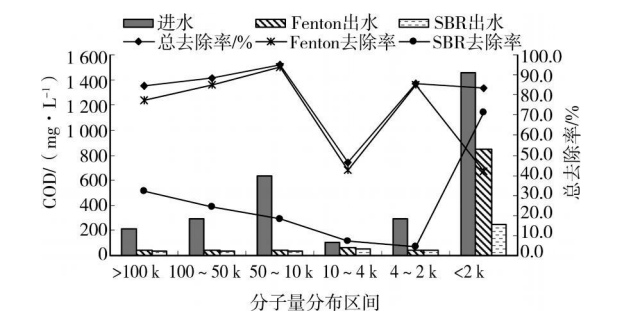


图 1 各工艺单元分子量分布区间的 COD 变化

从图 1 中可以看出, Fenton 在组合工艺对有机物的去除贡献突出。总的来说, 除 10~ 4 ku 区间的较低进水浓度导致该区间去除率较低外, 对分子量> 2 ku 的有机物去除能力较强, 并且, 进水浓度越大, 其去除率也越高, 且均在 77. 3% 以上。分子量在 50~ 10 ku 的有机物单元去除率达到 93. 7%; 而 Fenton 去除分子量< 2 ku 的有机物能力相对较弱, 当在较高进水浓度 1 456 mg/L 时, 该分子量区间单元去除率仅为 41. 8%。Fenton 反应中, 羟基自由基可以通过对有机物氧化断键、电子转移以及基团结合等途径去除有机物, 同时将部分大分子量有机物向小分子量有机物转化^[12]。因此, Fenton 在有效去除大分子物质的同时, 也导致了小分子量有机物去除率的有限性。

SBR 工艺在组合工艺中对有机物的去除贡献

相对较弱, 特别是对分子量> 2 ku 的有机物, 在各区间单元去除率最高为 32. 1%, 对分子量< 2 ku 的有机物去除率相对较高, 为 71. 1%。可能的原因有 2 点, 一是经过 Fenton 工艺后, 渗滤液中的大分子物质已经被大量去除或转变为小分子有机物, 剩下的大分子物质大多是难生物降解物质, SBR 工艺对其降解效果较差; 二是 Fenton 出水中分子量< 2 ku 的有机物占 DOM 总量的 78. 3%, 这部分溶解性有机物恰好为 SBR 提供了微生物合成自身细胞物质或进行新陈代谢的物质, 因此有机物得以有效去除。

2.3 组合工艺对 DOM 3 组份的去除特性

将渗滤液中 DOM 分离为 HA、FA 和 HyI 3 组份, 图 2 和图 3 分别为以 COD、DOC 和 UV₂₅₄ 表征的 DOM 3 组份在组合工艺进、出水中的含量(图中数字) 及所占比例。从图中可以看出, 经过该组合工艺后, 渗滤液 DOM 中 3 组份有机物浓度均得到有效降低, 但 3 组份含量比例发生了变化。总的来说, 渗滤液进水 DOM 以 HA 和 FA 为主, 而出水则以 FA 和 HyI 为主要成分, HA 比例明显降低; 同时, 以 COD、DOC 和 UV₂₅₄ 表示的 3 组份含量比例出现相同的变化趋势。

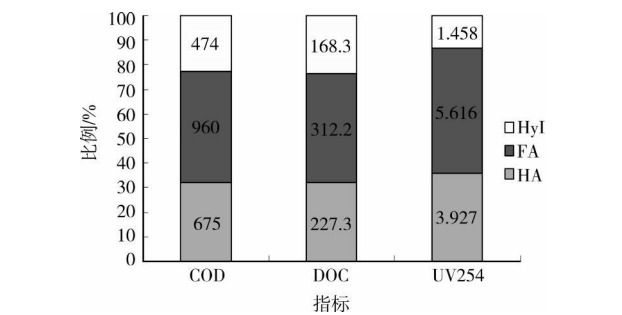


图 2 进水中 DOM 各组份含量比例图

表 3 为 Fenton/SBR 组合工艺对 DOM 各组份 COD、DOC 及 UV₂₅₄ 的去除效果。从表中可以看出, 该组合工艺对 DOM 不同组份其 COD、DOC 及

UV₂₅₄ 3 种指标的去除效果为 UV₂₅₄> COD> DOC; 并且, 组合工艺对 DOM 3 组份的去除率也基本呈现 HA> FA> HyI 的趋势。

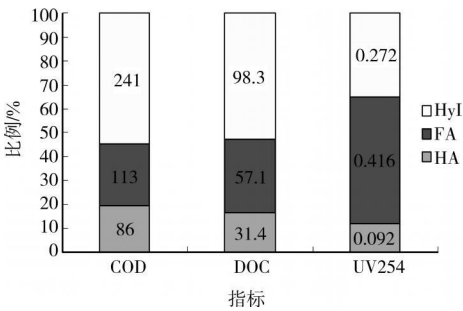


图 3 出水中 DOM 各组份含量比例图

表 3 Fenton SBR 工艺对 DOM 组份的去除效果

组份	工艺单元	UV ₂₅₄	DOC/ (mg · L ⁻¹)	COD/ (mg · L ⁻¹)
HA	进水	3. 927	227. 3	675
	Fenton 后	0. 066	15. 5	25
	SBR 后	0. 092	31. 4	86
	总去除率%	97. 7	86. 2	87. 3
FA	进水	5. 616	312. 2	960
	Fenton 后	0. 867	102. 4	234
	SBR 后	0. 416	57. 1	113
	总去除率%	92. 6	81. 7	88. 2
HyI	进水	1. 458	168. 3	474
	Fenton 后	0. 773	203. 1	770
	SBR 后	0. 272	98. 3	241
	总去除率%	81. 3	41. 6	49. 2

Fenton 和 SBR 工艺在组合工艺中对有机物的去除贡献各有不同。由试验数据得知, Fenton 工艺对 HA 的去除效果较好, 其 3 种指标的单元去除率均在 90% 以上, FA 的去除效果次之; 而对 HyI, 除了 UV₂₅₄ 的去除率为 47%, 其对 DOC 和 COD 不但没有去除率, 反而有所增加。这种现象主要是因为试验所用渗滤液属于“老龄”垃圾渗滤液, DOM 中的 HA 和 FA 基本结构为方环以及醛或酮缩聚结构, 均含有羧基(- COOH)、羟基(- OH) 等复杂有机物, 但 HA 较 FA 具有更高聚合度^[14]。Fenton 的氧化作用能够使带有苯环、羟基、- COOH、- SO₃、- NO₂ 等取代基的有机化合物分解, 絮凝作用可吸附去除部分大分子有机物。因此, Fenton 工艺在去除大分子量物质的同时, 将一部分 HA 和(或) FA 转化为简单化合物和少量复杂化合物组成的分子量相对较小的 HyI^[15], 使 HyI 含量不降反增。

经过 SBR 工艺后, 渗滤液 DOM 中 HA 的含量较工艺单元进水有所增加, 其 3 种指标的增加率为 UV₂₅₄> DOC> COD; 对于 FA, 3 指标去除率在 40%~ 50% 左右; SBR 对 HyI 的去除率最好, 其 UV₂₅₄、DOC 和 COD 的去除率分别为 64. 8%、51. 6% 和 68. 7%。文献表明^[14], 渗滤液中 HA 主要是难生物降解的大分子量有机物, SBR 对其去除率相对较低; 并且, 微生物在降解污染物时通过细胞裂解、细胞膜扩散、合成代谢损失等方式向周围环境中释放出溶解性物质^[16], 这些物质的主要成分为腐殖质、多糖和蛋白质, 且分子量较大^[17]。而分子量相对较小的 FA 和 HyI 则可通过活性污泥将其可生物降解部分进行吸收并转化为自身物质或者进行新陈代谢, 从而达到降解污染物的目的。

3 结论

- 1) 在该试验条件下, Fenton-SBR 组合工艺对渗滤液有机物 COD 总去除率为 84. 2%, 以 COD 表示的 DOM 去除率为 79. 1%, DOC 去除率为 73. 6%, UV₂₅₄ 去除率则达到 92. 9%。
- 2) 填埋场渗滤液中有机物经过 Fenton SBR 组合工艺后, 各分子量分布区间有机物均得到有效去除。除分子量 10~ 4 ku 区间以 COD 表示的 DOM 去除率为 46. 2% 外, 其余区间以 COD 表示的去除率均在 80% 以上。Fenton 工艺对分子量> 2 ku 的有机物去除率最高为 93. 7%, 对其余区间均在 75% 以上; 而 SBR 工艺对分子量< 2 ku 的有机物去除能力较强。
- 3) 经过组合工艺的处理, 渗滤液 DOM 3 组份 HA、FA 和 HyI 含量明显下降, 且所占比例发生变化。进水中以 HA 和 FA 为主要成分, 而出水则以 FA 和 HyI 为主, 且 HA 所占比例下降显著。组合工艺对 DOM 3 组份的去除能力为 HA> FA> HyI, 对组份各种指标去除能力为 UV₂₅₄> COD> DOC。
- 4) Fenton SBR 组合工艺对填埋场渗滤液处理效果较好, 通过物化和生化工艺共同作用, 能有效去除渗滤液 DOM 各种物质, 且后续工艺的选择应以主要能去除 FA 和 HyI 等小分子量有机物的工艺为主。

参考文献:

[1] 汪晓军, 简磊, 李景达, 等. 混凝/化学氧化/曝气生物滤池深度处理垃圾渗滤液[J]. 中国给水排水, 2008, 24 (6): 72-74.

WANG XIAO JUN, JIAN LEI, LI JING DA, et al.

- Advanced treatment of landfill leachate using coagulation/ chemical oxidation/ biological aerated filter [J]. *Chinawater & Wastewater*, 2008, 24(6): 72-74.
- [2] 汤琪, 罗固源. SBR 和 MAP 法综合处理磷酸盐工业废水和垃圾渗滤液研究[J]. *给水排水*, 2008, 27(5): 639-643.
- TANG QI, LUO GU-YUAN. Study on the treatment of phosphate wastewater and landfill leachate by SBR and MAP[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2008, 27(5): 639-643.
- [3] 石永, 周少奇, 张鸿郭. SBR 法处理垃圾渗滤液及其同时硝化反硝化生物脱氮研究[J]. *四川环境*, 2006, 25(2): 21-25.
- SHI YONG, ZHOU SHAO-QI, ZHANG HONG-GUO. Research on treatment of landfill leachate by simultaneous nitrification and denitrification in SBR system[J]. *Sichuan Environment*, 2006, 25(2): 21-25.
- [4] 周少奇, 钟红春, 胡永春. 聚铁混凝 Fenton 法 SBR 工艺对成熟垃圾场渗滤液深度处理的研究[J]. *环境科学*, 2008(8): 2201-2205.
- ZHOU SHAO-QI, ZHONG HONG-CHUN, HU YONG-CHUN. Fenton oxidation cooperated with PFS coagulation and SBR for deepening treating a mature landfill leachate[J]. *Environmental Science*, 2008(8): 2201-2205.
- [5] PIN JING HE, JUN FENG XUE, LI MING SHAO, et al. Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill [J]. *Water Research*, 2006, 40: 1465-1473.
- [6] 楼紫阳, 欧远洋, 赵由才, 等. 老港填埋场新鲜渗滤液性质研究[J]. *环境污染与防治*, 2004, 26(1): 8-11.
- LOU ZI-YANG, OU YUAN-YANG, ZHAO YOU-CAI, et al. Study on the characterization of raw leachate in laogang landfill [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2004, 26(1): 8-11.
- [7] LEENHEER J A, CROU E J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter[J]. *Environ. Sci. Technol*, 2003, 37: 18-26.
- [8] LI S, ZHANG X J, FAN X J. Organic matter of various molecular weight fractions in source water[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23: 327-331.
- [9] THORNTON S F, BRIGHT M I, LERNER D N, et al. Attenuation of landfill leachate by UK triassic sandstone aquifer materials. 2. sorption and degradation of organic pollutants in laboratory columns [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, 43: 355-383.
- [10] THURMAN E M, MALCOLM R L. Preparative isolation of aquatic humic substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 1981, 15(4): 463-466.
- [11] CHRISTENSEN J B, JENSEN D L, GRON CHRISTIAN, et al. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate polluted groundwater [J]. *Water Research*, 1998, 32(1): 125-135.
- [12] SES. The UV/Oxidation Handbook, Solarchem Environmental Systems [M]. Canada: Markham, Ont. 1994.
- [13] 曹占峰, 何品晶, 邵立明, 等. SBR 法处理垃圾填埋场新鲜渗滤液的试验研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(2): 33-36.
- CAO ZHAN-FENG, HE PIN-JING, SHAO L F MING, et al. Study on treatment of fresh leachate from municipal solid waste landfill by SBR [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2005, 6(2): 33-36.
- [14] VERNON S L, DAVID J. *Water Chemistry* [M]. New York, John Wiley & Sons, 1980.
- [15] 何品晶, 付强, 邵立明, 等. 渗滤液与城市污水合并处理过程的有机物去除特征[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(7): 954-958.
- HE PIN-JING, FU QIANG, SHAO L F MING, et al. Study on removal characteristics of organics in leachate by co-treatment with domestic wastewater [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(7): 954-958.
- [16] 余萍, 于鑫, 戢启宏, 等. 废水生物处理出水中溶解性微生物产物的形成机制与特征[J]. *环境污染与防治*, 2006, 28(5): 352-355.
- YU PING, YU XIN, JI QI-HONG, et al. The formation mechanism and characteristics of soluble microbial products (SMP) in wastewater biological treatments [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2006, 28(5): 352-355.
- [17] 刘锐, 黄霞, 范彬, 等. 膜生物反应器中溶解性微生物产物的研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2002, 3(1): 1-7.
- LIU RUI, HUANG XIA, FAN BIN, et al. Progress of studies on soluble microbial products in a membrane bioreactor [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2002, 3(1): 1-7.

(编辑 王秀玲)