

臭氧强化光催化对垃圾渗滤液的深度处理

潘留明¹ 季民¹ 王苗苗²

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 中交天津港航勘察设计研究院有限公司, 天津 300450)

摘要 用臭氧强化光催化工艺对垃圾渗滤液进行了深度处理, 优化了工艺参数, 对比了最佳工艺条件下各时间段的出水指标。该工艺在催化剂投加量 0.5 g/L, pH 值 8.45 左右, O_3 流量 0.4 L/min, O_3 浓度 16.8 mg/L, 初始 COD 浓度 430 mg/L 时最佳, COD 和 UV_{254} 的去除率均在 60% 以上; 最佳工艺条件下 1.0 h 出水的 BOD_5 提高了 75.42%, 2.0 h 出水 BOD_5 /COD 从初始的 0.05 升高至 0.23。结果表明, 臭氧强化光催化工艺不仅可以提高处理能力, 还有效地改善了出水的可生化性。

关键词 光催化 臭氧化 深度处理 垃圾渗滤液 可生化性

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2008)05-0660-04

Advanced treatment of landfill leachate by the combined use of photocatalysis and ozonation

Pan Liuming¹ Ji Min¹ Wang Miaomiao²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072;

2. CCCC Tianjin Port & Waterway Prospection & Design Research Institute Co Ltd, Tianjin 300450)

Abstract The advanced treatment of landfill leachate was investigated by the combined use of photocatalysis and ozonation ($UV/O_3/TiO_2$). In landfill leachate, the main factors of $UV/O_3/TiO_2$ were optimized, and the indexes of outlet at time intervals were also compared under the optimum process condition. With the removal of COD and UV_{254} being over 60%, $UV/O_3/TiO_2$ had best removal efficiency under the condition with TiO_2 dosage of 0.5 g/L, pH value of about 8.45, ozone concentration of 16.8 mg/L when the flow rate was 0.4 L/min, and original COD value of 430 mg/L. Under the optimum process condition, the BOD_5 value was improved by 75.42% at 1 h, and the BOD_5 /COD value was increased from 0.05 to 0.23 after 2 h treatment. The results showed that $UV/O_3/P25$ not only improved the removal of COD and UV_{254} , but also bettered the biodegradability of landfill leachate efficiently.

Key words photocatalysis; ozonation; advanced treatment; landfill leachate; biodegradability

近年来,高级氧化技术作为预处理和深度处理技术得到大量研究,其中光催化和臭氧氧化工艺成为研究热点,两者的共同特点是可以生成氧化性极强、无选择性的羟基自由基。光催化(TiO_2/UV)和臭氧(O_3)两种技术相联合,一方面由于臭氧的强电负性降低了催化剂的空穴-电子复合机率,增强了光催化技术的氧化能力,扩大了处理有机污染物的范围,另一方面也降低了臭氧化过程中的臭氧用量,节约了处理成本。孙丽颖等^[1]和胡军等^[2]对催化膜/ UV/O_3 进行了大量研究,结果表明,光催化与臭氧相结合具有明显的协同作用,COD去除率大大高于单一光催化和单一臭氧的效果,臭氧浓度的增大能提高降解效率缩短时间。Vittorio等^[3]采用 $TiO_2/UV/O_3$ 等11种氧化技术对2-氯苯酚进行处理比较,结果表明 $TiO_2/UV/O_3$ 的降解能力最强,同时也

是较节能的一种氧化技术。

本次试验采用臭氧强化光催化工艺对垃圾渗滤液进行深度处理,考察 TiO_2 投加量、pH值、臭氧浓度和初始COD浓度对COD、 UV_{254} 去除效果的影响,确定了最佳参数,对比了最佳工艺条件下不同时间的出水指标。

1 试验部分

1.1 试验用水及材料

本次试验水样取自天津市某垃圾填埋场厌氧-好氧工艺出水,COD 2 000 mg/L左右, BOD_5 76.03 mg/L,按一定稀释倍数配制而成。 TiO_2 为粉

收稿日期:2007-11-21; 修订日期:2008-03-11

作者简介:潘留明(1982~),男,博士研究生,主要从事高级氧化技术研究工作。E-mail: liumingpan@126.com

末态 P25 (比表面积 $50 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均粒径 30 nm , 德国 Degussa)。

1.2 试验仪器

HANNA H 9321 微电脑台式酸碱度计; HANNA C200 多参数离子测定仪; TU-1800 紫外/可见分光光度计; TOC-VCPH (日本岛津); DHX-SS-1G 实验室用臭氧发生器; SC-15 数控超级恒温水槽

1.3 试验装置

试验装置为自制圆柱型有机玻璃反应器, 如图 1 所示, 内径 8 cm , 高 50 cm , 有效体积为 1 L 。其中保温层由恒温水槽控制以调节反应温度, 试验所用紫外灯功率为 23 W , KI 溶液瓶的作用为吸收尾气残余 O_3 。

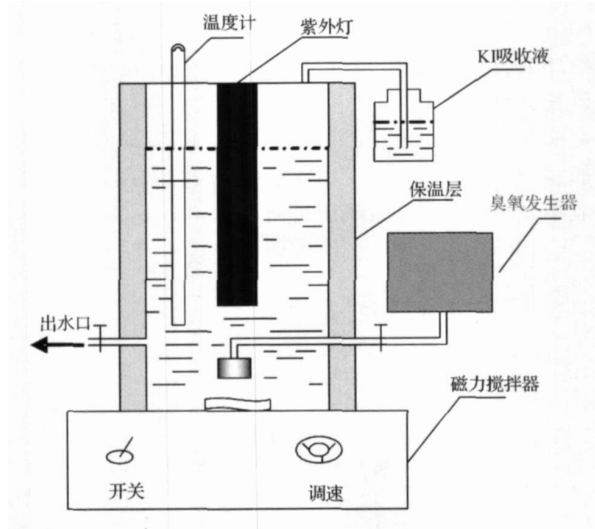


图 1 臭氧强化光催化处理垃圾渗滤液的试验装置

Fig 1 Experimental apparatus for treatment of landfill leachate using photocatalysis and ozonation

2 结果与分析

2.1 3 种工艺的结果对比

臭氧浓度 16.8 mg/L , O_3 流量 0.4 L/min , 紫外灯 23 W , 3 种工艺 (O_3 、 UV/O_3 、 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{P25}$) 处理垃圾渗滤液时相同 COD 去除率所需时间如图 2 所示。

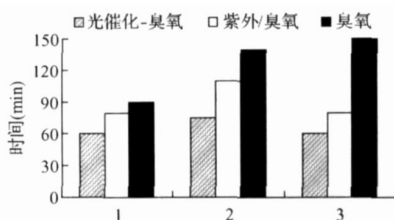


图 2 3 种工艺的结果对比

Fig 2 Comparison of three technics

其中, 1 代表初始 COD 150 mg/L , 去除率 50% ; 2 代表初始 COD 433.1 mg/L , 去除率 50% ; 3 代表初始 COD 1666.7 mg/L , 去除率 25% 。

图中可以看出, 相同 COD 去除率情况下, $\text{UV}/\text{O}_3/\text{P25}$ 所需时间最短, O_3 所需时间最长。总体来看, $\text{UV}/\text{O}_3/\text{P25}$ 比 O_3/UV 节约 $20 \sim 40 \text{ min}$, 比 O_3 节约 $30 \sim 90 \text{ min}$ 。从处理成本及处理效果两方面来看, $\text{UV}/\text{O}_3/\text{P25}$ 优于其他 2 种工艺。

2.2 催化剂投加量对去除效果的影响

COD 浓度 450 mg/L , O_3 浓度 16.8 mg/L , O_3 流量 0.4 L/min , pH 值 $8.5 \sim 8.8$, TiO_2 投加量取 0.1 、 0.3 、 0.5 、 0.7 和 1.0 g/L , 不同时间测出水指标, TiO_2 投加量对 COD、 UV_{254} 处理效果的影响如图 3 和图 4 所示。由图 3 可知, 同一投加量时, COD 去除率均随反应时间的延长而增大; 同一反应时间段时, 随催化剂投加量的增加, COD 去除率出现先升后降的趋势。分析其原因主要是该体系中适当增加催化剂投加量, 催化活性位置增多, 有机物去除率增大, 但随着催化剂投加量的进一步加大, TiO_2 微粒对紫外光的遮蔽、散射作用加强, 一定程度上减缓了光催化反应速率, COD 去除率降低。

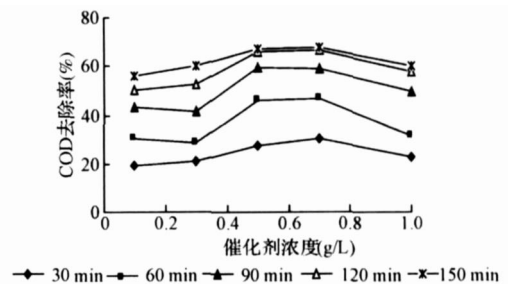


图 3 TiO_2 投加量对 COD 去除效果的影响

Fig. 3 Effect of TiO_2 dosage on COD removal

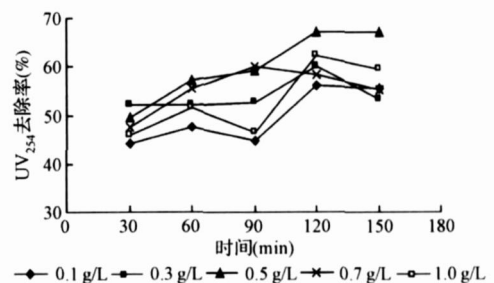


图 4 TiO_2 投加量对 UV_{254} 去除效果的影响

Fig. 4 Effect of TiO_2 dosage on UV_{254} removal

由图 4 可知, 投加量低于 0.5 g/L 时, 随着催化剂投加量的增加, UV_{254} 去除率均增大, 0.5 g/L 到 0.7 g/L 之间变化趋势变缓, 0.7 g/L 到 1.0 g/L 之间 UV_{254} 去除率有所下降, 与 COD 的去除机理相同。

综合两图, TiO_2 浓度为 0.5 g/L 、 0.7 g/L 时,

COD和 UV_{254} 去除率最高, TD_2 浓度为 1.0 g/L 时, 去除率有所下降, 从处理成本考虑, 最佳催化剂投加量为 0.5 g/L。

2.3 原水 pH 值对去除效果的影响

TD_2 投加量 0.5 g/L, O_3 浓度 16.8 mg/L, O_3 流量 0.4 L/min, COD 浓度 420 mg/L, 调节 pH 值分别至 4.91、6.95、8.45 和 11.00, 不同时间测出水指标, 原水 pH 值对 COD、 UV_{254} 处理效果的影响如图 5 和图 6 所示。

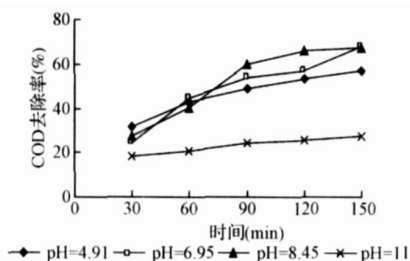


图 5 pH 值对 COD 去除效果的影响
Fig. 5 Effect of pH value on COD removal

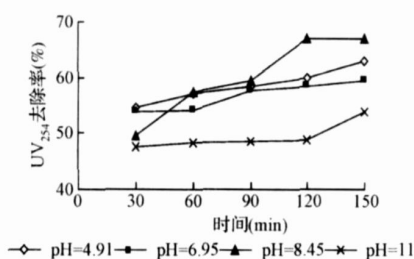


图 6 pH 值对 UV_{254} 去除效果的影响
Fig. 6 Effect of pH value on UV_{254} removal

由图 5 可知, pH 值在 6.95~8.45 时, COD 去除率相差不大, 效果最好; pH 值 4.91 时, COD 去除效果略有下降; pH 值 11 时, 去除效果最差。由图 6 可知, pH 值 8.45 时, UV_{254} 去除效果最好, 2 h 去除率可达 67%; pH 值 4.91 和 6.95 时, UV_{254} 去除效果有所下降; pH 值 11 时, UV_{254} 去除效果最差, 和 COD 的降解规律基本相同。因此, 最佳 pH 值为 8.45 即原垃圾渗滤液 pH 值。

分析 pH 值对处理效果的影响原因主要有: pH 值对 O_3 自由基型链式反应尤其对链的诱发阶段有重要影响。pH 值的增加加速了 O_3 的分解, 从而提高强氧化性羟基自由基的产率^[4]; 氧化过程中, 有机碳不断降解为无机碳, 主要以 CO_2 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 形式存在于水中。 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 是较强的自由基清除剂, 其中 CO_3^{2-} 的抑制能力远大于 HCO_3^- 的抑制能力。因此, 强碱性条件下 O_3 分子直

接反应的比例上升^[5]; 垃圾渗滤液含有多种金属离子, 其中 Fe^{2+} ^[6]、 Mn^{2+} ^[6] 等对 O_3 均有一定的催化作用, 试验过程中强碱条件下出现的沉淀现象即金属离子的去除对各指标的降解效果产生了负面影响。因此, 含有金属离子的废水不适合在强碱性条件下用 $TD_2/UV/O_3$ 处理。

2.4 臭氧浓度对去除效果的影响

TD_2 投加量 0.5 g/L, pH 值 8.32, COD 浓度为 470 mg/L, O_3 流量 0.4 L/min, O_3 浓度分别取 9.0、16.8 和 32.5 mg/L, 不同时间测出水指标, O_3 浓度对 COD、 UV_{254} 的处理效果的影响如图 7 和图 8 所示。由图 7、图 8 可知: 总体来说 COD 和 UV_{254} 的去除率随臭氧浓度的增加而升高, 反应初期尤为明显, 30 min 臭氧浓度 32.5 mg/L 时 COD 去除率达 47.5%, 比 9.0 mg/L 时高 23.5%; 随着反应时间的延长, COD 和 UV_{254} 去除率差异变小。因此, 高浓度臭氧氧化所需时间较低浓度短, 但随着臭氧量的增加, 尾气中臭氧浓度变大, 带来二次污染问题。综合成本及效果考虑, 臭氧浓度选择 16.8 mg/L。

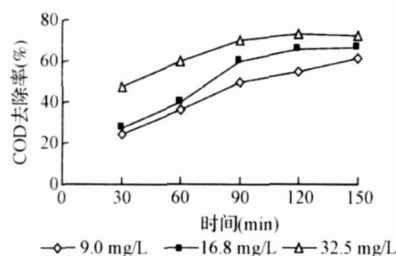


图 7 臭氧浓度对 COD 去除效果的影响
Fig. 7 Effect of ozone concentration on COD removal

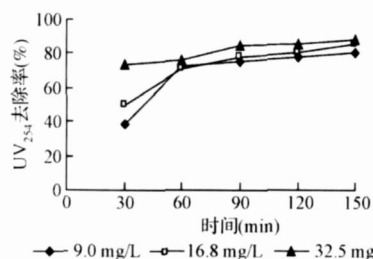


图 8 臭氧浓度对 UV_{254} 去除效果的影响
Fig. 8 Effect of ozone concentration on UV_{254} removal

分析其原因, 臭氧是良好的电子受体, 有效俘获催化剂表面的 e^- , 削弱了光生电子和空穴的复合, 使光催化效果得到优化; TD_2 对臭氧也有一定的催化作用, 生成无选择性的 $\cdot OH$, 使臭氧氧化效果更佳。初期臭氧量的增加加快了 COD 和 UV_{254} 的降解速率, 随着 TD_2 表面吸附的污染物接近饱和, 催化剂被污染, 使光催化及催化臭氧能力大幅度降低, 污

染物降解大多依赖 O_3 直接氧化,有一定选择性,同时大分子被分解成难以降解的小分子物质,去除率保持稳定。

2 5 初始 COD 浓度对去除效果的影响

TD_2 投加量 0.5 g/L, O_3 浓度 16.8 mg/L, O_3 流量 0.4 L/min, pH 值 8.5 ~ 8.8, 稀释原水 COD 至 149.90、430.28、725.15 和 1 627.68 mg/L, 不同初始 COD 浓度对 COD 和 UV_{254} 处理效果的影响如图 9 和图 10 所示。

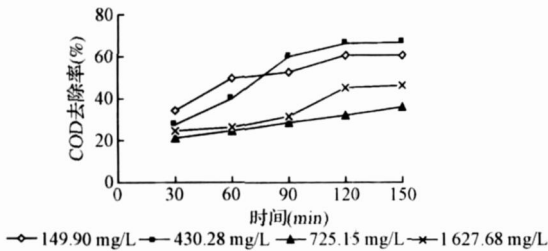


图 9 COD 浓度对 COD 去除效果的影响
Fig. 9 Effect of COD concentration on COD removal

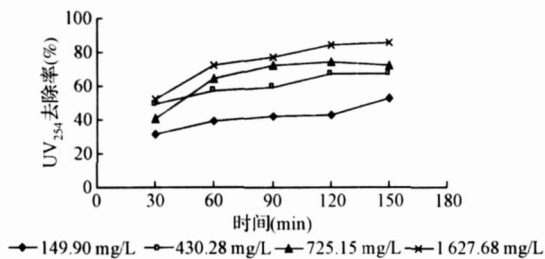


图 10 COD 浓度对 UV_{254} 去除效果的影响
Fig. 10 Effect of COD concentration on UV_{254} removal

由图 9 可知,进水 COD 初始浓度 149.90 ~ 1 627.68 mg/L 范围内,初期随垃圾渗滤液 COD 初始浓度的升高,污染物的去除率随之升高, COD 初始浓度超过 430.28 mg/L 时,随初始浓度的提高, COD 的去除率有所降低,说明该系统处理高浓度的垃圾渗滤液时效果不是很好。由图 10 可知, UV_{254} 的去除率随初始 COD 浓度的增大而升高,表明该工艺对苯环、共轭双键等不饱和基团有很强的降解能力。

2 6 最佳工艺条件下各指标对比

最佳工艺条件下对垃圾渗滤液进行深度处理,不同时间测定指标,结果如表 1 所示。

表 1 可以看出,反应 2 h 时 BOD_5 /COD 从初始的 0.05 提高至 0.23,该工艺可以明显提高垃圾渗滤液的可生化性。一方面随着时间的延长 COD 值

降低,另一方面垃圾渗滤液中难生物降解物质被氧化成易被生物吸收的小分子中间产物,使其 BOD_5 值升高,综合可使垃圾渗滤液的可生化性得到改善。

表 1 最佳工艺条件下各指标对比

Table 1 Comparison of indexes under the optimum process condition

时间 (h)	BOD_5 (mg/L)	COD (mg/L)	BOD_5 /COD
0	20.75	417	0.05
1	36.40	264	0.14
2	34.98	150	0.23

3 结 论

(1) TD_2 / UV / O_3 深度处理垃圾渗滤液的最佳条件为催化剂投加量 0.5 g/L, pH 值 8.45 左右, O_3 流量 0.4 L/min, O_3 浓度 16.8 mg/L, 初始 COD 浓度 430 mg/L, COD 和 UV_{254} 的去除率均在 60% 以上;

(2) 垃圾渗滤液含有多种金属离子,在强碱条件下被沉淀去除,减弱了金属离子对臭氧的均相催化。所以,含有金属离子的废水不适合在强碱条件下用 TD_2 / UV / O_3 处理;

(3) TD_2 / UV / O_3 有效改善了垃圾渗滤液的可生化性, 2 h 时 BOD_5 /COD 从初始的 0.05 提高至 0.23。

参 考 文 献

[1] 孙丽颖,周集体,吕红,等.光催化 臭氧氧化降解 H 酸的研究. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(1): 118 ~ 121

[2] 胡军,周集体,张爱丽,等.光催化 臭氧联用技术降解苯胺研究. 大连理工大学学报, 2005, 45(1): 26 ~ 31

[3] Vittorio R., Elena S., Claudia L. B., et al Sono-photo-catalytic degradation of 2-chlorophenol in water: Kinetic and energetic comparison with other techniques Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8(3): 251 ~ 258

[4] Hoigne J., Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I Non-dissociating organic compounds Water Research, 1983, 17(2): 173 ~ 183

[5] Masten S. J., Hoigne J. Comparison of ozone and hydroxyl radical-induced oxidation of chlorinated hydrocarbons in water Ozone Science & Engineering, 1992, 14(3): 197 ~ 214

[6] Cortés S., Sarasa J., Omad P., et al Comparative efficiency of the systems O_3 /high pH and O_3 /catalyst for the oxidation of chlorobenzenes in water Ozone Science & Engineering, 2000, 22(4): 415 ~ 426