

电芬顿-紫外一体化设备对于垃圾渗滤液处理效果研究

魏朋*, 冷超群, 李红, 王生晴, 施卓, 梁俊杰, 刘飞
(武汉天源集团股份有限公司, 湖北武汉 430090)

摘要:采用电芬顿-紫外一体化设备处理垃圾渗滤液,在进水流量为 4~5 m³/h,进水 pH=3.0,析出电压=6 V(运行方式为间歇开启 20 min),还原电压=8 V(持续运行),H₂O₂(7.5%)投加比例 4%的反应条件下,针对蒸发产水、混合产水、DTRO 产水分别可以达到 60%、71%、78%的 COD 去除效果,并且电芬顿耦合紫外催化的组合工艺可以显著提升 COD 的去除效果,对比传统芬顿工艺,电芬顿在运行成本上可以节约 15%~20%,具有较好的应用优势。

关键词:电芬顿;紫外;垃圾渗滤液;COD

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)09-0237-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.042

Study on treatment effect of landfill leachate by electro-Fenton-UV integrated equipment

WEI Peng*, LENG Chao-qun, LI Hong, WANG Sheng-qing, SHI Zhuo, LIANG Jun-jie, LIU Fei
(Wuhan Tianyuan Group Co., Ltd., Wuhan 430090, China)

Abstract: Electro-Fenton-UV integrated equipment is employed to deal with landfill leachate. COD removal efficiencies can reach 60%, 71% and 78%, respectively for evaporation water production, mixed water production, and DTRO water production under the reaction conditions that water inlet flow is 4–5 m³/h, pH = 3.0, the precipitation voltage is 6 V (intermittently turning on for 20 min), the reduction voltage is 8 V (running continuously), and the dosage of 7.5% H₂O₂ is 4%. Electro-Fenton coupling with UV catalysis process can significantly improve the removal effect of COD. Compared with the traditional Fenton process, electro-Fenton process can save 15%–20% in terms of operating cost, presenting a good application advantage.

Key words: electro-Fenton; UV; landfill leachate; COD

垃圾渗滤液是在垃圾堆放和填埋过程中,由于微生物自身降解、雨雪冲刷等产生的黑棕色液体,具有有机物含量高、毒性大、异味大、地区差异大、难降解等特点,是一种对环境危害严重的特种废水^[1]。目前,渗滤液的处理方法有物理法、化学法和生物法,其中,生物法可去除大部分可生物降解物质,处理成本较低,但依靠单一技术难以实现达标排放^[2-3]。物理法如膜处理技术由于膜污染、堵塞、成本高等问题限制了广泛运用^[4-5];化学法如高级氧化技术被认为是处理难生物降解有机物的有效方法^[6-7]。

在前期双阳极电芬顿相关小试实验的基础上,重点探究了析出电压、极板间距、pH、H₂O₂投加量对于电芬顿工艺之于废水处理的研究,并得到了较好的处理效果,为此,笔者设计开发了一种电芬顿-紫外一体化设备,针对垃圾渗滤液处理站的废水进行处理研究,进一步验证工艺效果的可行性,并优化

相关关键工艺参数,为产品的进一步推广应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 进水水质

本装置中试试验地点为安徽省某垃圾渗滤液处理站,废水类型分为 3 种,蒸发产水、DTRO 产水以及混合产水,废水水质如表 1 所示。

表 1 进水水质表

废水类型	COD/(mg·L ⁻¹)	pH	电导率/(μs·cm ⁻¹)
蒸发产水	200~300	4.2~5.0	150~300
混合产水	250~350	5.0~6.0	3200~4500
DTRO 产水	300~400	7.0~8.0	6200~7500

1.2 工艺流程介绍

此处所使用的电芬顿-紫外一体化设备,设计规模为 100 t/d,设备外形尺寸分别为长 6.0 m,宽

收稿日期:2024-11-01;修回日期:2025-07-02

作者简介:魏朋(1991-),男,硕士,工程师,研究方向为工业废水处理,通讯联系人,15062285175@163.com。

2.3 m, 高 2.8 m, 设备有效水深为 2.5 m。分别设置调酸区、电解催化氧化区、调碱区、混凝区、沉淀区、加药间 6 个功能区, 电解催化氧化区设置有双阳极电解槽及紫外灯管, 工艺流程如图 1 所示。

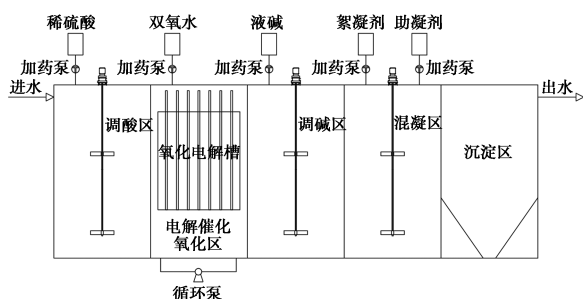


图 1 工艺流程

如图 1 所示, 难降解有机废水首先进入调酸系统, 通过投加稀硫酸将废水 pH 调节至 3~4, 然后进入电解催化氧化系统, 该系统采用多点均匀布水与循环搅拌的方式确保充分反应, 首先通过电解产生一定量的亚铁离子与投加的双氧水发生芬顿反应产生羟基自由基和 Fe^{3+} , 将难降解有机物开链断环, 转化为二氧化碳和水等无害物质, 同时 Fe^{3+} 在电场作用下被还原为 Fe^{2+} , 保证系统拥有稳定的 Fe^{2+} 离子。除此之外, 电解槽的周围均匀布置有多根紫外灯管, 当紫外灯开启时, 可强化电芬顿反应的发生, 电芬顿与 H_2O_2 /紫外线反应的共同作用使有机物矿化更加迅速和完全^[8]。电解氧化系统出水进入调碱系统, 通过投加液碱将溶液 pH 调节至 8.0~8.5, 然后进入絮凝沉淀系统, 与投加的絮凝剂和助凝剂发生絮凝沉淀反应, 分离后的上清液达标后排出, 沉淀池污泥定期排放至污泥脱水系统委外处置。

1.3 电芬顿-紫外一体化设备主要参数

电芬顿-紫外一体化设备材质为碳钢焊接, 设备内外均进行喷漆防腐处理(调酸区、催化氧化区、调碱区均采用五油三布进行强防腐处理), 顶部设有可拆卸格栅板, 供检修维护使用, 其中设备内部具体参数如表 2 所示。

表 2 一体化设备主要参数

名称	参数设置
进水流量	4~5 m ³ /h
调酸区 pH	3.0~4.0
电解催化氧化区	停留时间 0.8~1.0 h
调碱区 pH	8.0~8.5
极板设置	阳极 1—铁, 阳极 2—石墨, 阴极 1—石墨, 阴极 2—石墨

极板尺寸数量	铁 1500 mm×800 mm (共 14 块), 石墨 1500 mm×800 mm (共 42 块)
极板间距	3 cm
紫外灯设置	共设置 7 根 (长度 1600 mm), 单根功率 155 W
沉淀池	表面负荷 1.5~2.0 m ³ /(m ² ·h)

1.4 水质相关指标测定

COD 采用快速消解分光光度法 (HJ/T 399—2007) 测定; 总铁/亚铁采用水质铁的测定邻菲罗啉分光光度法 (试行) (HJ/T 345—2007) 测定; SS 采用重量法 (GB 11901—1989) 测定; 电导率采用便携式电导率仪测定; pH 采用便携式 pH 计测定。

2 结果与分析

2.1 电芬顿一体化装置实际废水处理影响因素研究

2.1.1 不同电压条件下铁积累量及蒸发产水 COD 去除效果的研究

在蒸发产水进水流量 4~5 m³/h, 进水 pH = 3.0, H_2O_2 (7.5%) 投加比例 4% 的条件下探究不同析出电压和不同还原电压条件下 Fe^{2+} 和总铁积累量的变化以及 COD 去除效果的研究, 实验结果如图 2、表 3 所示。

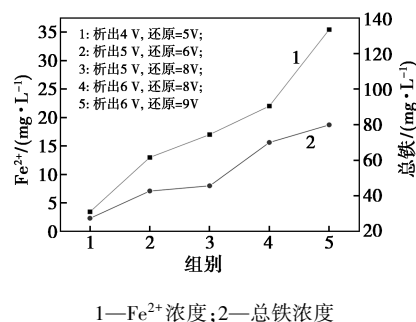


图 2 不同电压条件下铁积累量的变化

表 3 不同电压条件下 COD 去除率的变化

组别	进水 COD/ (mg·L ⁻¹)	出水 COD/ (mg·L ⁻¹)	去除率/ %
1	295.7	160.9	45.57
2	292.9	116.1	60.36
3	293.9	106.3	63.84
4	277.6	95.5	65.60
5	279.1	120.0	57.00

由图 2 中可以看出, 随着析出电压的升高 (4 V→6 V), 总铁的量持续上升, 最高可达 80 mg/L

左右,而随着还原电压的升高(5 V→9 V), Fe^{2+} 的量也在持续升高,由此可以看出,在其他条件不变时,较大的电压能形成较大的电流,产生更多的电子传递,从而有助于铁的析出和 Fe^{3+} 的还原。当析出与还原的电压差较大时,可以发现, Fe^{3+} 的量有上升的趋势,由此可以推断,铁析出的速率一般高于还原,因此,为保证体系具有足够的 Fe^{2+} ,需保证体系还原的电压适当高于析出电压。

由表 3 可以看出,随着析出和还原电压的升高,COD 的去除效果呈现先升高后略微下降的趋势,当析出电压和还原电压分别为 6 V 和 8 V 的时候去除率最高(65.6%),由此可以推断,较高的析出电压和还原电压虽然能增加反应体系中铁的积累和还原效率,但是并不会显著提升 COD 的去除效果,这是因为反应体系中铁的量积累到一定就可以满足电芬顿反应的需要,而铁量积累过多可能导致抑制 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解有机物的能力,同时 Fe^{3+} 也会与 H_2O_2 反应生成低氧化能力的 $\text{HO}_2\cdot$,从而使 COD 去除效果下降^[9]。

2.1.2 不同析铁方式下铁积累量及 COD 去除效果研究

在蒸发产水进水流量 4~5 m^3/h ,进水 pH = 3.0,析出电压 = 6 V,还原电压 = 8 V, H_2O_2 (7.5%)投加比例 4%的条件下探究不同析出方式条件下 Fe^{2+} 和总铁积累量的变化以及 COD 去除效果的研究,实验结果如图 3、表 4 所示。

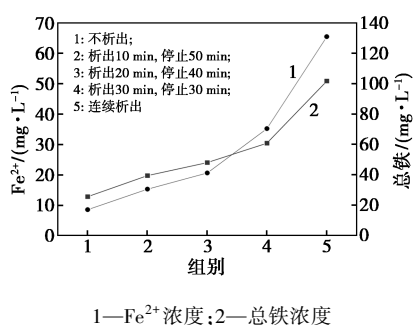


图 3 不同析出条件下铁积累量的变化

表 4 不同铁析出条件下 COD 去除率的变化

组别	进水 COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水 COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/ %
1	271.8	159.8	41.21
2	291.9	115.4	60.46
3	265.2	108.1	59.25
4	299.3	102.6	65.72
5	269.3	130.2	51.65

由图 3 可以看出,在铁不析出的情况下,总铁的积累量也能达到 25 mg/L 左右,原因可能是铁极板在酸性条件下被腐蚀,与 H^+ 反应生成了 Fe^{2+} ,还有一种可能性在于虽然析出电源未开启,但是阴极反应中的电子也可以传递到阳极,促使阳极形成一定的感应电压,从而促使铁的溶出^[10]。结合表 4 可以看出,随着析出时间的增加,铁的积累量也在逐步增加,但 COD 的去除率并没有一直上升,原因在于铁量的过量积累并不利于电芬顿反应的发生,除此之外,多余的铁会产生较多的铁泥而浪费,析出电源的持续开启也是对能源的一种浪费,因此析出电源只需定时开启即可,建议析出间歇时间控制在 10~30 min。

2.1.3 不同进水 pH 下铁积累量及 COD 去除效果研究

在蒸发产水进水流量 4~5 m^3/h ,析出电压 = 6 V(运行方式为间歇开启 20 min),还原电压 = 8 V(持续运行), H_2O_2 (7.5%)投加比例 4%的条件下探究不同进水 pH 条件下 COD 去除效果的研究,实验结果如表 5 所示。

表 5 不同 pH 条件下 COD 去除率的变化

pH	进水 COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水 COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/ %
2.0	290.9	109.0	62.54
2.5	262.7	96.8	63.16
3.0	276.9	115.4	58.34
3.5	285.9	129.4	54.73
4.0	290.0	127.5	56.04
4.5	296.0	187.3	36.72

由表 5 可以看出,随着反应体系 pH 的升高(2→4),COD 的去除效果并没有显著下降,原因在于在一定 pH 范围内,反应系统内部具有足够量的铁溶出,可以满足电芬顿反应的需要,当 pH 超过 4 时,COD 去除效果下降明显,原因在于反应体系 pH 超过一定值后, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 会和体系中的 OH^- 产生沉淀,这些沉淀会堆积在极板表面,一方面降低了 Fe^{3+} 的利用效率,另一方面阻碍了体系的传质作用,从而导致 COD 去除效果的降低^[11-12]。因此,从工程应用的角度而言,应用电芬顿的反应 pH 不宜过低或过高。

2.1.4 不同 H_2O_2 投加量下铁积累量及 COD 去除效果研究

在蒸发产水进水流量 4~5 m^3/h ,进水 pH =

3.0, 析出电压 = 6 V (运行方式为间歇开启 20 min), 还原电压 = 8 V (持续运行) 的条件下探究不同 H_2O_2 投加量 COD 去除效果的研究, 实验结果如表 6 所示。

表 6 不同 H_2O_2 投加量条件下 COD 去除率的变化

H_2O_2 投加量/%	进水 COD/ ($mg \cdot L^{-1}$)	出水 COD/ ($mg \cdot L^{-1}$)	去除率/ %
2.0	274.6	189.2	31.08
2.5	276.7	155.0	43.98
3.0	296.8	131.5	55.70
3.5	285.3	107.3	62.41
4.0	260.5	148.6	42.94
4.5	279.3	263.7	5.58

由表 6 可以看出, 随着 H_2O_2 投加量的增加, COD 去除率呈现先升高后降低的趋势, 原因在于, 随着 H_2O_2 投加量逐渐增多, 反应体系内部会相应产生更多的 $\cdot OH$, 从而促使更多的有机物被氧化, 但是, 当 H_2O_2 投加量超过一定限值时, 反应体系去除 COD 的能力将不再增加, 反而急剧下降, 可能是过量的 H_2O_2 由于未被有效利用而随出水进入后续单元, 导致废水的 COD 升高所致, 现场中试实验过程中发现, 当 H_2O_2 投加过量时, 会导致沉淀池内的污泥上浮, 严重影响出水效果, 原因在于 H_2O_2 在碱性条件下会分解产生 O_2 , 导致絮体上浮。因此, 在实际应用中, 一方面需要严格控制 H_2O_2 的投加量, 另一方面需要在芬顿工艺的后端设置多余 H_2O_2 的去除环节, 避免对污泥沉淀及后续工艺造成不良影响。

2.2 电芬顿-紫外一体化装置去除不同废水效果研究

在蒸发产水进水流量 $4 \sim 5 m^3/h$, 进水 $pH = 3.0$, 析出电压 = 6 V (运行方式为间歇开启 20 min), 还原电压 = 8 V (持续运行), H_2O_2 (7.5%) 投加比例 4% 的条件下探究 3 种不同类型废水 COD 去除效果的研究, 实验结果如表 7、表 8 所示。

表 7 电还原芬顿对不同废水 COD 的去除效果

废水名称	进水 COD/ ($mg \cdot L^{-1}$)	出水 COD/ ($mg \cdot L^{-1}$)	去除率/ %
蒸发产水	212.4	94.6	55.46
混合产水	278.2	100.9	63.73
DTRO 产水	376.6	102.6	72.76

表 8 紫外-电还原芬顿对不同废水 COD 的去除效果

废水名称	进水 COD/ ($mg \cdot L^{-1}$)	出水 COD/ ($mg \cdot L^{-1}$)	去除率/ %
蒸发产水	230.5	90.3	60.82
混合产水	293.9	85.8	70.81
DTRO 产水	385.4	82.5	78.59

由表 7 可以看出, 在相同反应条件下, 电芬顿对于混合产水和 DTRO 产水的效果明显好于蒸发产水, 原因在于 DTRO 产水的电导率明显高于蒸发产水, 较高的电导率有利于降低极板间的电阻, 提升反应体系的传质作用, 从而有利于 Fe^{2+} 氧化以及 Fe^{3+} 还原过程的发生。结合表 7、表 8 发现, 在电芬顿的基础上, 联合紫外催化进行废水处理, 可以发现, 3 种废水的 COD 去除效果均有明显的提升, 这是因为电芬顿反应降解有机物过程中产生了一些如草酸等稳定的中间产物, 当有紫外线通入时, 电芬顿与 H_2O_2 /紫外线等反应的共同作用使有机物矿化更加迅速和完全^[13]。

3 经济效益分析

通过表 9 可以看出, 电芬顿对比传统芬顿技术, 在运行费用上具有明显的优势, 主要体现在 $FeSO_4$ 的投加、铁泥量少、絮凝剂投加量少、污泥处理费用低等方面。

表 9 传统芬顿与电芬顿运行成本对比 元/ m^3

对比项目	电芬顿一体化技术	传统芬顿技术
$FeSO_4$	0.05~0.08	0.15~0.2
98% H_2SO_4	0.6~0.8	0.6~0.8
50% NaOH	0.5~0.6	1.0~1.2
27.5% H_2O_2	0.5~0.6	0.6~0.8
PAC	0.15~0.20	0.20~0.25
PAM	0.05~0.1	0.08~0.12
电费	0.6~0.7	0.6~0.8
污泥处理费用	0.05~0.07	0.1~0.15
合计	2.75~3.55	3.33~4.32

注: ①电芬顿中 $FeSO_4$ 的费用主要考虑铁极板的消耗; ②以上运行费用不包含人工。

4 结论

(1) 在本中试实验的研究中, 当进水流量为 $4 \sim 5 m^3/h$ 时, 电芬顿最佳反应条件为: 进水 $pH = 3.0$,

析出电压=6 V(运行方式为间歇开启 20 min),还原电压=8 V(持续运行), H_2O_2 (7.5%)投加比例 4%。

(2)采用自主研发的电芬顿-紫外一体化设备处理垃圾渗滤液,可以达到较好的 COD 去除率,蒸发产水、混合产水、DTRO 产水的 COD 去除率分别可以达到 60%、71%、78%。

(3)电芬顿对比传统芬顿,在运行上具有无需投加硫酸亚铁、铁泥量少、絮凝剂加少、COD 去除效果高等优势,可显著降低运行成本 15%~20%。

(4)将紫外与电芬顿耦合处理垃圾渗滤液,可以显著提升废水 COD 的去除效果,从而突出该组合工艺的优势,具有较好的应用前景,同时也为今后的研究提供了指导方向。

参考文献

- [1] 吴莉娜,徐莹莹,史泉,等.短程硝化-厌氧氨氧化组合工艺深度处理垃圾渗滤液[J].环境科学研究,2016,29(4):587-593.
- [2] Bai X, Yang G. Treatment of refractory organics in biologically treated landfill leachate by a zero valent iron enhanced Peroxone process: Degradation efficiency and mechanism study [J]. Waste Management & Research, 2023, 41(3): 594-607.
- [3] 刘婉莹,吕凡,仇俊杰,等.非膜技术处理生物稳定渗滤液的效果及成本[J].中国环境科学,2022,42(2):644-653.
- [4] 侯韦竹,丁晶,赵庆良,等.响应面法优化电氧化-絮凝耦合工艺

深度处理垃圾渗滤液[J].中国环境科学,2017,37(3):948-955.

- [5] 于玉彬,宋灿辉,蒋文化.生活垃圾转运站渗滤液处理新工艺及其应用[J].环境科技,2023,36(4):39-41.
- [6] 朱新良,童祯恭,李俊,等.高级氧化技术降解垃圾渗滤液研究进展[J].现代化工,2021,41(5):24-29.
- [7] 叶秀雅.过硫酸盐高级氧化技术降解垃圾渗滤液研究进展[J].山东化工,2021,50(18):56-57,60.
- [8] Casada J, Fornaguera J, Galan M I. Mineralization of aromatics in water by sunlight-assisted electro-Fenton technology in a pilot reactor[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(6): 1843-1847.
- [9] Benitez F J, Acero J L, Real F J, et al. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions[J]. Water Res, 2001, 35: 1338-1343.
- [10] Wang A M, qU J H, Ru J, et al. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode[J]. Dyes and Pigments, 2005, 65: 227-233.
- [11] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2002, 98: 33-50.
- [12] Xu X R, Zhao Z Y, Li X Y, et al. Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent[J]. Chemosphere, 2004, 55: 73-79.
- [13] Casada J, Fornaguera J, Galan M I. Mineralization of aromatics in water by sunlight-assisted electro-Fenton technology in a pilot reactor. Environ[J]. Sci Technol, 2005, 39(6): 1843-1847. ■

(上接第 236 页)

①双极膜电渗析装置核心部件电解膜堆,由双极膜和阴阳离子交换膜组装而成。②在直流电场作用下电解硫酸钠可制得质量分数 4% 的氢氧化钠和 5% 的硫酸。③电解工艺过程是先在盐水罐配制质量分数 10%~11% 硫酸钠溶液和在极水罐配制质量分数 3% 硫酸钠稀溶液作为补水,盐室温度控制在 25~30℃,随着电解时间延长电解效率降低,所以电解浓度达标后及时排出至下一工段,保证电解效率。④电解膜堆一般运行 1 个月(也可视结垢情况而定),需要用质量分数 2%~3% 盐酸清洗膜堆内部,若膜堆长时间闲置,需要冲水或浸泡使膜堆保持湿润进行装置的维护保养。

参考文献

- [1] 高润,殷进,张楠,等.化工行业废盐产生现状及资源化利用研究进展[J].无机盐工业,2022,54(11):25-31.
- [2] 董隽,刘春红,薛上峰,等.双极膜电渗析应用于高盐废水再生酸碱的影响因素[J].膜科学与技术,2023,43(1):116-126.
- [3] 朱云,郭淑仙.膜电解硫酸钠再生酸的研究[J].昆明理工大学学报:理工版,2006,(3):9-11.
- [4] 刘松霖.双膜三室电解硫酸钠溶液制备正极材料的研究[D].长沙:中南大学,2022.
- [5] 田雨,张宇峰,张文娟,等.双极膜电渗析电解硫酸钠高盐废水资源化研究[J].天津城建大学学报,2020,26(4):284-289.
- [6] 杜海燕.电解硫酸钠的电解槽[J].氯碱工业,1999,(8):14-17. ■