

# 催化臭氧氧化去除垃圾渗滤液中难降解有机物的研究

刘卫华 季 民 张 昕 杨 洁

(天津大学环境科学与工程学院, 天津, 300072)

**摘 要** 研究了  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  作用下, 均相催化臭氧氧化去除垃圾渗滤液中高浓度的腐殖质. 分析催化剂用量、溶液 pH 值对腐殖质催化臭氧氧化降解的影响. 结果表明, 与单纯臭氧氧化比较, 催化臭氧氧化对  $\text{UV}_{254}$  和色度去除率无明显改善, 但可明显提高以  $\text{TOC}$  和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  表征的有机物去除率; 当投加催化剂过量时, 以  $\text{TOC}$  和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  表征的有机物去除率虽降低, 但仍有促进作用. 但  $\text{Fe}^{2+}$  的过量投加将明显抑制  $\text{UV}_{254}$  和色度的去除效果. 在碱性条件下, 催化臭氧氧化法具有更好的去除效果. 三种催化剂催化效果为  $\text{Cu}(\text{II}) > \text{Mn}(\text{II}) > \text{Fe}(\text{II})$ . 采用  $\text{Cu}(\text{II})$  催化臭氧氧化处理实际渗滤液生化处理出水, 对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ , 色度和  $\text{UV}_{254}$  都显示出较好的去除效果.

**关键词** 垃圾渗滤液, 有机物, 腐殖质, 催化臭氧氧化.

垃圾渗滤液是一种含有高浓度难降解有机物、成分复杂的废水, 腐殖质类物质是渗滤液中有有机物的重要组成部分. 腐殖质是难生物降解有机物, 随着垃圾填埋时间延长, 腐殖质类物质含量越高, 特别是富里酸类物质<sup>[1]</sup>. 化学氧化技术可以破坏难降解有机物的分子结构, 改善其生化性或彻底对其矿化, 在垃圾渗滤液处理中得到了广泛研究和应用. 其中催化臭氧氧化法是近年来发展起来的一种新型的高级氧化技术, 可在常温常压下氧化那些难以用臭氧单独氧化或降解的有机物.

本文研究了  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  作用下, 均相催化臭氧氧化去除垃圾渗滤液中高浓度腐殖质的效能, 并用于实际垃圾渗滤液的处理, 探索去除渗滤液中难降解有机物的可行的处理技术.

## 1 实验部分

### 1.1 试验装置与材料

试验装置由臭氧发生系统、接触反应器和残余  $\text{O}_3$  收集瓶组成. 通过臭氧发生器制备  $\text{O}_3$ . 接触反应柱有效容积为 1.4L, 高径比为 1:5, 反应器底部装有石英砂微孔曝气头, 过剩的臭氧被碘化钾吸收, 通过控制氧气流量来控制产生的臭氧量,  $\text{O}_3$  气体流速为  $0.32\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 浓度为  $16.76\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

垃圾渗滤液取自天津市某垃圾填埋场生化处理工艺出水. 生化出水渗滤液中的有机物以憎水部分为主, 占总溶解性有机碳含量的 85%, 亲水部分为 12%. 憎水部分中腐殖酸和富里酸分别占总溶解性有机碳含量的 20% 和 65%.

### 1.2 分析方法

垃圾渗滤液中腐殖质的提取<sup>[2, 3]</sup>: 水样先经滤纸抽滤, 以除去水样中绝大部分的悬浮物杂质, 然后再用  $0.45\mu\text{m}$  滤膜过滤, 滤出液 ( $\text{TOC}_1$ ) 用  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  调节  $\text{pH} = 2$  后, 通过 Amberlite XAD-8 树脂 (流速控制在  $3\text{—}5\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 弃出流出液 ( $\text{TOC}_2$ ), 此部分物质为亲水性有机物. 用  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  溶液正向洗脱 XAD-8 树脂 (流速控制在  $3\text{—}5\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 洗脱液用  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  调节  $\text{pH} = 2$ , 沉淀 24h 后, 将沉淀物质与溶液进行离心分离 ( $3000\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  转速下离心 15min), 上层溶液为富里酸 ( $\text{TOC}_3$ ), 沉淀物为腐殖酸 ( $\text{TOC}_1 - \text{TOC}_2 - \text{TOC}_3$ ).

$\text{O}_3$  浓度用碘量法测定; pH 值采用 HANNA HI9321 型微电脑式酸碱度计测定; 色度采用 HANNA C200 多参数离子测定仪;  $\text{UV}_{254}$  采用 TU-1800 紫外/可见分光光度计测定;  $\text{TOC}$  采用日本岛津  $\text{TOC-V}_{\text{CPI}}$  测定;  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  重铬酸钾法测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe(II)催化作用下高浓度腐殖质的催化臭氧氧化降解

如图 1 所示, 少量  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.3\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 的加入可明显提高腐殖质的臭氧氧化降解效率,  $\text{Fe}^{2+}$  不但可催化  $\text{O}_3$  分解产生  $\cdot\text{OH}$ , 另外, 还可以与  $\text{O}_3$  直接反应生成  $(\text{FeO})^{2+}$ ,  $(\text{FeO})^{2+}$  是一种反应活性很强的氧化中间体, 并且还可继续引发  $\cdot\text{OH}$  的生成<sup>[4]</sup>. 因此, 水中的腐殖质在  $\cdot\text{OH}$  和  $(\text{FeO})^{2+}$  的作用下被催化臭氧氧化去除.  $\text{Fe}^{2+}$  浓度愈高, 对水中溶解臭氧的催化分解效率就愈大, 当投加的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为  $0.6\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  时, TOC 最高去除率达 60.2%. 当  $\text{Fe}^{2+}$  浓度继续增加, TOC 去除率降低, 但仍对臭氧氧化过程有积极的促进作用. 与单纯臭氧氧化过程相比,  $\text{Fe}^{2+}$  催化臭氧氧化对  $\text{UV}_{254}$  和色度的去除效果没有明显的提高, 甚至当  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为  $2.4\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  时,  $\text{UV}_{254}$  和色度去除率明显降低. 试验中发现, 当  $\text{Fe}^{2+}$  浓度超过  $2.4\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  时, 出水呈现黄色. 这主要是由于当投加过量的  $\text{Fe}^{2+}$  时,  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\cdot\text{OH}$  和  $(\text{FeO})^{2+}$  的反应就会逐步占据主导位置, 该反应将生成大量的  $\text{Fe}^{3+}$ .

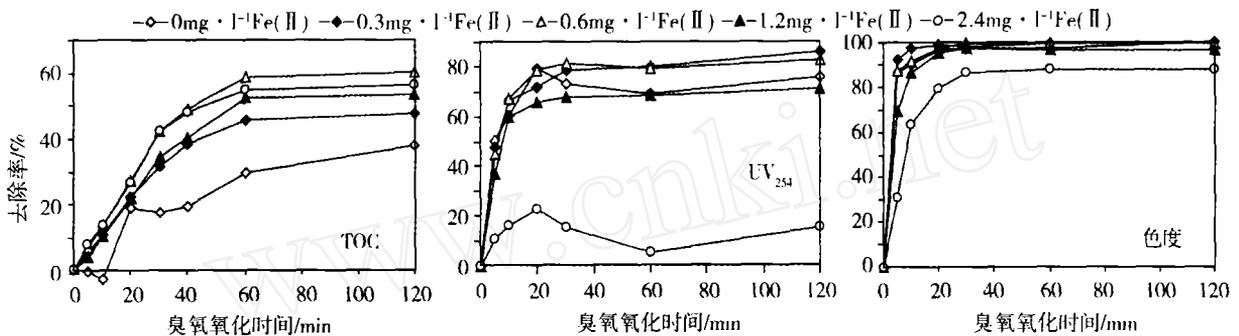


图 1 Fe(II)催化臭氧氧化对 TOC,  $\text{UV}_{254}$  和色度的去除

Fig. 1 Effect of Fe(II) on catalyzed ozonation of TOC,  $\text{UV}_{254}$  and chroma

### 2.2 Mn(II)催化作用下高浓度腐殖质的催化臭氧氧化降解

如图 2 所示, 浓度很低  $\text{Mn}(\text{II})$  ( $0.3\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 就可以对腐殖质的臭氧氧化过程产生促进作用, 在  $\text{Mn}(\text{II})$  以  $0.6\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  浓度投加时, 可对氧化过程产生最强的催化作用, TOC 去除率达 69.8%, 当  $\text{Mn}(\text{II})$  浓度继续升高至  $2.4\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  时, TOC 去除率逐渐降低, 但仍对臭氧氧化过程有催化作用.

与 Fe(II) 催化臭氧过程相同,  $\text{Mn}(\text{II})$  催化对  $\text{UV}_{254}$  和色度的去除效果没有明显的提高, 但过量  $\text{Mn}(\text{II})$  对  $\text{UV}_{254}$  和色度的去除效果也无抑制作用. 经理论分析及文献报道<sup>[4]</sup>,  $\text{Mn}(\text{II})$  的催化臭氧氧化作用不是直接催化  $\text{O}_3$  分解, 而是首先产生的  $\text{Mn}^{4+}$  水合态固体聚集水中的  $\text{OH}^-$  离子, 通过  $\text{OH}^-$  离子催化  $\text{O}_3$  产生  $\text{MnO}_2 \cdot \text{OH} \cdot$  来氧化腐殖质.

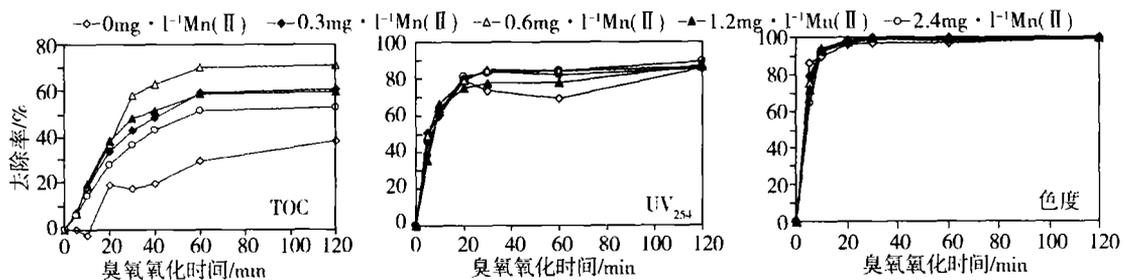


图 2 Mn(II)催化臭氧氧化对 TOC,  $\text{UV}_{254}$  和色度的去除

Fig. 2 Effect of Mn(II) on catalyzed ozonation of TOC,  $\text{UV}_{254}$  and chroma

### 2.3 Cu(II)催化作用下高浓度腐殖质的催化臭氧氧化降解

图 3 是不同浓度的 Cu(II) 对腐殖质臭氧氧化降解过程的影响, 由图 3 可以看出: Cu(II) 对腐殖质的

降解显示了明显的催化作用, 并且催化作用随着投加量的增加而增强, 当  $\text{Cu}(\text{II})$  浓度  $0.6\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  时, TOC 去除率可达 70% 以上, 最高可达到 76.5%, 较  $\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{Mn}(\text{II})$  的去除效果好, 且过量  $\text{Cu}(\text{II})$  对  $\text{UV}_{254}$  和色度的去除效果无抑制作用. 显示了比  $\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{Mn}(\text{II})$  更强的促进作用. 作为催化剂的  $\text{Cu}(\text{II})$  和大多数过渡金属离子一样, 可以从饱和化合价中得到或失去电子, 导致自由基的生成, 对臭氧氧化过程起到促进作用. 在处理垃圾渗滤液时, 可选择  $\text{Cu}(\text{II})$  的浓度为  $0.6\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ .

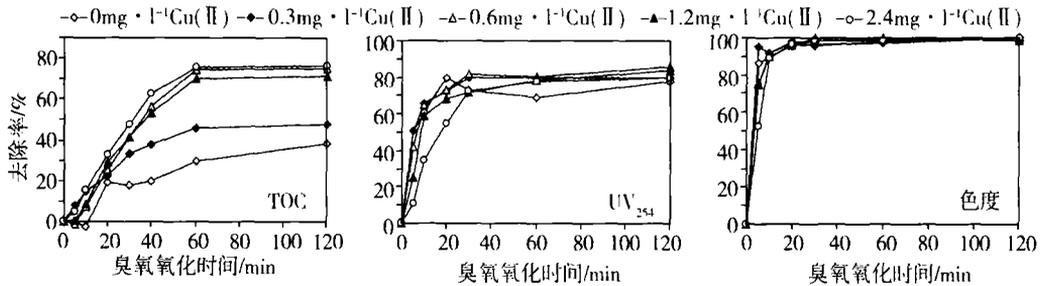


图 3  $\text{Cu}(\text{II})$  催化臭氧氧化对 TOC,  $\text{UV}_{254}$  和色度的去除

Fig. 3 Effect of  $\text{Cu}(\text{II})$  on catalyzed ozonation of TOC,  $\text{UV}_{254}$  and chroma

#### 2.4 体系 pH 值对催化臭氧氧化过程的影响

在催化剂投加浓度均为  $0.6\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  和催化臭氧氧化时间为 60min 时, 分别控制反应体系的 pH 为 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 和 11.0 进行试验. 结果表明, 在  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  催化臭氧氧化体系中, pH 值愈高, 降解效果愈好. 主要原因是: (1) 溶液 pH 值升高, 本身会催化臭氧的分解, 产生羟基自由基; (2) pH 值的升高, 有利于有机物的离解, 处于离解状态的有机物, 其降解速率比处于分子状态时要快得多. 经连续监测发现, 垃圾渗滤液 pH 值一般在 8—9 时适合催化臭氧氧化处理.

#### 2.5 $\text{Cu}(\text{II})$ 催化臭氧氧化处理生化出水渗滤液

当  $\text{Cu}(\text{II})$  投加浓度为  $0.6\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , 由图 4 可以看出, 生化出水渗滤液的 COD 值达到  $3051.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , 这主要是由于该厂主要采用厌氧好氧处理工艺, 冬季受温度影响显著, 处理效果较差, 但  $\text{Cu}(\text{II})$  催化臭氧氧化较单纯臭氧对 COD 去除效果仍有明显提高.

改变渗滤液 COD 的初始浓度进行  $\text{Cu}(\text{II})$  催化臭氧氧化试验, 结果见图 5.

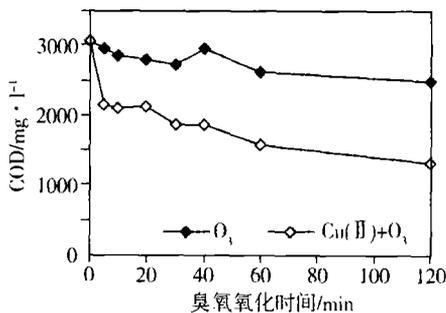


图 4 单独臭氧氧化与  $\text{Cu}(\text{II})$  催化臭氧氧化对生化出水渗滤液的处理效果

Fig. 4 Comparison of ozonation alone and catalytic ozonation with  $\text{Cu}(\text{II})$  on landfill leachate treated by biological treatment

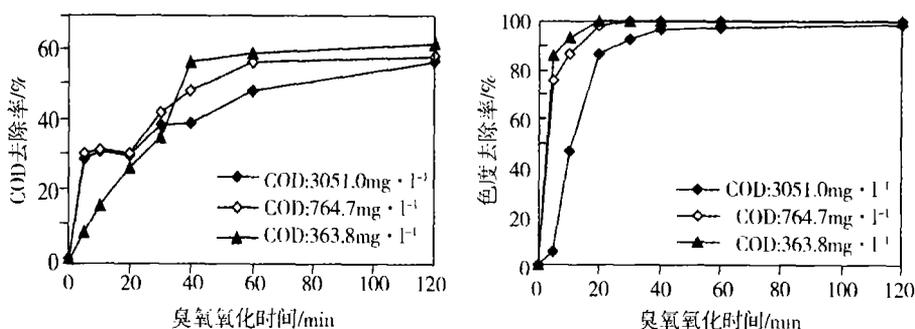


图 5 初始 COD 浓度对  $\text{Cu}(\text{II})$  催化臭氧氧化 COD 和色度去除效果的影响

Fig. 5 Effect of initial COD on catalytic ozonation with  $\text{Cu}(\text{II})$  of chroma

由图 5 可以看出,当氧化时间小于 30min 时,初始 COD 浓度较高, COD 去除效果较好;当氧化时间大于 30min,渗滤液中有机物初始浓度愈小,催化臭氧氧化效果愈好。但总体而言,初始 COD 浓度不同对去除效果的影响不是特别明显,如氧化时间 120min 时, Cu( ) 催化臭氧氧化对 COD 初始浓度为  $3051.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $764.7\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  和  $363.8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  的去除率分别为 56.7%, 58.2% 和 62.1%, 即出水 COD 分别为  $1320.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $319.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  和  $137.8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 。

另外,不同 COD 初始浓度下,催化臭氧对垃圾渗滤液都显示出较好的色度去除效果,无论是臭氧氧化还是催化臭氧氧化处理垃圾渗滤液,在氧化 60min 后,出水已达到肉眼所见的无色程度。

### 3 结论

(1) 与单纯臭氧氧化相比,采用催化臭氧氧化可明显提高以 TOC 和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  表征的有机物去除率,但对  $\text{UV}_{254}$  和色度的去除率无明显改善;投加催化剂过量时,以 TOC 和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  表征的有机物去除率虽降低,但仍有促进作用。但  $\text{Fe}^{2+}$  的过量投加将明显抑制  $\text{UV}_{254}$  和色度的去除效果。

(2) 体系 pH 值愈高,降解效果愈好。催化臭氧法在碱性条件下有更好的处理效果。

(3) 三种催化剂催化效果为  $\text{Cu}(\text{ }) > \text{Mn}(\text{ }) > \text{Fe}(\text{ })$ 。采用 Cu( ) 催化臭氧氧化处理实际生化出水渗滤液,对 COD、色度、UV 都显示出较好的去除效果。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Ki-Hoon Kang, Hyun Sang Shin, Heekyung Park, Characterization of Humic Substances Present in Landfill Leachates with Different Landfill Ages and its Implications *Water Research*, 2002, **36** (16) 4023—4032
- [ 2 ] Thuman EM, Makom R L, Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances. *Environmental Science Technology*, 1981, **15** (4) 463—466
- [ 3 ] Malcolm R L, MacCarthy P, Quantitative Evaluation of XAD-8 and XAD-4 Resins Used in Tandem for Removing Organic Solutes from Water [J]. *Environ. International*, 1992, **18** (6) 597—607
- [ 4 ] Rivas J, Homogeneous Catalyzed Ozonation of Smazine: Effect of Mn( ) and Fe( ) [J]. *Journal of Environmental Science and Health-Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 2001, **36** (3) 317—330

## THE CATALYTIC OZONATION OF REFRACTORY ORGANICS IN LANDFILL LEACHATE

LU Wei-hua JIM in ZHANG Xin YANG Jie

(Department of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

#### ABSTRACT

Applying Fe( ), Mn( ) and Cu( ) ions for catalytic ozonation of humic substance (HS) in landfill leachate were studied. The effects of initial pH values and catalyst dosage on HS removal efficiency were also analyzed. Results showed that hydrophobic humic substance was predominant in the effluent of landfill leachate treated by biological processes and accounted for 85 percent of dissolved organic matter. The result of this study also indicated that catalytic ozonation could be effective to remove TOC and  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  but less effective to remove  $\text{UV}_{254}$  and chroma compared with that achieved by ozonation alone. The best efficiency of catalysis was obtained at a moderate concentration of the catalyse and high initial pH value. The removal rate of TOC and  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  decreased with excessive catalyst. And the removal efficiency of  $\text{UV}_{254}$  and chroma was restrained obviously with excessive Fe( ) concentration. Cu( ) among the catalysts has the best efficiency, and then Fe( ) and Mn( ) were better. The results suggested that catalytic ozonation with the presence of Cu( ) ions was effective in removing  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ , chroma and  $\text{UV}_{254}$  from landfill leachate.

**Keywords:** landfill leachate, organics, humic substance, catalytic ozonation