

ABSTRACT

The solid catalyzer in heterogeneous catalytic ozonation oxidation can be easily separated from the treated wastewater. Using heterogeneous catalytic ozonation oxidation will avoid the loss of catalyzer and the introduction of other metal ion. So heterogeneous catalytic ozonation as an advanced oxidation process has a bright future.

The leachate in this research is effluent after biological treatment in Shuang Kou landfill, water quality is as following: COD=790~1600mg/L, BOD=30~100mg/L, ammonia nitrogen=410~540mg/L, pH=8~9, chroma is 1100~2300PCU. And there are three parts in this research.

The first part, powder CuO is used as catalyzer in catalytic ozonation oxidation to treat the landfill leachate. The effects of some reaction conditions on the removal efficiency of organic matters and the reaction kinetics are studied in this part. The optimum reaction condition is at normal temperature, pH=8, CuO dosing at 0.1g/L, ozone flow at 6.72mg/min, time of 120min. The catalytic effect is quite well, the removal efficiency of COD and TOC reaches 74% and 68% separately at 180min. In addition, this process is suitable for treating the leachate with low COD. The concentration of chlorine ion have some negative influence on treatment performance, but not very significant. So this process is also suitable for treating the leachate with high salinity. The reaction kinetics equation is got from experiment data, and it is proved right by verification test.

The second part, using globularity active alumina as catalyzer, fill it in the reactor for repeated treatment. The effects of some reaction conditions on the removal efficiency of organic matters are studied in this part. The optimum reaction condition is at normal temperature, pH=8, ozone flow at 6.72mg/min, time of 120min. The catalytic effect is quite well, the removal efficiency of COD and TOC reaches 70% and 68% separately at 180min.

The third part is catalytic ozonation-PAC absorption experiment. Treat the landfill leachate by catalytic ozonation process for 30min using CuO as catalyzer, then carry on the absorption test with PAC. The optimum PAC dosage is 3g/L,

absorption time is 30min. The effect of this process is also quite well, and this process can reduce the treatment time.

KEY WORDS: landfill leachate, catalytic ozonation, CuO, Active Alumina, PAC

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名： 张昕 签字日期： 2007 年 6 月 18 日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名： 张昕
签字日期： 2007 年 6 月 18 日

导师签名： 李
签字日期： 2007 年 6 月 18 日

第一章 绪论

1.1 垃圾渗滤液的产生及水质特点

1.1.1 垃圾渗滤液的产生

随着工业的快速发展,城市化进程不断加快,城市人口急剧增加,城市垃圾总量随之以每年10%左右的速率增长,且种类日益趋繁多^[1]。生活垃圾产生恶臭、孳生蚊蝇、传染疾病,如不妥善处理,会对周围的土壤、大气、水体等产生严重的污染,所以垃圾无害化、减量化处理显得越来越重要。目前,垃圾处理的方法主要有三种:焚烧、堆肥和填埋。其中,垃圾卫生填埋技术由于其工艺简单,成本较低,能处理多种类型的废物,成为目前国内外应用最为广泛的垃圾处置方式^[2]。垃圾渗滤液,即是指垃圾在堆放和填埋过程中由于发酵和雨水的淋浴、冲刷,以及地表水和地下水的浸泡而滤出来的污水^[3]。

1.1.2 垃圾渗滤液的水质特点

垃圾渗滤液是一种有机污染负荷较高、水质极为复杂的废水。垃圾渗滤液水质的变化受垃圾组成、垃圾含水率、垃圾体内温度、垃圾填埋时间、填埋规律、填埋工艺、降雨渗透量等因素的影响,尤其是降雨量和填埋时间的影响,随着填埋时间和降雨量的增加,渗滤液的浓度会逐渐下降。由于上述影响因素随机性很大,所以渗滤液的化学组成也变化很大^[4]。我国某市垃圾渗滤液水质指标见表 1-1^[5]。

表 1-1 我国某市垃圾渗滤液水质指标

项目	浓度	项目	浓度	项目	浓度
pH	5.0~8.6	CaCO ₃ 碱度	0~2500	Fe	0.05~2820
COD	100~90000	VFA	10~702	Mg	17~1560
BOD	40~73000	SO ₄ ²⁻	11~600	Zn	0.2~370
TOC	265~8280	Ca ²⁺	23~7200	Co	0~9.9
SS	10~7000	Na ⁺	0~7700	Cd	0.003~17

NH ₄ ⁺ -N	6~10000	Cl ⁻	5~6420	TCr	0.01~8.7
NO ₃ ⁻ -N	0.2~1.24	K ⁺	28~3770	Ni	0.1~0.8
TP	0~125	Mn	0.07~125	Pb	0.002~2

注：除 pH 值以外，表中所列项目的单位均为 mg/L。

垃圾渗滤液的性质取决于垃圾成分、填埋时间、气候条件和填埋场设计等多种因素。一般来说，垃圾渗滤液的水质有以下特点：

(1) 污染物浓度高，变化范围大。垃圾渗滤液中的COD和BOD高达几万mg/L，是城市污水的10~100倍，这一特性是其它污水无法比拟的，因此增加了处理工艺选择的难度。

(2) 污染物种类繁多。有机污染物包括单环芳烃类、多环芳烃类、杂环类、烷烃及烯烃类、醇及酚类、酮类、羧酸及酯类、胺等。张兰英等人^[6]采用GC-MS-DS联用技术鉴定出垃圾渗滤液中有93种有机化合物，其中22种被列入我国和美国EPA环境优先控制污染物的黑名单。

(3) 金属离子含量高。由于垃圾降解产生的CO₂溶于垃圾渗滤液中使其呈微酸性。这种偏酸性的环境加剧了垃圾中不溶于水的碳酸盐、金属及其金属氧化物等发生溶解，因此垃圾渗滤液中含有较高浓度的金属离子^[7]。垃圾渗滤液中含有的金属离子可达十多种^[8]。

(4) 氨氮含量高。根据填埋场的填埋方式和垃圾成分的不同，垃圾渗滤液中氨氮的质量浓度一般从数百至几千mg/L不等，且随着填埋时间的延长，氨氮的质量浓度升高。因此常出现C/N值失调的情况，增加了生物处理的难度。

(5) 营养元素比例失调。垃圾渗滤液中BOD/P大都大于300，与微生物所需的磷元素相差较大。

(6) 色度深，有恶臭。垃圾渗滤液通常呈淡茶色或暗褐色。

(7) 水量、水质变化大。垃圾渗滤液的产生量呈季节性变化，雨季明显大于旱季。垃圾渗滤液的水质通常可根据填埋场的“年龄”分为两类：一类是填埋时间在5年以下的“年轻”渗滤液，其特点是pH值较低，BOD和COD浓度高而且BOD/COD的值也较高，可生化性好，VFA浓度高，各类金属离子的浓度也较高；另一类是填埋时间在5年以上的“年老”渗滤液，其特点是pH值接近中性，COD和BOD浓度下降，BOD/COD的比值较低，可生化性差，金属离子浓度下降，氨氮浓度较高。Chian^[9]和Scott^[10]等对渗滤液中主要污染物指标随填埋场“年龄”而变化的规律进行了研究，得出了相同的结论。

1.1.3 垃圾渗滤液的排放标准

我国根据垃圾渗滤液排放的受纳水体不同，渗滤液的排放要求也不尽相同，一般垃圾渗滤液出水应达到《生活垃圾填埋场污染控制标准》（GB16889-1997）中的要求。具体见表 1-2。

表 1-2 垃圾渗滤液的排放标准

	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	SS (mg/L)
三级	1000	600	-	400
二级	300	150	25	200
一级	100	30	15	70

注：三级标准是排市政管网的标准，二级和一级分别是排地表水的标准。

由地方环境保护行政主管部门确定的其他项目，其排放限值按照《污水综合排放标准》（GB8978-1996）的有关规定执行。若需要出水回用，可按照《城市污水再生利用城市杂用水水质》（GB/T18920-2002）中洗车、扫除和厕所冲洗水等水质要求而定。

1.2 垃圾渗滤液的处理技术

作为一种高浓度有机废水，渗滤液的处理一直得到广大研究人员的关注，进行了大量的试验研究，取得了不少成果。但由于渗滤液的水质的复杂性和特殊性，目前尚无十分完善的处理工艺，大多根据不同填埋场的具体情况及其它经济技术要求采取有针对性的处理工艺。纵观国内外垃圾渗滤液处理的现状，目前渗滤液的处理方案主要有场外综合处理和场内单独处理两大类。主要处理工艺有生物处理法、物化法、土地法以及上述方法的综合。

1.2.1 垃圾渗滤液与城市污水合并处理

将垃圾填埋场渗滤液直接排入污水处理厂与城市污水合并处理，是一种简单的处理方法。垃圾渗滤液中的COD、BOD都很高，并且含有很多难降解有机物，与城市污水合并处理时，可将其稀释而并不会造成对城市污水处理系统的正常运转的影响。据加拿大科研机构分析^[11]，当渗滤液COD=24000mg/L，流量占城市污水处理厂总流量约2%左右时，污水厂的运行管理和处理效果不受影响。

合并处理可节省单独建设渗滤液处理系统的高额费用，但这并非是普遍适用

的方法。一方面，由于垃圾填埋场往往远离城市污水处理厂，渗滤液的输送将造成较大的经济负担；另一方面，由于渗滤液所特有的水质及其变化特点，在采用此方案时，如不加控制，易造成对城市污水处理厂的冲击负荷，影响甚至破坏城市污水处理厂的正常运行^[12]。

1.2.2 土地处理

用土地法处理渗滤液的主要形式是渗滤液回灌和土壤植物处理系统等。

渗滤液回灌就是将渗滤液收集后返回到填埋场的顶部，利用垃圾层和覆盖土壤层的净化作用来处理渗滤液，这样可以加速有机废物的稳定化过程，提高垃圾的溶解速度，同时不影响 COD 浓度的稳定。首先，渗滤液的回灌处理可提高垃圾的湿度，增强垃圾中微生物的活性，加速产甲烷的速率和有机物的分解，从而加速垃圾填埋场的稳定；其次，渗滤液回灌依靠表面蒸发和生物降解可降低渗滤液的污染浓度，减少渗滤液的产量，对水质水量起稳定化作用，减少了处理设施的冲击负荷。渗滤液回灌可以在填埋场的早期得到应用，这时渗滤液的水量比较少。北英格兰的 seamer carr 垃圾填埋场^[13]，有一部分采用渗滤液回灌，20 个月回灌区渗滤液的 COD、金属浓度均有较大幅度下降，氨氮浓度变化较小。唐山市垃圾填埋场运用渗滤液回流再渗滤处理法^[14]，将雨后垃圾渗滤液收集后，经沉淀调节池处理后，喷灌回流至填埋场。同时沉淀调节池中的污泥排放时也可与渗滤液一并回流至填埋场，不但可以消除污泥二次污染，还可以加速垃圾有机物的分解稳定。但是，渗滤液循环并不能取代渗滤液的处理，这是由于过剩的渗滤液还要进行处理。

土壤植物处理系统（S-P 系统）不仅利用土壤或陈垃圾的物化及生化作用，而且还利用了植物根系对微生物的强化和植物修复技术。通过土壤颗粒的过滤、离子交换、吸附和沉淀等作用去除渗滤液中的悬浮固体和溶解成分；通过土壤中的微生物作用使渗滤液中的有机物和氮发生转化。Tjasa Bulc 等^[15]建造一个 450m² 的人工湿地，对垃圾渗滤液处理进行了研究，结果发现，COD 去除率为 68%，BOD 去除率为 46%，Fe 去除率为 80%。1985-1986 年在瑞典建立了大规模现场 S-P 系统进行试验，该系统占用了总面积为 22 公顷的填埋场中的 4 公顷，其中 1.2 公顷种植了柳树，另外 2.8 公顷种植了各种草本植物。试验区域为填埋场边缘的 3 个坡地，种植 30 000 棵柳树。在试验的最初 3 年中，灌入试验区域的渗滤液共计 3 290 mm，测得年平均的蒸发量为 340mm，为降水量的 46%，而在试验前相应区域的年平均蒸发量为 140 mm，为年降水量的 19%，蒸发量增加了二到三倍。该系统不光有减量的功能，还能够降低渗滤液的浓度，例如氮的浓度平均下降了 60%，从 6.93 mmol / L 下降到了 2.96 mmol / L，可以肯定随着

柳树的生长和根系的发展，处理效果还可能进一步地提高。

1.2.3 垃圾渗滤液的生物处理

生物处理是垃圾渗滤液的主体处理方法。生物法分为好氧生物处理、厌氧生物处理以及厌氧-好氧生物处理，适于处理小分子有机物含量较高、易于生物降解而难于化学氧化的早期渗滤液。

(1) 好氧生物处理

填埋场初期渗滤液的 BOD/COD 值较高，可生化性好，此时运用好氧生物处理可达到良好的处理效果。好氧生物处理包括活性污泥法、接触氧化法、好氧稳定塘、生物转盘和滴滤池等。

活性污泥法是利用悬浮生长微生物的生物处理系统，该方法对易降解有机物有较高的去除率，因此对新鲜渗滤液有较好的处理效果。但由于负荷小，渗滤液有机物含量高，水力停留时间较长，而且由于增加曝气量，提高了处理能耗。生物膜法是利用附着生长微生物的生物处理系统，与活性污泥法相比，该工艺微生物相对较丰富，具有较强的抗冲击负荷能力，不会因生物相分离性能差而丧失活性，而且生物膜内含有世代周期长、具有硝化作用的微生物，对氨氮有较高的去除效率。稳定塘处理系统设备简单、投资省、运行管理方便、产泥量少，但是污水停留时间长，占地面积大，适于土地资源较丰富的地区使用。

在好氧处理过程中，水力停留时间一般都较长，常会出现起泡沫现象，且渗滤液中缺乏营养物质并含有生物活性抑制物质，此外渗滤液氨氮浓度随填埋时间而增加，从而进一步增加了曝气量，提高了处理能耗，使好氧处理法在实际运行中受到了限制。

(2) 厌氧生物处理

高生物固体截留能力和良好的水力混合条件是厌氧反应器有效运行的基本前提，这使得厌氧处理法在垃圾渗滤液的处理中得到广泛而有效的运用。厌氧生物处理包括上流式厌氧污泥床、厌氧生物滤池、厌氧固定化生物反应器、混合反应器及稳定塘等。

与好氧方法相比，厌氧生物处理具有以下优点：

a.好氧方法需消耗能量(空气压缩机、转刷等)，而厌氧处理却可产生能量(产生甲烷气)。COD 浓度越高，好氧方法耗能越多；厌氧方法产能越多，两者的差异就越明显。

b.厌氧处理时有机物转化成污泥的比例(0.1 kgMLSS/kgCOD)远小于好氧处理的比例(0.5 kgMLSS/kgCOD)，因此污泥处理和处置的费用大为降低。

c.厌氧处理时污泥的生长量小，对无机营养元素的要求远低于好氧处理，因

此适于处理磷含量比较低的垃圾渗滤液。

d.根据报道,许多在好氧条件下难于处理的卤素有机物在厌氧时可以被生物降解。

e.厌氧处理的有机负荷高,占地面积比较小。

总的来说,厌氧处理的污泥生长量小,有机负荷高、占地面积小、对无机营养元素的要求远低于好氧处理,适于含磷量比较低的渗滤液,但厌氧处理出水COD和氨氮浓度仍然较高,DO含量低,不宜直接排放到河流或湖泊中,一般需要进行后续的好氧处理或物化处理。在pH低于7时产甲烷菌受到抑制甚至死亡,不利于厌氧处理,而且厌氧处理的最适温度为35℃,低于这个温度,处理效率迅速下降。

(3) 厌氧-好氧联合处理

由于垃圾渗滤液具有成分复杂,水质、水量变化巨大,有机物和氨氮浓度高,微生物营养元素比例失调等特点,其处理技术一直是国内外研究的难点和热点,通常需要多种工艺的组合运行才能达到要求的处理目标。

厌氧-好氧生物处理工艺是处理中、高浓度有机废水的适宜工艺,这是因为:

a.厌氧法多适用于高浓度有机废水的处理,能有效地降解好氧法不能去除的有机物,具有抗冲击负荷能力强的优点,其出水的综合指标往往不能达到处理要求和排放标准;

b.厌氧法能耗低、运行费用低,尤其在处理高浓度有机废水时,厌氧法要比好氧法经济得多;

c.好氧法则多适用于中低浓度有机废水的处理,对于高浓度且水质水量不稳定的废水的耐冲击负荷能力不如厌氧法,尤其当进水中含有复杂的高分子有机化合物时,其处理效果往往受到严重的影响。

厌氧-好氧处理工艺与单独的厌氧或好氧工艺相比,具有以下特点:

a.由于在厌氧阶段可大幅度去除水中的悬浮物和有机物,其后续好氧处理的污泥量可得到有效的减少,从而设备容积也可缩小,有报道,在实践中,厌氧-好氧处理工艺的总容积不到单独好氧工艺的一半;

b.厌氧工艺的产泥量远低于好氧工艺,并已高度矿化,易于处理。同时其后续的好氧处理所产生的剩余污泥必要时可回流至厌氧段,以增加厌氧段的污泥浓度,并通过水解、酸化和产甲烷而减少污泥量,使需要处理的污泥量大为减少;

c.厌氧工艺可对进水负荷的变化起到缓冲的作用,从而为好氧处理创造较为稳定的进水条件;

d.厌氧处理能耗低和运行费用低,且其对废水中有机物的去除亦可节省好氧段的需氧量和相应的能耗,从而节省整体工艺的运行费用。

1.2.4 物理化学方法处理

物理化学法受水质水量变动的影晌小,出水水质比较稳定,对于 BOD/COD 值较低,难以进行生物处理的渗滤液有较好的处理效果。物化法主要包括混凝沉淀、化学氧化、化学还原、活性炭吸附、臭氧氧化、离子交换、反渗透、气提法、吹脱法以及超滤法等等。在渗滤液的预处理或后处理措施中,吸附、混凝沉淀和膜技术较为常见,而光催化氧化和电化学技术的应用是渗滤液污染化学控制的新发展^[35]。各种工艺中,混凝法需要稳定的水质条件,渗滤液的水质变化大,可能导致混凝效果不稳定。反渗透、超滤、臭氧氧化和活性炭吸附等技术处理效果很好,但运行成本太高,目前在国内还没有得到广泛的应用。吹脱法比较经济,但会吹脱出大量挥发性的氨、苯酚、硫化氢等气体,对大气造成二次污染。以上各种方法均有各自的优缺点,选择时应根据实际情况,选择适用的处理工艺。此外,物化法适于处理晚期的渗滤液,这是因为晚期渗滤液中大分子有机物(如腐殖酸)含量较高,易于化学氧化而难以生物降解。

1.3 渗滤液深度处理技术

垃圾卫生埋理所产生的渗滤液成分十分复杂,污染物浓度高,可生化性差^[16-18],难于处理。随着污染物排放标准的提高,许多地区要求处理后渗滤液的出水 COD 低于 100 mg/L,而传统生物处理技术和一般的物化处理技术很难满足这样的标准^[19],需要对其进行深度处理。

垃圾渗滤液深度处理的方法^[20]主要有:

(1) 吸附法

废水处理中,吸附法主要是利用多孔型固体物质,使废水中的一种或多种物质同时吸附在固体表面而去除的方法。它包括物理吸附和化学吸附两种。常用的吸附剂有活性炭、沸石、焦炭、钒土、焚烧炉底灰等。活性炭由于具有 500~1700m²/g 的巨大比表面积,有很强的吸附能力而被广泛使用。在渗滤液的处理中,吸附法主要去除水中难降解的有机物、重金属离子和色度。一般情况下,对 COD 和 NH₃-N 的去除率为 50% ~ 70%^[21]。值得指出的是,由于深度处理中仍含有大量的微生物及部分可降解有机物,可实现有机物吸附和降解的同时进行,出水水质明显比两者单独作用要好。

活性炭吸附法吸附处理程度高,吸附容量大,对水中大多数有机物都有较强的吸附能力,可适应水量和有机物负荷的变化,设备紧凑,管理方便。但活性炭

吸附易受pH值,水温及接触时间等因素的影响,再生较困难,易产生二次污染。

(2) 化学混凝、沉淀法

从化学结构及表现形势来看,化学混凝法应属于化学沉淀法的一种。常用的混凝剂有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , FeCl_3 , PAM等。作为深度处理方法之一,由于渗滤液经微生物处理后BOD与COD比值很小, COD和总碳的去除率可达50%~60%。同时,阴离子、阳离子、中性粒子的聚合物电解质可作为助凝剂以提高絮凝速度。刘东^[22]等人以聚合硫酸铁作为絮凝剂处理经曝气塘处理后的垃圾渗滤液, COD去除率平均达到65%。沈耀良^[23]采用聚合氯化铝PAC作为混凝剂,焦炭作吸附剂,可有效去除渗滤液中COD和各种重金属离子,其中PAC的用量为4130 mg/L, COD的去除率为58.9%, 重金属去除率为60%, 色度去除率为68%。化学沉淀法处理垃圾渗滤液主要是针对渗滤液中的氨氮而言的。对于那种只能除去COD的垃圾渗滤液处理工艺该方法尤其有效。

与吸附法相比,化学沉淀法省去了吸附剂再生的过程,设备较简单,虽然需要投加大量药剂,但生成的 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等沉淀物,由于含有较高的N、P和其他有机质,可以作为一种高效的复合肥料使用,达到变废为宝的目的,使废水处理成本有所降低。同时,化学沉淀法由于生成的絮状物质有一定的吸附性能,或沉淀时的网捕架桥作用等,在 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除的同时, COD也可以被大大去除,达40%左右。化学混凝沉淀法因上述优点在将来应大力提倡。

(3) 催化氧化法

近年来,为了更彻底的处理垃圾渗滤液,人们在催化氧化等方面进行了大量的探索,目前,国内外研究比较多的是紫外光氧化法,催化电解法及催化臭氧法等。

a. 紫外光氧化法

紫外光氧化法是在紫外光照射的前提下,利用催化剂氧化或半导体材料产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)来氧化渗滤液中物质,从而降低其COD和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的一种方法。不同催化氧化剂的光催化活性不一样,光催化反应的速率也不一样。近年来有研究认为,具有高催化活性的 TiO_2 ,机械性能好、无毒、价廉,与 ZnO 等复合能较好地处理水中的有机物。王里奥^[24]等人研究发现,在波长 $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ 的紫外光照射下,当溶液pH值偏酸或是偏碱的时候, ZnO/TiO_2 复合催化剂能有效地去除渗滤液中地COD,去除率可达85.2%。

b. 催化电解法

催化电解法去除渗滤液中的COD, $\text{NH}_3\text{-N}$ 等物质,通常都是由于阳极的直接氧化和溶液中的间接氧化作用而实现的。阳极直接氧化是由于水分子在阳极表面上放电产生 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 对被吸附在阳极上的有机物的亲电进攻而发生氧化反应;

间接氧化是在电解过程中通过电化学反应产生了强氧化剂,如 ClO^- 等,有机物在溶液中被这些氧化剂所氧化。王敏^[25]等人对垃圾渗滤液的SBR处理出水进行了催化电解的试验研究。结果表明电流密度, Cl^- 浓度等因素对COD去除率有一定的影响。电流密度越高,阳极电极电位越高,阳极表面的催化位置的氧化作用越强。但如果电极电位太高,析氧副反应将浪费很多电能,使电流效率降低。另外,COD的去除率亦随 $[\text{Cl}^-]$ 升高而升高,说明 Cl_2/ClO^- 发生了间接氧化反应作用。王敏等人证实在最佳工艺条件下: $[\text{Cl}^-]$ 为 1000mg/L ,电极材料 $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$;电流密度为 10A/dm^2 ,电极间距为 0.5cm , SA/L 为 $50\text{cm}^2/\text{L}$, $\text{pH}=8$,电解 48min ,COD去除率达 82.6% , $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率几乎为 100%

c.催化臭氧法

针对单独臭氧氧化处理废水或饮用水过程中存在的臭氧利用率低、氧化能力不足及臭氧含量低等问题,近年来围绕提高臭氧利用率的研究广泛开展。有研究表明,使用催化剂可催化水中的臭氧分解,从而提高臭氧的利用率,节约臭氧用量。并且,在臭氧被催化分解的过程中,可产生大量具有强氧化性的羟基自由基,可更大程度的氧化降解水中的有机污染物质。因此,近年来发展起来了均相、非均相催化臭氧氧化方法,以提高臭氧氧化降解水中有机污染物的效率,提高被处理水的TOC去除率,实现水中难降解有机物更加彻底的矿化去除。

同其他高级氧化技术一样,催化臭氧氧化技术在较缓和的温度和压力条件下利用反应过程中产生的大量高氧化性自由基(羟基自由基)来氧化分解水中的有机物。羟基自由基非常活泼,与大多数有机物反应时的速率常数通常为 $10^6\sim 10^9/(\text{M}\cdot\text{s})$,一般比臭氧单独与有机物的反应速率常数至少高出7个数量级,对于水溶液中的小分子有机中间产物有很好的去除效果,使催化臭氧氧化过程能更大程度地实现水中有机物的完全矿化去除。另外,研究发现,催化剂的使用不仅可以加速臭氧氧化水中有机物的反应,还可以节省臭氧的用量。

催化臭氧氧化可以分为以下几类:在催化臭氧氧化处理过程中,加入溶解性催化剂称为均相催化氧化,加入固体催化剂称为非均相催化氧化。

①均相催化臭氧氧化法

近年来,人们组合紫外光(UV)、过氧化氢(H_2O_2)及臭氧,使氧化过程的反应速率得以很大程度的提高。研究发现,当臭氧与UV、 H_2O_2 联用时可大大提高臭氧氧化去除水中污染物质的效率^[26, 27],被EPA认为是具有发展前途的技术。这些反应体系均产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基,使水体中的有机污染物得以彻底的降解,最大程度的矿化去除水中的有机污染物。根据UV、 H_2O_2 与臭氧组合方式不同可分为三种氧化形式: $\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_3$ 体系、UV+ O_3 体系及 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 体系。

另外,溶液中的金属(离子)也可以作为催化臭氧氧化反应的催化剂。1972

年, Hewes和Davinson在臭氧氧化处理污水时发现, 在Fe(II)、Mn(II)、Ni(II)、Co(II)等的硫酸盐存在时, 与单独臭氧氧化过程比较, 呈现出更大的去除率(以TOC计), 这是可以检索到的均相催化的最早报告^[28]。研究发现, 多种金属都可对臭氧氧化处理过程产生催化作用, 尤其是那些均相且反应具有选择性的金属^[29-31]。研究较多的离子包括Mn(II)、Fe(II)、Ag(I)、Fe(III)、Zn(II)、Cu(II)、Co(II)、Ti(III)、Ni(II)等。这些金属催化臭氧在溶液中的分解产生羟基自由基实现催化臭氧氧化^[32]。

②非均相催化臭氧氧化法

均相催化臭氧氧化存在催化剂流失的问题, 并且引入了金属离子。存在后续金属离子的去除问题。所以在水处理中的应用受到一定的限制。而以固态金属、金属氧化物、活性炭或负载在载体上的金属或金属氧化物作为催化剂的非均相催化臭氧氧化由于其中的固体催化剂易于与水分离、便于连续操作, 则可以克服均相催化臭氧氧化的这一缺陷。所以非均相催化臭氧氧化是一种很有发展前景的新型高级氧化方法。

Paillard在1991年首先提出了“catazone process”的概念^[33]。上世纪80年代末以来, 该技术获得了较快的发展。多相催化臭氧氧化技术主要分为以下几大类: 金属氧化物(如MnO₂, Al₂O₃, 等)、金属或金属氧化物负载在金属氧化物上(如Cu—Al₂O₃, Cu—TiO₂, Ru—CeO₂, TiO₂/Al₂O₃ 等)以及金属或金属氧化物负载在其它物质上(如活性炭、硅胶、粘土等)。催化剂对臭氧的分解以及催化剂对·OH产生的促进作用是催化剂催化活性的两大焦点。然而, 不同的研究者得出不同的机理。催化臭氧氧化技术的效率很大程度决定于催化剂以及催化剂的表面特性。还有溶液的pH值, 溶液的pH值将影响催化剂表面的活性点以及臭氧在水溶液中的分解。

1996年Andreozzi^[34]等人在研究MnO₂/O₃体系降解草酸时发现: 在酸性条件下催化效果很好并认为是由于Mn和草酸形成了更容易被氧化的络合物。1999年J. Ma^[35]等人在研究MnO₂催化降解莠去津时认为MnO₂没有催化活性, 而由Mn²⁺生成的水合胶状MnO₂具有一定的催化活性, 并认为臭氧与水合MnO₂反应生成了活性更高的羟基自由基。1997年Christian Volk^[36]等人分别采用O₃、O₃/H₂O₂和O₃/TiO₂氧化灰黄霉酸溶液时发现, 催化臭氧氧化导致有机物矿化程度(24%)较单独臭氧氧化(15%)和过氧化氢臭氧氧化(18%)增大, 而且催化臭氧氧化对后续氯的需求量少。所以认为催化臭氧氧化能改善天然水处理过程中有机物的去除, 另外发现过渡金属催化臭氧氧化产生的BDOC(可生物降解溶解性有机碳)比其他两种氧化过程少。因此推测羧酸可能被催化臭氧氧化过程氧化。2002年Benltrán^[37]发现O₃/TiO₂体系在酸性pH值条件下对草酸的降解更有效。同时

Benltrán^[38]等人还研究了不同参数对此催化过程的影响,如:气体流量、搅拌速度、臭氧气体浓度、催化剂量以及温度。作者认为:臭氧浓度的增加会增大氧化速率,然而在催化剂投量仅在3g/L时最明显;当温度在10~20℃范围内,其对催化效果的影响明显,但在更高的温度(40℃)时,影响很微弱^[37]。2001年C. H. Ni^[39]等人发现Al₂O₃催化臭氧氧化降解2—氯酚很有效:在中性pH值条件下,催化臭氧氧化的最高去除率比单独臭氧氧化的两倍还要多,在酸性pH值条件下,催化臭氧氧化体系对TOC的去除能力高出单独臭氧氧化83.7%;但在碱性条件下,这种优势仅为17%,这主要是由于在碱性条件下,臭氧自身的氧化能力已较强。2004年Ernst^[40]等人采用Al₂O₃对草酸、乙酸、水杨酸、丁二酸四种有机物进行催化臭氧氧化研究,试验结果表明Al₂O₃也具有良好的催化性能,例如,对于丁二酸,催化过程有87.5%的矿化能力。2004年Park^[41]等人在研究针铁矿催化臭氧氧化降解对—氯代苯甲酸pCBA时发现此反应受pH值的影响很大。在不同的pH值条件下,针铁矿表面会形成不同的活性基团。同时,此催化反应会在催化剂表面、催化剂和溶液交界面以及溶液中同时发生,pH值的不同同样会使催化反应在不同相发生。2005年Huang^[42]等人研究了ZnO催化臭氧氧化降解2,4,6三氯苯酚,在30min的反应时间内,单独臭氧氧化对2,4,6三氯苯酚的降解很难达到75%,而催化臭氧氧化的降解却能达到99.8%,此催化反应之所以对2,4,6三氯苯酚有较高的去除率正是由于高反应活性的羟基自由基的产生。

1.4 研究目的及主要内容

1.4.1 试验目的

垃圾卫生填埋处置方法是目前世界各国处理垃圾的主要手段,由于其产生的垃圾渗滤液具有成分复杂、水质波动大、可生化性随填埋时间的增长而下降、氨氮含量高、营养元素失衡等水质特点,尤其在北方地区,渗滤液水质水量受气候环境等影响非常大,因此,目前我国垃圾填埋场渗滤液达标排放率很低,渗滤液处理得不到保证,没有真正意义上的垃圾卫生填埋和无害化处理,急需经济实用的、能达标排放的渗滤液处理工艺。

垃圾渗滤液的难于处理,主要是由渗滤液中含有的高浓度难生物降解有机物造成的。这些难降解有机物通过生化和常规的物化工艺是难于有效去除的,所以必须对渗滤液进行深度处理才有可能达标排放。

高级氧化技术广泛应用于难降解有机废水的处理，其中催化臭氧氧化在垃圾渗滤液的处理中对有机物的降解和提高渗滤液生物降解能力方面有良好的效果，但是处理成本过高是目前遇到的主要问题。本试验的主要目的是寻找到一种适用于非均相催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液的金属氧化物类催化剂，并找到在该催化剂作用下的最佳反应条件。

1.4.2 试验内容

本试验中渗滤液是取自天津市双口垃圾填埋场的生物处理出水。分别采用粉末状氧化铜和球形颗粒状活性氧化铝作为催化剂，催化臭氧氧化深度处理该垃圾渗滤液生化处理出水。

具体试验内容如下：

(1) 采用粉末氧化铜作为催化剂，催化臭氧氧化处理渗滤液生化处理出水，通过改变反应条件探讨温度、催化剂投量、催化剂混合状态、反应时间、pH、进水 COD 浓度、Cl⁻含量等因素对氧化铜催化臭氧氧化反应的影响，分析不同臭氧氧化条件下污染物的降解特征。采用 TOC、COD、UV₂₅₄ 等分析数据对该方法的处理效果及反应动力学进行分析。

(2) 采用球形颗粒状活性氧化铝作为催化剂，催化臭氧氧化处理渗滤液生化处理出水，通过改变反应条件探讨反应时间、pH、臭氧通量等因素对活性氧化铝催化臭氧氧化反应的影响，分析不同臭氧氧化条件下污染物的降解特征。采用 TOC、COD、UV₂₅₄ 等分析数据对该方法的处理效果进行分析。

(3) 比较上述两种催化剂的催化效果，选择较好的一种催化剂与粉末活性炭进行组合，联合处理渗滤液生物处理出水，探讨反应温度、活性炭投量、pH 等因素对组合工艺的影响。

第二章 试验装置与垃圾渗滤液水质特征

2.1 试验装置与试剂

2.1.1 试验装置

反应器结构见图 2-1，试验装置由臭氧发生系统、接触反应器和残余 O_3 气体收集瓶组成。由医用制氧机（亚奥 FY3 型）产生 O_2 ，通过臭氧发生器（哈尔滨久久臭氧技术研究所生产 DX-SS-1G 型）制备产生 O_3 。接触反应柱由有机玻璃制成，有效容积 1.4L，直径 8cm，高 30cm。反应器外部有保温套层，利用外循环水控制反应过程处于恒温。反应器底部装有陶瓷微孔曝气头。过剩的臭氧被引入两个装有碘化钾的玻璃瓶吸收。通过控制氧气流量来控制产生的臭氧量。使用 CuO 作催化剂时，在反应器底部设有磁力搅拌装置，充分搅拌以使 CuO 粉末处于悬浮状态。

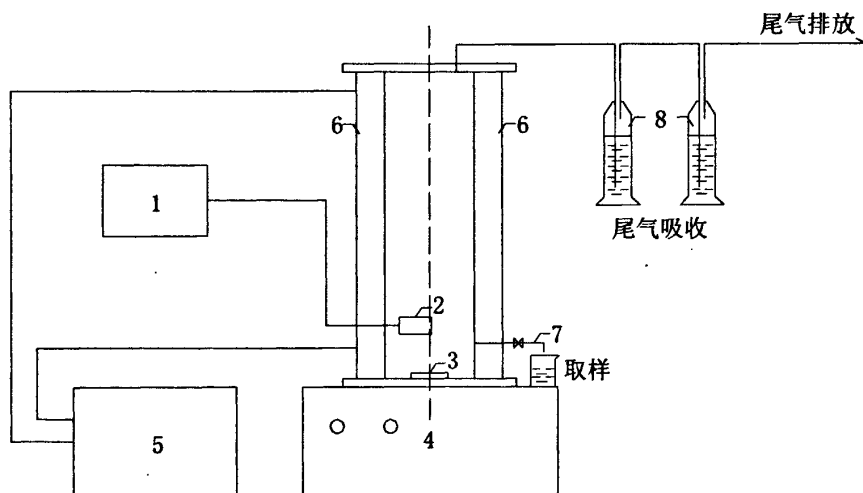


图 2-1 反应装置构造图

- 1—臭氧发生器，2—曝气头，3—搅拌磁子，4—磁力搅拌器，5—恒温水浴槽，
6—保温循环水套层，7—取样口，8—尾气吸收瓶

2.1.2 试验流程

每次反应前,先将生化处理后的渗滤液通过定性滤纸进行粗过滤,并用蒸馏水稀释至所需浓度。反应时,向反应器内投加所需用量的催化剂及稀释好的垃圾渗滤液,并调节恒温装置维持反应器内的恒温环境。通入一定流量的臭氧,臭氧气体通过曝气装置均匀扩散到反应器中与渗滤液和催化剂充分接触,反应后过剩的臭氧由反应器顶端溢出,流入两个装有 20%KI 的洗瓶中被吸收。间隔一定时间取出处理水样经行测定分析。反应结束后,从吸收臭氧的洗瓶中取出 KI 溶液,加入 H_2SO_4 ,调节溶液 $pH < 2$,用 0.025mol/L 的 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定以确定剩余臭氧量。

反应中用到的催化剂分别为 CuO 粉末和活性氧化铝颗粒。CuO 呈粉末状,故反应期间需要设置搅拌装置,调整磁力搅拌强度以使 CuO 粉末在反应器中处于悬浮状态。由于 CuO 粉末密度较大,每次反应结束后,停止搅拌静沉 30min 催化剂即可与渗滤液较好的分离,故粉末 CuO 作为催化剂可重复利用。活性 Al_2O_3 为直径 1~3mm 的白色小球,故将其填充在反应器内,承托层为陶粒,陶粒填充高度为 8cm,活性 Al_2O_3 催化剂填充高度约 6cm。

试验研究非均相催化剂催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液的处理效果、最佳反应条件及反应动力学等内容。试验主要分为以下三部分:

- (1) CuO 催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液的研究
- (2) 活性 Al_2O_3 催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液的研究
- (3) CuO 催化臭氧氧化+粉末活性炭吸附深度处理垃圾渗滤液的研究

2.1.3 试验试剂

粉末状 CuO,分析纯,天津市文达稀贵试剂化工厂;活性氧化铝颗粒,分析纯,天津市文达稀贵试剂化工厂;碘化钾,分析纯,天津市赢达稀贵试剂化工厂;粉末活性炭(PAC),分析纯,天津市赢达稀贵试剂化工厂。

2.2 分析项目及监测方法

分析方法优先采用国家环保总局推荐的标准方法^[43],试验中用到的监测项目、分析方法和使用的仪器如表 2-1 所示。

表 2-1 监测项目及分析方法

监测项目	分析方法	测量仪器
pH 值	电极法	哈纳 HI9321 微电脑台式酸碱度计
温度 (°C)	温度计	普通水银温度计
COD (mg/L)	重铬酸钾法	
BOD (mg/L)	稀释接种法	
氨氮 (mg/L)	蒸馏滴定法	
色度(PCU)	铂钴比色法	HANNA C200 多参数离子测定仪
氯化物 (mg/L)	硝酸银滴定法	
UV ₂₅₄ (l/cm)	分光光度法	Varian Cary100 紫外可见分光光度计
TOC (mg/L)	燃烧法	日本岛津 TOC-V _{CPH} 测定仪
全盐量	蒸发称重法	
SS (mg/L)	重量法	
臭氧浓度 (mg/L)	碘量法	

另外,在测定 TOC、UV₂₅₄ 及色度时,先将水样通过 0.45 μ 的醋酸纤维滤膜进行过滤处理,再测定滤液的浓度值。该滤膜在使用之前需要进行预处理,预处理方法为:使用蒸馏水煮沸滤膜三次后将其浸泡在蒸馏水中保存。测定粉末 CuO 催化臭氧氧化处理出水的 COD 时,取水样 30min 自然沉淀后的上清液进行测定。

2.3 垃圾渗滤液水质特征

垃圾渗滤液是一种处理难度很大的高浓度废水,其成分十分复杂,且含有多种致癌物、促癌物、辅致癌物、致突变物及重金属离子。垃圾渗滤液水质的变化受垃圾组成、垃圾含水率、垃圾体内温度、垃圾填埋时间、填埋规律、填埋工艺、降雨渗透量等因素的影响,尤其是降雨量和填埋时间的影响,随着填埋时间和降雨量的增加,渗滤液的浓度会逐渐下降。

试验水样取自双口垃圾填埋场,为生化处理后的出水。天津市双口垃圾填埋场于 2001 年投入运行,日处理能力 2700 吨,同时填埋场建有日处理量最高可达 1200m³ 的垃圾渗滤液处理设备,其工艺组成为常温 UASB 反应器组合 SBR 好氧生物反应器,渗滤液经生化处理后出水水质指标变化范围如表 2-2 所示。

表 2-2 双口垃圾填埋场生化出水后渗滤液水质指标

项目	单位	数值	项目	单位	数值
COD	mg/L	789~1602	pH	—	8.0~9.0
BOD	mg/L	29.7~100	水温	℃	常温
氨氮	mg/L	411~538.7	色度	PCU	1095~2289
Cl ⁻	mg/L	1542.8~1923	ss	mg/L	73~2500

本试验研究的是垃圾渗滤液的深度处理，欲将渗滤液 COD 降至 100mg/L 以下，以达到《生活垃圾填埋场污染控制标准》（GB16889-1997）中的一级标准。而双口垃圾填埋场的生化出水各项水质指标数值仍然偏高，还不适于进行深度处理，故试验中将渗滤液生化出水进行适当的稀释，稀释后的渗滤液水质指标如表 2-3 所示。

表 2-3 试验用垃圾渗滤液水质指标

项目	单位	数值	项目	单位	数值
COD	mg/L	323~362	pH	—	8.0~8.5
BOD	mg/L	10.3~5.5	水温	℃	常温
氨氮	mg/L	110.9~176.3	色度	PCU	850~1100
Cl ⁻	mg/L	780~827	ss	mg/L	15~500

第三章 CuO 催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液的试验研究

3.1 催化臭氧技术

臭氧在水处理中的应用十分广泛，它的氧化还原电位 E° 为2.07V，是一种极强的氧化剂，其主要作用为杀菌消毒，去除色、浊、臭味，氧化有机物，加强难降解有机物的生物降解性等。

O_3 氧化有2种方式，一种是由 O_3 分子或单个O原子直接参与反应引起；另一种是由 O_3 衰减产生的 $\cdot OH$ 自由基引起。臭氧氧化在实际应用中还存在一些问题，一是臭氧的发生成本高，加上臭氧的利用效率不高（臭氧在水中的溶解度很低，在常温条件下，溶解度10mg/L左右。由于臭氧氧化空气中臭氧体积比只占0.6%~1.2%，因此，在25°C时，臭氧的溶解度只有3~7mg/L），导致臭氧处理的费用较高；二是臭氧与有机物的反应具有较强的选择性，同时难于达到形成 CO_2 和 H_2O 的完全无机化阶段，只能进行部分氧化，形成中间产物（例如甲醛、丙酮酸、丙酮醛和乙酸等）。所以研究进一步提高臭氧的利用效率和氧化能力是十分有意义的。

催化臭氧氧化技术作为一种具有良好应用前景的高级氧化技术正逐渐被运用到水处理中。运用该技术可以氧化 CO ， CH_4 ，链烷烃，芳烃，乙醇和氯代烃，并在反应过程中产生大量羟基自由基($\cdot OH$)， $\cdot OH$ 非常活泼，几乎没有选择性，所以可以快速氧化分解绝大多数有机化合物。表3-1^[48]为某些有机物单独臭氧氧化与 $\cdot OH$ 氧化速率进行比较。

表3-1 臭氧、羟基自由基与某些有机物反应速率常数比较

溶质	K_{O_3} (/ M·s)	$K_{\cdot OH}$ (/ M·s)
苯	2 ± 0.4^a	7.8×10^9
硝酸苯	0.09 ± 0.02^a	3.9×10^9
间二甲苯	94 ± 20^a	7.5×10^9
甲酸	5 ± 5^a	1.3×10^8
甲酸根离子	100 ± 20^b	3.2×10^9
二乙酸	$(<4 \times 10^{-2})^a$	1.4×10^6
二乙酸根离子	$(<4 \times 10^{-2})^b$	7.7×10^6
乙酸	$(<3 \times 10^{-5})^a$	1.6×10^7

乙酸根离子	$(<3 \times 10^{-5})^b$	8.5×10^7
丁二酸	$(<3 \times 10^{-2})^a$	3.1×10^8
丁二酸根离子	$[(3 \pm 1) \times 10^{-2}]^b$	3.1×10^8
三氯乙烯	17	4.0×10^9
四氯乙烯	<0.1	1.7×10^9

注：a在酸性且羟基自由基捕捉存在条件下；b在羟基自由基捕捉剂存在条件下

从表 3-1 中可以看出 $\cdot\text{OH}$ 与有机物反应的速率常数至少是臭氧与该有机物反应速率常数的 10^7 倍。 $\cdot\text{OH}$ 的 E° 为 2.8V，仅次于 F(2.87V)，是水中存在的最强氧化剂，几乎无选择性地和废水中所有的污染物发生反应，可有效地将水中的多种有机污染物氧化分解，可将臭氧难以氧化分解的醇、酮、有机酸和酯继续氧化为化学结构饱和的短链烷烃。因此，催化臭氧氧化工艺对有机污染物的氧化程度更高，去除效率更彻底。

3.2 非均相催化臭氧氧化的反应机理

目前国内外对非均相臭氧氧化的研究还很少，所以对其机理的研究也不深入系统。

非均相催化臭氧氧化的催化剂主要有两类：一是金属氧化物(像 MnO_2 ， TiO_2 ， Al_2O_3 等)，二是负载在金属氧化物上的金属或金属氧化物(像 $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{Cu}-\text{TiO}_2$ ， $\text{Ru}-\text{CeO}_2$ ， $\text{V}-\text{O}/\text{TiO}_2$ ， $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等)。催化剂的活性主要体现在催化臭氧的分解，促进羟基自由基的产生。但是不同的催化剂其作用机理也不相同。催化臭氧氧化的效率很大程度上与催化剂的表面性质有关。

非均相催化臭氧氧化的反应机理大体来说可能有以下三种^[44]：

(1) 臭氧被化学吸附到催化剂表面并形成活性基团，这些活性基团可以和不能进行化学吸附的有机物反应；

(2) 有机分子被化学吸附到催化剂表面，并进一步和气态或者溶液中的臭氧作用；

(3) 臭氧和有机分子均被化学吸附到催化剂表面，并进一步和有化学吸收能力的基团相互作用。

对于金属氧化物来说。有研究者认为在此催化剂起到了双重作用：加速臭氧的溶解并引导臭氧进一步分解^[45]。非均相催化臭氧氧化过程包含气相、液相和固

相三相。催化臭氧氧化过程的第一步是臭氧由气相进入液相。臭氧和有机物均聚集在催化剂的表面，并且两者的吸附同时发生^[46, 47]。臭氧在表面吸附后继而产生 $O^{\cdot-}$ 自由基或者羟基自由基^[48]；(O_2 转移一个电子给臭氧分子形成 $O^{\cdot-}_3$ ， $O^{\cdot-}_3$ 是自由基链式反应的促进剂。并最终形成羟基自由基 $\cdot OH$)。自由基在催化剂表面以及水溶液中均能引导自由基链式反应。溶解的臭氧被转移到催化剂表面并不断的产生多种的氧化性中间态自由基共同完成氧化过程。氧化产物和催化剂的亲合力不断减小并最终从催化剂表面解吸。

3.3 单纯臭氧氧化与 CuO 催化臭氧氧化效果的比较

臭氧是一种强氧化剂，可以氧化降解渗滤液中的有机污染物，单独使用臭氧氧化处理渗滤液也有一定的效果，有机污染物能得到一定程度的矿化，而催化臭氧是借助催化剂，催化臭氧氧化反应的进行，由于催化剂的催化，产生了大量氧化性很强的 $\cdot OH$ ，所以这种方式的处理效果更好，图3-1和图3-2分别是同等反应条件下，单独臭氧氧化与催化臭氧氧化在 COD 与 TOC 去除方面的比较。

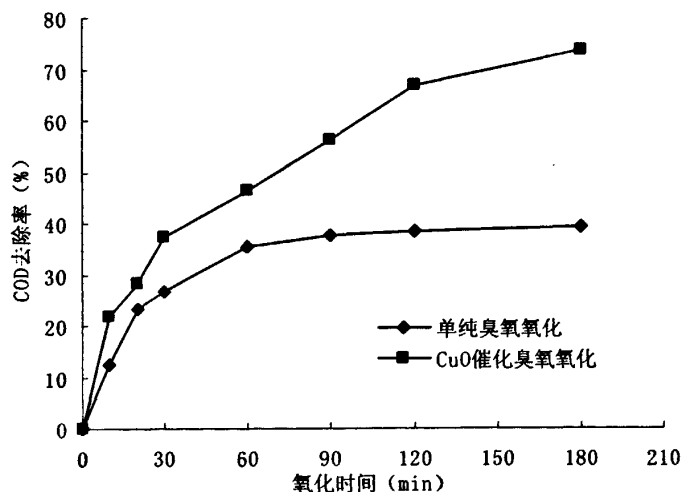


图 3-1 单独臭氧氧化与催化臭氧氧化 COD 去除的比较

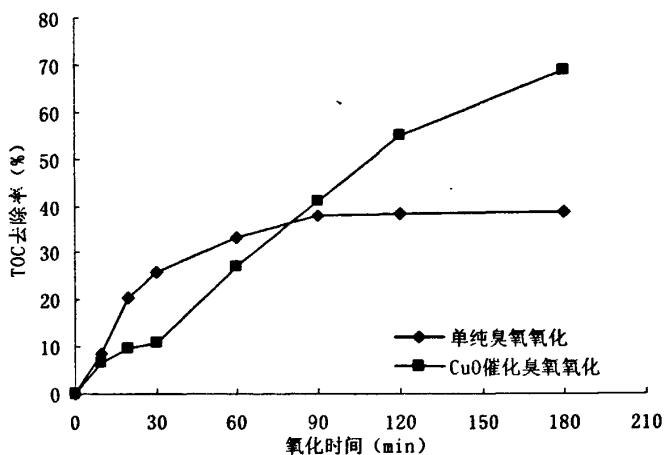


图 3-2 单独臭氧氧化与催化臭氧氧化 TOC 去除的比较

由图中看出，在 COD 去除方面 CuO 催化臭氧的效果比单纯臭氧氧化更为理想，处理 180min 后出水的 COD 去除率超过 70%，而单独臭氧氧化只有 40%，在 TOC 去除方面，反应前 60min 催化臭氧效果不好，60min 以后其处理效果比单独臭氧更好，处理 180min 出水 TOC 去除率为 68%，而单独臭氧只有 38%。通过比较可以看出，催化臭氧氧化比单独臭氧氧化更有优势。

3.4 CuO 催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液相关影响因素的研究

3.4.1 催化剂混合状态对处理效果的影响

由于 CuO 自身密度较大，单纯臭氧曝气不足以将其与渗滤液混合均匀，催化剂基本都沉积在反应器底部。加磁力搅拌后，催化剂在反应器中呈悬浮状态与渗滤液均匀混合、充分接触，改善了反应中气、液、固三相间的传质效果，有利于 CuO 将臭氧分子和有机物分子进行吸附并分解，从而提高了处理效率。如图 3-3 所示，要达到相近的 COD 去除率，未加磁力搅拌的反应中需要投加 5g/L 的 CuO，而添加搅拌的反应中只需投加 0.5g/L 的 CuO。试验表明良好的水力混合状态能够大幅度提高反应效率，减少催化剂用量。故后续试验中均添加了磁力搅拌装置。

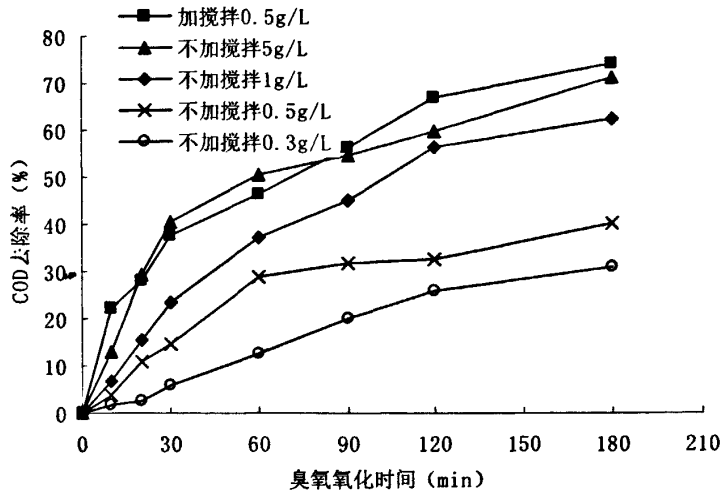


图 3-3 催化剂不同混合状态下处理效果的比较

3.4.2 臭氧氧化时间对处理效果的影响

臭氧氧化要想达到理想的处理效果，必须保证有充分的接触反应时间。当 CuO 投量 0.5g/L，臭氧通量 6.72mg/min，温度 25℃，进水 pH 为 8 左右时，COD、TOC、UV₂₅₄ 及色度的去除率随反应时间的变化如图 3-4 所示。

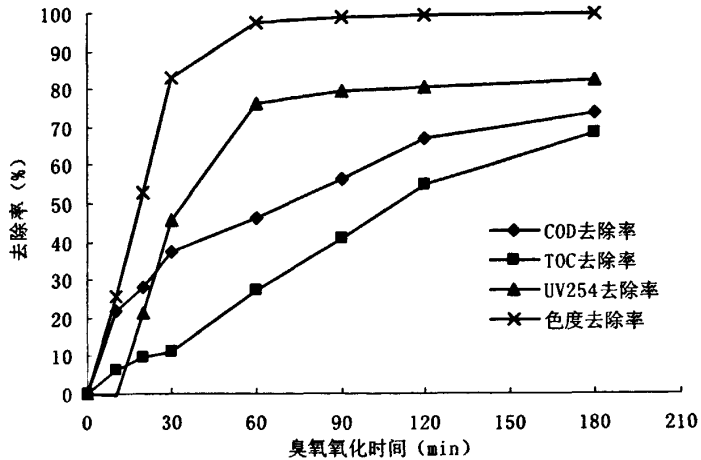


图 3-4 臭氧氧化时间对处理效果的影响

由图 3-4 可见, COD 和 TOC 的去除趋势相似, 在前 120min 去除率基本上呈线性增长, 120min 以后去除率的增加趋于平缓。色度和 UV₂₅₄ 的去除趋势相似, 前 60min 去除率线性增加, 60min 后去除率增加趋于平缓。综合考虑经济因素和处理效果, 可以设定 120min 为最佳反应时间。后续试验中, 当改变各种反应条件时均在处理 120min 后进行处理效果的比较。

从这组试验中可以看出, CuO 催化臭氧氧化 120min 后, 垃圾渗滤液能得到很好的降解, 色度去除率达到 100%, UV₂₅₄ 的去除率达到 80%以上, TOC 去除率达到 55%, COD 去除率达到 67%, 出水 COD<100mg/L。另外, 从这组试验中发现, 这种方法对色度的去除效果非常好, 处理 60min 后去除率就能达到 100%, 而根据 COD 这一垃圾渗滤液降解的主要指标来选取的最佳反应时间为 120min, 远远超过了完全去除色度的时间—60min。当改变反应条件测定处理 120min 后出水各项指标时, 其中色度去除率的变化幅度应该很小, 始终在 100%附近, 没有可比性, 故后续试验不再测定出水色度, 各次试验均认为色度已被完全去除。

3.4.3 催化剂投量对处理效果的影响

催化剂的投量既影响处理效果, 又影响处理费用, 实际工程中应使催化剂用量尽量的少。在 25℃, pH=8, 臭氧通量 6.72mg/min 时, 设定催化剂投量分别为 0.1g/L、0.5 g/L、0.7 g/L、1 g/L, 不同催化剂投量下反应 120min 后 COD、TOC 及 UV₂₅₄ 的去除效果如图 3-5 所示。

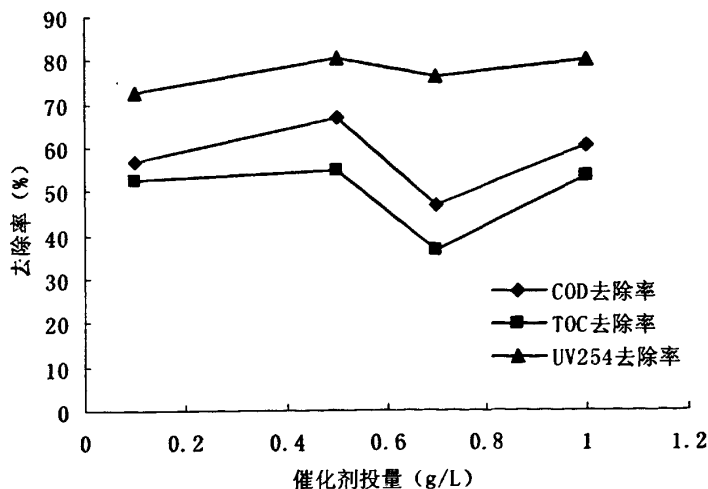


图 3-5 催化剂投量对处理效果的影响

由图 3-5 可见, 在催化剂投量从 0.1g/L 增大到 1g/L 时, 以 UV_{254} 表征的有机物的去除率的变化幅度非常小, 也就是说对 UV_{254} 这项指标, 只需要很少量的催化剂即能够达到理想的处理效果。而以 COD 和 TOC 表征的有机物指标, 当催化剂投量从 0.1g/L 增加到 0.5g/L 时, 其去除率呈上升趋势; 而再增加催化剂投量, COD 的去除率反而出现下降趋势。由于环保标准主要控制 COD 的浓度, 因此可以选择 0.5g/L 为最佳投量。

3.4.4 催化剂 CuO 的重复利用率

0.5g/L 的催化剂投量仍然偏大, 这势必会提高处理成本。所以, 为了降低处理成本, 使催化剂投量趋于合理应考虑催化剂的重复利用, 以减少催化剂的用量。由于 CuO 粉末密度较大, 每次反应结束后, 停止搅拌静沉 30min 后催化剂即可与渗滤液较好的分离, 故粉末 CuO 作为催化剂可以考虑重复利用。在 25°C , $\text{pH}=8$, CuO 投量 0.5g/L, 臭氧通量 6.72mg/min 的条件下, 进行多次的重复试验, 每次的反应时间均为 120min, 每次反应结束后, 静置反应器 30min, 待 CuO 与处理水样较好的分离后从取样口放出剩余出水, 处于反应器底部的 CuO 仍留在反应器内, 留给下次反应继续使用。CuO 的重复利用效果如图 3-6 所示。

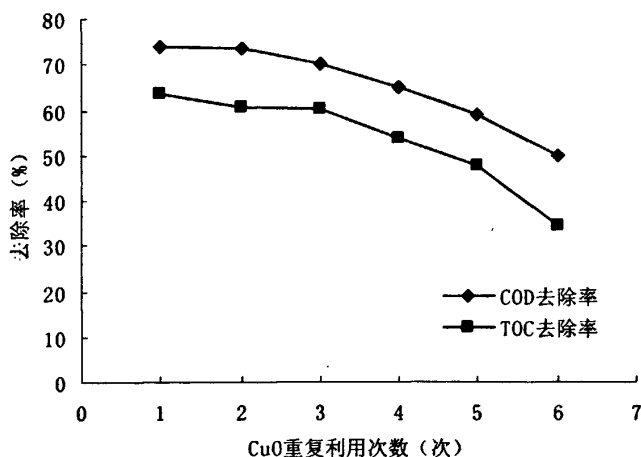


图 3-6 催化剂 CuO 重复利用处理效果

由图 3-6 可见, 催化剂 CuO 随着使用次数的增加其处理效果有所下降。前三次的反应中处理效果下降的较为缓慢; 第四、五次反应得处理效果下降趋势更为明显, 但 COD 去除率仍能保持在 60% 以上, TOC 去除率也能保证在 50% 以

上；但第6次反应后 COD 与 TOC 的去除率都开始迅速下降，COD 与 TOC 的去除率分别降至 50%和 34%，说明此时反应中的催化剂 CuO 已经失效，故催化剂 CuO 可重复利用 5 次。

从这组试验中看出，通过催化剂的重复利用，0.5g/L 的 CuO 可以重复反应 5 次，平均每次反应的催化剂投量降至 0.1g/L，有效地减少了催化剂的投量，降低了处理成本。

这组试验说明 CuO 作为催化剂可以重复使用，在计算处理成本时催化剂投量应按 0.1g/L 考虑。但是为了后续试验中各种反应条件间的比较更为精准，仍然按照 0.5g/L 的催化剂投量考虑，催化剂也不重复使用，避免因催化剂在重复使用中发生失效而影响各种条件下的对比试验的结果。

3.4.5 臭氧通量对处理效果的影响

通入少量的臭氧即可降解垃圾渗滤液中的有机污染物，且有机污染物去除率并不与臭氧的通量成正比，即渗滤液处理效果在某一臭氧通量下达到峰值，高于此峰值后继续增加臭氧通量后处理效果无明显提高。在 25℃，pH=8，CuO 投量 0.1g/L 的条件下，分别通入 1.68mg/min、3.36 mg/min、6.72 mg/min、10.08 mg/min、13.44 mg/min 的臭氧，不同臭氧通量下的处理效果如图 3-7 所示。

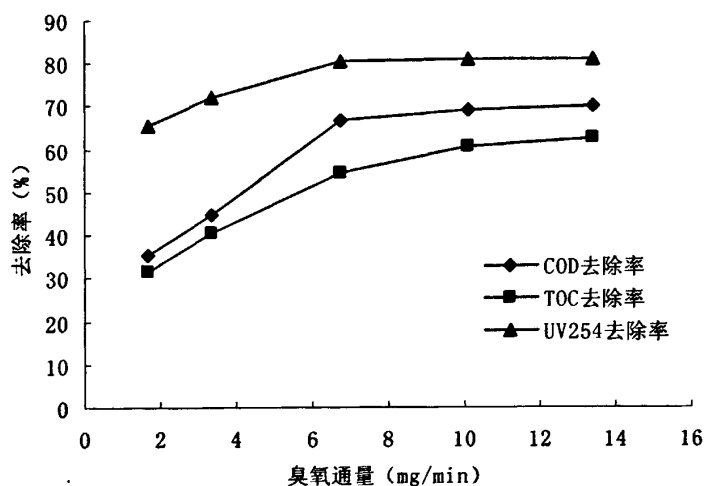


图 3-7 臭氧通量对处理效果的影响

由图 3-7 可见，臭氧通量由 1.68mg/min 增至 6.72mg/min 的过程中，COD、TOC 及 UV₂₅₄ 三者所表征的有机物去除率均呈明显的上升趋势，而臭氧通量从 6.72mg/min 增至 13.44mg/min 的过程中 COD 与 TOC 的去除率的上升很缓慢，

UV₂₅₄ 的去除率基本保持稳定。这说明, 臭氧通量小于 6.72mg/min 时渗滤液中的有机污染物是过量的而臭氧以及由它所产生的·OH 是不足的, 故当臭氧通量增加时能够有效矿化降解有机物的·OH 也随之增加所以处理效果呈上升趋势; 当臭氧通量超过 6.72mg/min 后, 臭氧及·OH 与渗滤液中的有机物达到平衡, 臭氧趋于饱和则处理效果趋于稳定, 不再有明显的增加。

通过这组试验数据并同时考虑试验成本等经济因素得出, 最佳臭氧通量为 6.72mg/min。故后续试验均采用臭氧通量为 6.72mg/min。

3.4.6 反应温度对处理效果的影响

反应温度是影响各种物理化学反应速率的重要因素, 本试验也同样将其设为一种用于比较的反应条件。当 CuO 投量 0.5g/L, pH=8, 臭氧通量 6.72mg/min 时, 设定反应温度分别为 15℃、25℃、35℃、45℃。不同温度下反应 120min 后 COD、TOC 及 UV₂₅₄ 的去除效果如图 3-8 所示。

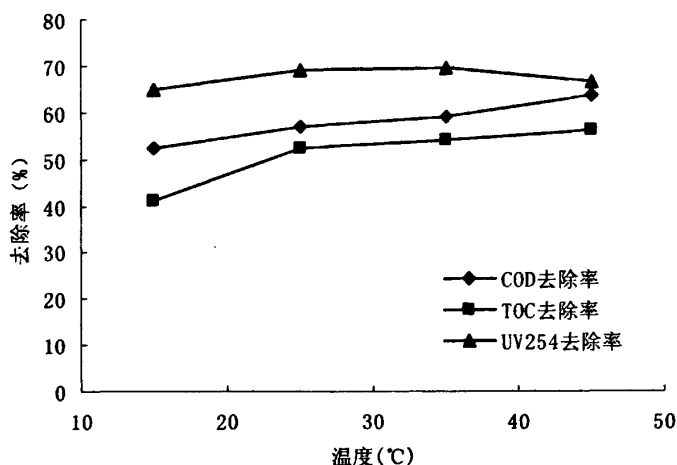


图 3-8 反应温度对处理效果的影响

由图 3-8 可见, 在 15℃~45℃ 的温度范围内, 各种有机污染物指标的去除率随着温度的增加而略有增加, 这主要是由于温度的上升整个反应系统内的分子运动变得更为活跃和激烈, 降低了·OH 矿化降解有机污染物反应的活化能, 使有机物的降解更容易进行从而提高了处理效果。但在常温范围内, 处理效果随温度的上升而提高的并不十分显著, 表明催化臭氧氧化反应适合在常温条件下进行。为了精确地对比不同的试验结果, 本试验控制反应在 25℃ 下进行。

3.4.7 进水 COD 浓度对处理效果的影响

臭氧氧化工艺可以作为渗滤液的深度处理工艺，放在其他处理工艺之后，处理低浓度、主要含生物难降解有机物的渗滤液；也可以放在整个处理工艺流程中间或者预处理之后，处理较高浓度的渗滤液。为研究不同有机物浓度条件下的处理效果，试验在 CuO 投量 0.5g/L，臭氧通量 6.72mg/min，pH=8，反应温度为 25℃ 的条件下，将垃圾渗滤液稀释至 COD 分别为 332.8mg/L、448.8 mg/L、648.4 mg/L、983.7 mg/L 及 1376.2 mg/L。不同进水 COD 浓度下反应 120min 后 COD、TOC 及 UV₂₅₄ 的去除效果如图 3-9 所示。

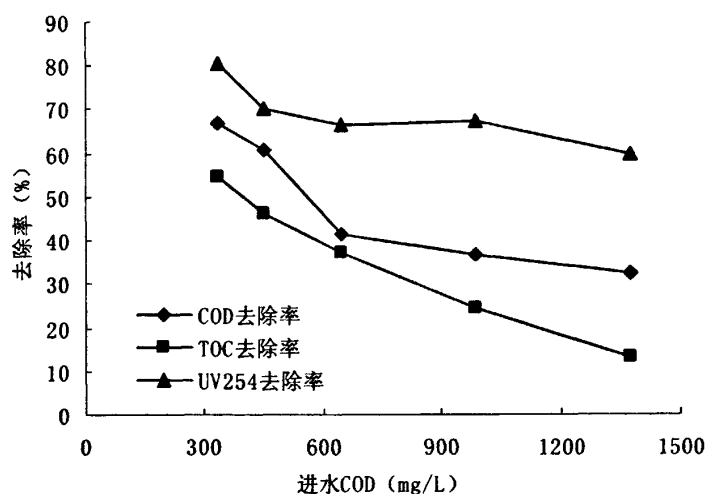


图 3-9 进水 COD 对处理效果的影响

由图 3-9 可见，随着进水 COD 浓度的增加处理效果逐渐下降。这是由于有机物分子和臭氧分子在催化剂表面的吸附存在竞争性。当 COD 浓度增加、有机物增多时，过多的有机物分子吸附到催化剂表面，抑制了臭氧分子在催化剂上的吸附，进而不能产生足够的·OH 来降解有机污染物，从而降低了反应的处理效果。

该组试验说明，CuO 催化臭氧氧化法适合对低浓度的垃圾渗滤液进行深度处理。对于较高浓度的渗滤液的处理效果不是很理想，可以采取增大臭氧浓度或者增加催化剂投量的方法缓解臭氧分子与有机物分子之间的吸附竞争，从而改善处理效果。

3.4.8 pH 对处理效果的影响

CuO 投量 0.5g/L, 臭氧通量 6.72mg/min, 反应温度 25℃, 控制进水 pH 分别为 4、6、8、10、12。不同 pH 下反应 120min 后, COD、TOC 及 UV₂₅₄ 的去除效果如图 3-10 所示。

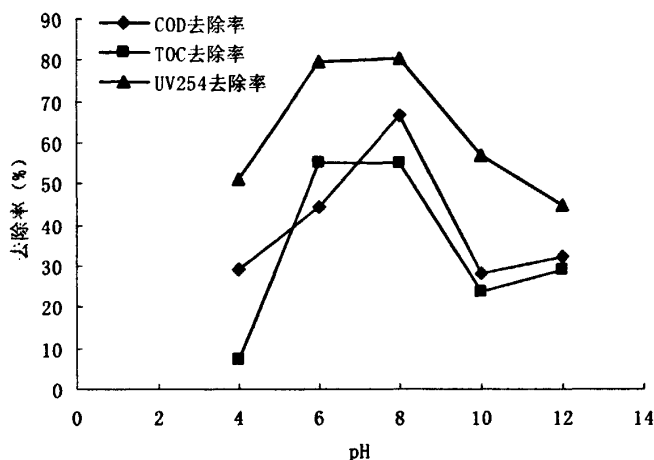


图 3-10pH 对处理效果的影响

由图 3-10 可见, pH 在 6~8 时处理效果最好, 主要原因是当 pH 较低、进水呈酸性时, 抑制了有机物降解时所产生的酸性物质的释放; 而当 pH 值增大时溶液中 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 增多, 两者均是 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂, 消耗自由基, 因此催化氧化效率降低。在 pH 为 12 时 COD 和 TOC 的去除率有增加的趋势是由于当 pH 调到 12 时观察发现渗滤液出现了絮状沉淀, 从而使一部分有机物也随之沉淀了下来, 降低了有机物浓度从而使去除率有所提高。本试验采用的渗滤液的 pH 为 8.0~8.5, 正好处于处理效果最佳的 pH 范围, 故反应之前不需要进行 pH 的调节。

3.4.9 氯离子含量对处理效果的影响

沿海地区的填埋场渗滤液, 往往含盐量较高。为研究含盐量对催化臭氧氧化效果的影响, 试验在 CuO 投量 0.5g/L, 臭氧通量 6.72mg/min, PH=8, 反应温度 25℃ 的条件下, 配制氯离子含量分别为 780mg/L、2600mg/L、4200mg/L、5600mg/L、9500mg/L 的渗滤液。不同氯离子含量下反应 120min 后 TOC 及 UV₂₅₄

的去除效果如图 3-11 所示。由于反应条件中氯离子含量过高影响 COD 测定的准确性, 故只测定了 120min 处理出水的 TOC 及 UV₂₅₄。

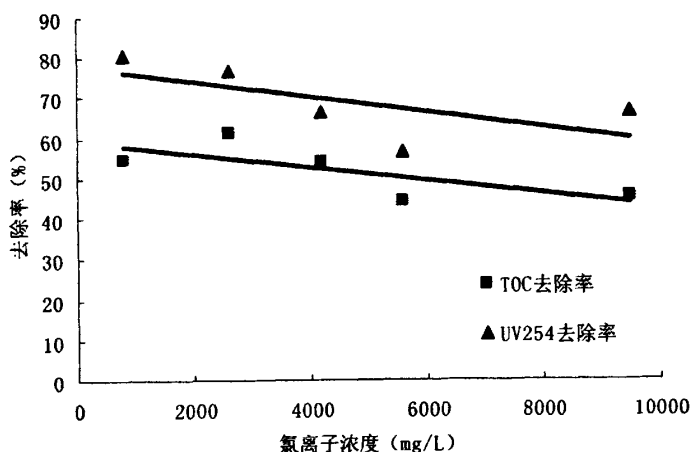


图 3-11 氯离子浓度对处理效果的影响

由图 3-11 可见, 随着氯离子浓度的升高, 催化臭氧对有机物的去除效果有下降趋势。这主要是因为, 进水中高浓度的氯离子有可能被臭氧氧化反应产生的具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 所氧化, 氯离子含量越高消耗的 $\cdot\text{OH}$ 也越多, 从而导致处理效果的下降。不过高氯离子含量对 CuO 催化臭氧氧化的处理效果影响并不是非常显著, 在氯离子浓度高达 9000mg/L 时, 渗滤液 TOC 去除率仍然有 45%, UV₂₅₄ 的去除率也在 60% 以上。说明该方法也适用于高含盐量垃圾渗滤液的深度处理。

3.5 CuO 催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液中反应动力学的研究

化学反应动力学用于描述化学反应的影响因素及反应速度, 动力学研究所获得的参数(如反应的级数 n 、反应速度常数 k 等)可用于评价反应的影响因素以便于水处理过程的设计优化。本文利用水中污染物臭氧氧化动力学模型, 从非均相催化氧化的反应机理出发, 结合试验数据, 初步探讨了垃圾渗滤液 CuO 催化臭氧氧化动力学。

研究者们发现^[55-58], 催化臭氧氧化过程中起主要作用的是 O_3 分子的直接氧化作用和 $\cdot\text{OH}$ 的间接氧化作用, 因此本文只考虑 O_3 分子和 $\cdot\text{OH}$ 为氧化剂。

3.5.1 动力学模型推导

 (1) O_3 分子直接氧化动力学^[59]

水中存在的部分有机物和无机溶质可被 O_3 分子直接氧化，其反应可用下式表示：



则污染物 M 的 O_3 分子直接氧化速率方程为：

$$-\frac{d[M]_{O_3}}{dt} = k_{O_3}[O_3][M] \quad (3-2)$$

式中 $-\frac{d[M]_{O_3}}{dt}$ —污染物 M 的 O_3 氧化速率；

k_{O_3} — O_3 分子直接氧化速率常数；

[M]—水中污染物浓度，此处以 COD 表示(mg/L)；

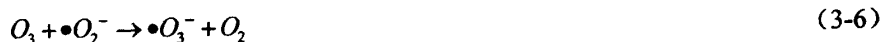
[O_3]—水中 O_3 浓度(mg/L)。

对式 3-2 积分可得：

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = -k_{O_3} \int [O_3] dt \quad (3-3)$$

 (2) $\cdot OH$ 氧化动力学^[59]

OH^- 催化 O_3 分子发生链式反应分解产生 $\cdot OH$ 的机理如下：



则 O_3 分子在 OH^- 诱导下分解产生 $\cdot OH$ 的模式可表示为:



式中 ΔO_3 —分解的 O_3 量;

η — $\cdot OH$ 的产率。即每摩尔 ΔO_3 产生的 $\cdot OH$ 的量。 OH^- 催化其值约为

0.5 (式 3-5)

根据式 3-10, $\cdot OH$ 的生成速率为:

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = \frac{1}{\eta} \frac{d(\Delta O_3)}{dt} \quad (3-11)$$

$\cdot OH$ 同水中污染物 M 及自由基清除剂(radical scavenger) S_i 的反应可用下式表示:



则反应速率为:

$$-\frac{d[M]_{\cdot OH}}{dt} = k_1[M][\cdot OH] \quad (3-13)$$

$$-\sum \frac{d[S_i]}{dt} = \sum (k_i' [S_i][\cdot OH]) \quad (3-14)$$

式中 $-\frac{d[M]_{\cdot OH}}{dt}$ —污染物 M 的 $\cdot OH$ 氧化速率;

$\sum \frac{d[S_i]}{dt}$ —自由基清除剂的总消耗速率;

k_1 —污染物 M 与 $\cdot OH$ 的反应速率常数;

k_i' —自由基清除剂与 $\cdot OH$ 的反应速率常数。

则 $\cdot OH$ 的总消耗速率为:

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = \frac{d[M]_{\cdot OH}}{dt} + \sum \frac{d[S_i]}{dt} \quad (3-15)$$

污染物 M 的 $\cdot OH$ 氧化速率为:

$$\frac{d[M]_{\cdot OH}}{dt} = \frac{\frac{d[M]_{\cdot OH}}{dt}}{\frac{d[M]_{\cdot OH}}{dt} + \sum \frac{d[S_i]}{dt}} \cdot \frac{d[\cdot OH]}{dt} \quad (3-16)$$

根据式 3-11, 3-13, 3-14, 3-16 可得

$$\frac{d[M]_{\cdot OH}}{dt} = \frac{k_1[M]}{k_1[M] + \sum (k_i[S_i])} \cdot \frac{1}{\eta} \frac{d(\Delta O_3)}{dt} \quad (3-17)$$

$$\text{令 } R = \eta \frac{k_1[M] + \sum (k_i[S_i])}{k_1}$$

$$\text{则: } \frac{d[M]_{\cdot OH}}{dt} = \frac{d(\Delta O_3)}{dt} \frac{[M]}{R} \quad (3-18)$$

R 可理解为竞争氧化系数, 即 $\cdot OH$ 与水中目标污染物及自由基清除剂反应过程的一个函数, 对某种特定废水, 废水组成一定, 因此能与 $\cdot OH$ 反应的污染物与自由基清除剂的比值一定, 我们假定其为定值。

ΔO_3 由水中 O_3 分解而来 (式 3-10) 即:

$$-\frac{d(\Delta O_3)}{dt} = k_d [O_3] \quad (3-19)$$

式中 k_d — O_3 分解速率常数。

则可得污染物 M 的 $\cdot OH$ 氧化速率方程为:

$$-\frac{d[M]_{\cdot OH}}{dt} = \frac{k_d}{R} [O_3][M] \quad (3-20)$$

(3) CuO 催化臭氧氧化总反应速度方程式

CuO 催化臭氧氧化污染物 M 的总速度可以表示为 O_3 分子直接氧化与 $\cdot OH$ 氧化速度之和。由式 3-2 和式 3-20 可得:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{\alpha} [O_3][M] + \frac{k_d}{R} [O_3][M] \quad (3-21)$$

在本试验中，通过连续曝气的方式可获得稳态液相 O_3 浓度，式 3-21 可变形为：

$$-\frac{d[M]}{dt} = k^*[M] \quad (3-22)$$

此即 CuO 催化臭氧氧化污染物 M 的总速度方程式，为拟一级反应。式中 $k^* = (k_o + \frac{k_d}{R})[O_3]$ ，称为拟一级反应速率常数（pseudo-rate constant）

3.5.2 拟一级反应速率常数 k^* 的拟合求解

积分式 3-22，可得：

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k^* t \quad (3-23)$$

以 COD 表示式 3-23 中的有机物浓度，可以看出 COD 浓度和反应时间 t 之间存在指数关系， k^* 表示一级反应速率常数。根据本文 3.3 中对几种影响因素的研究最终确定试验在常温，进水不调节 pH（pH=8.0~8.5）的情况下进行，则 k^* 受到以下几种主要影响因素的影响：催化剂投加量（CuO）、臭氧通量（ O_3 ）、进水 COD 浓度（ COD_0 ）及氯离子含量（ Cl^- ），并且遵循下面的经验模型：

$$k^* = f([CuO], [O_3], [COD]_0, [Cl^-]) = m[CuO]^a [O_3]^b [COD]_0^c [Cl^-]^d \quad (3-24)$$

式中 m 、 a 、 b 、 c 、 d 均为常数。

(1) 催化剂投量 [CuO] 的影响

在 $25^\circ C$ ，pH=8，臭氧通量 6.72 mg/min 时，设计催化剂投量分别为 0.1 g/L 、 0.5 g/L 、 1 g/L ，考察不同催化剂投量对处理效果的影响，分别测定各催化剂投量下，反应进行 0min、10min、20min、30min、60min、120min、180min 时的出水 COD，求出各个时刻出水 COD— $[COD]_t$ 与初始 COD— $[COD]_0$ ，得出 $\ln \frac{[COD]_0}{[COD]_t}$ 与氧化时间作图如下，其中各条直线的斜率即为该条件下的反应速率常数 k 。

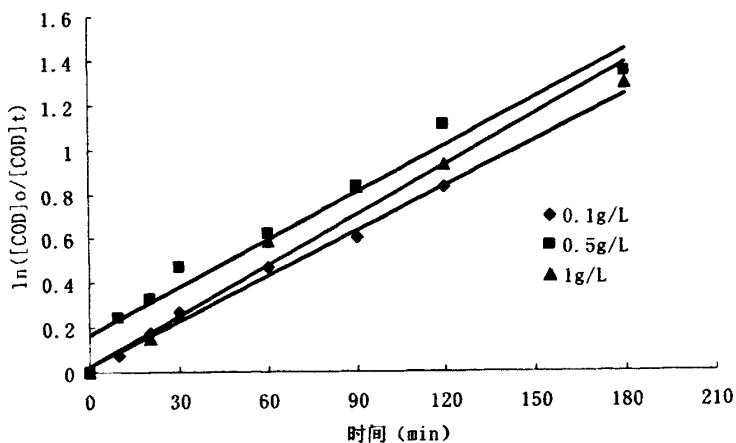


图 3-12 不同催化剂投量下反应速率常数拟合图

表 3-2 各催化剂投量下的反应速率常数 k 及 R^2

催化剂投量 (g/L)	反应速率常数 k	R^2
0.1	0.0067	0.9906
0.5	0.0071	0.9602
1	0.0075	0.9698

为求出反应速率常数 k 与催化剂投量之间的关系，作图 3-13 并拟合曲线。

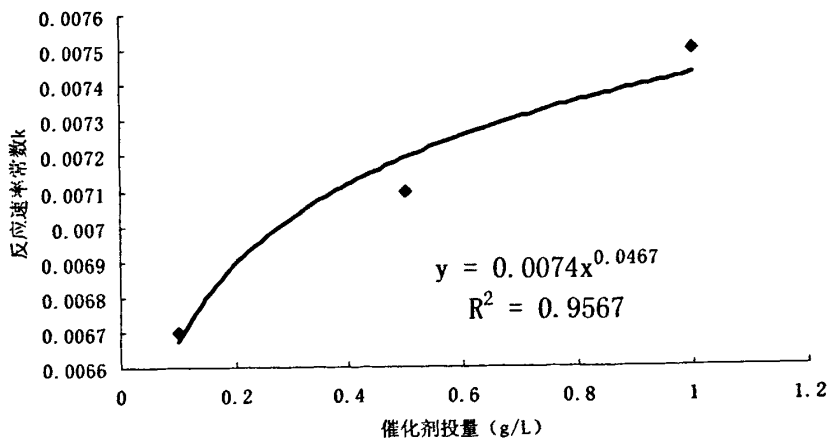


图 3-13 反应速率常数 k 与催化剂投量间的关系

通过拟合曲线得出反应速率常数与催化剂投量间的关系为：
 $k = 0.0074[CuO]^{0.0467}$, $R^2 = 0.9567$

(2) 臭氧通量 $[O_3]$ 的影响

在 25℃, pH=8, 催化剂投量为 0.5g/L 时, 设计臭氧通量分别为 1.68mg/min、3.36mg/min、6.72 mg/min、10.08 mg/min、13.44 mg/min。考察不同臭氧通量对处理效果的影响, 试验方法与数据处理方法同(1)中的做法, 在此不再赘述。

得出 $\ln \frac{[COD]_0}{[COD]_t}$ 与氧化时间作图如下:

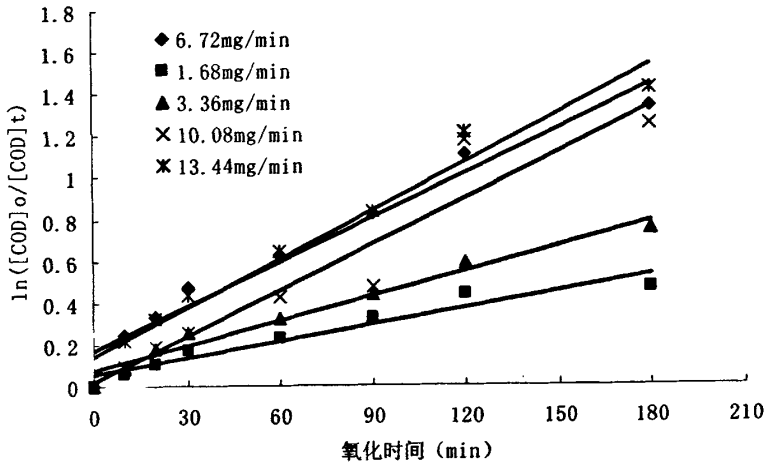


图 3-14 不同臭氧通量下反应速率常数拟合图

表 3-3 各臭氧通量下反应速率常数 k 及 R²

臭氧通量 (mg/min)	反应速率常数 k	R ²
1.68	0.0027	0.9640
3.36	0.0040	0.9690
6.72	0.0071	0.9602
10.08	0.0073	0.9182
13.44	0.0078	0.9640

为求出反应速率常数 k 与臭氧通量之间的关系, 作图 3-15 并拟合曲线。

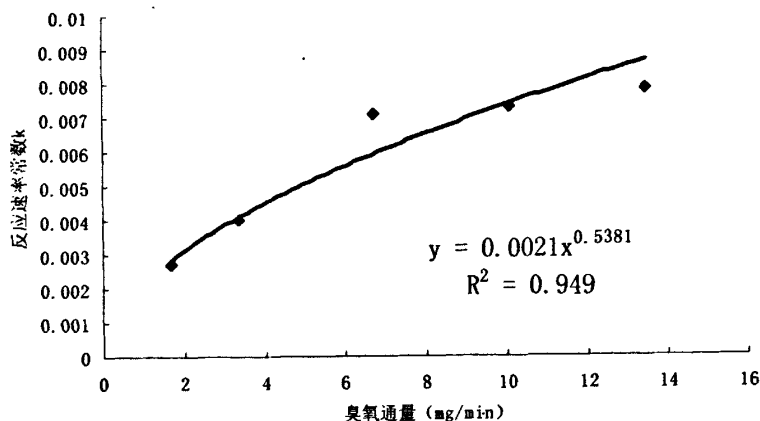


图 3-15 反应速率常数与臭氧通量间的关系

通过拟合曲线得出反应速率常数与臭氧通量间的关系为：
 $k = 0.0021[O_3]^{0.5381}$, $R^2 = 0.949$

(3) 进水 COD 浓度 $[COD]_0$ 的影响

在 25°C, pH=8, 臭氧通量 6.72mg/min, 催化剂投量为 0.5g/L 时, 控制进水 COD 分别为 332.8mg/L、421.1 mg/L、648.4 mg/L、983.7 mg/L 及 1376.2 mg/L。考察不同进水 COD 浓度对处理效果的影响, 试验及数据处理方法同上。

得出 $\ln \frac{[COD]_0}{[COD]_t}$ 与氧化时间作图如下:

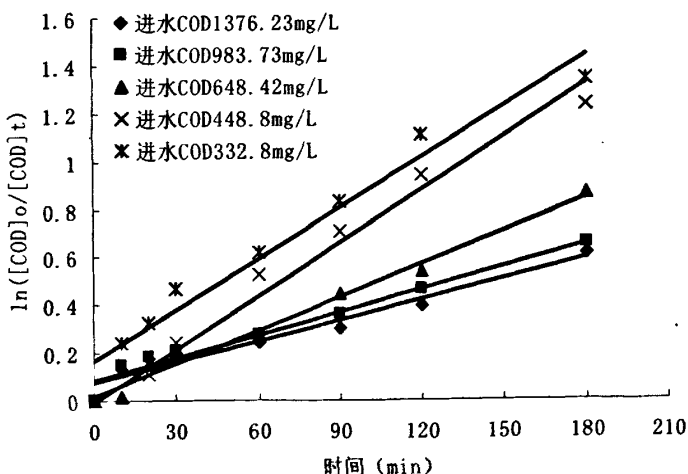


图 3-16 不同进水 COD 浓度下反应速率常数拟合图

表 3-4 各进水 COD 浓度下的反应速率常数 k 及 R²

进水 COD 浓度 (mg/L)	反应速率常数 k	R ²
332.8	0.0071	0.9602
421.1	0.0074	0.9764
648.4	0.0046	0.9698
983.7	0.0032	0.9630
1376.2	0.0029	0.9506

为求出反应速率常数 k 与进水 COD 浓度之间的关系，作图 3-17 并拟合曲线。

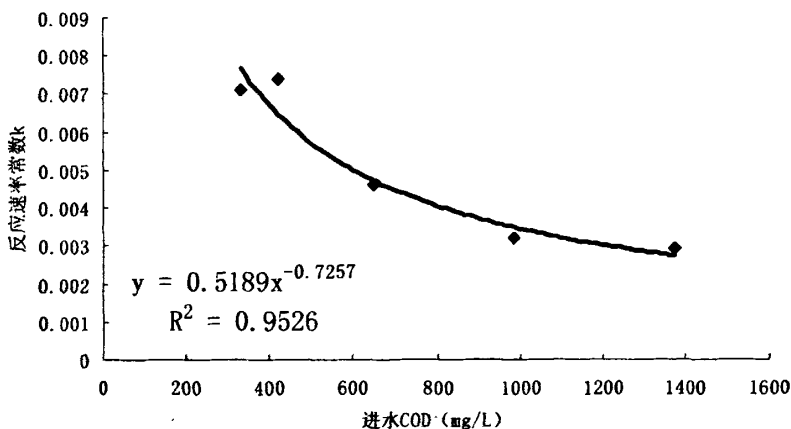


图 3-17 反应速率常数 k 与进水 COD 浓度间的关系

通过拟合曲线得出反应速率常数与进水 COD 浓度间的关系为：
 $k = 0.5189[\text{COD}]_0^{-0.7257}$ ， $R^2=0.9526$

(4) 氯离子含量[Cl⁻]的影响

在 25℃，pH=8，臭氧通量 6.72mg/min，催化剂投量为 0.5g/L 时，控制渗滤液氯离子浓度分别为 780mg/L、2600mg/L、4200mg/L、5600mg/L、9500mg/L。考察不同氯离子浓度对处理效果的影响，试验及数据处理方法同上。

得出 $\ln \frac{[\text{COD}]_0}{[\text{COD}]_t}$ 与氧化时间作图如下：

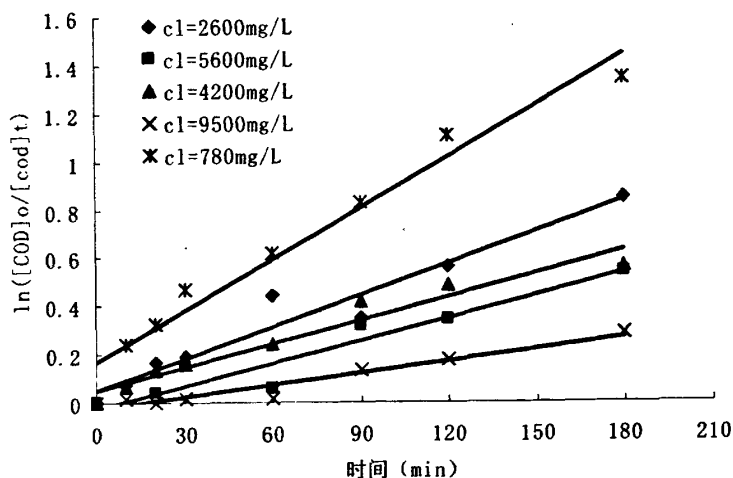


图 3-18 不同氯离子含量下反应速率常数拟合图

表 3-5 各氯离子含量下的反应速率常数 k 及 R^2

氯离子含量 (mg/L)	反应速率常数 k	R^2
780	0.0071	0.9602
2600	0.0044	0.9449
4200	0.0032	0.9459
5600	0.0032	0.9038
9500	0.0016	0.9392

为求出反应速率常数 k 与氯离子含量之间的关系，作图 3-19 并拟合曲线。

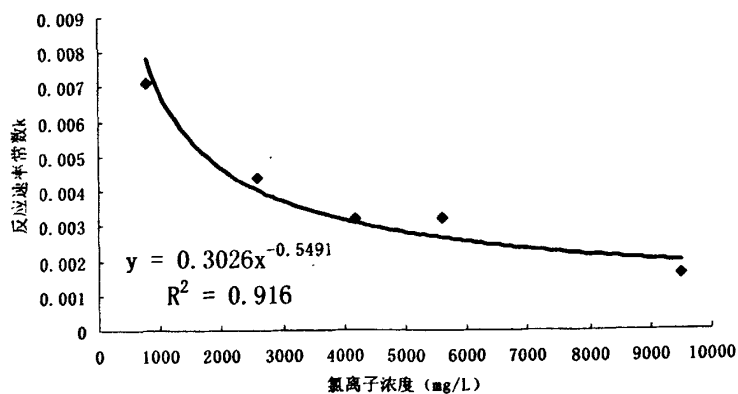


图 3-19 反应速率常数 k 与氯离子含量间的关系

通过拟合曲线得出反应速率常数与氯离子含量间的关系为：
 $k = 0.3026[Cl^-]^{-0.5491}$ ， $R^2=0.916$

3.5.3 CuO 催化臭氧氧化宏观反应速率方程

根据上述试验结果，CuO催化臭氧氧化宏观一级反应速率常数 k^* 与催化剂投量[CuO]、臭氧通量[O₃]、进水COD浓度[COD]₀以及氯离子含量[Cl⁻]存在一定的关系，在文中用式(3-24)来描述，根据试验结果求得a、b、c、d分别是0.0467、0.5381、-0.7257、-0.5491。因此式(3-24)可以用式(3-25)来表达：

$$k^* = m[CuO]^{0.0467}[O_3]^{0.5381}[COD]_0^{-0.7257}[Cl^-]^{-0.5491} \quad (3-25)$$

当反应条件在催化剂投量[CuO]=0.5g/L，臭氧通量[O₃]=6.72mg/min，进水COD浓度[COD]₀=332.8mg/L，氯离子含量[Cl⁻]=780mg/L时，反应一级速率常数 $k^*=0.0071$ ，反求出 $m=6.89$ ，所以CuO催化臭氧氧化垃圾渗滤液的宏观反应速率常数及反应速率方程可用式(3-26)和式(3-27)表示：

$$k^* = 6.89[CuO]^{0.0467}[O_3]^{0.5381}[COD]_0^{-0.7257}[Cl^-]^{-0.5491} \quad (3-26)$$

$$[COD] = [COD]_0 e^{-6.89[CuO]^{0.0467}[O_3]^{0.5381}[COD]_0^{-0.7257}[Cl^-]^{-0.5491}t} \quad (3-27)$$

从式(3-27)可以看出试验因素对CuO催化臭氧氧化反应影响从强到弱的顺序为：进水COD浓度[COD]₀、氯离子含量[Cl⁻]、臭氧通量[O₃]、催化剂投量[CuO]，其中，臭氧通量[O₃]和催化剂投量[CuO]对该反应有正面的影响，而进水COD浓度[COD]₀和氯离子含量[Cl⁻]对该反应则有负面的影响。所以，提高处理效果的有效途径是增加催化剂投量及臭氧通量，以及降低进水COD浓度及渗滤液中的氯离子含量。

3.5.4 反应速率方程的验证

为了验证 3.5.3 中得出的反应速率方程的准确性，进行验证试验，催化剂投量 0.5g/L，臭氧通量 6.72mg/min，氯离子含量 780mg/L，进水 COD 浓度 261.58mg/L，反应 0min，10 min，20 min，30 min，60 min，90 min，120 min，180 min 取样测定出水 COD，试验结果与速率方程计算结果得比较见图 3-20。

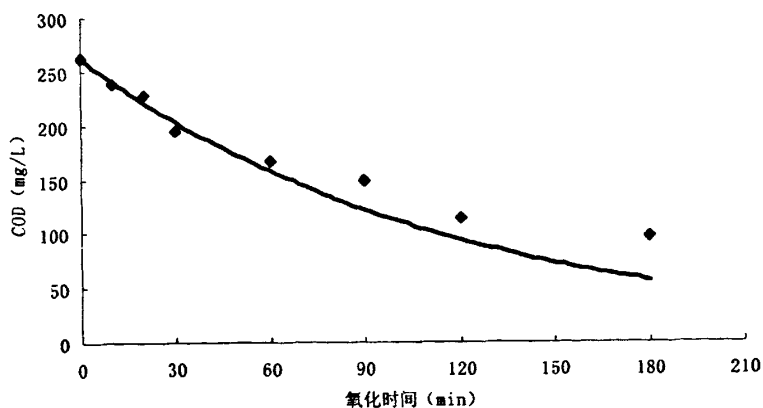


图 3-20 试验结果与计算结果的比较

比较试验结果与计算结果发现,处理过程的前 60min 试验结果与理论结果非常吻合,几乎一致,60min 以后试验结果略高于理论结果,说明得出的反应速率方程比较准确。反应 60min 后,试验结果与理论结果的偏差问题应在今后的研究中进一步完善,建议可以将反应速率方程分成两个部分拟合求解,第一部分为 0~60min,第二部分为 60~180min,其中第一部分可沿用所得出的反应速率方程,第二部分可以重新建立一个模型拟合求解,这样就能使所得的反应速率方程更为精确。

3.6 CuO 催化臭氧氧化处理垃圾渗滤液可生化性的变化

通过测定垃圾渗滤液原液、催化臭氧出水中 BOD/COD 值,考察催化臭氧氧化对垃圾渗滤液可生化性的改变,试验结果如图 3-21 所示。本试验进水水质与之前的试验进水相同,如表 2-3 所示,测得其中 COD 为 350mg/L, BOD 为 6.65 mg/L, BOD/COD 为 0.019,说明该进水很难生物降解。反应仍在 25°C, pH=8 的条件下进行,其中 CuO 投量 0.5g/L,臭氧通量 6.72mg/min。反应 30min, 60 min, 120 min, 180 min 时分别取出一定量的水样,测其 BOD 及 COD 值,见图 3-21。

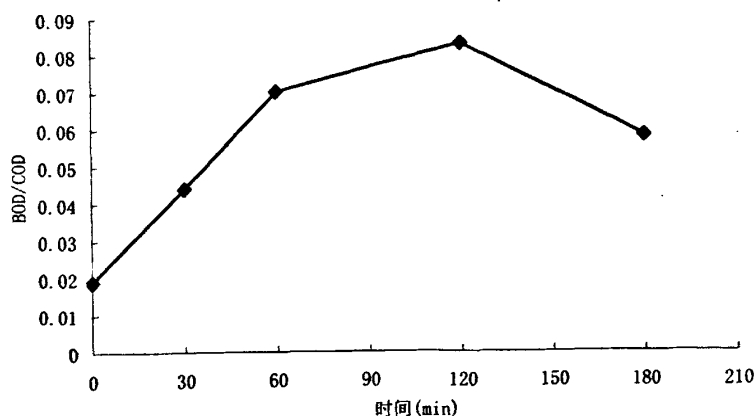


图 3-21 处理过程中渗滤液 BOD/COD 的变化

由图 3-21 可见, 反应的前 60min, 渗滤液可生化性上升的较快, 基本呈线性增长趋势, 处理 60min 时 BOD/COD 已从原来的 0.019 升至 0.07, 可生化性得到较大的提高, 在这一过程中渗滤液中的一些有机物分子中的某些共轭键可能被臭氧氧化所破坏, 一些基团被矿化, 使得渗滤液的可生化性增加。渗滤液的可生化性虽有所上升但仍然很低, 还不具备可生物降解条件。60min 至 120min 阶段, BOD/COD 值增长变得缓慢, 仅从 0.07 增至 0.083, 这说明反应 60min 后, 渗滤液中存在的那些较容易被臭氧氧化降解的有机物已经基本上被去除了, 剩下了一些极难降解的有机物残留在渗滤液中不能被去除。但试验过程中, BOD/COD 并不是一直上升的, 120min 之后开始下降, 氧化 180min 时, 出水 BOD/COD 仅为 0.058。

3.7 本章小结

本章研究了粉末 CuO 作为催化剂的催化氧化方法, 利用 CuO 催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液, 研究了多种因素对处理效果的影响, 并对各个因素进行动力学分析, 通过数据分析整理出 CuO 催化臭氧氧化过程的宏观反应速率方程, 另外还研究了 CuO 催化臭氧氧化处理垃圾渗滤液过程中, 该方法对渗滤液可生化性的改善情况。本章研究总结出结论如下:

(1) 在 COD 和 TOC 的去除方面 CuO 催化臭氧的效果比单纯臭氧氧化更为理想, 催化臭氧处理 180min 后出水的 COD 去除率超过 70%, TOC 去除率达到 68%, 而单纯臭氧氧化处理 180min 出水 COD 及 TOC 的去除率分别为 40%和 38%。

(2) 通过对各种影响因素的研究总结出, CuO 催化臭氧氧化处理垃圾渗滤液的最佳反应条件是: 在常温, 进水 COD 浓度较低, 进水不需调节 pH 的条件下, 催化剂 CuO 的投量为 0.1g/L, 臭氧通量 6.72mg/min, 反应 120min。

(3) 通过对各个反应因素的动力学分析, 总结出的宏观反应速率方程为: $[COD] = [COD]_0 e^{-6.89[CuO]^{0.0467}[O_3]^{0.5381}[COD]_0^{-0.7257}[CF]^{-0.5491}}$, 经试验验证该方程的准确性较好。

(4) 研究了该方法对渗滤液可生化性的改善, 发现反应前 120min BOD/COD 随反应时间呈上升趋势, 120min BOD/COD 升至峰值 0.083, 120min 后 BOD/COD 开始下降。总体看来该方法虽对渗滤液的可生化性有所改善但效果不好, BOD/COD 数值仍然很小, 渗滤液经处理后还处在难生物降解的范围。

第四章 活性 Al_2O_3 催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液的试验研究

本文第三章中已经对粉末 CuO 作为催化剂的催化臭氧氧化方法进行了研究,发现了较好的处理效果。其中, CuO 作为一种非均相催化剂体现了其易于与处理水样分离,便于回收重复利用的特点,较课题组之前研究的均相催化有了一定的进步,但是在分离、回收 CuO 重复利用时,需要在反应结束后将反应器静置 30min 左右才能使催化剂与处理水样分离,这样使试验程序更加繁琐而且比较耗时。考虑到粉末 CuO 催化剂的这个弊端,欲进一步寻找一种催化效果近似或者更好的,并且分离方式更为简单的固体催化进行下一步的研究。

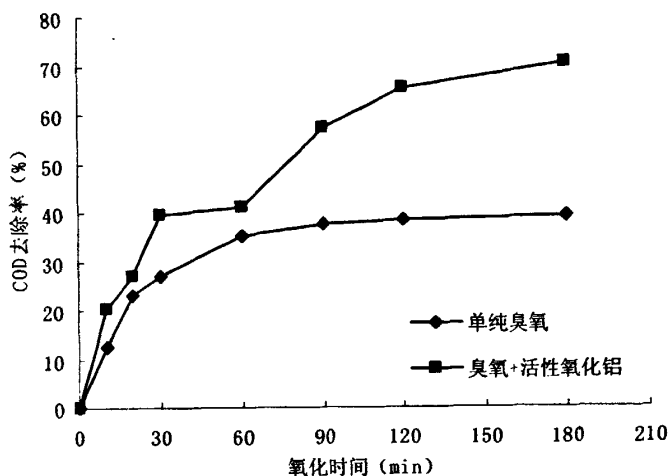
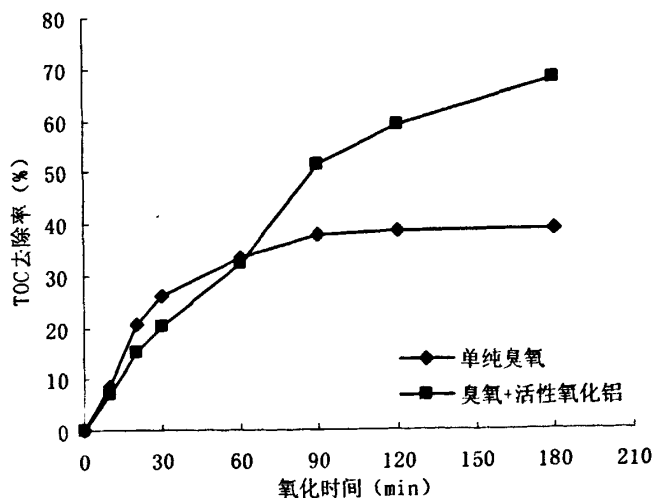
目前国内外关于催化臭氧氧化技术的报道中涉及到的催化剂主要是过渡金属氧化物,如 TiO_2 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、 RuO_2 等^[49-52],或者是负载在不同载体如 Al_2O_3 、硅胶、 CeO_2 、活性炭等上的金属氧化物^[53, 54]。以往的研究一般以 Al_2O_3 作为载体来考察负载不同活性组分时的催化活性,而对于 Al_2O_3 本身结构性质以及催化活性的报道较少,本试验将采用活性 Al_2O_3 作为催化剂,催化臭氧氧化垃圾渗滤液。另外,活性 Al_2O_3 是一种小球状的白色固体颗粒,粒径一般在 1~3mm。其密度大于水,颗粒粒径较大的,比起粉末状的 CuO 更容易与处理水样分离,这一特点正好符合本试验的要求。

本章试验装置及进水水质均与第三章中相同。由于更换了催化剂装置中不再需要磁力搅拌设备。活性 Al_2O_3 颗粒粒径为 1~3mm,填充后的空隙较小,不利于臭氧在反应器中的扩散。为了使臭氧从反应器底部流出后能够较为均匀地向上扩散,试验中首先在反应器的下部填充一层颗粒粒径较大的陶粒作为承托层,再在承托层上面填充高度约为 6cm 的活性 Al_2O_3 催化剂。每次反应后催化剂继续留在反应器内,下一次反应继续使用。这种小球状的颗粒型催化剂与处理水样更容易分离,每次反应结束后,不再需要将反应器静置 30min,可以直接排放多余的处理水样。简化了反应过程,节省了时间。

催化臭氧氧化矿化有机污染物主要涉及到3个方面的作用:臭氧的单独氧化,催化剂的吸附作用以及催化剂的催化氧化作用。Ernst等人^[60]在研究 Al_2O_3 催化降解有机污染物过程中发现:草酸、乙酸的去除了主要是基于 Al_2O_3 的吸附作用,而水杨酸、丁二酸的去除了,吸附和催化作用都是主要因素。

4.1 活性 Al₂O₃ 催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液的效果

如第三章中所述, 单纯臭氧氧化处理垃圾渗滤液的效果不理想, 在常温 25℃, pH=8, 臭氧通量 6.72mg/min 的条件下, 处理 180min 后, COD 去除率还不到 40%, TOC 的去除趋势与 COD 基本相同。而添加活性 Al₂O₃ 催化剂后, 在同样的反应条件下, 处理效果以 COD 和 TOC 的去除率表示, 如图 4-1, 4-2 所示。

图 4-1 单纯臭氧与活性 Al₂O₃ 催化臭氧处理垃圾渗滤液的 COD 去除效果比较图 4-2 单纯臭氧与活性 Al₂O₃ 催化臭氧处理垃圾渗滤液的 TOC 去除效果比较

由图 4-1, 4-2 可见, 相同反应条件下, 添加活性 Al_2O_3 催化剂后, 渗滤液的降解效果明显得到提高, 处理 180min 后, COD 去除率达到 65%, TOC 去除率达到 58%。这说明活性 Al_2O_3 的催化效果比较理想, 能够催化诱导产生大量的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。从催化臭氧氧化处理的效果来看, 活性 Al_2O_3 是可以采用的较为理想的催化剂。

4.2 活性 Al_2O_3 催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液相关影响因素的研究

在第三章中研究粉末 CuO 催化臭氧氧化的相关影响因素时发现, 所选择的几种影响因素中有一些影响因素对催化臭氧氧化过程的影响不是很大, 出水的各项水质指标随该因素的变化不大, 比如温度, 所以在研究活性 Al_2O_3 催化臭氧氧化的相关影响因素时省略了对温度的研究, 所有试验均在常温 25°C 的条件下进行。

另外, 通过对 CuO 催化臭氧氧化的研究发现, 进水 COD 浓度这一因素的影响趋势是显而易见的。基本上为: 随着进水 COD 浓度的增加, 处理效果呈下降趋势, 所以在这里不再另作研究。

由第三章的研究中发现, 臭氧通量、pH 及处理时间这三个因素对处理效果的影响较大, 且影响趋势不易确定, 故本章试验中选取这三个因素为主要影响因素来进行试验研究。

4.2.1 臭氧氧化时间对处理效果的影响

反应在常温 25°C , pH=8 的条件下进行, 臭氧通量 $6.72\text{mg}/\text{min}$ 。渗滤液中有有机污染物随氧化时间的降解情况如图 4-3 所示。

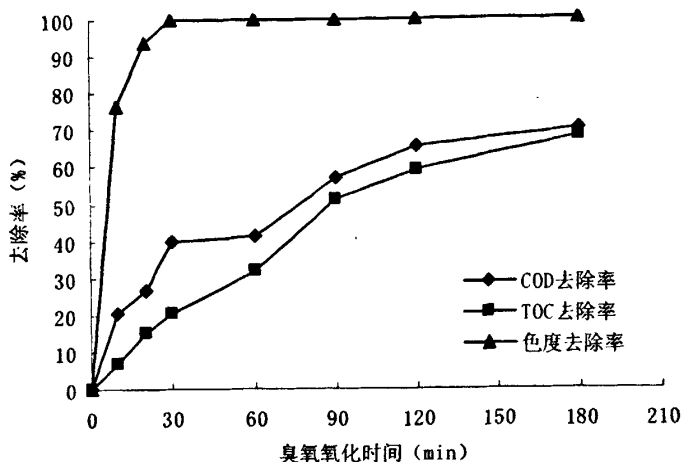


图 4-3 臭氧氧化时间对处理效果的影响

由图 4-3 可见, 活性 Al_2O_3 催化臭氧氧化垃圾渗滤液的处理效果比较理想, 与 CuO 催化臭氧处理一样, 色度去除率非常高, 反应 60min 后色度可被完全去除。COD 与 TOC 的去除趋势与 CuO 催化臭氧氧化也基本近似。反应 180min 后, COD 及 TOC 的去除率分别可达到 70.4% 和 68.1%。

反应前 30min COD 去除率增加较快, 30~60min 过程中 COD 去除率基本没有增加, 反应 60min 后 COD 去除率继续增加, 至反应 120min 时 COD 去除率的增加趋于平稳。这可能是由于反应的前 30min 内, 催化臭氧氧化降解的是渗滤液中的一些较容易被降解的小分子有机物, 当这些小分子有机物全部被降解之后, 剩下的大分子有机物要先被分解成小分子有机物再继续被氧化降解, 而反应 30~60min COD 去除率基本没有增加也就是因为, 这段时间可能是大分子有机物被逐步分解为小分子有机物的时间, 从表面上测定 COD 基本没有变化, 但是这段时间内大分子有机物被分解成小分子有机物, 为后面继续氧化降解提供了条件。反应 60min 后, 渗滤液中的大分子有机物基本上都被分解为小分子有机物, 氧化降解可以继续, COD 去除率继续上升, 至反应 120min 时, 该方法能够降解的有机物基本被降解完全, 渗滤液中残留的是该方法不能去除的污染物, 故 COD 的去除率也不再上升, 保持平稳。反应过程中 TOC 的去除基本呈线性增长, 120min 后逐步趋于平缓。

COD 与 TOC 的去除率都在 120min 后趋于平缓, 故确定 120min 为反应最佳时间, 后续影响因素的比较, 均采用臭氧氧化时间为 120min 的处理出水的各项水质参数进行比较。另外, 色度的去除率已达到 100%, 没有可比性, 后续试验不再进行色度去除效果的对比。

4.2.2 臭氧通量对处理效果的影响

反应在常温 25℃, pH=8 的条件下进行, 控制臭氧通量分别为, 1.68 mg/min、3.36 mg/min、6.72 mg/min、10.08 mg/min、13.44 mg/min, 反应 120min 测定出水各项水质参数。臭氧通量对处理效果的影响如图 4-4 所示。

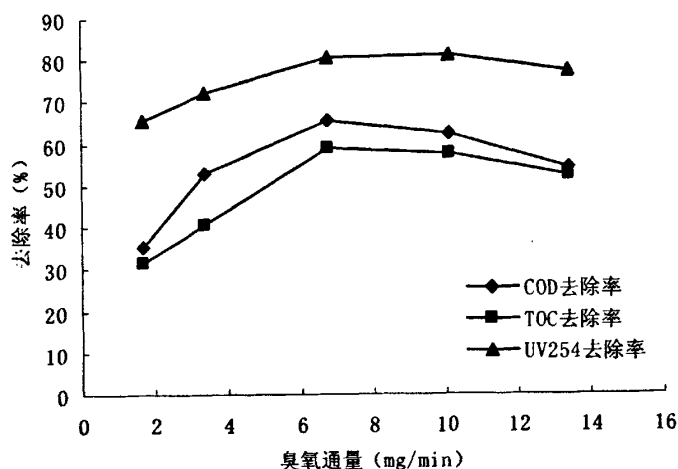


图 4-4 臭氧通量对处理效果的影响

由图 4-4 可见, 臭氧通量由 1.68 mg/min 增至 6.72 mg/min 的过程中, 渗滤液的各项水质参数的去除率均随臭氧通量的增加而提高, 但当臭氧通量继续增加时, 各项水质参数的去除率并没有继续提高, 反而逐渐下降。这主要是由于, 臭氧通量小于 6.72 mg/min 时, 反应器中的臭氧以及催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 相对于渗滤液中的有机污染物是不足的, 反应中有机物的降解效果取决于臭氧通量, 所以增加臭氧的通量可以提高有机污染物的去除效果。而随着臭氧通量增加至 6.72 mg/min, 臭氧含量与渗滤液中的有机物逐步趋于平衡, 此时反应器中的臭氧恰好能够完全氧化渗滤液中的有机物, 处理效果达到最佳状态。当臭氧通量高于 6.72 mg/min 时, 臭氧相对于有机污染物是过量的, 此时催化臭氧氧化的处理效果将不会取决于臭氧的通量, 继续增加臭氧通量也不会提高处理效果。即 6.72 mg/min 为臭氧的最佳通量。

另外, 臭氧通量大于 6.72 mg/min 后, 继续增加臭氧通量反而导致处理效果的下降, 这可能是由于试验中所采用的催化剂以及承托层的颗粒粒径较大, 当臭氧气泡遇到这些大颗粒时不能顺利地通过, 被阻挡的臭氧气泡就会在这些颗粒的表面形成更大的气泡, 减少了气-液-固三相的接触的面积, 这样势必会

降低臭氧气体与渗滤液及催化剂这三者之间的传质效果，降低处理效果。而试验中臭氧发生器流出的臭氧浓度是一定的，只能靠调节流量的方法来调节臭氧通量。增加臭氧通量就意味着需要提高臭氧的流量，所以当臭氧通量高于 $6.72\text{mg}/\text{min}$ 后，臭氧流量相对很大，上述催化剂颗粒对臭氧气泡的阻挡作用更为明显，传质效果更差，对处理效果的负面影响也更大，最终则出现随着臭氧通量的继续增大，处理效果反而下降的现象。

第三章研究的 CuO 催化臭氧氧化处理中，没有出现臭氧通量超过一定数值后处理效果随臭氧通量增加反而下降的现象，也正是因为第三章试验中使用的催化剂 CuO 呈粉末状，细小的粉末颗粒对臭氧气泡没有任何的阻挡作用，不会因为臭氧流量的增大而阻碍气—液—固三相间的传质效果，故不会使处理效果有所下降。

所以，在活性 Al_2O_3 催化氧化的处理中，均匀布气是需要解决的主要问题。可以通过试验装置的改进来解决这个问题，比如可以将催化剂分为多层，沿反应器均匀布置，以减少由于催化剂填充过高而引起的催化剂对臭氧气体的阻挡作用。

4.2.3 pH 对处理效果的影响

反应在常温 25°C 下进行，控制臭氧通量为 $6.72\text{mg}/\text{min}$ ，分别调节进水 $\text{pH}=4、6、8、10、12$ ，并在这五种条件下反应 120min 测定出水各项水质参数。 pH 对处理效果的影响如图 4-5 所示。

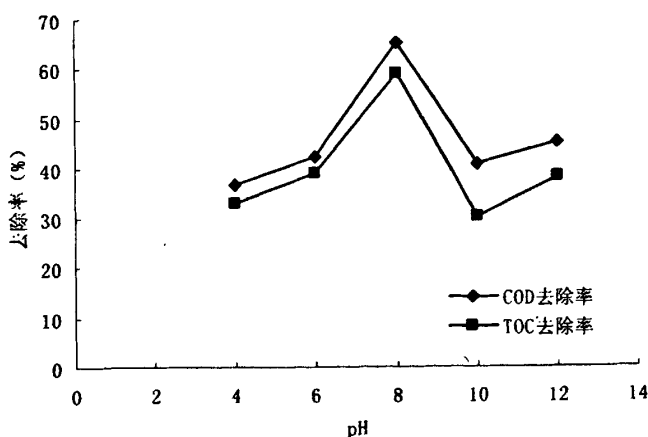


图 4-5 pH 对处理效果的影响

由图4-5可见, pH对活性 Al_2O_3 催化臭氧氧化的影响趋势与第三章中所描述的 pH对 CuO 催化臭氧氧化的影响趋势类似, 在此不再赘述。

4.3 活性 Al_2O_3 催化臭氧与 CuO 催化臭氧的比较

第三章中已经研究了 CuO 催化臭氧的效果, 本章中又对活性 Al_2O_3 的催化效果作了研究, 下面将两种催化剂在相同条件下反应的催化效果加以比较。如图4-6和4-7所示

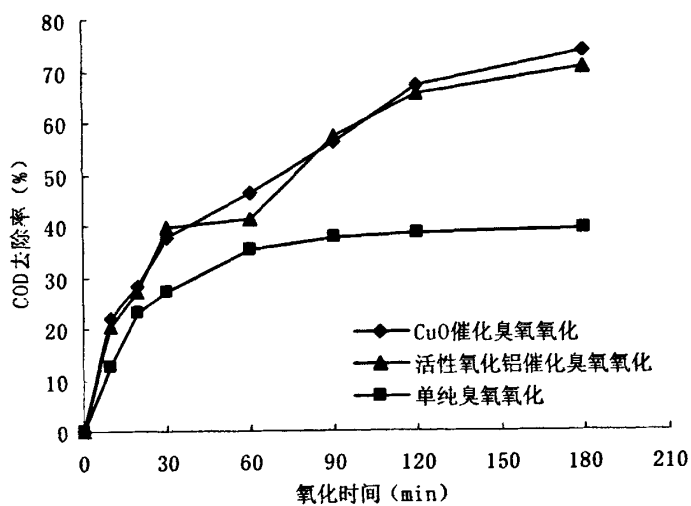


图4-6COD去除率的比较

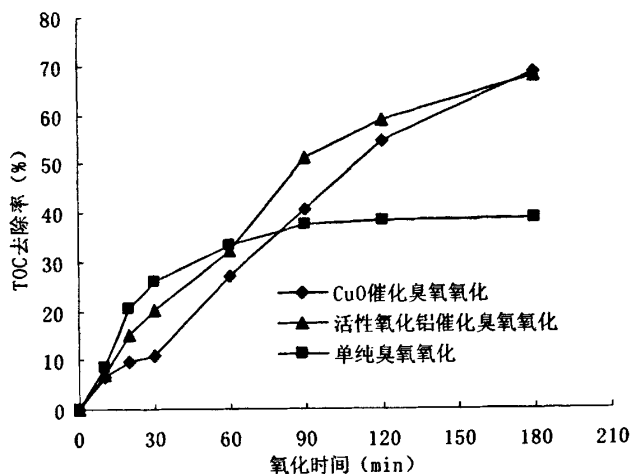


图 4-7 TOC 去除率的比较

由图 4-6 和图 4-7 可以看出, 在 COD 去除方面, 活性氧化铝的催化性能与 CuO 相差无几, 前 30min COD 去除效果几乎完全相同, 30min 以后活性氧化铝的效果稍差。在 TOC 去除方面活性氧化铝的催化效果反而好于 CuO, 说明以往只作为催化剂载体的活性氧化铝, 其实本身也是一种性能优良的催化剂。

4.4 本章小结

本章对活性 Al_2O_3 催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液进行了研究, 发现以往只用作催化剂载体的活性 Al_2O_3 本身也是一种良好的催化剂, 催化效果与 CuO 催化氧化相比相差无几。

本章研究所得结论如下:

(1) 活性 Al_2O_3 作为催化剂其催化性能良好, 与单纯臭氧相比处理效果提高了很多, 处理 180min 后出水 COD 及 TOC 去除率分别为 70.4% 和 68.1%, 而在相同反应条件下单纯臭氧氧化 180min 后 COD 及 TOC 去除率只达到 40% 和 38%。另外, 与 CuO 催化相比 Al_2O_3 催化氧化处理后 COD 的去除效果稍差, 但相差不多, 而在 TOC 去除方面比 CuO 催化稍好。该反应的最佳反应条件为: 常温、 $\text{pH}=8$ 、臭氧通量 $6.72\text{mg}/\text{min}$ 、反应 120min。

(2) 臭氧通量对活性 Al_2O_3 催化效果的影响趋势是, 随臭氧通量增加, 处理效果先升高后降低, 峰值出现在臭氧通量为 $6.72\text{mg}/\text{min}$ 的时候。

(3) pH 对活性 Al_2O_3 催化效果的影响趋势与其对 CuO 催化效果的影响趋势类似。

第五章 CuO 催化臭氧氧化+PAC 吸附深度处理垃圾渗滤液的研究

活性炭是多孔性的疏水性吸附剂。由于具有良好的吸附性能，化学性能稳定，能耐强酸及强碱，能经受水浸、高温，比水还轻，故广泛的应用于处理城市饮水和工业废水处理中^[62]。

活性炭的特征：活性炭比表面积一般高达 $500\text{m}^2/\text{g}$ - $1700\text{m}^2/\text{g}$ ，这是活性炭吸附能力强，吸附容积大的主要原因。吸附量还与活性炭的细孔构造和细孔的分布情况有关。一般根据细孔半径的大小分为三种：大孔半径为 $100\sim 1000\text{nm}$ ，过渡孔半径为 $2\sim 100\text{nm}$ ，小孔半径在 2nm 以下。其中小孔容积一般为 $0.15\sim 0.90\text{ml/g}$ ，表面积占比表面积的 95%以上。因此，活性炭的小孔具有特别优越的特征^[62]。影响活性炭吸附的因素：（1）吸附剂的性质；（2）吸附质的性质：溶解度、表面自由能、极性、吸附质分子的大小和不饱和度、吸附质浓度；（3）废水的 PH 值；（4）共存物质；（5）温度；（6）接触时间^[63]。

另外，活性炭还有一定的催化性能。在最近几年活性炭催化法的研究中，人们研究得最多的就是活性炭催化氧化法在水处理实验中的应用。1989 年，叶炳林^[64]研究了以活性炭为催化剂，用空气氧化工业废水中有机污染物的可能性，实验结果表明，以活性炭作为催化剂的催化氧化法去除 COD 的效率较单纯的吸附法高 30-60%。1994 年，韦朝海等^[65]通过实验探讨了含氰废水在活性炭表面上的吸附和氧化历程，提出氰化物在活性炭上的催化氧化反应和活性炭本身的催化性能与 Cu^{2+} 有关。同年，叶忠等^[66]研究了以活性炭为催化剂，空气为氧化剂，处理味精废水的 COD，结果表明活性炭具有催化能力，催化氧化反应能降低味精废水的 COD，处理后废水可以再利用。

本试验采用 PAC 的目的主要是，前一部分的试验中催化臭氧氧化时间较长，一般要反应 120min，使得臭氧的用量很大，增加了处理成本。而催化臭氧氧化的反应特点是在反应的前 30min COD 的去除效果很明显，30min 以后，特别是反应时间超过 60min 后 COD 的去除趋于稳定。这样就可以考虑将臭氧氧化的时间控制在 30min，只利用臭氧氧化反应处理效果明显的那部分时间，然后再用一种成本相对较低的处理方法继续深度处理水样，最终达到达标排放的要求，这种联合处理的方法既可以达到排放标准又节省了成本。PAC 的市场价格为 8 元/500g，在试验中的用量也不大，正好符合了上述的要求。

5.1 CuO 催化臭氧氧化+PAC 吸附的试验设计

本章试验中，CuO 催化臭氧氧化部分仍然沿用第三章中介绍的方法，将渗滤液倒入反应器中，加入 0.1g/L 的粉末 CuO（本阶段试验中催化剂不重复利用），采用臭氧曝气，臭氧通量为 6.72mg/min，反应器中添加磁力搅拌，使 CuO 呈悬浮状态，反应温度控制在 25℃，反应 30min 后停止，试验中所使用的渗滤液水质与本文第三章的试验中所用渗滤液的水质相同。催化臭氧 30min 后的出水加入适量 PAC 放入摇床，待 PAC 吸附饱和后取出水样，过滤测定各项水质指标。

5.2 PAC 最佳投量的确定

试验中采用催化臭氧氧化 30min 后的出水，分别投加 0.1g/L、0.3g/L、1g/L、3g/L、5g/L 的 PAC 放入摇床，由于此时还不知道 PAC 吸附饱和的确切时间，故选用较大的吸附反应时间—120min。待 PAC 吸附饱和后取出水样，中速定性试纸过滤水样测定其 COD。处理效果随 PAC 投加量的变化曲线如图 5-1 所示。

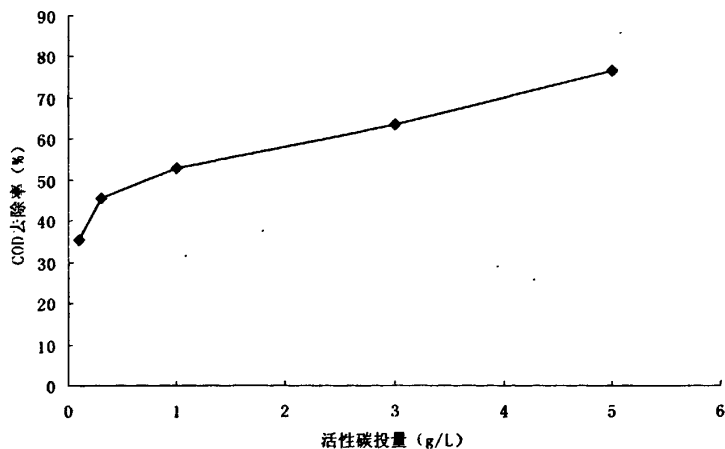


图 5-1 处理效果随 PAC 投量的变化

由图 5-1 可见，PAC 投量从 0.1 g/L 增值 0.3 g/L 的阶段，处理效果随 PAC 投量增加而上升，且上升速度较快，投量超过 0.3 g/L 后，处理效果随 PAC 投量增

加继续上升,但上升速度即曲线斜率有所下降。综合考虑处理效果及处理成本最终选择 3 g/L 为 PAC 的最佳投量。

5.3 PAC 的吸附平衡试验

在本试验中,PAC 的主要作用还是吸附作用。对于 PAC 的吸附试验首先要确定吸附饱和时间。试验中取催化臭氧氧化反应 30min 后的出水,加入 3g/L 的 PAC 放入摇床,分别在 10min、20 min、30 min、60 min、120 min 时取出水样,中速定性滤纸过滤水样测定其 COD,试验结果如图 5-2 所示

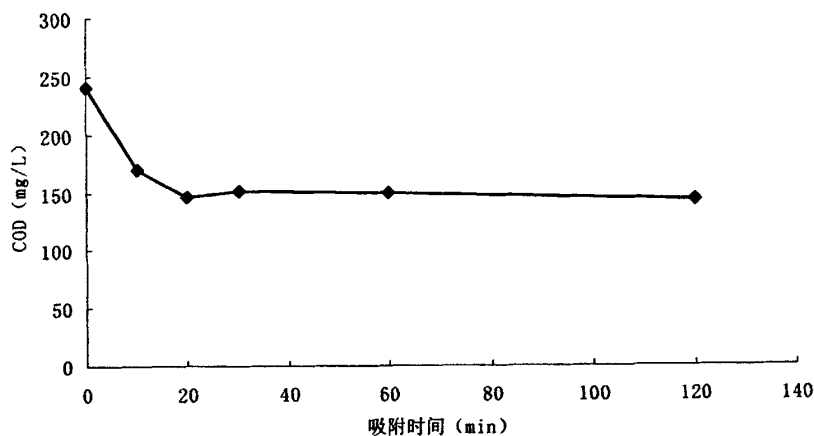


图 5-2 PAC 吸附饱和曲线

由图 5-2 可见,吸附反应的前 30min,水样中的 COD 迅速下降,吸附 30min 后,水样中的 COD 基本保持不变,说明 PAC 吸附已达到饱和,则确定 PAC 吸附饱和的时间为 30min。

5.4 反应条件对处理效果的影响

前面已经提到了,影响 PAC 吸附的主要因素有:(1) 吸附剂的性质;(2) 吸附质的性质:溶解度、表面自由能、极性、吸附质分子的大小和不饱和度、吸附质浓度;(3) 废水的 PH 值;(4) 共存物质;(5) 温度;(6) 接触时间。由于本试验的设计及条件所限,只研究了吸附温度以及废水 pH 对吸附效果的影

响, 另外, 关于接触时间前面已经确定了吸附饱和时间为 30min, 此处不再做研究。

5.4.1 吸附温度对效果的影响

渗滤液先经过 CuO 催化臭氧氧化 30min, 氧化过程中控制反应温度为 25℃, 臭氧通量为 6.72mg/min, CuO 投量为 0.1g/L, 取催化臭氧氧化 30min 后的出水, 加入 3g/L 的 PAC 放入摇床吸附, 设置摇床温度分别为 15℃、25℃、35℃以及 45℃, 吸附 30min 后取出水样, 中速定性滤纸过滤水样测其 COD 及 TOC。吸附效果随温度的变化如图 5-3 所示。

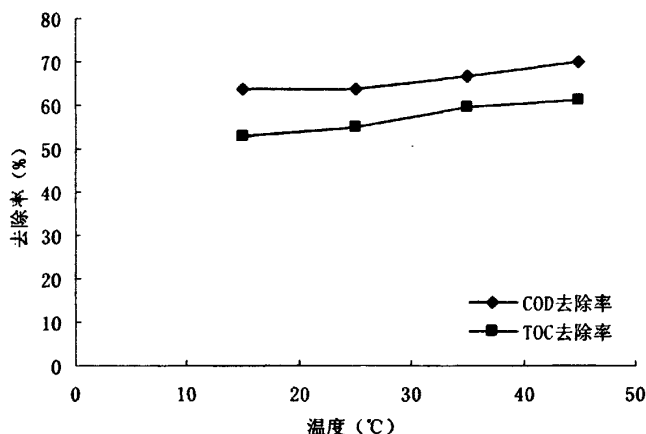


图 5-3 吸附温度对处理效果的影响

由图 5-3 可见, 在催化臭氧氧化 30min 后再用 PAC 吸附 30min 结果 COD 去除率能达到 60%以上, TOC 去除率也能达到 50%以上, 这样的处理效果已经达到催化臭氧氧化 120min 后的效果, 说明 PAC 的处理效果较好。可见, 在达到同等处理效果的情况下, CuO 催化臭氧氧化+PAC 吸附比单纯催化氧化节省了 60min 的时间。

处理效果随温度升高而提高, 这主要是因为温度的升高使得水样中的分子的运动更为活跃, 有机物分子运动的速度变得更快, 从而更容易进入活性炭表面的微孔中而被吸附。但处理效果随温度的变化幅度不大, 曲线较平缓。所以确定吸附温度选择常温既可。

5.4.2 废水 pH 对处理效果的影响

本试验中要研究的是废水 pH 对 PAC 吸附的影响,所以在 CuO 催化臭氧氧化阶段不应调节废水的 pH,待氧化处理 30min 出水时调节出水的 pH 后再进行后续的吸附试验。

渗滤液先经过 CuO 催化臭氧氧化 30min,氧化过程中控制反应温度为 25℃,臭氧通量为 6.72mg/min, CuO 投量为 0.1g/L,取催化臭氧氧化 30min 后的出水,分别调节出水 pH 至 pH=2、pH=4、pH=7、pH=9、pH=11、pH=13 加入 3g/L 的 PAC 放入摇床吸附,吸附 30min 后取出水样,中速定性滤纸过滤水样测其 COD 及 TOC。吸附效果随温度的变化如图 5-4 所示。

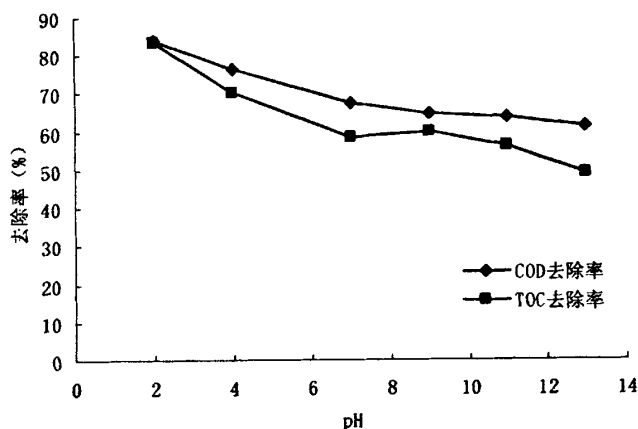


图 5-4 废水 pH 对处理效果的影响

由图 5-4 可见,废水 pH 越小 PAC 吸附处理的效果越好,这主要是因为活性炭对不带电物质的吸附力较强,而对带电物质(如阴离子)的吸附较弱。垃圾渗滤液中的主要成分是呈弱酸性的腐殖酸。活性炭对弱酸性物质的吸附与溶液 pH 值有关:在酸性溶液中吸附较强,碱性溶液中较弱。因为弱酸性物质在低 pH 下带电较少以至不带电,较易被吸附;高 pH 下电荷较强,不利于吸附。

另外,在第三章研究 pH 对催化氧化处理效果影响的试验中发现,随着渗滤液 pH 的升高水样中逐渐出现了一些絮状物质,所以在使用 PAC 吸附水样的时候,随着 pH 升高水样中絮状物增加,这些物质堵塞了 PAC 表面的微孔使得渗滤液中的有机污染物分子得不到吸附从而降低了处理效果。

5.5 本章小结

本章研究了 CuO 催化臭氧氧化+PAC 吸附深度处理垃圾渗滤液，将 CuO 催化臭氧氧化处理 30min 后的渗滤液加入 PAC 吸附。主要针对 PAC 的最佳投加量，吸附饱和时间，以及影响吸附处理的因素进行了试验研究。得出如下结论：

(1) PAC 吸附饱和时间为 30min。

(2) PAC 的最佳投量为 3g/L，CuO 催化臭氧氧化处理 30min 后加 3g/L PAC 吸附饱和时，COD 及 TOC 的去除率均达到单纯催化氧化处理 120min 时的处理效果。可见，在达到同等处理效果的情况下，CuO 催化臭氧氧化+PAC 吸附比单纯催化氧化节省了 60min 的时间。

(3) 随温度上升吸附效果提高，但温度对吸附效果的影响幅度不大，故反应最佳温度可以设为常温。

(4) 随 pH 上升吸附效果下降，吸附反应最佳 pH=2。

第六章 结论与展望

本文主要研究了垃圾渗滤液的非均相催化臭氧氧化技术，分别采用粉末状氧化铜和小球形颗粒状活性氧化铝作为臭氧氧化反应中的催化剂，催化臭氧氧化深度处理天津市双口垃圾填埋场渗滤液生物处理出水。

6.1 结论

(1) CuO 催化臭氧氧化部分结论

①在 COD 和 TOC 的去除方面 CuO 催化臭氧的效果比单纯臭氧氧化更为理想，催化臭氧处理 180min 后出水的 COD 去除率超过 70%，TOC 去除率达到 68%，而单纯臭氧氧化处理 180min 出水 COD 及 TOC 的去除率分别为 40%和 38%。

②通过对各种影响因素的研究总结出，CuO 催化臭氧氧化处理垃圾渗滤液的最佳反应条件是：在常温，进水 COD 浓度较低，进水不需调节 pH 的条件下，催化剂 CuO 的投量为 0.1g/L，并通过搅拌使 CuO 在反应器中呈悬浮状态，臭氧通量 6.72mg/min，反应 120min。

③通过对反应速率公式的推导得出 CuO 催化臭氧氧化的反应速率方程为：
$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_3 + \frac{k_d}{R})[O_3][M]$$
。然后对各个反应因素进行动力学分析，总结出的宏观反应速率方程为 $[COD]_t = [COD]_0 e^{-6.89[CuO]^0.0467 [O_3]^1.5381 [COD]_0^{-0.7257} [CT]^{-0.5491} t}$ ，经试验验证该方程的准确性较好。

④研究了该方法对渗滤液可生化性的改善，发现反应前 120min BOD/COD 虽反应时间呈上升趋势，120min BOD/COD 升至峰值 0.083，120min 后 BOD/COD 开始下降。总体看来该方法虽对渗滤液的可生化性有所改善但效果不理想，处理后渗滤液的 BOD/COD 数值仍然很小，渗滤液经处理后还处在难生物降解的范围。

(2) 活性 Al₂O₃ 催化臭氧氧化部分结论

①活性 Al₂O₃ 作为催化剂其催化性能良好，与单纯臭氧相比处理效果提高了很多，处理 180min 后出水 COD 及 TOC 去除率分别为 70.4%和 68.1%，而在相同反应条件下单纯臭氧氧化 180min 后 COD 及 TOC 去除率只达到 40%和 38%。另外，与 CuO 催化相比 Al₂O₃ 催化氧化处理后 COD 的去除效果稍差，但相差不多，而在 TOC 去除方面比 CuO 催化稍好。

②臭氧通量对活性 Al_2O_3 催化效果的影响趋势是，随臭氧通量增加，处理效果先升高后降低，峰值出现在臭氧通量为 $6.72\text{mg}/\text{min}$ 的时候。

③pH 对活性 Al_2O_3 催化效果的影响趋势与其对 CuO 催化效果的影响趋势类似。

(3) CuO 催化臭氧氧化+PAC 吸附部分结论

试验中将 CuO 催化臭氧氧化处理 30min 后的渗滤液加入 PAC 吸附。结论如下：

①PAC 吸附饱和时间为 30min。

②PAC 的最佳投量为 $3\text{g}/\text{L}$ ， CuO 催化臭氧氧化处理 30min 后加 $3\text{g}/\text{L}$ PAC 吸附饱和时，COD 及 TOC 的去除率均达到单纯催化氧化处理 120min 时的处理效果。可见，在达到同等处理效果的情况下， CuO 催化臭氧氧化+PAC 吸附比单纯 CuO 催化氧化节省了 60min 的时间。

③随温度上升吸附效果提高，但温度对吸附效果的影响幅度不大，故反应最佳温度可以设为常温。

④随 pH 上升吸附效果下降，吸附反应最佳 $\text{pH}=2$ 。

6.2 展望

本文所研究的非均相催化臭氧氧化技术其中的固体催化剂易于与水分离、便于连续操作，可以克服均相催化臭氧氧化技术中催化剂流失，并且引入金属离子的问题。所以非均相催化臭氧氧化是一种很有发展前景的新型高级氧化方法。

本试验初步研究了 CuO 及活性氧化铝作为催化剂的非均相催化臭氧氧化，今后如果有条件可以在催化剂的制备方面作进一步的研究，考虑采用其他类型的非均相催化剂，如负载型的金属氧化物催化剂，即将本试验中所研究的两种催化剂结合起来，在活性氧化铝颗粒表面负载 CuO 。

另外，本文第三章的动力学推导所得出的反应速率方程经实际验证后发现，所得理论公式与实际试验结果较为吻合，尤其是处理过程的前 60min 试验结果与理论结果非常吻合，几乎一致。不过，反应 60min 后，试验结果与理论结果还有些偏差，这一问题应在今后的研究中进一步完善，建议可以将反应速率方程分成两个部分拟合求解，第一部分为 0~60min，第二部分为 60~180min，其中第一部分可沿用所得出的反应速率方程，第二部分可以重新建立一个模型拟合求解，这样就能使所得的反应速率方程更为精确。

参考文献

- [1] 刘可, 城市垃圾渗滤液的特性分析及厌氧处理试验研究, 硕士论文, 西安建筑科技大学, 2004
- [2] 黄报远, 金腊华, 卢显妍等, 臭氧化对垃圾填埋场后期渗滤液的预处理研究[J], 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(4): 103~106
- [3] 刘书俊, 垃圾渗滤液污染处理的现状及对策[J], 长江建设, 2001, 37(3): 36~37
- [4] 霍贞, 王芬, 季民, 污泥破解技术的研究与进展[J], 工业水处理, 2005, 25(9): 16~19
- [5] 崔喜勤, 一体式好氧膜生物法处理城市垃圾渗滤液的试验研究, 硕士论文, 西安建筑科技大学, 2004
- [6] 张兰英, 张德安, 垃圾渗沥液中有机污染物的污染及去除[J], 中国环境科学, 1998, 18(2): 184~188
- [7] 郑雅杰, 我国城市垃圾渗滤液量预测与污染防治对策[J], 城市环境与城市生态, 1997, 10(1): 29~33
- [8] A.M.Martin, *Biological degradation of wastes*(First Edition), London: Elsevier Applied Science, 1991
- [9] E.S.K Chian, *Sanitary landfill leachate and their treatment*[J], J.E.F, 1976, 102(2): 400~413
- [10] M.P. Scott, *Leachate treatment options*[J], *Solid Waste Management*, 1981, 10(1): 13~24
- [11] Geenens D, Bixio B, Thoeye C, *Combined ozone-activated sludge treatment of landfill leachate*[J], *Water Sci. Tech*, 1999, 44(2-3):359~365
- [12] 邹长伟, 徐美生, 黄虹等, 垃圾填埋场渗滤液的处理技术[J], 环境与开发, 2001, 16(3): 23~25
- [13] Martin Craig D. , Johnson Keith D. , Moshiri Gerald A. , *Performance of a constructed wetland leachate treatment system at the chunchula landfill, mobile county, Alabama*, *Water Sci. Tech*, 1999, 40(3): 67~74
- [14] 周吉林, 垃圾填埋场渗滤水的处理技术[J], 环境污染与防治, 2001,23(4): 187~189
- [15] Tjasa Bulc, Danijel Vrhovsek, Vlasta Kukanja, *The use of constructed wetland for landfill leachate treatment*[J], *Water Sci. Tech*, 1997, 35(5): 301~306

- [16] 赵宗升, 刘鸿亮, 李炳伟等, 垃圾填埋场渗滤液污染的控制技术[J], 中国给水排水, 2000, 16(6): 20~23
- [17] 杨霞, 杨朝晖等, 城市生活垃圾填埋场渗滤液处理工艺的研究[J], 环境工程, 2000, 18(5): 12~14
- [18] 渠永生, 夏立江, 赵凤秋, 二氧化氯在低浓度垃圾渗滤液深度处理中的应用研究[J], 农业环境科学学报, 2006, 25(增刊): 632~634
- [19] 弓晓峰, 樊华等, 紫外光氧化法深度处理垃圾渗滤液的研究[J], 环境保护, 2003, (3): 15~17
- [20] 余以雄, 罗亚田, 查振林等, 垃圾渗滤液深度处理方法研究[J], 辽宁化工, 2004, 33(10): 609~614
- [21] 周爱姣, 陶涛, 垃圾填埋场渗滤液物化处理的现状及发展趋势[J], 重庆环境科学, 2001, 23(6): 67~70
- [22] 刘东, 张林, 等, 用化学絮凝法处理垃圾渗滤液的试验研究[J], 环境卫生工程
- [23] 沈耀良, 王宝贞, 垃圾渗滤液的混凝-吸附预处理研究[J], 中国给水排水, 1999, (11): 10~15
- [24] 王里奥, 黄本生等, 光催化氧化处理生活垃圾渗滤液[J], 中国给水排水, 2003, 19(6): 56~5
- [25] 王敏, 李小明等, 催化电解法处理垃圾渗滤液的研究[J], 环境科学与技术, 2002, 25(2): 17~19
- [26] Koga M., Kaokani K., Shinohara R. Laborator-scale ozonation of water contaminated with trace pesticides [J], Wat Sci. Tech, 1992, 26(9-11): 2257~2260
- [27] Meijeirs R. T., Oderwald-Muller E. J., Nuhm P. A., et al. Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation[J], Ozone Sci. Eng, 1995, 17: 673~686
- [28] C.G.Hewes, R.R.Davinson. Renovation of Waste Water by Ozonation Water[J], AICHE Symposium Series, 1972, 69: 71
- [29] Legube B., Karpel N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment[J], Catalysis Today, 1999, 53: 61~72
- [30] Reckhow D., Knocke W., Kearney M., et. al. Oxidation of iron and manganese by ozone[J], Ozone Sci. Eng, 1991, 13: 675~695
- [31] Toni S. The oxidation of manganese and disinfection by ozonation in water purification processing[J], Ozone Sci. Eng, 1991, 13: 623~637
- [32] Cooper C., Burch R. An investigation of catalytic ozonation for oxidation of halocarbons in drinking water preparation[J], Wat. Res, 1999, 33(18): 3695~3700

- [33] H Paillard, M Dore, et al, Prospects concerning Applications of Catalytic Ozonation in Drinking Water Treatment[C], 10th Ozone World Congress, March 1991, Monaco. Vol1, P313
- [34] R. Andreozzi, A. Insola, V. Caprio, et al, The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution[J], Appl. Catal. A: 1996, 138: 75~81
- [35] J. Ma, N. J. D. Graham, Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation: Influence of humic substances[J], Wat. Res, 1999, 33: 785~793
- [36] C. Volk, P. Roche, J. C. Koret, Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fluvic acid solution[J], Wat. Res, 1997, 31: 650~656
- [37] F. J. Beltan, F. J. Rivas, R. Montero-de-Espinosa, Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor[J], Appl. Catal. B: 2002, 39: 221~231
- [38] F. J. Beltrín, J. Rivas, P. Alvarez, Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on activated carbon[J], Ozone Sci. Eng, 2002, 24: 227~237
- [39] C. H. Ni, J. N. Chen, Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst[J], Water Sci. Tech, 2001, 43: 213~220
- [40] Mathias Ernst, Franck Lurot, Jean-Christophe Schrotter, Catalytic Ozonation of Refractory Organic Model Compounds in Aqueous Solution by Aluminum Oxide[J] Appl. Catal. B: 2004, 47: 15~25
- [41] Jong-Sup Park, Heechul Choi, Jaewon Cho, Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) during catalytic ozonation[J], Wat. Res, 2004, 38: 2285~2292
- [42] Winn-Jung Huang, Guor-Cheng Fang, Chun-Chen Wang, A nanometer-ZnO catalyst to enhance the ozonation of 2, 4, 6-trichlorophenol in water[J], Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects, 2005, 260: 45~51
- [43] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会, 水和废水监测分析方法(第三版), 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- [44] Barbara Kasprzyk-Hordern, Maria Zioek, Jacek Nawrocki, Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J], Appl. Catal. B: 2003, 46: 639-669
- [45] C. Cooper, R. Burch, Investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation[J], Wat. Res, 1999, 33: 3695~3700

- [46] J.P.Kaptijn, Ecoclear process, Results from ful-scale installations[J], *Ozone Sci. Eng.*, 1997, 19: 297~305
- [47] F.P.Logemann, J.H.J.Annee, Water treatment with a fixed bed catalytic ozonaton process[J], *Water Sci. Tech.*, 1997, 35: 353~360
- [48] 李来胜, 祝万鹏, 李中和, 催化臭氧化吸附技术去除难降解污染物[J], *中国给水排水*, 2002, 18(5): 23~25
- [49] Beltran.F.J, Rivas.F.J, Ramon.M.E, et al, A TiO_2/Al_2O_3 catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water[J], *Appl. Catal. B: Environmental*, 2004, 47: 101~109
- [50] Andreozzi.R, Insola.A, Capfio.V, et al, The use of manganese dioxide at a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution[J], *Appl. Catal. A: General*, 1996, 38: 75~81
- [51] Beltran.F.J, Rivas.F.J, Ramon.M.E, et al, Ozone enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts, 2, Heterogeneous catalytic ozonation[J], *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42: 3218~3224
- [52] Fu.H.X, Karpel.N, Legube.B, et al, Catalytic ozonation of chlorinated carboxylic acids with Ru/CeO_2-TiO_2 catalyst in the aqueous system[J], *New J. Chem.*, 2000, 26: 1662~1666
- [53] Ma.J, Sui.M.H, et al, Removal of refractory organic micro pollutants from water by activated carbon—catalysed ozonation[A].*Advances in Ozone Science and Engineering*, 16th Ozone world congress[C], Hong Kong, China: 2002 A, 176~184
- [54] Tong.S.P, Leng.W.H, Zhang.J.Q, et al, Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid[J], *Ozone Sci. Eng.*, 2002, 24: 117~122
- [55] J.Hoigne, H.Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I.Non-dissociating organic compounds[J], *Wat. Res.*, 1983, 17: 173~183
- [56] Glaze.W.H, J.W.Kang, Chemical models of advanced oxidation processes, proceedings symposium on advanced oxidation processes[M], Wastewater Technology Center of Environment Canada, Burlington, Ontario, Canada, 1990
- [57] Glaze.W.H, J.W.Kang, D.H.Chapin, The chemistry of water treatment processes in volving Ozone, Hydrogen Peroxide, and Ultraviolet Radiation[J], *Ozone Sci. Eng.*, 1987, 9(4): 335~342
- [58] 雷乐成, 汪大晕, 水处理高级氧化技术[M], 北京:化学工业出版社, 2001
- [59] 李明波, 光化学氧化法处理垃圾渗滤液研究, 硕士学位论文, 西安建筑科技大学, 2004

- [60] Ernst.M, et al, Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide[J], Appl. Catal. B: Environmental, 2004, 47: 15~25
- [61] 张燕, 谢虹, 贾文波等, 活性氧化铝除氟剂的再生性能研究[J], 武汉大学学报(理学版) 2005, 51(4): 457~460
- [62] 张玉蕴, 活性炭在污水处理中的应用[J], 山西建筑, 2003, 29(2): 112~113
- [63] 贾海涛, MBR-PAC工艺处理城市垃圾填埋场渗滤液的试验研究, 硕士学位论文, 武汉大学, 2004
- [64] 叶炳林, 活性炭催化氧化法去除废水中COD的研究[J], 化工环境, 1989, 9(3): 136~141
- [65] 韦朝海等, 活性炭处理含氰废水机理研究[J], 华南理工大学学报, 1994, 22(5): 1~9
- [66] 叶忠等, 活性炭催化氧化处理味精废水中COD的研究[J], 温州师范学院学报, 1997(6): 69~71

发表论文和参加科研情况说明

发表的论文:

- [1]张昕, 季民, 刘卫华, 潘留明. CuO 催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液的反应条件[J], 工业水处理 (已投稿)
- [2]刘卫华, 季民, 张昕, 杨洁. 催化臭氧氧化去除垃圾渗滤液中难降解有机物的研究[J], 环境化学, 2007, 26 (1): 58~61
- [3]潘留明, 季民, 王苗苗, 张昕, 陆彬. TiO₂ 纳米管的制备及对 O₃ 的催化性能[J], 化工学报 (已录用)

参与的科研项目:

废水与微污染水处理创新技术研究, 教育部天南大合作项目, 2005~2007

致 谢

本论文的工作是在我的导师季民教授的悉心指导下完成的，季民教授严谨的治学态度和科学的工作方法给了我极大的帮助和影响。在此衷心感谢两年来季老师对我的关心和指导。

在实验室工作期间，各位师兄师姐以及我的同学们在科研和生活方面都给予了我很大的帮助，在此由衷地感谢曾经和我一起奋战在实验室里的刘卫华、薛玉伟、杨洁、张楠、卢珊、王苗苗、牛育辉师姐，潘留明、陆彬、张亮师兄，还有我的同学韩育红、王启童、杨拓、魏燕杰。特别要感谢我们实验室的金满老师，兢兢业业、不厌其烦地为我们打理着实验室里的大事小情，给我们创造了良好的实验环境。

感谢我六年的室友张莹，在生活中对我的照顾。

另外也感谢我的父母和我的男朋友，他们的鼓励和支持使我能够在学校专心完成我的学业。