

催化臭氧氧化垃圾渗滤液水质变化的研究

崔延瑞^{a,b}, 吴青^a, 张璐璐^a, 程瑶^a, 王晓^a, 崔凤灵^b

(河南师范大学 a. 环境学院; b. 化学与化工学院 河南省环境污染控制重点实验室;
黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室, 河南 新乡 453007)

摘要:采用 CuO 为催化剂对臭氧氧化垃圾渗滤液水质变化进行了研究. 结果表明: CuO 对臭氧氧化垃圾渗滤液反应具有明显的催化作用, 最佳催化剂投加量为 0.7 g/L; BOD₅/COD 的研究表明臭氧氧化提高了垃圾渗滤液生物降解性; UV₂₅₄ 研究显示催化剂存在条件下臭氧氧化可以使废水中不饱和有机物和芳香族化合物快速分解; 三维荧光光谱 (Excitation-Emission Matrix, EEM) 分析结果表明垃圾渗滤液中含有较多类富里酸物质, 臭氧氧化后类富里酸物质减少, 并产生了新的有机物峰; 臭氧氧化作为生物处理的预处理手段时, 催化剂的加入能够加快反应速度, 缩短反应时间, 减少臭氧使用量.

关键词:臭氧; 垃圾渗滤液; 催化臭氧氧化; 难降解废水; 生化性

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

垃圾渗滤液是一种高浓度、难降解废水, 污染物成分复杂, 环境危害严重^[1]. 垃圾渗滤液中难降解有机物的去除是水处理行业急需解决的难题. 臭氧氧化是一种重要的水处理技术, 能有效去除废水中有机污染物, 或者作为预处理改善难降解废水生物降解性^[2]. 但是, 臭氧氧化存在利用率不高, 反应具有选择性等问题, 导致臭氧在水处理应用中成本较高. 近年来, 臭氧氧化催化剂的研究逐渐受到重视, 发现活性炭^[3]、金属氧化物^[4]、负载型金属氧化物^[5]等都可以作为催化剂, 能够提高臭氧的利用率和污染物的去除率, 催化臭氧氧化技术在处理印染废水、农药废水、汽车厂综合废水等研究中都取得了较好的效果^[6]. 对催化臭氧氧化反应的进一步研究发现, 催化剂是通过引发臭氧在水中分解的链反应, 生成浓度较高、化学性质活泼的 HO· 促进反应进行的^[7], 可有效提高多种有机物臭氧氧化反应的速度. 但是, 废水中有机物种类复杂, 催化剂对臭氧氧化废水水质变化的影响并不清楚.

本研究以垃圾渗滤液为实验材料, 采用 CuO 为催化剂, 以 BOD₅/COD、UV₂₅₄ 和 EEM 为指标对臭氧氧化水质变化展开研究, 深化催化臭氧氧化废水的认识, 并为臭氧与生物处理联用技术的研究提供支撑.

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

垃圾渗滤液:取自河南新乡某垃圾填埋厂, COD 为 2700~3100 mg/L, 茶褐色, 有恶臭, 氨氮质量浓度 1800 mg/L, ORP 值 45~94 mV, 在 4 ℃ 条件下保存, 以备使用.

实验材料:实验用水是生物活性炭处理后的垃圾渗滤液排水, COD 为 500~800 mg/L, BOD₅ 值 25~30 mg/L, pH 值 8.5~8.7.

催化剂:分析纯 CuO 粉末, 分子量 79.55.

收稿日期: 2014-11-24; 修回日期: 2015-08-16.

基金项目: 河南省基础与前沿技术研究计划项目(122300410413); 河南省教育厅科学技术研究重点项目(12B610005); 河南师范大学青年科学基金项目(01036400071).

第1作者简介(通信作者): 崔延瑞(1972-), 男, 河南滑县人, 河南师范大学副教授, 博士, 主要从事水污染控制和环境污染物质分析的教学与科研工作. E-mail: yanruicui@yeah.net.

1.2 实验装置

实验装置如图1所示,反应器为5 L的圆底烧瓶,实验水量3 L,采用磁力搅拌器搅拌,反应过程中不同时间通过取样口取样测定,尾气经装有活性炭的吸收瓶排放.实验中以纯氧为气源,控制流量1 L/min,生成的臭氧浓度为20.5 mg/L.

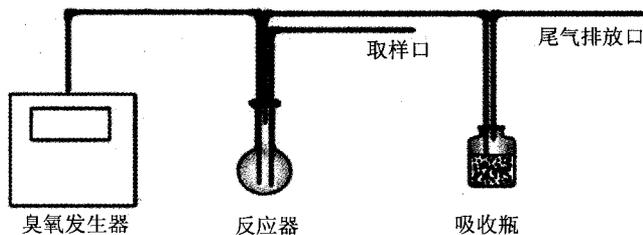


图1 臭氧氧化反应装置示意图

1.3 分析方法

三维荧光光谱(Excitation-Emission Matrix, EEM)采用FP-6500 荧光分光光度计(日本)测定,数据采用Origin8.5 软件处理,以等高线图表示;COD采用快速消解分光光度法测定;BOD₅采用稀释接种法测定;UV₂₅₄采用T6 紫外分光光度计(北京)测定;pH值采用PHS-2S型精密pH酸度计(上海)测定.

2 结果与讨论

2.1 臭氧氧化条件的确定

2.1.1 初始pH对臭氧氧化的影响

水样的初始pH是影响臭氧氧化效果的重要因素^[8-10],由于水质、实验条件等因素的原因,不同研究者得到了不同的研究结果.

Preethi^[11]等和Bijan^[12]等分别研究了初始pH值在臭氧预氧化过程中对制革厂废水和纸浆厂废水的影响.研究发现,提高pH可以增加COD的去除率,原因是pH值小于7时,直接反应占优势,在pH值大于7时,臭氧可产生氧化能力更强的活性基团HO·自由基,氧化污染物无选择性,并可以引发链式反应^[13].

Chu^[14]等研究了不同pH值条件下臭氧氧化染料废水,结果表明,在pH值2~3效果最好.酸性条件会抑制HO·的产生,臭氧分子的直接反应占据主导地位,主要进攻有机物中的双键部分,使得双键断裂生成小分子羧酸或者醛类^[9].

Arslan-Alaton^[15]研究发现pH=8时制药废水的臭氧氧化效果最佳, Selçuk^[16]研究臭氧氧化纺织废水pH值8.6~8.8效果最好;Wu^[17]研究发现处理垃圾渗滤液的最佳pH值分别为7.0~8.1.

为确定本实验臭氧氧化垃圾渗滤液的最佳初始pH值,对pH值3.0、8.0和11.0条件下COD去除率进行了比较,结果如图2所示.由图可见,pH=11.0时COD去除率最低,原因是在碱性条件下垃圾渗滤液中的重碳酸盐离子转化为碳酸根离子,碳酸根离子是HO·的猝灭剂,HO·的产生受到抑制^[18].pH=8.0比pH=3.0条件下COD的去除率略高,分析认为垃圾渗滤液成分复杂,存在HO·猝灭剂,直接反应起主要作用.本研究中所用实验材料初始pH=8.5~8.7,不需要调整.

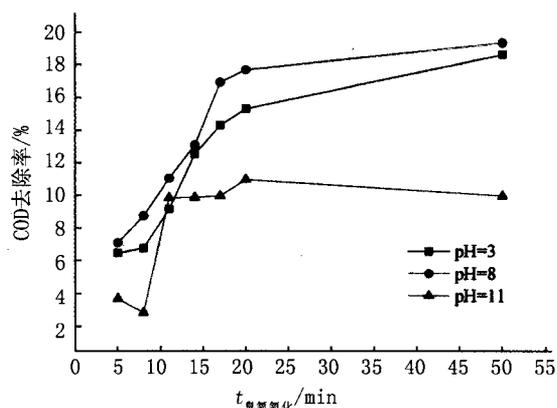


图2 初始pH对臭氧氧化效果的影响

2.1.2 催化剂投加量的确定

对比 CuO 催化剂量 0, 0.1, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 和 2.0 g/L 实验组 COD 去除率随臭氧投加量的变化, 实验结果如图 3 所示, 0, 0.1 和 0.5 g/L 实验组 COD 的去除率呈递增趋势, 0.7, 0.9, 1.1 和 2.0 g/L 的实验组比较接近, 呈现出重叠现象, 表明催化剂量对反应影响很大, 并且超过 0.7 g/L 后催化作用不再增强, 符合催化反应的特点. 继续观察可以发现, 0, 0.1 和 0.5 g/L 实验组 COD 的去除率拐点在 0.08 mg O₃ (每 mg COD) 附近, 而 0.7, 0.9, 1.1 和 2.0 g/L 的实验组 COD 的去除率拐点前移, 也表明 CuO 催化剂加快了反应的速度.

根据图 3 实验结果, 本研究选择催化剂投加量为 0.7 g/L.

2.2 催化臭氧氧化水质变化研究

2.2.1 催化臭氧氧化对 BOD₅/COD 值的影响

BOD₅/COD 值是反映废水生化性的指标, CuO 催化实验组与非催化实验组 BOD₅/COD 值随臭氧投加量变化如图 4 所示, 可以观察到 CuO 催化实验组在臭氧投加量 0.11 mg O₃ (每 mg COD) 处达到 0.35, 随后保持稳定, 而非催化组 BOD₅/COD 值上升缓慢, 在臭氧投加量 0.25 mg O₃ (每 mg COD) 处才达到 CuO 催化实验组的水平, 表明催化臭氧氧化反应可以快速提高废水生化性.

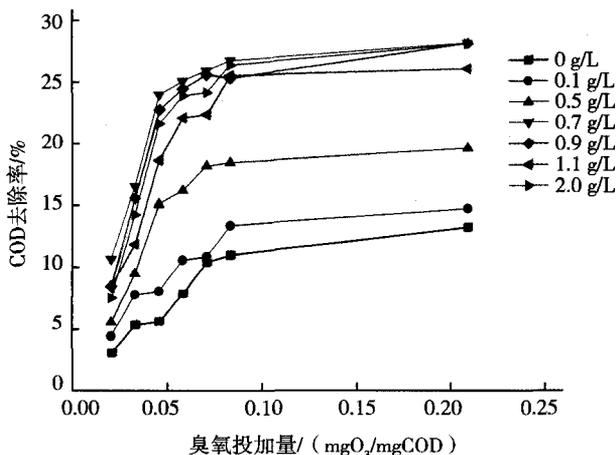


图3 不同催化剂量对COD去除率的影响

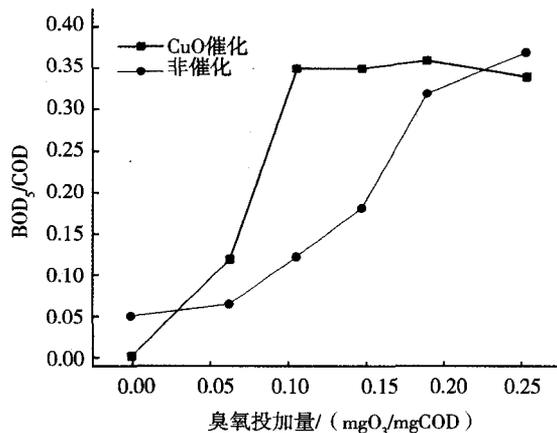


图4 催化臭氧氧化对BOD₅/COD值的影响

产生这一现象的原因是: 臭氧氧化将大分子有机物氧化分解为小分子有机物, 有机物成分发生了改变, 原来的难降解有机物分解产生新的有机物, 而这些新的产物中一部分是易降解有机物, 所以会出现废水生化性提高的现象. 由图 4 还可以发现, 催化剂的存在只是加快了反应的速度, 并没有获得比非催化组更高的 BOD₅/COD 值.

2.2.2 催化臭氧氧化对 UV₂₅₄ 的影响

UV₂₅₄ 可以反映水体中不饱和有机物和芳香族化合物的多少^[19-20], 因此 UV₂₅₄ 可以间接反映废水水质. CuO 催化实验组与非催化实验组 UV₂₅₄ 随臭氧投加量变化如图 5 所示. 随着臭氧投加量的增加, 两组 UV₂₅₄ 都呈现下降趋势, 分析其原因, 臭氧利用其强氧化性破坏废水中有机物的芳香环和双键结构, 分解大分子有机物, 使有机物对紫外的吸收能力减弱, 导致 UV₂₅₄ 下降. CuO 催化实验组 UV₂₅₄ 下降速度明显比非催化实验组快, 表明催化剂存在条件下臭氧氧化可以使废水中不饱和有机物和芳香族化合物快速分解.

2.2.3 催化臭氧氧化对废水 EEM 的影响

EEM 是分析天然水体和废水中溶解性有机物的重要指标, 具有灵敏度高、选择性好、可以实时监测等优点^[21-22]. 垃圾渗滤液、非催化氧化 17 min 和 CuO 催化氧化 8 min 的 EEM 结果如图 6 所示. Yamashita^[23] 和 Stedmon^[24] 研究表明垃圾渗滤液的主要荧光峰在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 为 (310~360) nm/(370~450) nm 处, 该荧光峰为类富里酸类有机物, 说明垃圾渗滤液中含有大量的富里酸类物质, 这是导致废水可生化性差的主要原因^[25], 本实验所用垃圾渗滤液也具有相同的特征. 观察图 6 可以发现, 图 6b 和图 6c 在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 为 (310~360) nm/

(370~450) nm 处峰值均低于图 6a, 并且在其他位置出现小峰(如图 6c 的 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 为 (280~330) nm/(300~400) nm 处), 表明垃圾渗滤液中难降解有机物被分解, 生成了新的物质. EEM 的分析结果为前面 BOD₅/COD 和 UV₂₅₄ 的讨论提供了有力的证据. 进一步比较图 6b 和图 6c 可知, 添加 CuO 催化剂臭氧氧化 8 min 比非催化剂氧化 17 min 富里酸类有机物减少更明显, 新有机物产生更多, 表明催化臭氧氧化可以加速水质向生化性改善方向转变.

3 结论

3.1 CuO 对臭氧氧化垃圾渗滤液反应具有明显的催化作用, 存在最佳投加量, 本实验为 0.7 g/L.

3.2 BOD₅/COD、UV₂₅₄、EFM 等指标均表明臭氧氧化改变了垃圾渗滤液的水质, 提高了生物降解性.

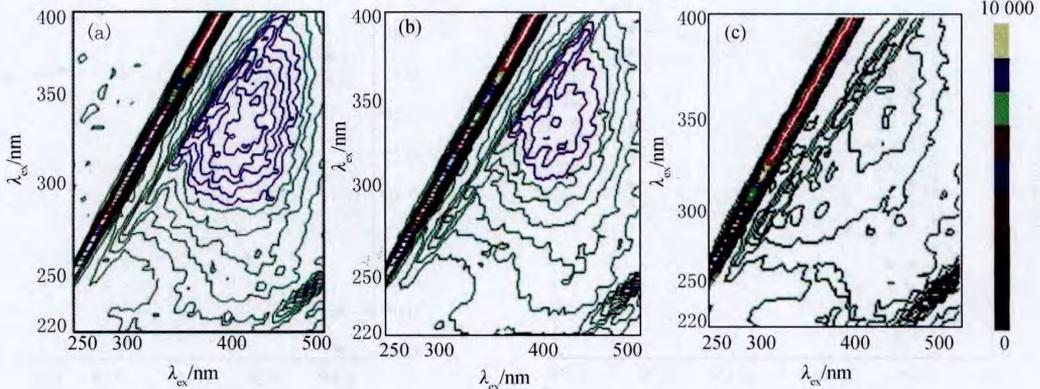
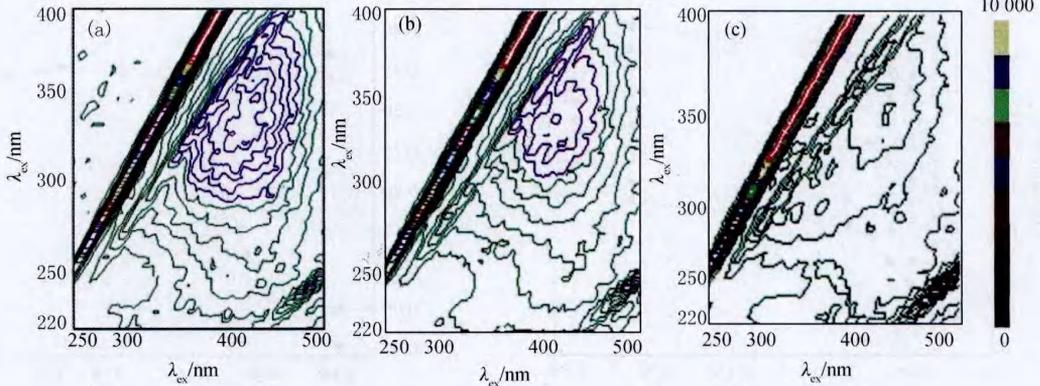


图5 催化臭氧预氧化对UV₂₅₄的影响



(a.垃圾渗滤液;b.非催化氧化17 min;c. CuO催化8 min)

图6 垃圾渗滤液、非催化氧化、CuO催化氧化EEM对比

3.3 臭氧氧化垃圾渗滤液 COD 去除率存在拐点, CuO 催化剂能够加快拐点的出现, 臭氧氧化作为生物处理的预处理手段时, 催化剂的加入可以缩短反应时间, 减少臭氧使用量.

参 考 文 献

- [1] 崔延瑞, 郭 焱, 吴 青, 等. 生物活性炭投加量对垃圾渗滤液处理效果的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(8): 3206-3211.
- [2] Cui Yanrui, Wu Qing, Xiao Songna, et al. Optimum Ozone Dosage of Preozonation and Characteristic Change of Refractory Organics in Landfill Leachate[J]. Ozone: Science & Engineering, 2014, 36(5): 427-434.
- [3] 张彭义, 余 刚. 臭氧/活性炭协同降解有机物的初步研究[J]. 中国环境科学, 2000, 20(2): 159-162.
- [4] Sreethawong T, Chavadej S. Color removal of distillery Wastewater by ozonation in the absence and presence of immobilized iron oxide catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 15(7): 486-495.
- [5] Jun M, Ming hao S, Tao Z. Effect of pH on MnOx/GA-C catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene[J]. Water Research, 2005, 39(3): 779-786.
- [6] 金腊华, 黄报远. 催化臭氧氧化处理汽车厂综合废水的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(4): 61-63.
- [7] 石枫华, 马 军. 臭氧化和臭氧催化氧化工艺的除污效能[J]. 中国给水排水, 2004, 20(3): 1-4.
- [8] Coelho A D, Sans C, Aguera A, et al. Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(11): 3572-3578.
- [9] Siles J A, Garcia-Garcia I, Martin A, et al. Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 188(1/2/3): 247-253.
- [10] Somensi C A, Simionatto E L, Bertoli S L, et al. Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemi-

- cal efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/2/3): 235-240.
- [11] Preethi V, Parama K K, Iyappan K, et al. Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1): 150-154.
- [12] Bijan L, Mohseni M. Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds[J]. *Water Research*, 2005, 39(16): 3763-3772.
- [13] 崔延瑞, 肖颂娜, 吴青, 等. 臭氧氧化难降解废水生化性改变研究评述[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 41(2): 78-84.
- [14] Chu W, Ma C W. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics[J]. *Water Research*, 2000, 34(12): 3153-3160.
- [15] Arslan-Alaton I, Akmehtmet B I. Biodegradability assessment of ozonated raw and biotreated pharmaceutical wastewater[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002, 43(4): 425-431.
- [16] Selcuk H, Eremektar G, Meric S. The effect of pre-ozone oxidation on acute toxicity and inert soluble COD fractions of a textile finishing industry wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 254-260.
- [17] Wu J J, Wu C C, Ma H W, et al. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(7): 997-1003.
- [18] Kurniawan T A, Lo W h, Chan G Y S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 125(1): 35-57.
- [19] 金伟. 紫外吸光值(UV_{254})作为有机物替代参数的探讨[J]. *工业水处理*, 1997, 17(006): 30-32.
- [20] Arslan-Alaton I, Akmehtmet B I. Biodegradability Assessment of Ozonated Raw and Biotreated Pharmaceutical Wastewater[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002, 43(4): 425-431.
- [21] Lawaetz A J, Stedmon C A. Fluorescence intensity calibration using the raman Scatter peak of water[J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63: 936-940.
- [22] Coble P G. Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107: 402-418.
- [23] 宋建刚, 岳东北, 聂永丰, 等. 717 树脂吸附渗滤液中有机物的荧光特性分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 12: 3264-3267.
- [24] Yamashita Y, Tanoue E. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3): 255-271.
- [25] 刘文君, 张弥. 饮用水中 BDOC 测定动力学研究[J]. *环境科学*, 1999, 20(04): 20-23.

The Quality Change of Landfill Leachate in Catalytic Ozonation

CUI Yanrui^{1,2}, WU Qing¹, ZHANG Lulu¹, CHENG Yao¹, WANG Xiao¹, CUI Fengling²

(1. School of Environment, Henan Normal University, Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Key Laboratory of Environmental Pollution Control, Xinxiang 453007, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: The quality changes of landfill leachate were studied in catalytic ozonation process using CuO as catalyst. CuO showed obvious catalysis in reaction. The best catalyst dosing quantity is 0.7 g/L. BOD_5/COD showed that the biodegradability of landfill leachate improved in ozonation. The result of UV_{254} shows that the catalyst existence conditions can make unsaturated organic matters and aromatic compounds in wastewater rapid decomposition. Excitation-Emission Matrix (EEM) shows that the leachate contained more kind of fulvic acid substances. Fulvic acid substances were reduced after ozonation and generate some new peak of organic compounds. Catalyst can accelerate the emergence of the turning point. The addition of catalyst can shorten the reaction time and reduce the usage of ozone while ozonation as a pretreatment for biotreatment.

Keywords: ozone; landfill leachate; catalytic ozonation; recalcitrant wastewater; biodegradability