

# 垃圾渗滤液的 Fenton 氧化预处理研究

朱兆连<sup>1,2</sup>, 孙敏<sup>1</sup>, 王海玲<sup>1</sup>, 张雪英<sup>1</sup>, 李爱民<sup>2</sup>

1. 南京工业大学环境学院, 南京 210009; 2. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093

**摘要:**采用 Fenton 氧化法对垃圾渗滤液进行预处理, 考察了渗滤液初始 pH 值、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 投加量、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> 投加的物质比及氧化反应时间等对 Fenton 氧化处理效果的影响, 获得 Fenton 氧化处理垃圾渗滤液的最佳工艺条件: 初始 pH=3.0, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 5.0 mL·L<sup>-1</sup>, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 投加量为 3.48 g·L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> 物质的量比为 4:1, 反应时间为 1.5 h。最佳条件下处理后垃圾渗滤液 COD 为 5 220 mg·L<sup>-1</sup>, COD 去除率达 57.8%。凝胶渗透色谱和三维荧光光谱分析结果表明, 垃圾渗滤液中主要含有腐殖酸类大分子物质, 经 Fenton 氧化后降解变成小分子化合物。

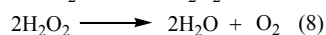
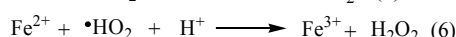
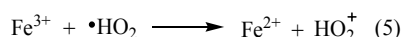
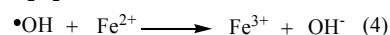
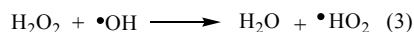
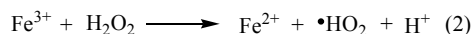
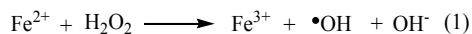
**关键词:**垃圾渗滤液; Fenton 氧化; 凝胶渗透色谱; 三维荧光光谱

中图分类号: X705

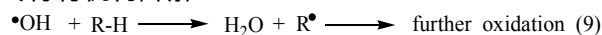
文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2010) 10-2484-05

垃圾渗滤液中含有许多重金属、“三致”物质和内分泌干扰物质, 成分复杂、毒性大、色泽深、有恶臭, 如果不进行有效处理会严重污染地下水和土壤, 危害人体健康。对垃圾渗滤液的处理研究已成为国内外环境工程领域的热点与难点<sup>[1-4]</sup>, 随着垃圾填埋时间的增加, 垃圾渗滤液中氨氮浓度越来越高, 腐殖酸等难生物降解的大分子物质增多, 废水可生化性越来越差, 采用生物技术进行处理效果不理想<sup>[5]</sup>。物化法由于工艺简便, 污染物去除效率高, 受水质水量变化影响小, 出水水质稳定, 受到越来越多的关注<sup>[6]</sup>。尤其是高级氧化法能够破坏腐殖酸等大分子难降解化合物的稳定结构, 使其转化成小分子易生物降解的化合物, 还能起到脱色除臭的效果, 且不受重金属、盐和水质变化的影响, 在处理高浓度垃圾渗滤液方面有很好的应用前景<sup>[7-8]</sup>。Fenton 氧化是一种高级氧化技术, 利用 Fe<sup>2+</sup> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应产生强氧化性的羟基自由基(·OH)降解各种有毒和难降解化合物。Fenton 试剂价格低, 反应条件温和, 操作简便, 无二次污染, 已经被广泛用于处理多种高浓度有机废水<sup>[9-10]</sup>。Fenton 氧化降解有机物的自由基反应机理如下:



产生的·OH 直接和有机物发生自由基链式反应, 最终将有机物降解:



本文尝试采用 Fenton 氧化法对垃圾渗滤液进行处理, 考察初始 pH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 投加量、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> 物质的量比和反应时间等因素对 Fenton 氧化处理垃圾渗滤液效果的影响。测定垃圾渗滤液 Fenton 氧化处理前后有机物分子尺寸和荧光光谱的变化, 推测有机物去除机理, 为 Fenton 氧化工艺处理垃圾渗滤液提供实验依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂、仪器和分析方法

双氧水(30%)、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、HgSO<sub>4</sub>、试亚铁灵、NaOH 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等均为分析纯。主要仪器有 JJ-4 型六联电动搅拌器和 PHS-2 型酸度计。废水化学需氧量(COD)的测定采用重铬酸钾法(GB11914—89), 色度测定采用稀释倍数法(GB11903—89), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 测定采用纳氏试剂比色法(GB7478—87), BOD<sub>5</sub> 测定采用稀释与接种法(GB7488—87), pH 采用 pHB-2 型酸度计测定。

垃圾渗滤液中有机物的分子尺寸采用凝胶渗透色谱仪(美国 Alltech 公司)测定: TSK-gel G3000PWXL 色谱柱(7.8 mm×300 mm, 日本 Tosoh 公司), 流动相为 pH=6.8 (0.004 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>+Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 乙酸钠)的水溶液, 流速为 0.6 mL·min<sup>-1</sup>, 柱温为 25 °C; 进样体积为 20 μL, 检测波长为 254 nm。

垃圾渗滤液中有机物的三维荧光光谱(F3010,

基金项目: 国家自然科学基金项目(50778088); 国家 863 高技术研究发展计划项目(SQ2009AA06XK1482331); 江苏省自然科学基金项目(BK2010559)

作者简介: 朱兆连(1978年生), 男, 讲师, 博士, 主要从事水污染控制与资源化研究。E-mail: zlnju@sina.com

收稿日期: 2010-09-09

日立公司)测定条件:激发波长200~480 nm,发射扫描波长300~650 nm,带通:Bex=5 nm,Bem=10 nm,光电管倍增700 V,响应时间-自动方式(0.001 ns)。使用SigmaPlot 软件进行3DEEM数据处理。

实验中处理的垃圾渗滤液取自南京市某垃圾填埋场,测得pH在8.0左右,COD为12360 mg·L<sup>-1</sup>,BOD<sub>5</sub>为2050 mg·L<sup>-1</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N为1750 mg·L<sup>-1</sup>,色度为1024倍。

## 1.2 实验方法

取100 mL垃圾渗滤液置于500 mL烧杯中,用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或NaOH溶液调节pH值,边搅拌边依次加入一定量的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和双氧水,搅拌反应一段时间后用NaOH溶液调节pH到8.0左右,静置沉淀30 min,取上层清液测定COD。取样测定最佳Fenton工艺条件氧化处理前后有机物分子尺寸和三维荧光光谱的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 初始pH值对Fenton氧化处理垃圾渗滤液的影响

取6份100 mL垃圾渗滤液,分别调节pH值为2.0、3.0、4.0、5.0、6.0和7.0,然后加入5.0 mL·L<sup>-1</sup>的双氧水和1.39 g·L<sup>-1</sup>的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,搅拌反应1.5 h,反应后调节pH值到8.0,静置30 min后取上层清液测定COD,实验结果如图1所示。

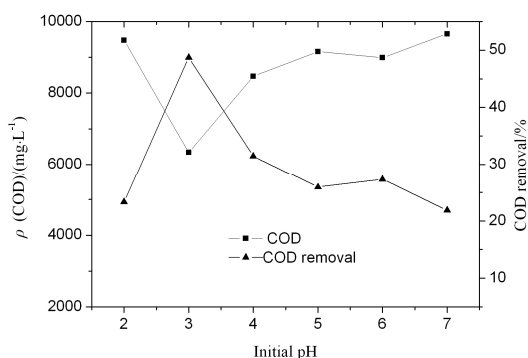


图1 初始pH对Fenton氧化去除垃圾渗滤液COD的影响  
Fig.1 Effect of the initial pH on the COD of the leachate treated by Fenton process

由图1可以看出,垃圾渗滤液初始pH值对Fenton氧化处理效果影响显著。pH>3.0,随着pH的增加COD去除效果迅速下降。这是由于随着pH升高,H<sup>+</sup>浓度降低,H<sup>+</sup>不足会抑制H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解产生·OH的过程;pH升高会加速H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解为H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>,使铁离子转化成羟基氧化铁甚至生成沉淀,催化剂发生钝化,催化活性降低;pH升高还会增强碳酸根和重碳酸根与·OH的反应,降低OH的氧化

势,因而对COD的去除效果明显降低。pH过低同样不利于Fenton氧化处理效果,这是因为pH过低时Fe<sup>2+</sup>易生成的催化活性较低的[Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup>,而且过多的H<sup>+</sup>会和·OH反应,降低·OH浓度,抑制Fe<sup>3+</sup>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的反应,还会与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反应生成稳定的[H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>,降低了Fe<sup>2+</sup>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的反应活性<sup>[11]</sup>。pH在3.0左右时,Fe<sup>2+</sup>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>比较稳定,有利于·OH的产生,因此对垃圾渗滤液COD去除率最高,达到48.7%。

### 2.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与Fe<sup>2+</sup>物质的量比对Fenton氧化处理垃圾渗滤液的影响

调节垃圾渗滤液初始pH值为3.0,固定双氧水用量为1.0 mL·L<sup>-1</sup>,变化FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O投加量分别为2.78、1.39、0.695、0.46、0.348和0.278 g·L<sup>-1</sup>,即H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>物质的量比分别为1:1、2:1、4:1、6:1、8:1和10:1,反应1.5 h后调节pH值到8.0,静置30 min后取上层清液测定COD,实验结果如图2

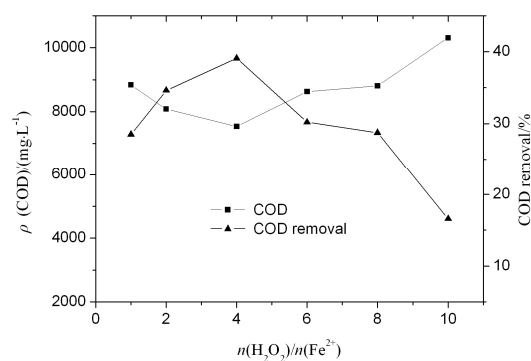


图2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与Fe<sup>2+</sup>投加物质的量比对Fenton氧化去除垃圾渗滤液COD的影响  
Fig.2 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to Fe<sup>2+</sup> molar ratio on the COD of leachate treated by Fenton process

所示。

由图2可以看出,当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>比小于4:1时,随着投加比例的增加,出水COD随之下降,处理效果增强;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>比例大于4:1时,随着投加比例的增加,出水COD质量浓度迅速上升,处理效果变差。这是由于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>比例过大,过量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>会与·OH发生反应,从而影响·OH对有机物的氧化降解效果,同时Fe<sup>2+</sup>不足也会降低氧化后的混凝效果<sup>[12]</sup>;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>比例过小,产生的·OH会被过量的Fe<sup>2+</sup>所消耗,导致氧化降解效果下降。此外,过量的铁离子还会增加出水的总溶解性固体(TDS)和电导率,增加铁泥量和后续处理费用<sup>[13]</sup>,因此Fenton氧化工艺铁投加量不宜过多。

### 2.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对Fenton氧化处理垃圾渗滤液的影响

## 影响

固定初始 pH 为 3.0,  $H_2O_2$  与  $Fe^{2+}$  投加比为 4:1, 变化  $H_2O_2$  投加量分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、

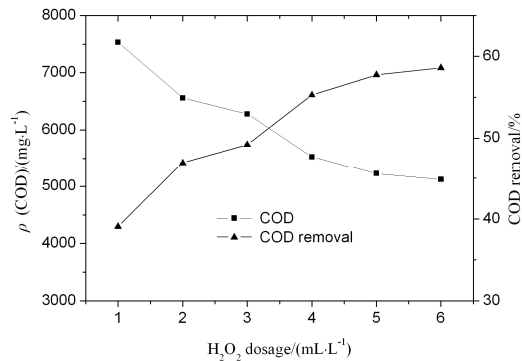


图3  $H_2O_2$ 投加量对Fenton氧化去除垃圾渗滤液COD的影响

Fig.3 Effect of  $H_2O_2$  dosages on COD of leachate treated by Fenton process

$6.0 mL \cdot L^{-1}$ , 反应 1.5 h 后调节 pH 值到 8.0, 静置 30 min 后取上层清液测定 COD, 实验结果如图 3 所示。

由实验结果(图 3)可以看出, 随着  $H_2O_2$  投加量的增加, Fenton 氧化对 COD 的去除效果增强, 这是由于在固定  $H_2O_2/Fe^{2+}$  比例条件下,  $H_2O_2$  投加量越大, 产生的·OH 就越多, 因此氧化能力越强。但是  $H_2O_2$  投加量超过  $5.0 mL \cdot L^{-1}$  以上时, 去除效果趋于稳定, 这可能是由于垃圾渗滤液中易氧化降解的物质是一定的, 因而消耗的  $H_2O_2$  也是一定的, 所以过量的  $H_2O_2$  没有提高处理效果。综合考虑处理成本等因素, 本实验选择  $H_2O_2$  最佳投加量为  $5.0 mL \cdot L^{-1}$ 。

#### 2.4 反应时间对 Fenton 氧化处理垃圾渗滤液的影响

固定初始 pH 值为 3.0,  $H_2O_2$  投加量为  $5.0 mL \cdot L^{-1}$ ,  $H_2O_2$  与  $Fe^{2+}$  投加比为 4:1 的条件下, 控制反应时间分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0

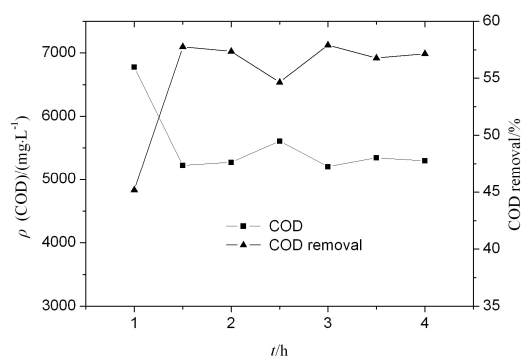


图4 反应时间对 Fenton 氧化去除垃圾渗滤液 COD 的影响

Fig.4 Effect of reaction time on COD of leachate treated by Fenton process

h, 反应完后调节 pH 值到 8.0, 静置 30 min 后取上层清液测定 COD, 实验结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 反应时间由 1.0 h 延长至 1.5 h, COD 去除率由 45.2% 提高到 57.8%, 去除效率明显提高, 进一步延长反应时间, 去除效果变化不大, 这表明 Fenton 氧化 1.5 h, 垃圾渗滤液中能够被氧化降解的污染物已经基本被去除。

#### 2.5 Fenton 氧化处理前后垃圾渗滤液中有机物分子尺寸的变化

凝胶渗透色谱通过化合物在色谱填料中保留时间的不同, 实现不同分子尺寸化合物的分离和测定, 有机物分子尺寸越大保留时间越短, 分子尺寸越小保留时间越长。由图 5 和图 6 可以看出, 垃圾渗滤液经过 Fenton 氧化处理后, 分子尺寸大的物质峰明显减少, 小分子物质峰明显增强, 这表明经过

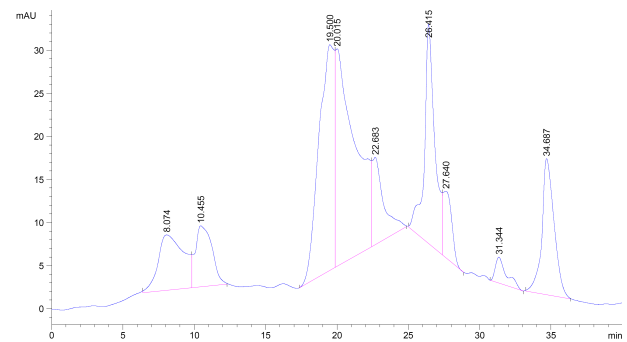


图5 垃圾渗滤液的凝胶渗透色谱图

Fig.5 GPC graph of landfill leachate

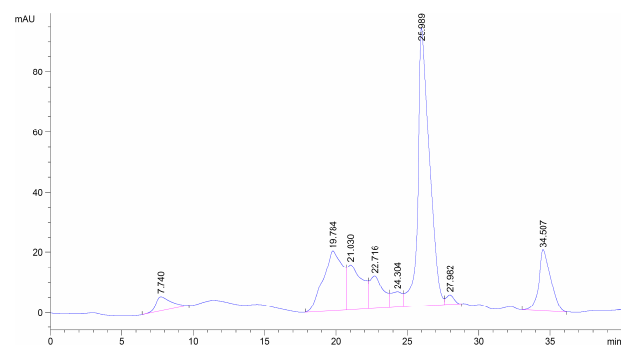


图6 Fenton 氧化处理后垃圾渗滤液的凝胶渗透色谱图

Fig.6 GPC graph of landfill leachate treated by Fenton process

Fenton 氧化处理后垃圾渗滤液中的大分子物质被氧化降解为小分子产物。

#### 2.6 垃圾渗滤液 Fenton 氧化处理前后三维荧光光谱的变化

由图 7 和图 8 垃圾渗滤液 Fenton 氧化处理前后的三维荧光光谱可以看出, 垃圾渗滤液中主要含有腐殖酸类物质 (激发波长  $\lambda_{ex}=315\sim340$  nm 发射波长  $\lambda_{em}=430\sim450$  nm) [14], 腐殖酸类物质来源于垃圾的腐殖化过程, 通常分子量较大, 难生物降解。经过

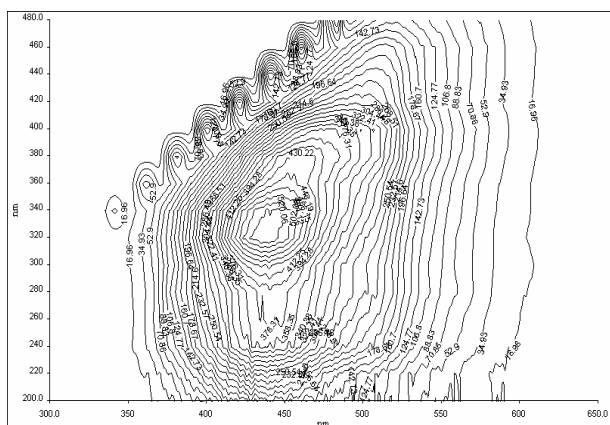


图7 垃圾渗滤液的三维荧光光谱图

Fig.7 3DEEM fluorescence spectroscopy of landfill leachate

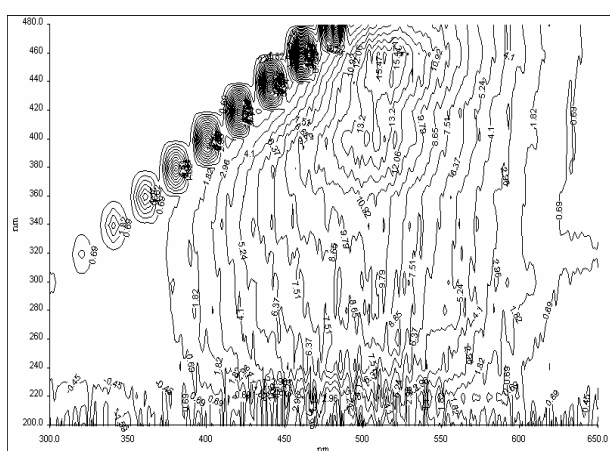


图8 Fenton氧化处理后垃圾渗滤液的三维荧光光谱图

Fig.8 3DEEM fluorescence spectroscopy of landfill leachate treated by Fenton process

Fenton氧化处理后这些腐殖酸类物质的荧光特征峰消失,表明处理后垃圾渗滤液中的腐殖酸类物质已经被完全氧化降解,变成一些小分子化合物,因而氧化后的三维荧光光谱中没有荧光特征峰。但是腐殖酸类物质并没有被完全矿化变成二氧化碳和水,只是降解生成许多小分子化合物,因此Fenton氧化后渗滤液中仍然残有较高的COD,这与前面COD和凝胶渗透色谱的测定结果一致。许多高质量浓度废水采用Fenton氧化处理,不一定需要完全矿化,只要变成一些易生物降解的小分子产物,有利于后续的生物处理就可,同时还可以节省化学试剂、降低处理成本<sup>[15]</sup>。

### 3 结论

初始pH和 $H_2O_2/Fe^{2+}$ 物质的量比主要通过增加或降低 $\cdot OH$ 的产生效率对Fenton氧化处理垃圾渗滤液产生显著影响,pH和 $H_2O_2/Fe^{2+}$ 物质的量比过高和过低都不利于处理效果;增加 $H_2O_2$ 和 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量(固定 $H_2O_2/Fe^{2+}$ 物质的量比)和反应时间有利于

提高Fenton氧化处理效果。实验得到Fenton氧化处理垃圾渗滤液的最佳工艺条件:初始pH=3.0, $H_2O_2$ 的投加量为 $5.0 mL \cdot L^{-1}$ , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的投加量为 $3.48 g \cdot L^{-1}$ , $H_2O_2$ 与 $Fe^{2+}$ 投加比为4:1,反应时间为1.5 h,处理后垃圾渗滤液的COD为 $5220 mg \cdot L^{-1}$ ,COD去除率为57.8%。

垃圾渗滤液中主要含有腐殖酸类大分子物质,经Fenton氧化处理后腐殖酸类大分子物质被氧化降解生成小分子物质。由于并没有被完全矿化,处理后出水残余的COD仍然较高。该方法可以作为垃圾渗滤液的预处理工艺,出水再经生化或膜滤等工艺实现达标排放。

### 参考文献:

- [1] RENO S, GIVAUDAN J G, POULAIN S, et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 468-493.
- [2] 楼紫阳, 赵由才, 柴晓利, 等. 垃圾填埋场渗滤液性质研究进展[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(5): 358-362.  
LOU Ziyang, ZHAO Youcai, CHAI Xiaoli, et al. The research trend of the leachate in waste landfill[J]. Environmental Pollution and Control, 2005, 27(5): 358-362.
- [3] ASAKURA H, MATSUTO T, TANAKA N. Behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan[J]. Waste Management, 2004, 24(6): 613-622
- [4] 黄崑, 黄峙, 吕颂辉. 螺旋藻(*Spirulina*)对垃圾填埋渗滤液污染物的净化作用[J]. 生态环境, 2006, 15(3): 509-512.  
HUANG Kun, HUANG Zhi, LV Songhui. Removal effects of microalga (*Spirulina platensis*) on landfill leachate purification[J]. Ecology and Environment, 2006, 15(3): 509-512.
- [5] KANG K, SHIN H S, PARK H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications[J]. Water Research, 2002, 36(16): 4023-4032.
- [6] COTMAN M, GOTVAJN A Z. Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1/3): 298-305.
- [7] WU J J, WU C, MA H, et al. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes[J]. Chemosphere, 2004, 54(7): 997-1003.
- [8] DENG Y, ENGLEHARDT J D. Electrochemical oxidation for landfill leachate[J]. treatment Waste Management, 2007, 27(3): 380-388.
- [9] RIVAS F J, BELTRAN F J, FRADES J, et al. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent[J]. Water Research, 2001, 35(2): 387-396.
- [10] MARTINS R C, ROSSI A F, QUINTA-FERREIRA R M. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1/3): 716-721.
- [11] DENG Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1/2): 334-340.

- [12] 徐苏云, 何品晶, 唐琼瑶, 等. Fenton法处理类长填龄渗滤液的氧化和絮凝作用[J]. 环境科学研究, 2008, 21(4): 20-24.  
XU Suyun, HE Pinjing, TANG Qiongyao, et al. Roles of oxidation and coagulation during Fenton treatment of mature leachate[J]. Research of Environmental Sciences, 2008, 21(4): 20-24.
- [13] DENG Y, ENGLEHARDT J D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process[J]. Water Research, 2006, 40(20): 3683-3694.
- [14] 吉芳英, 谢志刚, 黄鹤, 等. 垃圾渗滤液处理工艺中有机污染物的三维荧光光谱[J]. 环境工程学报, 2009, 3(10): 1793-1788.  
JI Fangying, XIE Zhigang, HUANG He, et al. Three dimensional excitation-emission fluorescence spectra of dissolved organic matter in landfill leachates treatment process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(10): 1793-1788.
- [15] Wu Y Y, Zhou S Q, QIN F H, et al. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2010, 88(4): 276-284.

## Pretreatment of landfill leachate by Fenton process

ZHU Zhaolian<sup>1,2</sup>, SUN Min<sup>1</sup>, WANG Hailing<sup>1</sup>, ZHANG xueying<sup>1</sup>, LI Aimin<sup>2</sup>

1. College of Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China

**Abstract:** Fenton process was tried to pretreat landfill leachate in this paper. The effect of operating conditions such as initial pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O dosage, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to Fe<sup>2+</sup> molar ratio, and reaction time on the efficacy of Fenton process was investigated. The optimum operating conditions of Fenton process were as follows: initial pH was around 3.0, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage was 5.0 mL·L<sup>-1</sup>, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O dosage was 3.48 g·L<sup>-1</sup>, the molar ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O was 4:1, and reaction time was 1.5 h. The landfill leachate COD after Fenton process under the optimum conditions decreased to 5 220 mg·L<sup>-1</sup> and COD removal reached 57.8%. Gel permeation chromatography (GPC) and three-dimensional fluorescent spectroscopy (3DEEM) results indicated that large molecular humic matters, the major components in landfill leachate, were removed and decomposed into small molecular compounds after Fenton process.

**Key words:** landfill leachate; Fenton process; gel permeation chromatography (GPC); three-dimensional fluorescent spectroscopy (3DEEM)