

试验研究

Fenton 试剂处理生活垃圾焚烧厂渗滤液
MBR 出水的研究

陈丽,刘兰英,陈竹,王春

(中国天楹股份有限公司,江苏南通 226600)

摘要:采用 Fenton 氧化法对生活垃圾焚烧厂渗滤液 MBR 出水开展试验研究,考察了初始 pH 值、 H_2O_2 投加量和 Fe^{2+} 投加量对处理效果的影响,分析了最佳反应条件下的处理效果和药剂成本。结果表明:在初始 pH=4~5、 Fe^{2+} 投加量 ≥ 2.5 mmol/L、 H_2O_2 加量=33.6~62.5 mmol/gCOD 的条件下,Fenton 氧化出水 COD 可下降至 121 mg/L,B/C 由 0.016~0.019 上升至 0.288~0.331,Fenton 氧化法药剂成本为 1.14~5.67 元/吨水。

关键词:Fenton;生活垃圾焚烧厂;渗滤液;COD;可生化性

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2018)01-0027-04

STUDY ON TREATMENT OF MSW INCINERATION PLANT
LEACHATE MBR EFFLUENT BY FENTON PROCESS

CHEN Li, LIU Lan-ying, CHEN Zhu, WANG Chun

(China Tianying Inc., Nantong 226600, China)

Abstract:The impacts of initial pH value, dosage of H_2O_2 and $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ on Fenton process in treating MBR effluent of leachate from two different municipal solid waste (MSW) incineration plants were investigated. The effect and chemical cost of Fenton process were analyzed. Under the optimum conditions (initial pH=4~5, $[Fe^{2+}] \geq 2.5$ mmol/L, and $[H_2O_2]=33.6 \sim 62.5$ mmol/gCOD), COD concentration decreases to 121 mg/L, B/C ratio increases from 0.016~0.019 to 0.288~0.331, and the chemical cost of Fenton process is 1.14~5.67 yuan/t.

Key words: Fenton; MSW incineration plant; leachate; COD; biodegradability.

垃圾渗滤液 MBR 出水 COD 的极限浓度为 300~800 mg/L,不能进一步降低^[1]。这是由于该部分 COD 几乎全由水溶性腐殖质组成^[2]。腐殖质是生物残体在自然水体和土壤中经过长期的物理、化学和生物作用形成的一种褐色或黑色无定形胶态复合物^[3],为具有羟基结构的高分子量芳香族聚合物^[4],其结构相对稳定,不易被微生物降解^[3-4],在自然环境中最长可保留 500 年之久^[5]。

Fenton 试剂自被发现以来,被广泛应用于难生化废水。Fenton 试剂是 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的混合物,二

者在水中发生如下反应:



生成的 $HO \cdot$ 氧化还原电位高达 2.80V,较 O_3 高 0.73 V,氧化能力强,另外, Fe^{3+} 水解成 $Fe(OH)_3$ 沉淀,还可起到混凝的作用。

本文采用 Fenton 试剂处理渗滤液 MBR 出水,试图利用其强氧化能力氧化降解水中的腐殖质,利用其混凝能力混凝去除腐殖质。

1 材料与amp;方法

1.1 试验水质

收稿日期:2017-08-06

第一作者简介:陈丽 1987- 江苏省南通人 毕业于南京理工大学 硕士、工程师,主要研究方向:三废治理。

为验证试验结果的普适性,实验水样取自两家不同的生活垃圾焚烧发电厂 MBR 出水。这两家电厂渗滤液的前端水处理工艺相同,如图 1 所示。水样 COD_{Cr} 均为 350~650 mg/L。

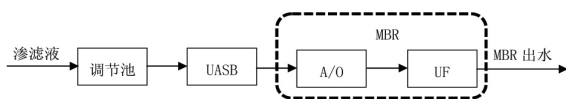


图 1 渗滤液处理工艺

1.2 试验药剂

FeSO₄·7H₂O(北京化学试剂公司,分析纯);

H₂O₂(北京化学试剂公司,30%)。

1.3 试验方法

试验方法同文献^[6]。取水样于烧杯中,用硫酸和氢氧化钠调节 pH 值,加入七水合硫酸亚铁,搅拌均匀,再滴加双氧水,搅拌反应。反应完全后(过夜),用氢氧化钠调节 pH 值至 10 左右,搅拌絮凝,用滤纸过滤。取滤液,加热回流 5 min,以分解去除残留的 H₂O₂,待冷却后,测 COD_{Cr}。其中, COD_{Cr} 采用《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB11914-89)测定,pH 采用玻璃电极法测定。

1.4 指标测试方法

COD 测试采用 GB 11914-89 中的标准方法^[7],BOD₅ 的测定按 HJ 505-2009 中的标准方法。COD 去除率

$$\text{COD} = (C_r - C_0) / C_0$$

其中, C₀ 为原水 COD 浓度, C_r 为反应后 COD 浓度。

2 结果与讨论

2.1 Fenton 处理垃圾渗滤液 MBR 出水的影响因素分析

2.1.1 初始 pH 值

初始 pH 值影响反应(1)和(2)的平衡。反应(1)比反应(2)快几个数量级,为主反应。pH 值过低,反应(1)的初始反应速度过快,反应(2)的初始反应速度过慢,Fe²⁺被快速消耗,之后反应(1)速度骤减,不利于 Fenton 氧化的稳定进行。pH 值过低还会影响混凝,导致协同混凝效果不理想。pH 值过高,反应(1)受到抑制,反应速度减慢。pH 值过

高甚至会导致 Fe²⁺沉淀,反应无法进行。一般 pH 值范围控制在 2~6。图 2 为两家电厂渗滤液 MBR 出水在不同初始 pH 值下芬顿氧化的效果。其它试验参数为:双氧水加量 62.5 mmol/gCOD;亚铁离子加量 5 mmol/L。

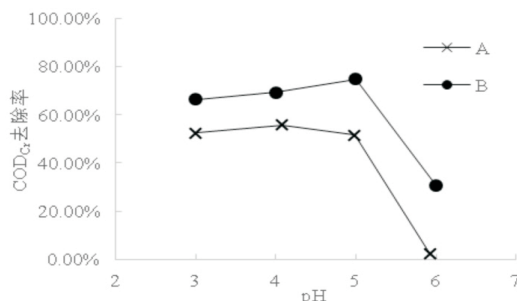


图 2 pH 值对 COD 去除率的影响

由图 2 可知,COD 去除率随初始 pH 值呈先缓慢上升后急速下降的特点。Fenton 反应去除 COD 的最佳 pH 随水样不同而变化,分别为 pH_A=4、pH_B=5。这与其他文献中报道的结果一致,Fenton 试剂处理垃圾渗滤液的最佳 pH=2.5~5.0^[8],Fenton 试剂处理腐殖酸的最佳 pH=3~5^[9]。由于同一渗滤液处理站的渗滤液水质时刻在变化,最佳 pH 值也可能随之变化,考虑酸以及后续中和用碱的成本、酸碱加入后水中盐分的增加,结合 COD 去除率随 pH 值的变化特点,建议统一取 pH 值=5。

2.1.2 H₂O₂ 加量

由反应(1)可知,H₂O₂ 为·OH 的生成原料,增大 H₂O₂ 加量,生成的·OH 量增加,Fenton 反应效率提高;但 H₂O₂ 浓度过大时,会引发副反应(3)的加速进行,消耗·OH,从而降低 H₂O₂ 的利用率。



图 3 为两家电厂渗滤液 MBR 出水在各自最佳 pH 值下,不同 H₂O₂ 加量的芬顿氧化效果。亚铁离子加量均为 5 mmol/L。

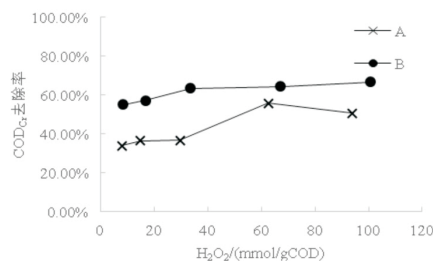


图 3 H₂O₂ 加量对 COD 去除率的影响

由图 3, COD 去除率随 H_2O_2 加量先增大, 后增加缓慢甚至稍有下降。A、B 的最佳加量分别为 62.5 mmol/gCOD 和 33.6 mmol/gCOD。需要说明的是, 一些文献中给出的最佳 H_2O_2 加量直接以 mmol/L 计, 这是不合理的, 因为 H_2O_2 加量与 COD 值相关。本批次试验中, 原水 COD, A 为 446 mg/L, B 为 386 mg/L, 最佳 H_2O_2 加量分别为 27.9 mmol/L 和 13.0 mmol/L, 说明原水 COD 越大, 最佳加量越大。另外, 我们注意到, H_2O_2 加量仅 8 mmol/gCOD 左右时, COD 去除率相对很高, 这是由于混凝去除了大量 COD。A、B 两水样 COD 去除效果不同可能与水样中腐殖质的组成不同有关。渗滤液 MBR 出水中腐殖质主要由三部分组成, 其一为分子量 > 5 754, 峰值分子量 11 480~13 182 的大分子物质, 其二为分子量 1 660~5 010 的中间组分, 其三为分子量 < 1 445, 峰值分子量 158~275 的小分子物质^[2]。Fenton 试剂可以轻易地将大分子物质降解成小分子有机物, 但对小分子有机物的降解效果非常有限^[10]。A 和 B 在经过 Fenton 试剂充分处理后, COD 分别稳定在 200 mg/L 左右和 120 mg/L 左右, 说明 A 中小分子有机物含量比较大。为保险起见, 可取 H_2O_2 加量 62.5 mmol/gCOD, 由于双氧水价格昂贵, 建议水质变化(如季节变化)时, 测定最佳 H_2O_2 加量, 以避免不必要的浪费。

2.1.3 Fe^{2+} 加量

Fe^{2+} 浓度增大, 反应(1)向右移动, 有利于 $\cdot OH$ 的生成, 提高 Fenton 反应效率; 但 Fe^{2+} 过量, $\cdot OH$ 局部生成速度过快, 将加速副反应(4), 导致 $\cdot OH$ 大量混灭, 降低 Fenton 反应效率。



图 4 为两家电厂渗滤液 MBR 出水在各自最佳 pH 值和 H_2O_2 加量下, 不同 Fe^{2+} 加量的 Fenton 氧化效果。

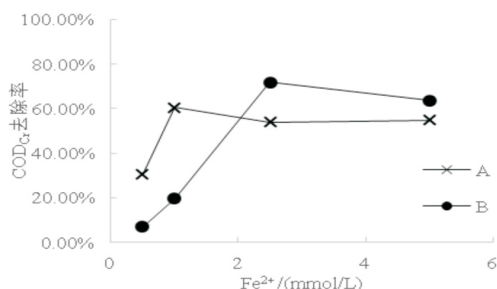


图 4 Fe^{2+} 加量对 COD 去除率的影响

如图 4 所示, COD 去除率随 Fe^{2+} 加量增加急速上升, 到达一定值后, 稳定, 稍有下降。A 和 B 的最佳 Fe^{2+} 加量分别为 1.0 mmol/L 和 2.5 mmol/L。结合图 3, 我们发现, Fe^{2+} 加量对 COD 去除率的影响大于 H_2O_2 加量的, 说明 $Fe(OH)_3$ 的混凝对腐殖质的去除十分有效, 但随着 Fe^{2+} 加量的持续增大, COD 去除率并不会继续下降, 说明 $Fe(OH)_3$ 混凝对小分子有机物去除效果有限。周玲玲等^[11]用三氯化铁对水中天然有机物进行混凝处理, 结果表明, 三氯化铁对分子量小于 10 000 的有机物去除率为 16.4 %。

实际操作时, 由于硫酸亚铁价格低廉, 建议 Fe^{2+} 加量取值偏大些, 可取 2.5 mmol/L 以上。

3 Fenton 处理前后渗滤液水质变化

最佳反应条件下, Fenton 反应前后垃圾渗滤液 MBR 出水水质变化如表 1。Fenton 反应后水样的 COD 大大降低, BOD_5 增大, B/C 比大大增大, 可生化性提高。这和文献结果一致^[12-13]。这是由于 Fenton 反应降低了垃圾渗滤液中有机物的分子量, 去除了大部分高分子质量的胡敏酸^[12]。许玉东等^[14]用 Fenton 法处理垃圾渗滤液 MBR-NF 浓缩液, 发现 Fenton 对富里酸(FA)的去除效果好, 可达 94.8 %, 且未去除部分结构发生了明显的变化, 对亲水性有机物去除效果较差, 结构变化不明显。

表 1 Fenton 反应前后垃圾渗滤液 MBR 出水水质特征

项目	A		B	
	Fenton 前	Fenton 后	Fenton 前	Fenton 后
COD	528	208	430	121
BOD_5	10	60	7	40
BOD_5/COD	0.019	0.288	0.016	0.331

注: COD、 BOD_5 的单位为 mg/L。

4 Fenton 处理成本

30 % H_2O_2 以 1 000 元/t 计, 七水合硫酸亚铁以 90 元/t 计, 相对分子质量 H_2O_2 为 34, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 为 278。最佳试验条件下, 两家焚烧厂 MBR 出水 Fenton 处理药剂费如表 2。由表 2 可看出, 药剂费用主要为 H_2O_2 费用, 而 H_2O_2 加量与水质 COD 相关。如引言所述, MBR 出水 COD=300 mg/L~800 mg/L。当 COD=300 mg/L, H_2O_2 加量以 33.6 mmol/gCOD 计时, 吨水 H_2O_2 费用 = $\frac{33.6 \times 300 \times 34}{1000 \times 0.3 \times 1000000} \times 1000$

=1.14 元, 加药量以 62.5 mmol/gCOD 计时, 吨水 H₂O₂ 费用 = $\frac{625 \times 300 \times 34}{1000 \times 0.3 \times 100000} \times 1000 = 2.13$ 元。当 COD = 800mg/L, H₂O₂ 加量以 33.6mmol/gCOD 计时, 吨水 H₂O₂ 费用 = $\frac{33.6 \times 300 \times 34}{1000 \times 0.3 \times 100000} \times 1000 = 3.05$ 元, 加药量以 62.5mmol/gCOD 计时, 吨水 H₂O₂ 费用 = $\frac{625 \times 300 \times 34}{1000 \times 0.3 \times 100000} \times 1000 = 5.67$ 元。预计电厂渗滤液 MBR 出水 Fenton 处理费均在 1.14~5.67 元/吨水。

表 2 两家焚烧厂 MBR 出水 Fenton 处理药剂费

项目	水源	A		B	
		H ₂ O ₂	FeSO ₄ ·7H ₂ O	H ₂ O ₂	FeSO ₄ ·7H ₂ O
最佳用量/(mmol/L)		27.9	1.0	13.0	2.5
吨水费用/元		3.16	0.03	1.47	0.06
合计		3.19		1.54	

5 结论

Fenton 法可以有效处理生活垃圾渗滤液 MBR 出水。Fenton 法处理效果受初始 pH 值、H₂O₂ 投加量和 Fe²⁺投加量的影响。不同渗滤液站 MBR 产水的 Fenton 处理最佳反应条件稍有不同。建议取初始 pH 值 5, Fe²⁺加量 2.5 mmol/L 以上。由于 H₂O₂ 价格昂贵, 加量最好由实验确定, 一般 62.5 mmol/gCOD 以上。

经 Fenton 处理, 渗滤液 MBR 出水 COD 最多可降至约 120~200 mg/L, 无法达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 一级标准和《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008) (二者均为 100mg/L)。

经 Fenton 处理, 渗滤液的可生化性提高, B/C

比从 0.16~0.19 上升至 0.288~0.331, 可对其进行进一步生化处理。

预计电厂渗滤液 MBR 出水 Fenton 处理药剂费 1.14~5.67 元/吨水。

参考文献

- [1] 楼紫阳, 李鸿江, 赵由才. 渗滤液难降解物质物化性质研究[J]. 环境化学, 2011, 30(1):293-299.
- [2] 陈少华, 刘俊新. 垃圾渗滤液中有机物分子量的分布及在 MBR 系统中的变化[J]. 环境化学, 2005, 24(3):153-157.
- [3] 楼涛, 汪学军, 何昆鹏, 等. 腐殖质的光化学降解及其对环境污染环境行为的影响[J]. 生态环境学报, 2014, 23(4):716-720.
- [4] 许志诚, 罗微, 洪义国, 等. 腐殖质在环境污染生物降解中的作用研究进展[J]. 微生物学通报, 2006, 33(6):122-127.
- [5] Ponge J F. Humus forms in terrestrial ecosystem: a framework to biodiversity[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2003, 35(7):935-945.
- [6] 陈丽, 刘兰英. 芬顿试剂预处理对甲酚废水的研究 [J]. 环境保护与循环经济, 2016, 10:27-29+52.
- [7] GB 11914-89, 水质化学需氧量测定-重铬酸盐法[S].
- [8] Yang Deng, James D, Englehardt J D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process [J]. Water Research, 2006, 40(20): 3683-3694.
- [9] 吴彦瑜, 郑可, 陈东宇, 等. Fenton 试剂氧化降解腐殖酸动力学 [J]. 环境科学, 2010, 31(9):2085-2091.
- [10] 吴彦瑜, 周少奇, 覃芳慧, 等. Fenton 法氧化/混凝作用去除腐殖酸的研究[J]. 环境科学, 2010, 31(4):996-1001.
- [11] 周玲玲, 张永吉, 孙丽华, 等. 铁盐和铝盐混凝对水中天然有机物的去除特性研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5):1187-1191.
- [12] 叶少帆, 吴志超, 王志伟, 等. Fenton 法处理垃圾渗滤液过程中有机物分子质量分布和荧光特性 [J]. 环境科学研究, 2010, 23(8):1049-1054.
- [13] 王峻, 谢震方. Fenton 工艺处理垃圾渗滤液 MBR 出水的特性研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(12):188-193.
- [14] 许玉东, 范良鑫, 黄友福. Fenton 法处理垃圾渗滤液 MBR-NF 浓缩液[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9):3711-3716.

(上接第 40 页)

喷淋液滴的整流作用下, 吸收塔内气流均布效果明显, 横截面方向上的速度偏差小, 烟气速度分布明显均匀化。在筛板式托盘区域的浆液体积分数明显增加, 有利于气液两相充分反应, 使得脱硫效率大大提高, 从而为今后大型机组火力发电厂脱硫达到“超洁净排放^{[6][7]}”提供了积极的示范及参考数据。

参考文献

- [1] 环境保护部科技标准司. GB13223-2011 火电厂大气污染物排

放标准[Z]. 2011-07-29

- [2] 国家发改委、环境保护部、国家能源局. 煤电节能减排升级与改造行动计划(2014-2020 年)(国办发[2014]31 号)[Z]. 2014-09-12
- [3] 王福军. 计算流体力学分析—CFD 软件原理与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004:3-11
- [4] 烟气脱硫喷淋塔流体力学特性研究[J]. 李仁刚, 管一明, 周启宏, 孙大伟, 孙祥志. 电力环境保护. 2001(04)
- [5] 托盘技术应用于湿法烟气脱硫的现状与展望[J]. 袁瑞龙, 孙琛, 肖爱萍, 于江, 张蕾, 杨晓峰. 广州化工. 2016, 44(19)
- [6] 湿法烟气脱硫技术研究现状及进展 [J]. 靳亚琼. 科技与企业. 2015(01)
- [7] 燃煤电厂锅炉超净排放技术改造探讨 [J]. 翟德双. 华东电力. 2014(10)