



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201912053

中图分类号 X703

文献标识码 A

冯华良, 毛文龙, 王晓君, 等. 不同臭氧催化氧化体系处理老龄垃圾渗滤液的效果及能耗分析[J]. 环境工程学报, 2020, 14(10): 2689-2700.

FENG Hualiang, MAO Wenlong, WANG Xiaojun, et al. Effect and energy consumption analysis of aged landfill leachate treatment by different catalytic ozonation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(10): 2689-2700.

# 不同臭氧催化氧化体系处理老龄垃圾渗滤液的效果及能耗分析

冯华良<sup>1,2</sup>, 毛文龙<sup>1,3</sup>, 王晓君<sup>1,\*</sup>, 陈少华<sup>1</sup>

1. 中国科学院城市环境研究所, 城市污染物转化重点实验室, 厦门 361021

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002

第一作者: 冯华良(1991—), 男, 博士研究生。研究方向: 污水处理。E-mail: hlfeng@iue.ac.cn

\*通信作者: 王晓君(1987—), 女, 博士, 副研究员。研究方向: 污水处理与资源化技术。E-mail: xjwang@iue.ac.cn

**摘要** 老龄垃圾渗滤液因其成分复杂且可生化性差, 故传统技术无法对其进行有效降解, 且利用臭氧催化氧化体系处理垃圾渗滤液缺乏系统性评估报道。为解决上述问题, 采用臭氧/过二硫酸盐( $S_2O_8^{2-}$ , PS)、臭氧/过一硫酸盐( $HSO_5^-$ , PMS)和臭氧/过氧化氢( $H_2O_2$ )氧化体系, 探讨了处理老龄垃圾渗滤液的可行性, 考察了初始 pH、温度、 $O_3$ 及 $H_2O_2$ 、 $Na_2S_2O_8$ 、 $KHSO_5$ 的投加量等因素对其处理效果的影响, 并对其能源效率进行了分析。结果表明, 优化条件下,  $O_3$ /PMS、 $O_3$ / $H_2O_2$ 和 $O_3$ /PS的单位数量级能耗(electrical energy per order, EE/O)分别为 1 007.5、1 233.7、662.6  $kWh \cdot m^{-3}$ ,  $O_3$ /PMS 氧化体系处理老龄垃圾渗滤液的效果与  $O_3$ / $H_2O_2$  氧化体系相似, 且优于  $O_3$ /PS。由综合处理效果与能耗评估结果可知,  $O_3$ / $H_2O_2$  氧化体系最佳, 在温度为 25  $^{\circ}C$ 、pH=6,  $O_3$ 和 $H_2O_2$ 投加量分别为 3  $g \cdot h^{-1}$ 和 2 125  $mg \cdot L^{-1}$ , 反应时间为 60 min 条件下, 能耗最低, EE/O 降至 443.9  $kWh \cdot m^{-3}$ , 且 TOC 去除率和反应速率常数分别为 27.1% 和 0.005 3  $min^{-1}$ ,  $BOD_5$ /COD 也由 0.18 增至 0.26。综合上述结果, 基于臭氧体系的高级氧化法能耗较高, 可将臭氧催化氧化与低成本的生物处理技术相结合, 从而实现了对污染物高效经济降解。上述研究结果可为臭氧高级氧化技术的工程化应用提供参考。

**关键词** 老龄垃圾渗滤液; 高级氧化技术; 臭氧化; 过硫酸盐; 过氧化氢; 单位数量级能耗(EE/O)

随着中国经济持续高速增长和城市化率的提高, 城市生活垃圾的产生量也迅速增加。相比于焚烧、堆肥等处置方法, 就开发和建设成本而言, 城市生活垃圾的填埋处置最为廉价<sup>[1]</sup>, 目前仍然被大规模应用。在我国, 采用填埋方式处置的垃圾约占全部处置垃圾的 70%<sup>[2]</sup>, 填埋所产生的巨量垃圾渗滤液对生态环境和人体健康的危害日益引起广泛关注。随着垃圾渗滤液的污染控制和排放标准日趋严格, 对垃圾渗滤液处理工艺技术的改进和开发也提出了更高的要求。

垃圾渗滤液中含有大量难生物降解性有机物(包括酚类化合物、含氮化合物、酯和酮、烯烃、烷烃、醇类、多环芳烃、胺类和邻苯二甲酸类)、氨氮、无机盐以及重金属等<sup>[3-7]</sup>, 其成分与诸多因

收稿日期: 2019-12-09; 录用日期: 2019-12-27

基金项目: 福建省科技计划引导性项目(2019Y0076)

素相关,如降水、气候条件、垃圾类型和组成等,尤其是填埋龄<sup>[1]</sup>。一般而言,随垃圾填埋龄的增加,垃圾渗滤液的pH由酸性转变为碱性,氨氮浓度逐渐增高,可生物降解性逐渐下降<sup>[1,8]</sup>。老龄垃圾渗滤液的填埋龄一般达10 a以上,其有机物以腐殖酸、富里酸类等难降解物质为主,具有可生化性差、氨氮浓度较高等特征<sup>[1]</sup>。高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)可去除传统技术无法处理的难降解有机物,并可提高污水的可生物降解性<sup>[9]</sup>,因此,将其应用于老龄垃圾渗滤液的处理极具推广潜力。

AOPs包括2个过程,即高反应性的自由基的形成及其与有机化合物发生的自由基反应<sup>[8]</sup>。目前,对基于臭氧(O<sub>3</sub>)、过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)和过硫酸盐(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>)的AOPs研究比较广泛。其中O<sub>3</sub>的氧化性极强,其氧化还原电位达2.07 V,可与大多数有机物发生反应,速度快且无二次污染<sup>[10]</sup>。在基于O<sub>3</sub>的AOPs中,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>通过提供羟基自由基(·OH)和生成·OH的引发剂(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>部分分解产生HO<sub>2</sub><sup>·</sup>),来促进O<sub>3</sub>对污染物的分解<sup>[11]</sup>。硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>)不仅具有更强的氧化性( $E^0 = 2.5\sim 3.1$  V)和更长的半衰期<sup>[12]</sup>,且其对pH的适应范围广(pH=4~9)<sup>[13]</sup>。而SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>一般由过一硫酸盐(HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>, PMS)或过二硫酸盐(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, PS)经紫外光、热、过渡金属、碱或强氧化剂活化生成<sup>[14]</sup>。各种高级氧化过程产生的自由基攻击目标有机物,从而实现有机物的高效降解。YUAN等<sup>[15]</sup>比较了O<sub>3</sub>、PMS、O<sub>3</sub>/PS、O<sub>3</sub>/PMS和O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系降解布洛芬(IBP)的结果,指出O<sub>3</sub>/PMS对IBP的降解能力最强。对于垃圾渗滤液的处理,目前多限于利用某种特定的高级氧化过程评价有机物的降解。ABU AMR等<sup>[16]</sup>研究了O<sub>3</sub>/PS体系处理老龄垃圾渗滤液,内容包括处理过程中pH、O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>的投加量对COD等去除的影响并确定了最优条件,同时还研究了有机污染物的可溶性和可生物降解性的变化情况。贺磊等<sup>[17]</sup>和胡兆吉等<sup>[18]</sup>分别考察了O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系深度处理垃圾渗滤液过程中pH、反应时间和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量等对处理效果的影响,并确定了最优条件。目前,利用基于O<sub>3</sub>体系激发自由基的高级氧化过程对老龄垃圾渗滤液有机物的降解及提高其可生化性的研究尚不多,臭氧催化氧化体系在垃圾渗滤液处理实际工程应用的可行性仍有待进一步探讨。

本研究针对O<sub>3</sub>/PS、O<sub>3</sub>/PMS和O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化体系处理老龄垃圾渗滤液的过程,基于有机污染物降解动力学,探讨了初始pH、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>或KHSO<sub>5</sub>的投加量对处理效果的影响,采用单位数量级能耗(electrical energy per order, EE/O)标准评价其能耗效率,进而比较分析3种高级氧化体系处理能力的差异、可行性及原因,为臭氧高级氧化技术的工程化应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置及试剂

实验所用试剂30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、过二硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、硫酸、氢氧化钠等均由国药集团化学试剂有限公司生产,级别为分析纯。过硫酸氢钾复合盐(2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KHSO<sub>5</sub>含量≥47%)由上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

实验装置如图1所示。将1.5 L垃圾渗滤液注入圆柱形夹套式高硼硅玻璃反应器,反应器内径为150 mm、高为200 mm。臭氧由以氧气为气源(内置高纯度制氧机)的臭氧发生器(深圳市飞立电器科技有限公司, FL-810ET)产生,其最大臭氧产量为10 g·h<sup>-1</sup>,由耐腐蚀转子流量计调节进入反应器的臭氧量,经微孔扩散器进入反应器内。开始反应时,加入药剂(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/

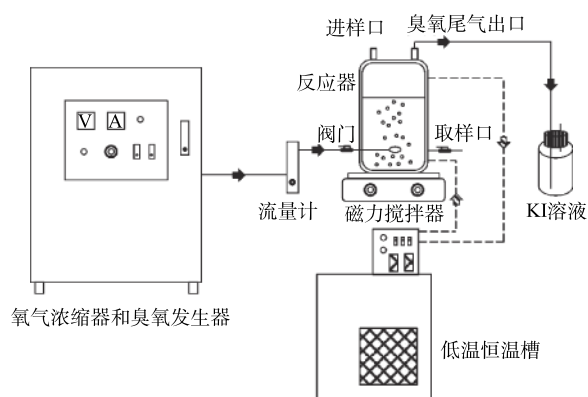


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/KHSO<sub>5</sub>), 并开启磁力搅拌器(赛默飞世尔科技, SP131320-33Q)。反应过程中温度由低温恒温槽(宁波天恒仪器厂, THD-06H)调控。

## 1.2 垃圾渗滤液来源及性质

垃圾渗滤液收集于福建省厦门市某城市生活垃圾卫生填埋场调节池, 该填埋场于 1997 年 7 月建成投用, 2009 年 6 月封场。其 pH、盐度、电导率、碱度(以 CaCO<sub>3</sub> 计)、化学需氧量(COD)、五日生化需氧量/化学需氧量(BOD<sub>5</sub>/COD)、总氮(TN)、氨氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)、总磷(TP)、溶解性磷酸盐(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P)、总固体含量(TS)、氯离子(Cl<sup>-</sup>)和硫酸根离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)分别为 8.14、0.82%、12.75 mS·cm<sup>-1</sup>、(4 256.63±16.84) mg·L<sup>-1</sup>、(760.63±40.48) mg·L<sup>-1</sup>、0.177±0.01、(1 255.45±48.30) mg·L<sup>-1</sup>、(1 251.74±9.02) mg·L<sup>-1</sup>、(9.97±0.55) mg·L<sup>-1</sup>、(7.72±0.16) mg·L<sup>-1</sup>、(4.76±0.05) g·L<sup>-1</sup>、(1 239.76±13.26) mg·L<sup>-1</sup> 和 (54.42±0.83) mg·L<sup>-1</sup>。由此可知, 此垃圾渗滤液属于典型的老龄垃圾渗滤液<sup>[1]</sup>。

## 1.3 实验设计

已有研究<sup>[19]</sup>指出, 基于臭氧的高级氧化过程受体系 pH、臭氧通入量、温度和催化剂投加量等因素影响较大。因此, 本研究采用单因素实验设计, 设定 O<sub>3</sub>/PS 体系初始 pH 分别为 3、6、8.14(原液 pH)、9, 臭氧投加量分别为 2、3、4、5、6.5 g·h<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 投加量分别为 300、600、900、2 400 mg·L<sup>-1</sup>, 反应时间为 60 min; 设定 O<sub>3</sub>/PMS 体系初始 pH 分别为 3、6、8.14、9, 反应温度分别为 25、45、55、65 °C, KHSO<sub>5</sub> 投加量分别为 150、300、600、1 200 mg·L<sup>-1</sup>, 反应时间为 60 min; 设定 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系初始 pH 分别为 3、6、8.14、9, 臭氧投加量为 6.5 g·h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量分别为 1 500、3 000、9 000、12 000 mg·L<sup>-1</sup>, 反应时间为 90 min(或 60 min)。基于上述实验, 考察了 3 个体系中各种因素对 TOC 去除的影响。

## 1.4 分析方法

主要水质指标的测定方法如表 1 所示。因 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、PS、PMS 对重铬酸钾法测定 COD 有影响<sup>[20-22]</sup>, 所以本研究主要采用测定总有机碳(TOC)的方式, 表征 O<sub>3</sub>/PS、O<sub>3</sub>/PMS 以及 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化体系的处理效果。

能源效率计算参考已有研究中采用的 EE/O 的计算方法<sup>[23-26]</sup>。EE/O 为单位体积废水中污染物浓度降低一个数量级(90%)所消耗的能量, 单位为 kWh·m<sup>-3</sup>。另外, 体系加热所需能耗根据比热容公式计算。将本研究中渗滤液 pH 调节至 3、6、9, 按投加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 NaOH 的量计算所需能耗, 其值分别约为 0.43、0.09、0.63 kWh·m<sup>-3</sup>。

表 1 水质分析方法及仪器

Table 1 Analysis methods and instruments of leachate quality

指标	方法	仪器
pH	—	HQ40d便携式多参数水质分析仪(Hach, USA)
盐度/电导率	—	DDBJ-350便携式电导率仪(仪电科学仪器, 中国)
COD	重铬酸钾法	快速消解仪(连华科技, 中国)
TOC	湿式燃烧氧化法	TOC-Vcph(岛津, 日本)
BOD <sub>5</sub>	呼吸压差法	BOD <sub>5</sub> 测定仪(OxiTop IS12, WTW, Germany)
TN	过硫酸钾氧化-紫外分光光度法	TU-1810紫外可见分光光度计(普析通用仪器, 中国)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	纳氏试剂光度法	—
TP/PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	钼锑抗分光光度法	—
TS	重量法	—
Cl <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	离子色谱法	Dionex ICS-3000(Thermo Fisher Scientific, USA)

## 1.5 动力学模型拟合

有研究<sup>[27]</sup>指出, O<sub>3</sub>-AOPs 的污染物降解过程符合拟一级反应动力学, 其方程见式 (1)。

$$\ln(C_0/C_t) = -kt \quad (1)$$

式中:  $t$  为处理时间, min;  $C_t$ 、 $C_0$  分别为  $t$  和 0 时刻水样中 TOC 浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $k$  为反应速率常数, min<sup>-1</sup>。由式 (1) 可知,  $\ln(C_0/C_t)$  与时间  $t$  呈线性关系, 本研究中各体系对渗滤液中 TOC 的降解符合拟一级反应动力学 ( $R^2 > 0.7$ ,  $P < 0.05$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 O<sub>3</sub>/PS 体系

有研究<sup>[28]</sup>表明, 利用 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的高反应活性可有效去除废水中各种难降解有机污染物, 包括挥发性有机物、内分泌干扰物、药物、蓝藻毒素和全氟化合物等。在垃圾渗滤液处理领域, 它也一直受到关注, 包括采用紫外光/过硫酸盐<sup>[29]</sup>、热/过硫酸盐<sup>[30]</sup>、微波/过硫酸盐<sup>[31]</sup> 等工艺, 都可以达到一定的处理效果。而将 PS 或 PMS 与 O<sub>3</sub> 相结合, 可能同时产生 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH, 但却鲜有研究<sup>[32]</sup>。因此, 本研究以 O<sub>3</sub> 为基础, 探讨投加 PS 或 PMS 生成 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 处理老龄垃圾渗滤液的效果 (图 2)。

在化学氧化过程中, pH 对氧化剂分解生成自由基起重要作用<sup>[33]</sup>。如图 2(a) 和表 2 所示: 在初始 pH=6 时, TOC 的去除率最大, 为 19.4%, 反应速率常数为 0.003 3 min<sup>-1</sup>; 在初始 pH=3 或 9 时, TOC 去除率和反应速率都显著下降, 分别仅为 1.54%、1.37% 和 0.000 2、0.000 21 min<sup>-1</sup>。HUANG 等<sup>[34]</sup> 和 SUN 等<sup>[35]</sup> 都指出, 在较低 pH (<5) 时, H<sup>+</sup> 可能捕获 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH, 从而阻碍它们的氧化过程 (式 (2) 和式 (3))。相比酸性条件, 臭氧分子可直接参与反应, 随 pH 的增加, 由 OH<sup>-</sup> 催化 O<sub>3</sub> 分解生成 ·OH (式 (4)), 使有机化合物降解更彻底<sup>[9]</sup>, 这也有利于由 ·OH 激发 PS 产生 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> (式 (5)), 因而更有利于对污染物的降解。本研究中的老龄垃圾渗滤液具有碱度高的特点, pH > 9 时, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度增加, 而高浓度 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 会捕获 ·OH 和 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 生成氧化性较弱的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (式 (6)~式 (9)), 这说明高碱度对污染物降解的负面作用要强于正面作用。上述原因可能导致体系在 pH=3 或 pH=9 条件下, TOC 去除率和反应速率较低。



AMR 等<sup>[38]</sup> 发现, 增加 PS 投加量有利于改善渗滤液处理效果, 但过量的 PS 反而导致了处理效果不佳。但与之不同的是, 本研究在 25 °C、臭氧投加量 3 g·h<sup>-1</sup>、未调 pH 条件下, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 投加量由 300 mg·L<sup>-1</sup> 增加至 2 400 mg·L<sup>-1</sup>, TOC 的去除率和反应速率常数也分别由 14.8%、0.002 6 min<sup>-1</sup> 略提高至 18.2%、0.003 3 min<sup>-1</sup> (图 2(b))。这可能是由于前者实验中 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的投加量 (3~21.5 g·L<sup>-1</sup>) 远高于本研究, 而这意味着本研究条件下氧化过程中 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的自淬灭反应 (式 (10)) 并不显著<sup>[39]</sup>。



由式 (4) 和式 (5) 可知, 在 O<sub>3</sub>/PS 体系中, O<sub>3</sub> 投加量对处理效果具有重要影响。与已有的研究

结果<sup>[40]</sup>相似, 随  $O_3$  投加量由  $2 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$  增加至  $4 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ , TOC 去除率和反应速率常数都逐渐增加, 分别由 17.8%、 $0.0027 \text{ min}^{-1}$  增至 23.3%、 $0.0041 \text{ min}^{-1}$ ; 但  $O_3$  投加量高于  $4 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ , 其处理效果反而出现了下降(图 2(c))。增大投加量, 可提高  $O_3$  由气相进入液相的传质速率, 而这有助于增加体系的氧化能力。但随液相中  $O_3$  趋于溶解饱和, 其传质受限<sup>[19]</sup>。因此, 本研究中  $O_3/PS$  体系处理老龄垃圾渗滤液的较优条件是: 温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=6$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $O_3$  投加量分别为  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

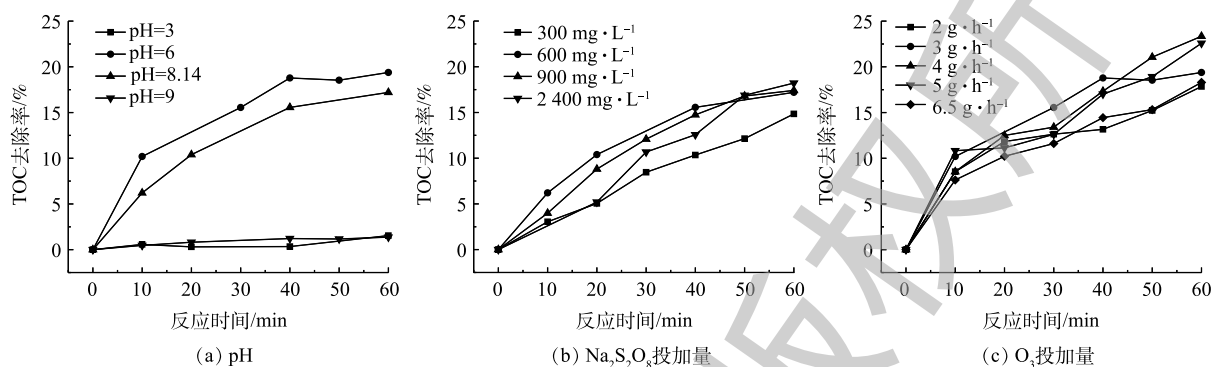


图 2  $O_3/PS$  氧化体系中  $\text{pH}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  以及  $O_3$  投加量对老龄垃圾渗滤液中 TOC 去除的影响

Fig. 2 Effects of  $\text{pH}$ , dosage of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  and  $O_3$  on TOC removal in aged raw landfill leachate by the  $O_3/PS$  oxidation system

## 2.2 $O_3/PMS$ 体系

$PS(-O_3S-O-O-SO_3^-)$  中连接 2 个磺酸基 ( $-SO_3^-$ ) 的过氧基团 ( $O-O$ ), 故很稳定, 并不与  $O_3$  发生反应<sup>[41]</sup>。而  $PMS$  以  $HSO_5^-$  或  $SO_5^{2-}(-O-O-SO_3^-)$  形式存在, 其中  $-O-O$  可与  $O_3$  反应<sup>[37]</sup>(式 (11)~式 (15)), 这可能意味着相比  $O_3/PS$  体系,  $O_3/PMS$  体系处理老龄垃圾渗滤液效果更佳。基于此, 本研究进一步探讨了  $O_3/PMS$  体系的处理效果, 结果见图 3。



初始  $\text{pH}$  对  $O_3/PMS$  处理渗滤液的影响如图 3(a) 和表 2 所示。在  $\text{pH}$  值为 6 时, TOC 去除率和反

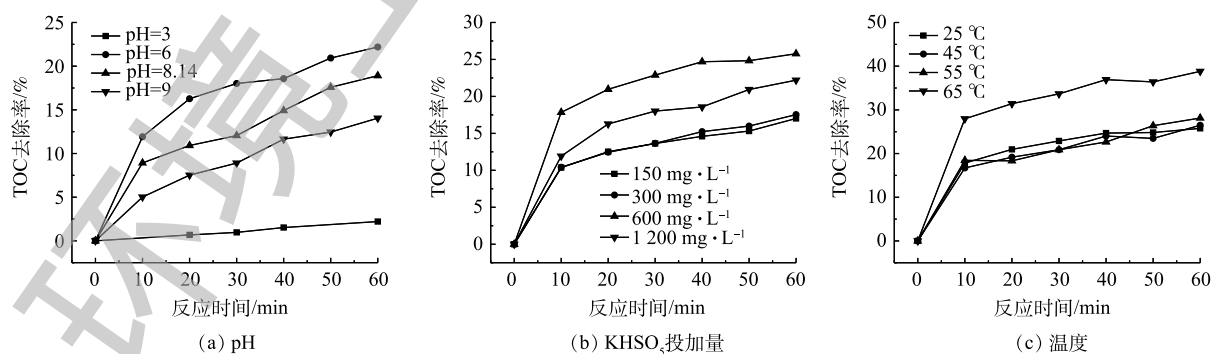


图 3  $O_3/PMS$  氧化体系中  $\text{pH}$ 、 $\text{KHSO}_5$  投加量和温度对老龄垃圾渗滤液中 TOC 去除的影响

Fig. 3 Effects of  $\text{pH}$ , dosage of  $\text{KHSO}_5$  and temperature on TOC removal in aged raw landfill leachate by the  $O_3/PMS$  oxidation system

应速率常数都达到最大,分别为22.2%和 $0.0036\text{ min}^{-1}$ 。其原因可能与 $\text{O}_3/\text{PS}$ 体系相似。此外, GUAN等<sup>[42]</sup>指出,在低pH下,几乎没有 $\text{SO}_5^{2-}$ ( $pK_a=9.4$ )存在,所以几乎不发生 $\text{O}_3$ 与 $\text{SO}_5^{2-}$ 反应生成 $\text{SO}_4^-$ 的情况。

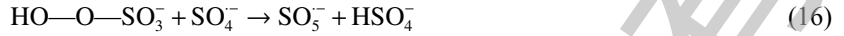
在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=6$ 、 $\text{O}_3$ 投加量为 $6.5\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 条件下,研究了不同 $\text{KHSO}_5$ 投加量( $150\sim 1200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )对处理效果的影响。如图3(b)和表2所示, $\text{KHSO}_5$ 投加量在 $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,渗滤液处理效果最佳,

表2 pseudo-first-order模型对老龄垃圾渗滤液中TOC降解的拟合及能效计算

Table 2 Fitting with pseudo-first-order for TOC removal and energy efficiency calculation in aged raw landfill leachate

氧化体系	温度/ $^\circ\text{C}$	pH	$\text{O}_3$ 投加量/ ( $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ )	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加 量/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{KHSO}_5$ 投加 量/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ 投加 量/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	反应 时间/h	$k/min^{-1}$	$R^2$	TOC去除 率/%	EE/O/ ( $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ )	
$\text{O}_3$	25	6	6.5	—	—	—	1	0.0021	0.966	11	1584.9	
	25	3	3	0.6	—	—	1	0.0002	0.662	1.54	11021.2	
	25	6	3	0.6	—	—	1	0.0033	0.856	19.4	668	
	25	8.14	3	0.6	—	—	1	0.0031	0.912	17.2	711	
	25	9	3	0.6	—	—	1	0.00021	0.909	1.37	10496.6	
	25	6	2	0.6	—	—	1	0.0027	0.855	17.8	626.8	
	$\text{O}_3/\text{PS}$	25	6	4	0.6	—	—	1	0.0041	0.962	23.3	662.6
		25	6	5	0.6	—	—	1	0.0037	0.918	22.6	872.6
		25	6	6.5	0.6	—	—	1	0.0030	0.929	18.3	1332.1
		25	8.14	3	0.3	—	—	1	0.0026	0.995	14.8	719.3
25		8.14	3	0.9	—	—	1	0.0033	0.96	17.4	769.2	
$\text{O}_3/\text{PMS}$	25	8.14	3	2.4	—	—	1	0.0035	0.983	18.2	1202.5	
	25	3	6.5	—	1.2	—	1	0.00035	0.978	2.21	17671.7	
	25	6	6.5	—	1.2	—	1	0.0036	0.813	22.2	1718.1	
	25	8.14	6.5	—	1.2	—	1	0.0032	0.917	18.9	1932.8	
	25	9	6.5	—	1.2	—	1	0.0024	0.951	14	2577.7	
	25	6	6.5	—	0.6	—	1	0.0040	0.688	25.8	1189.2	
	45	6	6.5	—	0.6	—	1	0.0041	0.762	26.5	1378.7	
	55	6	6.5	—	0.6	—	1	0.0045	0.796	28.1	1355.8	
	65	6	6.5	—	0.6	—	1	0.0065	0.688	38.8	1007.5	
	25	6	6.5	—	0.15	—	1	0.0025	0.758	17	1474.1	
25	6	6.5	—	0.3	—	1	0.0026	0.789	17.5	1554.8		
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	25	3	3	—	—	2.125	1.5	0.00093	0.967	7.97	2529.5	
	25	6	3	—	—	2.125	1.5	0.0051	0.991	36.3	461.3	
	25	6	3	—	—	2.125	1	0.0053	0.991	27.1	443.9	
	25	8.14	3	—	—	2.125	1.5	0.0042	0.915	34.2	560	
	25	9	3	—	—	2.125	1.5	0.0022	0.948	18	1069.7	
	25	6	6.5	—	—	1.5	1.5	0.0050	0.975	36.6	780.9	
	25	6	6.5	—	—	3	1.5	0.0050	0.977	37.1	896.1	
	25	6	6.5	—	—	9	1.5	0.0064	0.98	45.4	1060.1	
	25	6	6.5	—	—	9	1	0.0069	0.969	33.5	1233.7	
	25	6	6.5	—	—	12	1.5	0.0057	0.934	42	1392.4	

TOC 的去除率和反应速率常数分别为 25.8% 和  $0.004 \text{ min}^{-1}$ 。一方面，可能是过量 PMS 与  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^-$  反应(式 (16) 和式 (17))，减少了自由基种类；另一方面，过量的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^-$  可能发生自耗反应<sup>[20]</sup> (式 (18)~式 (20))，从而导致对渗滤液中污染物的降解能力下降。



基于上述优化条件，在  $\text{pH}=6$ ， $\text{O}_3$ 、 $\text{KHSO}_5$  投加量分别为  $6.5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，探究了温度对处理效果的影响。如图 3(c) 和表 2 所示，随着反应温度的升高，TOC 的去除率和反应速率常数均逐渐增加，其中 25、45、55  $^\circ\text{C}$  条件下变化不显著，分别为 25.8%、26.5%、28.1% 和  $0.004$ 、 $0.0041$ 、 $0.0045 \text{ min}^{-1}$ ；但当温度升至 65  $^\circ\text{C}$  时，渗滤液处理效果显著提高，分别达到 38.8% 和  $0.0065 \text{ min}^{-1}$ 。先前的研究<sup>[19]</sup> 指出，温度以 2 种方式影响基于臭氧的 AOPs 过程：一方面，随温度的升高， $\text{O}_3$  在水中的溶解度降低而浓度下降；另一方面， $\text{O}_3$  分子平均能量的增加，有利于进行有  $\text{O}_3$  参与的自由基反应。由本研究结果可看出，升温对  $\text{O}_3/\text{PMS}$  体系降解污染物的促进作用更重要。须指出的是，PMS 中的  $\text{O—O}$  在较高温度下(一般为 30~90  $^\circ\text{C}$ ) 可发生断裂，从而更易生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ <sup>[14]</sup>，即 PMS 可能实现了热活化。这可能是 65  $^\circ\text{C}$  条件下  $\text{O}_3/\text{PMS}$  体系处理效果显著提高的原因之一。

综合上述结果， $\text{O}_3/\text{PMS}$  体系在温度为 65  $^\circ\text{C}$ ， $\text{pH}=6$ ， $\text{KHSO}_5$ 、 $\text{O}_3$  投加量分别为  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $6.5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$  的条件下，处理老龄垃圾渗滤液的效果较好。

### 2.3 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系

除  $\text{O}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  相结合可生成氧化性强且无选择性的  $\cdot\text{OH}$ (式 (21)) 外，还因其具有成本低、操作简便且基建要求不高等优点，所以， $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  是目前高级氧化技术中应用于包括垃圾渗滤液在内的各类污水预处理或深度处理最广泛的工艺之一<sup>[17-18, 43-46]</sup>。 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  氧化体系去除效果见图 4。



$\text{pH}$  与  $\cdot\text{OH}$  的生成与淬灭亦是密切相关的。在 25  $^\circ\text{C}$ ， $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量分别为  $3 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $2125 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  条件下，不同  $\text{pH}$ (3、6、8.14、9) 对处理效果的影响如图 4(a) 和表 2 所示。与  $\text{O}_3/\text{PS}$ (或  $\text{PMS}$ ) 相似，初始  $\text{pH}=6$  时，TOC 的去除率和反应速率常数最大，分别为 36.3% 和  $0.0051 \text{ min}^{-1}$ 。

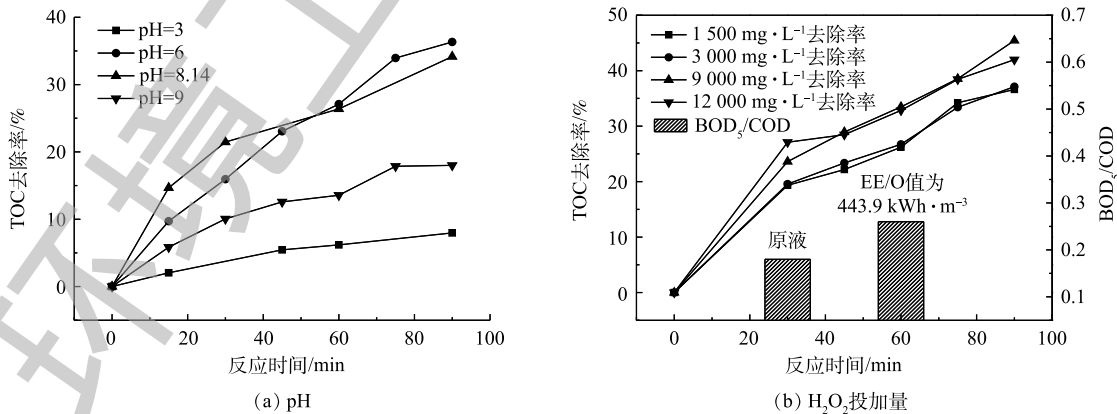


图 4  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  氧化体系中  $\text{pH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量对老龄垃圾渗滤液中 TOC 去除的影响

Fig. 4 Effects of  $\text{pH}$ , dosage of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on TOC removal in aged raw landfill leachate by the  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation

$\text{H}_2\text{O}_2$  投加量可影响  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  体系污染物降解能力<sup>[19]</sup>。如图 4(b) 所示, 在温度为 25 °C、pH=6、 $\text{O}_3$  投加量为  $3 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$  条件下, 随  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的增加 (由  $1\,500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增至  $12\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), TOC 的去除率和反应速率常数呈现先增加后降低的趋势。在  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $9\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, TOC 的去除率和反应速率常数达到最大, 分别为 45.4% 和  $0.006\,4 \text{ min}^{-1}$ ; 而当  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $12\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, TOC 的去除率和反应速率常数分别下降至 42.0% 和  $0.005\,7 \text{ min}^{-1}$ 。先前的研究<sup>[19]</sup>指出, 过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  可与降解过程中生成的  $\cdot\text{OH}$  反应 (式 (22) 和式 (23)), 从而导致处理效果的下降。



基于上述结果可推断, 本研究中  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  体系在 25 °C、pH=6,  $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量分别为  $6.5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $9\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  条件下, 老龄垃圾渗滤液达到了较优的处理效果。

#### 2.4 不同氧化体系的比较

从上述实验结果中发现, 各体系在反应初始阶段的 TOC 去除速率提升最快。这可能是因为老龄渗滤液中仍含一定量的易降解有机物, 如酚类、醌类和芳香酸<sup>[46]</sup>。随着反应的进行, 较难进一步降解的副产物 (如脂肪酸、醛类) 大量生成<sup>[47]</sup>, TOC 去除速率呈逐渐下降的趋势。

比较  $\text{O}_3/\text{PS}$ 、 $\text{O}_3/\text{PMS}$  和  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  氧化体系处理老龄垃圾渗滤液的效果可发现, 相较于  $\text{O}_3$  体系 (在温度为 25 °C、初始 pH=6、臭氧投加量为  $6.5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 、60 min 条件下), 优化条件下反应 60 min 的  $\text{O}_3/\text{PS}$ 、 $\text{O}_3/\text{PMS}$ 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  体系的 TOC 去除率分别提高了 111.8%、252.7% 和 204.5%, 其相应的反应速率常数也分别提高了 95.2%、209.5% 和 228.6%。对工业应用而言, 比较某一种水处理工艺效益最重要的因素之一是其相应的处理成本<sup>[25]</sup>, 因此, 本研究引入 EE/O 值作为能耗效率评价指标, 综合考虑处理效果与能源投入的影响。如表 2 所示, 3 种氧化体系在不同条件下 EE/O 值的范围跨度大,  $\text{O}_3/\text{PS}$ 、 $\text{O}_3/\text{PMS}$  和  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  体系分别为 626.8~11 021.2、1 007.5~17 671.7 和 461.3~2 529.5  $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 。可见各体系处理条件的优化尤为重要, 能有效提高其能耗效率。其中  $\text{O}_3/\text{PS}$ 、 $\text{O}_3/\text{PMS}$  和  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  体系的优化条件下相应的 EE/O 值分别为 662.6、1 007.5、1 233.7  $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 。由表 2 可知,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  体系在温度为 25 °C, pH=6,  $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量分别为  $3 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $2\,125 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  条件下, 其能耗是各体系中最低的, EE/O 值为  $443.9 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ , 且与  $\text{O}_3$  体系相比, TOC 去除率和反应速率常数也分别提高了 152.4% 和 146.4%, 优于各体系中绝大部分条件下的处理效果。

优化条件下,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  体系的  $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量分别是能源效率最高条件下的 2.17 倍和 4.24 倍 (表 2), 而  $\text{O}_3/\text{PMS}$  体系需要高温, 这些原因分别导致两者能耗都较高。有研究<sup>[25]</sup>指出, 影响 EE/O 的重要因素主要有反应器设计、水质特性和氧化剂剂量等, 由表 2 可知,  $\text{O}_3/\text{PS}$ 、 $\text{O}_3/\text{PMS}$  和  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  体系中所采用的氧化剂及其投加量的明显差异导致了不同 EE/O 的出现。因此, 本研究中  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  可能是最适合的处理工艺。

总之, 各条件下的 3 种氧化体系能耗都较高。TRIPATHY 等<sup>[48]</sup>仅采用微波/过硫酸盐 AOPs 处理垃圾渗滤液, EE/O 高达  $1\,730.7\sim 9\,667.0 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ , 但将 AOPs 与混凝前处理相结合, 其 EE/O 降至最低, 仅为  $46.0 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 。赵丽红等<sup>[49]</sup>也指出, AOPs 与生物处理技术相结合, 可缩短 AOPs 的高耗能过程, 并实现对污染物高能效的降解。而本研究也发现, 经  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  处理 1 h 后的渗滤液  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  由未经处理原液的 0.18 增加至 0.26 (图 4(b))。因此, 可利用基于臭氧体系的高级氧化法作为预处理手段提高渗滤液可生化性, 从而利于后续生物处理工艺对渗滤液中污染物的进一步去除, 降低运行成本。

### 3 结论

1)  $\text{O}_3/\text{PS}$ 、 $\text{O}_3/\text{PMS}$  和  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  氧化体系处理老龄垃圾渗滤液, 在初始 pH 为 6 时, 可达到最优的处理效果。在非碱性 pH 条件下达到最优的处理效果, 其原因可能是本研究中老龄渗滤液具有高



碱度的特点。

2) 优化条件下,  $O_3/PMS$  氧化体系 ( $65\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $\text{KHSO}_5$ 、 $O_3$  投加量分别为  $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $6.5\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ ) 处理老龄垃圾渗滤液的效果与  $O_3/H_2O_2$  氧化体系 ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $O_3$ 、 $H_2O_2$  投加量分别为  $6.5\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $9\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 相似, 且优于  $O_3/PS$  氧化体系 ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $O_3$  投加量分别为  $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ )。而  $O_3/PS$ 、 $O_3/PMS$  和  $O_3/H_2O_2$  氧化体系的优化条件下相应的  $EE/O$  值分别是  $662.6$ 、 $1\ 007.5$ 、 $1\ 233.7\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

3) 综合考虑 3 种体系各条件下的处理效果与能耗,  $O_3/H_2O_2$  氧化体系可能是最适合的工艺。

4)  $O_3/H_2O_2$  氧化体系在温度为  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $O_3$ 、 $H_2O_2$  投加量分别为  $3\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $2\ 125\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 反应  $60\text{ min}$  条件下,  $\text{TOC}$  去除率和反应速率常数分别可达  $27.1\%$  和  $0.005\ 3\text{ min}^{-1}$ , 而  $EE/O$  值仅为  $443.9\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

5) 3 种臭氧催化氧化体系能源效率都不高, 其中氧化剂及其投加量以及加热是影响其能耗的重要因素。

## 参 考 文 献

- [1] RENO 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] 罗虹霖, 胡晖, 张敏, 等. 城市生活垃圾处理技术现状与发展方向[J]. *污染防治技术*, 2018, 31(3): 22-25.
- [3] RIVERA-UTRILLA J, SÁNCHEZ-POLO M, MONDACA M A, et al. Effect of ozone and ozone/activated carbon treatments on genotoxic activity of naphthalenesulfonic acids[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnolog*, 2002, 77(8): 883-890.
- [4] MARTTINEN S K, KETTUNEN R H, RINTALA J A. Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 301(1/2/3): 1-12.
- [5] SANG Y M, GU Q B, SUN T C, et al. Color and organic compounds removal from secondary effluent of landfill leachate with a novel inorganic polymer coagulant[J]. *Water Science and Technology*, 2008, 58(7): 1423-1432.
- [6] ZAKARIA M P, GEIK K H, LEE W Y, et al. Landfill leachate as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to Malaysian waters[J]. *Coastal Marine Science*, 2005, 29(2): 116-123.
- [7] MEJBRI R, MATEJKA G, LAFRANCE P, et al. Fractionation and characterization of the organic matter in sanitary landfill leachates[J]. *Revue Des Sciences De Leau*, 1995, 8(2): 217-236.
- [8] KOW S H, FAHMI M R, ABIDIN C Z A, et al. Advanced oxidation processes: Process mechanisms, affecting parameters and landfill leachate treatment[J]. *Water Environment Research*, 2016, 88(11): 2047-2058.
- [9] OLLER I, MALATO S, SÁNCHEZ-PÉREZ J A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(20): 4141-4166.
- [10] 韩帮军. 臭氧催化氧化除污染特性及其生产应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [11] STAHELIN J, HOIGNE J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 1982, 16(10): 676-681.
- [12] CONG J, WEN G, HUANG T L, et al. Study on enhanced ozonation degradation of para-chlorobenzoic acid by peroxymonosulfate in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 399-403.

- [13] REN W, ZHOU Z, ZHU Y, et al. Effect of sulfate radical oxidation on disintegration of waste activated sludge[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2015, 104: 384-390.
- [14] 李社锋, 王文坦, 邵雁, 等. 活化过硫酸盐高级氧化技术的研究进展及工程应用[J]. *环境工程*, 2016, 34(9): 171-174.
- [15] YUAN Z, SUI M H, YUAN B, et al. Degradation of ibuprofen using ozone combined with peroxymonosulfate[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2017, 3(5): 960-969.
- [16] ABU AMR S S, AZIZ H A, ADLAN M N, et al. Effect of ozone and ozone/persulfate processes on biodegradable and soluble characteristics of semiaerobic stabilized leachate[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2014, 33(1): 184-191.
- [17] 贺磊, 龚志豪, 朱旺平, 等. 响应面法优化臭氧催化氧化深度处理垃圾渗滤液[J]. *工业水处理*, 2018, 38(6): 46-50.
- [18] 胡兆吉, 胡义亮, 陈建新, 等. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>组合工艺深度处理垃圾渗滤液的试验研究[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(2): 155-158.
- [19] MURUGANANDHAM M, SURI R P S, JAFARI S, et al. Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2014, 2014: 1-21.
- [20] 马春燕, 曹婉利, 刘媛, 等. 低强度超声波对残留H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的去除[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(3): 1140-1144.
- [21] 曾晓岚, 黄永周, 张玉, 等. 过硫酸盐对有机废水COD<sub>C</sub>测定的干扰及消除[J]. *重庆大学学报*, 2017, 40(12): 79-86.
- [22] LIANG C, HUANG C F, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9): 1540-1543.
- [23] BOLTON J R, BIRCHER K G, TUMAS W, et al. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems (IUPAC technical report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2001, 73(4): 627-637.
- [24] WARDENIER N, LIU Z, NIKIFOROV A, et al. Micropollutant elimination by O<sub>3</sub>, UV and plasma-based AOPs: An evaluation of treatment and energy costs[J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 715-724.
- [25] TANG S F, LI N, YUAN D L, et al. Comparative study of persulfate oxidants promoted photocatalytic fuel cell performance: Simultaneous dye removal and electricity generation[J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 658-667.
- [26] RODRÍGUEZ-CHUECA J, GIANNAKIS S, MARJANOVIC M, et al. Solar-assisted bacterial disinfection and removal of contaminants of emerging concern by Fe<sup>2+</sup>-activated HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> vs. S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> in drinking water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 248: 62-72.
- [27] LI G J, HE J J, WANG D D, et al. Optimization and interpretation of O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes to pretreat hydrocortisone pharmaceutical wastewater[J]. *Environmental Technology*, 2015, 36(8): 1026-1034.
- [28] OH W D, DONG Z, LIM T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 169-201.
- [29] ISHAK A R, HAMID F S, MOHAMAD S, et al. Stabilized landfill leachate treatment by coagulation-flocculation coupled with UV-based sulfate radical oxidation process[J]. *Waste Management*, 2018, 76: 575-581.
- [30] DENG Y, EZYSKE C M. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory

- organic contaminants and ammonia in landfill leachate[J]. *Water Research*, 2011, 45(18): 6189-6194.
- [31] CHEN W M, LUO Y F, RAN G, et al. An investigation of refractory organics in membrane bioreactor effluent following the treatment of landfill leachate by the  $O_3/H_2O_2$  and MW/PS processes[J]. *Waste Management*, 2019, 97: 1-9.
- [32] DENIERE E, VAN HULLE S, VAN LANGENHOVE H, et al. Advanced oxidation of pharmaceuticals by the ozone-activated peroxymonosulfate process: The role of different oxidative species[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 360: 204-213.
- [33] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 41-62.
- [34] HUANG Y H, HUANG Y F, HUANG C, et al. Efficient decolorization of azo dye reactive black B involving aromatic fragment degradation in buffered  $Co^{2+}$ /PMS oxidative processes with a ppb level dosage of  $Co^{2+}$ -catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3): 1110-1118.
- [35] SUN J H, SONG M K, FENG J L, et al. Highly efficient degradation of ofloxacin by UV/Oxone/ $Co^{2+}$  oxidation process[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(5): 1536-1543.
- [36] OCAMPO A M. Persulfate activation by organic compounds[D]. Washington: Washington State University, 2009.
- [37] YANG Y, JIANG J, LU X, et al. Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: A novel advanced oxidation process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(12): 7330-7339.
- [38] AMR S S A, AZIZ H A, ADLAN M N. Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process[J]. *Waste Management*, 2013, 33(6): 1434-1441.
- [39] ZHANG Q, CHEN J B, DAI C M, et al. Degradation of carbamazepine and toxicity evaluation using the UV/persulfate process in aqueous solution[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(4): 701-708.
- [40] JI F Z, YIN H X, ZHANG H, et al. Treatment of military primary explosives wastewater containing lead styphnate (LS) and lead azide (LA) by  $mFe^0$ -PS- $O_3$  process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 188: 860-870.
- [41] VON SONNTAG C, VON GUNTEN U. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment[M]. IWA Publishing, 2012.
- [42] GUAN Y H, MA J, LI X C, et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(21): 9308-9314.
- [43] ROSAL R, RODRÍGUEZ A, PERDIGÓN-MELÓN J A, et al. Oxidation of dissolved organic matter in the effluent of a sewage treatment plant using ozone combined with hydrogen peroxide ( $O_3/H_2O_2$ )[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 149(1/2/3): 311-318.
- [44] CORTEZ S, TEIXEIRA P, OLIVEIRA 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.
- [45] 卓亚昆, 盛梅, 韩跃飞, 等.  $O_3/H_2O_2$ 氧化工艺深度处理胞苷酸生产废水[J]. *工业水处理*, 2018, 38(10): 79-82.
- [46] 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(1/2): 316-324.
- [47] CORTEZ S, TEIXEIRA P, OLIVEIRA R, et al. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate[J]. *Journal of*

Hazardous Materials, 2010, 182(1/2/3): 730-734.

[48] TRIPATHY B K, KUMAR M. Sequential coagulation/flocculation and microwave-persulfate processes for landfill leachate treatment: Assessment of bio-toxicity, effect of pretreatment and cost-analysis[J]. *Waste Management*, 2019, 85: 18-29.

[49] 赵丽红, 聂飞. 水处理高级氧化技术研究进展[J]. *科学技术与工程*, 2019, 19(10): 1-9.

(本文编辑: 郑晓梅)

## Effect and energy consumption analysis of aged landfill leachate treatment by different catalytic ozonation

FENG Hualiang<sup>1,2</sup>, MAO Wenlong<sup>1,3</sup>, WANG Xiaojun<sup>1\*</sup>, CHEN Shaohua<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

\*Corresponding author, E-mail: xjwang@iue.ac.cn

**Abstract** Aged landfill leachate was hardly degraded by traditional water treatment due to its highly complex composition and low biodegradability. There are few systematic evaluations on the landfill leachate treatment by ozone-based advanced oxidation processes (O<sub>3</sub>-based AOPs). This study investigated the feasibility of aged landfill leachate treated by O<sub>3</sub>/PS (peroxydisulfate, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>), O<sub>3</sub>/PMS (peroxymonosulfate, HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>) and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems based on treatment efficiency and energy efficiency under different initial pH, temperature, O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, KHSO<sub>5</sub> or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosages. The results showed that the EE/O (electrical energy per order) of O<sub>3</sub>/PS, O<sub>3</sub>/PMS and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems were 662.6, 1 007.5 and 1 233.7 kWh·m<sup>-3</sup>, respectively, under the optimum conditions. The treatment efficiency of O<sub>3</sub>/PMS systems was similar to O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and was higher than O<sub>3</sub>/PS systems. In consideration of treatment efficiency and energy consumption, the optimum treatment was observed with the O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems at 25 °C, initial pH of 6.0, O<sub>3</sub> dosage of 3 g·h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage of 2 125 mg·L<sup>-1</sup> and reaction time of 60 min, the EE/O was reduced to 443.9 kWh·m<sup>-3</sup>. The removal efficiency of total organic carbon (TOC) and the reaction rate constant were 27.1% and 0.005 3 min<sup>-1</sup>, respectively. And the BOD<sub>5</sub>/COD value also increased from 0.18 to 0.26. The analysis showed that O<sub>3</sub>-based AOPs were energy-intensive, the combination of catalytic ozonation and low-cost biological treatment technologies might achieve efficient and economic degradation of pollutants. This study can be considered as a reference for the engineering application of O<sub>3</sub>-based AOPs.

**Keywords** aged landfill leachate; advanced oxidation processes; ozonation; persulfate; hydrogen peroxide; electrical energy per order (EE/O)