

臭氧氧化反渗透浓缩垃圾渗滤液动力学

郑可, 周少奇*, 沙爽, 杨梅梅

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要:采用臭氧氧化法处理经反渗透膜处理后的浓缩垃圾渗滤液, 并建立了氧化降解反应动力学模型. 结果表明, 氧化降解初始反应速率主要与初始 pH、臭氧投量、反应温度和初始 COD 有关. 在 pH 8.0, 温度 30℃, 臭氧投量 5.02 g/h, 反应时间 90 min 的条件下, 反渗透浓缩渗滤液的 COD 去除率达到 67.6%; 并且在 pH 为 2.0~8.0, 臭氧投量为 2.53~6.90 g/h, 反应温度为 283~323 K, 调节浓缩液 COD 为 934~4 037 mg/L 的范围内, $E_a = 1.43 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 臭氧氧化降解浓缩液过程符合表观动力学模型, 且模型值与实际值吻合良好 (R^2 为 0.969~0.996).

关键词:渗滤液; 臭氧; 氧化; 动力学; 反渗透

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)10-2966-05

Degradation Kinetics of Ozone Oxidation on Landfill Leachate Rejected by RO Treatment

ZHENG Ke, ZHOU Shao-qi, SHA Shuang, YANG Mei-mei

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: This study kinetically investigated landfill leachate rejected by reverse osmosis (RO) oxidation degradation by ozonation. initial pH, ozone dosage, temperature and initial COD had significant impact on the oxidation rate. The results demonstrated that for the removal efficiencies of COD 67.6% under the conditions of 8.0 pH, 5.02 g/h ozone dosage, 303K temperature. The empirical kinetic equation of ozonation degradation for landfill leachate under the conditions of 2.0-8.0 pH, 2.53-6.90 g/h ozone dosage, 934-4 037 mg/L initial COD, 283-323 K temperature fitted well with the experimental data (R^2 0.969-0.996), with low activation energy $E_a = 1.43 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Key words: landfill leachate; ozone; oxidation; kinetics; reverse osmosis

近些年来,高级氧化法被认为是处理难生化处理废水最有效的手段之一,其中臭氧氧化法作为一种新型的能有效处理难生化处理废水的高级氧化技术,常用于去除废水的色度和难降解有机物^[1-7]. 臭氧分子溶于水能够发生自分解反应,在水中生成氧化性极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{OH}$ 能够快速打破大分子难降解有机物的分子结构,使其可生化性能提高或直接将其矿化成 CO_2 和水^[8-11].

垃圾渗滤液在经过生化处理,再经膜处理(最终经反渗透或纳滤处理)之后的出水虽然水质良好^[12-14],但是经膜处理的截留浓缩液的 COD 和有机物含量很高,且含有极高浓度的腐殖酸类物质,生化性能极低,难以生化处理;由此,近几年来成为垃圾渗滤液处理中的难点与热点问题^[12, 15-18]. 由于浓缩渗滤液难以处理,目前国内外多采取回灌至填埋场的方法对其进行处理^[19, 20],采用高级氧化法特别是臭氧氧化法进行处理目前还鲜见报道. 所以本研究通过分析臭氧氧化法处理浓缩液的主要影响因素,并通过拟合实验数据,建立臭氧氧化的动力学模型,以期臭氧氧化技术的应用于处理反渗透垃圾

浓缩液提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 浓缩渗滤液

实验水样取自广州市某卫生填埋场经 UASB、SBR、连续微滤系统(CMF)和反渗透(RO)联合处理后,反渗透膜(RO)截留的浓缩渗滤液(以下简称浓缩液). 浓缩液水质特性见表 1, BOD_5/COD 值低于 0.01,属难降解高浓度有机废水,其中,浓缩液中腐殖酸类物质占溶解性有机碳的 51.7%.

1.2 实验方法

采用恒温水浴(HH-501,上海精风)控制反应所需温度;浓缩液原液 COD 为 4 037 mg/L,采用蒸馏水稀释至 2 903、1 989、934 mg/L 进行不同浓度下的实验;用硫酸、氢氧化钠调节浓缩液 pH.

在一定温度下,取调节好的浓缩液 250 mL 置于

收稿日期:2010-12-02;修订日期:2011-01-20

基金项目:广州市重大科技项目(2008DLB2080500)

作者简介:郑可(1987~),男,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制, E-mail: easonzk@126.com

* 通讯联系人, E-mail: fesqzhou@scut.edu.cn

表 1 反渗透浓缩渗滤液出水水质特性

Table 1 Characteristics of concentrated leachate rejected from RO

项目	数值	项目	数值	项目	数值
COD/mg·L ⁻¹	4037	颜色	棕黑色	Fe/mg·L ⁻¹	6.26
BOD ₅ /mg·L ⁻¹	32.5	色度/倍	2 000	Mn/mg·L ⁻¹	0.33
DOC/mg·L ⁻¹	2 583	电导率/mS·cm ⁻¹	39.2	Cu/mg·L ⁻¹	0.01
HS/mg·L ⁻¹	1 337.4	pH	7.8	Ni/mg·L ⁻¹	0.50

500 mL 密闭容器中,以纯氧为气源,将臭氧发生机(OZ-15G,广州三晟)生成的臭氧通入浓缩液,过剩臭氧采用 KI 溶液吸收.曝气到达预定时间后取样置于50℃水浴去除残余 O₃,取出待冷却至室温后进行分析测定.

1.3 分析方法

臭氧浓度采用碘量法测定;pH 采用酸碱度计测定(pHS-25C,上海精科);采用重铬酸钾滴定法测定浓缩液的 COD;采用原子吸收分光光度仪(Z-2000,日本日立)测定金属离子浓度;电导率采用电导率仪测定(DDS-11A,上海雷磁).

2 结果与讨论

2.1 臭氧氧化降解浓缩液反应动力学模型的建立

臭氧氧化法降解是一个十分复杂的过程,氧化过程包括臭氧分子直接氧化以及溶于水生成羟基自由基(·OH)的自由基氧化过程^[10, 21, 22],而且本课题

组的先期研究表明,浓缩液成分复杂,含有大量的胡敏酸、富里酸以及亲水性小分子有机物等^[18, 23].本研究通过对初始 COD、臭氧投量、初始 pH、体系温度对体系浓度(COD_t)-时间(*t*)关系的影响,且多数研究表明通过三次多项式($Y = A + B_1X + B_2X^2 + B_3X^3$)能够较好地拟合体系浓度和反应时间的关系^[23, 24].由于本实验重现性良好,故采用多次实验数据平均值通过 Origin8.0 软件建立多项式回归模型,从而建立臭氧氧化降解浓缩液的反应动力学模型(见表 2).

2.2 初始 pH 的影响

在臭氧投量为 5.02 g/h、反应温度为 303 K、初始 COD 浓度为4 037 mg/L的条件下,初始 pH 对臭氧氧化降解浓缩液效果的影响见图 1.初始 pH 对臭氧氧化降解浓缩液起到十分明显的影响,OH⁻是 O₃ 分子溶于水产生·OH的一种引发物^[5, 25, 26].在酸性条件下,OH⁻浓度非常低难以激发 O₃生成大量的

表 2 不同实验条件下对初始反应速率的影响

Table 2 Effect of various operating conditions on initial rate by ozonation

序号	初始 pH	O ₃ 投量 /g·h ⁻¹	COD ₀ /mg·L ⁻¹	<i>T</i> /K	多项式回归常数				<i>R</i> ²	初始速率 <i>r</i> ₀ /mg·(L·m) ⁻¹	ln <i>r</i> ₀ (<i>y</i>)-ln <i>c</i> _B (<i>x</i>) 方程 ¹⁾
					<i>A</i>	<i>B</i> ₁	<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₃			
H-1	2	5.02	4 037	303	3 989	-35.5	0.532	-0.002 8	0.982	35.5	$y = 0.045x + 4.830^{2)}$ $R^2 = 0.996$
H-2	4	5.02	4 037	303	4 098	-44.4	0.694	-0.003 8	0.992	44.4	
H-3	6	5.02	4 037	303	4 076	-52.8	0.414	-0.0012	0.993	52.8	
H-4	8	5.02	4 037	303	4 020	-67.5	0.794	-0.004 2	0.999	67.5	
H-5	10	5.02	4 037	303	4 106	-55.7	0.784	-0.004 5	0.993	55.7	
H-6	12	5.02	4 037	303	3 973	-48.4	0.651	-0.003 7	0.984	48.4	
O-1	8	2.53	4 037	303	4 084	-51.9	0.873	-0.005 4	0.990	51.9	$y = 0.473x + 3.489$ $R^2 = 0.969$
O-2	8	4.45	4 037	303	4 098	-64.5	0.878	-0.004 3	0.996	64.5	
O-3	8	5.02	4 037	303	4 020	-67.5	0.794	-0.004 2	0.999	67.5	
O-4	8	6.01	4 037	303	4 031	-78.9	1.040	-0.005 6	0.989	78.9	
O-5	8	6.90	4 037	303	4 032	-83.1	1.050	-0.005 2	0.988	83.1	
C-1	8	5.02	4 037	303	4 020	-67.5	0.794	-0.004 2	0.999	67.5	$y = 0.619x - 0.976$ $R^2 = 0.987$
C-2	8	5.02	2 903	303	2 987	-50.8	0.705	-0.004 1	0.994	50.8	
C-3	8	5.02	1 989	303	1 973	-39.8	0.412	-0.001 7	0.996	39.8	
C-4	8	5.02	934	303	913	-26.7	0.410	-0.0023	0.974	26.7	
T-1	8	5.02	4 037	283	3 961	-43.7	0.356	-0.001 0	0.997	43.7	$y = -1.72 \times 10^3x + 9.850^{3)}$ $R^2 = 0.989$
T-2	8	5.02	4 037	293	4 022	-53.2	0.613	-0.002 9	0.999	53.2	
T-3	8	5.02	4 037	303	4 020	-67.5	0.794	-0.004 2	0.999	67.5	
T-4	8	5.02	4 037	313	3 993	-81.8	1.183	-0.006 8	0.989	81.8	
T-5	8	5.02	4 037	323	3 966	-89.8	1.389	-0.008 1	0.982	89.8	

1) *c*_B 分别为 OH⁻、臭氧投量、COD 初始浓度; 2) 此方程仅表示 pH 为 2.0~8.0 条件下的拟合; 3) 此方程为 ln*r*₀(*y*)-1/*T* 方程

·OH; 当 pH 升高,随着 OH⁻ 浓度增大,引发生成大量的·OH从而提高臭氧氧化的效果. 当初始 pH 从 2.0 上升至 8.0 时,臭氧氧化浓缩液的初始氧化反应速率由 35.5 迅速上升至 67.5 mg·(L·m)⁻¹,而 90 min 氧化降解率由 24.6% 跃升至 67.2%. 而当初始 pH > 8.0 时,初始氧化反应速率和氧化降解率都有所下降,这是因为一方面 OH⁻ 引发产生·OH已经达到饱和^[26]; 另一方面高 pH 条件下,浓缩液中对臭氧氧化有催化效果的金属离子转化为沉淀降低了催化的效果,所以氧化效果有所下降^[27-29].

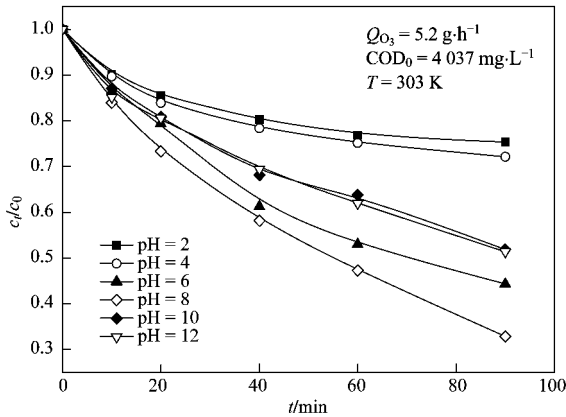


图 1 初始 pH 对渗滤液氧化降解的影响
Fig.1 Effect of initial pH on oxidation degradation of landfill leachate

2.3 臭氧投量的影响

图 2 表示在初始 pH 为 8.0,反应温度为 303 K,初始 COD 浓度为 4 037 mg/L 的条件下,臭氧投量对臭氧氧化降解浓缩液效果的影响. 通过图 2 可知,当臭氧投量由 2.53 g/h 上升至 6.90 g/h,臭氧氧化浓缩液的初始氧化反应速率由 51.9 mg·(L·m)⁻¹ 迅速上升至 83.1 mg·(L·m)⁻¹,可见臭氧投量对初始氧化反应速率有明显影响^[30]. 但是当臭氧投量从 5.02 g/h 上升至 6.90 g/h 时,90 min 氧化降解率却没有明显升高,这是因为当臭氧投量 > 5.02 g/h 时,臭氧氧化浓缩液迅速达到氧化极限,所以初始氧化速率虽有提升,但 90 min 氧化降解率却无明显变化.

2.4 温度的影响

在臭氧投量为 5.02 g/h、初始 pH 为 8、初始 COD 浓度为 4 037 mg/L 的条件下,反应温度对臭氧氧化降解浓缩液效果的影响见图 3. 当温度从 283 K 上升至 323 K 时,初始氧化反应速率由 43.7 mg·(L·m)⁻¹ 迅速上升至 89.8 mg·(L·m)⁻¹,这说明温度对臭氧氧化降解浓缩液有明显影响,温度升

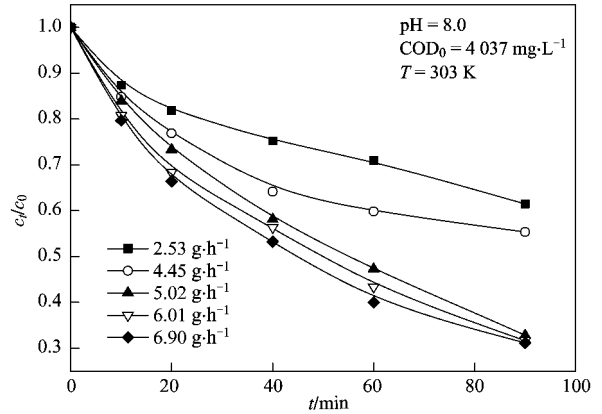


图 2 臭氧投量对渗滤液氧化降解的影响
Fig.2 Effect of ozone dosage on oxidation degradation of landfill leachate

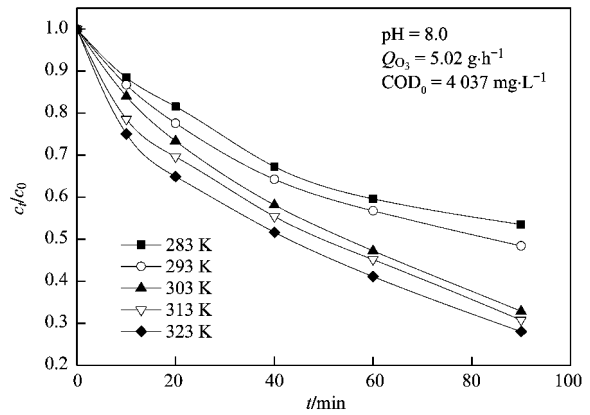


图 3 温度对渗滤液氧化降解的影响
Fig.3 Effect of temperature on oxidation degradation of landfill leachate

高,体系中平均分子动能增加,能够加速臭氧分子在溶液中自分解生成更高浓度的·OH^[31, 32]. 而当温度高于 303 K 时,继续提高温度对 90 min 氧化降解率的提高不明显,这主要是因为温度升高臭氧在水中的溶解度降低,降低了臭氧的利用率.

2.5 初始有机物浓度的影响

图 4 考察了在臭氧投量为 5.02 g/h、初始 pH 为 8.0、反应温度为 303 K 的条件下,初始有机物浓度对臭氧氧化降解浓缩液效果的影响. 由图 4 和表 2 可知,初始氧化反应速率随初始有机物浓度升高而升高. 当浓缩液初始 COD 浓度从 934 mg/L 上升至 4 037 mg/L 时,初始氧化反应速率由 26.7 mg·(L·m)⁻¹ 增加至 67.5 mg·(L·m)⁻¹; 随反应的进行,浓缩液中有机物浓度降低其氧化反应速率逐渐下降,并最终趋于一致.

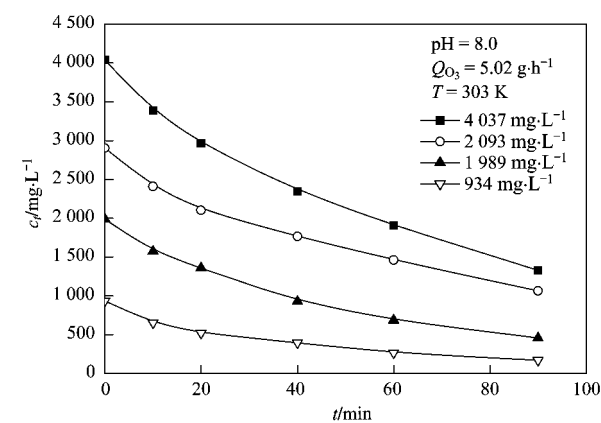


图4 初始 COD 对渗滤液氧化降解的影响
Fig.4 Effect of initial COD on oxidation degradation of landfill leachate

3 反应动力学模型

假定液相臭氧浓度随时间处于稳态,臭氧氧化降解浓缩液表观动力学方程可由式(1)表示^[23, 33]:

-dc/dt = k₀c₀₃^αc₀^β = k_{obs}c₀^β (1)

因浓缩液中成分及其复杂,含有大量难降解大分子有机物以及各种小分子有机物;并且反应过程中臭氧分子的直接氧化与臭氧自分解产生·OH 的间接氧化同时存在,故仅用臭氧投量(Q₀₃)与表观反应速率常数(k_{obs})相关联;并由实验数据以及一般化学反应的表观反应动力学模型可知,k_{obs}还是pH、温度的函数.故臭氧氧化降解浓缩液的表观动力学方程可进一步由式(2)表示:

-dc/dt = Aexp(-E_a/RT)Q₀₃^αc₀^β[OH⁻]^γ (2)

由表2可知,对各实验变量下得出的初始氧化反应速率(r₀)与变量浓度(c_B)或温度(T)做lnr₀(y)-lnc_B(x)或lnr₀(y)-1/T(x)拟合,得到Q₀₃、c₀、OH⁻的反应级数分别为:α=0.473,β=0.619,γ=0.045.做lnr₀(y)-1/T(x)拟合得到拟合直线斜率-1.72×10³,即是-E_a/R值;所以E_a=1.43×10⁴J·mol⁻¹;将所有实验数据代入式(2),求得A的平均值为101.9.所以臭氧氧化降解浓缩液表观动力学方程为:

-dc/dt = 101.9exp(-1.43×10⁴/RT)×Q₀₃^{0.473}c₀^{0.619}[OH⁻]^{0.045} (3)

式(1)~(3)中,A为指前因子;c和c₀为浓缩液在t时刻浓度和初始浓度,mg/L;k_{obs}为表观反应速率常

数,min⁻¹;E_a为为表观反应活化能,J/mol;c₀₃为液相臭氧浓度,g/L;Q₀₃为臭氧投量,g/h;R为气体常数,8314J/(mol·K);T为反应温度;[OH⁻]为OH⁻浓度,mol/L;α、β、γ、λ为指数.

4 结论

(1) 臭氧氧化降解浓缩液有较低的活化能E_a(1.43×10⁴J·mol⁻¹),说明臭氧氧化法降解浓缩液比较容易进行.

(2) 臭氧氧化法可以有效地降解浓缩液,在臭氧投量为5.02g/h、初始pH为8.0、反应温度为303K条件下,反应90min对浓缩液的COD去除率可以达到67.2%.

(3) 在pH为2.0~8.0,臭氧投量为2.53~6.90g/h,反应温度为283~323K,浓缩液COD为934~4037mg/L的范围内,臭氧氧化降解浓缩液符合表观动力学模型,且模型值与实际值吻合良好.

参考文献:

[1] Ballesteros-Martín M M, Casas-López J L, Oller I, et al. A comparative study of different tests for biodegradability enhancement determination during AOP treatment of recalcitrant toxic aqueous solutions [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2010, 73(6):1189-1195.

[2] Gotvajn A Z, Derco J, Tisler T, et al. Removal of organics from different types of landfill leachate by ozonation [J]. Water Science and Technology, 2009, 60(3):597-603.

[3] Pocostales J P, Sein M M, Knolle W, et al. Degradation of ozone-refractory organic phosphates in wastewater by ozone and ozone/hydrogen peroxide (peroxone): The role of ozone consumption by dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(21):8248-8253.

[4] Valdes H, Zaror C A. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach [J]. Chemosphere, 2006, 65(7):1131-1136.

[5] Tizaoui C, Bouselmi L, Mansouri L, et al. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 140(1-2):316-324.

[6] 王建兵, 侯少沛, 周云端, 等. Ru/AC催化臭氧氧化难生物降解有机物[J]. 环境科学, 2009, 30(9):2565-2569.

[7] 李华, 王文东, 王晓昌, 等. 臭氧-紫外预处理对高有机物原水混凝效果的影响[J]. 环境科学, 2010, 31(8):1807-1812.

[8] Kurniawan T A, Lo W H, Chan G Y S. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(1):443-455.

[9] Weavers L K, Malmstadt N, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication, ozonation, and sonolytic ozonation [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(7):1280-1285.

- [10] Shen J M, Chen Z L, Xu Z Z, *et al.* Kinetics and mechanism of degradation of *p*-chloronitrobenzene in water by ozonation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(3):1325-1331.
- [11] Kasprzyk-Hordern B, Ziolk M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **46**(4):639-669.
- [12] Li F Y, Wichmann K, Heine W. Treatment of the methanogenic landfill leachate with thin open channel reverse osmosis membrane modules[J]. *Waste Management*, 2009, **29**(2):960-964.
- [13] Kwon O, Lee Y, Noh S. Performance of the NF-RDM (rotary disk membrane) module for the treatment of landfill leachate[J]. *Desalination*, 2008, **234**(1-3):378-385.
- [14] Hasar H, Unsal S A, Ipek U, *et al.* Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **171**(1-3):309-317.
- [15] Cortez S, Teixeira P, Oliveira R, *et al.* Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **182**(1-3):730-734.
- [16] Zhang L, Li A M, Lu Y F, *et al.* Characterization and removal of dissolved organic matter (DOM) from landfill leachate rejected by nanofiltration[J]. *Waste Management*, 2009, **29**(3):1035-1040.
- [17] Trebouet D, Schlumpf J P, Jaouen P, *et al.* Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical-nanofiltration processes[J]. *Water Research*, 2001, **35**(12):2935-2942.
- [18] 吴彦瑜, 周少奇, 覃芳慧, 等. Fenton 试剂对垃圾渗滤液中腐殖质的氧化/混凝作用[J]. *化工学报*, 2009, **60**(10):2609-2613.
- [19] 刘研萍, 李秀金, 王宝贞, 等. 渗滤液的反渗透浓缩液回灌研究[J]. *环境工程*, 2008, **26**(4):89-93.
- [20] 蒋宝军, 李俊生, 杨威, 等. 垃圾渗滤液反渗透浓缩液回灌处理中试研究[J]. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, 2006, **22**(6):36-40.
- [21] Chiang Y P, Liang Y Y, Chang C N, *et al.* Differentiating ozone direct and indirect reactions on decomposition of humic substances[J]. *Chemosphere*, 2006, **65**(11):2395-2400.
- [22] Acero J L, Haderlein S B, Schmidt T C, *et al.* MTBE oxidation by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide: Efficiency of the processes and bromate formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(21):4252-4259.
- [23] 吴彦瑜, 郑可, 陈东宇, 等. Fenton 试剂氧化降解腐殖酸动力学[J]. *环境科学*, 2010, **31**(9):2085-2091.
- [24] 潘留明, 季民, 王秀朵, 等. TiO_2 纳米管/ UV/O_3 对腐殖酸的降解动力学[J]. *化工学报*, 2009, **60**(9):2215-2220.
- [25] Beltran F J, Encinar J M, Gonzalez J F. Industrial wastewater advanced oxidation. 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation[J]. *Water Research*, 1997, **31**(10):2415-2428.
- [26] Catalkaya E C, Kargi F. Degradation and mineralization of simazine in aqueous solution by ozone/hydrogen peroxide advanced oxidation[J]. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 2009, **135**(12):1357-1364.
- [27] Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **99**(1-2):27-42.
- [28] 刘亚纳, 司岸恒, 裴永波. 催化臭氧氧化染料溶液的研究[J]. *环境工程学报*, 2010, **4**(8):1846-1850.
- [29] 张华, 石锐, 臧兴杰, 等. $\text{CuO-Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧降解苯乙酮的研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(3):715-719.
- [30] Volk C, Roche P, Joret J C, *et al.* Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution[J]. *Water Research*, 1997, **31**(3):650-656.
- [31] Elovitz M S, Von Gunten U, Kaiser H P. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties[J]. *Ozone-Science & Engineering*, 2000, **22**(2):123-150.
- [32] Zhao L, Ma J, Sun Z, *et al.* Influencing mechanism of temperature on the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb catalytic ozonation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1-3):1119-1125.
- [33] 何志桥, 宋爽, 杨岳平, 等. 臭氧法降解水中氟苯的动力学研究[J]. *高校化学工程学报*, 2007, **21**(2):298-303.