

[文章编号] 1007-7405(2016)05-0345-07

# Fenton 技术在垃圾渗滤液处理工程中的应用

巫晶晶<sup>1,2</sup>, 张亚平<sup>1,2</sup>, 张金丽<sup>1,2</sup>

(1. 集美大学食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 集美大学环境工程研究所, 福建 厦门 361021)

[摘要] 以去除垃圾渗滤液生化出水中的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和腐殖酸相对含量 ( $\text{UV}_{254}$ ) 为研究内容, 对 Fenton 技术应用及其工艺技术条件优化进行了实验室条件下的模拟试验研究。结果表明, 1) 快速 Fenton 工艺优化条件为: 初始 pH 值为 4.0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 1500 mg/L,  $\text{Fe}^{2+}$  投加量为 500 mg/L, 静置时间 120 min,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  由处理前的 652 mg/L 降到处理后的 300.06 mg/L, 去除率达 53.99%; 2) 光催化 Fenton 氧化优化条件为: 初始 pH 值为 4.0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 1000 mg/L, 紫外灯功率为 72 W, 反应时间为 120 min,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  由处理前的 300.06 mg/L 降到处理后的 86.4 mg/L, 去除率达 71.18%。说明, 该工艺对处理垃圾渗滤液生化出水是有效的, 可进行大规模的中试研究。

[关键词] 垃圾渗滤液; 快速 Fenton; 光催化 Fenton

[中图分类号] X 703

## Application of Fenton Reaction Technology in Landfill Leachate Treatment

WU Jing-jing<sup>1,2</sup>, ZHANG Ya-ping<sup>1,2</sup>, ZHANG Jin-li<sup>1,2</sup>

(1. College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. Institute of Environmental Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** The removal ratio of  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  and humic acid relative content ( $\text{UV}_{254}$ ), via the Fenton process, were investigated in landfill leachate biochemical effluent. Laboratory experiments were conducted to determine the optimal conditions of Fenton process. The results indicated that the optimal parameters in second kill Fenton process were as follows: the initial pH 4.0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage 1500 mg/L,  $\text{Fe}^{2+}$  dosage 500 mg/L and reaction time 120 min. Under these conditions,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  was reduced from 652 mg/L to 300.06 mg/L and the removal ratio was 53.98%. The optimal reaction conditions in photo catalytic Fenton process were as follows: the initial pH 4.0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage 1000 mg/L, UV lamp power 72 W and reaction time 120 min. Under which,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  was reduced from 300.06 mg/L to 86.4 mg/L and the removal ratio was 71.18%. According to the results, Fenton oxidation process was effective for treatment of landfill leachate, and could be carried out on a large scale.

**Keywords:** landfill leachate; second kill Fenton; photo catalytic Fenton

## 0 引言

垃圾渗滤液是一种危害性大、难以处理的高浓度有机废水, 含有大量的有机物质和重金属, 水质

[收稿日期] 2016-05-19

[修回日期] 2016-07-15

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(51004053); 福建省自然科学基金资助项目(2014J01050); 厦门南方海洋研究中心项目(14GQT015NF15); 中国科学院城市环境与健康重点实验室开放基金资助项目(KLUEH201302); 集美大学优秀骨干基金资助项目(2011B003)

[作者简介] 巫晶晶(1980—), 女, 实验师, 硕士, 主要从事水污染处理技术研究。通信作者: 张亚平(1978—), 男, 副教授, 博士, 从事水污染处理技术研究, E-mail: ypzhang@jmu.edu.cn。

复杂、变化量大,若不妥善处理就会危害人类健康和生态环境。随着垃圾填埋时间的增长,将会产生一系列的问题,垃圾渗滤液中  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度越来越高,腐殖质类物质 (humic acid, HA) 等难生物降解的大分子物质增多,导致废水可生化性越来越差<sup>[1]</sup>,采用生物技术处理效果不理想,出水须进行深度处理才可以达标排放。据文献报道<sup>[2]</sup>,腐殖质类物质是渗滤液中有机的组成部分,所以保障出水达标的关键就在于有效去除垃圾渗滤液中的腐殖质类物质。

Fenton 试剂是  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的组合,于 20 世纪 60 年代首次应用于废水处理,具有易操作且价格低廉、脱色效果显著等优点,如今被广泛用于废水中难降解有机污染物的处理。但 Fenton 氧化法处理垃圾渗滤液特别是老龄垃圾渗滤液,往往需要投加大量的氧化剂和铁盐等<sup>[3]</sup>,反应成本大大提高且产生二次污染。因此,本实验以厦门市某填埋场垃圾渗滤液生化出水为研究对象,在已有 Fenton 反应处理垃圾渗滤液的基础上,进一步分析 Fenton 反应的改良方法 (快速 Fenton 法及光催化 Fenton 氧化) 对垃圾渗滤液的处理效果,确定快速 Fenton 法和光催化 Fenton 氧化下处理垃圾渗滤液的最优工艺条件,并对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和  $\text{UV}_{254}$  进行了测定,分析其对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和腐殖质的去除效率及机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

垃圾渗滤液取自厦门市某填埋场 (1997 年开始填埋,2009 年封场),为典型的老龄填埋场渗滤液,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为 550 ~ 680 mg/L, pH 值为 7.35 ~ 7.66,  $\text{UV}_{254}$  为 0.530 ~ 1.558。实验用水用塑料桶密封运回实验室,于 4 °C 冰箱低温储存。

聚丙烯酰胺 (PAM),双氧水 (有效质量分数 30%)、七水硫酸亚铁、重铬酸钾、硫酸亚铁铵、浓硫酸、氢氧化钠均为分析纯。

### 1.2 实验方法

**快速 Fenton 实验:** 室温下取渗滤液 1 L 置于 2 L 烧杯中,用 1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及 NaOH 调节溶液 pH 值,加入一定量  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,并加入 1 mL 质量分数为 0.1% PAM 助凝。快速搅拌 1 min,在室温下静置一段时间后,取上清液,调节溶液 pH 值为 9 ~ 10,以消除  $\text{Fe}^{2+}$  对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的影响。置于 50 °C 水浴锅静置 30 min,以消除  $\text{H}_2\text{O}_2$  的影响,冷却至室温后取上清液分析  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  及  $\text{UV}_{254}$  的变化。

**光催化 Fenton 氧化实验:** 取上述快速 Fenton 后的上清液,于光催化流化床中紫外灯下照射一段时间。光催化流化床结构如图 1,流化床体积 3.0 L,气体流速 2000 mL/min,间歇式取样。反应结束后,用 1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及 NaOH 调节溶液 pH 值为 9 ~ 10,置于 50 °C 水浴锅静置 30 min 后,冷却至室温后取上清液分析  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  及  $\text{UV}_{254}$  的变化。

$\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度采用标准重铬酸钾法测定,  $\text{UV}_{254}$  采用 UV - 5200 紫外/分光光度计测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 快速 Fenton 实验

#### 2.1.1 静置反应时间对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 及腐殖质去除的影响

为了考察快速 Fenton 静置反应时间对处理效果的影响,实验中固定  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度为 1500 mg/L,  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度为 500 mg/L, pH 值为 4.0,其结果见图 2a。从图 2a 中可以看出,随着静置时间的推

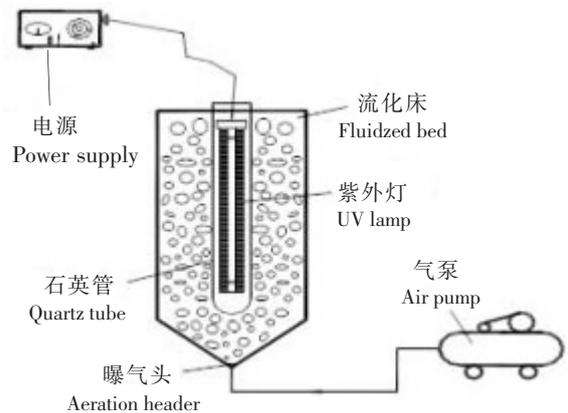


图 1 光催化 Fenton 流化床

Fig.1 Fluidized bed of photo catalytic Fenton

移,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 和腐殖质的去除率逐渐升高, 在反应时间为 120 min 时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 和腐殖质的去除率最高, 分别达到 53.87%、67.10%。其中在静置开始的 15 min 内, 两者的去除率显著提高, 各为 38.65% 和 46.15%, 分别占 120 min 内  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 和腐殖质去除率的 71.75% 和 70.89%, 可以认为大部分  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的去除是在静置后 15 min 之内进行的, 15 ~ 150 min 内, 去除率上升缓慢。这是因为在静置过程中, 没有搅拌, 传质效率较低<sup>[4]</sup>,  $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用去除  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 能力有限。理论上随着时间的延长, 去除率会缓慢增大, 该过程以 Fenton 试剂作为絮凝剂, 促使废水中大分子絮凝沉淀。故确定快速 Fenton 过程的静置时间为 120 min。

### 2.1.2 pH 值对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 及腐殖质去除的影响

实验固定静置反应时间为 120 min,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 质量浓度为 1500 mg/L,  $\text{Fe}^{2+}$ 质量浓度为 500 mg/L, 观察不同初始 pH 值对渗滤液中有机的去除效果, 结果如图 2b 所示。最佳 pH 值为 4.0 左右,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 和腐殖质的去除率分别达到 53.32%、67.09%。当 pH 值小于或超过 4.0 时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 和腐殖质的去除率呈下降趋势。邹长伟<sup>[5]</sup>提出: 低 pH 值条件下, 水中有机胶体会以稳定非离解的中性分子状态存在, 不易通过混凝作用去除。在 pH 值小于 4.0 时, 腐殖酸带负电荷, 在该 pH 区域, 大部分  $\text{Fe}^{2+}$ 较少水解, 腐殖质的去除主要是因为络合和电中和<sup>[6]</sup>, 微絮凝效果不明显, 有机污染物呈悬浮状态。当提高初始 pH 值时, 混凝作用增强, 此时, 溶液中的大分子物质有明显的混凝效果; 当初始 pH 值过高时,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 的自分解速率加快, 溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$ 会以氢氧化物的形式沉淀而失去催化絮凝能力<sup>[7]</sup>, 难以迅速混凝大分子有机物。故确定快速 Fenton 过程的最佳 pH 值为 4.0。

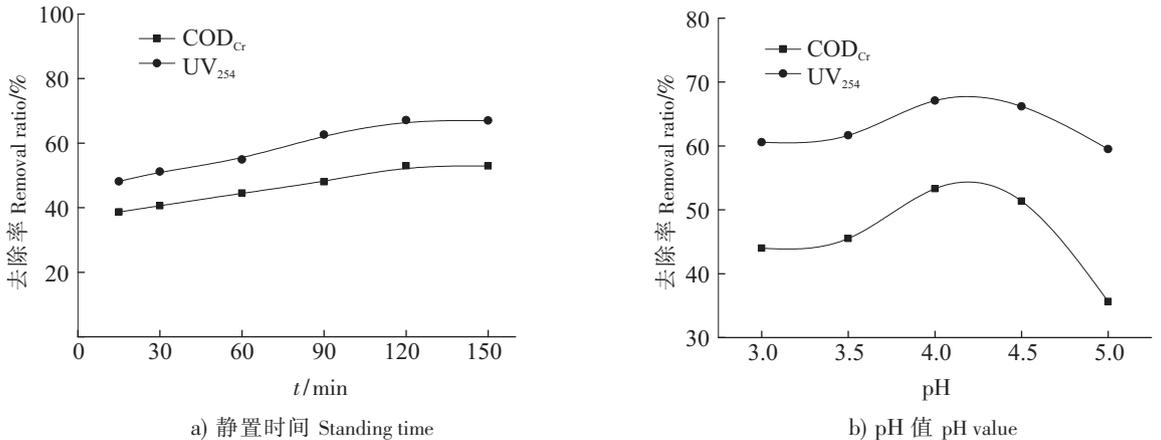


图 2 静置时间及 pH 值对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  及腐殖质去除率的影响

Fig.2 Effect of standing time and pH on  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  and humic acid removal ratio

### 2.1.3 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 及腐殖质去除的影响

固定时间为 120 min, 初始 pH 值为 4.0,  $\text{Fe}^{2+}$ 质量浓度为 500 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 及腐殖质的影响如图 3a 所示。当  $\text{H}_2\text{O}_2$ 质量浓度为 1500 mg/L 时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 和腐殖质的去除率达到最高, 分别为 53.97%、67.08%。这是由于在  $\text{Fe}^{2+}$ 的催化下, 产生的  $\cdot\text{OH}$ 浓度增加, 氧化能力增强。但是当  $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量过高时, 一方面, 产生的  $\cdot\text{OH}$ 会产生复合, 反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 另一方面, 过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解产生  $\text{O}_2$ 而导致污泥上浮降低了混凝效果。因此, 采用 Fenton 试剂作为絮凝剂处理垃圾渗滤液生化出水时, 当  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率提高到一定值后, 仅增加  $\text{H}_2\text{O}_2$ 的投加量不但不能提高  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 和腐殖质去除效果<sup>[8]</sup>, 同时也在一定程度上也浪费了药剂。故确定快速 Fenton 过程  $\text{H}_2\text{O}_2$ 的质量浓度为 1500 mg/L。

### 2.1.4 $\text{Fe}^{2+}$ 投加量对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 及腐殖质去除的影响

实验考察了在固定时间为 120 min、初始 pH 值为 4.0、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 质量浓度为 1500 mg/L 的条件下, 通过改变  $\text{Fe}^{2+}$ 投加量来研究  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 的投加比例对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 及腐殖质的去除影响, 实验结果如图 3b 所示。 $\text{Fe}^{2+}$ 的投加量在 150 ~ 1500 mg/L 的范围内增加时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 和腐殖质的去除率都有所提高, 当

$\text{Fe}^{2+}$  投加量小于 500 mg/L 时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和腐殖质的去除率急剧上升, 当  $\text{Fe}^{2+}$  投加量为 500 mg/L 时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和腐殖质的去除率分别达到 53.98%、67.09%, 且两者的去除趋势相当。张晖等<sup>[9]</sup>提出, 对 Fenton 氧化过程存在一个最佳的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  投量比, 如果  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投量过高则没有足够的  $\text{Fe}^{2+}$  与之反应时, 过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  发生反应而相互消耗。虽然反应生成的  $\text{HO}_2\cdot$  (标准氧化还原电位为 1.70 V) 也是一种氧化剂, 但它的氧化能力大大低于  $\cdot\text{OH}$  (标准氧化还原电位为 2.80 V)<sup>[10]</sup>。因此,  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\cdot\text{OH}$  之间的相互反应将影响  $\text{H}_2\text{O}_2$  的利用率。随着  $\text{Fe}^{2+}$  投加量的增加, 反应速率变快,  $\cdot\text{OH}$  的产量和产生速度也随之提高。当  $\text{Fe}^{2+}$  投加量大于 500 mg/L 时, 这种上升趋势大大减缓。由此认为, 当  $\text{Fe}^{2+}$  投加量为 500 mg/L 时, 即  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  的投加比例为 3:1 时处理效果最优。

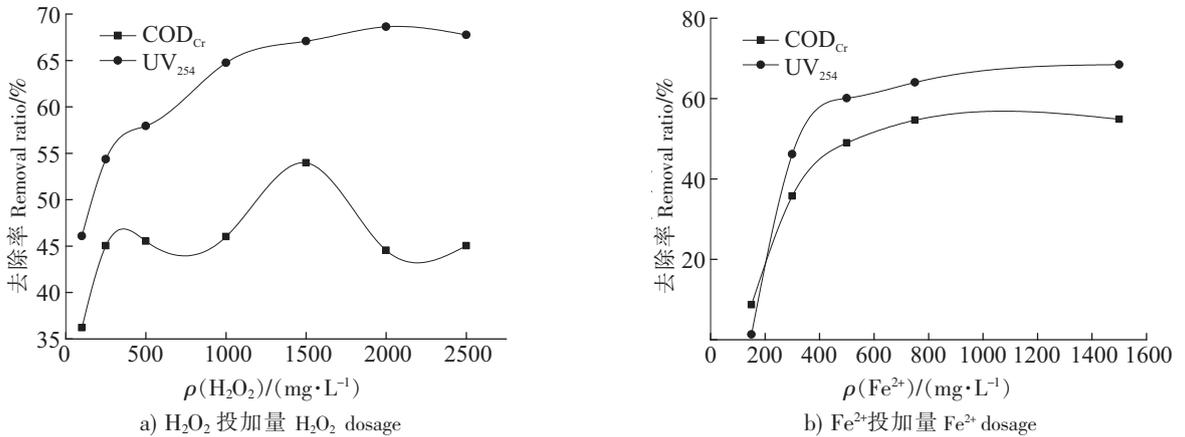


图 3  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  投加量对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  及腐殖质去除率的影响

Fig.3 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage and  $\text{Fe}^{2+}$  dosage on  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  and humic acid removal ratio

## 2.2 光催化 Fenton 氧化实验

采用快速 Fenton 法处理垃圾渗滤液生化出水, 仅是对大分子有机污染物进行一个混凝过程<sup>[11]</sup>, 经过快速 Fenton 处理后, 溶液中  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和腐殖质的去除率大约在 50% ~ 60%,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为 300.06 mg/L, 依然没有达到国家排放标准。因此采用光催化 Fenton 氧化法对垃圾渗滤液中的小分子有机污染物进行深度去除。

### 2.2.1 光催化过程是否投加 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的验证

在光催化过程中, 反应时间是一个重要的影响因素, 但由于之前的快速 Fenton 过程, 生化出水中存在一定量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 无法直接测量其中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的含量。一方面, 为了避免  $\text{H}_2\text{O}_2$  的过多投加造成浪费, 另一方面, 为了提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的利用率, 故进行以下实验, 以考察是否需要额外投加  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

1) 固定初始 pH 值为 4.0, 不投加  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和腐殖质的去除率对反应时间的影响如图 4a 所示。可以看出, 不投加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的情况下, 在反应时间为 120 min 时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和腐殖质的去除率分别达到 53.6%、53.22%, 达到最优。

2) 固定初始 pH 值为 4.0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 1000 mg/L, 紫外灯功率 72 W,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和腐殖质的去除率对反应时间的影响如图 4b 所示。可见, 在 120 min 时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和腐殖质的去除率分别达到 71.20%、85.17%。然而随着时间的增加, 去除率不再明显增加。其原因可能主要是由于在后续阶段中, 产生难以被  $\cdot\text{OH}$  氧化的一些中间体<sup>[12]</sup>, 或已经将垃圾渗滤液生化出水中能够氧化的小分子彻底氧化, Fenton 试剂在处理垃圾渗滤液中的有机物反应速度降低了。

由图 4a、图 4b 可以看出, 在同等反应条件下 (pH 值为 4.0、反应时间 120 min), 在不投加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的条件下,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和腐殖质的去除率分别为 53.6%、53.22%, 而投加  $\text{H}_2\text{O}_2$  后,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和腐殖质的去除率分别为 71.20%、85.17%。所以需继续投加  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

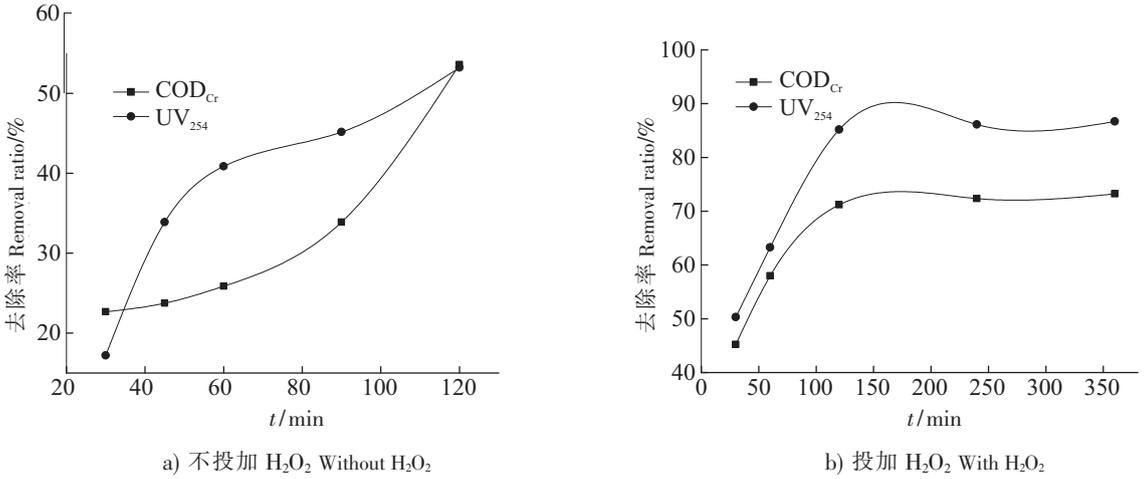


图4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对COD<sub>Cr</sub>及腐殖质的去除率随时间变化的影响

Fig.4 Effect of time on COD<sub>Cr</sub> and humic acid removal ratio with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 2.2.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对COD<sub>Cr</sub>及腐殖质去除的影响

由于此前进行的快速 Fenton 过程中,在垃圾渗滤液生化出水中依然存在一定量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,且通过对光催化中时间工艺参数的考察,得出 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的量是不足的,因此考察 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 COD<sub>Cr</sub> 及腐殖质去除的影响。固定反应时间为 120 min, pH 值为 4.0, 紫外灯功率 72 W, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 COD<sub>Cr</sub> 及腐殖质的影响见图 5a。由图 5a 可知,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量小于 1000 mg/L 时, COD<sub>Cr</sub> 和腐殖质的去除率迅速增加,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量大于 1000 mg/L 时, COD<sub>Cr</sub> 和腐殖质的去除率有所增加,但并不明显。主要是因为当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 增加时, Fe<sup>2+</sup> 在催化作用下产生的 ·OH 浓度增加,氧化能力增强。由于溶液中的 Fe<sup>2+</sup> 浓度是有限的,当过度增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度时,不仅不能通过分解产生更多的 ·OH,而且会在反应开始阶段就把 Fe<sup>2+</sup> 迅速氧化为 Fe<sup>3+</sup>,导致反应实际上是在 Fe<sup>3+</sup> 催化下进行,不仅浪费了过多的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,抑制了 ·OH 的产生<sup>[13]</sup>,更易自分解变成水和氧气。综合考虑, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量浓度为 1000 mg/L 时处理效果最优。

### 2.2.3 pH 值对 COD<sub>Cr</sub> 及腐殖质去除的影响

固定反应时间为 120 min, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为 1000 mg/L, 紫外灯功率 72 W, 初始 pH 值对 COD<sub>Cr</sub> 及腐殖质去除的影响见图 5b。由图 5b 可知,最佳初始 pH 值为 4.0, COD<sub>Cr</sub> 和腐殖质的去除率分别达到 71.20%、85.16%。当 pH 值小于或超过 4.0 时, COD<sub>Cr</sub> 的去除率呈下降趋势。这主要是因为 pH 值过低时,过量的 H<sup>+</sup> 会导致 Fe<sup>2+</sup> 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的反应速度降低,同时会抑制 Fe<sup>3+</sup> 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成 ·HO<sub>2</sub>,最终使

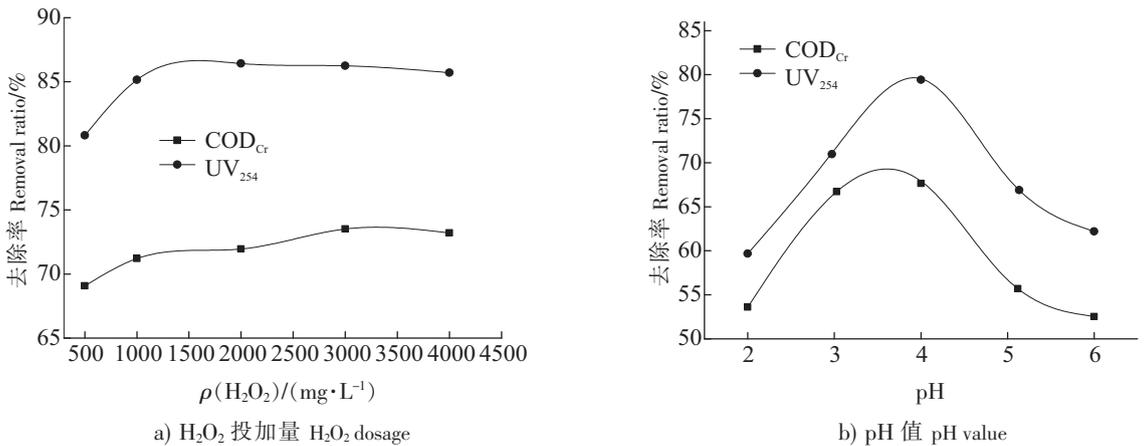


图5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量和pH值对COD<sub>Cr</sub>及腐殖质去除率的影响

Fig.5 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage and pH on COD<sub>Cr</sub> and humic acid removal ratio

$Fe^{3+}$ 不能顺利还原成  $Fe^{2+}$ ，催化反应受阻<sup>[14]</sup>。当初始 pH 值过高时， $H_2O_2$ 的自分解速率加快，不仅抑制了  $\cdot OH$  产生，而且溶液中的  $Fe^{2+}$  会以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力<sup>[15]</sup>，从而降低了  $Fe^{2+}$  的催化作用。即 pH 值的变化直接影响到  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  的络合平衡体系，从而影响 Fenton 试剂在反应过程中的氧化能力。综合考虑，最优 pH 值为 4.0。

### 2.2.4 紫外灯功率对 $COD_{Cr}$ 及腐殖质去除的影响

紫外灯功率的大小在光催化过程中发挥着重要的作用。固定反应时间为 120 min，pH 值为 4.0， $H_2O_2$  投加量为 1000 mg/L，紫外灯功率对  $COD_{Cr}$  及腐殖质去除率的影响见图 6。由图 6 可知，在 72 W 条件下， $COD_{Cr}$  和腐殖质的去除率分别达到 71.20%、85.19%。随着紫外光强度的增加，一方面会促进有机物本身的光解，另外，紫外光能光解  $H_2O_2$  产生更多的  $\cdot OH$ ，同时促进  $Fe^{3+}$  向  $Fe^{2+}$  转化。紫外灯功率较大，提供给溶液中的能量越大，越有利于传递能量给氧分子，形成的激发态氧与 Fenton 实际形成  $\cdot OH$  更有利于有机物的去除<sup>[16]</sup>，从而去除率提高。反之，当功率较小时，难以氧化有机物，导致去除率下降。综合考虑，紫外灯功率为 72 W 时处理效果最优。

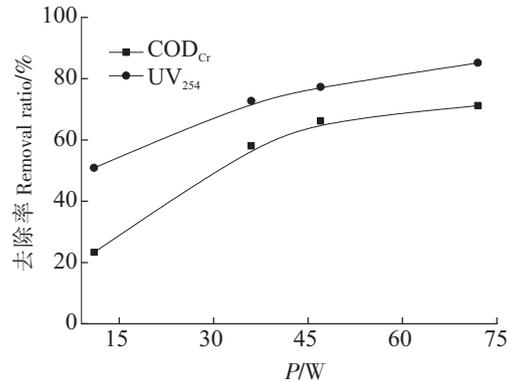


图 6 紫外灯功率对  $COD_{Cr}$  及腐殖质去除率的影响  
Fig.6 Effect of UV lamp intensity on  $COD_{Cr}$  and humic acid removal ratio

### 2.3 垃圾渗滤液有机物的去除效果

将储液桶中的垃圾渗滤液充分摇匀，按照 2.1 和 2.2 确定的实验条件进行快速 Fenton - 光催化 Fenton 综合试验，得到各阶段处理效果 (见表 1)。由表 1 可见，垃圾渗滤液生化出水经处理后， $COD_{Cr}$  和腐殖质得到了较好的去除，总去除率分别达到 86.75% 和 95.12%。

表 1 各阶段  $COD_{Cr}$  和腐殖质的去除率

Tab.1 The removal ratio of  $COD_{Cr}$  and humic acid at different stages

指标 Index	快速 Fenton Second kill Fenton			光催化 Photo catalytic		
	处理前 Pre-treated	处理后 After treated	去除率 Removal ratio/%	处理前 Pre-treated	处理后 After treated	去除率 Removal ratio/%
$COD_{Cr}/(mg \cdot L^{-1})$	652	300.060	53.98	300.060	86.400	71.18
$UV_{254}$	0.553	0.182	67.09	0.182	0.027	85.16

经过一系列的处理，为了能够更加直观地判断处理后垃圾渗滤液生化出水中有机物的去除效果，故将处理前、中、后期的垃圾渗滤液进行紫外色谱扫描，结果如图 7 所示。可见处理前的垃圾渗滤液，在紫外波段多具有明显吸收峰；微絮凝处理后，大部分吸收峰减少了；光催化处理后，吸收峰几乎消失，仅剩余一个吸收峰位于 200 nm 左右。原因如下：处理前的垃圾渗滤液，通过一般的生化处理氧化了其中大部分有机物，但部分基团位于紫外区域，即垃圾渗滤液中包含多种含有共轭双键以及羰基等大分子有机化合物及多环芳烃类化合物<sup>[17]</sup>；经过初步的微絮凝处理，在 300 ~ 400 nm 处的吸收峰明显减弱，说明垃圾渗滤液经 Fenton 处理后，氧化了其中大分子有机化合物及多环芳烃类化合物；通过光催化 Fenton 氧化的最终处理，在 200 ~ 300 nm 处的吸收峰明显减弱，表明垃圾渗滤液经 Fenton

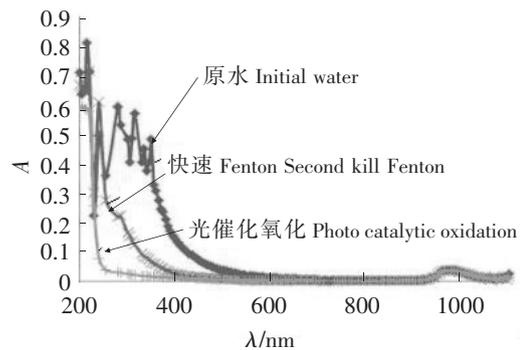


图 7 各阶段垃圾渗滤液紫外扫描情况  
Fig.7 Ultraviolet scanning of landfill leachate at each stage

处理后, 能够被氧化的大分子有机物都被氧化为小分子有机物及二氧化碳和水。因此, 在实验过程中测定的腐殖酸含量随着反应的进行而越来越低。

### 3 结论

1) 经处理后优化工艺为: 快速 Fenton 过程中, 初始 pH 值为 4.0、 $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度为 1500 mg/L,  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度为 500 mg/L, 絮凝时间 120 min; 光催化过程中, 初始 pH 值为 4.0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 1000 mg/L, 反应时间为 120 min, 紫外灯功率为 72 W。

2) 快速 Fenton 过程中, 利用混凝的原理, 可以氧化垃圾渗滤液生化出水中大部分大分子有机污染物, 并可以起到一定的脱色效果。在光催化过程中, 利用 Fenton + UV 的组合工艺特点, 氧化其中大部分的小分子有机污染物, 并且颜色接近澄清透明。两个实验结果表明, 垃圾渗滤液的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  及腐殖质得到了较好的去除, 达到排放标准。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 范雪曼, 秦侠, 张丽, 等. 混凝 - Fenton - 蒸发联合工艺处理转运站垃圾渗滤液的研究. 水处理技术, 2013, 39(1): 81-84.
- [2] 马兴冠, 贺一达, 高强, 等. 催化臭氧 - Fenton 氧化工艺处理垃圾渗滤液研究与应用. 水处理技术, 2015, 41(5): 93-97.
- [3] 王峻, 谢震方. Fenton 工艺处理垃圾渗滤液 MBR 出水的特性研究. 环境科学与技术, 2015, 38(12): 188-193.
- [4] 肖惠群, 顾早立, 陶智伟, 等. Fenton 氧化法预处理并提高垃圾渗滤液可生化性的研究. 环境科学学报, 2015, 35(12): 3937-3942.
- [5] 邹长伟. 垃圾填埋场渗滤液的处理技术. 环境与开发, 2001, 16(3): 23-24.
- [6] BOSSMANN S H, OLIVEROS E, GOB S, et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemical enhanced Fenton reactions. Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(28): 5542-5550. DOI:10.1021/jp980129j.
- [7] SHRAWAN K S, WALTER Z T. Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. Waste Management, 2013, 33(1): 81-88. DOI:10.1016/j.wasman.2012.08.005.
- [8] 吴彦瑜, 周少奇, 覃芳慧, 等. Fenton 试剂对垃圾渗滤液中腐殖质的氧化/混凝作用. 化工学报, 2009, 6(10): 2609-2613.
- [9] 张晖, HUANG C P. Fenton 法处理垃圾渗滤液的影响因素分析. 中国给水排水, 2002, 18(3): 14-17.
- [10] VITOR J P V, ELISANGELA M R R, FRANCISCO S M, et al. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solad photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. Water Research, 2011, 45(8): 2647-2658. DOI:10.1016/j.watres.2011.02.019.
- [11] 吴芳芳, 胡家朋. 采用 UV-Fenton 法的垃圾渗滤液处理. 重庆理工大学学报 (自然科学版), 2014, 28(11): 73-76.
- [12] 潘留明, 季民, 王苗苗, 等. 臭氧强化光催化对垃圾渗滤液的深度处理. 环境工程学报, 2008, 2(5): 660-663.
- [13] 夏鹏飞, 魏晓云, 刘锐平, 等. 强化混凝 - 光电氧化组合技术深度处理垃圾渗滤液. 环境科学学报, 2011, 31(1): 13-19.
- [14] TANIA F C V S, RUI F, PETRICK A S, et al. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. Journal of Environmental Management, 2015, 164: 32-40. DOI:10.1016/j.jenvman.2015.08.030.
- [15] 吴彦瑜, 覃芳慧, 赖杨兰, 等. Fenton 试剂对垃圾渗滤液中腐殖酸的去除特性. 环境科学研究, 2010, 23(1): 94-99.
- [16] 成一知, 纪智慧, 朱健池, 等. 混凝 - 紫外光催化氧化法处理垃圾渗滤液的模拟试验. 中南林业科技大学学报, 2011, 31(1): 86-90.
- [17] 卫威, 于可, 陈永利, 等. Fenton 氧化法深度处理垃圾渗滤液的试验研究. 环境保护科学, 2010, 36(4): 14-16.

(责任编辑 马建华 英文审校 刘静雯)