

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0059

蔡先明, 秦侠, 张丽, 等. 2015. 催化湿式过氧化氢氧化处理垃圾渗滤液及其 DOM 光谱分析[J]. 环境科学学报, 35(9): 2930-2935

Cai X M, Qin X, Zhang L, et al. 2015. Hydrogen peroxide catalytic wet oxidation of leachate and the spectroscopic analysis of dissolved organic matters [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(9): 2930-2935

催化湿式过氧化氢氧化处理垃圾渗滤液及其 DOM 光谱分析

蔡先明, 秦侠*, 张丽, 崔红蕊

北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124

收稿日期: 2014-10-31

修回日期: 2015-01-29

录用日期: 2015-02-12

摘要: 采用催化湿式过氧化氢氧化法对转运站垃圾渗滤液进行了处理, 研究了影响催化湿式过氧化氢氧化效果的多个因素, 并采用三维荧光和紫外-可见光谱对催化湿式过氧化氢氧化处理后水样中的溶解性有机物 (DOM) 成分变化进行了表征分析. 结果显示, 在最优实验条件下, COD 去除率可达 90% 以上. 光谱分析结果表明, 渗滤液中的 DOM 组分降解效果明显, 含有芳香环、双键和羰基共轭体系的有机物的去除效果也比较显著.

关键词: 渗滤液; 催化湿式过氧化氢氧化; 溶解性有机物; 三维荧光光谱; 紫外-可见光谱

文章编号: 0253-2468(2015)09-2930-06

中图分类号: X705

文献标识码: A

Hydrogen peroxide catalytic wet oxidation of leachate and the spectroscopic analysis of dissolved organic matters

CAI Xianming, QIN Xia*, ZHANG Li, CUI Hongrui

College of Environment & Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124

Received 31 October 2014;

received in revised form 29 January 2015;

accepted 12 February 2015

Abstract: In this paper, hydrogen peroxide catalytic wet oxidation was used to treat leachate from refuse transfer station. Several effects on the catalytic wet oxidation were studied. Three-dimensional excitation-emission matrix (3DEEM) fluorescence spectroscopy and UV-Vis spectroscopy were used to characterize the change of dissolved organic matter (DOM) for the pre and post catalytic wet oxidation treatment. The results showed that under the optimal conditions, COD removal rate could reach more than 90%; and the spectroscopic analysis results showed that the hydrogen peroxide catalytic wet oxidation had significant effect on the degradation of the DOM in the leachates. DOMs containing aromatic nucleus and the conjugate double bond and carbonyl conjugate could be removed effectively.

Keywords: leachate; hydrogen peroxide catalytic wet oxidation; dissolved organic matter (DOM); three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy; UV-Vis spectra

1 引言 (Introduction)

城市生活垃圾转运站渗滤液的特点是有机物浓度高、成份复杂, 而且有诸多难生化降解的有机物, 单靠传统处理方法处理不能达到国家排放标准, 另外, 也无法适应转运站的空间限制 (Zhao *et al.*, 2013). 催化湿式过氧化氢氧化技术是一种处理高浓度有机废水的技术, 是在高温、高压和催化

剂 (氧化物、贵金属等) 存在的条件下, 将有机物分别氧化分解成 CO_2 、 N_2 和 H_2O 等无机或小分子无害物质, 达到净化的目的 (张丽等, 2013; De Morais *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2003; Zhu *et al.*, 2002). 氧化剂过氧化氢廉价无毒, 不仅可以使反应在低温常压下进行, 而且其分解产生的羟基自由基具有很强的氧化能力 (标准电极电位为 2.80 V), 能氧化绝大多数有机物, 氧化速度较快. 研究表明, 其对渗滤

基金项目: 北京市重点学科项目

Supported by the Beijing Key Discipline Project

作者简介: 蔡先明 (1988—), 男, E-mails: s201205119@emails.bjut.edu.cn; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: qinxia@bjut.edu.cn

Biography: CAI Xianming (1988—), male, E-mail: s201205119@emails.bjut.edu.cn; * Corresponding author, E-mail: qinxia@bjut.edu.cn

液中污染物的降解也有显著的效果(李海生, 2005; 孙珮石等, 2003; 阳立平等, 2011).因此,利用催化湿式过氧化氢氧化技术处理转运站垃圾渗滤液具有十分广阔的应用前景.

渗滤液中的有机物主要为溶解性有机物(Dissolved Organic Matter, DOM),约占渗滤液中总有机物的 85% 左右,一般含—OH、—NH₂、—CO 和—COOH 等活性官能团,可以作为有机配位体与介质中的污染物发生离子交换、吸附、络合、螯合、凝絮、氧化还原等一系列反应,对渗滤液中有机和无机化合物的形态迁移转化和最终归宿等有重要影响(Kang *et al.*, 2002).DOM 组成的复杂性和良好的溶解性使得其在处理过程中较难被完全去除.因此,对 DOM 的特性分析显得尤为重要.

基于此,本文以北京市某垃圾转运站渗滤液原液为研究对象,采用催化湿式过氧化氢氧化法和三维荧光光谱和紫外可见吸收光谱分析,研究各种因素水平下催化湿式过氧化氢氧化处理渗滤液前后其 DOM 光谱的变化特征,研究并探讨最优条件下催化湿式过氧化氢氧化处理渗滤液前后 DOM 有机物种类组成、分布及 DOM 内一些官能团的变化情况,以期深入认识催化湿式过氧化氢氧化过程中 DOM 的去除规律,为合理、有效并且经济地处理垃圾渗滤液提供理论基础.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验材料

水样为北京某垃圾转运站冬季渗滤液原液,渗滤液水质特征如表 1 所示.试剂:FeSO₄·7H₂O、30% H₂O₂、重铬酸钾、硫酸-硫酸银,硫酸亚铁铵、邻菲罗啉、硫酸汞.

表 1 渗滤液水质特征

Table 1 The characteristics of the leachates

COD/ (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	pH	色度	颜色	气味
3651	19	4.5	800	褐色	臭味

2.2 仪器装置

电子调节加热套、pH 计、精密电子天平、HD-200 型反应釜、U-3900 型紫外-可见分光光度计、F-4600 型三维荧光光谱仪

2.3 分析方法

COD 测定:重铬酸钾加热回流法;紫外-可见吸收光谱测定:采用 U-3900 型紫外-可见分光光

度计进行扫描;三维荧光光谱测定:采用日立 F-4600 型三维荧光光谱仪进行扫描,数据应用 FL Solutions 软件和 uvman 软件进行处理.

2.4 实验内容

取 210 mL 渗滤液,调节 pH 值为 4.0,加入 FeSO₄ 催化剂至 Fe²⁺ 浓度为 0.6 g·L⁻¹ 后进入反应釜中,待加热至设定的反应温度后,加入一定量的 30% H₂O₂ 试剂,反应一定时间后出水冷却,调节 pH 值为 8.5 后静置沉淀,取上层清液检测分析.同时,研究 H₂O₂ 的投加量和投加次数、反应时间、反应温度等因素对催化湿式过氧化氢氧化效果的影响.

3 结果与讨论(Results and analysis)

3.1 H₂O₂ 投加量的影响

在反应温度为 120 ℃,反应时间为 120 min, Fe²⁺ 浓度为 0.6 g·L⁻¹, H₂O₂ 投加量按渗滤液 COD 完全氧化的理论需 H₂O₂ 摩尔数与 COD 的摩尔数比(记为当量比)计算,选取的当量比分别为 0.4、0.6、0.8、1、1.2(即理论需氧量的 40%、60%、80%、100%、120%),催化湿式过氧化氢氧化处理前后的出水 UV₂₅₄ 和 COD 去除率值如图 1 所示.

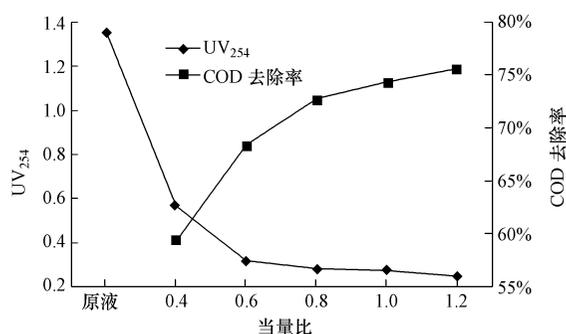


图 1 氧化剂对处理前后水质的 UV₂₅₄ 和 COD 去除率的影响

Fig.1 The influence of oxidant on the UV₂₅₄ and COD removal rates of leachates before and after treatment

从图 1 可以看出,随着 H₂O₂ 当量比的增大,即 H₂O₂ 投加量的增加,COD 去除率逐渐升高,并且有趋于稳定的趋势.UV₂₅₄ 用于表征水体中的腐殖质及各种含有芳香环、双键和羰基的共轭体系有机物(金伟等, 1997).UV₂₅₄ 的值反映了腐殖质向非腐殖质转化的程度,其值越大,说明转化程度低,反之则越高;同时也表征着渗滤液中 DOM 的芳香化程度,其值越低,说明芳香化程度越低,反之则越高(刘智萍等, 2010).通过测定 UV₂₅₄ 发现,原液中含有芳香环或双键的有机物含量较高,而且有机物的分子量

较高;经过催化湿式过氧化氢氧化法处理后,随着 H_2O_2 与 COD 当量比的增加, UV_{254} 的值呈现逐渐减小的趋势,说明渗滤液中腐殖质向非腐殖质的转化程度较高,且溶解性有机物(DOM)的芳香化程度随着 H_2O_2 投加量的增加呈现逐渐降低的趋势.而 UV_{254} 下降趋势逐渐减缓,这是因为过量的 H_2O_2 能与羟基反应生成水和 $HO_2\cdot$,而 $HO_2\cdot$ 会进一步与 H_2O_2 反应生成水和 $\cdot OH$,导致 H_2O_2 的自耗,因此,不会有效提高渗滤液中含共轭体系的有机物的去除效果(吴志敏等, 2004).因此,综合考虑,当量比为 1 是适宜的选择.

3.2 反应时间对处理效果的影响

在反应温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$, Fe^{2+} 浓度为 $0.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量以当量比为 1 计算,反应时间分别为 30、60、90、120、150 min 时,处理后的水样 UV_{254} 值变化如图 2 所示.从图 2 中可以看出,随着反应时间的延长, COD 的去除率出现先升高后降低,最后趋于平缓的趋势, COD 的去除率在反应时间为 60 min 时最高.同样, UV_{254} 随着反应时间的延长呈现先降低后升高,然后再降低并趋于稳定的一个过程,在反应时间为 60 min 时, UV_{254} 的值也最小.这个数值的变化反映出催化氧化过程中,反应时间适当时有利于该类有机物的去除,然而反应时间过长,有机物的去除程度达到稳定状态,致使 UV_{254} 的值不再发生变化.综上,反应时间最优选择为 60 min.

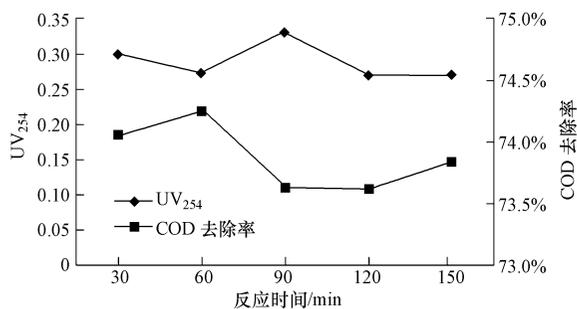


图 2 反应时间对处理后出水的 UV_{254} 和 COD 去除率的影响

Fig.2 The influence of reaction time on the UV_{254} and COD removal rates of leachates after treatment

3.3 反应温度对去除效果的影响

设定反应温度分别为 120 、 140 、 160 、 180 、 $200\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 60 min,其余反应条件不变,处理后的水质特征 UV_{254} 值变化如图 3 所示.从图 3 中可以看出,随着反应温度的升高, COD 去除率先下降后升高, $160\text{ }^\circ\text{C}$ 时最低.这是因为温度升高, H_2O_2 分解成水和氧气的程度加剧,而裂解产生的 $\cdot OH$ 减少,

导致 H_2O_2 的利用率降低;而且高温条件下, H_2O_2 分解产生的分子态氧在实验温度范围内的氧化能力低于羟基自由基的氧化能力.然而,随着温度升高, H_2O_2 裂解产生 $\cdot OH$ 的趋势也变强,且伴随着温度和压力升高,分子态氧溶解度增大,增强了对有机物的氧化反应.因此,随着反应温度继续升高, COD 去除率略有提升.但反应温度过高不仅会消耗过多的 H_2O_2 ,也会是反应体系压力增大,耗能增加,因此,反应温度并不是越高越好.

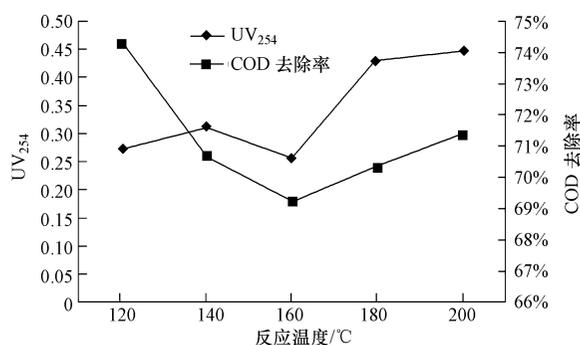


图 3 反应温度对处理后水质的 UV_{254} 和 COD 去除率的影响

Fig.3 The influence of temperature on the UV_{254} and COD removal rates of leachates after treatment

随着反应温度的升高,渗滤液中 UV_{254} 值总体呈现上升趋势,表明渗滤液中的有机物含量随着反应温度的升高而增加,同时也表明升温使渗滤液中的非腐殖质向腐殖质转化程度增强.这说明反应温度的升高不利于渗滤液中含苯环或芳香环的有机物的去除.因此,综合考虑,反应温度最优选择为 $120\text{ }^\circ\text{C}$.

3.4 采用不同酸调节 pH 时 H_2O_2 的投加次数对去除效果的影响

初始渗滤液分别用 H_2SO_4 、 HCl 调节 pH 至 4.0,其余反应条件不变,处理后的水质 UV_{254} 值变化如图 4 所示.从图 4 中可以看出,无论哪一种酸调节 pH 值,随着 H_2O_2 分次投加次数的增加, UV_{254} 和 COD 去除率的值先升高后降低,投加次数为 4 次时, COD 的去除率最高,此时, UV_{254} 值最低.这说明投加次数的增多,有利于渗滤液中 DOM 的氧化分解;同时, DOM 的芳香化程度减弱,说明其中的共轭体系因氧化而被破坏,进而提高了 DOM 的可降解性.因为硫酸根在催化氧化过程中会产生协同促进作用(徐熙焱, 2012),所以硫酸调节型水样的 COD 去除率明显更高,因此,本文选择硫酸调节 pH 值为宜.

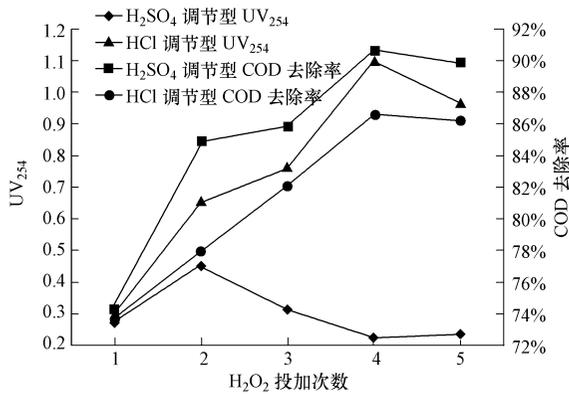


图 4 酸碱调节类型处理水质的 UV₂₅₄ 和 COD 去除率的影响
Fig.4 The influence of different acids regulator on the UV₂₅₄ and COD removal rates of leachates after treatment

3.5 最优因素组合处理前后的 DOM 分析

通过上述单因素实验研究和分析,总结出各因素的最佳水平值:反应温度 120 ℃,反应时间 60 min, H₂O₂ 当量比为 1,投加次数为 4 次,以硫酸亚铁为催化剂,稀硫酸调节 pH 至 4.0.在此条件下,催化湿式过氧化氢氧化法处理转运站冬季垃圾渗滤液原液,处理前后的水质指标表 2 所示.从表 2 可以看

出,催化湿式过氧化氢氧化法对转运站冬季垃圾渗滤液原液具有较好的去除效果,处理后 UV₂₅₄ 的值大幅度降低,说明经过催化氧化处理后,渗滤液中含有芳香烃和双键或羰基的共轭体系的有机物大幅度减少,也表明渗滤液中腐殖质向非腐殖质的转化程度较高.

表 2 处理前后的水质特征

Table 2 The characteristics of the leachates before and after wet oxidation treatment

阶段	COD/(mg·L ⁻¹)	COD 去除率	UV ₂₅₄
处理前(原液)	3651.0	—	1.350
处理后	342.1	90.63%	0.223

对催化湿式过氧化氢氧化法处理前后的渗滤液水样进行三维荧光光谱分析,结果如图 5 所示.处理前后水质的 DOM 荧光光谱特性如表 3、4 所示.其中,B、C、D、E、F 峰分别代表了紫外区类富里酸、可见区类富里酸、类酪氨酸、类蛋白、类色氨酸物质的荧光峰(孔赞等, 2012).

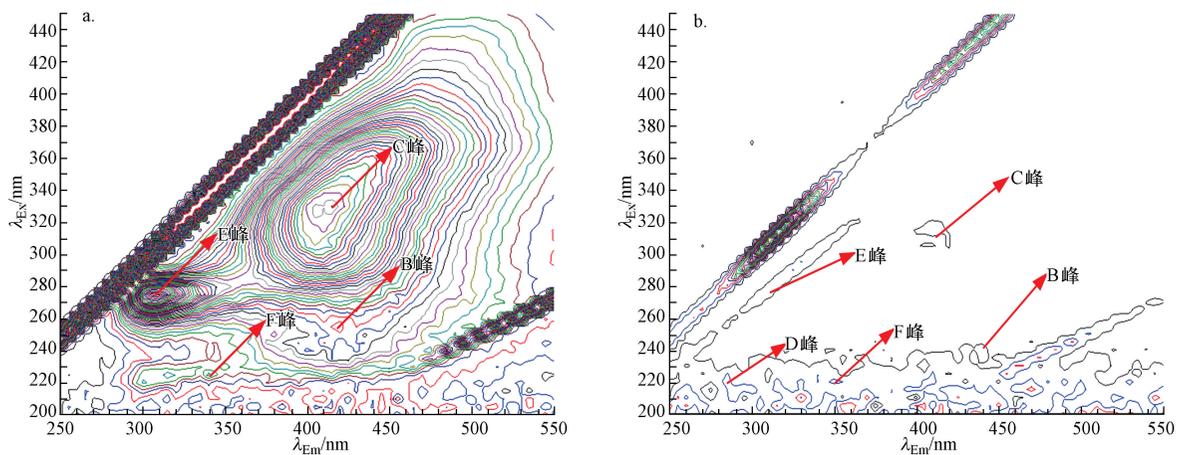


图 5 处理前后的三维荧光光谱(a. 处理前, b. 处理后)

Fig.5 3DEEM fluorescence spectra before and after treatment

表 3 处理前后的水质的 DOM 荧光类型及强度

Table 3 Fluorescence and intensity of DOM before and after treatment

阶段	B 峰		C 峰		D 峰		E 峰		F 峰	
	λ _{Ex} /λ _{Em} /nm	I _B	λ _{Ex} /λ _{Em} /nm	I _B	λ _{Ex} /λ _{Em} /nm	I _B	λ _{Ex} /λ _{Em} /nm	I _B	λ _{Ex} /λ _{Em} /nm	I _B
原液	255/420	400.9	330/415	1224	—	—	275/305	1367	225/340	215.2
处理后	240/440	28.94	315/410	21.94	220/285	64.17	275/310	37.47	220/350	59.97

注: I_B、I_C、I_D、I_E、I_F 分别表示对应峰的荧光强度(无量纲).

表 4 中, r_(B/C) 值是一个与有机物结构和成熟度有关的指标,可表征渗滤液的溶解性有机物(DOM)的

腐殖化程度;其值越大,表明 DOM 的腐殖化程度越低(Patel-Sorrentino *et al.*, 2002); r_(F/E) 值表征渗滤

液中蛋白质的组成及降解情况:其值越大,表明渗滤液的生物可降解性越差; $r_{(F/B)}$ 值表征渗滤液 DOM 中新生成物质所占比例;其比值越大,说明新生物所占比例越大(He *et al.*, 2011).

表 4 处理前后的 DOM 荧光强度比值

Table 4 Fluorescence intensity ratios of DOM before and after treatment

阶段	$r_{(B/C)}$	$r_{(F/E)}$	$r_{(F/B)}$
处理前(原液)	0.328	0.16	0.54
处理后	1.319	1.60	2.07

从表 3 中可以看出,经过催化氧化处理后,渗滤液三维荧光光谱图中的 B、C、E、F 峰强分别降低了 93%、98%、97%、72%,同时产生了代表类氨基酸的荧光峰 D,且峰强较弱.这说明渗滤液中的富里酸、类蛋白等大分子有机物在催化氧化过程中得到降解,产生了少量的小分子有机物,如类氨基酸等.此外, $r_{(B/C)}$ 值大幅升高,表明经过处理后的渗滤液 DOM 的腐殖化程度降低,芳香性及分子量相对减小,催化氧化对渗滤液中大分子的类富里酸的去除效果非常好;催化氧化后 DOM 各组分的荧光峰均发生了不同程度的蓝移现象,说明大分子的有机物降解为紫外区小分子的有机物质. $r_{(F/E)}$ 的值显著升高,说明经过催化氧化处理后渗滤液的生物可降解性降低. $r_{(F/B)}$ 的值也有大幅度增加,说明经过催化氧化处理后渗滤液中的 DOM 中新生成物质所占的比例增加.以上分析结果证明,催化湿式过氧化氢氧化法对渗滤液中的富里酸、类蛋白等有机物有良好的降解效果,能将大分子有机物分解成类氨基酸等小分子有机物和其他小分子无机物,从而有效降低了水体的有机物污染程度.

对催化湿式过氧化氢氧化法处理前后的水样进行紫外-可见全波段扫描,结果见图 6.从图 6 可以看出,渗滤液原液中有两个明显的吸收峰,分别位于 198~201 nm、203.5~211 nm 处,且吸光度较高;经催化湿式过氧化氢氧化处理后,渗滤液中有两个吸收峰,一个位于 190~199.5 nm 处且吸收峰较强,另一个位于 316~371 nm 处且吸收峰很弱,并且曲线变的更加平滑,整体有蓝移趋势.由此分析推测,经催化湿式过氧化氢氧化处理后,渗滤液中有有机物能大幅降解,其中含有共轭双键、羰基的大分子有机物及多环芳香类化合物结构被破坏,分解成简单的非共轭有机物,使得吸收峰减弱并蓝移;可见区都没有出现明显吸收,表明没有新的生色团物质生成.

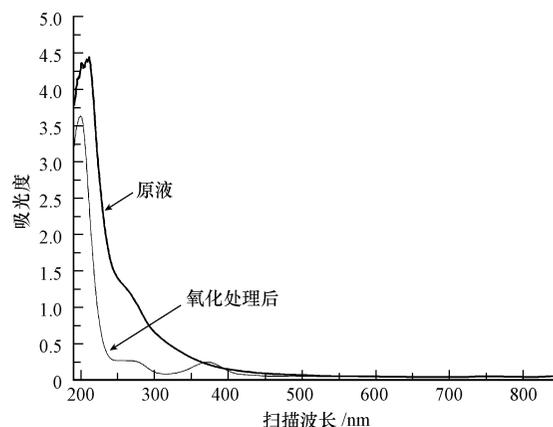


图 6 处理前后的紫外-可见吸收光谱

Fig.6 UV-Vis spectra of leachates before and after treatment

4 结论 (Conclusions)

1) 通过单因素实验,分别研究了反应温度、反应时间、 H_2O_2 添加量及添加次数、酸调节类型对催化湿式过氧化氢氧化效果的影响规律,最终得到最佳的因素组合:反应温度为 120 °C,反应时间为 60 min, Fe^{2+} 浓度为 $0.6 g \cdot L^{-1}$,按 H_2O_2 当量比为 1 添加 H_2O_2 ,用稀硫酸调节渗滤液 pH 至 4.0,处理后出水的 COD 去除率可达 91%.

2) 通过原液与最优实验条件下处理出水的三维荧光光谱比较分析,发现催化湿式过氧化氢氧化技术对渗滤液 DOM 中类富里酸、类蛋白、类色氨酸等有机物有良好的去除效果,有机物经处理后生成小分子的有机和无机物质,同时有机物总含量大幅降低.

3) 不同因素条件下 UV_{254} 的值均有明显的变化,说明催化湿式过氧化氢氧化对渗滤液中含有芳香环、双键和羰基的共轭体系有机物有显著的去除效果.对处理前后的水样进行紫外-可见全波段吸收光谱扫描,对比结果表明,催化湿式过氧化氢氧化能有效降解渗滤液中的有机物,破坏大分子有机物中的共轭双键、羰基及多环芳香类化合物的共轭体系,使其分解成简单的非共轭有机物,同时降低其总含量;可见区没有出现明显吸收,表明没有新的生色团物质生成.

4) 虽然催化湿式过氧化氢氧化处理后的渗滤液 COD 仍未达到排放标准,且氨氮含量很高,但处理出水中难降解有机物浓度大幅降低,可生化性显著提高,在实际应用中结合其他处理工艺,将会比较容易达到排放标准要求.

责任作者简介:秦侠,女,博士,副教授,硕士研究生导师,研究领域为垃圾渗滤液处理、固体废弃物管理、环境规划与管理,发表论文 40 篇,其中 SCI 9 篇, EI 4 篇, ISTP 3 篇。

参考文献 (References):

- De Morais J L, Zamora P P. 2005. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1/3): 181-186
- He X S, Xi B D, Wei Z M, *et al.* 2011. Physicochemical and spectroscopic characteristics of dissolved organic matter extracted from municipal solid waste (MSW) and their influence on the landfill biological stability[J]. *Bioresource Technology*, 102(3): 2322-2327
- 金伟, 范瑾初. 1997. 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*, 17(6): 30-32
- Kang K H, Shin H S, Park H. 2002. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications[J]. *Water Research*, 36(16): 4023-4032
- 孔赞, 朱亮, 吕梅乐, 等. 2012. 三维荧光光谱技术在水环境修复和废水处理中的应用[J]. *生态环境学报*, 21(9): 1647-1654
- 李海生. 2005. 催化湿法氧化(CWAO)降解垃圾渗滤液的研究[D]. 北京: 北京化工大学. 122
- 刘智萍, 郭劲松, 姜佩言, 等. 2010. Fenton 对渗滤液中 DOM 及其组分的去除特性研究[J]. *水处理技术*, 36(2): 64-67
- Patel-Sorrentino N, Mounier S, Benaïm J Y. 2002. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers[J]. *Water Research*, 36(10): 2571-2581
- 孙珮石, 杨英, 陈嵩, 等. 2003. 垃圾渗滤液的湿式催化氧化技术处理试验研究[J]. *环境保护*, (9): 16-18
- Wang F, Smith D W, El-Din M G. 2003. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment - A review [J]. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2(6): 413-427
- 吴志敏, 韦朝海, 吴超飞. 2004. H_2O_2 湿式氧化处理含酸性红 B 染料模拟废水的研究[J]. *环境科学学报*, 24(5): 809-814
- 徐熙焱. 2012. 活性炭催化湿式氧化体系降解垃圾渗滤液中富里酸的研究[D]. 长沙: 湖南大学. 97
- 阳立平, 叶茜, 刘建福, 等. 2011. 催化过氧化氢氧化法在难降解有机废水处理中的应用[J]. *农业环境与发展*, 28(3): 80-86
- 张丽, 秦侠, 范雪曼. 2013. 高级氧化技术在垃圾渗滤液处理中的应用[J]. *四川环境*, 32(4): 121-125
- Zhao J, Lu X, Luo J, *et al.* 2013. Characterization of fresh leachate from a refuse transfer station under different seasons [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85: 631-637
- Zhu W P, Bin Y J, Li Z H, *et al.* 2002. Application of catalytic wet air oxidation for the treatment of H-acid manufacturing process wastewater[J]. *Water Research*, 36(8): 1947-1954