

# 热/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系处理渗滤液尾水的参数优化与水质去除特性研究

刘占孟<sup>1</sup>, 徐礼春<sup>1</sup>, 占鹏<sup>2,3</sup>, 周园<sup>2,3</sup>, 刘军辉<sup>2,3</sup>

(1. 华东交通大学土木与建筑学院, 江西 南昌 330013; 2. 江西水利职业学院, 江西 南昌 330013; 3. 江西省灌溉排水发展中心, 江西 南昌 330013)

**摘要:** 利用热活化  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  体系产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  处理渗滤液生化尾水, 考察了氧化剂投加量、pH、反应温度、反应时间等因素对处理效果的影响。实验结果表明, 该方法能有效地去除渗滤液生化尾水中的污染物质, 在 pH=4, 反应时间  $t=12$  h, 反应温度  $T=60^\circ\text{C}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  质量浓度为 4 g/L 的条件下, COD 与色度的去除率分别为 63% 与 100%。紫外光谱分析表明: 废水水样经热活化体系处理后, 大量的大分子腐殖质类物质被降解为小分子的富里酸, 有机污染程度下降。

**关键词:** 热活化; 过硫酸盐; 渗滤液尾水

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0132-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.01.031

## Parameters optimization of leachate bio-treated tailwater treatment using heat/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system and the removal characteristics of contaminants

LIU Zhan-meng<sup>1</sup>, XU Li-chun<sup>1</sup>, ZHAN Peng<sup>2,3</sup>, ZHOU Yuan<sup>2,3</sup>, LIU Jun-hui<sup>2,3</sup>

(1. School of Engineer and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 30013, China;

2. Jiangxi Water Resources Institute, Nanchang 30013, China;

3. Jiangxi Irrigation and Drainage Development Center, Nanchang 30013, China)

**Abstract:** Using heat/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  system to treat leachate bio-treated tailwater, some factors, including  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  dosage, the initial pH, reaction temperature, reaction time on the treatment effects, are investigated. The experimental results show that this system can efficiently remove the contaminants from the leachate bio-treated tailwater. Under the conditions of initial pH=4, reaction time  $t=12$  h, temperature  $T=60^\circ\text{C}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  amount = 4 g/L, the COD and color removal rates are 63% and 100%, respectively. It is found that a mass of high molecular humic substances are degraded into small molecules of fulvic acid and the organic pollution degree is decreased.

**Key words:** heat-activation; persulfate; leachate bio-treated tailwater

垃圾渗滤液是一种水质水量变化大、处理难度大的有机废水, 对城市水环境安全构成严重威胁<sup>[1]</sup>。随着垃圾填埋场运行时间的增加, 渗滤液的 C、N、P 营养比例失调, 其可生化性越来越差, 使得原有的生化工艺处理效果越来越差, 出水水质不理想, 需要进一步物化深度处理<sup>[2]</sup>。

高级氧化技术由于可以把污染水体中的有机物质氧化分解成对环境友好的小分子物质或者直接矿化成无害的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ , 近些年来受到许多研究者的青睐<sup>[3]</sup>。其中以  $\cdot\text{OH}$  为代表的 Fenton 高级氧化技术被广泛应用于水体处理, 其具有反应速率快, 氧化还原电位高, 不会引起二次污染等优点<sup>[4-5]</sup>。然而很多研究者发现  $\cdot\text{OH}$  的半衰期很短, 没有足够的时间迁移与附着在污染有机物表面使有机污染物快速、有效的降解。因此需要寻找半衰期更长的自由基来代替  $\cdot\text{OH}$  治理水体中的污染物。实验证明, 在

无活化剂的投加下, 单独投加过硫酸盐很难生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  进而达到对水体处理的目的。通过活化过硫酸盐处理垃圾渗滤液的研究目前还处于起步阶段, 活化的方式有热活化、过渡金属活化、紫外光活化等<sup>[6-8]</sup>。

利用热活化处理废水成为了近年来研究的热点<sup>[9-10]</sup>。采用热活化产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  氧化降解垃圾渗滤液生化尾水, 优化相关反应参数, 为渗滤液生化尾水的治理提供一种新思路。

## 1 实验材料与实验步骤

### 1.1 实验水样

实验所用水样取自南昌市麦园垃圾填埋场, 渗滤液处理厂经生化工艺处理后的尾水, 颜色为黄褐色, 具有一定的刺鼻气味。其水质指标为: COD 值为 1 000 ~ 1 400 mg/L, 氨氮值为 300 ~ 400 mg/L, 色

度值为600~700倍,pH范围为6~7。

## 1.2 实验步骤

取100 mL垃圾渗滤液生化尾水置入250 mL锥形瓶中,采用稀盐酸(质量分数为10%)或NaOH(质量分数为25%)调节pH,先投加一定量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 并使其快速溶解,随后立即将锥形瓶放置在恒温水浴振荡器中(转速为160 r/min)振荡,开始计时,反应一定时间后,取上清液在3 000 r/min的转速下离心分离15 min,取其离心后的上清液进行分析。

## 1.3 分析方法

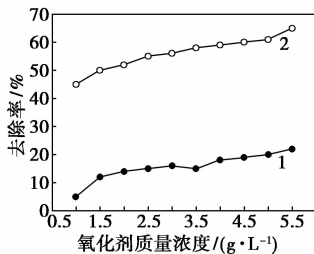
(1)COD采用微波密闭消解测定;色度采用稀释倍数法测定。

(2)紫外分析。采用上海美普达仪器有限公司生产的紫外分光光度计对渗滤液生化后尾水以及热/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化体系处理出水进行扫描分析,实验所用的水样都进行一定的倍数稀释。使用波长在190~500 nm全波段扫描,间隔为1 nm,扫描速度为中速;最后在一定的波长下进行定点扫描。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化剂质量浓度对氧化效果的影响

在常温状态下,调节废水为pH=4,反应时间为12 h。不同氧化剂质量浓度下的氧化效果如图1所示。



1—COD 去除率;2—色度去除率

图1 不同氧化剂质量浓度下的氧化效果

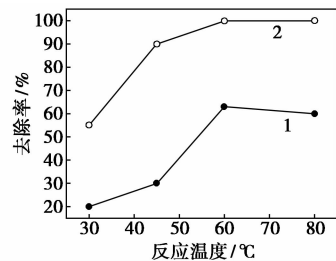
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  是  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  产生的直接来源,氧化剂  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的投加量是影响渗滤液生化尾水中污染物去除效果的重要因素。由图1可以看出,氧化剂质量浓度对氧化效果有显著的影响,在实验范围内,随着氧化剂质量浓度的增加,氧化效果在一定程度上有小幅的上升。在氧化剂  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  质量浓度为1 g/L时,COD与色度的去除率分别为5%与45%;而当氧化剂  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  质量浓度为4 g/L时,COD与色度的去除率为15%与58%;随着氧化剂质量浓度的继续增加,氧化效果不再大幅度上升。在常温状态下,热/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基对色度的

去除效果优于对COD的去除效果,这主要是由于  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基对污染物中的发色物质首先进行进攻。

实际应用中考虑渗滤液生化出水的水质波动,当出水水质的COD在1 000~1 400 mg/L时,出于经济角度考虑, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的质量浓度选用4 g/L左右较为适宜。

### 2.2 温度对氧化效果的影响

温度是氧化体系中1个重要影响因素。通常温度升高能够增加自由基与污染物的迁移速率,加快物质的去除效率。调节废水初始为pH=4.0,氧化剂  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  质量浓度为4 g/L,反应时间为12 h,渗滤液生化尾水在不同温度下氧化处理效果如图2所示。



1—COD 去除率;2—色度去除率

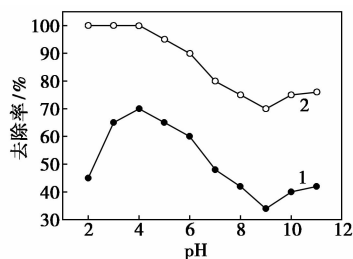
图2 不同温度下的氧化效果

由图2可以看出,不同温度下的COD去除率和色度去除率均随着投药量的增大而提高。在相同投药量下,高温有利于垃圾渗滤液生化尾水中污染物的去除。当过硫酸钠浓度为4.0 g/L,常温下COD去除率和色度去除率最高只能达到20%和55%;当体系的温度升高到45℃,对应的COD去除率和色度去除率达到34%和90.0%,COD去除率和色度去除率分别提高了14%和35%。当体系的温度升高到60℃,在4.0 g/L的投药量下,COD去除率和色度去除率分别达到65%和100%。该数据对比常温下的氧化效果,COD去除率提高了45%,色度去除率提高了45%。在反应温度为80℃时,COD的去除效果有小幅的下降,这主要是由于在过高的温度条件下,有大量的—O—O—断裂生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 之间发生猝灭反应,导致部分  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  无效消耗,氧化效果呈现恶化趋势。此外,需要说明的是,对于垃圾渗滤液生化尾水的处理,热/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系有着显著的脱色效果,在反应温度为60℃时,在氧化剂质量浓度为2.0 g/L的条件下,氧化后出水已完全透明,色度去除率为100%。当反应体系温度较低时, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 中的过氧基—O—O—不能轻

易断裂,产生的  $\text{SO}_4 \cdot^-$  数量较少,不能较好的降解垃圾渗滤液生化尾水中的污染物质。当反应体系达到较高温度时,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  中的过氧基—O—O—变得容易快速断裂,过硫酸根较易被激发产生众多的  $\text{SO}_4 \cdot^-$ ,进攻渗滤液生化尾水中的污染物质使其有效降解,在实验现象上表现为色度被大幅度去除,COD 去除率攀升。

### 2.3 pH 对氧化效果的影响

在基于热活化过硫酸盐产生  $\text{SO}_4 \cdot^-$  氧化降解渗滤液生化尾水的技术中,pH 是重要的影响参数。在相同氧化剂质量浓度和反应温度下,不同 pH 下过硫酸盐对垃圾渗滤液生化尾水的处理效果如图 3 所示。



1—COD 去除率;2—色度去除率

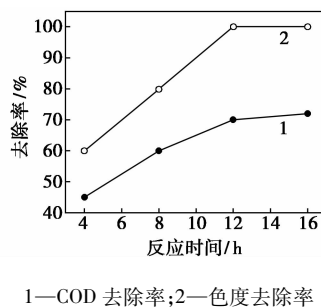
图 3 不同 pH 条件下的氧化效果

由图 3 可以看出,废水初始 pH 对热/过硫酸盐体系氧化降解渗滤液生化尾水的处理效果影响显著。COD 和色度去除率均随着 pH 的增大先提高而后下降,存在一个适宜的 pH 范围。观察 COD 去除率曲线可知,COD 去除率变化幅度高达 35%,这说明 pH 对热活化  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  产生  $\text{SO}_4 \cdot^-$  影响显著。当 pH 为 2 时,COD 去除率仅为 45%,这说明过低 pH 会影响渗滤液的降解,原因在于:在过低的 pH 水样环境下  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  被大量的活化成  $\text{SO}_4 \cdot^-$ ,大量的  $\text{SO}_4 \cdot^-$  存在水体中,会相互间发生猝灭反应,导致过硫酸盐有效利用率大幅度降低<sup>[11]</sup>。当体系 pH 增加到 3~4 范围时,COD 的去除效果明显提高,达到 60% 以上,当 pH 超过 6 之后,随着 pH 继续增加,COD 去除率出现较大幅度的下降,最大下降幅度在 20% 以上。而在体系 pH 增加到 2~4 范围时,色度去除率达到了 95% 甚至更高,色度基本去除;而后随着 pH 的增大,色度显著降低。从上述可以得出结论:过高的 pH 同样会使得氧化体系被恶化,这主要原因在于:①在较高的 pH 环境中  $\text{SO}_4 \cdot^-$  与水体中  $\text{OH}^-$  发生如下反应: $\text{SO}_4 \cdot^- + \text{OH}^- \longrightarrow \cdot\text{OH} + \text{SO}_4^{2-}$ ,生成  $\cdot\text{OH}$ ,而  $\cdot\text{OH}$  在碱性环境中氧化还原电位低于  $\text{SO}_4 \cdot^-$ ,总体的氧化体系的氧化还原电位有所降低,氧化有机物

的能力下降<sup>[12]</sup>;②废水 pH 增大将增加废水碱度,从而加速了自由基与  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  离子的副反应的进行,进而降低氧化效率。因此,升高 pH 不利于渗滤液生化尾水中污染物质的去除。Shen<sup>[13]</sup> 在采用热活化过硫酸盐降解二氯酚的研究中,也得到了类似的结论。

### 2.4 反应时间对氧化效果的影响

在温度为 60℃,废水水样的初始 pH 为 4,过硫酸钠质量浓度为 4.0 g/L 时,考察反应时间对氧化效果的影响,如图 4 所示。



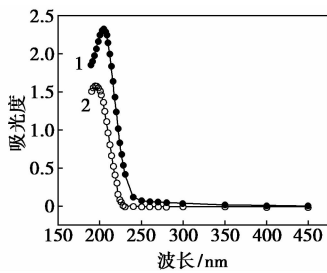
1—COD 去除率;2—色度去除率

图 4 反应时间对氧化效果的影响

由图 4 可以看出,COD 去除率和色度去除率均随着反应时间的延长先迅速升高而后趋于稳定。反应时间为 4 h,COD 去除率和色度去除率分别为 45% 和 60%;当反应时间延长至 12 h,COD 去除率达到 63%,色度去除率达到了 100%;而后继续延长反应时间,COD 去除率和色度去除率均趋于稳定。这说明,对于热活化  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  产生  $\text{SO}_4 \cdot^-$  氧化降解渗滤液生化出水在反应 12 h 后 COD 去除率和色度去除率不再快速增长,反应缓慢,这主要有两个方面原因:①反应初期  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的投加导致大量的  $\text{SO}_4 \cdot^-$  的产生,在大量具有强氧化性  $\text{SO}_4 \cdot^-$  的作用下水体中 COD 与色度降解快速,到了 12 h 后,大量的  $\text{SO}_4 \cdot^-$  被前期的污染有机物消耗,使得  $\text{SO}_4 \cdot^-$  浓度大幅度下降,从而氧化体系降解能力大大减弱,表现为 COD 与色度去除率不再显著升高;②对于渗滤液生化尾水这种成分复杂的废水,其中可溶性有机物(DOM)分为易矿化和难矿化两类,反应初期随着大量易矿化有机物被去除,COD 和色度去除效果明显,随着时间的推移,易矿化有机物的浓度慢慢下降直至完全去除,而难矿化有机物的比重随之上升,表现为 COD 与色度去除率增速减缓乃至趋于平缓。

### 2.5 氧化前后水样紫外光谱分析

渗滤液生化出水与热/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  体系处理出水的紫外光谱图如图 5 所示。



1—渗滤液生化尾水;2—热活化处理后出水

图5 不同波长下的水质吸光度

由图5可以看出,水样只在波长200~400 nm的紫外光谱区内有吸收,而在可见光谱区吸收度趋于零。溶解性有机物(DOM)的紫外吸收与水体中有机物结构存在不饱和共轭键有关,在紫外区强势的吸光度说明水样具有较高的芳香性和分子复杂化程度。经过热/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系处理后的出水水样在同样的波长下吸光度显著低于渗滤液生化尾水,说明经过热/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系处理后的水样中分子复杂化程度和芳香性逐渐减小,这是由于渗滤液生化尾水中的大分子有机物被热/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系生成的 $\text{SO}_4^-$ 氧化成小分子有机物甚至直接矿化成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。

波长为254 nm与280 nm时的吸收度( $E_{254}$ 与 $E_{280}$ )常常表征水样中的有机物的芳香性构化程度<sup>[14]</sup>,其值越大,芳香性构化程度越高。原水水样 $E_{254}$ 和 $E_{280}$ 分别为0.067和0.056,经过热/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系处理后,出水水样 $E_{254}$ 和 $E_{280}$ 均降至为0。这表明热/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系可有效降解复杂大分子有机物,显著降低渗滤液尾水中有机物的分子质量和复杂程度。 $E_{253}/E_{203}$ 比值可反映芳香环上取代基的种类和取代程度,高比值时表示取代基中羰基、羟基、羧基和酯类含量较高,低比值表示芳香环上取代基以脂肪链为主。水样经热/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系处理后, $E_{253}/E_{203}$ 比值从0.124降至负数,说明水样中有机物取代基种类逐渐降低,腐殖化程度降低,氧化效果凸显。 $E_{250}/E_{365}$ 比值与水体的腐化程度成负相关关系。渗滤液尾水 $E_{250}/E_{365} = 6.7 > 0$ ,表明渗滤液中主要含有富里酸,含有腐殖酸但腐殖程度不高;经过热/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系处理后的渗滤液水样的 $E_{250}/E_{365}$ 值更大,甚至超过反应前的渗滤液 $E_{250}/E_{365}$ 原水水样,这主要是由于处理后的水样主要以富里酸为主,大分子的腐殖酸类物质被氧化成小分子的富里酸。

### 3 结论

在一定范围内温度越高、pH越低氧化效果越

好,在pH=4,反应时间 $t=12$  h,温度 $T=60^\circ\text{C}$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 质量浓度为4 g/L时,COD去除率与色度的去除率分别为63%与100%。

紫外光谱分析可知:经过热/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系处理后,水样中分子复杂化程度和芳香性显著降低,水样中腐殖酸类物质被大量氧化去除,同时富里酸也得到了有效的降解,有机污染程度大幅降低。

### 参考文献

- [1] 聂发辉,李文婷,刘玉清. 混凝沉淀-次氯酸钠氧化处理垃圾渗滤液的实验研究[J]. 水处理技术,2015,41(1):70-72.
- [2] 马兴冠,贺一达,高强,等. 两级AO组合工艺处理垃圾渗滤液系统的启动及优化[J]. 水处理技术,2015,(9):95-101.
- [3] Wei L,Zhu L,Nan W,et al. Efficient removal of organic pollutants with magnetic Nano scaled  $\text{BiFeO}_3$  as a reusable heterogeneous fenton-like catalyst[J]. Environmental Science & Technology,2010,44(5):1786-1791.
- [4] Wang N,Zhu L,Lei M,et al. Ligand-induced drastic enhancement of catalytic activity of nano- $\text{BiFeO}_3$  for oxidative degradation of bisphenol A[J]. Acs Catalysis,2011,1(10):1193-1202.
- [5] Xin Z,Royer S,Hui Z,et al. Mesoporous silica iron-doped as stable and efficient heterogeneous catalyst for the degradation of C. I. Acid Orange 7 using sono-photo-Fenton process[J]. Separation & Purification,2015,34(4):685-691.
- [6] Gao Y,Gao N,Deng Y,et al. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water[J]. Chemical Engineering Journal,2012,195:248-253.
- [7] Lee Y C,Lo S L,Chiu P T,et al. Microwave hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation[J]. Water Research,2010,44(3):886-892.
- [8] Waldemer R H,Tratnyek P G,And R L J,et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products [J]. Environmental Science & Technology,2007,41(3):1010-1015.
- [9] Liu T,Tsang D C W,Lol M C. Chromium(VI) reduction kinetics by zero-valent iron in moderately hard water with humic acid:Iron dissolution and humic acid adsorption[J]. Environmental Science and Technology,2008,42(6):2092-2098.
- [10] Li B Z,Li L,Lin K F,et al. Removal of 1,1,1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2013,20(3):855-863.
- [11] Liang C,Huang C F,Chen Y J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination[J]. Water Research,2008,42(15):4091-4100.
- [12] 郑伟,杨曦,张金凤,等.  $\text{Fe(II)}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对水体中As(III)的氧化研究[J]. 环境科学与技术,2007,30(11):41-43.
- [13] Li S X,Dong W,Naiki M,et al. Degradation of diphenylamine by persulfate:Performance optimization, kinetics and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,164(1):26-31.
- [14] He P J,Xue J F,Shao L M,et al. Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill [J]. Water Research,2006,40(7):1465-1473. ■