

新鲜渗滤液与长填埋龄渗滤液的 Fenton 处理过程特征

唐琼瑶, 何晶晶*, 徐苏云, 郑仲, 邵立明

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要:以新鲜渗滤液和长填埋龄渗滤液为对象, 采用 Fenton 法对其进行处理, 通过相对分子质量(M_r)分布、COD、总有机碳(TOC)、COD/TOC 等表征手段, 比较分析渗滤液性质对 Fenton 处理效果的影响。结果表明, 长填埋龄渗滤液的有机物平均 M_r 高于新鲜渗滤液, 其 $M_r > 10^5$ 的组分占到了总量的 64%, 但在 Fenton 法作用下其更易转化为可溶性小分子有机质($M_r < 10^3$); 新鲜渗滤液的 COD 去除率(61% ~ 84%)高于长填埋龄渗滤液(31% ~ 60%), 而长填埋龄渗滤液的 TOC 去除率(85% ~ 91%)高于新鲜渗滤液(52% ~ 80%); 无论是处理新鲜渗滤液还是难降解的长填埋龄渗滤液, Fenton 法的氧化作用对 COD 去除的贡献均大于絮凝作用。絮凝作用的 COD(COD_{coag})去除率受氧化作用的 COD(COD_{oxid})去除率影响, COD_{oxid} 去除率越大, COD_{coag} 去除率越低; 物料平衡结果显示, 长填埋龄渗滤液的 TOC_{oxid} 去除量大于 COD_{oxid} 去除量, 而新鲜渗滤液的 TOC_{oxid} 去除量小于 COD_{oxid} 去除量; 长填埋龄渗滤液和新鲜渗滤液的初始 COD/TOC 分别为 1.17 和 1.58, 在 Fenton 处理的氧化作用下, COD/TOC 分别变为 1.96 和 0.68, 表明长填埋龄渗滤液发生的是完全氧化, 而新鲜渗滤液同时发生了部分氧化和完全氧化; 2 种渗滤液的 COD_{coag} 和 TOC_{coag} 变化说明, 长填埋龄渗滤液中受絮凝作用去除的有机物的氧化态明显低于新鲜渗滤液。

关键词:新鲜渗滤液; 长填埋龄渗滤液; Fenton 法处理; 相对分子质量分布; COD/TOC; 氧化; 絮凝

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3258-07

Comparison of the Treatment Performance in Fresh and Mature Landfill Leachates by Fenton Process

TANG Qiong-yao, HE Pin-jing, XU Su-yun, ZHENG Zhong, SHAO Li-ming

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The experiments focused on comparing the removal efficiencies of organic matters in fresh and mature landfill leachate by Fenton treatment. The changes in dissolved organic matter before and after Fenton treatment were assessed using gross organic parameters such as organic compound relative molecular mass (M_r) distribution, chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC) and the ratio of COD to TOC. The results from this study demonstrate that high M_r fractions of mature landfill leachate are more easily converted into dissolved small M_r fractions ($M_r < 10^3$) by Fenton reaction than those of fresh landfill leachate, since the average M_r of mature landfill leachate is higher than that of fresh landfill leachate and the $M_r > 10^5$ fraction of the mature leachate account for 64% of the total mass. Operating parameters such as pH, $[Fe^{2+}]$ and $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ demonstrate that the COD removal efficiency of the fresh landfill leachate (from 61% to 84%) is higher than that of the mature landfill leachate (from 31% to 60%), while it is converse for TOC (from 85% and 52% to 91% and 80% for the mature and fresh landfill leachate, respectively). Oxidation seems to play a more active role in COD reduction than coagulation whatever for the mature or fresh landfill leachate. Oxidation efficiency apparently controls coagulation efficiency, so that high oxidation efficiency may cause relatively low coagulation. The mass balances indicate that TOC removal by oxidation (TOC_{oxid}) is more than COD removal by oxidation (COD_{oxid}) for the mature landfill leachate while TOC_{oxid} is less significantly than COD_{oxid} for the fresh landfill leachate. The COD/TOC ratios are 1.17 and 1.58 for the initial mature landfill leachate and fresh landfill leachate, respectively, but they are 1.96 and 0.68 after Fenton treatment by oxidation, respectively. This phenomenon suggests that complete oxidations occur in the mature landfill leachate while both partial and complete oxidations occur in the fresh landfill leachate. The changes of COD_{coag} and TOC_{coag} illustrate that the oxidation state of the organic matters removed by coagulation in the mature landfill leachate is significantly lower than in the fresh landfill leachate.

Key words: fresh landfill leachate; mature landfill leachate; Fenton treatment; relative molecular mass distribution; COD/TOC; oxidation; coagulation

收稿日期: 2007-12-25; 修订日期: 2008-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578115); 国家自然科学基金重点项目(50538080); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA644020)

作者简介: 唐琼瑶(1982~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物处理与资源化。

* 通讯联系人, E-mail: solidwaste@mail.tongji.edu.cn

Fenton 法被认为是一种有效地去除难降解和有毒有机物的高级氧化技术. 该方法以 H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化下生成的 $\cdot\text{OH}$ (氧化还原电位 $E_0 = 2.73 \text{ V}$)^[1,2] 为氧化剂, 迅速将有机物(包括芳族类、酚类和有机卤素等难生物降解有机物)氧化为 CO_2 和 H_2O ^[3], 或转化为较易生物降解的有机物^[4]. 由于其对难降解有机物的有效去除性, 近年来已有多位研究者对 Fenton 法处理渗滤液的可行性进行了研究^[5~8]. Zhang 等^[9]发现在适宜的 pH 与氧化剂投加量条件下, 渗滤液中有机物能够被有效去除; Lopez 等^[10]采用 Fenton 法处理稳定渗滤液, 发现 TOC(total organic carbon)去除率高于 COD 去除率(分别为 40% 和 30%); Yoon 等^[11]评价了 Fenton 工艺对渗滤液中不同相对分子质量(relative molecular mass, M_r)有机物组分的去除效率, 结果发现 Fenton 工艺更易去除渗滤液中的高相对分子质量(high relative molecular mass, HM_r)组分; Kang 等^[12]认为, Fenton 法处理同时具有氧化和絮凝工艺的的优点, 渗滤液中有机物的去除是氧化和絮凝综合作用的结果.

渗滤液的水质特征由于填埋龄的不同而相差很大. 一般来说, 新鲜渗滤液含有大量低相对分子质量(low relative molecular mass, LM_r)有机物, 它们的 BOD_5/COD 一般大于 0.5, 易被生物降解; 而长填埋龄渗滤液含有大量难生物降解的 HM_r 有机物(如腐殖酸). 但是, 鲜有文献对不同性质渗滤液在 Fenton 处理中的性质变化进行对比分析; 而深入了解渗滤液有机质在 Fenton 反应中的去除途径, 则能够为有针对性地选用 Fenton 方法处理渗滤液提供必要依据.

本研究以新鲜渗滤液和长填埋龄渗滤液为对象, 采用 Fenton 法对其进行处理, 比较 2 种渗滤液处理前后 M_r 分布变化, 分析参数 pH、 $[\text{Fe}^{2+}]$ 和 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 的变化对 2 种渗滤液的 COD 与 TOC 去除效果的影响, 对比分析氧化和絮凝作用对渗滤液中有机物去除的贡献, 并探讨不同渗滤液 Fenton 法的处理机制.

1 材料与方法

1.1 水样来源

实验水样取自城市生活垃圾卫生填埋场. 新鲜和长填埋龄渗滤液均取自某生活垃圾卫生填埋场, 新鲜渗滤液取自填埋龄 < 1 a 的填埋单元, 长填埋龄渗滤液取自已封场 3 a 填埋单元. 各取样单元均设有防渗层和土质覆盖. 渗滤液样品的水质特征如表 1

所示. 水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径混合纤维素酯微孔滤膜过滤, 去除大颗粒悬浮物, 并置于 4°C 冰箱中备用. 滤膜购于上海摩速实验器材公司.

表 1 渗滤液水质特征

Table 1 Characteristics of landfill leachate		
水质指标	新鲜渗滤液	长填埋龄渗滤液
COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	80 000 ~ 81 500	1 874 ~ 2 266
BOD ₅ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	36 000 ~ 48 900	103 ~ 214
BOD ₅ /COD	0.45 ~ 0.60	0.05 ~ 0.10
TOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	19 028 ~ 20 601	709 ~ 774
pH	6.14 ~ 6.48	8.04 ~ 8.63
$\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2 200 ~ 2 262	541 ~ 625
总碱度(CaCO_3)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	12 570 ~ 12 860	5 820 ~ 5 913

1.2 主要试剂及仪器

H_2O_2 (30%)、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 NaOH (AR) 和 H_2SO_4 (AR) 均购自上海国药集团化学试剂有限公司.

Fenton 实验采用湖北梅宇仪器公司生产的 MY3000-6C 六联搅拌仪进行.

1.3 实验方法

Fenton 实验步骤^[8,9]: 渗滤液稀释至 $\text{COD}_0 = (1\ 100 \pm 100) \text{ mg/L}$, 取 200 mL 于 600 mL 高型烧杯内, 并使用 98% 浓硫酸预调至 $\text{pH} < 5$, 防止 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 生成; 先投加 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 粉末, 调 pH 至预定值, 调节 pH 使用 10 mol/L NaOH 和 3 mol/L H_2SO_4 ; 再滴加 H_2O_2 , 在加入 H_2O_2 的同时, 开启六联搅拌, 快速搅拌 60 min(转速为 200 r/min), 保证 Fenton 试剂充分反应; 暂停, 调节 pH 至 8.00 ± 0.02 , 再慢速搅拌 20 min(转速为 20 r/min), 絮凝沉淀.

将上述装有反应液的烧杯置于 50°C 水浴 30 min, 以去除残余的 H_2O_2 ^[8], 冷却至室温后测试其 COD、TOC 和 M_r .

为确定渗滤液的最优处理条件, 并在此基础上对比分析新鲜渗滤液与长填埋龄渗滤液在 Fenton 处理前后性质变化, 本研究先以 pH、 $[\text{Fe}^{2+}]$ 投加量、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 为参数, COD 去除率为指标进行正交设计实验, 确定各个反应参数的最优条件. 所得到的最优反应条件为: 对新鲜渗滤液, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 7$, 初始 $\text{pH} = 2$; 对长填埋龄渗滤液, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.06 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 7$, 初始 $\text{pH} = 3$. 再在最优反应条件下, 讨论 2 种渗滤液在 Fenton 处理前后性质变化; 依次改变一个反应参数, 而另 2 个反应参数采用正交实验所得对应的最优反应条件, 分析各反应参数对处理效率的影响.

1.4 指标测试方法

COD 测试采用重铬酸钾消解-比色法, 仪器为 Hach 公司生产的 COD 消解仪和色度计 DR/890. COD 总去除效率, 及氧化和絮凝作用分别对 COD 去除效率的测定方法参考文献[8, 12], 具体计算方法如下.

(1) 初始水样的 COD 计为 COD_0 , 反应后采用磁力搅拌器将烧杯内絮体悬浮液混合均匀, 取一部分采用中速滤纸过滤, 取其上清液, 测得 COD 值计为 COD_1 ; 另取一部分均匀混合的液体, 测试絮体和水体中的总 COD, 计为 COD_2 .

(2) COD 总去除量为: $\Delta COD = COD_0 - COD_1$; 氧化作用的 COD(COD_{oxid})去除量为: $COD_{oxid} = COD_0 - COD_2$; 絮凝作用的 COD(COD_{coag})去除量为: $COD_{coag} = \Delta COD - COD_{oxid}$.

TOC 采用日本岛津公司的 TOC-V CPN 测定. TOC 总去除效率, 及氧化和絮凝作用分别对 TOC 去除效率的具体计算方法如下.

(1) 初始水样 TOC 计为 TOC_0 , 反应后采用中速滤纸过滤, 取其上清液, 测得 TOC 值计为 TOC_1 ; 滤饼 105℃ 烘干后测定固体 TOC, 计为 TOC_2 .

(2) TOC 总去除量为: $\Delta TOC = TOC_0 - TOC_1$; 絮凝作用的 TOC(TOC_{coag})去除量为: $TOC_{coag} = TOC_2$; 氧化作用的 TOC(TOC_{oxid})去除量为: $TOC_{oxid} = \Delta TOC - TOC_{coag}$.

H_2O_2 浓度标定采用高锰酸钾滴定法测定(GB 6684-86). Fe^{2+} 浓度标定采用重铬酸钾滴定法测定(GB 664-77).

M_r 分布采用日本岛津公司的凝胶过滤色谱(gel permeation chromatography, GPC)测定, 仪器型号为 LC-10ADVP.

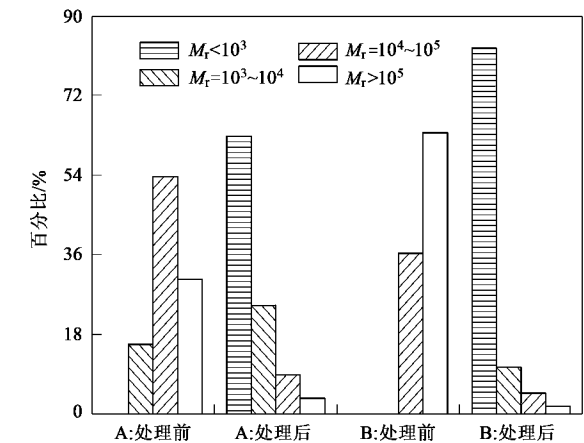
2 结果与讨论

2.1 Fenton 反应前后渗滤液的 M_r 分布变化

2 种渗滤液分别在 1.2.2 节所示最优条件下进行 Fenton 实验. 渗滤液中含有大量大分子物质($M_r > 10^3$), 但长填埋龄渗滤液中大分子物质远多于新鲜渗滤液, 而 Fenton 法可降低大分子物质尺寸或将其彻底去除^[13]. 因此, 实验结果采用 M_r 来评价长填埋龄渗滤液和新鲜渗滤液经 Fenton 处理前后 M_r 分布的变化, 结果见图 1.

由图 1 可以发现, 新鲜渗滤液处理前 M_r 为 $10^4 \sim 10^5$ 的组分占到了总量的 54%, 而长填埋龄渗滤液

的平均 M_r 明显高于新鲜渗滤液, $M_r > 10^5$ 的组分占到了总量的 64%, 且 2 种渗滤液处理前均不含 $M_r < 10^3$ 的组分, 长填埋龄渗滤液甚至不含 M_r 为 $10^3 \sim 10^4$ 的组分. Fenton 反应后, 2 种渗滤液中小分子($M_r < 10^3$)组分的比例均急剧上升, 分别达到了总量的 63% 和 83%. 并且, 长填埋龄渗滤液中 $M_r > 10^3$ 组分的比例均低于新鲜渗滤液对应的组分. 图 1 渗滤液中溶解性有机物分子尺寸($M_r < 10^3$)的变化表明, 尽管长填埋龄渗滤液的有机物平均 M_r 比新鲜渗滤液高, 但在 Fenton 作用下却可能更易转化为小分子物质.



A: 新鲜渗滤液 反应条件: $[Fe^{2+}] = 0.05 \text{ mol/L}$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 7$, 初始 $pH = 2$, 平均初始 $COD_0 = 1182 \text{ mg/L}$, 平均初始 $TOC_0 = 281 \text{ mg/L}$; B: 长填埋龄渗滤液 反应条件: $[Fe^{2+}] = 0.06 \text{ mol/L}$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 7$, 初始 $pH = 3$, 平均初始 $COD_0 = 1161 \text{ mg/L}$, 平均初始 $TOC_0 = 373 \text{ mg/L}$

图 1 2 种渗滤液处理前后相对分子质量分布
Fig.1 Relative molecular mass distribution before and after Fenton treatment of mature and fresh landfill leachate

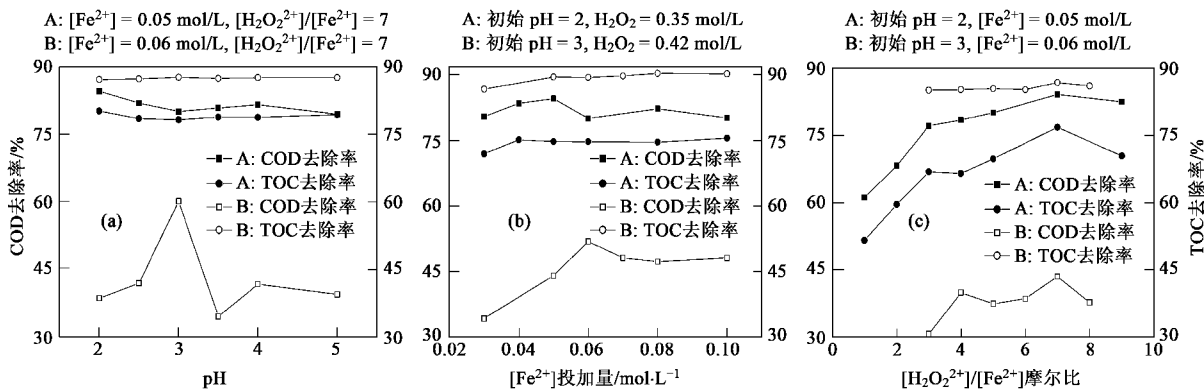
2.2 反应参数对 COD 和 TOC 去除率的影响

图 2 是各反应参数对 COD 和 TOC 去除率的影响. 可以发现, 虽然 2 种渗滤液初始 COD_0 已稀释至相近浓度, 但在实验研究的参数变化范围内, 新鲜渗滤液的 COD 去除率均远高于长填埋龄渗滤液, 这是因为长填埋龄渗滤液存在的难生物降解的物质远多于新鲜渗滤液. 长填埋龄渗滤液的 TOC 去除率高于新鲜渗滤液, 这与 Huang 等^[14] 的结论相一致. 结合图 1, 渗滤液处理前长填埋龄渗滤液的 HM_r 有机物/ LM_r 有机物的比值大于新鲜渗滤液, 长填埋龄渗滤液的 LM_r 有机物小于新鲜渗滤液. 这可能是造成长填埋龄渗滤液 TOC 去除率高于新鲜渗滤液的原因^[15].

pH 会影响氧化剂和基质的活性、铁的种类和过

氧化氢的分解,传统 Fenton 法处理渗滤液的最优 pH 为 2.0~4.5^[16].Sedlak 等^[17]认为,pH 为 2~4 时会产生更多的 $\cdot\text{OH}$,从而提高反应速率.将 pH 调至酸性可以更好地利用 $\cdot\text{OH}$ 去除无机碳^[18].图 2(a)为初始 pH 对 COD 和 TOC 去除率的影响,从中可以看出,新

鲜渗滤液和长填埋龄渗滤液的最优 pH 分别为 2 和 3,pH 对长填埋龄渗滤液 COD 去除率的影响远大于新鲜渗滤液.相对于 COD 去除率,2 种渗滤液的 TOC 去除率基本保持不变,即 pH 对渗滤液 TOC 去除率的影响较小.



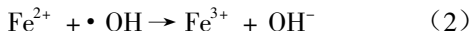
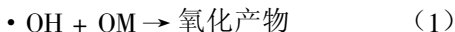
A: 新鲜渗滤液 平均初始 $\text{COD}_0 = 1182 \text{ mg/L}$, 平均初始 $\text{TOC}_0 = 281 \text{ mg/L}$;

B: 长填埋龄渗滤液 平均初始 $\text{COD}_0 = 1161 \text{ mg/L}$, 平均初始 $\text{TOC}_0 = 373 \text{ mg/L}$

图 2 初始 pH、 $[\text{Fe}^{2+}]$ 投加量和 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 对 COD 和 TOC 去除率的影响

Fig. 2 Effect of the initial pH, Fe^{2+} dosage, and the molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ ratio on COD and TOC removal efficiencies

图 2(b)是 $[\text{Fe}^{2+}]$ 投加量对 COD 和 TOC 去除率的影响,表明在未达到最优投加量前,随着 $[\text{Fe}^{2+}]$ 投加量的增加,COD 的去除率呈上升趋势.新鲜渗滤液和长填埋龄渗滤液的最优 $[\text{Fe}^{2+}]$ 投加量分别为 0.05 mol/L 和 0.06 mol/L,且当 $[\text{Fe}^{2+}]$ 投加过量时,去除效率会降低.长填埋龄渗滤液的 COD 去除率小于新鲜渗滤液,但其最优 $[\text{Fe}^{2+}]$ 投加量却略大于新鲜渗滤液,这是因为长填埋龄渗滤液中存在的难降解有机物导致提高相同的单位去除率需要消耗更多的药剂.而比较 TOC 的去除率,2 种渗滤液的 TOC 去除率均随着 $[\text{Fe}^{2+}]$ 投加量的增加略微上升后趋于恒定.当 $[\text{Fe}^{2+}]$ 投加量超过最优值时,TOC 的值基本不变,而 COD 去除率减小.这表明当 $[\text{Fe}^{2+}]$ 投加量超过 0.06 mol/L 时,有机物质矿化程度不再继续增加(如转化为 CO_2),再继续投加的 $[\text{Fe}^{2+}]$ 只会减少剩余有机物质的氧化程度.上述反应过程如式(1)和(2)所示,当存在着过剩的 $[\text{Fe}^{2+}]$ 时,反应(2)占主导,因此, $[\text{Fe}^{2+}]$ 浓度越高,可氧化有机物的 $\cdot\text{OH}$ 浓度越低.

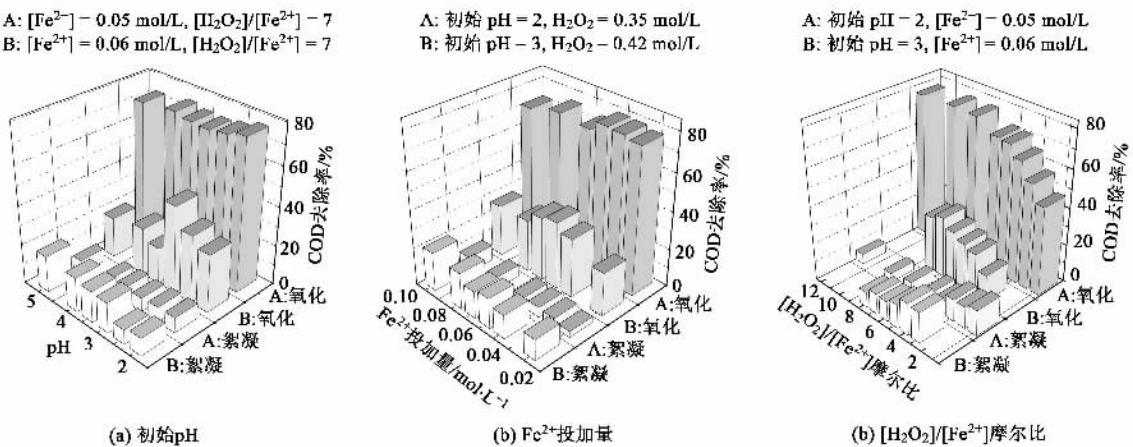


H_2O_2 投加量是一个关键变量.从图 2(c)可看出,2 种渗滤液的 COD 去除率均随着 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$

的增加而增加,在 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 7$ 时达到最大值,而后 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 的增加反而会降低 COD 的去除率.这是因为低浓度的 H_2O_2 不能产生足够的 $\cdot\text{OH}$,而增加 H_2O_2 浓度又会产生 2 个相反的作用.一方面,高浓度的 H_2O_2 会强化氧化过程,从而产生更多的 $\cdot\text{OH}$,而当 H_2O_2 与 $\cdot\text{OH}$ 反应,充当自由基消除剂,它会降低 $\cdot\text{OH}$ 的浓度,产生活性更低的 $\text{HO}_2\cdot$ ^[19],从而抑制有机物的进一步降解.有研究表明,最终氧化副产物主要是短链的有机酸,它们很难再被进一步氧化^[20].与图 2(a)、2(b)不同,在达到最优 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 比之前,新鲜渗滤液的 TOC 去除率随着 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 的增加而大幅增加,长填埋龄渗滤液的 TOC 去除率却基本保持不变.这意味着增加 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 虽然能促进新鲜渗滤液中的有机物继续矿化,但只能提高长填埋龄渗滤液中剩余有机物的氧化程度.

2.3 氧化和絮凝作用对 COD 去除率的影响

从图 3 可以发现,在本研究的反应参数 pH、 $[\text{Fe}^{2+}]$ 的投加量和 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 范围内,均是 COD_{oxid} 去除率 $>$ COD_{coag} 去除率,这与 Neynes 等^[21]提出的当 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] > 1$ 时以化学氧化为主的观点一致.而 COD_{coag} 去除率主要受氧化效率和 $[\text{Fe}^{2+}]$ 的



A: 新鲜渗滤液 平均初始 $COD_0 = 1182 \text{ mg/L}$, 平均初始 $TOC_0 = 281 \text{ mg/L}$;
B: 长填埋龄渗滤液 平均初始 $COD_0 = 1161 \text{ mg/L}$, 平均初始 $TOC_0 = 373 \text{ mg/L}$

图3 初始pH、 $[Fe^{2+}]$ 投加量、 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ 摩尔比对 COD_{coag} 、 COD_{oxid} 去除率的影响

Fig.3 Effect of the initial pH, $[Fe^{2+}]$ dosage and the molar $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ ratio on COD removal by oxidation and coagulation

投加量的影响, COD_{oxid} 去除率高表明剩余有机物含有大量小分子物质(大分子物质的氧化产物). 如图3所示, 新鲜渗滤液 COD_{oxid} 去除率高于长填埋龄渗滤液 COD_{oxid} 去除率, 而新鲜渗滤液的 COD_{coag} 去除率则低于长填埋龄渗滤液.

从图3(a)、3(b)还可以发现, 长填埋龄渗滤液的 COD_{coag} 去除率随着 pH 升高和 $[Fe^{2+}]$ 的增加而明显增加, 而新鲜渗滤液的 COD_{coag} 去除率基本保持不变. 虽然 pH 升高有利于絮凝, 但新鲜渗滤液中的小分子物质多于长填埋龄渗滤液, 它们不易在 Fenton 的絮凝作用中被去除^[22].

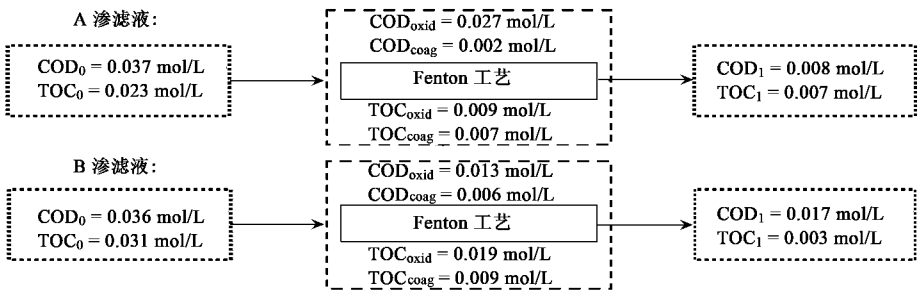
图3(c)显示2种渗滤液的 COD_{coag} 去除率都随着 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ 比例增大而下降. H_2O_2 浓度增大, COD_{oxid} 去除率提高, 大部分的大分子有机物可被氧化为短链有机酸等小分子有机物, 减少了絮凝的可作用对象, 因此, 氧化效率会影响絮凝效率, 高氧化效率会导致低絮凝效率. 而由于絮凝效率的大幅度下降, 过高的氧化效率甚至会降低总 COD 去除率如图2(c)中 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] > 7$ 时的情况.

3 不同渗滤液 Fenton 处理机制探讨

Fenton 对渗滤液的处理效果与渗滤液的性质相关, 将 COD/TOC [COD (以 O_2 计), TOC (以 C 计), 单位 mol/L] 定义为有机碳平均需氧量, COD/TOC 值的改变可以反映渗滤液中有机物结构的变化程度^[23]. 根据文献[13, 23]定义, 部分氧化意味着仅改变化合物的结构、提高生物可降解性, 而完全氧化表示有机

物可完全被转化为二氧化碳、水或其它无机物. 当完全氧化时, COD 和 TOC 同时下降, COD/TOC 值上升; 但如果发生的仅是部分氧化时, COD 减少而 TOC 保持不变, COD/TOC 值下降. 将2种渗滤液处理前后的物质变化进行物料衡算(见图4), 新鲜渗滤液的 $COD_{\text{oxid}} = 0.027 \text{ mol/L}$, 大于 TOC_{oxid} ($TOC_{\text{oxid}} = 0.009 \text{ mol/L}$); 而长填埋龄渗滤液的 $COD_{\text{oxid}} = 0.013 \text{ mol/L}$, 小于 TOC_{oxid} ($TOC_{\text{oxid}} = 0.019 \text{ mol/L}$). 长填埋龄渗滤液和新鲜渗滤液的初始 COD/TOC 分别为 1.17 和 1.58, 在 Fenton 处理的氧化作用下 COD/TOC 分别变为 1.96 和 0.68. Zhang 等^[23]也得到了相似的结果, 他们采用 Fenton 法处理渗滤液(原渗滤液 COD 为 $8298 \sim 8894 \text{ mg/L}$, 稀释溶液 $COD_0 = 1000 \text{ mg/L}$), COD/TOC 值从反应前的 1.51 降至反应后的 1.10. 上述结果表明, 长填埋龄渗滤液发生的是完全氧化, 而新鲜渗滤液同时发生了部分氧化和完全氧化.

比较絮凝作用对2种渗滤液 COD 和 TOC 去除量的影响, 由图4可以看到, 新鲜渗滤液的 $COD_{\text{coag}} = 0.002 \text{ mol/L}$, 小于 TOC_{coag} ($TOC_{\text{coag}} = 0.007 \text{ mol/L}$); 而长填埋龄渗滤液的 $COD_{\text{coag}} = 0.006 \text{ mol/L}$, 也小于对应的 TOC_{coag} ($TOC_{\text{coag}} = 0.009 \text{ mol/L}$). 即新鲜渗滤液去除单位摩尔的碳所需氧为 0.286 mol/L , 而长填埋龄渗滤液去除单位摩尔的碳所需氧为 0.667 mol/L , 单位碳需要的氧越多说明去除的有机物的氧化态越低. 由于絮凝作用不能改变有机物的化学结构, 上述2种渗滤液 COD_{coag} 和 TOC_{coag} 的变化说明, 长填埋龄渗滤液中经絮凝作用去除的有机物的氧化态明显低



A: 新鲜渗滤液 反应条件: $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 7$, 初始 $\text{pH} = 2$, 平均初始 $\text{COD}_0 = 1182 \text{ mg/L}$, 平均初始 $\text{TOC}_0 = 281 \text{ mg/L}$
B: 长填埋龄渗滤液 反应条件: $[\text{Fe}^{2+}] = 0.06 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 7$, 初始 $\text{pH} = 3$, 平均初始 $\text{COD}_0 = 1161 \text{ mg/L}$, 平均初始 $\text{TOC}_0 = 373 \text{ mg/L}$

图 4 Fenton 法处理 2 种渗滤液的物料衡算

Fig. 4 Comparison of the mass balances in Fenton treatment of mature and fresh landfill leachate

于新鲜渗滤液.

4 结论

(1) M_r 分布结果表明,长填埋龄渗滤液的有机物平均 M_r 高于新鲜渗滤液,但在 Fenton 作用下其可能更易转化为可溶性小分子有机质($M_r < 10^3$).

(2) 新鲜渗滤液的 COD 去除率(61% ~ 84%)高于长填埋龄渗滤液(31% ~ 60%),而长填埋龄渗滤液的 TOC 去除率(85% ~ 91%)高于新鲜渗滤液(52% ~ 80%).

(3) 无论是处理新鲜渗滤液还是难降解的长填埋龄渗滤液,Fenton 法的氧化作用对 COD 去除的贡献均大于絮凝作用;而 COD_{coag} 去除率受 COD_{oxid} 去除率影响, COD_{oxid} 去除率越大, COD_{coag} 去除率越低.

(4) COD/TOC 结果表明,长填埋龄渗滤液发生的是完全氧化,而新鲜渗滤液同时发生了部分氧化和完全氧化;2 种渗滤液 COD_{coag} 和 TOC_{coag} 的变化结果说明,长填埋龄渗滤液中受絮凝作用去除的有机物的氧化态明显低于新鲜渗滤液.

参考文献:

[1] Walling C. Fenton's reagent revisited [J]. Accounts of Chemical Research, 1975, 8(4): 125-131.
[2] Pignatello J J, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, 36(1): 1-84.
[3] Parag R G, Aniruddha B P. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions [J]. Advances in Environmental Research, 2004, 8(3-4): 501-551.
[4] Wiszniowski J, Robert D, Surmacz-Gorska J, et al. Landfill leachate treatment methods: A review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2006, 4(1): 51-61.
[5] Gau S H, Chang F S. Improved Fenton method to remove the

recalcitrant organics in landfill leachate [J]. Water Science and Technology, 1996, 34(7-8): 455-462.
[6] Gulsen H, Turan M. Treatment of sanitary landfill leachate using a combined anaerobic fluidized bed reactor and Fenton's oxidation [J]. Environmental Engineering Science, 2004, 21(5): 627-636.
[7] Trujillo D, Font X, Sánchez A. Use of Fenton reaction for the treatment of leachate from composting of different wastes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138(1): 201-204.
[8] 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.
[9] Zhang H, Choi H J, Huang C P. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3): 618-623.
[10] Lopez A, Pagano M, Volpe A, et al. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate [J]. Chemosphere, 2004, 54(7): 1005-1010.
[11] Yoon J, Cho S, Cho Y, et al. The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics [J]. Water Science and Technology, 1998, 38(2): 209-214.
[12] Kang Y W, Hwang K Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process [J]. Water Research, 2000, 34(10): 2786-2790.
[13] Batarseh E S, Reinhart D R, Daly L. Liquid Sodium Ferrate and Fenton's Reagent for Treatment of Mature Landfill Leachate [J]. Journal of Environmental Engineering-ASCE, 2007, 133(11): 1042-1050.
[14] Huang C P, Zhang H. Treatment of landfill leachate by Fenton oxidation process: phase II, final report [R]. USA: Delaware Solid Waste Authority, Dover, DE, 2000.
[15] Zhang H, Huang C P. Treatment of landfill leachate by Fenton oxidation process [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2002, 10(1): 128-131.
[16] Deng Y, Englehardt J D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process [J]. Water Research, 2006, 40(20): 3683-3694.
[17] Sedlak D L, Andren A W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent [J]. Environmental Science and Technology, 1991, 25(4): 777-782.
[18] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. Critical review of

rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$) in aqueous solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, **17**(2): 513-886.

[19] Crittenden J C, Hu S, Hand D W, *et al*. A kinetic model for H_2O_2 /UV process in a completely mixed batch reactor [J]. Water Research, 1999, **33**(10): 2315-2328.

[20] Rivas F J, Beltrán F J, Frades J, *et al*. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent [J]. Water Reseach, 2001, **35**(2): 387-396.

[21] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **98**(1-3): 33-50.

[22] Slater C S, Uehrin C G, Ahlert R C. Ultrafiltration processes for the characterization and separation of landfill leachates [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, Environmental Science and Engineering, 1985, **20**(1): 97-111.

[23] Zhang H, Choi H J, Huang C P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, **125**(1-3): 166-174.

2006 年环境科学技术类期刊总被引频次和影响因子排序表¹⁾

(中国科学技术信息研究所 2007 年 11 月 15 日发布)

代码	期刊名称	总被引频次			影响因子		
		数值	学科排名	离均差率	数值	学科排名	离均差率
Z027	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES	352	26	-0.61	0.406	22	-0.40
Z549	安全与环境学报	563	21	-0.37	0.744	13	0.11
Z029	长江流域资源与环境	811	12	-0.09	0.830	11	0.23
Z024	城市环境与城市生态	611	18	-0.32	0.301	27	-0.55
Z015	电镀与环保	330	27	-0.63	0.444	20	-0.34
Z544	防灾减灾工程学报	99	31	-0.89	0.348	26	-0.48
Z013	工业水处理	1 021	10	0.14	0.406	22	-0.40
Z032	工业用水与废水	288	28	-0.68	0.207	31	-0.69
Z010	海洋环境科学	642	15	-0.28	0.653	14	-0.03
Z009	化工环保	595	19	-0.34	0.944	7	0.40
Z017	环境保护科学	274	29	-0.69	0.246	30	-0.63
Z005	环境工程	569	20	-0.36	0.371	25	-0.45
Z004	环境科学²⁾	2 899	1	2.24	1.310	3	0.95
Z003	环境科学学报	2 362	2	1.64	1.076	5	0.60
Z002	环境科学研究	1 141	8	0.27	1.089	4	0.62
Z025	环境科学与技术	687	14	-0.23	0.397	24	-0.41
Z019	环境污染与防治	701	13	-0.22	0.462	19	-0.31
Z021	环境污染治理技术与设备	1 503	6	0.68	0.550	16	-0.18
Z008	农业环境科学学报	1 779	5	0.99	0.879	8	0.31
H784	生态环境	975	11	0.09	0.837	10	0.24
Z023	生态与农村环境学报	627	16	-0.30	0.838	9	0.25
Z016	水处理技术	614	17	-0.31	0.268	29	-0.60
Z007	四川环境	419	25	-0.53	0.413	21	-0.39
T953	消防科学与技术	254	30	-0.72	0.291	28	-0.57
Z551	植物资源与环境学报	517	23	-0.42	0.638	15	-0.05
G129	中国安全科学学报	1 060	9	0.18	0.828	12	0.23
Z030	中国环境监测	445	24	-0.50	0.480	18	-0.29
Z001	中国环境科学	2 045	3	1.28	1.062	6	0.58
Z546	中国人口资源与环境	518	22	-0.42	0.513	17	-0.24
Z022	资源科学	1 152	7	0.29	1.350	2	1.01
Z012	自然资源学报	1 926	4	1.15	1.675	1	1.49
平均值		896			0.673		

1) 数据源于:中国科学技术信息研究所,2007 年版中国科技期刊引证报告(核心版)[M],北京:科学技术文献出版社,2007.212.
2) 《环境科学》2002~2007 连续 6 年荣获“百种中国杰出学术期刊”称号.