

# 臭氧基高级氧化法深度处理餐厨沼液的研究

李明慧<sup>1</sup>, 田敏慧<sup>2</sup>, 阎登科<sup>2</sup>, 陈晓蕾<sup>2</sup>, 李海松<sup>1\*</sup>

(1. 郑州大学生态与环境学院, 河南 郑州 450000; 2. 知和环保科技有限公司, 河南 郑州 450000)

**摘要:** 采用臭氧基高级氧化法处理难生化降解的餐厨沼液生化段出水。考察了废水处理的 pH、氧气流量、反应器气压和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量等对餐厨沼液降解效果的影响。结果表明, 随着 pH 的升高、反应器气压和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增加, 出水 COD 降低; 在 pH 为 7.8、氧气流量为 1 L/min、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 2 mL 时餐厨沼液降解效果最好, 出水 COD 可降低到 19.7 mg/L, 其 COD 去除率为 84.31%, 达到《城镇污水处理厂水污染物排放标准》(DB 11/890—2012) 一级 A 标准 (COD ≤ 50 mg/L)。

**关键词:** 餐厨沼液; 深度处理; O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 催化臭氧氧化

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)04-0197-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.037

## Deep treatment of anaerobic digestion effluent of kitchen by ozone-based advanced oxidation process

LI Ming-hui<sup>1</sup>, TIAN Min-hui<sup>2</sup>, YAN Deng-ke<sup>2</sup>, CHEN Xiao-lei<sup>2</sup>, LI Hai-song<sup>1\*</sup>

(1. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China;

2. Zhihe Environmental Protection Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** An ozone-based advanced oxidation process is taken to treat with the refractory effluent that comes from a kitchen anaerobic digestion membrane bioreactor (MBR) and is difficult to be degraded by bio route. The influences of pH value, oxygen flow rate, reactor pressure, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on the treatment effect of the refractory effluent are investigated. Experimental results show that the content of COD (chemical oxygen demand) in treated effluent decreases with increasing pH value, reactor pressure, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage. The best treatment performance is achieved when pH is 7.8, oxygen flow rate is 1 L·min<sup>-1</sup>, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage is 2 mL. COD content in effluent reduces to 19.7 mg·L<sup>-1</sup> and the removal rate of COD reaches 84.31%. This treatment result meets the Class A standard (COD ≤ 50 mg COD) of China's "Discharge Standards of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plants" (DB 11/890—2012).

**Key words:** anaerobic digestion effluent of kitchen; deep treatment; O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; catalytic ozonation

餐厨沼液是餐厨垃圾处理厂厌氧发酵产生沼气后生成的副产物, 具有不稳定性强、成分复杂和污染物浓度高等特点<sup>[1]</sup>。经过膜生物反应器 (MBR) 处理后仍然具有较高的污染物浓度, 无法满足排放标准, 因此需要进一步进行处理<sup>[2-3]</sup>。臭氧氧化法作为一种工业废水深度处理的方法, 具有高效脱色和无副产物等优点<sup>[4-5]</sup>。采用臭氧氧化法处理餐厨沼液有望实现对大分子有机污染物和腐殖质的高效降解<sup>[6-7]</sup>。但关于臭氧氧化法深度处理餐厨沼液的相关报道较为有限, 且臭氧氧化法降解餐厨沼液的能力尚不明确。

针对工业废水处理的实际需求, 笔者以实际餐厨沼液 MBR 出水为研究对象, 考察了初始 pH、反应器气压、氧气流量等因素对臭氧深度氧化餐厨沼液的降解效果, 在最优条件下探究了催化剂的优化效果。在此基础上, 通过三维荧光光谱图探究荧光类物质变化趋势及臭氧氧化的处理机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验废水

实验废水为河南省某餐厨垃圾处理厂餐厨沼液 MBR 出水, 废水储存温度为 4℃, 废水水质如表 1 所示。

表 1 实验废水水质

COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	pH	UV <sub>254</sub> / cm <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> -N/ (mg·L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )
330~460	7.7~8.1	2.7~3.8	518~533	2.42~3.33
总氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	TOC/(mg·L <sup>-1</sup> )	CN 值	颜色	
550~560	113~201	0.32~0.62	黄褐色	

### 1.2 试剂和仪器

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%)、氢氧化钠 (NaOH, 20%)、硫酸亚铁 (FeSO<sub>4</sub>)、硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25%) 等, 均为分析纯 (AR), 中国国药集团化学试剂有限公司生产。凝

收稿日期: 2023-07-08; 修回日期: 2024-01-30

作者简介: 李明慧 (1998-), 女, 硕士生, 研究方向为高级氧化法处理工业废水, 924516743@qq.com; 李海松 (1980-), 男, 博士, 教授, 研究方向为市政污水深度脱氮, 通讯联系人, lhs@zzu.edu.cn。

胶球的制备方法和表征参考文献[8]。

主要实验仪如表 2 所示。

表 2 主要实验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
紫外-可见分光光度计	752N	上海仪电分析仪器有限公司
电子天平	YP1201N	上海精密科学仪器有限公司
便携式 pH 计	PHB4	上海仪电分析仪器有限公司
臭氧发生器	3S-T10	北京同林科技有限公司
总有机碳测定仪	TOC-VCPN	日本岛津
微纳米气泡发生器	DK800-4F	南京天祺超氧科技有限公司
制氧机	OZ-5-01PW0	广东欧格斯科技有限公司
三维荧光光谱仪	F-6000	日本国立公司

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 实验装置

臭氧氧化的实验室规模实验装置如图 1 所示。反应器为 5 L 自制反应器,有效体积为 3 L,臭氧气源为高纯氧气,温度为  $(15 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。由纯氧机制得(体积分数为 95%)的氧气通入臭氧发生器,臭氧发生器产生臭氧,由反应器底部的曝气装置释放到处理废水中,臭氧尾气从出气口流出反应器,从而被 10% KI 吸收。将废水通过进样口泵入反应器,通过调整纯氧机的氧气流量调节臭氧浓度,通过调整 KI 溶液中气管出口的高度调整初始气压。在不同反应时间由取样口取 10 mL 样品后立即检测。催化臭氧氧化则在泵水样时将催化剂同水样一齐泵入反应器。

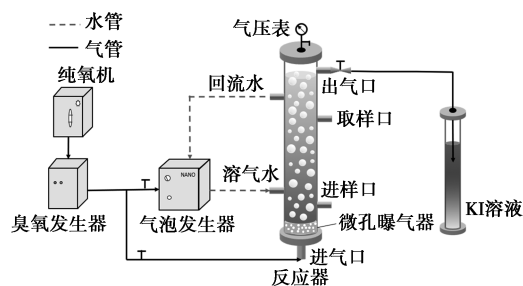


图 1 臭氧氧化实验装置

#### 1.3.2 $\text{O}_3$ 氧化实验

先用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaOH}$  调节餐厨沼液 pH 到设定值,在 5 L 圆柱形反应器中泵入 3 L 餐厨沼液,用臭氧发生器将一定气体流量的  $\text{O}_3$  连续泵入反应器中,此刻开始反应计时,尾气中残留的臭氧用 KI 溶液去除,反应一定时间后测定其  $UV_{254}$ 、 $COD$ 、 $TOC$ 、 $A_{436}$ 、 $A_{525}$  和  $A_{620}$ 。

#### 1.3.3 单因素实验

臭氧氧化实验的控制条件为  $\text{pH} = 7.8$ ,氧气流

量 = 1 L/min,反应器内部无气压。分别调整初始 pH(3、5、7.8、9、11、12.26)、氧气流量(0.3、0.5、1 L/min)、反应器内部气压(0、1.5、2.5 kPa)以及 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量(0、1、1.5、2、2.5 mL),考察各因素对污染物去除的影响。

#### 1.4 分析方法

按《水和废水检测分析方法》(第 4 版)中所述方法测定废水的  $COD$ 、 $\text{pH}$ 。通过  $TOC$  测定仪(TNM-L ROHS)测定  $TOC$ 。利用 7200 紫外分光光度计测定波长 254 ( $UV_{254}$ )、436 ( $A_{436}$ )、525 nm ( $A_{525}$ ) 和 620 nm ( $A_{620}$ ) 吸光度值,用  $UV_{254}$  表征样品中芳香族物质的相对含量,其他 3 个谱值用式(1)计算每个样本的  $CN$ , $CN$  表征样品的颜色<sup>[9]</sup>。3D-EEM 分析采用荧光分光光度计进行测定,激发波长( $E_x$ )为 200~550 nm,发射波长( $E_m$ )为 200~550 nm,扫描间隔为 5 nm。

$$CN = (A_{436}^2 + A_{525}^2 + A_{620}^2) / (A_{436} + A_{525} + A_{620}) \quad (1)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{O}_2$ 对餐厨沼液 MBR 出水的影响

在氧气流量为 1 L/min、反应器内部气压为 0 kPa、初始废水 pH 为 7.8 的条件下,考察有无臭氧化对废水的处理效果的影响,结果如图 2 所示。

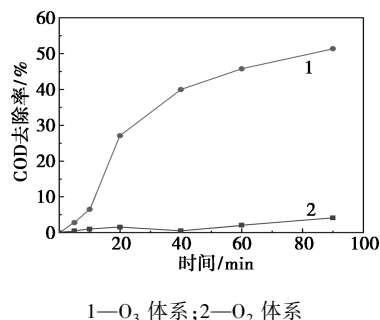


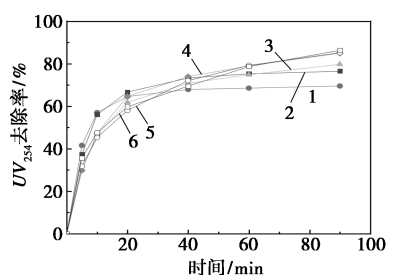
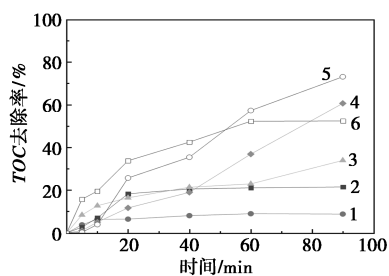
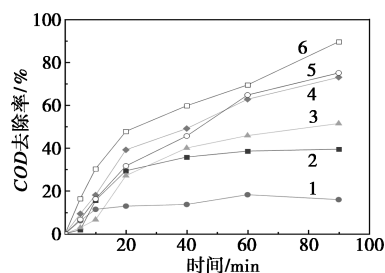
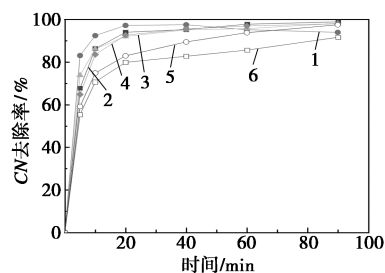
图 2  $\text{O}_3$  体系和  $\text{O}_2$  体系的  $COD$  去除率

从图 2 中可以看出,反应时间为 90 min 时, $\text{O}_3$  体系  $COD$  去除率为 51.40%,相同条件下, $\text{O}_2$  体系  $COD$  的去除率仅为 4.15%,纯氧曝气不会对污染物的降解有促进作用,只有臭氧具有降解水中污染物的能力。后续实验仅考虑  $\text{O}_3$  的作用而不考虑  $\text{O}_2$  的作用。

### 2.2 $\text{O}_3$ 体系关键参数优化

#### 2.2.1 初始 pH 对餐厨沼液降解效果的影响

在氧气流量为 1 L/min、反应器内部气压为 0 kPa 的条件下,考察初始废水 pH 对废水的处理效果的影响,结果如图 3 所示。

(a) pH 对  $O_3$  体系  $UV_{254}$  去除效果影响(b) pH 对  $O_3$  体系  $TOC$  去除效果影响(c) pH 对  $O_3$  体系  $COD$  去除效果影响(d) pH 对  $O_3$  体系  $CN$  去除效果影响

1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7, 8; 4—pH=9;  
5—pH=11; 6—pH=12.26

图 3 不同 pH 对  $O_3$  体系的  $UV_{254}$ 、 $TOC$ 、 $COD$  和  $CN$  去除率的影响

从图 3 中可以看出,臭氧处理的脱色性能较好,  $CN$  去除率全部在 91.61% 以上; 在反应时间 0~20 min 以内,  $UV_{254}$  去除率大幅度提高, 当 pH 从 3 增加到 12.26,  $UV_{254}$  去除率从 69.54% 增加到 86.32%, 因为臭氧对水中的芳香族化合物具有高度的选择性, 可以有效降解水中芳香族化合物。

从图 3(c) 中可以看出, 当 pH 从 3 增加到 12.26,  $COD$  的去除率从 19.54% 增加到 86.32%。但是废水的  $TOC$  和  $COD$  的去除并不完全同步, 从

图 3(b) 中可以看出, 当 pH 从 3 增加到 11 时,  $TOC$  去除率从 8.90% 增加到 73.3%, 但是当 pH 继续增加到 12.26 时,  $TOC$  的去除率反而下降至 52.54%。这是因为在碱性条件下, 水中的  $OH^-$  会加速  $O_3$  分子分解<sup>[10]</sup>, 从而生成大量的活性氧物质, 如羟基自由基 ( $\cdot OH$ ) 和超氧阴离子自由基 ( $\cdot O_2^-$ ), 而自由基的生成量随着 pH 的升高而增加, 生成的自由基氧化水中难降解污染物, 氧化产物为小分子有机物、 $CO_2$  和  $H_2O$ <sup>[11]</sup>。但过高的 pH 会抑制矿化步骤, 从而导致  $TOC$  去除率的下降, 而升高 pH 过程中会产生絮凝沉淀现象(数据未记录), 可提高  $COD$  的去除率。

### 2.2.2 反应器气压对餐厨沼液降解效果的影响

研究表明臭氧的氧化作用可以通过以下 3 种方式实现: 首先, 气态臭氧能够溶解在水中形成溶解性臭氧, 这部分溶解性臭氧能够与水中的污染物发生反应; 同时, 还有一部分溶解性臭氧未被利用, 保留在水体中; 最后, 未溶解的臭氧则从反应器中排出, 成为剩余的臭氧<sup>[12]</sup>。根据亨利定律, 在一定的温度下, 当反应器内部的总气压升高时,  $O_3$  气体在沼液中的溶解度将会增加, 最终影响臭氧氧化结果。但目前少有研究注重反应器初始气压对废水处理效果的影响。

在氧气流量为 1 L/min、pH 为 7.8、反应时间为 90 min 的条件下用臭氧氧化法处理餐厨沼液, 考察反应器初始内部气压对废水的处理效果的影响, 结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 在该实验条件下, 反应器的初始气压对  $UV_{254}$  和  $CN$  的去除影响较小, 当反应器初始气压从 0 增加到 1.5 kPa 时,  $UV_{254}$  去除率从 79.77% 增加到 86.97%; 随着初始气压进一步增加到 2.5 kPa, 去除率下降到 85.56%。反应器内部初始气压的升高对  $TOC$  和  $COD$  的去除率有影响, 在初始气压为 2.5 kPa 的条件下, 经过 90 min 的处理, 废水的  $COD$  去除率达到了 83.49%, 这是因为水中的可利用性臭氧浓度的增多。但由于臭氧矿化污染物能力的限制, 使得  $TOC$  去除率的增大不明显。反应器初始气压对污水脱色无影响, 这是因为

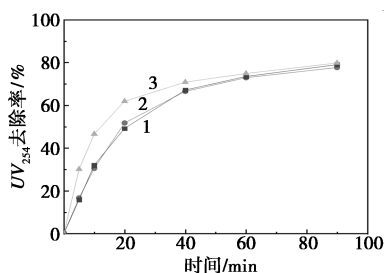
表 3 不同初始气压对  $O_3$  体系的  $UV_{254}$ 、 $TOC$ 、 $COD$  和  $CN$  去除率的影响

初始气压/ kPa	$UV_{254}$ 去除率/%	$TOC$ 去除率/%	$COD$ 去除率/%	$CN$ 去除率/%
0	79.77	34.03	51.40	98.20
1.5	86.97	62.37	69.67	96.63
1.5	85.56	64.18	83.49	98.14

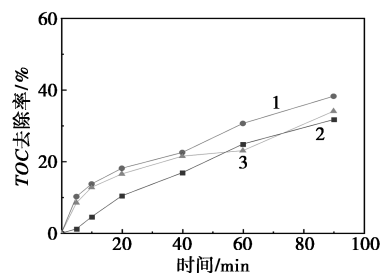
在反应器无气压时,臭氧的污水脱色能力已经达到极限。

### 2.2.3 氧气流量对餐厨沼液降解效果的影响

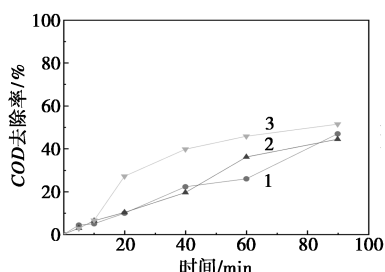
在 pH 为 7.8、反应时间为 90 min、反应器初始内部气压为 0 kPa 的条件下用臭氧氧化法处理餐厨沼液,考察氧气流量对废水的处理效果的影响,结果如图 4 所示。



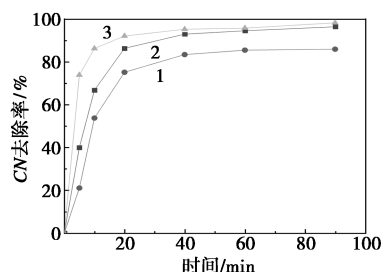
(a) 氧气流量对 O<sub>3</sub> 体系 UV<sub>254</sub> 去除效果影响



(b) 氧气流量对 O<sub>3</sub> 体系 TOC 去除效果影响



(c) 氧气流量对 O<sub>3</sub> 体系 COD 去除效果影响



(d) 氧气流量对 O<sub>3</sub> 体系 CN 去除效果影响

1—氧气流量=0.3 L/min; 2—氧气流量=0.5 L/min;  
3—氧气流量=1 L/min

图 4 不同氧气流量对 O<sub>3</sub> 体系的 UV<sub>254</sub>、TOC、COD 和 CN 去除率的影响

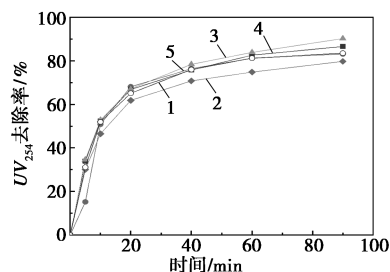
通常,氧气流量增大时会导致反应器中 O<sub>3</sub> 和 O<sub>2</sub> 气体的浓度增加,从而促进反应器中污染物与

O<sub>3</sub> 气体发生反应,因此,臭氧氧化反应的速率和效果也会增加。但从图 4 中可以看出,氧气流量对 4 个指标的去差差别不大,这是由于随着氧气流量的增加并没有大幅改变臭氧浓度以及在水中的溶解度。从 4(c) 中可以看出,氧气流量为 1 L/min 时, COD 去除效果最好,为 51.40%,这是由于在没有催化剂作用的情况下,水中的溶解 O<sub>3</sub> 的分解速度缓慢,接近于气相 O<sub>3</sub> 浓度平衡的饱和浓度,限制了 O<sub>3</sub> 从气泡进一步溶解到液体中。

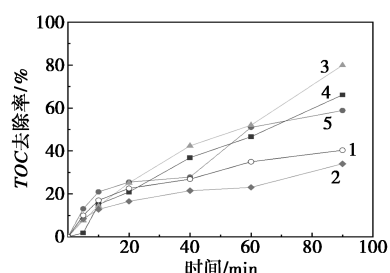
### 2.3 催化臭氧氧化关键参数优化

#### 2.3.1 不同 O<sub>3</sub> 催化体系对餐厨沼液降解效果的影响

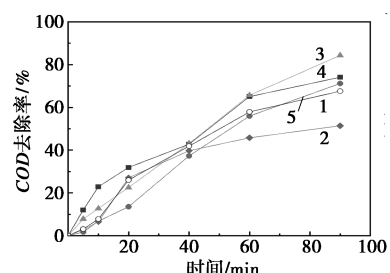
由于 O<sub>3</sub> 的选择性氧化,一些有机污染物的氧化速度相对较慢,导致污染物的去除不完全。引入了有效的催化剂或活化剂或物理破碎来促进 O<sub>3</sub> 的高效分解,生成更多的 ·OH<sup>[13]</sup>。在氧气流量为 1 L/min、pH 为 7.8、反应器初始内部气压为 0 kPa、反应时间为 90 min 的条件下臭氧氧化处理餐厨沼液,考察不同 O<sub>3</sub> 催化体系对废水的处理效果,结果如图 5 所示。



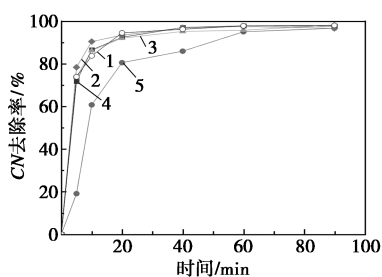
(a) 不同 O<sub>3</sub> 体系对 UV<sub>254</sub> 去除率的影响



(b) 不同 O<sub>3</sub> 体系对 TOC 去除率的影响



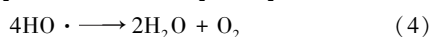
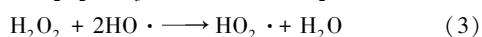
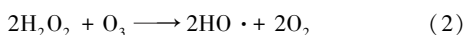
(c) 不同 O<sub>3</sub> 体系对 COD 去除率的影响

(d) 不同 O<sub>3</sub> 体系对 CN 去除率的影响

1—O<sub>3</sub> 微纳米气泡;2—O<sub>3</sub>;3—O<sub>3</sub>+2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;  
4—O<sub>3</sub>+1.5 g 凝胶球;5—O<sub>3</sub>+0.267 g Fe<sup>2+</sup>

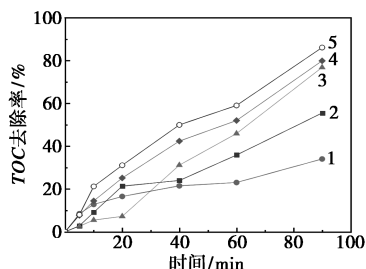
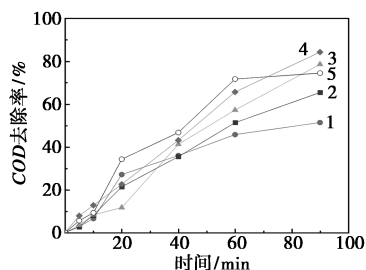
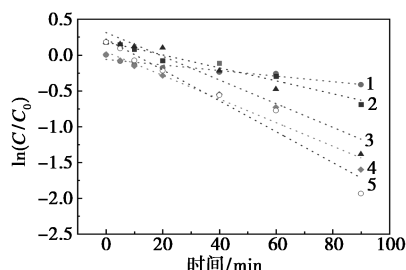
图5 不同 O<sub>3</sub> 体系对 O<sub>3</sub> 体系的 UV<sub>254</sub>、TOC、COD 和 CN 去除率的影响

从图5中可以看出,不同体系臭氧氧化效果从优到劣依次为:2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>1.5 g 凝胶球>0.267 g Fe<sup>2+</sup>>微纳米臭氧氧化>无催化剂。在相同臭氧剂量下,4种 O<sub>3</sub> 催化体系和微纳米臭氧氧化的处理能力均比单独臭氧氧化高。不同臭氧氧化体系对餐厨沼液的处理效果有不同的影响。具体来说,添加 Fe<sup>2+</sup>、凝胶球、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化反应后,UV<sub>254</sub>、TOC、COD 有不同程度的提升且反应速率加快。其中,添加 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的体系对难降解有机化合物的降解有积极作用,反应从开始进行到 90 min 时,UV<sub>254</sub> 去除率从 79.77% 增加到 90.28%,TOC 去除率从 34.03% 增加到 79.92%,COD 去除率从 51.40% 增加到 84.31%,说明废水中的有机污染物耐臭氧氧化,而水基质中氧化剂的含量增加,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 通过电子转移促进臭氧的分解,或臭氧会活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成 OH<sup>-</sup> 和 ·OH [见式(2)],·OH 高效氧化降解有机污染物<sup>[13-14]</sup>。但加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后脱色能力没有明显提高,因为催化臭氧氧化体系的脱色能力主要由臭氧含量决定,与催化剂几乎无关。凝胶球为碳基非均相催化剂,当投加凝胶球反应 90 min 时,COD 去除率为 74.10%,这是因为凝胶球吸附废水中的污染物,臭氧与凝胶球表面的污染物反应降解污染物。此外,实验结果还表明,添加催化剂后,COD 去除率至少提高了 20.03%,TOC 去除率至少提高了 24.82%。微纳米气泡臭氧氧化的 UV<sub>254</sub> 去除率为 83.54%,COD 去除率为 67.6%,TOC 去除率为 40.35%,CN 去除率为 98.01%,均比单独臭氧氧化的去除率高,这是因为臭氧微泡发生收缩破裂时,瞬时激发更容易产生 ·OH,从而促进有机物的分解<sup>[16]</sup>。

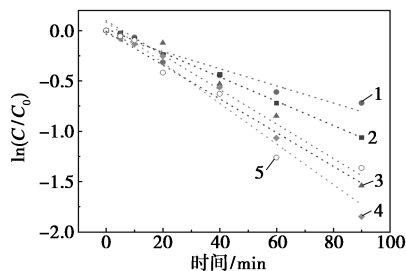


### 2.3.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对餐厨沼液降解效果的影响

在氧气流量为 1 L/min、pH 为 7.8、反应器初始内部气压为 0 kPa、反应时间为 90 min 的条件下,考察不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对废水的处理效果的影响,结果如图 6 所示。

(a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 O<sub>3</sub> 体系 TOC 去除率的影响(b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 O<sub>3</sub> 体系 COD 去除率的影响

(c) TOC 的动力学线性拟合



(d) COD 的动力学线性拟合

1—V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)=0 mL;2—V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)=1 mL;3—V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)=1.5 mL;  
4—V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)=2 mL;5—V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)=2.5 mL

图6 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 O<sub>3</sub> 体系的 TOC 和 COD 去除率影响及其动力学线性拟合

从图6中可以看出,TOC 去除率随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增多而增大,在 2.5 mL 时达到最大值,为 88.56%,这是因为自由基比臭氧的矿化能力强。而 COD 去除率在 2 mL 时达到最大值,为 84.31%,但

在 2.5 mL 时有所下降,这是因为过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 COD 测定有影响<sup>[17]</sup>,且 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 能与羟基自由基反应[见式(3)],另外,高浓度的羟基自由基也会与自身发生反应[见式(4)],竞争关系使得自由基与有机物的反应性降低<sup>[18]</sup>。

采用一级动力学模型对上述实验数据进行拟合,相关参数如表 4 所示。

表 4 动力学模型拟合参数

V(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/ mL	TOC		COD	
	K <sub>obs</sub> /min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	K <sub>obs</sub> /min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
0	0.004	0.905	0.009	0.920
1.0	0.008	0.961	0.012	0.997
1.5	0.015	0.914	0.017	0.972
2.0	0.016	0.948	0.020	0.974
2.5	0.020	0.944	0.017	0.938

从表 4 中可以看出,一级动力学模型可以准确地描述实验数据。2.5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的 TOC 去除的反应速率常数最大(0.020),说明 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量越多,TOC 去除速度越快。而 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量 COD 去除的反应速率常数(0.020)大于 2.5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量条件下反应速率常数(0.017),这是因为过多 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加竞争体系中的活性氧物质,从而抑制 COD 的去除速率。

### 2.4 三维荧光光谱图

餐厨垃圾厌氧沼液中的腐殖质类物质通常具有高分子质量、结构复杂和荧光的特征<sup>[19]</sup>。采用 3D-EEM 分析了 MBR 渗滤液中具有荧光特性的腐殖质样 DOM 的去除特性。结果如图 7 所示。

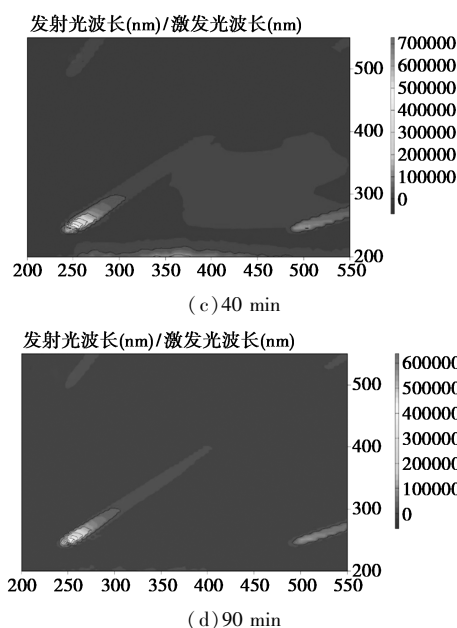
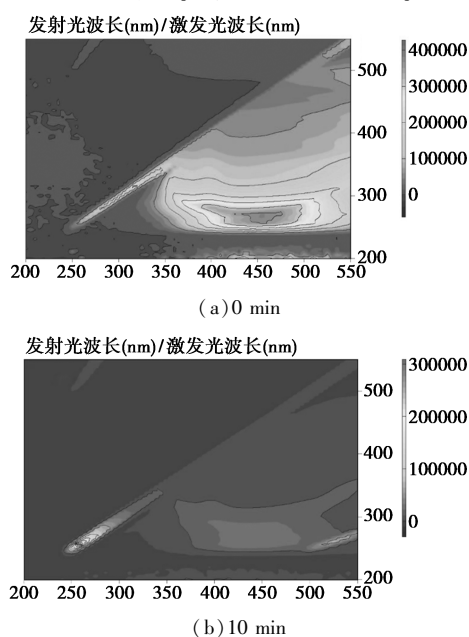


图 7 催化臭氧氧化餐厨沼液的 0、10、40 min 和 90 min 三维激发和发射荧光光谱

注:pH=7.8,氧气流量=1 L/min,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 2 mL。

MBR 渗滤液表现出一个较强的荧光峰,为 A 峰(腐殖质样荧光,Ex/Em = 250 nm/450 nm),属于腐殖酸类物质,表征为源自木质素和其他梯度植物材料的成分<sup>[20]</sup>。这种物质是 MBR 渗滤液生物可降解性低的主要原因<sup>[7]</sup>。

从图 7 中可以看出,A 峰 的强度随着反应时间的增加而降低。反应时间为 10 min 时,A 峰的荧光强度从 389 716 下降到 53 789,表明臭氧氧化过程对大分子腐殖质物质有较好的降解作用。当反应时间增加到 90 min 时,在 A 峰处检测不到荧光物质,表明水样中的类腐殖质被完全降解,可生物降解性显著提高。

### 3 结论

(1) 在 3 L 臭氧体系中,pH = 7.8、氧气流量为 1 L/min、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 2 mL 时效果最好,其 COD 去除率为 84.31%。

(2) 尽管废水中污染物种类较多、含量较高,然而这并不会对臭氧在工业废水中的脱色和芳香族化合物降解过程产生负面影响。

(3) 餐厨沼液的主要腐殖质为腐殖酸类物质,经过 10 min O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理,腐殖酸类物质基本被降解,在 90 min 时,完全被降解。

### 参考文献

[1] 葛聪,薛晓飞,穆永杰,等.微氧曝气——一段式厌氧氨氧化-反硝化组合工艺处理餐厨沼液[J].环境工程学报,2023,17(4):

- 1111-1117.
- [2] 吴晓慧,肖羽莹,孙临泉,等.臭氧催化氧化耦合 MBR 深度处理垃圾渗滤液试验[J].工业水处理,2020,40(3):78-80.
- [3] 伊学农,韩帅兵,付彩霞.垃圾渗滤液 MBR 出水催化臭氧氧化-SBR 深度处理中试应用[J].中国水运(下半月),2020,20(4):91-93.
- [4] 曹珍.基于臭氧氧化法的含难降解水溶性高分子污染物废水的处理研究[D].长春:吉林大学,2017.
- [5] 王聪聪.多相催化臭氧氧化法深度处理制浆废水的研究[D].广州:华南理工大学,2015.
- [6] 陈海红,王白杨,王金保,等.臭氧氧化法处理猪场沼液生化出水[J].南昌大学学报,2019,43(1):81-84.
- [7] Wang F, Huang Y, Zhuo X, *et al.* Molecular-level transformation characteristics of refractory organics in landfill leachate during ozonation treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749:141558.
- [8] Song J, Li M, Wang C, *et al.* Enhanced treatment of landfill leachate by biochar-based aerobic denitrifying bacteria functional microbial materials; Preparation and performance [J]. *Front Microbiol*, 2023, 14:1139650.
- [9] 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):316-324.
- [10] 常佳伟,樊金梦,王伟,等.旋转填充床中臭氧氧化处理兰炭废水生化出水[J].化工环保,2020,40(2):131-136.
- [11] 王博.臭氧及组合工艺处理垃圾渗滤液 MBR 出水和浓缩液中有机污染物试验研究[D].青岛:青岛理工大学,2019.
- [12] Long J, Guo Y, Yu G, *et al.* Evaluation of the effect of catalysts on o-
- zone mass transfer and pollutant abatement during laboratory catalytic ozonation experiments: Implications for practical water and wastewater treatment [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2023, 3(3):387-397.
- [13] An W, Li X, Ma J, *et al.* Advanced treatment of industrial wastewater by ozonation with iron-based monolithic catalyst packing: From mechanism to application [J]. *Water Research*, 2023, 235:119860.
- [14] Chen H, Wang J. Degradation and mineralization of ofloxacin by ozonation and peroxone ( $O_3/H_2O_2$ ) process [J]. *Chemosphere*, 2021, 269:128775.
- [15] Fernandes A, Makos P, Khan J A, *et al.* Pilot scale degradation study of 16 selected volatile organic compounds by hydroxyl and sulfate radical based advanced oxidation processes [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 208:54-64.
- [16] Takahashi M, Chiba K, Li P. Formation of hydroxyl radicals by collapsing ozone microbubbles under strongly acidic conditions [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(39):11443-11446.
- [17] 郭亮,焦纬洲,刘有智,等.高级氧化法中  $H_2O_2$  对 COD 的测定影响及消除[J].含能材料,2014,22(6):867-871.
- [18] 陈伟鸣.臭氧高级氧化法处理垃圾渗滤液中难降解有机物的效能与机理[D].成都:西南交通大学,2018.
- [19] Baker A, Curry M. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills [J]. *Water Research*, 2004, 38(10):2605-2613.
- [20] Wang L, Yang Q, Wang D, *et al.* Advanced landfill leachate treatment using iron-carbon microelectrolysis-Fenton process: Process optimization and column experiments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318:460-467. ■

(上接第 196 页)

所制备的双金属催化剂硫化钨钼在对抗坏血酸的电化学检测中有着出色的性能,在低浓度范围内有着一定的检测能力。

(4)通过 MS 软件对抗坏血酸分子进行模拟和对电催化氧化前后的抗坏血酸进行红外光谱分析,推断氧化前的 C=O 双键的特征峰是抗坏血酸分子上的,经过电催化氧化后,烯醇变成了酮基。证明抗坏血酸中的 C=C 断开并使羟基氧化成酮基的过程。

### 参考文献

- [1] Li-Li M I, Zhang S W, Sun J J, *et al.* Study of nucleotides in Cordyceps and its mycelia by TLC-Scanning [J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2003, 36(11):2209-2211.
- [2] Xiong F, Yuan L, Li L, *et al.* Simultaneous determination of vitamin C, gallic acid and caffeine in tea by high performance liquid chromatography (HPLC) [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 1993, 7(6):52-57.
- [3] 闫飞虹,李玲芸,周行,等.纳米多孔高熵合金 Pt-4Pd-4Au-4Ag-3RuAl-3 类酶活性研究及其对抗坏血酸的检测[J].分析科学学报,2022,38(2):173-178.
- [4] 黄宝美,郭俊春,蒲黎,等.基于纳米钨/聚 L-半胱氨酸的抗坏血酸电化学传感器的制备与研究[J].化学研究与应用,2022,34(5):974-978.
- [5] 代语林,董婵娟,邓宁,等.毛细管电泳法同时分离检测饮料中的六种食品添加剂[J].中国酿造,2016,35(5):187-191.
- [6] 王军锋,李思佳,王晓兰.荧光法测石榴中维生素 C [J].山东化工,2018,47(10):44-46.
- [7] 陈曦娟.高效液相色谱法检测维生素 C 片中维生素 C 含量的分析[J].首都食品与医药,2019,26(7):180.
- [8] 彭杨.电化学对食品中维生素 C 的快速检测[J].粮食科技与经济,2019,44(8):68-69.
- [9] Li Qiuhaio, Qiao Xiuqing, Jia Yanlin, *et al.* Amorphous CoMoS<sub>4</sub> nanostructure for photocatalytic H<sub>2</sub> generation, nitrophenol reduction, and methylene blue adsorption [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 3(1):134-139.
- [10] Wang Shutao, An Changhua, He Jie, *et al.* Composite surfactants aided solvothermal synthesis and catalytic hydrogenation property of oil soluble bimetallic CoMoS<sub>4</sub> nanoparticles [J]. *Nanopart Res*, 2020, 19(4):397-402.
- [11] 翟红,孙豆,张雪然,等.新型荧光比率传感器的构建及对抗坏血酸检测[J].分析试验室,2022,41(11):1269-1273.
- [12] 段其彤,徐笑竹,杨婷,等.超分散石墨相氮化碳纳米片的制备及其在抗坏血酸传感检测中的应用研究[J].中国科技论文在线精品论文,2022,15(4):514-522.
- [13] 高艺玮.硫化物修饰的玻碳电极用于低浓度黄连素、抗坏血酸的检测[D].沈阳:沈阳化工大学,2021. ■