

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.098



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



溶解性有机物组成对混凝及类芬顿工艺处理垃圾渗滤液膜浓缩液的影响

廖晓婷¹, 钟全发¹, 张众¹, 徐飞², 赵建树², 余瑾¹, 谭骏¹, 何顛¹

(1. 广东工业大学生态环境与资源学院;大湾区城市环境安全与绿色发展教育部重点实验室, 广州 510006; 2. 深圳市盘古环保科技有限公司, 广东深圳 518055)

摘要:为探究溶解性有机物(DOM)组成对工艺处理效率的影响,以不同来源的两种垃圾渗滤液膜浓缩液为对象,分别采用混凝、UV芬顿和电芬顿工艺进行处理,比较和分析不同工艺处理后两种渗滤液膜浓缩液的DOM去除差异。结果表明,在试验条件下,混凝、UV芬顿、电芬顿工艺降解1#垃圾渗滤液膜浓缩液(经“膜生物反应(MBR)+纳滤(NF)”处理)的溶解性有机碳(DOC)去除率分别达42%、66%、62%,降解2#垃圾渗滤液膜浓缩液(经“缺氧/好氧(A/O)+反渗透(RO)”处理)的DOC去除率分别达20%、60%、52%。采用三维荧光光谱结合平行因子法(EEM-PARAFAC)和液相色谱-有机碳测定仪(LC-OCD)进一步分析,结果表明,两种渗滤液浓缩液的DOC去除差异与DOM组成差异有关。LC-OCD定量检测结果表明,相比2#渗滤液膜浓缩液(52%),1#渗滤液膜浓缩液含有更多的混凝工艺和两种类芬顿工艺均优先去除的大分子有机物(73%),因此,1#渗滤液膜浓缩液具有更高的DOC去除率。此外,在两种类芬顿工艺处理过程中,大分子类物质逐渐转化为小分子类物质后,随着反应的进行,或许进一步矿化。对于含较大分子有机物的渗滤液膜浓缩液,建议采用混凝或类芬顿工艺;而对于含较小分子有机物的渗滤液膜浓缩液,建议采用混凝-类芬顿联合工艺处理。

关键词:垃圾渗滤液;膜浓缩液;溶解性有机物;类芬顿工艺;混凝;三维荧光光谱结合平行因子法;液相色谱-有机碳测定

中图分类号:X703.1 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2023)05-0238-11

Impact of dissolved organic matter composition on coagulation and Fenton-like processes for treating landfill leachate concentrate

LIAO Xiaoting¹, ZHONG Quanfa¹, ZHANG Zhong¹, XU Fei², ZHAO Jianshu²,
YU Jin¹, TAN Jun¹, HE Di¹

(1. School of Ecology, Environment and Resources; Key Laboratory for City Cluster Environmental Safety and Green Development of the Ministry of Education, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China;
2. Shenzhen Pangu Environmental Technology Co., Ltd., Shenzhen 518055, Guangdong, P. R. China)

Abstract: This study was conducted to study the impact of dissolved organic matter (DOM) composition on the

收稿日期:2022-06-30

基金项目:深圳市科技计划(JSGG20210802154542024)

作者简介:廖晓婷(1998-),女,主要从事类芬顿氧化污水处理研究,E-mail:krystal_lxt@126.com。

何顛(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:di.he@gdut.edu.cn。

Received: 2022-06-30

Foundation item: Science and Technology Project of Shenzhen (No. JSGG20210802154542024)

Author brief: LIAO Xiaoting (1998-), main research interest: Fenton-like wastewater treating technology, E-mail: krystal_lxt@126.com.

HE Di (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: di.he@gdut.edu.cn.

efficacy of coagulation, UV Fenton and Electro-Fenton for removing organics in of leachate concentrate from two sources. The DOM removal differences of two kinds of leachate membrane concentrates were compared and analyzed. The dissolved organic carbon (DOC) removal rate of coagulation, UV Fenton, and Electro-Fenton processes were 42%, 66% and 62%, respectively for the 1# leachate concentrate (processed by "MBR+NF"), and were 20%, 60% and 52% respectively for the 2# leachate concentrate (processed by "A/O+RO"). Experimental results showed the different DOC removals between two leachate concentrate samples treated by the same processes. These differences were attributed to different DOM composition between two leachate concentrate samples as indicated by the combined analysis of excitation-emission matrices (EEM) with parallel factor analysis (PARAFAC) and liquid chromatography-organic carbon detector (LC-OCD). Compared the 2# leachate concentrate (52% determined by LC-OCD analysis), the 1# leachate concentrate had a higher percentage of high molecular weight (HMW) organics (73% determined by LC-OCD analysis) which were preferentially removed by coagulation and two Fenton-like treatment, thus achieving higher DOC removal rate. Furthermore, it is speculated that macromolecular organics transformation into low molecular weight (LMW) organics and the subsequent mineralization of low molecular weight (LMW) organics may occur during two Fenton-like oxidations. On this basis, it is suggested that coagulation or Fenton-like process can be used if the leachate concentrate containing large portion of HMW organics, a combined coagulation-Fenton-like process was proposed for a better DOC removal in the leachate concentrate containing a large portion of LMW organics.

Keywords: landfill leachate; membrane concentrate; dissolved organic matter; Fenton-like oxidation; coagulation; the combined analysis of excitation-emission matrices with parallel factor analysis; liquid chromatography-organic carbon detector

近年来,膜处理技术因设备简单、出水中污染物极少等优点被广泛应用于垃圾渗滤液处理^[1]。而膜处理技术在应用过程中会产生大量膜浓缩液,约占垃圾渗滤液总体积的15%~30%,膜浓缩液具有可生化性差、有机物浓度高、含盐量高等特点,比垃圾渗滤液原液处理难度更高、毒性更强,是亟待解决的一大难题^[2]。

目前,渗滤液膜浓缩液的处理工艺主要为混凝和芬顿工艺。混凝工艺是一种简单且经济效益高的处理方法,能去除渗滤液膜浓缩液中约30%~50%的溶解性有机碳(DOC)^[3-4]。芬顿工艺是最常见的高级氧化法之一,能通过产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化或矿化渗滤液浓缩液中的难降解物质^[5]。相比混凝工艺,芬顿工艺能更有效地去除渗滤液膜浓缩液中的DOC。然而,在实际的芬顿反应过程中, Fe^{3+} 的循环效率较低。近年来,有研究提出向芬顿体系中引入非化学能源(光能、电能等),构成类芬顿体系,以加快 Fe^{3+} 循环,常见的有UV芬顿和电芬顿工艺^[6-7],因性能优异,被广泛应用于渗滤液膜浓缩液处理。Yang等^[8]利用UV芬顿体系处理渗滤液膜浓缩液,总有机碳(TOC)去除率可达70%。El Kateb等^[9]采用以碳毡为阴极、网状铂为阳极构成的电芬顿体系处理渗滤液膜浓缩液,在最佳条件下DOC去除率可达59%。研究显示,混凝和类芬顿工艺处理不同渗滤液膜浓缩液的效果差异明显,其

中,溶解性有机物(DOM)组分特征是影响工艺处理效率的一个重要因素^[10]。因此,探究渗滤液膜浓缩液DOM组成及其在工艺处理过程中的去除特征具有重要意义。

过去常用DOC、化学需氧量(COD)和特定波长254 nm处的吸光度(UV_{254})等指标分析DOM,但这些方法在提供DOM组成等方面信息的能力有限^[11]。近年来,三维荧光光谱结合平行因子法(EEM-PARAFAC)和液相色谱-有机碳测定仪(LC-OCD)已广泛应用于渗滤液膜浓缩液DOM组分表征及处理过程中DOM去除特征分析。EEM-PARAFAC能有效分离光谱叠加峰,识别DOM中的荧光组分并追踪这些组分在处理过程中的变化^[12];LC-OCD能根据分子量和化学性质的不同将DOM分成5种组分,并揭示处理过程中这些组分的变化历程和规律^[13]。Zhao等^[14]采用EEM-PARAFAC研究了渗滤液膜浓缩液中DOM在UV芬顿处理过程中的去除特征。结果表明,UV芬顿处理后,渗滤液膜浓缩液中的类富里酸、类腐殖酸和类蛋白组分得到了明显去除。Aftab等^[15]采用LC-OCD解析了渗滤液膜浓缩液DOM在UV/ H_2O_2 过程中的变化,结果表明,UV/ H_2O_2 处理后,渗滤液膜浓缩液中腐殖质含量减少了66%,而低分子量酸和腐殖质降解产物分别增加了10%和5%。

目前,已有大量探究工艺处理过程中DOM组

成变化的研究^[16],然而这些研究往往只针对一种渗滤液膜浓缩液,DOM组分特征对处理工艺处理性能的影响机制仍不清晰。对此,笔者以来源不同的两种垃圾渗滤液膜浓缩液为研究对象,评估混凝工艺和两种芬顿工艺对这两种渗滤液膜浓缩液中DOM的去除效果,利用EEM-PARAFAC和LC-OCD探究和对比两种渗滤液膜浓缩液中DOM组成差异及工艺处理中DOM的去除特性,深入分析渗滤液膜浓缩液中DOM组成对工艺处理效率的影响。

表1 试验用水水质参数

Table 1 Characteristics of experiment water

试验用水	pH值	Cl ⁻ / (mg/L)	TDS/ (mg/L)	DOC/ (mg/L)	COD/ (mg/L)	BOD ₅ / (mg/L)	BOD ₅ : COD	TN/ (mg/L)	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹
1#渗滤液膜浓缩液	8.53	5 456	11.52	776	1 989.00	34.00	0.02	540.20	21.95
2#渗滤液膜浓缩液	8.40	3 003	8.45	680	1 772.45	167.00	0.09	243.00	17.65

1.2 试剂和仪器装置

1.2.1 试剂与仪器设备

试验所用的三氯化铁六水合物($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR级)、聚合氯化铝(PAC, $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 28\%$)、过氧化氢溶液(H_2O_2 , 30%)购自阿拉丁生化科技股份有限公司;聚丙烯酰胺(PAM,非离子型,分子量为600~800万)、硫酸(AR级)、氢氧化钠(AR级)购自天津市大茂化学试剂厂。

1.2.2 试验装置

UV芬顿工艺反应装置如图1(a)所示,由500 mL烧杯、低压紫外汞灯及磁力搅拌器(MS-H280-pro)组成。其中,紫外汞灯(PL-S 9W/10/2P)的紫外光强为 20.2 mW/cm^2 ,反应前预热15 min。

电芬顿工艺的反应装置如图1(b)所示,由烧杯、电源、恒流泵和电极组成,反应容积为500 mL。装置采用的电源为HSPY-60-02型可调节直流稳压电源;泵为BT100-2J型数显恒流泵(保定兰格);电极板由有机玻璃、钛基氧化钨/氧化铱涂层电极($\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ 电极,阳极)、钛极板(阴极)和硅胶垫组合而成,有效正对面积为 $500 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$,由硅胶垫隔开,间距为50 mm。

1.3 试验和分析方法

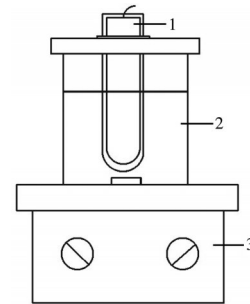
1.3.1 混凝工艺

取500 mL试验用水于500 mL烧杯中,分别添加PAM和PAC,置于磁力搅拌器上搅拌15 min后静置沉淀4 h,取上清液。对于渗滤液膜浓缩液投加PAC和PAM药剂的混凝处理已有较多研究,不同研究中投加量不同,结果也有所差异。本研究的药剂投加量在参考其他研究的基础上进行设定^[16-18]:

1 试验

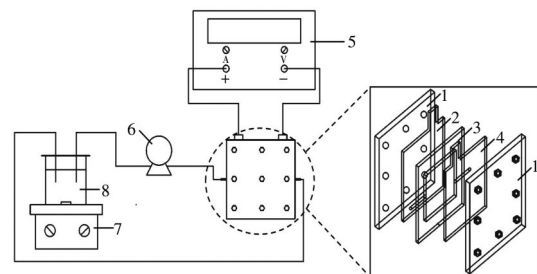
1.1 渗滤液膜浓缩液水质

使用的两种渗滤液膜浓缩液分别来自两个不同的垃圾填埋场。其中,1#渗滤液膜浓缩液为垃圾渗滤液经“膜生物反应(MBR)+纳滤(NF)”处理后的膜浓缩液,2#渗滤液膜浓缩液为垃圾渗滤液经“缺氧/好氧(A/O)+反渗透(RO)”处理后的膜浓缩液,具体的水质参数如表1所示。试验开始前,采集的渗滤液膜浓缩液过 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径的玻璃纤维滤膜,并保存在 4°C 冰箱内。



(a) UV芬顿工艺

注:1.紫外灯管;2.反应样品;3.磁力搅拌器



(b) 电芬顿工艺

注:1.有机玻璃板;2. $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ 电极板;3.硅胶垫;4.钛极板;5.硅胶垫;6.磁力搅拌器;7.流动泵;8.电源

图1 两种芬顿工艺反应装置图

Fig. 1 Experimental system of two Fenton-like processes

PAM投加量为 5 mg/L ,PAC投加量为 1 g/L 。

1.3.2 UV芬顿工艺

取500 mL试验用水于500 mL烧杯中,加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后置于磁力搅拌器上搅拌,用 3 mol/L 硫酸溶液调节pH值至 3.0 ± 0.1 ;将预热好的紫外灯放入体系中,加入 H_2O_2 并开始计时,反应时间为

4 h,分别在未加入 H_2O_2 及反应开始 30、60、120、240 min 时取样,取样后加入 3 mol/L NaOH 溶液,调节 pH 值至 8.0 ± 0.1 ,使反应终止,静置沉淀 4 h,最后取上清液。其中, H_2O_2 与 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 投加浓度比为 8:1。

1.3.3 电芬顿工艺

电芬顿工艺是一种基于 Fenton 反应的新型电化学高级氧化技术,通常有两种不同的构型:一种采用具有高催化活性的材料作为阳极材料,芬顿试剂从外部添加;另一种是过氧化氢从外部添加,Fe(II)则通过牺牲阳极法获得^[19]。试验采用的电芬顿工艺为第 1 种,参考 Zhang 等^[20]的研究,以 Ti/RuO₂-IrO₂ 电极作为阳极,通过外加芬顿试剂构成电芬顿体系来处理垃圾渗滤液膜浓缩液,具体操作:取 500 mL 试验用水于 500 mL 烧杯中,加入 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 后置于磁力搅拌器上搅拌,用 3 mol/L 硫酸溶液调节 pH 值至 3.0 ± 0.1 ;开泵,接通直流电源,加入 H_2O_2 (H_2O_2 与 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 投加浓度比为 8:1)并开始计时,反应时间为 4 h,分别在未加入 H_2O_2 及反应开始 30、60、120、240 min 时取样,并加入 3 mol/L NaOH 溶液,调节 pH 值至 8.0 ± 0.1 ,使反应终止,静置沉淀 4 h,最后取上清液。其中,通过单因素试验并综合考虑 DOC 降解效果及能耗成本,所确定的流动泵流速为 40 mL/min,电流密度为 200 A/m²(表 2)。

表 2 不同流速及电流密度条件下 DOC 降解效果及电能耗
Table 2 DOC degradation efficiency and electric energy consumption under different conditions of flow rate and current density

流动泵流速/ (mL/min)	电流密度/ (A/m)	DOC 去除 率/%	电能耗/ (kWh/L)
20	100	61	0.024
40	100	51	0.013
50	100	44	0.010
60	100	38	0.007
40	200	62	0.020
40	250	64	0.029
40	300	65	0.043

注:1.电能耗的计算: $W = \frac{0.001UIt}{V}$,其中, W 为降解 1 L 渗滤液膜浓缩液所消耗的电能, kWh/L; U 为工艺处理渗滤液膜浓缩液时的平均槽电压, V; I 为工艺处理渗滤液膜浓缩液时的电流, A; t 为工艺处理时间, h; V 为渗滤液膜浓缩液总体积, L。2.电芬顿工艺参数优化试验采用 1# 渗滤液膜浓缩液。

1.3.4 水质常规指标分析

溶解性有机碳(DOC)和总氮(TN)采用总有机碳测定仪(TOC-LCPH,日本岛津)测定,测定前过 0.45 μ m 滤膜。COD 采用 COD 快速测定仪(5B-

3A,连华科技有限公司)测定;生化需氧量(BOD₅)采用稀释与接种法(HJ 505—2009)测定;可溶性固体物(TDS)采用 TDS 检测笔(北京小米科技有限责任公司)测定;pH 值采用 pH 计(pHB-4,上海雷磁)测定;氯离子(Cl⁻)质量浓度采用离子色谱仪(Thermo Fisher Scientific,美国)测定; UV_{254} 、 E_{250} 和 E_{365} 分别以溶液在 254、250、365 nm 波长处的吸收值表示,用紫外可见分光光度计(Shimadzu,日本)扫描测定。

1.3.5 三维荧光光谱测试与平行因子分析(PARAFAC)

三维荧光光谱使用荧光分光光度计(Shimadzu RF-6000)测定,在激发波长(E_x)为 200~500 nm、发射波长(E_m)为 250~550 nm 范围内扫描,激发波长和发射波长的狭缝宽度均为 5 nm。测定前,所有样品均稀释到 $UV_{254} < 0.05 \text{ cm}^{-1}$,以进行内滤效应修正;利用 Milli-Q 超纯水的拉曼峰面积对水样的荧光强度进行拉曼校准。采用 MATLAB R2018b 软件及 DOMFluor 工具包对获得的 EEM 图谱进行 PARAFAC 分析,用最大荧光强度(F_{\max})表示荧光成分的相对浓度,单位为 R. U.。

1.3.6 液相色谱-有机碳检测(LC-OCD)分析

LC-OCD 采用德国 Labor 公司生产的液相有机碳检测仪进行分析测定。测定前,水样稀释至 DOC 浓度为 1~5 mg/L 且经 0.45 μ m 膜过滤。样品测试条件:LC-OCD 系统模型选为 9,色谱柱为聚甲基丙烯酸酯基的弱阳离子交换色谱柱(TSK HW-50S,日本 Tosoh Bioscience),流动相为磷酸盐缓冲液(pH 值为 6.8, 2.5 g/L KH₂PO₄ + 1.5 g/L Na₂HPO₄ · 3H₂O)。

LC-OCD 根据分子量范围将 DOM 分为 5 个部分,分别为生物聚合物(Biopolymers,包括多糖、蛋白质和氨基糖,分子量(MW) > 20 kDa)、腐殖质(Humics, MW 约为 500~1 000 Da)、腐殖质降解产物(Building blocks, MW 为 300~500 Da)、低分子量中性物质(LMW Neutrals,包括低聚糖、醇类和酮类, MW < 350 Da)及低分子量酸(LMW Acids, MW < 350 Da)^[21]。

1.3.7 皮尔逊相关性分析

采用 Origin Pro 2021 进行皮尔逊相关性分析,考察 3 种 PARAFAC 成分的 F_{\max} 与 LC-OCD 成分(Biopolymers、Humics、Building blocks、LMW Acids 和 LMW Neutrals)之间的关系。

1.3.8 能耗成本计算

各工艺运行成本 = 电能耗成本 + 药耗成本。

各工艺所需的电能耗计算式为

$$W = \frac{Pt}{V} \tag{1}$$

$$\text{电能耗成本} = W \times p \tag{2}$$

式中: W 为降解 1 L 渗滤液膜浓缩液所消耗的电能, kWh/L; P 为工艺处理渗滤液膜浓缩液所需的功率, kW; t 为工艺处理时间, h; V 为渗滤液膜浓缩液总体积, L; p 为电能成本, 元/kWh。

$$\text{药耗成本} = \sum_1^i m_i p_i \tag{3}$$

式中: m_i 为降解 1 L 渗滤液膜浓缩液所需某化学品的质量, kg; p_i 为消耗某化学品所需成本, 元/kg。

2 结果与讨论

2.1 渗滤液膜浓缩液 DOM 组成对混凝处理的影响

2.1.1 DOC 去除

对比混凝工艺对两种渗滤液膜浓缩液的 DOC 去除效果, 结果如图 2 所示。混凝工艺对 1# 渗滤液膜浓缩液的 DOC 去除效果(42%)明显优于 2# 渗滤液膜浓缩液(20%), 这可能与二者的 DOM 组成差异有关, 1# 渗滤液膜浓缩液可能含有更多易被混凝去除、腐殖化程度高的大分子有机物^[15,22]。为了进一步探究 DOM 组成对混凝工艺处理的影响, 联合 EEM-PARAFAC 和 LC-OCD 两种分析方法, 研究混凝处理过程中两种渗滤液膜浓缩液的 DOM 去除特征。

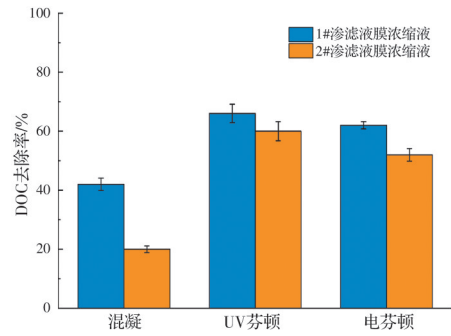


图 2 混凝、UV 芬顿及电芬顿工艺的 DOC 去除效果

Fig. 2 DOC removal by coagulation, the UV Fenton and the Electro-Fenton processes.

2.1.2 渗滤液膜浓缩液中 PARAFAC 荧光组分的识别

利用 EEM-PARAFAC 对渗滤液膜浓缩液工艺处理前后水样的三维荧光数据进行解析, 得到 3 个有效的 PARAFAC 荧光组分(图 3), 同时解析出表达不同组分荧光强度的载荷得分 F_{max} (图 4)。由图 3(a)、(b)可知, 荧光组分 C1($E_x/E_m = 255 \sim 295$ 、 $355/460$ nm)包含 2 个激发峰和 1 个发射峰, 其中 $255 \sim 295/460$ nm 代表短波陆源腐殖质, $355/460$ nm 代表长波陆源腐殖质, 因此, 认为组分 C1 属于陆源腐殖质类荧光物质^[15,23]。组分 C2 在激发峰 230、330 nm 处有 2 个最大值, 在 415 nm 处有 1 个单一发射峰, 具有类富里酸荧光组分的特征(图 3(c)、(d))^[15,23]。研究表明^[24-25], DOM 荧光峰的发射波长越长, 则腐殖质的分子量越大, 芳香缩合程度越高,

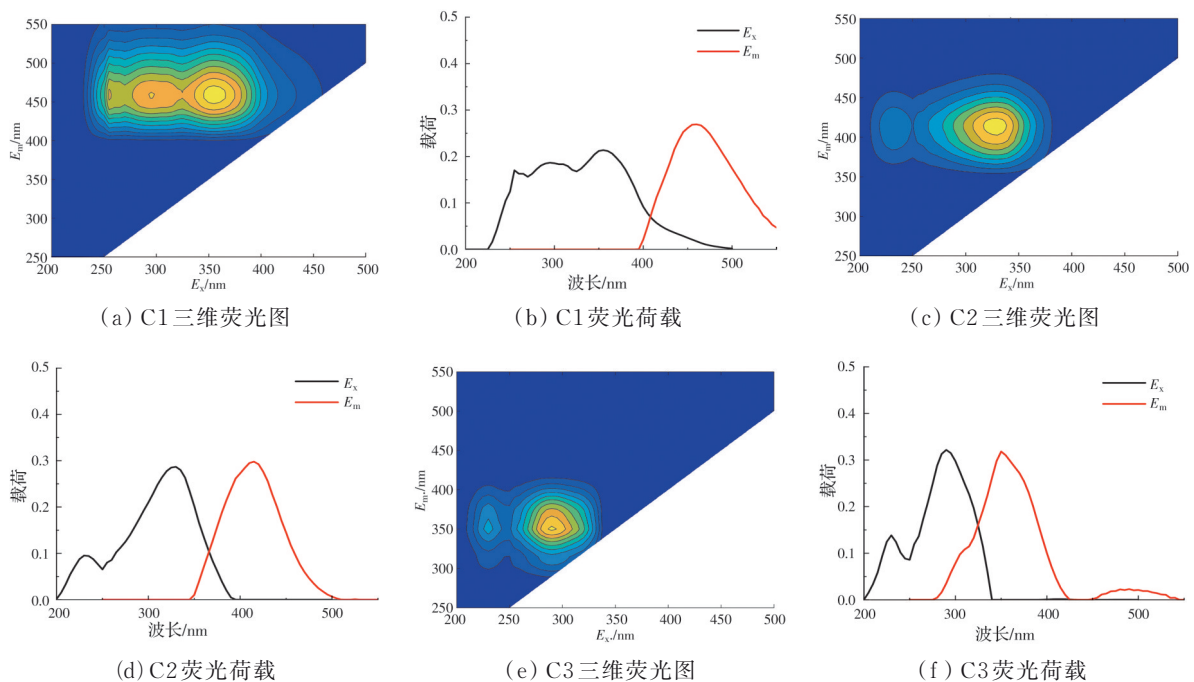


图 3 平行因子分析得到的 3 个荧光组分及其激发-发射波长和荷载

Fig. 3 The three fluorescent components obtained using PARAFAC and their emission-excitation wavelength and loads

疏水性越强。由此可见,相比于类富里酸荧光组分C2,类腐殖酸荧光组分C1的分子量更大,结构更复杂,疏水程度更强。组分C3有2个峰(主峰和辅峰),主峰位置为 $E_x/E_m = 230、290/350$ nm,代表类色氨酸荧光成分,还有一个较小的辅峰 $E_x/E_m = 230、290/490$ nm,代表类腐殖质荧光成分(图3(e)、(f))^[26-27]。研究表明^[28],类色氨酸物质能以游离分子或结合在蛋白质、多肽或腐殖质结构中的形式存在。对不同荧光成分之间 F_{max} 的相关性进一步分析,结果表明,类色氨酸荧光组分C3与类腐殖质组分C1具有显著的正相关关系($P < 0.01$)。因此,可以得出渗滤液膜浓缩液样品中的类色氨酸荧光组分以大分子蛋白质形式或大分子蛋白质与腐殖质成分结合的大分子结构形式存在。

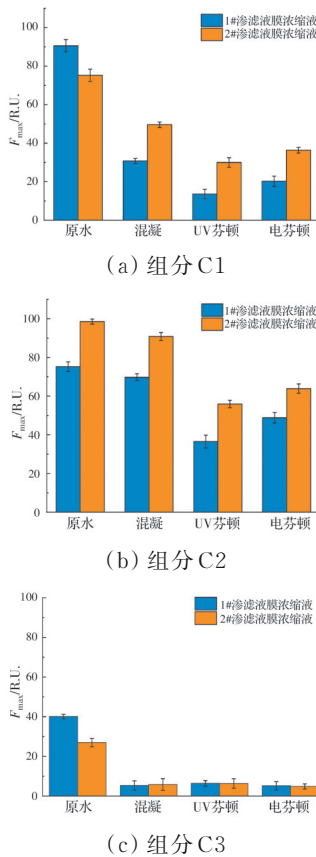


图4 渗滤液膜浓缩液原水及各工艺处理出水的3个荧光组分的最大荧光强度

Fig. 4 The maximum fluorescence intensity of three fluorescent components in raw leachate concentrate and the effluent from each treatment

由图4可见,1#渗滤液膜浓缩液中荧光组分C1和C3的含量均比2#渗滤液膜浓缩液中高,荧光组分C2的含量较2#渗滤液膜浓缩液中低。两种渗滤液膜浓缩液中DOM主要为类腐殖质物质和类富里酸物质(C1和C2占1#渗滤液膜浓缩液的79%,占

2#渗滤液膜浓缩液的87%),表明两种渗滤液膜浓缩液中含有大量难降解有机物(如腐殖质)。

2.1.3 工艺处理前后荧光组分变化分析

混凝工艺处理前后各荧光组分的荧光强度如图4所示。混凝工艺处理后,组分C1和C3的荧光强度均明显降低。其中,混凝对1#渗滤液膜浓缩液中组分C1和C3的去除率(分别为66%、87%)高于2#渗滤液膜浓缩液(分别为34%、78%)。而两种渗滤液膜浓缩液中组分C2均较难通过混凝去除,去除率分别为7%和8%。由此可得,渗滤液膜浓缩液中的两种大分子荧光组分(即类腐殖质组分C1和类色氨酸组分C3)为混凝处理的主要去除对象。研究表明^[29],混凝处理优先去除疏水性大分子有机物。对此,可以推测,混凝对1#渗滤液膜浓缩液中DOC去除效果更好是因为组分C1和C3在1#渗滤液膜浓缩液中占比更高(1#渗滤液膜浓缩液为63%,2#渗滤液膜浓缩液为51%)。

2.1.4 LC-OCD分析

混凝处理前后两种渗滤液膜浓缩液中LC-OCD测得的不同分子质量有机物浓度变化如图5所示。混凝处理前,1#渗滤液膜浓缩液原水中DOM包括 Biopolymers、Humics、Building blocks 和

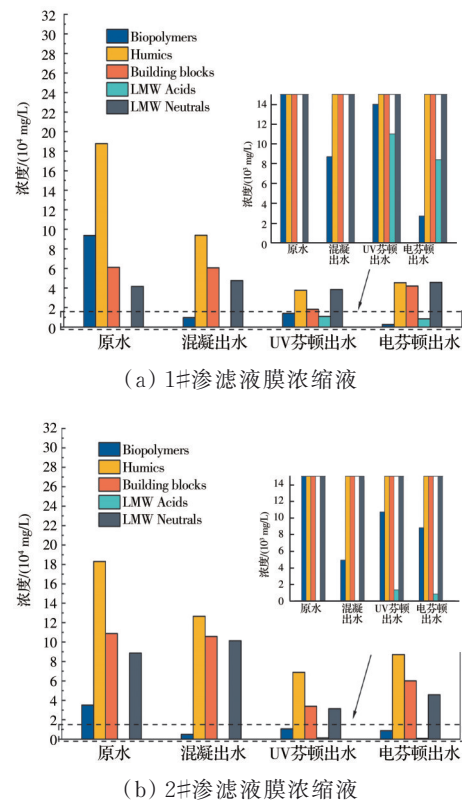


图5 渗滤液膜浓缩液原水及各工艺处理出水的LC-OCD组分分布

Fig. 5 Distribution of LC-OCD components in raw leachate concentrate and the effluent from each treatment

LMW Neutrals, 占比分别为 24%、49%、16%、11%。与 1# 渗滤液膜浓缩液原水相比, 2# 渗滤液膜浓缩液原水中 Humics (44%) 和 Biopolymers (8%) 含量较低, 但含有更多的 Building blocks (26%) 和 LMW Neutrals (22%)。总体来看, 渗滤液膜浓缩液中 DOM 以腐殖质等大分子物质为主, 与 EEM-PARAFAC 结果相吻合。此外, 1# 渗滤液膜浓缩液中大分子有机物 (Biopolymers 和 Humics) 占比 (73%) 远高于 2# 渗滤液膜浓缩液 (52%)。

混凝处理后, 大分子有机物, 即 Biopolymers (在 1# 和 2# 渗滤液膜浓缩液中去除率分别为 90%、86%) 和 Humics (在 1# 和 2# 渗滤液膜浓缩液中去除率分别为 50%、31%) 显著减少, 而 LMW neutrals 有所增多。Liang 等^[30]将混凝处理后 LMW neutrals 的增多归因于电中和作用。

总的来看, 混凝对 1# 渗滤液膜浓缩液中 DOM 的降解效果优于 2# 渗滤液膜浓缩液, 这可能与 1# 渗滤液膜浓缩液大分子有机物含量更多有关, 特别是 Biopolymers。Su 等^[31]研究表明, Biopolymers 的桥连作用能构建网状结构, 从而增强混凝的网捕卷扫作用, 进而去除更多 DOM、纳米颗粒和微絮体。

2.2 渗滤液膜浓缩液 DOM 组成对两种类芬顿处理的影响

2.2.1 DOC 去除

如图 2 所示, 经 UV 芬顿处理 240 min 后, 1# 和 2# 渗滤液膜浓缩液的 DOC 去除率分别为 66%、60%; 而经电芬顿处理 240 min 后, 1# 和 2# 渗滤液膜浓缩液的 DOC 去除率分别为 62%、52%。首先, 可以看出, 两种类芬顿工艺对 1# 渗滤液膜浓缩液 DOM 的降解效果优于 2# 渗滤液膜浓缩液, 这可能与渗滤液膜浓缩液的 DOM 组成有关。为了进一步阐述渗滤液膜浓缩液 DOM 组成对两种类芬顿工艺处理的影响, 采用 EEM-PARAFAC 和 LC-OCD 进一步分析。其次, 可以看出, UV 芬顿工艺的 DOC 去除效果优于电芬顿工艺。一方面, 可能是因为在 UV 芬顿体系中紫外光能光解部分电芬顿工艺无法氧化的有机物^[32]; 另一方面, 从表 3 可以看出, 两体系间所输入的能量存在差异, 所以推测由于 UV 芬顿体系所输入的能量更高, 使 UV 芬顿体系产生 $\cdot\text{OH}$ 的量更多, 进而使得 UV 芬顿的降解效率更优, 但尚未通过试验验证。此外, 从图 6 可以看出, 在 120 min 后两种类芬顿工艺对两种渗滤液膜浓缩液中 DOC 的去除率变化不大。因此, 在实际应用中应适当缩短两种类芬顿工艺的反应时间, 从而降低能耗成本。

2.2.2 工艺处理前后荧光组分变化分析

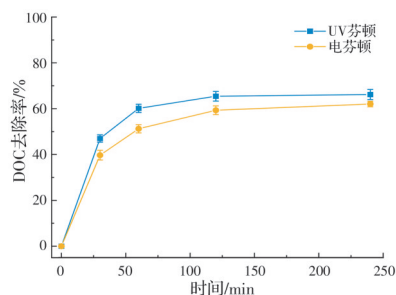
图 4 中 UV 芬顿和电芬顿工艺对两种渗滤液膜

表 3 各工艺的能耗及运行成本计算

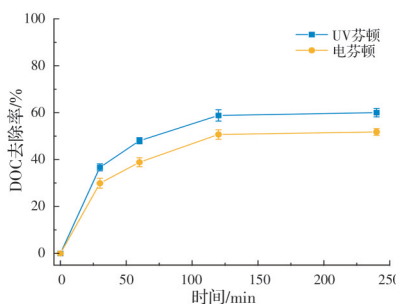
Table 3 Calculation of the energy consumption and operating cost for each process

工艺	电能耗/ (kWh/L)	电能耗成本/ (元/L)	药耗成本/ (元/L)	总成本/ (元/L)
混凝	0	0	0.003	0.003
UV 芬顿	0.064	0.048	0.018	0.066
电芬顿	0.020	0.018	0.015	0.032

注: 电能耗及其成本计算忽略搅拌器等消耗。



(a) 1# 渗滤液膜浓缩液



(b) 2# 渗滤液膜浓缩液

图 6 反应 240 min 内两种类芬顿工艺渗滤液膜浓缩液 DOC 含量的变化

Fig. 6 Changes of DOC content in the leachate concentrate within 240 min of two Fenton-like reactions

浓缩液中 3 种荧光组分的去除结果表明, 经 UV 芬顿处理 240 min 后, 类腐殖质组分 C1、类富里酸组分 C2 及类色氨酸组分 C3 的荧光强度逐渐减小, 1# 渗滤液膜浓缩液中 3 种组分的去除率分别为 85%、51%、84%, 2# 渗滤液膜浓缩液中分别为 61%、43%、76%; 而在经电芬顿处理 240 min 后, 1# 渗滤液膜浓缩液中组分 C1、C2、C3 的荧光强度分别下降了 78%、35%、87%, 2# 渗滤液膜浓缩液中组分 C1、C2 和 C3 的荧光强度分别下降了 53%、35%、82%。可以看出, UV 芬顿和电芬顿对 3 种荧光组分降解的优先次序为 C3 > C1 > C2。研究表明^[29], $\cdot\text{OH}$ 优先攻击大分子有机物。综上, 两种类芬顿工艺对 1# 渗滤液膜浓缩液中 DOC 去除效果更好可能是因为 1# 渗滤液膜浓缩液中含有更多易被类芬顿工艺氧化降解的大分子组分 C1 和 C3。

2.2.3 LC-OCD分析

运用LC-OCD分析两种类芬顿工艺处理过程中不同分子量DOM的变化情况(图5)。与预期相同,经两种类芬顿工艺处理后,两种渗滤液膜浓缩液中大分子有机物含量均显著降低。其次,1#渗滤液膜浓缩液中大分子物质的降解率(UV芬顿降解率为82%,电芬顿降解率为83%)高于2#渗滤液膜浓缩液(UV芬顿降解率为64%,电芬顿降解率为56%),这主要是因为1#渗滤液膜浓缩液中大分子物质占比更高。此外,从图5中还可以看出,在两种类芬顿工艺中,Humics更易被UV芬顿工艺降解,而Biopolymers更易被电芬顿工艺降解。

对于小分子有机物(Building blocks, LMW acids和LMW neutrals),经两种类芬顿工艺氧化处理后,两种渗滤液膜浓缩液中Building blocks减少,LMW acids有所增加;而对于LMW neutrals,除1#渗滤液膜浓缩液的电芬顿出水外,其余出水样品中LMW neutrals浓度均降低。Huang等^[33]研究表明,在类芬顿体系中,大分子物质被·OH攻击后迅速分解成小分子物质或完全矿化成水、CO₂和无机离子。由此可以推测,LMW acids和1#渗滤液膜浓缩液电

芬顿出水中LMW neutrals增多可能是大分子物质分解成小分子物质的结果;而Building blocks和LMW neutrals减少则可能是因为小分子物质的进一步矿化。此外,两种类芬顿体系对小分子物质的整体降解效果存在一定差异,UV芬顿工艺对小分子物质的降解效果更好,可能归因于紫外光对有机物的光解作用和体系间所产生·OH的浓度差异。

2.3 EEM-PARAFAC与LC-OCD综合分析

为了EEM-PARAFAC和LC-OCD更好地结合,以深入分析DOM组成对工艺处理效率的影响,采用皮尔逊相关系数分析各荧光组分的 F_{\max} 与不同分子量组分浓度之间的相关性,相关性结果及对应的 P 值如表4所示。由表4可知,组分C1与Humics呈显著正相关($r=0.98, P<0.001$),组分C2与Building blocks($r=0.94, P<0.001$)和LMW neutrals($r=0.86, P<0.001$)之间也显著相关,表明组分C1和C2分别代表不同分子量的腐殖质。组分C3的 F_{\max} 与Biopolymers呈很强的正相关性($r>0.9, P<0.001$),这与组分C3主要由大分子蛋白质组成的推测相吻合。

表4 渗滤液膜浓缩液DOM中3个荧光组分及不同分子量组分间的皮尔逊相关性

Table 4 Pearson correlations of three fluorescent components and different molecular weight components in leachate concentrate

	C1	C2	C3	Biopolymers	Humics	Building blocks	LMW acids	LMW neutrals
C1	1	0.79*	0.93*	0.84*	0.98*	0.73*	-0.44	0.51*
C2		1	0.53	0.39	0.83*	0.94*	-0.55	0.86*
C3			1	0.95*	0.86*	0.47	-0.25	0.27
Biopolymers				1	0.73*	0.28	-0.20	0.097
Humics					1	0.82*	-0.46	0.61
Building blocks						1	-0.53	0.86*
LMW acids							1	-0.31
LMW neutrals								1

注:*表示在0.01级别(双尾)相关性显著。

综上,渗滤液膜浓缩液的DOM组成对混凝和类芬顿工艺处理效果有一定影响。混凝和两种类芬顿工艺均能有效去除具有芳香结构、电子密度中心高的大分子有机物,但对于通过氧化或腐殖质开环反应形成的脂肪酸(如羧酸、草酸)去除能力弱。对此,当渗滤液膜浓缩液中大分子有机物占比更高时,建议采用电芬顿工艺。结合图4、图5和表3可知,与混凝工艺相比,两种类芬顿工艺对渗滤液膜浓缩液中大分子物质的处理效果更佳,而且相比于UV芬顿工艺,电芬顿工艺更具成本效益。当渗滤液膜浓缩液中小分子有机物占比更大时,则可采用

混凝-类芬顿氧化联合工艺处理。从表3可知,混凝工艺具有能耗成本低的优点,该工艺对DOM的去除机理主要是电性中和、吸附架桥、网捕卷扫^[16],由EEM-PARAFAC和LC-OCD结果可知,这些作用对小分子物质相对较弱,降解效果并不明显;而两种类芬顿工艺中·OH的氧化过程是非选择性的,由EEM-PARAFAC和LC-OCD结果可知,类芬顿工艺对大分子物质和小分子物质均有一定去除效果,但能耗成本较高。若先通过混凝工艺对渗滤液膜浓缩液进行预处理,可先去除大量的大分子有机物,从而增大后续类芬顿工艺中小分子化合物被·OH

攻击的几率,加快有机物的分解速率,有望减少类芬顿工艺试剂用量及缩短处理时间,具有一定的成本效益。再者,对于混凝-UV芬顿联合氧化工艺而言,混凝预处理能去除大量腐殖质,使得渗滤液膜浓缩液色度减小,从而增大UV透射率,去除更多有机物^[29]。

3 结论

1)采用混凝和两种类芬顿工艺(UV芬顿和电芬顿)分别处理两种垃圾渗滤液膜浓缩液。结果表明,同一工艺对两种渗滤液膜浓缩液的DOC处理效果存在一定差异。在试验操作条件下,分别采用混凝、UV芬顿和电芬顿工艺处理240 min,1#渗滤液膜浓缩液的DOC去除率分别为42%、66%、62%,2#渗滤液膜浓缩液的DOC去除率分别为20%、60%、52%。

2)采用EEM-PARAFAC结合LC-OCD分析,研究和对比了两种渗滤液膜浓缩液的DOM组成。结果表明,渗滤液膜浓缩液主要以腐殖质等大分子有机物为主,相比于2#渗滤液膜浓缩液(52%),1#渗滤液膜浓缩液含有更多的大分子有机物(73%)。

3)采用EEM-PARAFAC结合LC-OCD分析,研究了混凝和两种类芬顿处理过程中渗滤液膜浓缩液DOM的去除特性。结果表明,在两种类芬顿工艺处理过程中,大分子有机物被降解为小分子有机物,小分子有机物又被矿化成二氧化碳和水。

4)两种渗滤液膜浓缩液的混凝和类芬顿处理效果存在明显差异,这与两种渗滤液膜浓缩液的DOM组成差异有关。与2#渗滤液膜浓缩液相比,1#渗滤液膜浓缩液中所含大分子类有机物更多,而混凝和两种类芬顿工艺均优先去除大分子有机物,因此,1#渗滤液膜浓缩液更易被混凝和类芬顿工艺处理。

参考文献

- [1] 张欢,曹文琳,王楠,等.“Fenton氧化+双碱软化”法处理垃圾渗滤液膜浓缩液的研究[J].绿色科技,2018(20):61-64.
ZHANG H, CAO W L, WANG N, et al. Study on treatment of landfill leachate membrane filtration concentrate by Fenton oxidation and double alkali softening [J]. Journal of Green Science and Technology, 2018(20): 61-64. (in Chinese)
- [2] 徐昌文,王声东.垃圾渗滤液及膜滤浓缩液处理技术探讨与分析[J].环境与可持续发展,2020,45(5):72-75.
XU C W, WANG S D. Discussion and analysis on treatment technology of leachate and membrane filtration concentrated solution [J]. Environment and Sustainable Development, 2020, 45(5): 72-75. (in Chinese)
- [3] YUAN Z W, HE C, SHI Q, et al. Molecular insights into the transformation of dissolved organic matter in landfill leachate concentrate during biodegradation and coagulation processes using ESI FT-ICR MS [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(14): 8110-8118.
- [4] 崔甜甜.垃圾渗滤液膜浓缩液混凝沉淀预处理技术研究[D].北京:中国地质大学(北京),2021.
CUI T T. Study on the pretreatment technology of coagulation and precipitation of landfill leachate membrane concentrate [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2021. (in Chinese)
- [5] 任旭.基于混凝联合电化学强化技术处理垃圾渗滤液膜浓缩液的研究[D].成都:西南交通大学,2020.
REN X. Study on the treatment of membrane concentrated leachate based on combination of coagulation and electrochemical enhancement [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2020. (in Chinese)
- [6] 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 F. Removal of refractory organics and perfluoroalkyl substances in nanofiltration concentrates in municipal solid waste leachate treatment plants [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2020. (in Chinese)
- [7] 王思宁.电絮凝-类电芬顿耦合工艺处理垃圾渗滤液浓水的效能与机制[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
WANG S N. Study on the performance and mechanism of coupled process of electrocoagulation and eletrofenton-type for treatment of the reverse osmosis concentrate of landfill leachate [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018. (in Chinese)
- [8] 杨振宁,卫威.UV-Fenton、Fenton和O₃氧化法处理垃圾渗滤液反渗透膜浓缩液的对比研究[J].环境工程学报,2016,10(7):3853-3858.
YANG Z N, WEI W. Comparison study of oxidative treatment of concentrated landfill leachate by UV-Fenton, Fenton and O₃ [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(7): 3853-3858. (in Chinese)
- [9] KATEB M E, TRELLU C, DARWICH A, et al. Electrochemical advanced oxidation processes using novel electrode materials for mineralization and biodegradability enhancement of nanofiltration concentrate of landfill leachates [J]. Water Research,

- 2019, 162: 446-455.
- [10] 卜琳. 垃圾渗滤液溶解性有机物在生化-物化处理中的降解规律[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- BU L. Degradation of dissolved organic matter during biological physicochemical treatment of landfill leachate [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011. (in Chinese)
- [11] 李昀, 魏鸿杰, 王侃, 等. 溶解性有机物(DOM)与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析(EEM-PARAFAC)[J]. 环境科学, 2019, 40(4): 1751-1759.
- LI Y, WEI H J, WANG K, et al. Analysis of the relationship between dissolved organic matter (DOM) and watershed land-use based on three-dimensional fluorescence-parallel factor (EEM-PARAFAC) analysis [J]. Environmental Science, 2019, 40(4): 1751-1759. (in Chinese)
- [12] 罗崇佳, 陈浩, 廖振良. 三维荧光与高分辨率质谱技术在溶解性有机物结构解析中的研究进展[J]. 能源环境保护, 2018, 32(5): 1-6.
- LUO C J, CHEN H, LIAO Z L. Three-dimensional fluorescence spectroscopy and high field FT-ICR mass spectrometry in the analysis of dissolved organic structures [J]. Energy Environmental Protection, 2018, 32(5): 1-6. (in Chinese)
- [13] 栗则, 张宇曦, 吴百春, 等. 分子量分级法在水处理工艺表征中的应用[J]. 油气田环境保护, 2018, 28(4): 7-10, 60.
- LI Z, ZHANG Y X, WU B C, et al. Application of molecular weight classification in the diagnosis of sewage treatment process [J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2018, 28(4): 7-10, 60. (in Chinese)
- [14] ZHAO J S, OUYANG F, YANG Y X, et al. Degradation of recalcitrant organics in nanofiltration concentrate from biologically pretreated landfill leachate by ultraviolet-Fenton method [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 235: 116076.
- [15] AFTAB B, CHO J, HUR J. UV/H₂O₂-assisted forward osmosis system for extended filtration, alleviated fouling, and low-strength landfill leachate concentrate [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 623: 119055.
- [16] 刘婷, 赵长盛, 陈庆锋, 等. 垃圾渗滤液膜后浓缩液混凝预处理[J]. 山东科学, 2022, 35(1): 115-119.
- LIU T, ZHAO C S, CHEN Q F, et al. Coagulation pretreatment of concentrated liquid behind landfill leachate membrane [J]. Shandong Science, 2022, 35(1): 115-119. (in Chinese)
- [17] 李增霞. 垃圾焚烧厂渗滤液电解法深度处理工艺研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- LI Z X. Study on the advanced electrolysis treatment process of incineration plant leachates [D]. Chongqing: Chongqing University, 2015. (in Chinese)
- [18] 郝理想. 混凝澄清-Fenton工艺处理垃圾渗滤液膜浓缩液的研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2015.
- HAO L X. Research on the treatment of membrane filtration concentrate rejected by coagulation-clarification and Fenton oxidation [D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2015. (in Chinese)
- [19] ATMACA E. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1): 109-114.
- [20] ZHANG H, ZHANG D B, ZHOU J Y. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135(1/2/3): 106-111.
- [21] HUBER S A, BALZ A, ABERT M, et al. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND) [J]. Water Research, 2011, 45(2): 879-885.
- [22] REN X, XU X M, XIAO Y, et al. Effective removal by coagulation of contaminants in concentrated leachate from municipal solid waste incineration power plants [J]. The Science of the Total Environment, 2019, 685: 392-400.
- [23] SHI J Y, SUN D Z, DANG Y, et al. Characterizing the degradation of refractory organics from incineration leachate membrane concentrate by VUV/O₃ [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 132281.
- [24] LEE B M, SEO Y S, HUR J. Investigation of adsorptive fractionation of humic acid on graphene oxide using fluorescence EEM-PARAFAC [J]. Water Research, 2015, 73: 242-251.
- [25] QUANG V L, KIM H C, MAQBOOL T, et al. Fate and fouling characteristics of fluorescent dissolved organic matter in ultrafiltration of terrestrial humic substances [J]. Chemosphere, 2016, 165: 126-133.
- [26] AMARAL V, ROMERA-CASTILLO C, GARCÍA-DELGADO M, et al. Distribution of dissolved organic matter in estuaries of the southern Iberian Atlantic Basin: Sources, behavior and export to the coastal zone [J]. Marine Chemistry, 2020, 226: 103857.
- [27] FENG H L, MAO W L, LI Y N, et al. Characterization of dissolved organic matter during the O₃-based advanced oxidation of mature landfill leachate with and without biological pre-treatment and operating cost analysis [J]. Chemosphere, 2021, 271: 129810.
- [28] HE X S, XI B D, GAO R T, et al. Insight into the

- composition and degradation potential of dissolved organic matter with different hydrophobicity in landfill leachates [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 75-80.
- [29] UMAR M, RODDICK F A, FAN L, et al. Treatment of municipal wastewater reverse osmosis concentrate using UVC-LED/H₂O₂ with and without coagulation pre-treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 649-656.
- [30] LIANG Z, WANG Y X, ZHOU Y, et al. Coagulation removal of melanoidins from biologically treated molasses wastewater using ferric chloride [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152(1): 88-94.
- [31] SU Z, YU W, LIU T, et al. Discovery of welcome biopolymers in surface water: Improvements in drinking water production [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(3): 2076-2086.
- [32] HUANG Y H, HUANG Y F, CHANG P S, et al. Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/2/3): 655-662.
- [33] HUANG X P, ZHAO Q, YOUNG R P, et al. Photo-production of reactive oxygen species and degradation of dissolved organic matter by hematite nanoplates functionalized by adsorbed oxalate [J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7(8): 2278-2292.

(编辑 黄廷)