

US/Oxone/Co²⁺氧化工艺处理垃圾渗滤液的研究

李晓艳^{1,2}, 苏现伐¹, 皮运清¹, 孙剑辉¹

(1. 河南师范大学 环境学院; 黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室; 河南省环境污染控制重点实验室, 河南 新乡 453007; 2. 河南省焦作市环境监测站, 河南 焦作 454000)

摘要:采用低强度超声强化 Oxone/Co²⁺ 氧化工艺 (US/Oxone/Co²⁺) 处理 COD 为 1116 mg/L、SS 为 17 mg/L、色度为 300 倍、TOC 为 29.04 mg/L、pH 值为 8.17 的垃圾渗滤液, 以 COD 的去除率为主要指标, 探讨了 pH、反应温度、[Oxone]/[Co²⁺]、试剂投加量、超声强度、反应时间、试剂投加方式对处理效果的影响。结果表明: 在超声功率为 50 W、频率为 40 kHz、强度为 60%, [Oxone] 为 3 mmol/L、[Oxone]/[Co²⁺] 为 500 000、pH 为 9.0、反应初始温度为 25 ℃、反应时间 35 min、Oxone 投加次数为 6 的最佳条件下, 垃圾渗滤液的 COD、TOC、SS 和色度去除率分别达到 63.74%、59.46%、69.35% 和 83.33%。

关键词:高级氧化技术; US/Oxone/Co²⁺; 垃圾渗滤液

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

垃圾渗滤液是在城市生活垃圾卫生土地填埋过程中所产生的一种成分复杂、水质水量变化大、对环境和人体健康具有潜在危害的高浓度难降解有机废水, 是国内外废水处理领域的难题。Oxone/Co²⁺ 高级氧化技术是处理难降解有机废水的有效方法^[1-2], 其原理是利用二价钴离子 (Co²⁺) 催化过硫酸氢钾复合盐 (Oxone) 产生 SO₄⁻ 自由基的强氧化作用分解废水中的污染物。超声波 (Ultrasonic, US) 氧化法具有设备简单、易操作、降解速度快、适用范围广、无二次污染等优点, 是一种很有发展潜力和应用前景的难降解废水处理技术^[3], 但存在利用率低、处理量小、处理费用高等问题。因此, 超声波氧化法常作为其他氧化或处理技术的辅助和强化技术^[4]。本文拟采用 US/Oxone/Co²⁺ 氧化工艺处理垃圾渗滤液, 以 COD 的去除率为主要指标, 探讨 pH、反应温度、[Oxone]/[Co²⁺]、试剂投加量、超声强度、反应时间、试剂投加方式等因素对处理效果的影响, 以为垃圾渗滤液及其他难降解有机废水的处理提供科学依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验用垃圾渗滤液来自于新乡市某垃圾填埋场, 其水质为 COD 1116 mg/L、TOC 29.04 mg/L、pH 值 8.17、色度 300 倍、SS 17 mg/L。主要试剂为过硫酸氢钾 (KHSO₅ · KHSO₄ · K₂SO₄)、氯化钴 (CoC₁₂ · 6H₂O)、甲醇 (CH₃OH)、氢氧化钠 (NaOH)、硫酸 (H₂SO₄)、重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇), 上述试剂除过硫酸氢钾为工业纯外, 其余均为分析纯。

1.2 实验仪器

KQ-50DB 型数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); 5B-1COD 快速测定仪 (青岛崂山电子仪器总厂); Apollo 9000 型 TOC 测定仪 (美国 Tekmar-Dohrmann 公司); 722 型光栅分光光度计 (厦门分析仪器厂); pH S-3C 型酸度计 (上海伟业仪器厂); SARTORIUS AG 电子天平 (德国 Satorius 公司)。

收稿日期: 2016-10-26; 修回日期: 2017-05-06.

基金项目: 国家自然科学基金 (21477034)

作者简介: 李晓艳 (1984-), 女, 河南鹿邑人, 河南省焦作市环境监测站工程师, 主要从事水污染控制技术研究, E-mail: 15139166996@139.com.

通信作者: 苏现伐, E-mail: xfsu8008@126.com.

1.3 实验方法

超声实验均在 KQ-50DB 型超声清洗器(功率 50 W, 频率 40 kHz)中进行,选用 250 mL 的平底锥形瓶作为反应器以减少超声损耗.实验时将锥形瓶置于超声清洗槽的中心位置,且使超声清洗槽中的水位略高于反应液液面,以保证获得最大超声能量.采用添加和移除超声清洗槽中水的方法来维持反应中温度恒定.

量取 100 mL 垃圾渗滤液于 250 mL 平底锥形瓶中,依次投加定量 Oxone、Co²⁺ 并迅速调节 pH,用锡箔纸盖住锥形瓶,打开超声反应器并计时,在设定时间用 0.45 μm 滤膜针式过滤器取样,取出后立刻用淬灭剂(甲醇)终止反应,测垃圾渗滤液的 COD 去除率.每个实验重复 3 次以保证结果可靠.

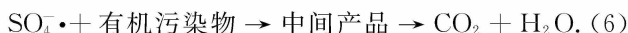
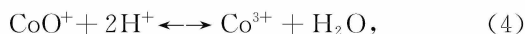
COD 测定采用快速测定仪进行测定,用标准曲线校正.反应进程用 COD 的去除率来表示垃圾渗滤液的降解程度 $R=(1-C_t/C_0) \times 100\%$,式中 C_0 表示垃圾渗滤液原样的 COD 值, C_t 为反应时间 t 时的垃圾渗滤液的 COD 值.

2 结果与讨论

2.1 pH 对 COD 去除率的影响

在超声强度为 100%,温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, $[\text{Oxone}]$ 为 4 mmol/L, $[\text{Oxone}]/[\text{Co}^{2+}]$ 为 100,反应时间为 60 min 条件下,考察了不同 pH 值对垃圾渗滤液 COD 去除率的影响,结果如图 1 所示.

由图 1 知,垃圾渗滤液的 pH 值对 COD 的去除效果有一定影响,随着垃圾渗滤液 pH 值由 2 加大直至 10,COD 去除率有一定波动但总体趋势上升,峰值 44.47% 出现在 pH 值为 10 时,之后 COD 去除率随着 pH 值的增大反而下降.整体上看,偏碱性的 pH 值更有利于 US/Oxone/Co²⁺ 体系对垃圾渗滤液的降解,这首先与 US/Oxone/Co²⁺ 降解机理有关,有研究将其降解有机污染物的机理概括为^[5]:



偏碱性条件下,超声形成的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)会与(1)式产生的 H^+ 结合生成水,降低反应逆向概率,因此溶液中将有大量 CoOH^+ 并通过(2)式的反应产生活性自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与各种有机污染物反应((6)式)达到去除污染物的目的;其次是与超声波降解有机污染物的机理有关, $\cdot\text{OH}$ 是超声降解有机物的主要作用物之一^[6],更多的 $\cdot\text{OH}$,理论上可以提高垃圾渗滤液的降解率;最后是与有机物的存在形式有关,有机物的离解常数 pK_a 大于溶液 pH 值时,有机物的主要存在形式是分子,反之,有机物主要存在形式是离子,而有机物的存在形式也会对降解速率产生影响.综合考虑,选定 pH 值为 9.0,此时 COD 的去除率为 42.89%.

2.2 反应温度对 COD 去除率的影响

在超声强度为 100%, $[\text{Oxone}]$ 为 4 mmol/L, $[\text{Oxone}]/[\text{Co}^{2+}]$ 为 100,pH 值为 9.0,反应时间为 60 min 的条件下,考察了不同初始温度对垃圾渗滤液 COD 去除率的影响,结果如图 2 所示.

由图 2 可见,US/Oxone/Co²⁺ 氧化工艺处理垃圾渗滤液的最佳反应温度是 25 °C,对应的垃圾渗滤液 COD 去除率峰值 51.88%.此后,COD 去除率随着温度的进一步升高反而降低,这与高温下声波负压半周期内会使水沸腾而减小空化产生的高压、同时空化泡立即充满水汽而降低空化产生的高温,进而与降低空化效应而导致污染物去除效率降低的理论相吻合^[7-9].

2.3 $[\text{Oxone}]/[\text{Co}^{2+}]$ 对 COD 去除率的影响

在超声强度为 100%, $[\text{Oxone}]$ 为 4 mmol/L,pH 为 9.0,温度为 25 °C,反应时间为 60 min 条件下,考察

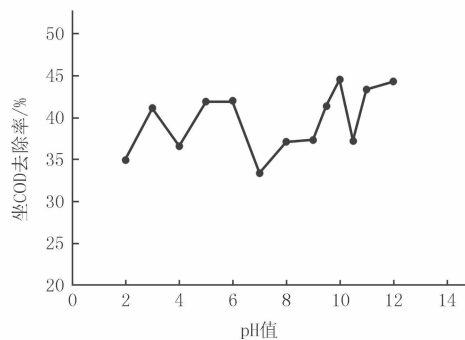


图1 pH值对US/Oxone/Co²⁺氧化工艺处理垃圾渗滤液的影响

了不同 $[\text{Oxone}]/[\text{Co}^{2+}]$ 对垃圾渗滤液 COD 去除率的影响,结果如图 3 所示。

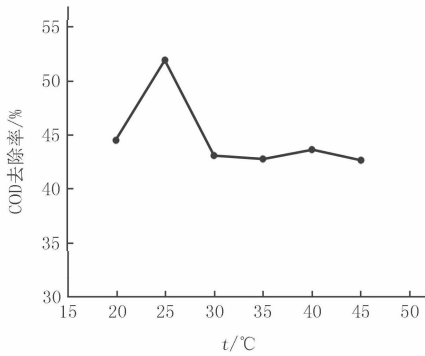


图2 温度对US/Oxone/Co²⁺氧化工艺处理垃圾渗滤液的影响

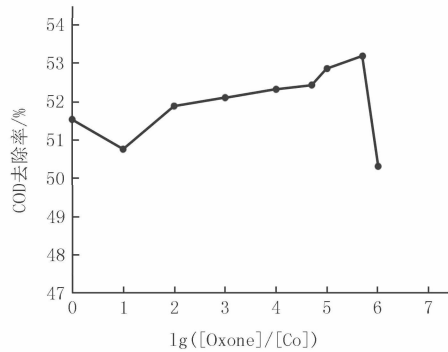


图3 $[\text{Oxone}]/[\text{Co}^{2+}]$ 对US/Oxone/Co²⁺氧化工艺处理垃圾渗滤液的影响

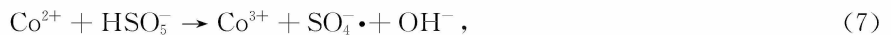
由图 3 可知, $[\text{Oxone}]/[\text{Co}^{2+}]$ 在由 10^0 增大到 10^5 时,垃圾渗滤液的 COD 去除率由 51.53% 逐步增大直至峰值 52.86%,之后垃圾渗滤液的 COD 去除率不增反降;低浓度的 Co^{2+} 就能起到快速催化 Oxone 反应的作用,但不投加 Co^{2+} 时单独 US/Oxone 的氧化垃圾渗滤液的 COD 去除率仅为 35.55% (未在图 3 上标出),效果明显较差,这也与前面提到的反应机理(方程式(2))相一致。为取得更加精确的结果,在 $[\text{Oxone}]/[\text{Co}^{2+}]$ 最佳值附近再次优化,分别取 $[\text{Oxone}]/[\text{Co}^{2+}]$ 为 $10^{4.699}$ 和 $10^{5.699}$,结果垃圾渗滤液的 COD 去除率在 $[\text{Oxone}]/[\text{Co}^{2+}]$ 为 $10^{5.699}$ 时取得了最大值 53.18%。

图 3 还显示出,垃圾渗滤液的 COD 去除率并不随 $[\text{Co}^{2+}]$ 的增大而升高,而是有一个阈值,有可能过高的 $[\text{Co}^{2+}]$ 与溶液中某些成分反应生成了难降解的物质或沉淀;另外,高浓度的 Co^{2+} 也会对环境产生危害,因此,在一定的污染物去除效率前提下,应尽量降低 Co^{2+} 的浓度,故确定最佳 $[\text{Oxone}]/[\text{Co}^{2+}]$ 为 $10^{5.699}$ ($\approx 500\,000$)。

2.4 试剂投加量对 COD 去除率的影响

在超声强度为 100%, pH 值为 9.0, 温度为 25℃, $[\text{Oxone}]/[\text{Co}^{2+}]$ 为 500 000, 反应时间为 60 min 条件下,考察了不同 $[\text{Oxone}]$ 与 $[\text{Co}^{2+}]$ 对垃圾渗滤液 COD 去除率影响,结果如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,垃圾渗滤液的 COD 去除率并不与 $[\text{Oxone}]$ 、 $[\text{Co}^{2+}]$ 呈线性上升关系,而是在 $[\text{Oxone}]$ 为 3.0 mmol 达到一个最大值 53.62%,之后, COD 去除率反而呈下降关系。这主要由于 $[\text{Oxone}]$ 较低时,不能产生足够的 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 来氧化有机污染物,但过多的 Oxone 又会是 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 的淬灭剂,原理如下:



2.5 超声强度对 COD 去除率的影响

在 pH 值为 9.0, 温度为 25℃, $[\text{Oxone}]$ 为 3 mmol/L, $[\text{Oxone}]/[\text{Co}^{2+}]$ 为 500 000, 反应时间为 60 min 的条件下,分别改变超声强度为 40%、60%、80%、100%,考察了不同超声强度对垃圾渗滤液 COD 去除率的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知, COD 去除率最高为 55.36%, 此时对应的超声强度为 60%; 然后再分别取超声强度为 50% 和 70% 进行实验, 仍然是在超声强度为 60% 时的 COD 去除率最高。根据热化学理论, 空化泡崩溃时产生的高温高压是促进反应发生的主要原因, 要将超声作为化学反应的能量源, 必须采取能够使空化泡在崩溃时产生高温高压的操作条件, 所以超声功率并不是越大越好^[6]。

2.6 反应时间对 COD 去除率的影响

US/Oxone/Co²⁺ 系统中, Oxone/Co²⁺ 降解有机物是不断循环的链反应过程, Oxone 被消耗完链反应结束。在超声强度为 60%, pH 值为 9.0, 温度为 25℃, $[\text{Oxone}]$ 为 3 mmol/L, $[\text{Oxone}]/[\text{Co}^{2+}]$ 为 500 000 的条件下,考察了垃圾渗滤液 COD 去除率随着反应时间延长的变化情况,结果如图 6 所示,其中图 6(a)为每 30 min 取一次样品测定 COD 去除率的粗选效果图,图 6(b)为每 5 min 取一次样品测定 COD 去除率的细化效

果图.

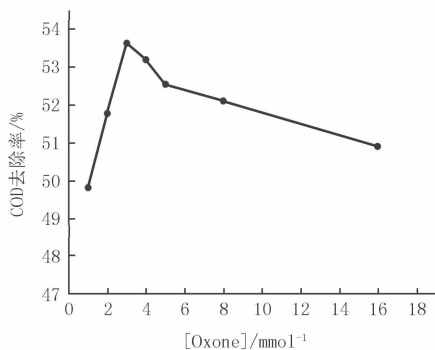


图4 试剂投加量对US/Oxone/Co²⁺氧化工艺处理垃圾渗滤液的影响

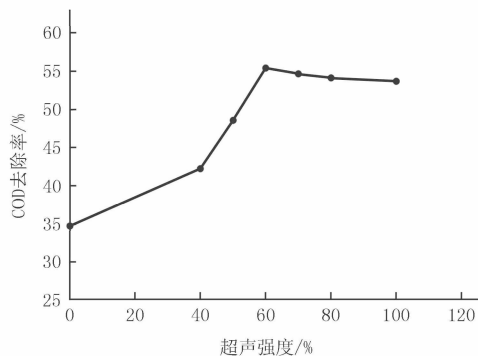


图5 超声强度对US/Oxone/Co²⁺氧化工艺处理垃圾渗滤液的影响

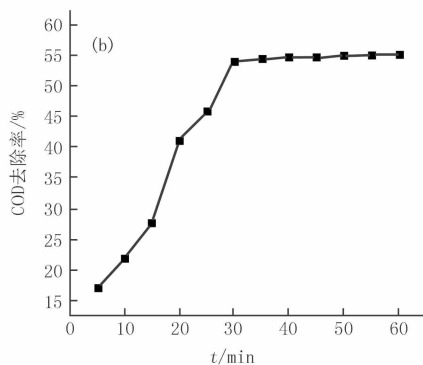
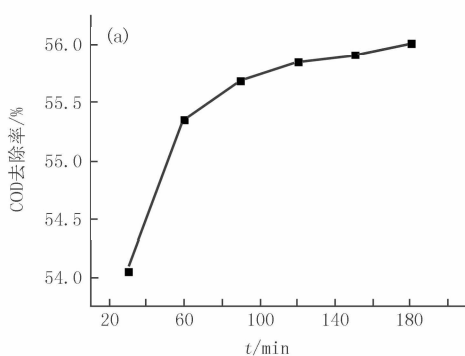


图6 反应时间对US/Oxone/Co²⁺氧化工艺处理垃圾渗滤液的影响

由图6(a)可以看出,COD去除率随反应时间的延长整体呈上升趋势,反应前30 min COD去除率增长最快,之后COD去除率增长幅度趋缓,直至180 min,COD去除率仅从54.06%增大至56.02%。由图6(b)结果,将US/Oxone/Co²⁺氧化工艺处理垃圾渗滤液的最佳反应时间定为35 min,COD去除率为54.48%。

2.7 试剂投加方式对COD去除率的影响

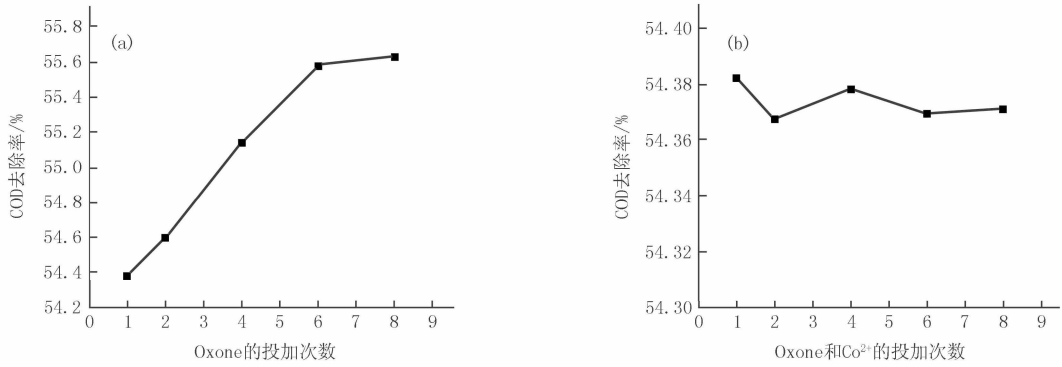
考虑到试剂的投加方式对Oxone/Co²⁺氧化工艺处理垃圾渗滤液COD去除率有一定影响^[10],在超声强度为60%,pH值为9.0,温度为25℃,[Oxone]为3 mmol/L,[Oxone]/[Co²⁺]为500 000,反应时间为35 min条件下,考察了试剂投加方式对垃圾渗滤液COD去除率的影响,结果如图7所示,其中图7(a)是Co²⁺初始全部投加、Oxone的总投加量均分到n次投加的结果;图7(b)是把Oxone和Co²⁺的总投加量都均分至n次投加的结果。

由图7(a)可知,在Co²⁺初始全部投加的情况下,垃圾渗滤液的COD去除率随着Oxone投加次数的增多而提高,在n由1增加到8的过程中,COD去除率由54.38%提高到55.63%,仅提高了1.25%。由图7(b)可以看出,在Oxone和Co²⁺的总投加量都均分至n次投加时,COD去除率随着n的增大稍下降,且呈不规则状态变化,但变化范围在0.2%以内,整体对垃圾渗滤液的COD去除率影响可忽略。综合考虑,较好的试剂投加方式是Co²⁺初始全部投加、分6次投加Oxone。

2.8 与Oxone/Co²⁺工艺比较

在相同进水水质条件下,将本工艺与单独Oxone/Co²⁺氧化工艺^[10]处理垃圾渗滤液的主要条件和效果进行比较,结果列于表1。

比较发现:本工艺在Oxone、Co²⁺投加量和反应温度较低,反应时间大为缩短的条件下,垃圾渗滤液的COD,TOC,SS的去除率明显优于Oxone/Co²⁺氧化工艺,说明低强度超声对Oxone/Co²⁺氧化具有显著的强化作用。

图7 试剂投加方式对US/Oxone/Co²⁺氧化工艺处理垃圾渗滤液的影响表1 本工艺与 Oxone/Co²⁺ 工艺比较

| 处理条件 | 本工艺 | Oxone/Co ²⁺ 工艺 |
|-----------------------------|---------------------|---------------------------|
| [Oxone] | 3 mmol/L | 4.5 mmol/L |
| [Oxone]/[Co ²⁺] | 10 ^{5.699} | 10 ⁴ |
| pH | 9 | 6.5 |
| 反应温度/℃ | 25 | 30 |
| 反应时间/min | 35 | 300 |
| Oxone 投加次数 | 6 | 7 |
| COD 去除率/% | 63.74 | 57.51 |
| TOC 去除率/% | 59.46 | 48.45 |
| SS 去除率/% | 69.35 | 53.27 |
| 色度去除率/% | 83.33 | 83.33 |

3 结 论

本文采用 US/Oxone/Co²⁺ 氧化工艺处理 COD 为 1116 mg/L, SS 为 17 mg/L, 色度为 300 倍, TOC 为 29.04 mg/L 的垃圾渗滤液, [Oxone]、[Oxone]/[Co²⁺]、pH 值、反应温度、超声强度和反应时间对 COD 等污染指标的去除效果有较大影响. 在超声功率为 50 W, 频率为 40 kHz, 强度为 60%, [Oxone] 为 3 mmol/L, [Oxone]/[Co²⁺] 为 500 000, pH=9.0, 反应初始温度为 25 ℃, 反应时间 35 min, Oxone 投加次数为 6 的最佳条件下, 垃圾渗滤液的 COD, TOC, SS 和色度去除率分别达到 63.74%、59.46%、69.35% 和 83.33%.

参 考 文 献

- [1] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicles generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(20): 4790-4797.
- [2] Pi YQ, Feng J L, Sun J Y, et al. Oxidation of ofloxacin by Oxone/Co²⁺: identification of reaction products and pathways[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21: 3031-3040.
- [3] Amirhossein M. Improvement of Landfill Leachate Biodegradability with Ultrasonic Process[J]. E-Journal of Chemistry, 2012, 9(2): 766-771.
- [4] Lin J G, Ma Y S. Oxidation of 2-chlorophenol in water by ultrasound/Fenton method[J]. Environ Eng, 2000, 126(2): 130-137.
- [5] Qiu J Y, Hyeok C, Dionysios D D. Nanocrystalline cobalt oxide immobilized on titanium dioxide nanoparticles for the heterogeneous activation of peroxymonosulfate[J]. Applied Catalysis B: Environment, 2007, 74: 170-178.
- [6] Dewulf J, Langenhove H V, Visscher A D, et al. Ultrasonic degradation of trichloroethylene and chlorobenzene at micromolar concentrations: Kinetics and modeling[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8(2): 143-150.
- [7] 崔方玲, 纪威. 超声空化气泡动力学仿真及其影响因素分析[J]. 农业工程学报, 2013, 29(17): 24-29.
- [8] 彭亚男. 超声波在水处理中的应用[J]. 化学工程师, 2004, 110(11): 27-29.

- [9] 赵秋霞,王成彬,赵德明. 超声波降解水中对氟硝基苯的研究[J]. 广州化工,2011,39(7):64-67.
- [10] Sun J II,Li X Y,Feng J L,et al. Oxone/Co²⁺ oxidation as an advanced oxidation process: Comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of Landfill Leachate[J]. Water Research,2009,43(17):4363-4369.

Treatment of Landfill Leachate by US/Oxone/Co²⁺ Oxidation Technology

Li Xiaoyan^{1,2}, Su Xianfa¹, Pi Yunqing¹, Sun Jianhui¹

(1. School of Environment;Key Laboratory of Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education;Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Henan Normal University, Xinxiang, 453007, China;2. Jiaozuo Environmental Monitor Station, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: The treatment of landfill leachate (COD=1116 mg/L, SS=17mg/L and chrominance=300) by low-intensity ultrasonic assisted US/Oxone/Co²⁺ was carried out, the effects of operating conditions such as pH value, reaction temperature, [Oxone]/[Co²⁺], Oxone's reagent dosage, ultrasonic sound intensity, reaction time and dosing mode on COD removal were investigated. The results indicated that under the optimal operational conditions such as: ultrasonic power=50 W, ultrasonic frequency=40 kHz, ultrasonic intensity=60%, [Oxone]=3 mmol/L, [Oxone]/[Co²⁺]=5×10⁵, pH=9.0, original reaction temperature=25 °C, reaction time=35 min, number of stepwise addition=6, the removal of COD, TOC, SS and chrominance achieved 63.74%, 59.46%, 69.35% and 83.33%, respectively.

Keywords: Advanced Oxidation Technologies (AOTs); US/Oxone/Co²⁺; landfill leachate

[责任编辑 陈留院]

(上接第22页)

- [12] 程铸生,马海麟. 吡喃类激光染料的合成及光谱研究[J]. 华东化工学院学报,1990,16(2):176-181.
- [13] 陈康裕. 新型香豆素类荧光化合物和荧光探针的合成及性质研究[D]. 西安:西北大学,2010.
- [14] Mizukami S,Nagano T,Urano Y,et al. A fluorescent anion sensor that works in neutral aqueous solution for bioanalytical application[J]. J Am Chem Soc,2002,124(15):3920-3925.
- [15] Kwan D II,Chen II M,Ratananikom K,et al. Self-immobilizing fluorogenic imaging agents of enzyme activity[J]. Angew Chem Int Ed Engl,2011,50(1):300-303.
- [16] Li J Y,Zhou X Q,Zhou Y,et al. A highly specific tetrazole-based chemosensor for fluoride ion: A new sensing functional group based on intramolecular proton transfer[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc,2013,102(2):66-72.
- [17] Sokkalingam P,Lee C II. Highly sensitive fluorescence "Turn-On" indicator for fluoride anion with remarkable selectivity in organic and aqueous media[J]. J Org Chem,2011,76(10):3820-3828.

Synthesis of Novel Substrates for Fluorescent Molecular Probe of β -1,4-galactosyltransferase I

Zhao Wei^a, Li Xiaohong^b, Zhao Qi^b, Xu Xiaolang^b, Zhou Chuang^b, Guo Xiaoqiang^b

(a. Sichuan Industrial Institute of Antibiotics;b. College of Pharmacy and Biological Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

Abstract: 8-formyl-4-methylumbelliferone (2) was prepared by formylation from 7-hydroxycoumarin. Two novel substrates for fluorescent molecular probe of β -1,4-galactosyltransferase I, 8-difluoromethyl-7-hydroxycoumarin- β -D-glucoside (7) and 8-difluoromethyl-7-hydroxycoumarin- β -acetylglucoside (8), were synthesized by substitution, fluorination and alcoholysis of 2 with D-glucose and N-acetylglucosamine respectively. The structures were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR and ESI-MS.

Keywords: β -1,4-GalT I; molecular probe; 7-hydroxy-coumarin; chemical synthesis

[责任编辑 王凤产]