

响应面法分析卫生填埋渗滤液的 Fenton 处理过程

张晖¹, Huang Chir Pao² (1. 武汉大学环境科学与工程系, 武汉 430072; 2. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Delaware, Newark, DE 19716, USA)

摘要: 利用响应面法研究了 Fenton 试剂处理卫生填埋渗滤液过程中诸因素对 COD 去除率的影响, 如渗滤液中高分子量有机物 (HMWOM) 与低分子量有机物 (LMWOM) 的 TOC 比例、LMWOM 浓度以及双氧水和亚铁离子的摩尔比 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)。其中 HMWOM/LMWOM 值、LMWOM 浓度和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比值的高、低水平分别为 14 ~ 38, 975 ~ 3000 mg/L, 1.75 ~ 4.00。由实验数据得到了 1 个 2 次响应曲面模型, 该模型显示 COD 的去除率随着 HMWOM/LMWOM 值的增加而增加, 但随着 LMWOM 浓度的增加而降低。Fenton 试剂处理卫生填埋渗滤液存在着一个最佳的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比值, COD 去除率在该点能达到最高。

关键词: Fenton 试剂; 响应面法; 卫生填埋渗滤液

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)04-04-0140

Evaluation of Fenton Process for the Treatment of Sanitary Landfill Leachate with Response Surface Methodology

Zhang Hui¹, Huang Chir Pao² (1. Department of Environmental Science and Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Delaware, Newark, DE 19716, USA)

Abstract: Response Surface Methodology (RSM) was employed to investigate the effect of TOC ratio of high molecular weight organic matter (HMWOM) to low molecular weight organic matter (LMWOM), the LMWOM concentration and hydrogen peroxide to ferrous ion molar ratio on COD removal during the treatment of sanitary landfill leachate with Fenton reagents. The high and low levels of HMWOM/LMWOM, the LMWOM concentration and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ were from 14 to 38, 975 to 3000 mg/L, and 1.75 to 4.00 respectively. Using the software of Design-Expert 5, a response surface quadratic model in terms of actual factors was obtained based on the experimental data, and COD removal contour plots were derived from the model accordingly. It showed that COD removal increased with the increase of HMWOM to LMWOM ratio, but decreased with increasing LMWOM concentration. There existed an optimal hydrogen peroxide to ferrous ion molar ratio so that the highest COD removal efficiency could be achieved.

Keywords: Fenton reagents; response surface methodology; sanitary landfill leachate

渗滤液的组成随着填埋时间而发生很大的变化, 一般早期渗滤液中低分子量有机物 (low molecular weight organic matter, LMWOM) 的含量较高, LMWOM 易于生物降解但难以化学氧化; 相反晚期渗滤液中高分子量有机物 (high molecular weight organic matter, HMWOM) 的含量相对要高, HMWOM 易于化学氧化但难以生化降解^[1]。因此采用 Fenton 试剂进行处理时, 即使操作条件一样, 晚期渗滤液的 COD 去除率和早期渗滤液的相差较大, 而 HMWOM/LMWOM 值被认为是导致这一差异的主要因素^[2]。目前的研究认为 Fenton 试剂处理晚期渗

滤液的效果要好于处理早期渗滤液的效果, 但还没有 HMWOM/LMWOM 值和 COD 去除率之间定量关系的报道。本文采用响应面法研究 Fenton 试剂处理渗滤液过程中 HMWOM/LMWOM 值、LMWOM 浓度以及 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比对 COD 去除率的影响。

1 实验设备与方法

渗滤液试样取自美国特拉华废弃物管理处

基金项目: 国家留学基金管理委员会资助项目 (97842039); 美国特拉华固体废弃物管理处资助项目

作者简介: 张晖 (1968 ~), 男, 湖北武汉人, 博士, 副教授, 主要研究方向为传递过程和化学氧化。

收稿日期: 2002-08-10; 修订日期: 2002-10-02

(Delaware Solid Waste Authority , Dover , DE , USA) 下属南部卫生填埋场的 3 号井 . 渗滤液试样首先在 10 000 r / min 的转速下离心 10 min 以去除其中的微粒 , 这样可以尽可能地消除微粒对 Fenton 反应的影响 . 离心后得到的上清液置于 4 ℃ 的冰箱中存放以保证渗滤液的特性不变 . 渗滤液水质特性分别采用文献 [3 , 4] 的方法进行分析 , 结果见表 1 .

表 1 渗滤液水质特性

Table 1 The characteristics of landfill leachate	
水质指标	平均值
BOD ₅ / mg·L ⁻¹	4123
COD/ mg·L ⁻¹	10830
TOC/ mg·L ⁻¹	3810
pH	6.88
总碱度(CaCO ₃)/ mg·L ⁻¹	2418
TOC(HMWOM > 500 u)/ mg·L ⁻¹	57.06
TOC(LMWOM < 500 u)/ mg·L ⁻¹	3753

以 HMWOM/ LMWOM 值、LMWOM 浓度、H₂O₂/ Fe²⁺ 摩尔比 3 因素为自变量, 以 COD 去除率为响应值设计了 3 因素 5 水平共 20 个试验点的实验方案. 根据渗滤液的水质特性和以前的实验结果^[4 , 5]确定了因素水平(表 2) .

表 2 3 因素 5 水平实验设计

Table 2 Factor levels for the experiments			
因素	编码	水平取值	因素取值
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	X ₁	- 1.68 , - 1.0 , + 1 , + 1.68	0.98 , 1.75 , 2.88 , 4.00 , 4.77
LMWOM/ mg·L ⁻¹	X ₂	- 1.68 , - 1.0 , + 1 , + 1.68	284.7 , 975.1 , 987.5 , 3000 , 3690
HMWOM/ LMWOM %	X ₃	- 1.68 , - 1.0 , + 1 , + 1.68	5.82 , 14.26 , 38 , 46.2

实验流程如图 1 所示. 首先用腐殖酸将渗滤液调节到所需 HMWOM/ LMWOM 值, 然后用蒸馏水稀释到所需 LMWOM 浓度, 分析其 COD 值, 并将其中 1 L 稀释液置于反应器中. 开启搅拌器, 用 98 % 硫酸调节 pH 至 3.0 左右, 然后开动蠕动泵、酸泵、碱泵和 pH 控制仪(pH 设定为 3.0). 反应温度由恒温水夹套控制在 25 ℃, 调节 pH 所用的酸碱分别为 10 % 硫酸和 50 % NaOH 溶液. 加药 1 h 后, 关闭蠕动泵, 继续搅拌 15 min. 然后用 50 % NaOH 溶液调节 pH 至 8.0 左右, 停止搅拌. 静置 1 h 并分析上清液

COD, 根据处理前后的 COD 值计算 COD 去除率.

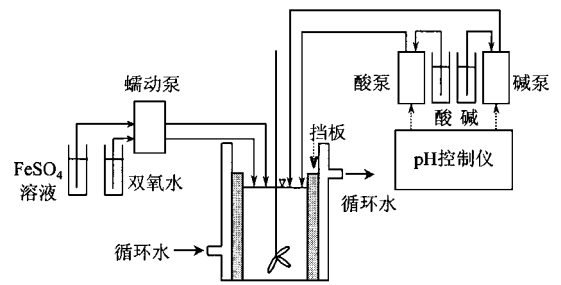


图 1 实验流程

Fig.1 The experimental apparatus

实验方案和结果见表 3 , 其中实验序号由 Design Expert 5 软件(STAT-EASE Inc. , Minneapolis , MN , USA) 随机产生 .

表 3 实验方案与结果

Table 3 The experimental design and results				
实验序号	X ₁ ¹⁾	X ₂ ¹⁾	X ₃ ¹⁾	COD 去除率/ %
1	1.00	- 1.00	- 1.00	43.8
2	0.00	1.68	0.00	40.2
3	0.00	0.00	0.00	59.7
4	1.00	- 1.00	1.00	50.8
5	0.00	0.00	0.00	58.8
6	- 1.00	- 1.00	- 1.00	60.7
7	0.00	- 1.68	0.00	95.1
8	- 1.68	0.00	0.00	39.0
9	0.00	0.00	0.00	54.5
10	0.00	0.00	0.00	49.5
11	- 1.00	1.00	1.00	48.5
12	0.00	0.00	- 1.68	34.9
13	0.00	0.00	0.00	54.2
14	1.00	1.00	1.00	43.0
15	1.00	1.00	- 1.00	30.5
16	0.00	0.00	0.00	50.7
17	0.00	0.00	1.68	58.5
18	- 1.00	- 1.00	1.00	70.6
19	- 1.00	1.00	- 1.00	38.4
20	1.68	0.00	0.00	34.1

1) 水平取值

2 结果与讨论

运用 Design Expert 5 软件, 可由实验结果得到如下的二次响应曲面方程:

COD 去除率(%) = 50.54 + 21.86 X₁ - 0.037 X₂ + 1.52 X₃ - 5.33 X₁² + 4.151 × 10⁻⁶ X₂² - 2.2 × 10⁻² X₃² + 2.557 ×

$$10^{-3} X_1 X_2 - 4.630 \times 10^{-3} X_1 X_3 + 5.864 \times 10^{-5} X_2 X_3$$

式中 X_1 、 X_2 和 X_3 均为该因素的实际值。

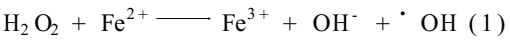
该二次曲面模型的方差分析结果见表 4。由 F 检验知回归是显著的,而且拟合不足不显著,所以可以判断此二次模型合适地近似于真实的曲面^[6]。根据模型方程可得到 COD 去除率和 HMWOM/LMWOM 值、LMWOM 浓度、 H_2O_2/Fe^{2+} 摩尔比 3 因素之间的等高图,分别见图 2 至图 4。

表 4 二次曲面模型的方差分析

Table 4 The analysis of variance for the quadratic model				
方差来源	平方和	自由度	均方	F_0
回归	3737.78	9	415.3	10.17
误差	408.48	10	40.85	
拟合不足	323.44	5	64.69	3.80
纯误差	85.03	5	17.01	
总和	4146.26	19		

图 2 和图 3 显示 COD 去除率随着 LMWOM 浓度的增加而降低。LMWOM 浓度高意味着初始 COD 值高,在其它操作条件(如 Fenton 试剂的投加量)不变的情况下,渗滤液初始 COD 浓度越高则同样浓度的 Fenton 试剂须处理的有机物越多,这时双氧水的利用率虽然提高,但 COD 的去除率将降低^[7]。从图 3 和图 4 可以看出,COD 去除率随着 HMWOM/LMWOM 值的增加而增加。HMWOM/LMWOM 值影响 COD 去除率的机理主要表现在 HMWOM(如腐殖酸、富里酸等)和 Fenton 过程的相互影响上。一方面腐殖酸和富里酸均为 $\cdot OH$ 清除剂^[8,9],它们和 $\cdot OH$ 之间的反应非常快,而且在 Fenton 过程的沉淀阶段,未降解的 HMWOM 比 LMWOM 更容易和 $Fe(III)$ 的氢氧化物发生混凝而从水相中去除^[10],因此 HMWOM 的去除率非常高^[2],而 HMWOM/LMWOM 值高表明 HMWOM 在 COD 中所占的比例高, HMWOM 去除得越多,则 COD 相应地下降得越快。另一方面,腐殖酸和富里酸的结构使它不仅能和憎水性的化合物相结合,而且能和过渡金属离子如铁结合。即使在暗反应中,腐

殖酸和富里酸也能将 $Fe(III)$ 离子还原为 $Fe(II)$ 离子^[11,12],因此腐殖酸和富里酸可以影响 $Fe(II)$ 离子和双氧水反应生成 $\cdot OH$ 这一过程^[13],从而改变产生 $\cdot OH$ 反应的速率常数^[14]:



这样当渗滤液中 HMWOM 含量高或 HMWOM/LMWOM 值高时,Fenton 过程去除 COD 的效率将会提高。而 HMWOM/LMWOM 值越高,表明试验的渗滤液越接近晚期渗滤液,因此 Fenton 试剂处理晚期渗滤液时能获得比处理早期渗滤液更高的 COD 去除率。

由图 2 和图 4 知,COD 去除率和 H_2O_2/Fe^{2+} 摩尔比之间的关系与 COD 去除率和另外 2 个因素(HMWOM/LMWOM 值和 LMWOM 浓度)的关系不同。当其它操作条件固定时,COD 去除率和 H_2O_2/Fe^{2+} 摩尔比之间不是简单的单调函数关系,因此存在着一个最佳 H_2O_2/Fe^{2+} 摩尔比使 COD 去除率达到最高。

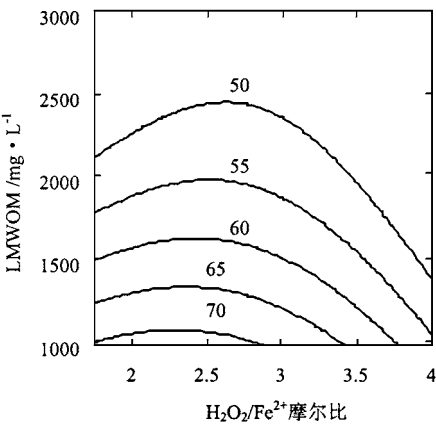
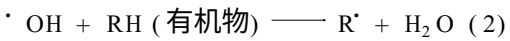
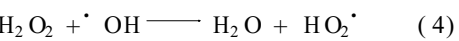
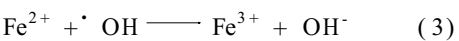


图 2 以 X_1 和 X_2 为自变量的 COD 去除率等高图 ($X_3 = 26\%$)
Fig. 2 COD removal contour plot as a function of X_1 and X_2 ($X_3 = 26\%$)

在 Fenton 氧化过程中, H_2O_2 首先和 Fe^{2+} 反应生成 $\cdot OH$ 〔反应(1)〕,再由后者氧化渗滤液中的有机物:



同时 Fe^{2+} 和 H_2O_2 也会消耗 $\cdot OH$:



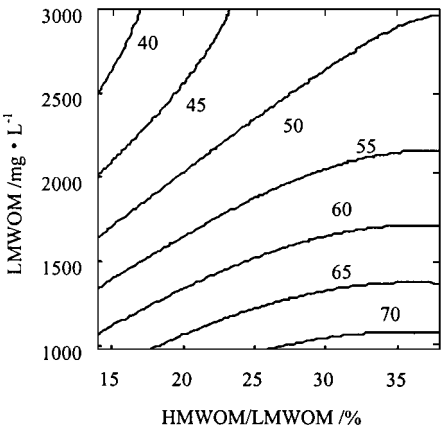


图 3 以 X_2 和 X_3 为自变量的 COD 去除率等高图 ($X_1 = 2.88$)

Fig. 3 COD removal contour plot as a function of X_2 and

X_3 ($X_1 = 2.88$)

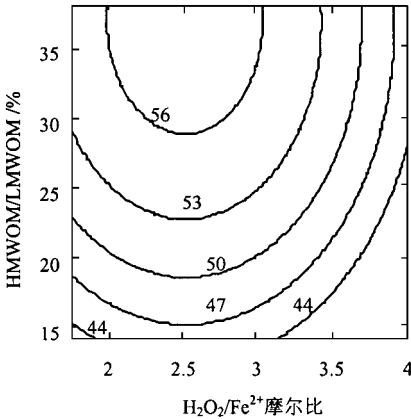


图 4 以 X_1 和 X_3 为自变量的 COD 去除率等高图 ($X_2 = 1987.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 4 COD removal contour plot as a function of X_1 and

X_3 ($X_2 = 1987.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

虽然反应(4)生成的 $\text{H}_2\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基(氧化还原电位 1.70 V)也是一种氧化剂,但它的氧化能力大大低于 $\cdot\text{OH}$ (2.80 V).而无论 Fenton 试剂中的 H_2O_2 或 Fe^{2+} 过量,反应(3)或(4)将会显著,这将导致 $\cdot\text{OH}$ 的利用率降低.因此存在一个最佳的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比,使得 $\cdot\text{OH}$ 通过反应(1)的产生达到最大,而经反应(3)或(4)被 Fe^{2+} 或 H_2O_2 的消耗变得最小.在这种情况下, Fenton 过程将获得最高的 COD 去除率.

3 结论

利用响应面法研究了 Fenton 试剂处理卫

生填埋渗滤液过程中 COD 去除率与 HMWOM/LMWOM 值、LMWOM 浓度以及 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比 3 因素之间的关系.由实验数据得到了 1 个二次响应曲面模型,该模型显示 COD 的去除率随着 HMWOM/LMWOM 值的增加而增加,但随着 LMWOM 浓度的增加而降低. Fenton 过程存在着一个最佳的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔值, COD 去除率在该点能达到最高.

参考文献:

- 1 Chiang E S K, De Walle F B. Sanitary landfill leachates and their treatment [J]. ASCE, 1976, 102(EE-2): 411 ~ 431 .
- 2 张晖, Huang Chr Pao. 填埋场渗滤液水质特性在 Fenton 处理过程中的变化[J]. 环境科学研究, 2002, 15(2): 48 ~ 51 .
- 3 Clesceri L S, Greenberg A E, Eaton A O. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater[M], 20th Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington DC, USA: 1998. 5-9 ~ 5-12, 5-17 ~ 5-18, 5-20 ~ 5-22, 4-87 ~ 4-91, 2-27 ~ 2-29 .
- 4 Choi H J. Evaluation of Fenton's Process for the Treatment of Landfill Leachate[M], Ph. D. Dissertation, University of Delaware, Newark, DE, USA, 1998. 210 ~ 211, 157 ~ 188 .
- 5 Huang C P, Zhang H. Treatment of Landfill Leachate by Fenton Oxidation Process: Phase II, Final Report[R]. Delaware Solid Waste Authority, Dover, DE, USA, 2000. 44 ~ 71 .
- 6 Montgomery D C 著,汪仁官,陈荣昭译. 实验设计与分析 (第三版)[M]. 北京:中国统计出版社,1998. 600 ~ 610 .
- 7 张晖, Huang C P. Fenton 法处理垃圾渗滤液的影响因素分析[J]. 中国给水排水, 2002, 18(3): 14 ~ 17 .
- 8 Hoigne J, Faust B C, Haag W R, Scully F E, Zepp R G. Aquatic humic substances as sources and sinks of photochemically produced transient reactants. In Aquatic humic substances: influence on fate and treatment of pollutants [C], Suffet I H, MacCarthy P Eds. Washington DC: American Chemical Society, 1989. 363 ~ 381 .
- 9 Voelker B M, Sulzberger B. Effects of fulvic acid on Fe(II) oxidation by hydrogen peroxide[J]. Environ Sci Technol., 1996, 30(4): 1106 ~ 1114 .
- 10 Yoon J, Cho S, Cho Y, Kim S. The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. Wat Sci Technol., 1997, 38(2): 209 ~ 214 .
- 11 Szilagyi M. Reduction of Fe^{3+} ion by humic acid preparations [J]. Soil Sci., 1971, 111(4): 233 ~ 235 .
- 12 Skogerboe R K, Wilson S A. Reduction of ionic species by fulvic acid[J]. Anal Chem., 1981, 53: 228 ~ 232 .
- 13 Paciolla M D, Davies G, Jansen S A. Generation of hydroxyl radicals from metal-loaded humic acids[J]. Environ Sci Technol., 1999, 33(11): 1814 ~ 1818 .
- 14 Lindsey M E, Tarr M A. Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide[J]. Chemosphere, 2000, 41(3): 409 ~ 417 .