

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201911032



硅藻土负载纳米 Fe_3O_4 催化臭氧处理 渗滤液膜滤浓缩液混沉出水

袁鹏飞, 刘亚琦, 张寒旭, 何争光

(郑州大学 水利科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 以垃圾渗滤液膜滤浓缩液混沉出水为研究对象, 制备硅藻土负载纳米 Fe_3O_4 作为催化剂催化臭氧处理浓缩液. 考察溶液初始 pH 值、臭氧体积流量和催化剂投加量对处理效率的影响. 结果表明: 在溶液初始 pH 值为 7, 臭氧体积流量为 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 催化剂投加量为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间为 90 min 时, 化学需氧量 (COD) 和 UV_{254} 去除率分别为 67.8% 和 86.3%. 对进出水进行三维荧光光谱 (3D-EEM) 和气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 分析的结果表明: 经催化臭氧氧化处理以后, 浓缩液中的腐殖酸、富里酸和色氨酸等难降解物质大幅度减少; 烷烃类、酚类和杂环类物质质量分数下降, 烷烃类衍生物质量分数上升; 硅藻土负载纳米 Fe_3O_4 催化臭氧对于浓缩液有着较好的处理效果.

关键词: 纳米 Fe_3O_4 /硅藻土; 催化臭氧氧化; 膜滤浓缩液; 羟基自由基

中图分类号: X 703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5013(2020)02-0215-08

Nano- Fe_3O_4 /Diatomite Catalytic Ozone Treatment of Leachate Membrane Filtration Concentrate

YUAN Pengfei, LIU Yaqi, ZHANG Hanxu, HE Zhengguang

(College of Hydraulic Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The effluent from the landfill leachate membrane filtration concentrate was used as the research object, and the diatomite-loaded nano- Fe_3O_4 was prepared as a catalyst to catalyze the ozone treatment concentrate. The effects of initial pH of solution, volumetric flow rate of ozone, and dosage of catalyst on treatment efficiency were investigated. The results showed that when the initial pH of the solution was 7, the volumetric flow rate of ozone was $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, the dosage of catalyst was $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, and the reaction time was 90 min, the chemical oxygen demand (COD) and UV_{254} removal rates were 67.8% and 86.3%, respectively. 3D-EEM and GC-MS analyses of the influent and effluent water showed that after the catalytic ozonation treatment, the refractory substances such as humic acid, fulvic acid and tryptophan in the concentrate were greatly reduced; the mass fraction of alkanes, phenols and heterocyclics decreased, while alkane derivatives increased. It is indicated that the diatomite-loaded nano- Fe_3O_4 catalyzed ozone has a good treatment effect on the concentrate.

Keywords: nano- Fe_3O_4 /diatomite; catalytic ozone oxidation; membrane filtration concentrate; hydroxyl radicals

垃圾渗滤液是垃圾填埋场中垃圾本身的水分、填埋场的雨、雪水和其他水分的混合, 在经过垃圾层

收稿日期: 2019-11-12

通信作者: 何争光(1963-), 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事水污染控制理论与技术、水处理高级氧化技术, 以及新技术、新工艺和新材料开发的研究. E-mail: hezhengguang163@163.com.

基金项目: “十三五”国家科技重大专项水专项(2017ZX07602-001-002)

和覆土层所形成的一种高浓度的有机废水. 随着 GB 16889—2008《生活垃圾填埋场污染控制标准》的实施, 为了实现垃圾渗滤液废水处理的达标排放, 膜工艺被普遍应用于垃圾渗滤液的深度处理中. 但是膜工艺的使用又带来了新的问题——膜滤浓缩液的处理^[1]. 目前, 垃圾渗滤液膜滤浓缩液的处理方法包括外运、蒸发、回灌和高级氧化处理等^[2]. 外运和回灌只是实现污染物的转移, 并未解决浓缩液的污染问题, 而蒸发技术会带来设备腐蚀、能耗高等问题^[3]. 相比之下, 高级氧化技术能够利用羟基自由基的强氧化性有效去除膜滤浓缩液中的难降解有机物, 且反应过程灵活易控制, 成为国内外研究的重点^[4]. Zhao等^[5]利用 UV-Fenton 法对垃圾渗滤液纳滤浓缩液进行处理; 唐国卿等^[6]采用混凝+多段臭氧/生物活性炭相结合的高级氧化组合工艺处理垃圾渗滤液的 NF 膜浓缩液. 催化臭氧氧化相对于单独臭氧处理的氧化能力更强, 但其应用受催化剂的影响较大.

纳米 Fe_3O_4 催化剂已经被证明能有效地催化臭氧处理一些难降解的有机物^[7]. 相对于传统的臭氧催化剂, 纳米 Fe_3O_4 催化剂不仅具有较高的催化活性, 而且具有磁性, 便于回收. 但是, 纳米 Fe_3O_4 本身具有团聚作用, 影响了其利用效率, 通常用固体材料负载纳米 Fe_3O_4 , 增加其分散性. 本文制备硅藻土负载纳米 Fe_3O_4 (以下称 n- Fe_3O_4 /硅藻土), 将其作为臭氧催化氧化的催化剂, 采用催化臭氧氧化作为预处理技术, 对郑州市某垃圾渗滤液处理厂产生的垃圾渗滤液膜滤浓缩液混凝沉淀出水进行处理, 并优化实验条件, 以达到最佳的 COD_{Cr} 和 UV_{254} 去除效果.

1 实验部分

1.1 实验用水

实验用水取自郑州市某垃圾综合处理厂膜处理工艺处理垃圾渗滤液, 其在生化出水过程中产生的膜滤浓缩液. 原水的颜色为棕黑色, 其 COD 值为 $2\ 800\sim 3\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值为 8 左右, 经混凝沉淀预处理后, COD 值为 $2\ 100\sim 2\ 200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度为 $80\sim 100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- 质量浓度为 $30\sim 35\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_2^- 质量浓度为 $10\sim 20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.2 催化剂的制备

臭氧催化剂为 n- Fe_3O_4 /硅藻土, 采用共沉淀的方法制备. 将 10.0 g 的硅藻土加入到含有 750 mL 蒸馏水的锥形瓶中, 搅拌, 通入氮气 30 min 以除去蒸馏水中的溶解氧和锥形瓶中的氧气. 在 $90\ ^\circ\text{C}$ 水浴的条件下, 加入定量的 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 剧烈搅拌下利用蠕动泵以 $10\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率将 NaOH 和 NaNO_3 (质量分数比为 1:1) 的混合溶液加入到锥形瓶中; 待混合溶液加入完全后, 继续于 $90\ ^\circ\text{C}$ 中水浴 1 h, 然后冷却至室温. 在超声的条件下, 用乙醇和去离子水交替洗涤几次, 倒掉上清液, 最后的固体置于真空烘箱中 $60\ ^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 得到 n- Fe_3O_4 /硅藻土固体. 以同样的方法制备了 n- Fe_3O_4 颗粒^[8].

1.3 实验方法

臭氧催化氧化实验在柱状反应器(内径为 50 mm, 高为 1.2 m)中进行. 取浓缩液混凝沉淀出水 1 L, 加入 n- Fe_3O_4 /硅藻土催化剂, 搅拌均匀后置于反应器中, 通入臭氧. 臭氧由 3S-A 型臭氧发生器制备, 多余的臭氧采用质量分数为 25% 的 KI 进行收集.

1.4 分析方法

1) 三维荧光光谱(3D-EEM)分析. 采用 F-7100 型三维荧光光谱仪对原水和出水进行分析. 光谱仪的扫描范围为激发波长(λ_{EX})/发射波长(λ_{EM}) = $(220\sim 450\ \text{nm})/(250\sim 550\ \text{nm})$, 步长为 5 nm, 扫描速度为 $2\ 400\ \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[9]. 2) 气相色谱质谱联用(GC-MS)分析. 采用 GCMS-QP2010 型气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司)进行测试. 色谱条件: 气相色谱柱的初始温度为 $60\ ^\circ\text{C}$, 保持 3 min, 以 $15\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率加热至 $220\ ^\circ\text{C}$, 保持 2 min; 之后以 $20\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 $280\ ^\circ\text{C}$, 保持 6 min, 进样口的温度为 $220\ ^\circ\text{C}$. 质谱条件: SCAN 模式, 检测器电压为 0.2 kV, 溶剂延迟时间为 3 min^[10].

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的 X 射线衍射(XRD)分析

采用共沉淀法制备 n- Fe_3O_4 /硅藻土催化剂和 n- Fe_3O_4 , 并进行 X 射线衍射(XRD)分析, 结果如图 1

所示. 从图 1 可以看出: 所制备的 n-Fe₃O₄ 在 2θ 为 31.0°, 35.5°, 43.9°, 53.6°, 58.0° 和 62.7° 的位置出现了 6 个特征峰, 恰好对应了标准 Fe₃O₄ 卡片 (PDF # 89-0691) 中衍射峰的位置, 说明成功采用共沉淀法制备了 n-Fe₃O₄ 颗粒. 其颗粒的粒径可以通过谢乐公式^[1] 计算, 即

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta).$$

上式中: D 为颗粒直径; K 为谢乐常数; λ 为 X 射线波长; β 为半峰宽; θ 为衍射角. 经计算, 所制备的 n-Fe₃O₄ 颗粒的平均直径为 33 nm.

由图 1 可知: 硅藻土在 2θ 为 21.8° 和 36.0° 的位置有两个较大的特征峰, 而所制备的 n-Fe₃O₄/硅藻土催化剂实现了 n-Fe₃O₄ 和硅藻土的特征峰的叠加. 负载了 n-Fe₃O₄ 后, 硅藻土在 2θ=21.8° 处的特征衍射峰的强度减弱, 分析认为是受所负载的 n-Fe₃O₄ 的影响. 另一方面, n-Fe₃O₄/硅藻土催化剂的特征衍射峰仍然存在 n-Fe₃O₄ 的 6 个特征衍射峰, 证明 n-Fe₃O₄ 颗粒成功负载到了硅藻土上.

2.2 催化剂的扫描电镜 (SEM) 和 X-射线能谱 (EDX) 表征

对催化剂进行了扫描电镜 (SEM) 和 X-射线能谱 (EDX) 表征, 结果如图 2~3 所示.

由图 2(a) 可知: 制备的 n-Fe₃O₄ 呈颗粒状, 且相互聚集在一起, 其颗粒的直径约为 30~35 nm, 这与 XRD 计算的结果相似. 由图 2(b) 可知: 硅藻土呈现圆饼状, 且上面有许

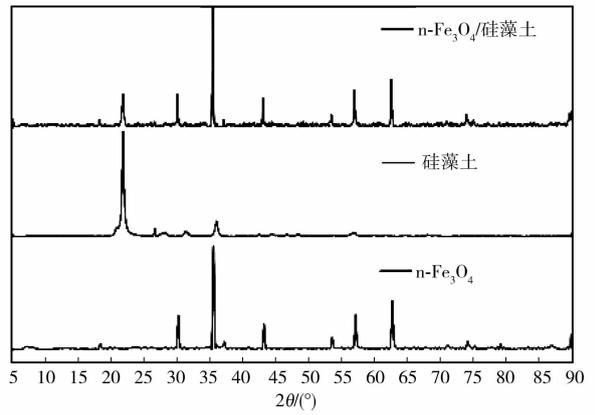
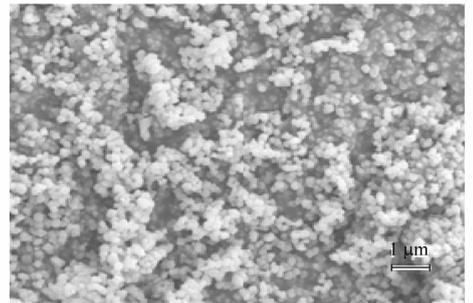
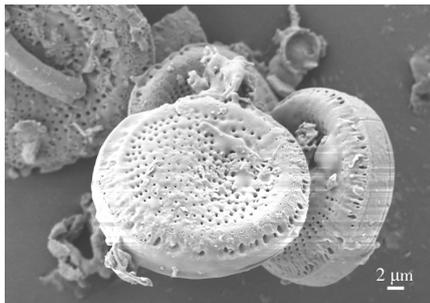


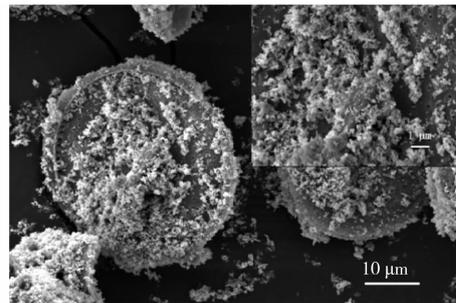
图 1 催化剂的 XRD 图
Fig. 1 XRD pattern of catalyst



(a) n-Fe₃O₄



(b) 硅藻土

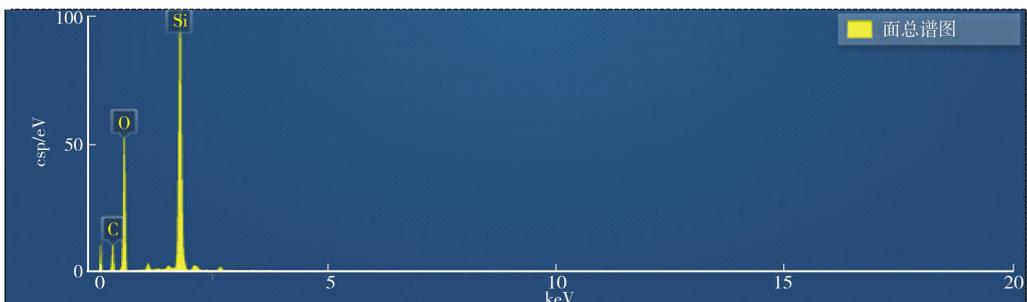


(c) n-Fe₃O₄/硅藻土

图 2 催化剂的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of catalyst

多孔隙. 由图 2(c) 可知: n-Fe₃O₄ 颗粒成功负载在硅藻土上, 通过局部放大的 SEM 图, 可以看出硅藻土负载 n-Fe₃O₄ 后, 其粗糙度增加, 所负载的 n-Fe₃O₄ 颗粒较负载前其分散性更好.



(a) 硅藻土

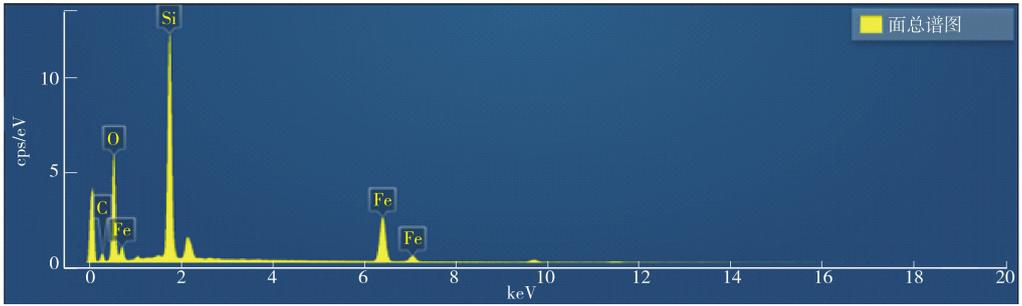
(b) $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ /硅藻土

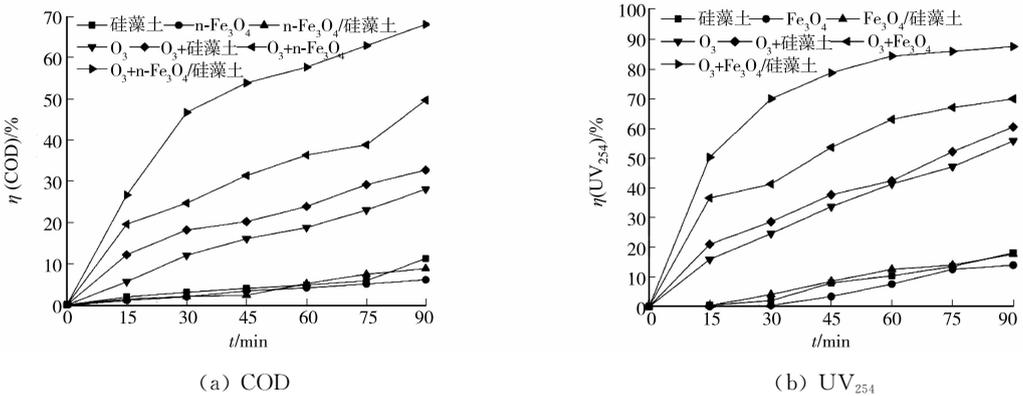
图3 催化剂的EDX图

Fig. 3 EDX image of catalyst

由图3可知:硅藻土的成分主要是二氧化硅,还含有部分C元素.所制备的 $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ /硅藻土催化剂的EDX中,除了硅藻土的Si、O和C元素,只含有Fe和O元素,证明 $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ /硅藻土催化剂制备成功.

2.3 臭氧催化氧化工艺优化实验

2.3.1 处理方法 采用不同方法进行膜滤浓缩液的处理实验,测定出水的COD值和 UV_{254} 值,结果如图4所示.图4中: $\eta(\text{COD})$, $\eta(\text{UV})$ 分别为COD和 UV_{254} 的去除率; t 为反应时间(下同).



(a) COD

(b) UV_{254}

图4 不同处理方法对垃圾渗滤液膜滤浓缩液处理效果的影响

Fig. 4 Effects of different treatment methods on treatment effect of landfill leachate membrane filtration concentrate

由图4可知:单独依靠材料的吸附作用对膜滤浓缩液混沉出水的处理效果有限,且单独使用硅藻土时处理效果最好,其COD和 UV_{254} 的去除率分别为11.3%和18.2%.这是因为硅藻土为多孔结构,具有一定的吸附作用.朱勇等^[12]的研究也证实硅藻土对于浓缩液中的有机物有吸附作用.当硅藻土负载 $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 后,其孔隙反而被 $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒填充,对有机物的吸附能力下降.

单独使用臭氧氧化处理浓缩液时,其COD仅为28.1%,而将硅藻土作为催化剂催化臭氧处理浓缩液时发现,在扣除硅藻土本身的吸附作用后,其COD和 UV_{254} 去除率提升很小,说明硅藻土基本没有催化活性.采用 $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 作为臭氧催化剂较单独臭氧处理,其COD的去除率提升了20%,说明 $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 具有较强的催化臭氧分解的能力.采用 $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ /硅藻土催化臭氧处理膜滤浓缩液混沉出水时COD和 UV_{254} 去除率最高,分别为68.2%和87.5%,相对于单独臭氧和 $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 作为催化剂时的处理效果有了很大提升,说明 $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ /硅藻土具有较强的催化活性.分析认为,比表面积较高的硅藻土负载 $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 后,降低了 $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 的团聚作用,增大了 $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 与臭氧的接触,提升了催化处理的效果,这也与Ma等^[13]的研究结果一致.

2.3.2 pH值 控制臭氧的体积流量为 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,催化剂投加量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,分别调节初始溶液的 $\text{pH}=3,5,7,9$ 和11,反应时间为90 min,测定出水的COD和 UV_{254} 去除率的变化,如图5所示.

由图5可知:在中性和碱性的环境中,臭氧催化氧化处理膜滤浓缩液取得了较好的结果.当初始溶液的 pH 值为3时,COD和 UV_{254} 的去除率仅为33.5%和68.1%;随着 pH 值的增加,COD和 UV_{254} 的去除率也增加;当 pH 值为7时,COD和 UV_{254} 的去除率最高,分别为68.7%和86.8%.分析认为,在酸

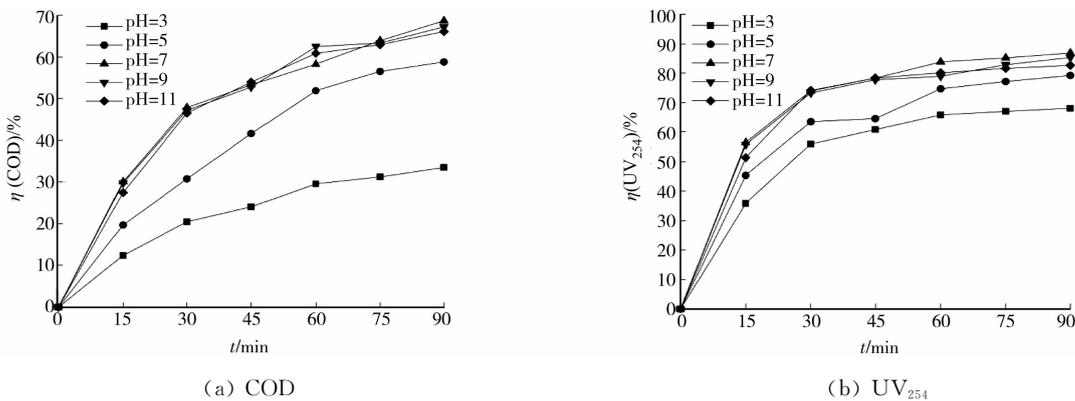


图 5 pH 值对垃圾渗滤液膜滤浓缩液处理效果的影响

Fig. 5 Effect of pH value on treatment effect of landfill leachate membrane concentrate

性的环境下,主要是臭氧的直接氧化发挥主导作用;而在中性偏碱性的环境中,由于 $-\text{OH}$ 的作用,羟基自由基氧化发挥主导地位,且羟基自由基的氧化电位远高于臭氧分子.所以,间接氧化作用较单独臭氧氧化作用强,其 COD 和 UV_{254} 的去除效果在中性碱性环境下更好,这也与 Cortez 等^[14]的研究结果一致.基于成本的考虑,确定溶液的最佳初始 pH 值为 7.

2.2.3 臭氧体积流量 调节溶液的初始 pH 值为 7,催化剂投加量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,通过控制电子流量计来调节臭氧的体积流量(Q),结果如图 6 所示.

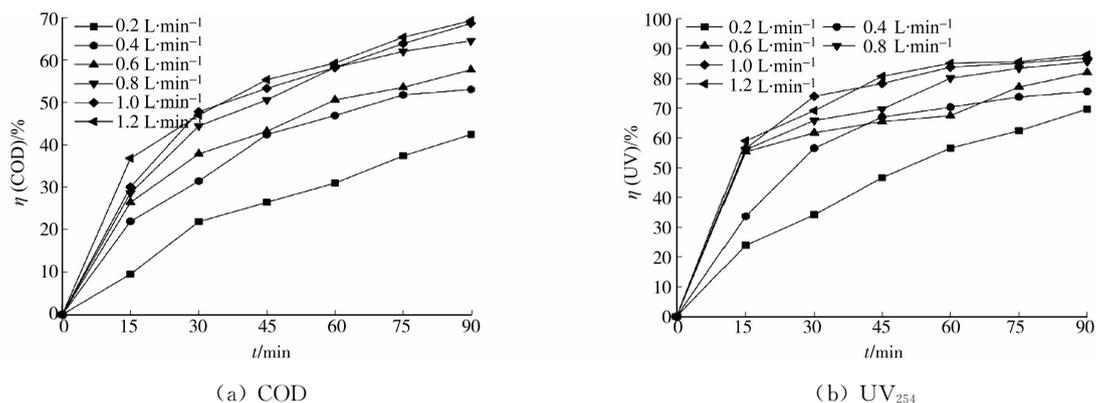


图 6 臭氧体积流量对垃圾渗滤液膜滤浓缩液处理效果的影响

Fig. 6 Effect of ozone volume flow on treatment effect of landfill leachate membrane concentrate

由图 6 可知:随着臭氧体流量的增加,COD 和 UV_{254} 去除率也逐渐提高,当臭氧体流量为 $1.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,COD 和 UV_{254} 去除率达到最大值,分别为 69.3% 和 88.0% .分析认为,臭氧体流量的增加促进了臭氧分子向液相中的传质,使得反应溶液中臭氧的浓度上升,单位体积水样中溶解的臭氧增多,其在催化剂作用下分解产生的羟基自由基增多,提高了浓缩液中有机的降解效率.当臭氧体流量为 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,COD 和 UV_{254} 去除率分别为 68.7% 和 86.7% ,较 $1.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时差距很小.分析认为,继续增加臭氧的体流量,虽然提高了反应体系中臭氧的浓度,但臭氧的有效利用率降低,这也与侯森等^[15]关于催化臭氧试验的研究结果一致.基于处理成本的考虑,确定实验的最佳臭氧体流量为 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.2.4 催化剂投加量 调节溶液的初始 pH 值为 7,通过电子流量计调节臭氧的体流量为 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,添加不同剂量的催化剂,其膜滤浓缩液的 COD 和 UV_{254} 去除效果,如图 7 所示.

由图 7 可知:随着催化剂投加量从 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,其 COD 去除率也从 35.3% 增加至 67.8% .分析认为,催化剂投加量较高时,可能会提供更多的表面积和催化活性位点,从而增强臭氧与 $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 之间的反应而促进羟基自由基的生成.但是,随着催化剂的投加量从 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $1.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,COD 和 UV_{254} 去除率增长并不是特别明显.分析认为,在臭氧投加量恒定时,过量的投加 $n\text{-Fe}_3\text{O}_4$ /硅藻土催化剂可能会降低单位面积内臭氧的浓度,导致催化效率降低,这也与 Chen 等^[16]的研究结果一致.基于催化处理效果和催化剂的成本,研究中确定催化剂最佳投加量为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,此时 COD

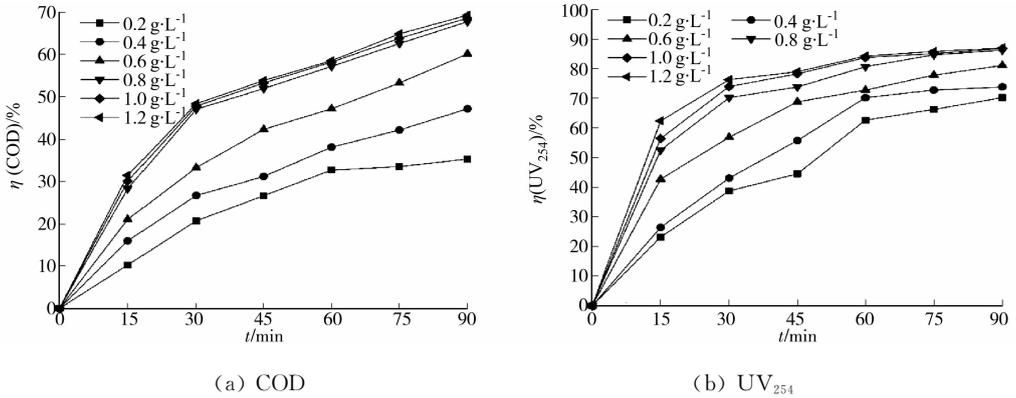


图7 催化剂投加量对垃圾渗滤液膜滤浓缩液处理效果的影响

Fig. 7 Effect of catalyst dosage on treatment effect of landfill leachate membrane filtration concentrate

和 UV_{254} 去除率分别为 67.8% 和 86.3%。

2.4 处理前后废水有机物降解过程和机理分析

2.4.1 催化机理分析 TAN 等^[17]的研究表明,叔丁醇能清除反应溶液中的羟基自由基,所以常被用于活性物质去除有机污染物的机理研究.通过向反应溶液中加入 5 和 10 $mmol \cdot L^{-1}$ 的叔丁醇,测得出水的 COD 去除率,如图 8 所示.

由图 8 可知:在加入 5 $mmol \cdot L^{-1}$ 叔丁醇后,浓缩液的 COD 去除率降低了 16.3%;而当加入 10 $mmol \cdot L^{-1}$ 的叔丁醇时,催化臭氧处理浓缩液的 COD 去除率仅为 35.6%,较添加叔丁醇之前降低了 32.3%.说明羟基自由基在 $n-Fe_3O_4$ /硅藻土催化臭氧氧化处理膜滤浓缩液的过程中发挥着重要作用.分析认为,纳米 Fe_3O_4 中铁元素既包含二价铁也包含三价铁,臭氧通过在 $n-Fe_3O_4$ /硅藻土催化剂表面发生氧化还原反应而生成羟基自由基,同时二价铁被氧化成三价铁后,三价铁与臭氧氧化还原过程中生成的中间产物反应而生成二价铁,从而实现二价铁的再生.这也与 Zhu 等^[18]关于纳米 $n-Fe_3O_4$ 催化机理的研究结果一致.由于羟基自由基的氧化能力比臭氧本身的氧化能力强,因此催化臭氧对于渗滤液浓缩液有着较好的处理效果.

2.4.2 三维荧光光谱 经过催化臭氧处理前后的垃圾渗滤液膜滤浓缩液三维荧光光谱(3D-EEM)的测定结果,如图 9 所示.图 9 中: λ_{EX} , λ_{EM} 分别为激发波长和发射波长.

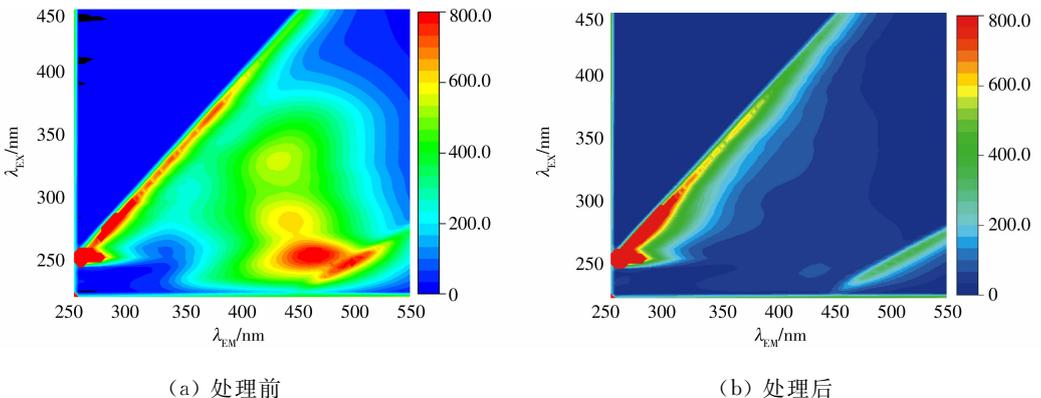


图9 催化臭氧处理前后的 3D-EEM 光谱

Fig. 9 3D-EEM spectra before and after catalytic ozone treatment

由图 9 可知:垃圾渗滤液膜滤浓缩液中难降解的有机物在光谱中主要产生了 3 个荧光较强的区域,紫外光区的富里酸荧光区域($\lambda_{EX}/\lambda_{EM} = 250 \text{ nm}/450 \text{ nm}$)、高激发波长的色氨酸荧光区域($\lambda_{EX}/\lambda_{EM} = 270$

nm/445 nm),以及腐殖酸荧光区域($\lambda_{EX}/\lambda_{EM}=335\text{ nm}/425\text{ nm}$)^[19].

由图9还可知:垃圾渗滤液膜滤浓缩液混沉出水中富里酸的质量分数较多,其峰值为823.8;色氨酸的质量分数次之,其峰值为619.5;腐殖酸的质量分数相对最少,其峰值为546.5.经过催化臭氧处理后,三类荧光性较强的有机物得到了有效降解,富里酸、色氨酸和腐殖酸的峰值分别降为172.2,20.05和22.07,其去除率分别达到79.1%,96.8%和96.0%.证明n-Fe₃O₄/硅藻土催化臭氧的处理方法对于垃圾渗滤液膜滤浓缩液中富里酸和腐殖质,以及色氨酸这类难降解的有机物取得了较好的处理效果.在最佳实验条件下,臭氧催化氧化处理时间90 min以后,膜滤浓缩液中的腐殖质和富里酸及色氨酸类这些难降解的有机物基本上都被降解为没有荧光性的物质.

2.4.3 有机物组分分析 采用气相色谱和质谱联用(GC-MS)对进出水的水样进行有机物组分分析,其结果如表1所示.

表1 膜滤浓缩液处理前后有机物组分分析

Tab.1 Analysis of organic components before and after membrane filtration concentrate treatment

有机物种类	种类/个		占比/%	
	进水	出水	进水	出水
烷烃	11	9	29.75	17.48
烷烃衍生物	1	6	1.08	41.23
烯烃	1	0	0.15	0
杂环类	7	3	40.78	12.31
酸类和酯类	5	5	15.13	20.10
酚类	2	2	12.93	3.79
醚类	1	1	0.18	2.67
醛类	0	1	0	2.42

由表1可知:垃圾渗滤液膜滤浓缩液混沉出水中的杂环类有机物占有很大的比重,如去甲乙二胺、N-(三氟乙酰基)-N,O,O',O'-四(三甲基甲硅烷基)-苯氧基-2,2'-亚甲基[6-(1,1-二甲基乙基-4-甲基)]等;烷烃类有机物次之,且长链烷烃质量分数较多,如十六烷、十八烷和二十烷等.经催化臭氧氧化处理后,水样中的有机物组成发生了很大的改变,烷烃类有机物的质量分数降低,且杂环类有机物的种类和比例下降,而烷烃类衍生物的质量分数和比例增多.分析认为,在催化臭氧氧化过程中,烷烃类有机物在羟基自由基的作用下,分解生成CO₂和H₂O,导致烷烃类有机物的质量分数降低.同时,羟基自由基能够与杂环类有机物反应,使得该类有机物开环,生成烷烃类衍生物或酸类和酚类等物质^[20].

3 结论

针对目前垃圾渗滤液膜滤浓缩液难处理的问题,研究采用硅藻土负载纳米Fe₃O₄作为催化剂,催化臭氧氧化处理膜滤浓缩液混沉出水,并得到以下4点主要结论.

1) 纳米Fe₃O₄被成功的负载到硅藻土上,且其分散性较单独的纳米Fe₃O₄有所增强,催化剂表面的粗糙度增加;相对于单独使用纳米Fe₃O₄,硅藻土负载纳米Fe₃O₄的催化活性更强,催化臭氧处理膜滤浓缩液混沉出水的效果更好.

2) n-Fe₃O₄/硅藻土催化臭氧氧化处理膜滤浓缩液混沉出水的效果较单独臭氧处理有较大的提升,最佳实验条件为溶液初始pH=7,臭氧体积流量为1.0 L·min⁻¹,催化剂投加量为0.8 g·L⁻¹,反应时间为90 min.此时,出水的COD和UV₂₅₄去除率分别为67.8%和86.3%.

3) n-Fe₃O₄/硅藻土催化臭氧处理能够将膜滤浓缩液混沉出水中的富里酸和腐殖质,以及色氨酸这类难降解的有机物分解成没有荧光特性的小分子的中间产物.

4) 臭氧催化氧化对于膜滤浓缩液混成出水中的有机物,可以达到有效降解的目的.经过处理后,出水的有机物组成和质量分数都发生了很大的改变,尤其是难降解的杂环类有机物能够开环,被降解为烷烃衍生物等易降解的物质.

参考文献:

- [1] 艾恒雨,孟棒棒,李娜,等.我国垃圾渗滤液膜浓缩液处理现状与污染控制建议[J].环境工程技术学报,2016,6(6):553-558. DOI:10.3969/j.issn.1674-991X.2016.06.080.
- [2] 张亚通,朱鹏毅,朱建华,等.垃圾渗滤液膜截留浓缩液处理工艺研究进展[J].工业水处理,2019,39(9):18-23. DOI:10.11894/iwt.2018-0876.
- [3] 张跃春,黄军,李海渊,等.垃圾渗滤液膜滤浓缩液处理技术综述与发展方向[J].广州化工,2016,44(7):38-39.

DOI:10.3969/j.issn.1001-9677.2016.07.014.

- [4] 张皓贞,张超杰,张莹,等.垃圾渗滤液膜过滤浓缩液处理的研究进展[J].工业水处理,2015,35(11):9-13. DOI:10.11894/1005-829x.2015.35(11).009.
- [5] ZHAO Jianshu,OUYANG Feng,YANG Yaxin,*et al.* Degradation of recalcitrant organics in nanofiltration concentrate from biologically pretreated landfill leachate by ultraviolet-Fenton method[J]. Separation and Purification Technology,2020,235:116076. DOI:10.1016/j.seppur.2019.116076.
- [6] 唐国卿,邱家洲,沈燕,等.臭氧高级氧化组合技术处理垃圾渗滤液浓缩液[J].中国给水排水,2016,32(8):88-91.
- [7] KERMANI M,KAKAVANDI B,FARZADKIA M,*et al.* Catalytic ozonation of high concentrations of catechol over $\text{TiO}_2@Fe_3O_4$ magnetic core-shell nanocatalyst: Optimization, toxicity and degradation pathway studies[J]. Journal of Cleaner Production,2018,192:597-607. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.04.274.
- [8] HE Juhua,ZENG Xiangkang,LAN Shenyu,*et al.* Reusable magnetic $\text{Ag}/\text{FeN-TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ composite for simultaneous photocatalytic disinfection of *E. coli* and degradation of bisphenol A in sewage under visible light[J]. Chemosphere,2019,217:869-878. DOI:10.1016/j.chemosphere.2018.11.072.
- [9] YANG Xiaofang,MENG Liao,MENG Fangang. Combination of self-organizing map and parallel factor analysis to characterize the evolution of fluorescent dissolved organic matter in a full-scale landfill leachate treatment plant[J]. Science of The Total Environment,2019,654:1187-1195. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.11.135.
- [10] LI Jiuyi,ZHAO Lei,QIN Lele,*et al.* Removal of refractory organics in nanofiltration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photoFenton processes[J]. Chemosphere,2016,146:442-449. DOI:10.1016/j.chemosphere.2015.12.069.
- [11] ZENOU V Y,BAKARDJIEVA S. Microstructural analysis of undoped and moderately Sc-doped TiO_2 anatase nanoparticles using Scherrer equation and Debye function analysis[J]. Materials Characterization,2018,144:287-296. DOI:10.1016/j.matchar.2018.07.022.
- [12] 朱勇,王晨谦,龙於洋.硅藻土对填埋场膜滤浓缩液吸附处理效果研究[J].水处理技术,2019,45(6):97-100. DOI:10.16796/j.cnki.1000-3770.2019.06.021.
- [13] MA Cui,YUAN Pengfei,JIA Shengyong,*et al.* Catalytic micro-ozonation by Fe_3O_4 nanoparticles @ cow-dung ash for advanced treatment of biologically pre-treated leachate[J]. Waste Management,2019,83:23-32. DOI:10.1016/j.wasman.2018.10.045.
- [14] CORTEZ S,TEIXEIRA P,OLIVERIRA R,*et al.* Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments[J]. Journal of Environmental Management,2011,92(3):749-755. DOI:10.1016/j.jenvman.2010.10.035.
- [15] 侯森,马翠,贾胜勇,等.牛粪炭@ Fe_3O_4 催化臭氧处理煤气化废水的特性实验[J].华侨大学学报(自然科学版),2019,40(3):356-362. DOI:10.11830/ISSN.1000-5013.201902009.
- [16] CHEN Hai,WANG Jianlong. Catalytic ozonation of sulfamethoxazole over $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ composites[J]. Chemosphere,2019,234:14-24. DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.06.014.
- [17] TAN Xiuqin,WAN Yifeng,HUANG Yajing,*et al.* Three-dimensional MnO_2 porous hollow microspheres for enhanced activity as ozonation catalysts in degradation of bisphenol A[J]. Journal of Hazardous Materials,2017,321:162-172. DOI:10.1016/j.jhazmat.2016.09.013.
- [18] ZHU Shumin,DONG Bingzhi,YU Yanghai,*et al.* Heterogeneous catalysis of ozone using ordered mesoporous Fe_3O_4 for degradation of atrazine[J]. Chemical Engineering Journal,2017,328:527-535. DOI:10.1016/j.cej.2017.07.083.
- [19] CHEN Weiming,GU Zhepei,WEN Peng,*et al.* Degradation of refractory organic contaminants in membrane concentrates from landfill leachate by a combined coagulation-ozonation process[J]. Chemosphere,2019,217:411-422. DOI:10.1016/j.chemosphere.2018.11.002.

(责任编辑:黄仲一 英文审校:刘源岗)