



改性活性炭催化湿式氧化垃圾渗滤液膜滤浓缩液

陈 鹏,姜 磊,姜 彬,徐 宁

(南京工业大学环境科学与工程学院,江苏南京 211800)

[摘要] 制备硝酸改性活性炭,将其作为催化剂,采用催化湿式过氧化氢氧化法(CWPO)对填埋场垃圾渗滤液膜滤浓缩液进行处理,考察了反应温度、反应时间、氧化剂投加量和催化剂投加量对 CWPO 工艺 COD 处理效果的影响,并采用三维荧光光谱、紫外-可见光谱和 GC-MS 固相萃取对水样中溶解性有机物进行分析。研究表明,该工艺最佳运行条件为:反应温度 280 ℃,反应时间 120 min, $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})=2.0$,催化剂硝酸改性活性炭投加质量浓度 10 g/L,初始 pH 为 7。在此最佳条件下采用 CWPO 处理垃圾渗滤液膜滤浓缩液,其 COD 从 91 900 mg/L 降低至 2 900 mg/L,去除率达到 96.8%, BOD_5/COD 由 0.002 上升至 0.15,可生化性大大提高。反应后浓缩液腐殖化程度降低,芳香类物质减少,有利于后续浓缩液的物化处理。

[关键词] 催化湿式氧化;活性炭;紫外-可见光谱;三维荧光光谱;GC-MS

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)11-0169-08

Modified activated carbon catalytic wet oxidation of the membrane filtration concentrate of landfill leachate

CHEN Peng,JIANG Lei,JIANG Bin,XU Ning

(School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

Abstract: Using nitric acid-modified activated carbon prepared as catalyst, Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) was used to treat the membrane filtration concentrate of landfill leachate. The effects of reaction temperature, reaction time, oxidant dosage and catalyst dosage on the COD treatment effect of CWPO process were investigated. The dissolved organic matter in water samples was analyzed by 3D fluorescence spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy and GC-MS solid-phase extraction. The results showed that the optimum operating conditions of the process were as follows: Reaction temperature 280 ℃, reaction time 120 min, $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})=2.0$, mass concentration of catalyst 10 g/L, initial pH=7. Under the optimal conditions, CWPO was used to treat the waste leachate membrane filtration concentrate, the COD was reduced from 91 900 mg/L to 2 900 mg/L, the removal rate was 96.8%, and the BOD_5/COD was increased from 0.002 to 0.15, the biodegradability was improved evidently. After the reaction, the humification degree of the concentrated liquid and the aromatic substances were reduced, which was conducive to the subsequent physicochemical treatment of the concentrated liquid.

Key words: Catalytic Wet Peroxide Oxidation; activated carbon; UV-Vis spectroscopy; three-dimensional fluorescence spectroscopy; GC-MS

目前,采用膜处理工艺,包括微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO),特别是膜生物反应器耦合纳滤或反渗透的组合工艺对渗滤液进行处理已逐渐成熟^[1]。渗滤液经过膜处理后,截留浓缩液一般占渗滤液总处理量的 8%~20%,部分可高达 40%^[2]。膜浓缩液具有有机物含量高、组分复杂、可生化性差和微污染物积累等特点^[3],通常采用高

级氧化法对其进行深度处理^[4]。催化湿式过氧化氢氧化法(CWPO)是高级氧化技术的一种,其采用过氧化氢作氧化剂,在反应过程中催化过氧化氢分解为氧化性更强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),对废水中难降解、高浓度有机物进行氧化,使之转化为 CO_2 和 H_2O 等物质^[5],目前该技术已被成功应用于渗滤液的处理。

改性活性炭具有成本低、不会造成二次污染、易于回收进行二次利用的特点,具有吸附能力同时也具有催化能力,是CWPO中常用催化剂^[6-8]。已有研究表明,采用硝酸改性活性炭作为催化剂,以30% H_2O_2 为氧化剂湿式氧化垃圾渗滤液,其COD去除率较为理想^[9]。

本研究以硝酸改性活性炭为催化剂,采用CWPO对填埋场垃圾渗滤液膜滤浓缩液进行处理,考察了反应温度、反应时间、氧化剂投加量和催化剂投加量对CWPO工艺COD处理效果的影响,并采用紫外-可见光谱以及三维荧光光谱分析评价CWPO工艺对浓缩液中溶解性有机物(DOM)的处理效果,以期采用催化湿式氧化技术处理高浓度有机废水提供参考。

1 实验部分

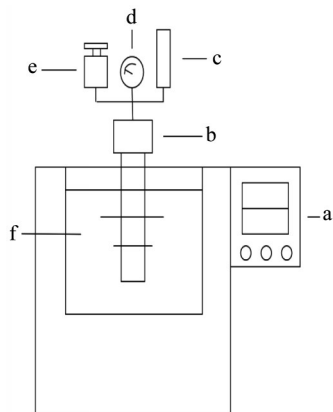
1.1 实验主要材料

实验水样取自常州市某垃圾填埋场垃圾渗滤液膜滤浓缩液原液,其外观呈深棕色,有恶臭气味,COD、 NH_3-N 、TN分别为(90 000~95 000)、(990~1 200)、(2300~2 500) mg/L, pH=6.72。

硝酸改性活性炭:将活性炭颗粒用纯水清洗干净后烘干24 h,放入盛有浓硝酸的锥形瓶中,在摇床中震荡24 h,取出活性炭颗粒用纯水洗至中性,放置在烘箱内烘干24 h,置于密封袋中阴凉处保存。

1.2 实验装置与方法

实验装置见图1,其主要由高温盐浴炉、高温高压反应釜(100 mL)和控温仪组成。



a—控温仪;b—高温高压反应釜;c—安全阀;d—压力表;
e—阀门;f—盐浴炉。

图1 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

反应时,取30 mL浓缩液原液、一定量的硝酸改性活性炭和过氧化氢溶液加入耐高温高压不锈钢反应釜中,密封反应釜后待盐浴炉温度达到设定温度后将其置入其中,反应至一定时间结束,将出水过滤后取滤液进行分析。

1.3 分析方法

采用发射扫描电镜(Sigma 300,德国ZEISS)分析样品微观表面形貌结构;采用比表面积分析仪(DX400,北京精微高博)对样品进行比表面积和孔径分析;采用Boehm滴定对颗粒活性炭改性前后的酸性含氧表面官能团中的羧基和内酯基进行测定。

采用重铬酸钾法测定样品COD去除率;分别采用紫外-可见分光光度计(UV-1900PC,日本SHIMADZU公司)和荧光分光光度计(F98,上海棱光技术有限公司)测定处理前后样品稀释液的紫外-可见光谱和三维荧光光谱;采用GC-MS固相萃取(岛津GCMS-QP2020)评价CWPO体系对于垃圾渗滤液膜滤浓缩液的处理效果。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 SEM及BET表征

对改性前后的颗粒活性炭进行SEM及BET分析,结果见图2及表1。

由图2可知,改性前后活性炭均呈无规则形状且孔道多而细小,由表1可知活性炭经硝酸改性后比表面积增加,原因是浓硝酸的强腐蚀性使活性炭孔壁变薄,导致其孔隙变大,同时许多细微小孔打开变大。硝酸改性颗粒活性炭为有机物和氧化剂提供了更多的反应场所,从而提高了 $\cdot OH$ 与有机物的反应效率。

2.1.2 Boehm滴定

采用Boehm滴定对颗粒活性炭改性前后的酸性含氧表面官能团中的羧基和内酯基进行测定,结果见表2。

由表2可知,活性炭经浓硝酸改性后,表面羧基和内酯基的量均增加。

在CWPO中活性炭催化过氧化氢产生 $\cdot OH$ 和过氧化氢自由基($HOO\cdot$)用于降解有机化合物,但同时过氧化氢可以视为一种弱酸,其在碱性介质中可发生电离反应生成过氧氢根离子(HOO^-),导致体系

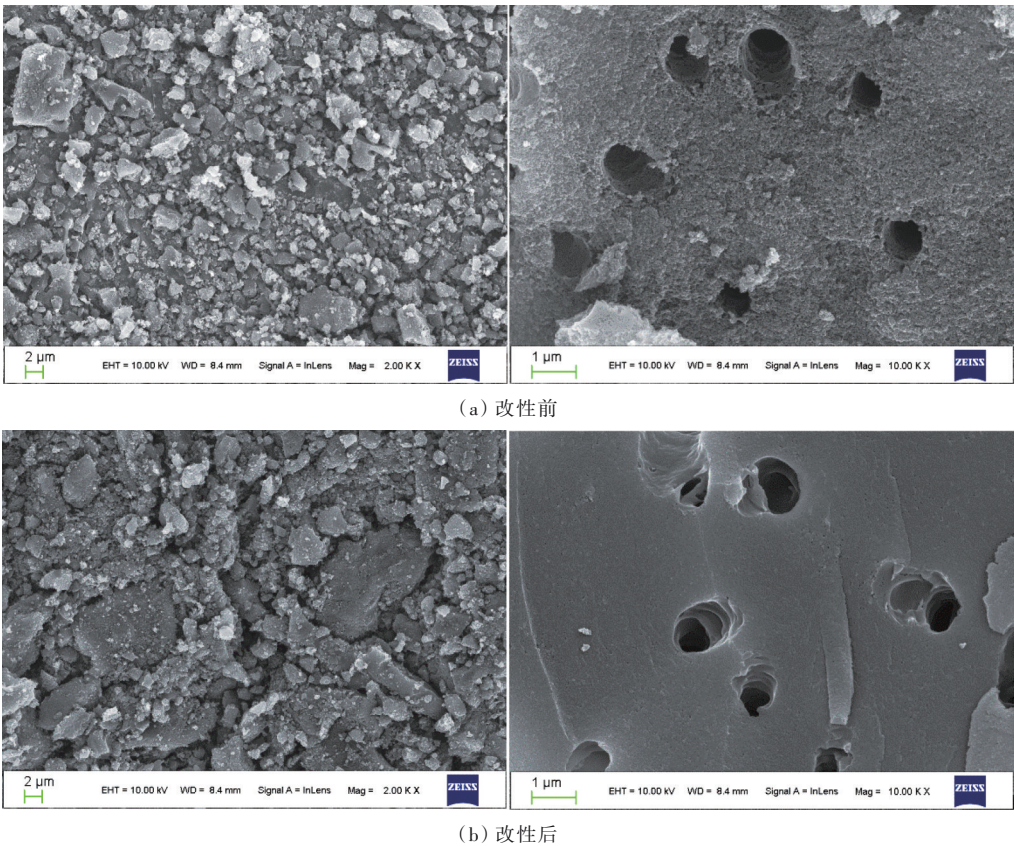


图2 改性前后活性炭的SEM

Fig. 2 SEM of activated carbon before and after modification

表1 BET表征结果

Table 1 BET characterization results		
	初始活性炭	硝酸改性活性炭
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	478	656
平均孔隙大小/nm	1.72	1.80
微孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.12	0.27

表2 改性前后活性炭的Boehm滴定结果

Table 2 Boehm titration results of activated carbon before and after modification		
活性炭类别	羧基/(mmol·g ⁻¹)	内酯基/(mmol·g ⁻¹)
改性前	0.637	0.072
改性后	0.826	0.139

氧化性降低。经硝酸改性后的活性炭具有酸性含氧官能团,其会阻碍过氧化氢的电离,从而大大抑制过氧化氢生成为弱氧化性HOO⁻的速率。综上可知,在CWPO中加入硝酸改性活性炭作为催化剂,目的是促进过氧化氢产生大量强氧化性的羟基自由基,抑制过氧化氢电离为弱氧化性的过氧化氢阴离子,从而增强有机物去除效果。

2.2 各影响因素对CWPO工艺COD处理效果的影响

2.2.1 反应温度

设置反应温度分别为200、220、240、260、280、300℃,在反应时间120 min、催化剂硝酸改性活性炭投加质量浓度1 g/L、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})=1.6$ 的条件下考察反应温度对COD去除的影响,实验结果见图3。

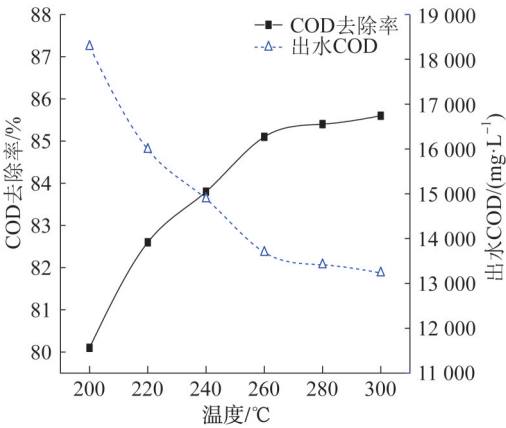


图3 反应温度对COD去除的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on COD removal

由图3可以看出,COD去除率与温度成正相关。原因是随着反应温度的升高, H_2O_2 分解速率加快,使得体系中游离的 $\cdot\text{OH}$ 增加, $\cdot\text{OH}$ 是强氧化剂,可与浓缩液中难降解有机物反应,增加COD去除率。但温度升高至 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 之后,COD去除率上升趋于平缓,原因是体系内剩余有机物较为难降解,并且水分蒸发致使溶液浓缩,因此COD去除率并未继续明显提高。综合考虑去除效果及经济效益,选用温度为 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 进行后续实验。

2.2.2 反应时间

设定反应时间分别为40、60、80、100、120、140、160 min,在反应温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})=1.6$ 、硝酸改性活性炭投加质量浓度 1 g/L 的条件下,考察反应时间对COD去除的影响,实验结果见图4。

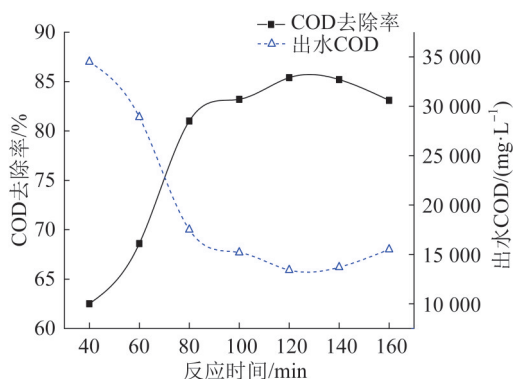


图4 反应时间对COD去除的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on COD removal

由图4可知,反应时间在40~120 min区间内,COD去除率与反应时间成正相关,至反应120 min时,COD去除率达到最大值86.8%,当反应时间继续增加,COD去除率不再增加反而略有下降。原因可能是在120 min之前,体系内 $\cdot\text{OH}$ 充足,与有机物的氧化反应充分;在120 min之后,体系内残余的难降解有机物发生了聚合、缩合等反应,氧化速率放缓,并且经长时间高温反应,体系内水分大量蒸发,进而导致有机物浓度略有上升。因此实验最佳反应时间选择为120 min。

2.2.3 氧化剂投加量

设定氧化剂过氧化氢与浓缩液中COD的物质的量比 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})$ 分别为1、1.2、1.4、1.6、1.8、2,在反应温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间120 min、硝酸改性活性炭投加质量浓度 1 g/L 的条件下考察 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})$ 对COD去除的影响,实验结果见图5。

$n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})$ 对COD去除的影响,实验结果见图5。

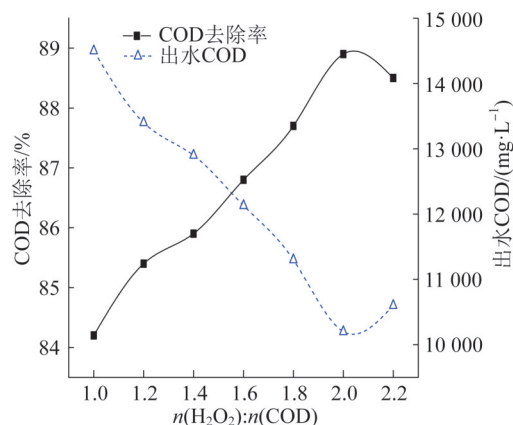


图5 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})$ 对COD去除的影响

Fig. 5 Effect of $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})$ on COD removal

由图5可知,COD去除率先随着 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})$ 的增加而增加,至 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})=2.0$ 时COD去除率达到最大值88.9%, $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})$ 继续增高,COD去除率呈下降趋势。原因是随着 H_2O_2 用量的增加,其产生的强氧化性 $\cdot\text{OH}$ 也增加,降解效率提升。但随着过氧化氢投加浓度继续增大,由于 H_2O_2 也可以消耗 $\cdot\text{OH}$,发生反应: $\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HOO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$,新生成的 $\text{HOO}\cdot$ 的氧化性远不如 $\cdot\text{OH}$,造成 H_2O_2 的浪费。因此过度增加 H_2O_2 用量的意义不大,最佳氧化剂投加量以 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})=2.0$ 为宜,即氧化剂的投加浓度为膜浓缩液原液中COD的2倍。

2.2.4 催化剂投加量

设定催化剂硝酸改性活性炭的投加质量浓度分别为0、2、4、6、8、10、12 g/L,在反应温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间120 min、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})=2.0$ 的条件下考察催化剂浓度对COD去除的影响,实验结果见图6。

由图6可知,当催化剂投加质量浓度在0~10 g/L的区间内,COD去除率随着催化剂投加量的增加而增加,因为活性炭提供的活性位点和多孔结构增多,提供了更多的自由基与污染物的反应场所。随着催化剂用量的继续增加,COD不降反升,这主要是因为当催化剂用量较低时,增加催化剂用量可以加速 $\cdot\text{OH}$ 的生成,从而提高降解效率;但催化剂用量过高(>10 g/L)会产生较多的 $\cdot\text{OH}$,过多的 $\cdot\text{OH}$ 会与 H_2O_2 结合生成 $\text{HOO}\cdot$,导致降解效率降低^[10]。因此,该反应催化剂最佳投加质量浓度为10 g/L。

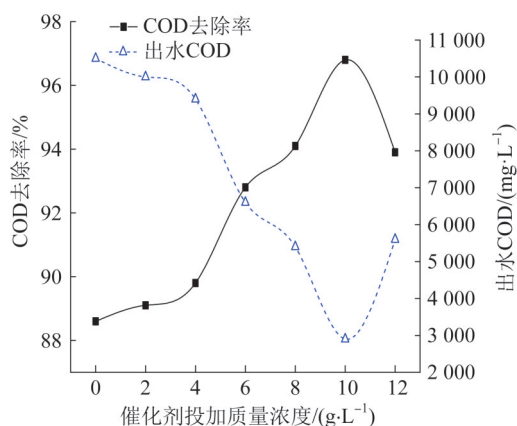


图6 催化剂投加量对COD去除的影响

Fig. 6 Effect of catalyst dosage on COD removal

2.2.5 初始pH

设定实验初始pH分别为3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13,固定其他反应条件为反应温度280℃、反应时间120 min、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})=2.0$ 、硝酸改性活性炭投加质量浓度10 g/L,考察浓缩液初始pH对COD去除率的影响,结果见图7。

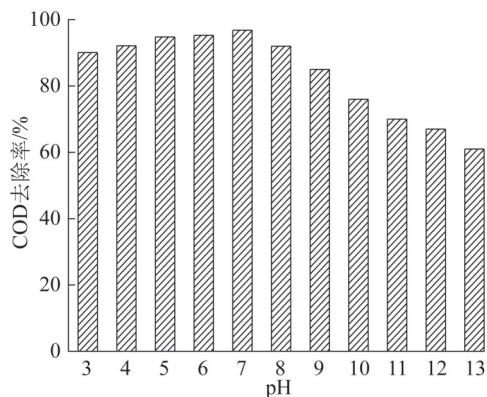


图7 浓缩液初始pH对COD去除率的影响

Fig. 7 Effect of initial pH of concentrated solution on COD removal rate

由图7可知,当 $\text{pH}<7$ 时,COD去除率随pH增大而稍有增高,当 $\text{pH}=7$ 时,COD去除率为96.8%。酸性条件下腐殖质类物质溶解度下降,此外过氧化氢溶液会与盐酸溶液反应产生氯气和水而被分解,致使其氧化性减弱,这都会造成COD去除率的下降,但因酸性条件下反应体系生成了气体,实验时体系内压强大幅度增加到25 MPa以上,COD去除率受压强影响而增高,故在诸多因素影响下COD去除率变化并不明显。当 $\text{pH}>7$ 时,COD去除率随pH增大而降低,原因是过氧化氢在碱性条件下易电离为氧化性较弱的过氧氢根离

子,导致体系氧化能力变弱,COD去除率降低。因此浓缩液最佳初始pH为7。

综上可知,反应最佳条件为:反应温度280℃、反应时间120 min、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})=2.0$ 、催化剂硝酸改性活性炭投加质量浓度10 g/L、初始pH为7。在最佳条件下采用催化湿式氧化法处理垃圾渗滤液膜滤浓缩液,COD从91 900 mg/L降低至2 900 mg/L,去除率达到96.8%。

2.3 最优条件下DOM的去除效果

将浓缩液原液和经最优条件下CWPO处理后的出水稀释100倍,对其进行紫外-可见光谱和三维荧光光谱表征,分析最优条件下系统对DOM的去除效果。

2.3.1 紫外-可见光谱分析

紫外-可见光谱分析结果见图8和表3。

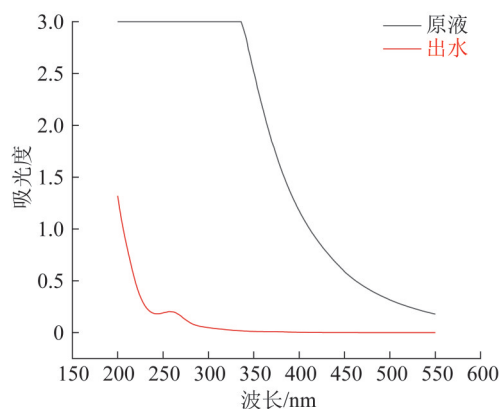


图8 处理前后的紫外-可见光谱

Fig. 8 UV-Vis spectra before and after treatment

表3 处理前后的水质特征

Table 3 Water quality characteristics before and after treatment

指标	UV_{254}	$E_{250/365}$	E_{280}	UV_{410}
原液	3.0	1.39	3.0	1.021
CWPO处理后	0.198	21.2	0.096	0.002

UV_{254} 是标识水中有机物的一项重要参数,表示溶液在波长为254 nm处的单位比色皿光程下的紫外吸光度^[11]。 UV_{254} 越大,说明水体中芳香烃和具有 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 结构的有机物含量越高,即DOM香芳化程度越高^[12]。由表3可知,原液中 UV_{254} 达到3.0以上,说明膜滤浓缩液中具有芳香和双键特性(如腐殖酸类物质)的溶解性有机物大量存在^[13],而通过CWPO处理的膜滤浓缩液出水 UV_{254} 大幅度降低为0.198,表明处理后样品中芳香烃和具有 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$

结构的有机物减少, DOM腐殖化程度降低, 芳香化程度降低^[14]。

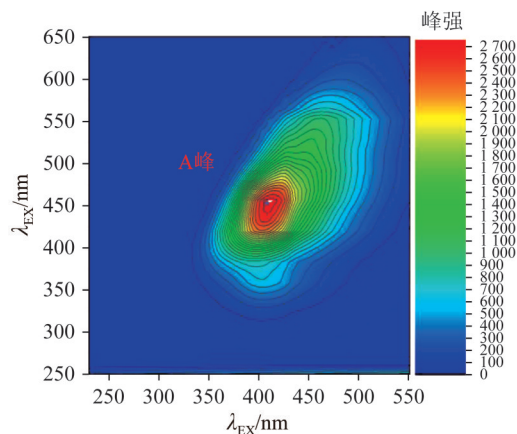
E_{250}/E_{365} 表征有机质的腐化程度, 出水 $E_{250}/E_{360} > 3.5$, 表明水体中有机质主要为富里酸, 有机物主要以小分子为主。

E_{280} 表征水体中溶解性有机物的芳香化程度^[15]。由表3可知, 相比于浓缩液, 出水 E_{280} 降低, 这表明反应后出水中的芳香化物质含量降低。

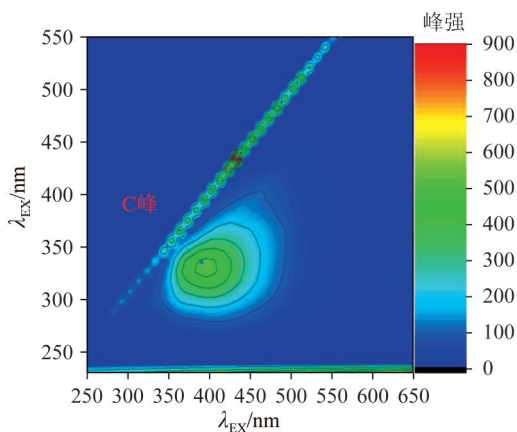
水体腐殖质是造成水体色度的重要原因之一。UV₄₁₀ 与水体色度有良好的相关性^[16], 其值越大水体色度越大, 反之越小。由表3可知, 处理后出水 UV₄₁₀ 大幅降低, 表明催化湿式氧化对浓缩液中的腐殖酸类物质去除效果较好。

2.3.2 三维荧光光谱分析

处理前后水体的三维荧光光谱及其参数见图9和表4。



(a) 浓缩液原液



(b) CWPO 出水

图9 处理前后水体三维荧光光谱

Fig. 9 3DEEM of water before and after treatment

表4 处理前后 DOM 光谱参数

Table 4 DOM spectral parameters before and after treatment

	$f_{450/500}$	$r_{B/C}$	$r_{F/E}$
原液	0.017	0.030	0.814
CWPO 处理后	1.113	0.185	0.052

由图9(a)可知, 在浓缩液原液中于 $\lambda_{EX}/\lambda_{EM} = (350 \sim 440) \text{ nm} / (430 \sim 510) \text{ nm}$ 处存在一个特征峰 A 峰, 此为类腐殖酸峰^[17]。由图9(b)可知, 经催化湿式氧化后, A 峰荧光强度大幅度减弱至几近消失, 表明腐殖酸类物质已被有效去除。

由图9(b)还可看出, 出水中可见光区 $\lambda_{EX}/\lambda_{EM} = (310 \sim 360) \text{ nm} / (370 \sim 450) \text{ nm}$ 处存在富里酸的荧光峰 C 峰, 即反应后大分子有机物被氧化分解为更小的富里酸, 这说明 CWPO 对大分子荧光类物质具有强降解能力, 但未能将其小分子产物完全矿化。

$f_{450/500}$ 与富里酸物质芳香性呈负相关^[18], 由表4可看出经 CWPO 处理后, 出水 $f_{450/500}$ 提高了 65 倍, 表明经 CWPO 处理后出水芳香性减弱, 苯环结构减少。 $r_{B/C}$ 表示紫外区类富里酸荧光强度与可见光区类富里酸荧光强度的比值, 其与水体腐殖化程度呈负相关, $r_{B/C}$ 由 0.03 上升至 0.185, 可知出水腐殖化程度降低。 $r_{F/E}$ 表示低激发波长类色氨酸与高激发波长类酪氨酸峰强的比值, 其越小, 表示难降解有机物越少, 水体可生化性越高, $r_{F/E}$ 由 0.814 降低至 0.052, 可知出水可生化性显著提高。

综上可知, 浓缩液经过 CWPO 处理后, 腐殖化程度降低, 芳香类物质减少, 说明 CWPO 对腐殖酸类物质有着很好的去除效果。

表5对采用 CWPO 处理前后浓缩液的可生化性进行了测定。由表5可知, 水体 BOD₅/COD 由 0.002 提高至 0.015, 虽然依旧小于 0.2, 属于难生物降解废水, 但其可生化性已经明显提高, 为后续物化处理提供了良好的水质条件, 因此 CWPO 可作为高浓度浓缩液处理中有效的预处理工艺。

表5 处理前后浓缩液的可生化性

Table 5 Biodegradability of concentrated solution before and after treatment

	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /COD
原液	183.8	91 900	0.002
CWPO 处理后	44.1	2 940	0.015

2.4 最优条件下氮素去除效果

垃圾渗滤液膜滤浓缩液经处理后氨氮和总氮降解效果见表6。

表6 氨氮、总氮降解效果

Table 6 Degradation effect of ammonia nitrogen and total nitrogen

项目	原液	出水
氨氮/(mg·L ⁻¹)	1 102	341
总氮/(mg·L ⁻¹)	2 439	511

由表6可知,高浓度浓缩液中氨氮与总氮经催化湿式氧化后去除率分别为69.1%和78%,证明催化湿式氧化对高浓度氨氮和总氮有着明显的去除效果,相较于传统的活性污泥法等工艺的低除氮负荷,高级氧化法有着明显优点。

3 浓缩液反应前后有机物成分分析

将垃圾渗滤液膜滤浓缩液原液和在最优水平条件下经CWPO处理后的出水进行固相微萃取GC-MS检测,得到近百种有机物,其中含量较高的化合物分别见表7、表8。

表7 浓缩液原液主要有机物成分

Table 7 Main organic components of concentrated liquid stock

序号	物质	质量分数/%
1	2,4-二特丁基苯酚	28.39
2	2-硝基噻吩	12.61
3	嘧啶基乙腈	10.89
4	4-叔丁基吡啶1-氧化物	7.32
5	乙酰基丙酮脲	3.34
6	丙烷	3.12
7	2-甲基咪唑	2.44
8	4-甲基庚烷	1.81
9	DL-丙氨酸-DL-亮氨酸	1.54
10	十氢喹啉	1.33
11	邻苯二甲酸正丁基异丁基酯	1.21
12	4-氨基二氢-2(3H)-咪唑酮	1.13

表8 浓缩液最优条件下经CWPO处理后出水有机物成分

Table 8 Effluent organic composition of concentrated solution after treatment by CWPO under optimal conditions

序号	物质	质量分数/%
1	β -甲基吡啶	61.56
2	2,4-二特丁基苯酚	15.76
3	2,3-二甲基吡啶	5.84
4	重氮乙烷	1.53

由表7可知,浓缩液原液中检测到大量苯环和双键结构,其中包含氮苯、噻吩、羰基等结构,含量最高的物质为2,4-二特丁基苯酚,其占据污染物总量的28.39%。浓缩液经CWPO处理后出水中大量有机物被降解,其中占比较高(>1%)的有机物如表8所示,可以看出2,4-二特丁基苯酚仍然大量存在,占据污染物总量的15.76%,此外, β -甲基吡啶为出水中主要有机物成分,占比61.56%。吡啶类物质与苯环相比芳香性较弱,可见浓缩液经CWPO处理后芳香性减弱。

4 结论

(1)在反应温度280℃、反应时间120 min、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{COD})=2.0$ 、催化剂硝酸改性活性炭投加质量浓度10 g/L、初始pH=7的最佳工艺条件下采用催化湿式氧化法对垃圾渗滤液膜滤浓缩液进行处理,膜滤浓缩液COD去除率达到96.8%,证明CWPO对于高浓度垃圾渗滤液膜滤浓缩液具有高效处理能力。

(2)对催化湿式氧化垃圾渗滤液膜滤浓缩液的出水进行三维荧光光谱分析、紫外-可见光谱分析以及GC-MS固相萃取分析,结果表明,催化湿式氧化对于腐殖酸的去除效果显著,在处理过程中,大分子有机物被降解生成富里酸等小分子有机物,水体芳香性减弱、色度明显降低、可生化性提高,为后续达标处理创造了条件。

参考文献

- [1] RENOU S, GIVAUDAN J G, POULAIN S, et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 468-493.
- [2] 陶海祥,毛兵,江海云,等. Ru/TiO₂湿式催化氧化降解垃圾渗滤液膜浓缩液[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 111-116.
TAO Haixiang, MAO Bing, JIANG Haiyun, et al. Degradation of landfill leachate membrane concentrate by catalytic wet air oxidation on Ru/TiO₂[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(9): 111-116.
- [3] 郭芳. 垃圾渗滤液纳滤浓水中难降解有机物和全氟化合物的去除研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2020.
GUO Fang. Removal of refractory organics and perfluoroalkyl substances in nanofiltration concentrates in municipal solid waste leachate treatment plants[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2020.
- [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.
ZHANG Haozhen, ZHANG Chaojie, ZHANG Ying, et al. Research progress in the treatment of concentrated solution produced from

- landfill leachate treated by membrane filtration[J]. *Industrial Water Treatment*, 2015, 35(11): 9-13.
- [5] 窦和瑞, 朱静东, 陈拥军, 等. 催化湿式氧化中铜基催化剂的流失与控制[J]. *催化学报*, 2003, 24(5): 328-332.
- DOU Herui, ZHU Jingdong, CHEN Yongjun, et al. The leaching and control of active component Cu in copper-based catalysts for catalytic wet air oxidation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2003, 24(5): 328-332.
- [6] LI Zhipeng, LIU Feng, DING Yi, et al. Preparation and properties of Cu-Ni bimetallic oxide catalyst supported on activated carbon for microwave assisted catalytic wet hydrogen peroxide oxidation for biologically pretreated coal chemical industry wastewater treatment[J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 17-24.
- [7] 宋超飞. 零价铜活性炭球催化湿式氧化降解富里酸类难降解有机物及其机理研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2020.
- SONG Chaofei. Wet oxidative degradation of refractory organic compounds of fulvic acid by zero-valent copper activated carbon spheres and its mechanism[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2020.
- [8] 焦点. 碳材料催化湿式过氧化氢氧化处理垃圾液的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2018.
- JIAO Dian. Study on wet hydrogen peroxide oxidation of waste liquid catalyzed by carbon material[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2018.
- [9] 秦侠, 焦点, 陈鹏飞, 等. 改性活性炭纤维催化湿式氧化垃圾渗滤液[J]. *北京工业大学学报*, 2019, 45(4): 389-394.
- QIN Xia, JIAO Dian, CHEN Pengfei, et al. Treatment of leachate by CWPO with modified ACF as catalyst[J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2019, 45(4): 389-394.
- [10] XIAO Yutang, XU Shuangshuang, LI Zhihua. Degradation of polyvinyl-alcohol wastewater by Fenton's reagent: Condition optimization and enhanced biodegradability[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2011, 18(1): 96-100.
- [11] 林星杰, 杨慧芬, 宋存义. UV_{254} 在水质监测中应用的研究[J]. *能源与环境*, 2006(1): 22-24.
- LIN Xingjie, YANG Huifen, SONG Cunyi. Study on the application of UV_{254} in water quality monitoring[J]. *Energy and Environment*, 2006(1): 22-24.
- [12] 刘智萍, 郭劲松, 姜佩言, 等. Fenton 对渗滤液中 DOM 及其组成的去除特性研究[J]. *水处理技术*, 2010, 36(2): 64-67.
- LIU Zhiping, GUO Jinsong, JIANG Peiyan, et al. Study on the Dom and fractions characteristic of landfill leachate by the Fenton reagent[J]. *Technology of Water Treatment*, 2010, 36(2): 64-67.
- [13] 刘国华, 陈瑾惠, 王园园, 等. 改性污泥基吸附剂深度处理出水有机物的研究[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(4): 1196-1203.
- LIU Guohua, CHEN Jinhui, WANG Yuanyuan, et al. Study on advanced treatment of organic matter in effluent by modified sludge-based adsorbent[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(4): 1196-1203.
- [14] 黄芳芳. Fenton-BAF 工艺处理反渗透浓缩垃圾渗滤液的研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2018.
- HUANG Fangfang. The treatment of reverse osmosis concentrate landfill leachate by Fenton-BAF process[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2018.
- [15] WANG Liying, WU Fengchang, ZHANG Runyu, et al. Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(5): 581-588.
- [16] 郑淑平, 李亚静, 孙力平. pH 值对垃圾渗滤液中溶解有机物检测的影响及分析[J]. *环境工程*, 2013, 31(4): 123-125.
- ZHENG Shuping, LI Yajing, SUN Liping. Effect and analysis of pH on detection of dissolved organic matter in landfill leachate[J]. *Environmental Engineering*, 2013, 31(4): 123-125.
- [17] 朱兆连, 孙敏, 杨峰, 等. 微电解-Fenton 氧化法去除垃圾渗滤液中有有机物[J]. *南京工业大学学报: 自然科学版*, 2011, 33(6): 20-25.
- ZHU Zhaolian, SUN Min, YANG Feng, et al. Removal of organic pollutants in landfill leachate by microelectrolysis-Fenton process[J]. *Journal of Nanjing University of Technology: Natural Science Edition*, 2011, 33(6): 20-25.
- [18] GOMES H T, MIRANDA S M, SAMPAIO M J, et al. Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2010, 151(1/2): 153-158.
- [作者简介] 陈鹏(1997—), 硕士研究生, E-mail: 1115156427@qq.com。通讯作者: 徐宁, 副研究员。E-mail: xuning@njtech.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-08-18(修改稿)