

连续流催化臭氧氧化降解富里酸及深度处理垃圾渗滤液的效能

周文敏^{1,2}, 符建荣², 安文浩², 肖 华^{2*}, 喻 曼², 许育新²

(1. 浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004; 2. 浙江省农业科学院环境资源与土壤肥料研究所, 杭州 310021)

摘 要:研究了连续流条件下工艺参数对催化臭氧氧化降解富里酸(FA)的影响,并在此基础上考察了催化臭氧氧化深度处理实际垃圾渗滤液的效果。以FA为降解对象,Co-Mn-O为催化剂,研究了水力停留时间、催化剂投量、反应器高径比等因素对富里酸降解的影响,降解效果以TOC或COD_{Cr}去除效率表示。半连续流实验结果表明,催化臭氧氧化比单独臭氧氧化具有更高的富里酸矿化效率;连续不回流实验结果显示水力停留时间的延长、催化剂投加量的增加、反应器高径比的增大有助于富里酸降解效率的提高,综合考虑运行成本,三者适宜的工艺参数分别为58 min、0.5 g·L⁻¹和6.5:1。针对实际垃圾渗滤液尾水,经过去除氯离子和碱度的预处理后,连续回流催化臭氧氧化处理对其COD_{Cr}和色度具有良好的去除效果。

关键词:催化臭氧氧化;钴锰复合氧化物;富里酸;垃圾渗滤液;连续流

中图分类号:X705 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)08-1677-05 doi:10.11654/jaes.2013.08.027

Degradation of Fulvic Acid and Advanced Treatment of Landfill Leachate by Catalytic Ozonation in Continuous Flow Mode

ZHOU Wen-min^{1,2}, FU Jian-rong², AN Wen-hao², XIAO Hua^{2*}, YU Man², XU Yu-xin²

(1. College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China; 2. Environmental Resources and Soil Fertilizer Institute, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: Firstly, UV-vis spectrum and TOC value of samples during catalytic ozonation of fulvic acid (FA) in semi-continuous mode were determined. The results suggested that with the progress of reaction, the characteristic peak in the ultraviolet region decreased rapidly and TOC removal efficiency gradually increased. It was demonstrated that unsaturated groups in the molecule of FA were degraded quickly into intermediates which was converted into carbon dioxide finally. The effect of technical parameters on catalytic ozonation of FA in continuous flow mode was studied. The main parameters included hydraulic retention time (HRT), catalyst dosage, and Height to Diameter Ratio of reactor (H/D). The results proved that the increase of HRT, catalyst dosage, and H/D of reactor were helpful to improve degradation efficiency of FA. Considering cost-effectiveness, the appropriate parameters were HRT 58 min, catalyst dosage 0.5 g·L⁻¹, and H/D 6.5:1 respectively. The test results in advanced treatment of landfill leachate by catalytic ozonation showed that the degradation efficiency of organic pollutants in landfill leachate was much high. After pretreatment to remove chloride ions and alkalinity in tailwater of landfill leachate, the chromaticity of the landfill leachate was completely removed and the removal efficiency of COD_{Cr} was nearly 80% by catalytic ozonation in continuous flow mode.

Keywords: catalytic ozonation; Co-Mn-O; fulvic acid; landfill leachate; continuous flow mode

垃圾渗滤液是一种高浓度有机废水,具有有机物浓度高、可生化性差、氨氮含量高、重金属种类多、色

度高、有臭味等特点^[1],采用生物组合处理工艺很难实现达标排放,必须对其尾水进行深度处理。众多研究表明^[2-4],渗滤液中难降解有机物主要为中等分子量的水溶性腐殖质,通常所说的水溶性腐殖质主要由腐植酸和富里酸组成。

非均相催化臭氧氧化是采用过渡金属氧化物或负载型固体材料作为催化剂,以固、液、气三相作用从

收稿日期:2013-04-20

基金项目:国家自然科学基金项目(20907045);浙江省农科院重点实验室前瞻类项目

作者简介:周文敏(1989—),女,硕士研究生,主要从事污水处理技术研究。E-mail:zhouwenmin.2006@163.com

*通信作者:肖 华 E-mail:xh022982@163.com

而促进臭氧降解有机物的一种高级氧化技术^[5]。非均相催化臭氧氧化技术具有氧化彻底、脱色速度快等特点,特别适合有机废水的深度处理。目前国外鲜有关于催化臭氧氧化处理垃圾渗滤液的相关报道,国内的少数研究也仅限于探讨半连续流条件下该技术对有机污染物的去除效率,而对连续流条件下催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液及去除腐殖质类污染物方面缺乏研究。沈小星等^[6]制备了载有 Fe、Mn、Co、Pd、Cu 金属氧化物的活性炭纤维(M/ACF)催化剂,实验结果表明,5 种催化剂中 Fe/ACF 催化臭氧氧化老龄垃圾渗滤液的效果最好。黄国忠等^[7]、王有乐等^[8]分别发现颗粒活性炭、负载型 TiO₂ 能显著提高臭氧氧化去除溶解性腐植酸的效果。季民等^[9]研究发现,粉末 CuO 催化臭氧氧化对二级生化处理后的低浓度垃圾渗滤液也具有很好的处理效果。张昕^[10]用活性 Al₂O₃ 颗粒作为催化剂,催化臭氧氧化 COD_{Cr} 低于 100 mg·L⁻¹ 的垃圾渗滤液亦取得不错的效果,但相对而言其催化剂投量较大。

催化臭氧氧化技术的核心在于催化剂,笔者在前期研究中通过氧化还原法自制钴锰复合氧化物催化剂,发现该催化剂能大幅提高催化臭氧氧化降解富里酸的效能,并深入研究了水中本底成分对去除富里酸的影响,结果表明溶液中 Cl⁻ 浓度达到 0.001 mol·L⁻¹、HCO₃⁻ 或 CO₃²⁻ 浓度达到 0.01 mol·L⁻¹ 时对催化臭氧氧化反应存在显著的抑制作用^[11]。

为明确催化臭氧氧化技术在实际生产中的可行性,笔者在前文的基础上,以自制的钴锰复合氧化物为催化剂,选择腐殖质中水溶性相对较好的富里酸为研究对象,重点研究了连续流条件下水力停留时间、催化剂投量及反应器高径比等工艺参数对富里酸去除效率的影响,最后考察了连续流条件下催化臭氧氧化深度处理实际垃圾渗滤液的效能。

1 材料与方法

1.1 试剂与水样

试剂:Co(NO₃)₂·6H₂O、KMnO₄、KI、NaOH、HCl、Ca(OH)₂、富里酸(FA)等,试剂均为分析纯。

实验用水:纯水机(Millipore S.A.S. 67120 Mol-seim)制备的纯水。

水样:①称取一定量的商品富里酸,溶于纯水定容,配成浓度为 1.0 g·L⁻¹ (以富里酸计)的母液,经 0.45 μm 滤膜过滤去除杂质待用。实验以 100 mg·L⁻¹ 浓度的富里酸为模拟废水。②某垃圾填埋场经过二级

生化处理的垃圾渗滤液尾水,其主要水质参数见表 1。

表 1 垃圾渗滤液尾水水质

Table 1 Tailwater quality of landfill leachate

COD _C /mg·L ⁻¹	pH	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	CO ₃ ²⁻ 或 HCO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹
444.0	8.7	379.3	2 230.0

1.2 仪器设备

爱康 CFY-12 型臭氧发生器;哈希 COD 消解仪(HACH DRB 200);紫外分光光度计(SHIMADZU UV-2550);磁力搅拌器(IKA RH B 2 S25);pH 计(METTLER TOLEDO FE20);TOC 分析仪(O·I·Analytical Aurora MODEL 1030)。

1.3 催化剂的制备

见参考文献[11]。

1.4 实验方法

图 1 所示为连续流催化臭氧氧化降解水中富里酸的动态实验流程,氧气瓶 A 中的纯氧进入臭氧发生器 B 产生臭氧,臭氧通过反应器 C 底部的曝气头进入反应器,反应器的有效体积为 3.5 L,反应溶液从容器 F 中由蠕动泵 E 送入反应器中,D 为电动搅拌桨,G 为出水口。若采用回流方式时,出水返入容器 F,取容器 F 中的水样进行测定;若采用不回流方式,出水直接排放,取出水口 G 的水样进行测定。

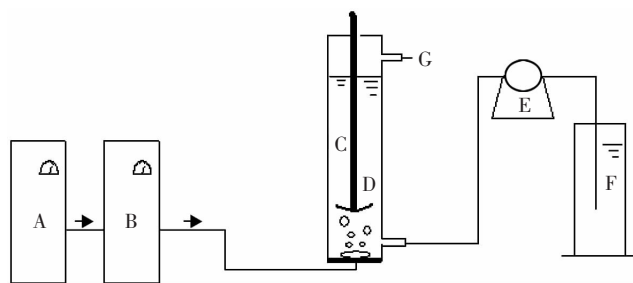


图 1 连续流催化臭氧氧化处理污水工艺流程

Figure 1 Schematic diagram of wastewater treatment by catalytic ozonation in continuous flow mode

2 结果与讨论

2.1 紫外降解图谱

为了解实验过程中富里酸的降解情况,首先对半连续条件下催化臭氧氧化反应过程中 0、2、5、15、30、45、60 min 的水样进行 UV 扫描,结果如图 2 所示。由于富里酸分子中含有各类不饱和结构,如芳香 C=C、酮类羰基 C=O 结构和其他助色基团(C-OH 和胺基

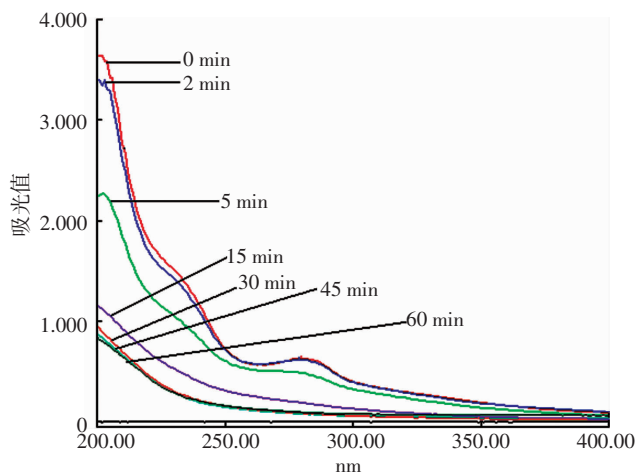


图2 催化臭氧氧化降解富里酸紫外可见吸收光谱

Figure 2 Degradation of FA determined by UV-vis spectrum during catalytic ozonation

等官能团), 其 $\pi-\pi$ 电子跃迁在 254~280 nm 之间存在明显的紫外吸收, 原样的 280 nm 处吸收峰即为富里酸的特征峰。随着反应的进行, 水样的紫外扫描曲线逐渐变化, 280 nm 处特征吸收峰至反应进行 15 min 已完全消失, 且在反应过程中 200~250 nm 范围内很强的肩带吸收也迅速减弱, 这表明溶液中富里酸分子中的不饱和基团已基本被降解。

2.2 半连续流条件下富里酸的降解效能

为明确催化剂的催化效果, 在连续流实验之前, 先进行半连续流条件下单独臭氧与催化臭氧氧化降解水中 FA 的实验, 其中催化剂总投量为 0.5 g, 反应溶液体积均为 3.5 L, 结果如图 3 所示。单独臭氧氧化 90 min 时 TOC 的去除率仅为 19.8%, 表明单独臭氧氧化对富里酸的矿化能力有限。与单独臭氧氧化相比, 催化臭氧氧化对富里酸的矿化从反应开始就一直存在显著的优势, 且随着反应的进行, 两者 TOC 去除

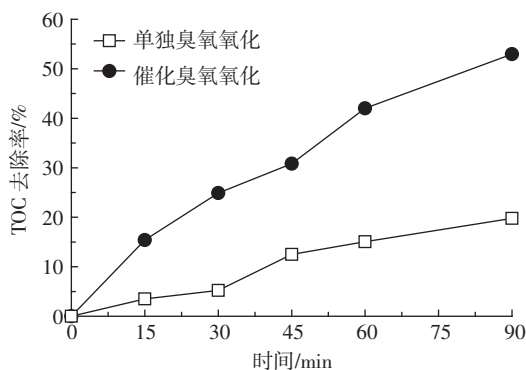


图3 单独臭氧与催化臭氧氧化过程中富里酸的矿化

Figure 3 Mineralization of FA in single and catalytic ozonation

效率差距逐渐增大, 催化臭氧氧化 90 min 时 TOC 去除率达到 53.0%。由此可见, 钴锰复合氧化物催化剂 ($0.15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 在催化臭氧氧化降解富里酸过程中具有良好的催化效果。

2.3 连续流条件下富里酸的降解效能

2.3.1 水力停留时间的影响

连续流实验中, 接触氧化的反应时间是富里酸降解的重要影响因素, 因此实验考察了连续流条件下水力停留时间对反应的影响。此实验过程如下: 先向反应器中导入反应溶液 3.5 L, 在不进水的情况下通臭氧反应 30 min, 然后连续进水并开始计时。连续不回流实验的水力停留时间分别为 105、58、40 min 以及 27 min, 取反应 60 min 时出水口水样进行测定, 结果如图 4 所示。可以看出, 当水力停留时间不短于 58 min 时, COD_G 的去除率较高, 超过 60%; 当水力停留时间为 40 min 时, COD_G 的去除率降为 49.7%。不回流条件下较长停留时间所对应的低流速, 有利于催化剂、富里酸及臭氧的充分接触。由连续流实验结果可知, 催化臭氧氧化在实际应用中, 要采用较低的进水流速, 保证较长的催化氧化接触停留时间, 以达到更好地矿化腐殖质的效能; 而太低的进水流速会导致催化反应器规模和造价以及运行费用的大幅提高, 综合考虑确定本节后续实验中采用水力停留时间 58 min 为宜。

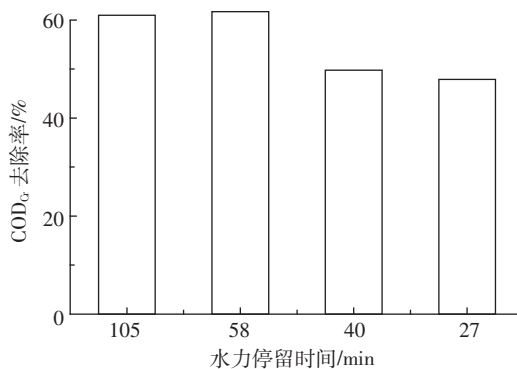


图4 水力停留时间对富里酸降解的影响

Figure 4 Effect of HRT on FA removal by catalytic ozonation

2.3.2 催化剂投量的影响

为确定催化剂的最佳投量, 实验分别考察了连续回流和不回流反应中催化剂不同投量的催化臭氧氧化效果, 催化剂均在反应开始前投入反应器中, 结果如图 5 所示。图 5(A)为回流实验效果图, 其催化剂投加总量分别为 0、0.1、0.5 g, 其 COD_G 去除效率分别为

44.8%、50.8%及 54.2%,随着催化剂投加量的增大,其 COD_{Cr} 去除效率也相应提高。连续不回流实验结果见图 5(B),其催化剂投加总量分别为 0、0.2、0.5 g,图中所示为反应 60 min 时的 TOC 去除率,此时反应已趋于稳定,TOC 去除率同样随催化剂投加量的增加而逐渐提高,TOC 去除率依次为 18.1%、28.3%、34.2%。

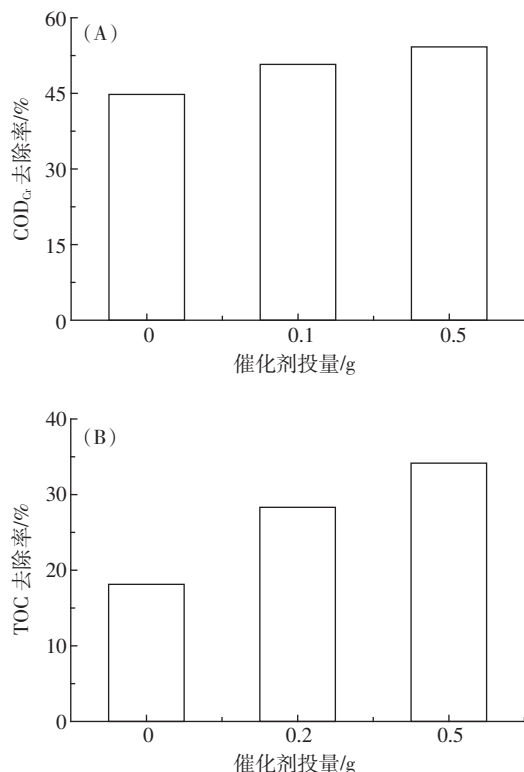


图 5 催化剂投量对富里酸降解的影响

Figure 5 Effect of catalyst dosage on FA removal by catalytic ozonation

2.3.3 反应器高径比(H/D)的影响

为研究不同反应器对催化臭氧氧化降解富里酸的影响,实验采用了有效体积相同但高径比(H/D)不同的两个反应器,考察连续不回流条件下其对富里酸降解的影响,结果如图 6 所示。由图可知,反应初期 TOC 去除率均随时间推移而逐渐增加,而后 TOC 去除率小幅下降。总体来看,大高径比反应器中 TOC 去除率高于小高径比反应器,如 30 min 时两反应器中 TOC 去除率分别为 31.4%和 26.4%,说明在反应器有效体积相同情况下,反应器高径比的提高对催化臭氧氧化富里酸具有促进作用。大高径比反应器中臭氧在溶液中的停留时间比小高径比反应器的更长,延长了臭氧与催化剂及污染物的接触时间,从而提高了对富里酸的去除效率。

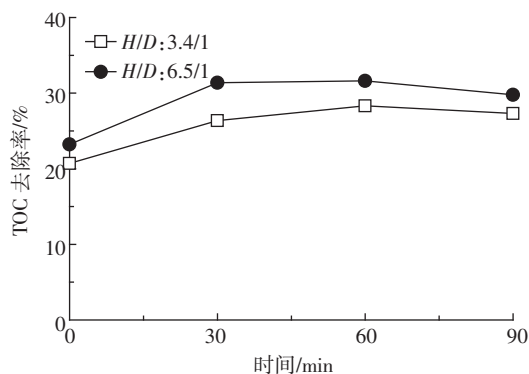


图 6 反应器高径比对富里酸降解的影响

Figure 6 Effect of H/D on FA removal by catalytic ozonation

2.4 实际垃圾渗滤液的处理效能

以实际垃圾渗滤液为处理对象,对比了单独臭氧和催化臭氧氧化处理垃圾渗滤液的效果,鉴于实际垃圾渗滤液中高浓度 Cl^- 、 HCO_3^- 及 CO_3^{2-} 对催化臭氧氧化反应存在严重抑制作用^[1],在氧化反应之前,需对垃圾渗滤液进行预处理:先用足量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使溶液中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 基本沉淀,而后用离子交换树脂去除溶液中的 Cl^- ,此时得到的溶液进入氧化反应器中。

2.4.1 半连续流

实验对比了单独及催化臭氧氧化处理实际垃圾渗滤液的效果,半连续流反应采用有效容积为 1.0 L 的反应器,反应时间为 240 min,每 60 min 取样 1 次,考虑到实际垃圾渗滤液复杂的水质状况,选择催化剂投量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,结果如图 7(A)。由图可知,反应初期,催化过程与单独臭氧氧化过程中 COD_{Cr} 去除率迅速提高,且两者差距较小,但随着反应的进行,两者差距逐渐增大,直至反应 240 min 时,催化过程 COD_{Cr} 去除率达到 70.2%,单独臭氧氧化过程 COD_{Cr} 去除率仅为 44.9%。由此可见催化剂对实际垃圾渗滤液也有很好的催化臭氧氧化效果。

2.4.2 连续流

在半连续流实验基础上,采用大高径比反应器,进行连续回流式催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液试验。如图 7(B)所示。反应前两小时 COD_{Cr} 去除效率快速提高,之后趋势变缓,整个过程中 COD_{Cr} 的去除率不断提高,直至反应结束时高达 76.0%,色度完全去除。

3 结论

(1)半连续流臭氧氧化条件下,钴锰复合氧化物催化剂($0.15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)能显著促进富里酸的降解,且富里酸分子中的不饱和基团基本被降解。

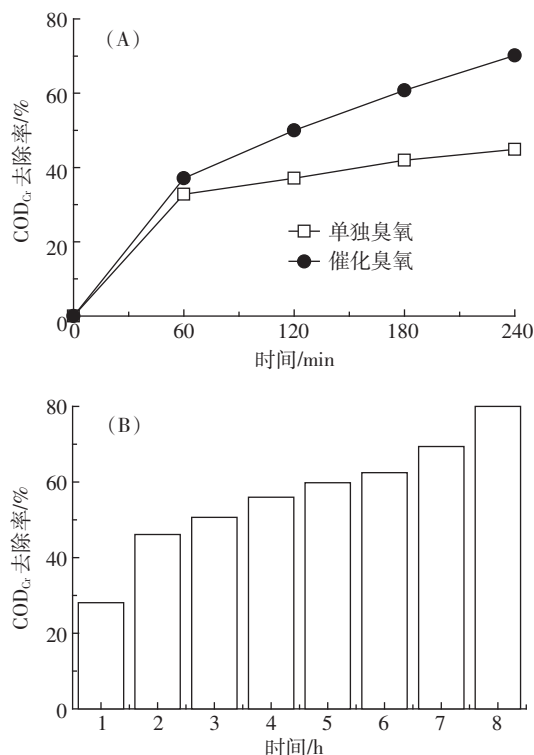


图7 催化臭氧氧化深度处理实际垃圾渗滤液效果

Figure 7 COD_{Cr} removal during advanced treatment of landfill leachate by catalytic ozonation

(2)连续不回流条件下,水力停留时间的延长、催化剂投加量的增加、反应器高径比的增大有助于富里酸降解效率的提高。

(3)在对实际垃圾渗滤液进行预处理去除碱度和氯离子基础上,钴锰复合氧化物催化剂对有机物的去除具有良好的催化效果,采用催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液在技术上是可行的。

参考文献:

- [1] 闫志明, 普红平, 黄小凤. 垃圾渗滤液的特征及其处理工艺述评[J]. 昆明理工大学学报, 2003, 28(3): 128-134.
YAN Zhi-ming, PU Hong-ping, HUANG Xiao-feng. Comment on the characteristics of landfill leachate and its processing technology [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology*, 2003, 28(3): 128-134.
- [2] 凌 辉, 鲁安怀, 王长秋, 等. 城市垃圾填埋场渗滤液中污染物监测与分析[J]. 中国环境监测, 2012, 28(2): 26-32.
LING Hui, LU An-huai, WANG Chang-qiu, et al. Detection and analysis of pollutants in municipal landfill leachate[J]. *Environmental Moni-*

toring in China, 2012, 2(8): 26-32.

- [3] 陈少华, 刘俊新. 垃圾渗滤液中有机物分子量的分布及在 MBR 系统中的变化[J]. 环境化学, 2005, 24(2): 153-157.
CHEN Shao-hua, LIU Jun-xin. Molecular weight distribution of organic matter in landfill leachate and its variation throughout MBR treatment [J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(2): 153-157.
- [4] 李鸿江, 赵由才, 柴晓利, 等. 矿化垃圾反应床处理垃圾渗滤液出水中的水溶性有机物[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(11): 4-8.
LI Hong-jiang, ZHAO You-cai, CHAI Xiao-li, et al. Research on dissolved organic matter (DOM) in the leachate effluent of aged refuse biofilter[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2008, 30(11): 4-8.
- [5] Jacek Nawrocki, Barbara Kasprzyk-Hordern. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99: 27-42.
- [6] 沈小星, 陈哲铭, 方 士, 等. 老龄垃圾渗滤液混凝-催化臭氧氧化工艺研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2006, 32(4): 449-454.
SHEN Xiao-xing, CHEN Zhe-ming, FANG Shi, et al. Treatment of stabilized landfill leachate by coagulation-catalytic ozonation processes[J]. *Journal of Zhejiang University (Agric & Life Sci)*, 2006, 32(4): 449-454.
- [7] 黄国忠, 丁月红, 董晓伟, 等. 活性炭催化臭氧氧化去除水中的腐植酸[J]. 化工环保, 2007, 27(3): 200-203.
HUANG Guo-zhong, DING Yue-hong, DONG Xiao-wei, et al. Removal of humic acids in water by catalytic ozonation process with activated carbon[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2007, 27(3): 200-203.
- [8] 王有乐, 杨艳丽, 王玉双, 等. 负载型 TiO₂ 催化臭氧氧化去除腐植酸的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(11): 35-38.
WANG You-le, YANG Yan-li, WANG Yu-shuang, et al. Removing humic acid by supported TiO₂ catalyzed ozonation[J]. *Environment Science and Technology*, 2007, 30(11): 35-38.
- [9] 张 昕, 季 民, 刘卫华, 等. CuO 催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液的研究[J]. 工业水处理, 2008, 28(6): 23-26.
ZHANG Xin, JI Min, LIU Wei-hua, et al. Reaction conditions of advanced treatment of landfill leachate by CuO catalysed ozonation process[J]. *Industrial Water Treatment*, 2008, 28(6): 23-26.
- [10] 张 昕. 非均相催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
ZHANG Xin. Advanced treatment of landfill leachate by heterogeneous catalytic ozonation oxidation[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [11] 周文敏, 符建荣, 肖 华, 等. 水中本底成分对催化臭氧氧化降解富里酸的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(1): 191-196.
ZHOU Wen-min, FU Jian-rong, XIAO Hua, et al. Effect of background constituents on the degradation of fulvic acid in aqueous solution by catalytic ozonation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(1): 191-196.