



类 Fenton 氧化法用于填埋场垃圾渗滤液的深度处理

戴 昕, 高 尚, 刘 军, 郭 燕

(南京万德斯环保科技股份有限公司, 江苏南京 210000)

[摘要] 采用膜技术处理垃圾渗滤液时会产生大量难以处理的浓缩液。Fenton 等高级氧化技术可实现对渗滤液的全量化处理, 但存在 H_2O_2 利用率低、催化剂分离困难等问题。类 Fenton 氧化技术可通过引入固相催化剂来克服传统 Fenton 技术的缺陷。采用粒状的多相催化剂(负载 Fe-Cu-Ti 的黏土)作为类 Fenton 催化剂, 以垃圾渗滤液的 MBR 出水为处理对象, 研究该催化剂氧化降解垃圾渗滤液 MBR 出水的性能, 考察初始 pH、 H_2O_2 投加量、催化剂投加量及反应时间对 COD 降解效果的影响, 以及催化剂再生利用的可能性。实验结果表明: 在初始 pH 为 3、 H_2O_2 投加量为废水质量的 2%、催化剂投加量为废水质量 40% 的条件下反应 2 h, 对 MBR 出水的 COD 去除率可达 68.5%。多相催化剂经再生利用 8 次后对 COD 的去除率可达 62.2%, 催化剂质量损失率为 0.003 8%。类 Fenton 反应可有效降低 MBR 出水中的有机物, 后续可进一步耦合强化生化处理单元, 以经济有效地达到《生活垃圾填埋场污染物排放标准》(GB 16889—2008) 要求, 实现垃圾渗滤液的全量化处理目标。

[关键词] 类 Fenton 氧化; 垃圾渗滤液; 催化剂; 再生

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)08-0108-05

Application of Fenton-like oxidation for advanced treatment of landfill leachate

DAI Xin, GAO Shang, LIU Jun, GUO Yan

(Nanjing Wondux Environmental Protection Technology, Co., Ltd., Nanjing 210000, China)

Abstract: The treatment of waste leachate by membrane technology generates a large amount of concentrate which is difficult to treat. Advanced oxidation technologies such as Fenton can achieve full quantitative treatment of leachate, but there are problems such as low utilization of H_2O_2 and difficulties in catalyst separation. Fenton-like oxidation technology can overcome the defects of traditional Fenton technology by introducing solid catalysts. Granular heterogeneous catalyst(Fe-Cu-Ti loaded clay) was used as Fenton-like catalyst to treat MBR effluent of waste leachate, and performance of the catalyst in oxidative degradation of MBR effluent of waste leachate was investigated. The effects of initial pH, H_2O_2 dosage, catalyst dosage and reaction time on the COD degradation were investigated, as well as the possibility of catalyst regeneration. The experimental results showed that the COD removal rate of the MBR effluent could reach 68.5% with the initial pH of 3, the H_2O_2 dosage of 2% of the wastewater mass and the catalyst dosage of 40% of the wastewater mass for 2 hours. The catalyst was regenerated for 8 times and the COD removal rate was 62.2%, and the catalyst mass loss rate was 0.003 8%. Fenton-like reaction can effectively reduce the organic matter in the MBR effluent, which can be further coupled with the biochemical treatment unit, in order to economically and effectively meet the requirements of Standard for Pollution Control on the Landfill Site of Municipal Solid Waste(GB 16889—2008), and achieve the goal of full quantitative treatment of waste leachate.

Key words: Fenton-like oxidation; landfill leachate; catalyst; regeneration

目前国内处理垃圾渗滤液的主流技术为生化+膜组合工艺^[1-3]。该工艺运行较稳定,能够实现垃圾渗滤液的达标处理,但膜易发生污染,寿命较短,维护及更换成本较高,同时产生的浓液处理十分困难^[4-5]。以Fenton反应为代表的高级氧化技术可替代膜工艺实现垃圾渗滤液的全量化处理,逐渐受到人们关注。但该技术存在 H_2O_2 利用率低、催化剂分离困难、铁泥量大、出水易返色等缺点^[6-8]。通过引入固相催化剂形成的类Fenton氧化技术可克服传统Fenton的缺点^[9-10],处理成本大大降低,应用前景广阔。

笔者用自制的类Fenton反应装置对垃圾渗滤液的MBR出水进行处理,研究其最佳运行条件,实现对MBR出水有机物的高效降解,为垃圾渗滤液的全量化处理提供一种思路。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验水样取自某垃圾填埋场的垃圾渗滤液MBR工艺出水,呈黑褐色,COD为1 800 mg/L,氨氮为1 890 mg/L,pH为7。

实验所用多相催化剂为陶粒催化剂,以黏土为载体并掺杂Fe、Cu、Ti后烧结制粒而成,外观为红褐色球状,粒径为5 mm,密度1.78 g/cm³。

实验药剂:双氧水(质量分数27.5%,工业级)、氢氧化钠(质量分数30%)、稀硫酸(质量分数30%)、聚合硫酸铁粉末(PFS,工业级)、阳离子聚丙烯酰胺溶液(CPAM,质量分数0.2%)、阴离子聚丙烯酰胺溶液(APAM,质量分数0.2%)。实验用水为去离子水。

1.2 实验装置及方法

实验采用自制的类Fenton氧化装置,如图1所示。

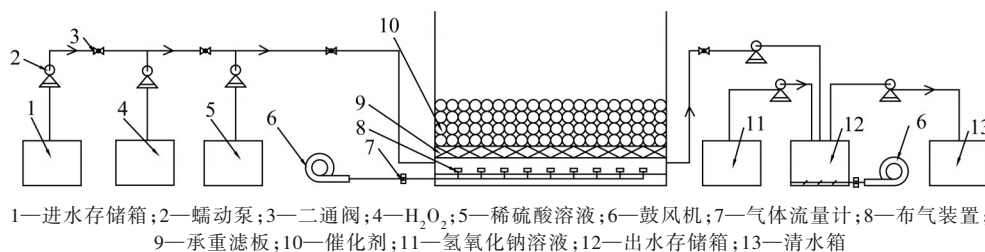


图1 类Fenton氧化装置及工艺流程

Fig. 1 Fenton-like oxidation device and process flow chart

混凝预处理实验:取一定量垃圾渗滤液MBR出水置于1 L烧杯中,磁力搅拌下逐滴加入稀硫酸溶液,控制溶液终点pH为5,随后投加适量PFS粉末,待其溶解后加入一定量的阳离子PAM溶液,先快速搅拌30 s,再慢速搅拌15 s,最后静置10 min。用氢氧化钠溶液调节上清液pH至9,静置沉淀10 min后得到最终混凝出水,置于进水存储箱中。

类Fenton催化氧化实验:用蠕动泵将进水存储箱中预处理后的废水送入已加入适量催化剂的类Fenton反应器中,用适量稀硫酸溶液控制初始pH至一定值,再加入适量 H_2O_2 ,开启鼓风搅拌,调节进气量,使废水、 H_2O_2 与催化剂充分混合反应。反应结束后,用蠕动泵将废水送入出水存储箱,调节pH至9,加入一定量的阴离子PAM溶液,先快速搅拌30 s,再慢速搅拌15 s,静置10 min后将上清液送至清水箱。分别考察初始pH、 H_2O_2 投加量、催化剂投加量及反应时间对MBR出水中COD降解效果的影响。

催化剂再生循环实验:通过类Fenton氧化实验得出催化剂的最佳使用条件。回收催化剂,室温下用去离子水冲洗催化剂2~3次进行再生。在最佳条件下循环再生使用催化剂8次,对比COD去除率、质量损失率考察催化剂的稳定性。

1.3 分析方法

COD采用HJ 828—2017《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》方法测定;pH采用pHS-3C型pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司)测定;催化剂物相采用X'TRA型X射线衍射仪(瑞士ARL公司)分析;催化剂的元素组成采用PHI-5000 Versaprobe型X射线光电能谱仪(日本UIVAC-PHI公司)进行分析;催化剂形貌采用S-3400N II型扫描电子显微镜(日本Hitachi公司)分析。荧光特性采用F-7000荧光分光光度计(日本Hitachi公司)分析。

以质量损失率表征催化剂的机械稳定性,如式(1)所示。

$$\eta = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η ——催化剂的质量损失率, %;

m_0 ——催化剂使用前的质量, g;

m_t ——催化剂使用后的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 对类 Fenton 氧化处理效果的影响

经混凝预处理后, MBR 出水的 COD 由 1 800 mg/L 降至 635 mg/L。选择 H_2O_2 和催化剂的投加量分别为废水质量的 2%、20%, 调节初始 pH 分别为 3、5、7、9, 室温下反应 2 h, 考察初始 pH 对类 Fenton 氧化垃圾渗滤液 MBR 出水效果的影响, 结果如图 2 所示。

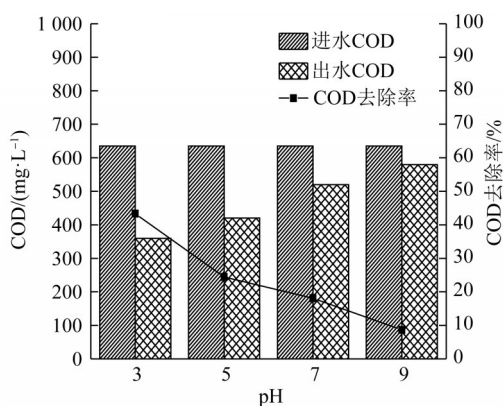


图 2 初始 pH 对类 Fenton 氧化处理效果的影响

Fig. 2 The effect of pH on degradation efficiency of MBR effluent

由图 2 可见, 随着初始 pH 的增加, COD 去除率逐渐降低。初始 pH 为 3 时, 类 Fenton 氧化效果最佳, COD 去除率最大为 43.31%; pH 为 5 时 COD 去除率降至 24.41%; 当 pH 进一步增至 9 时, COD 去除率降至 8.66%。用多相催化剂进行类 Fenton 氧化实验时, 酸性条件下氧化反应更易进行。这是由于酸性条件有利于金属离子的溶出, 其催化 H_2O_2 产生更多 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 使更多的有机物被氧化降解。而提高初始 pH 会导致 H_2O_2 无效分解, 抑制 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 同时溶出的金属离子会形成氢氧化物沉淀, 降低催化效率。因此, 实验确定适宜的初始 pH 为 3。

2.2 H_2O_2 投加量对类 Fenton 氧化处理效果的影响

在多相催化剂投加量为废水质量的 20%、初始 pH 为 3 的条件下, 取 H_2O_2 投加量分别为废水质量的 1%、2%、3%、4%, 室温下反应 2 h, 考察 H_2O_2 投加量对类 Fenton 氧化垃圾渗滤液 MBR 出水效果的影响, 结果如图 3 所示。

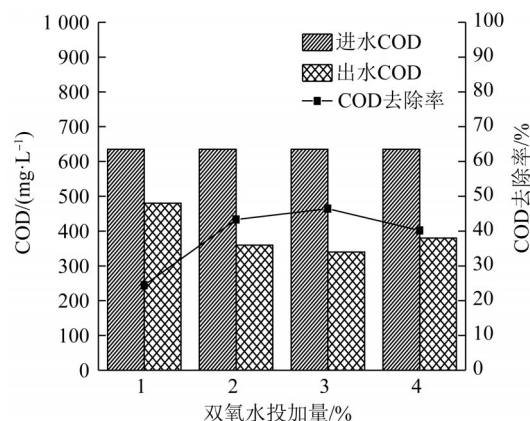


图 3 H_2O_2 投加量对类 Fenton 氧化处理效果的影响

Fig. 3 The effect of hydrogen peroxide dosage on degradation efficiency of MBR effluent

由图 3 可知, 随着 H_2O_2 投加量的增加, COD 去除率逐渐提高: 投加量为 1% 时, COD 去除率可达 24.41%, 投加量增至 2% 时, COD 去除率提升至 43.31%; 后续进一步增加 H_2O_2 投加量, COD 下降趋势变缓。这是由于 H_2O_2 投加量的增加可以促进体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 提高氧化效率。而 H_2O_2 投加量过多时, 过量的 H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应, 使参与反应的 $\cdot\text{OH}$ 数量减少, 氧化效率不再增加, COD 去除效果保持相对稳定。综合考虑成本, 实验确定 H_2O_2 适宜投加量为废水质量的 2%。

2.3 催化剂投加量对类 Fenton 氧化处理效果的影响

在 H_2O_2 投加量为废水质量的 2%, 初始 pH 为 3, 催化剂投加量分别为废水质量的 10%、20%、30%、40% 的条件下, 室温下反应 2 h, 考察催化剂投加量对类 Fenton 氧化垃圾渗滤液 MBR 出水效果的影响, 结果如图 4 所示。

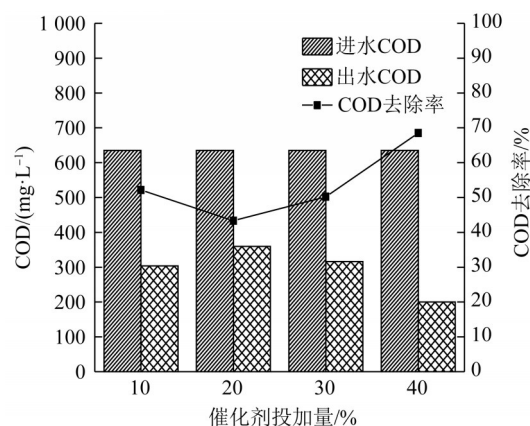


图 4 催化剂投加量对类 Fenton 氧化处理效果的影响

Fig. 4 The effect of catalyst dosage on degradation efficiency of MBR effluent

由图4可见,催化剂投加量由10%逐渐增加到30%时COD去除率变化不大,进一步增至40%时,去除效果明显提升,此时COD去除率最大为68.5%。分析认为,催化剂投加量增大后,体系中的活性组分增加,可以促进 H_2O_2 分解获得更多的 $\cdot\text{OH}$,提高氧化效率。综合考虑成本及效率,选取催化剂投加量为废水质量的40%。

2.4 反应时间对类Fenton氧化处理效果的影响

在 H_2O_2 投加量为废水质量的2%、初始pH为3,催化剂投加量为废水质量的40%的条件下,室温下反应2、3、4、5 h,考察反应时间对类Fenton氧化垃圾渗滤液MBR出水效果的影响,结果如图5所示。

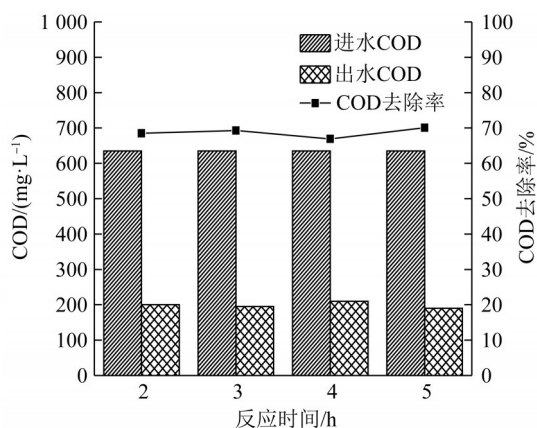
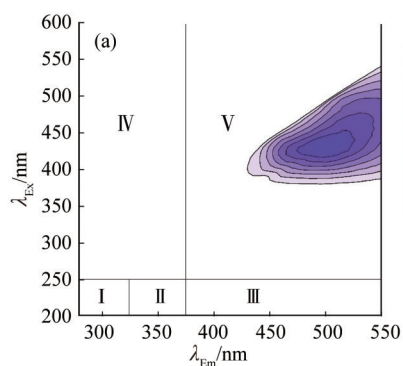


图5 反应时间对类Fenton氧化处理效果的影响

Fig. 5 The effect of reaction time on degradation efficiency of MBR effluent



由图5可知,随着反应时间的增加,去除率基本保持稳定,反应2 h时COD去除率即可达到较高水平,进一步延长反应时间对提升氧化效果的影响不大。因此实验选择2 h为适宜的反应时间。

2.5 催化剂的再生性能

为了评估催化剂再生后的催化效率及机械稳定性,进行多次实验,实验条件:初始pH为3, H_2O_2 投加量为废水质量的2%,催化剂投加量为废水质量的40%,反应时间2 h,催化剂经回收再生后再次进行实验,重复多次。催化剂再生实验结果见表1。

表1 催化剂再生对类Fenton氧化处理效果的影响

Table 1 The effect of catalyst regeneration on degradation efficiency of MBR effluent

再生次数/次	1	2	3	4	5	6	7	8
COD去除率/%	68.5	70.1	65.4	71.7	81.1	68.5	55.9	62.2
质量损失率/%	0	0	0	0	0	0.002	0.003 5	0.003 8

由表1可见,催化剂经8次再生后,质量损失率仅为0.003 8%,稳定性好,对MBR出水的COD去除率为62.2%,仍具有良好的催化性能。但相比于初始的COD去除率(68.5%)出现下降趋势,这是由于催化剂使用过程中表面的活性位点逐渐被占据,同时表面负载的活性组分也存在溶出和机械磨损现象,导致催化剂性能下降。

2.6 荧光特性分析

MBR出水经类Fenton氧化处理前后的3D-EEMs图如图6所示。

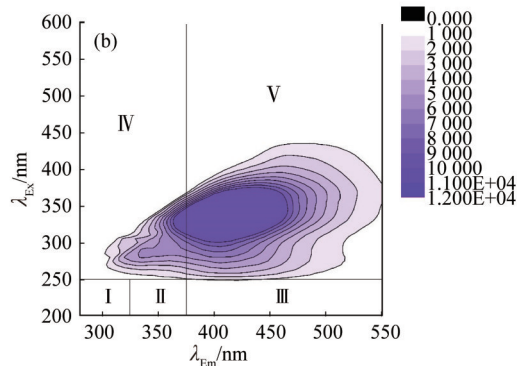


图6 类Fenton氧化处理前(a)、处理后(b)的MBR出水荧光特性

Fig. 6 Fluorescence characteristics after Fenton-like oxidation treatment

由图6(a)可见,MBR出水的特征荧光峰位于 $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}} = (430\sim 460)\text{ nm}/(440\sim 530)\text{ nm}$,属于紫外区类腐殖酸。一般认为有机质的腐殖化程度越高,苯

环结构含量越多,芳烃类化合物缩合度越高,其对应的腐殖质荧光峰的激发波长就越长^[11]。由此可知,该垃圾渗滤液处于老龄化阶段,这与其填埋时间较

长有关。图 6(b) 中, 特征荧光峰位于 $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}=(300\sim 400)\text{ nm}/(370\sim 460)\text{ nm}$ 。经过混凝沉淀和类 Fenton 氧化处理后, 类腐殖酸荧光信号出现激发波长和发射波长的同时蓝移, 这主要是由于类 Fenton 氧化反应破坏了共轭双键, 降低了芳香环的数量, 导致荧光发色团的激发或发射波长向短波方向移动^[12]。

实验结果表明, 类 Fenton 反应可有效降低 MBR 出水中的有机物。如要将 COD 进一步降至 100 mg/L 以下, 达到《生活垃圾填埋场污染物排放标准》(GB 16889—2008) 要求, 后续可进一步耦合强化生化处理单元, 实现垃圾渗滤液的全量化处理目标。

3 结论

(1) 采用多相催化剂进行类 Fenton 氧化处理垃圾渗滤液 MBR 出水, 能够破坏有机物的共轭双键, 降低芳香环数量, 提高废水的可生化性, 为后续耦合强化生化进一步降低有机物奠定基础。与传统膜处理技术相比, 该技术应用过程中无浓缩液产生, 为实现垃圾渗滤液的全量化处理提供了思路。

(2) 与传统均相催化剂相比, 使用的固态非均相催化剂具有投加量少、稳定性高的优势, 经 8 次再生后, 在保证处理效率的基础上质量损失率仅为 0.003 8%, 再生循环利用率。相比传统 Fenton 处理技术, 该技术可大幅降低产泥量, 减少二次污染, 有利于实际工程应用中的运营维护。

参考文献

- [1] 王怡然, 李江, 李彦澄, 等. 贵阳某垃圾焚烧发电厂渗滤液处理回用工程设计[J]. 中国给水排水, 2021, 37(6): 91-95.
WANG Yiran, LI Jiang, LI Yancheng, et al. Design of leachate treatment and reuse project for a solid waste incineration power plant in Guiyang[J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(6): 91-95.
- [2] 袁维芳, 王浩, 汤克敏, 等. 垃圾渗滤液处理技术及工程化发展方向[J]. 环境保护科学, 2020, 46(1): 76-83.
YUAN Weifang, WANG Hao, TANG Kemin, et al. Landfill leachate treatment techniques and engineering development direction: A review [J]. Environmental Protection Science, 2020, 46 (1): 76-83.
- [3] 曲磊, 杨晓超, 陈珊. 膜技术在垃圾渗滤液处理中的应用现状及存在问题[J]. 化工技术与开发, 2014, 43(12): 42-44.
QU Lei, YANG Xiaochao, CHEN Shan. Application status of membrane technologie in landfill leachate treatment and existing problems[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2014, 43(12): 42-44.
- [4] 张皓贞, 张超杰, 张莹, 等. 垃圾渗滤液膜过滤浓缩液处理的研究进展[J]. 工业水处理, 2015, 35(11): 9-13.
ZHANG Haozhen, ZHANG Chaojie, ZHANG Ying, et al. Research progress in the treatment of concentrated solution produced from landfill leachate treated by membrane filtration[J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(11): 9-13.
- [5] 杨金明, 钱龙, 杨玉军, 等. 垃圾渗滤液膜过滤浓缩液处理技术研究进展[J]. 广东化工, 2019, 46(5): 146-148.
YANG Jinming, QIAN Long, YANG Yujun, et al. Research progress in the treatment of concentrated landfill leachate by membrane filtration [J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46 (5): 146-148.
- [6] MARTINS R C, SILVA A M T, CASTRO-SILVA S, et al. Advanced oxidation processes for treatment of effluents from a detergent industry [J]. Environmental Technology, 2011, 32 (9/10): 1031-1041.
- [7] XU Lejin, WANG Jianlong. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 256-264.
- [8] 冯勇, 吴德礼, 马鲁铭. 铁氧化物催化类 Fenton 反应[J]. 化学进展, 2013, 25(7): 1219-1228.
FENG Yong, WU Deli, MA Luming. Iron oxide catalyzed Fenton-like reaction[J]. Progress in Chemistry, 2013, 25(7): 1219-1228.
- [9] 张欣, 杨鹏辉, 李金灵, 等. 非均相负载型 Fenton 催化剂处理有机废水的研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(8): 2254-2259.
ZHANG Xin, YANG Penghui, LI Jinling, et al. Advances in the treatment of organic wastewater with heterogeneous supported Fenton catalyst[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(8): 2254-2259.
- [10] WANG Manlin, FANG Guodong, LIU Peng, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-CD}$ nanocomposite as heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol (4-CP) [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 188: 113-122.
- [11] SHAO Zhenghao, HE Pinjing, ZHANG Dongqing, et al. Characterization of water-extractable organic matter during the biostabilization of municipal solid waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3): 1191-1197.
- [12] 贾陈忠, 王焰新, 张彩香. 光催化氧化处理过程中渗滤液溶解性有机物组分的三维荧光光谱变化特征[J]. 分析化学, 2012, 40(11): 1740-1746.
JIA Chenzhong, WANG Yanxin, ZHANG Caixiang. Variation characteristics of 3D-excitation emission matrix fluorescence spectra of dissolved organic matter from landfill leachate during photocatalytic degradation [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(11): 1740-1746.

[作者简介] 戴昕(1983—), 硕士, 高工。电话: 18094242008, E-mail: nanbei-001@163.com。

[收稿日期] 2022-07-07(修改稿)