

A/O-混凝-BDD 组合工艺处理垃圾渗滤液的研究: II. 有机物去除机理

单迎春¹ 王琮禾¹ 魏婧淼¹ 孙海美² 孙卫玲^{1,†}

1. 北京大学环境科学与工程学院, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 深圳市重金属污染控制与资源化重点实验室, 深圳 518055; † 通信作者, E-mail: wlsun@pku.edu.cn

摘要 在A/O-混凝-BDD组合工艺系统最优运行条件下, 采用紫外扫描、分子荧光、GC-MS、红外光谱等多种方法从不同角度深入分析A/O-混凝-BDD组合工艺的各段工艺进出水有机物组成和结构特性的变化, 剖析不同工艺去除有机物的机理。结果表明, A/O工艺对脂肪族有机物支链和类色氨酸容易去除, 对类富里酸有较好的去除, 而对类腐殖酸较难去除; 水力停留时间(HRT)从4.0 d增加至10.7 d时, 增强了系统对类色氨酸和类富里酸的去除; 回流比从3.0增加至3.5时, 增强了系统对类色氨酸的去除, 但对类富里酸的去除效果变差。混凝过程主要去除脂肪族和蛋白质类有机物以及类腐殖酸, 对类富里酸去除效果较差, 出水中仍残留部分芳香性物质。BDD对渗滤液中残留的各种难降解有机物均能够有效降解。

关键词 垃圾渗滤液; 组合工艺; 有机物; 光谱; GC-MS

中图分类号 X703

Treatment of Landfill Leachate Using A/O-Coagulation-BDD: II. Removal Mechanism of the Organic Matters

SHAN Yingchun¹, WANG Conghe¹, WEI Jingmiao¹, SUN Haimei², SUN Weiling^{1,†}

1. The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences (MOE), College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871; 2. School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen Key Laboratory for Heavy Metal Pollution Control and Reutilization, Shenzhen 518055; † Corresponding author, E-mail: wlsun@pku.edu.cn

Abstract Landfill leachate was treated by A/O-coagulation-BDD combined processes, and the organic matters during treatment processes were characterized by UV spectra, fluorescence excitation-emission matrix, GC-MS, and Fourier transform infrared spectra under optimum operating conditions. Aliphatic organic matters, tryptophan-like matters, and some fulvic acid-like organic matters can be easily removed by A/O treatment while humic acid-like organic matters can not. The removal efficiencies of tryptophan-like matters and fulvic acid-like organic matters were better as HRT increasing from 4.0 d to 10.7 d. As sludge recirculation ratio increasing from 3.0 to 3.5, the removal efficiency of tryptophan-like matters was better while the removal efficiency of fulvic acid-like organic matters was worse. Coagulation mainly removed aliphatic organic matters, proteins, and some humic acid-like organic matters, but can't easily remove fulvic acid-like organic matters, and there were still some aroma organic matter in the effluent. BDD treatment can effectively remove kinds of refractory organic matters.

Key words landfill leachate; group technology; organic matter; spectrum; GC-MS

垃圾渗滤液含有大量难降解的有机物及高浓度氨氮等, 是一种危害较大的高浓度有机废水, 处理不当会对周围环境及地下水造成严重污染^[1-3]。由

于垃圾渗滤液的复杂性、高污染性和多变性, 学者们对垃圾渗滤液的处理工艺(如各种物化法、生物法及其组合工艺等)进行了大量研究。在提高去除

效果的基础上,深入研究各段工艺中有机物组成和结构特性的变化,对于揭示有机物的去除机理、进一步提高工艺去除效果具有重要意义。常见的有机物特性分析方法包括可提供有机物结构和性质信息的紫外扫描^[4-5]和三维荧光光谱(Three Dimension Fluorescence Spectrometry, TDFS)^[6-8],可对有机物进行具体成分分析的气相色谱-质谱联用仪(Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS)^[9-10],反映物质官能团及分子结构信息的傅里叶红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectrum, FTIR)^[11-14]等。目前垃圾渗滤液的研究大多关注工艺组合、优化以及处理效果分析,关于有机物去除机理的研究相对较少,且有机物分析方法一般是以上方法中的一种或两种^[10,14-17],因此,对有机物的去除机理分析仍不够详尽和深入。

本研究采用 A/O-混凝-BDD 组合工艺处理垃圾渗滤液,在前期参数优化的基础上,取系统最优运行条件(A/O 工艺的 HRT 为 10.7 d,回流比为 3.5,混凝工艺的混凝剂为氯化铁, pH 为 5.5,添加量为 0.4 g/L, BDD 工艺电流密度为 60 mA/cm²,反应体积为 100 mL)下各段工艺的进出水,采用紫外扫描、分子荧光、GC-MS 和红外光谱等多种方法,从不同角度深入分析废水中有机物组成和结构特性的变化,剖析不同工艺去除有机物的机理。

1 材料与方法

1.1 有机物特性分析方法

1.1.1 UV-Vis 分析

紫外吸收光谱测定采用紫外可见分光光度计(UV-1800, 岛津, 日本)。垃圾渗滤液处理工程中,各工艺进出水的水样过 0.45 μm 滤膜去除悬浮物,水样溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)稀释至 10 mg/L 左右,以灭菌的双蒸水(ddH₂O)为参比。测定条件:光度模式 Abs,扫描速度为中速,扫描范围为 200~800 nm,光谱带宽为 2 nm,采样间隔为 0.20 nm,1 cm 石英样品池。读取水样在 254 nm 处的吸光度。标准化的吸光度(SUVA₂₅₄)采用如下公式计算:SUVA₂₅₄=(UV₂₅₄/DOC)×100,单位为 L/(mgC·m)。

1.1.2 三维荧光光谱分析

水样过 0.45 μm 滤膜,将 DOC 稀释至 10 mg/L 左右,采用 F-4500 荧光光度计(Cary Eclipse, 瓦里安, 美国)进行测定。激发波长 Ex 为 200~450 nm,

发射波长 Em 为 250~600 nm,狭缝宽度为 5 nm,电压强度为 800 V,步长为 5 nm。激发-发射矩阵(excitation emission matrix, EEM)图谱的分析使用 Sigmaplot 10.0 软件。

1.1.3 红外光谱分析

水样过 0.45 μm 滤膜,去除悬浮物后经 80°C 烘干,取 1 mg 样品与 100 mg 光谱纯 KBr 充分混合,研磨均匀后采用 KBr 压片的方法制得样品薄片,然后将其放入红外光谱仪(Bruck, Tensor 27)进行扫描。光谱扫描分辨率为 2 cm⁻¹,扫描范围为 400~4000 cm⁻¹。

1.1.4 GC-MS 分析

实验使用色谱纯二氯甲烷作为萃取剂,萃取后的有机物使用 GC-MS 检测。萃取过程包括中性萃取、碱性萃取和酸性萃取。1) 中性萃取:由于垃圾渗滤液的 pH 基本上处于中性范围,故不调节 pH。取经 0.45 μm 滤膜过滤后的垃圾渗滤液 50 mL 置于分液漏斗中,加入 10 mL 二氯甲烷,用力振荡 5 分钟使其混合均匀,然后静置 20 分钟分层。两相分层后,把下层的二氯甲烷移出,并置入 10 mL 玻璃离心管中。使用离心机进行离心(4000 r/min, 5 分钟),使高度乳化的萃取物破乳。将破乳后分离出的水相又移回到漏斗中,以免损失样品。2) 碱性萃取:使用浓 NaOH 溶液将中性萃取后水样的 pH 值调节为 12,然后加入 10 mL 二氯甲烷进行萃取。3) 酸性萃取:用 50%的 HCl 溶液将碱性萃取后水样的 pH 值调节为 2,其余操作与碱性萃取相同。最后将上述 3 种萃取物合并,经高纯氮气吹干后用二氯甲烷定容至 1 mL,转移至棕色安捷伦测试小瓶中,于-20°C 条件下保存待测。

GC 条件:色谱柱 DB-35 柱(30 m×25 mm);载气为氦气,恒流型,柱流速为 1 mL/min;进样口为 280°C;不分流,进样量 1 μL;程序升温:50°C (2 分钟),2°C/min 到 130°C (3 分钟),2°C/min 至 290°C (20 分钟)。MS 条件:电子轰击源 EI,电子能量为 70 eV,离子源温度为 200°C,电子倍增器电压为 1050 V,全扫描方式,扫描速度为 500 μ/s,扫描范围(m/z)为 35~450,溶剂延迟 4 分钟。

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 分析

从图 1 可以看出,垃圾渗滤液 SUVA₂₅₄ 经过缺氧和好氧处理后逐步增加,与 COD_{Cr} 的变化规律

相反^[18]。Saadi 等^[19]发现生物降解后水样中 SUVA₂₅₄ 逐步升高, Kalbitz 等^[20]和 Marschner 等^[21]在生物降解土壤中有机的过程中也发现类似的规律。SUVA₂₅₄ 增加代表水中腐殖质和高分子量的物质含量比例增加^[22], 较高的 SUVA₂₅₄ 是由难降解的含苯环的腐殖质类物质积累造成的^[23]。这说明生物降解了小分子有机物, 而一些难降解的大分子腐殖质类物质残留在废水中, 导致 SUVA₂₅₄ 逐步升高。另外, 生物降解过程中产生的可溶性微生物产物也会增加溶液的 SUVA₂₅₄^[24]。经过氯化铁混凝后的渗滤液中大部分有机物被去除, 但 SUVA₂₅₄ 值却进一步升高(图 1), 说明仍有一部分芳香性有机物难以通过混凝去除, 导致 SUVA₂₅₄ 升高。Archer 等^[25]系统分析了混凝去除有机物的效果与 SUVA₂₅₄ 值之间的关系, 发现混凝过程中有机物去除率越大,

SUVA₂₅₄ 值的升高幅度也越大。混凝后的渗滤液经过 BDD 电解, 有机物已基本去除, DOC 含量很低, 但仍残留少量芳香性有机物, 造成 SUVA₂₅₄ 值进一步升高。

由图 2 可知, A/O 工艺好氧出水 SUVA₂₅₄ 值随着 HRT 的增加而增加, 较高的 SUVA₂₅₄ 值是由难降解的腐殖质类物质积累造成的^[23]。因此, 增加水力停留时间(HRT)虽然能够提高系统对有机物的去除效果, 但对含苯环的芳香性有机物去除效果却较差。当污泥回流比从 3.0 增加到 3.5 时, A/O 工艺出水的 SUVA₂₅₄ 增加幅度减小, 这与有机物的变化规律是一致的: 随着回流比增加, 系统对有机物去除效果略有降低。

2.2 三维荧光光谱分析

Chen 等^[7]认为荧光图谱中低发射波长(<380 nm)的荧光峰是由蛋白质类物质形成的, 而高发射波长(>380 nm)的荧光峰是由腐殖质类物质形成的。图 3 为组合工艺进出水的 EEM 图。进水中出现 4 个比较明显的峰, 峰 A: Ex/Em=250 nm/446~461 nm, 为类富里酸物质形成的峰, 由紫外光激发形成^[7]; 峰 C: Ex/Em=300~340 nm /399~458 nm, 为类腐殖酸物质形成的峰, 由可见光激发形成^[7]; 峰 T: Ex/Em=280~290 nm/332~362 nm, 为类色氨酸^[26]; 峰 B: Ex/Em=230 nm/335~354 nm, 也为类色氨酸^[26]。

一般来说, 纯物质的荧光图谱总是显示为两个对称的峰, 两个峰的发射波长相同, 但激发波长不

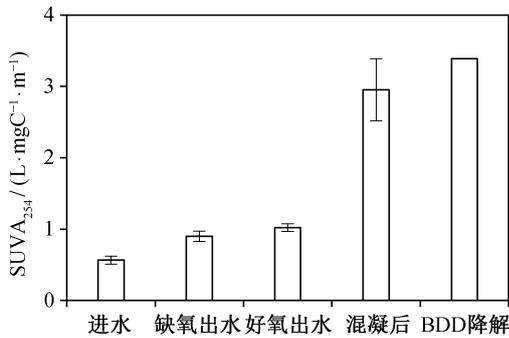


图 1 各工艺出水 SUVA₂₅₄ 值
Fig. 1 SUVA₂₅₄ value of landfill leachate out of each treatment

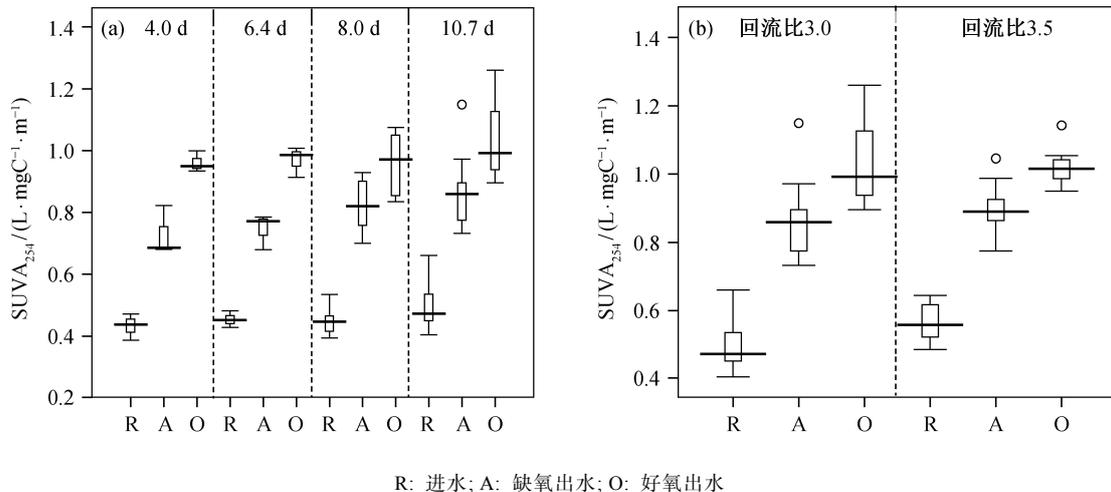


图 2 不同 HRT(a)和回流比(b)下各工艺出水 SUVA₂₅₄ 值

Fig. 2 SUVA₂₅₄ value of landfill leachate out of each treatment at different HRT (a) and sludge recirculation ratios (b)

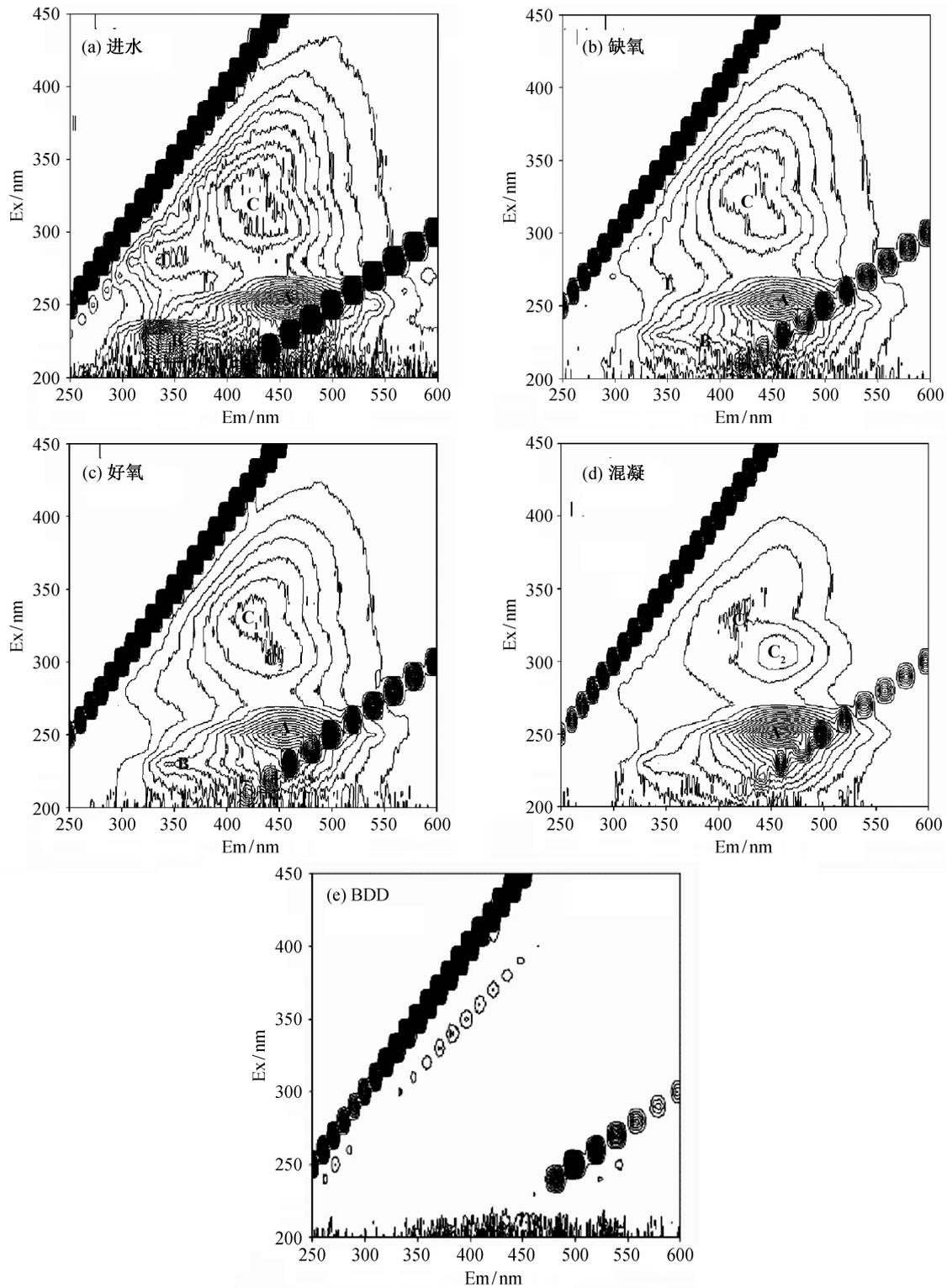


图 3 组合工艺各阶段出水 EEM 分析
Fig. 3 EEM analysis of landfill leachate out of each treatment

同,且在较低的激发波长处的峰荧光强度较高^[26]。图 3 中 T 和 B 两个峰即为类色氨酸物质形成的两个对称的峰。Sierra 等^[11]认为富里酸两个峰的位置

为 $Ex/Em \sim 260 \text{ nm}/460 \text{ nm}$ 和 $\sim 310 \text{ nm}/440 \text{ nm}$, 腐殖酸的两个对称峰分别位于 Ex/Em 为 $\sim 265 \text{ nm}/525 \text{ nm}$ 和 $\sim 360 \text{ nm}/520 \text{ nm}$ 处。图 3 中峰 C 即为类腐殖

酸物质形成的两个峰,但在进水中峰的分化并不明显。经过缺氧处理后,峰 T 和 B 明显减弱,说明类色氨酸在缺氧工艺中优先被去除。经过好氧处理后,峰的位置和数目基本上没有变化。与类色氨酸类似,缺氧处理对垃圾渗滤液中有机物(COD_{Cr})的降解幅度较大,而好氧处理对有机物的降解幅度较小。由类腐殖酸形成的峰 C 在好氧出水中分化成两个中心,用 C₁ 和 C₂ 表示。Shao 等^[27]指出峰 C₂ 也是由类腐殖酸物质形成的,是水质成熟、老龄化的标志。这说明垃圾渗滤液经生物降解后水质趋于稳定。好氧出水经过混凝处理后峰的中心从 C₁ 变为 C₂,峰强计算表明 C₁ 去除程度为 73.5%, C₂ 去除程度为 63.5%,这说明混凝过程对形成峰 C₁ 和 C₂ 的类腐殖酸有一定的去除能力。渗滤液经过 BDD 降解后有机物已基本去除,没有荧光峰出现。

DOC 标准化的荧光峰强度(*F/DOC*)可表示有机物性质的变化。如图 4 所示,4 个峰在各工艺中的变化不同。原水经过缺氧和好氧处理后,峰 C 的 *F/DOC* 逐步递增,可能是因为有机物降解过程中产生新的荧光物质,或具有荧光淬灭效应的物质被降解^[19]。腐殖酸多由含苯环的难降解物质组成,在生物处理工艺中不易被降解。随着可降解物质的去除,DOC 含量降低,导致峰 C 的 *F/DOC* 经生物处理后增加。峰 A, B 和 T 的 *F/DOC* 经缺氧和好氧处理后逐步降低。芳香族有机物由于分子中含有共轭的苯环而能够发射荧光,但当苯环中结合可以吸引电子的官能团(如羰基)时,会使荧光强度减弱^[28]。峰 A 经过缺氧和好氧处理后 *F/DOC* 呈递减趋势,说明两个工艺对类富里酸去除效果均较好。峰 B 经缺氧处理后, *F/DOC* 降低,进一步好氧处理后, *F/DOC* 基本上不变,说明类色氨酸物质主要在缺氧

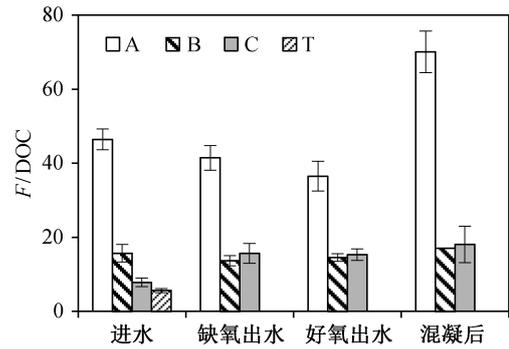


图 4 组合工艺各阶段出水 *F/DOC* 值
Fig. 4 *F/DOC* value of landfill leachate out of each treatment

工艺中被去除。峰 T 只存在于原水中,说明形成峰 T 的类色氨酸类物质容易去除。经过混凝处理后峰 A, B 和 C 的 *F/DOC* 均有所增加,是因为大部分有机物被去除,DOC 含量降低的缘故;峰 A 增加特别显著,说明混凝工艺仍较难去除类富里酸物质。BDD 降解后渗滤液中无荧光峰,说明 BDD 工艺对混凝后渗滤液中残留的各种难降解的有机物均能有效去除。

A/O 工艺 HRT 对峰 A, B 和 C 的 *F/DOC* 影响如图 5 所示, HRT 变化对峰 A 和 C 的 *F/DOC* 影响不大,对峰 B 的 *F/DOC* 影响较大。当 HRT 从 4.0 d 增加到 8.0 d 时,出水中峰 B 的 *F/DOC* 增加,说明形成峰 B 的类色氨酸物质去除效果较差;当 HRT 增加至 10.7 d 时,随着降解的进行,出水的 *F/DOC* 比进水小,说明形成峰 B 的类色氨酸物质去除效果增强。图 5 表明, HRT 的延长主要增强了系统对类色氨酸物质的去除,对其他有机物去除效果不明显。

由图 6 可知,与 HRT 类似,回流比的变化对峰

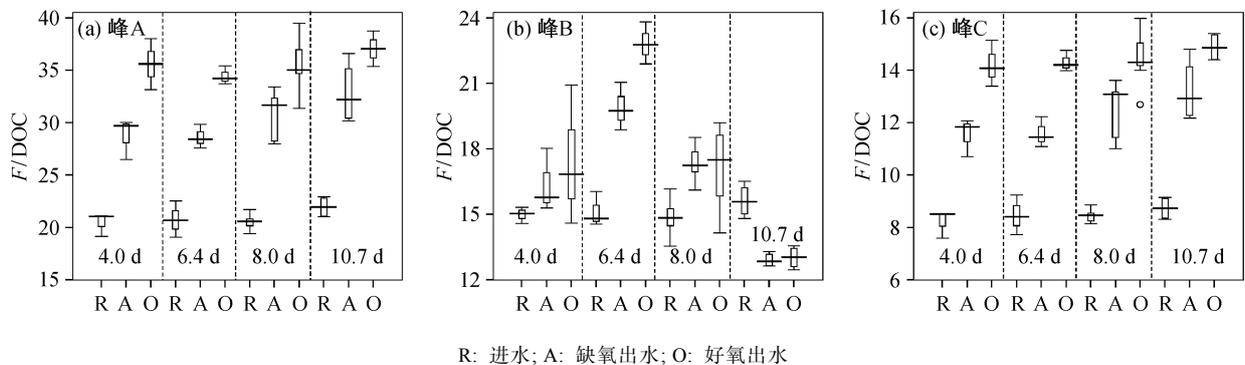


图 5 不同 HRT 下各阶段出水标准化峰强度
Fig. 5 *F/DOC* value of effluent from each treatment at different HRT

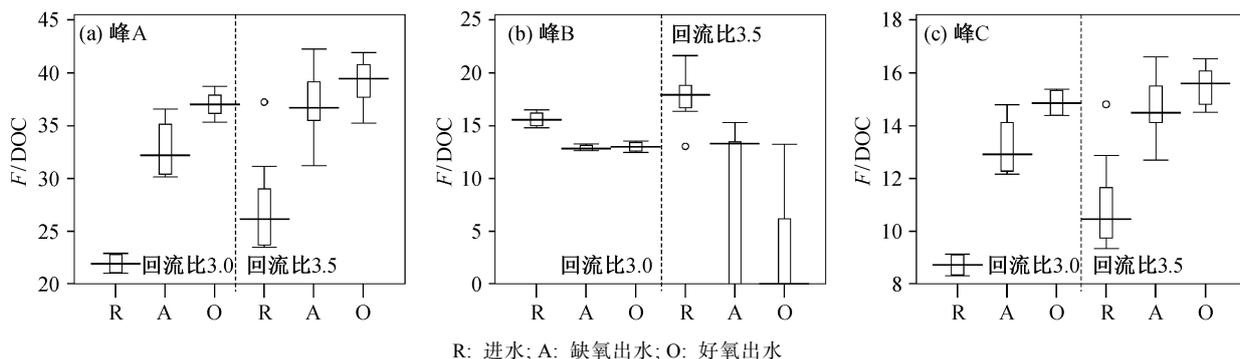


图 6 不同回流比下各阶段出水的标准化峰强度

Fig. 6 Standardized peak strength of effluents from each treatment under different sludge recirculation ratios

A 和 C 的 F/DOC 影响不大, 且随着生物处理过程的进行, 两个峰的 F/DOC 均增加。当回流比为 3.0 时, 峰 B 的 F/DOC 经缺氧处理后降低, 进一步好氧处理后基本上不变; 当回流比增加至 3.5 时, 峰 B 的 F/DOC 经缺氧处理后也降低, 但进一步好氧处理后又降低, 说明回流比的增加有利于系统对类色氨酸的去除。

峰 A 和 C 是垃圾渗滤液中有机的典型荧光峰, 两个峰强度的比值 I_A/I_C 能够揭示有机物官能团的结构和组成信息, 常用来判定有机物的性质^[29]。图 7 为原水经过各工艺处理后的 I_A/I_C 比值, 变化范围为 2.38~5.92。

垃圾渗滤液原水的 I_A/I_C 比值最高, 为 5.92。较高的 I_A/I_C 比值代表垃圾渗滤液水质的老化和腐殖化^[30]。原水经过缺氧和好氧处理后, I_A/I_C 比值逐步降低。Baker 等^[31]认为峰 A 由低分子量的异型生物物质(药物、杀虫剂、致癌物)形成, 而峰 C 普遍存在于地表水样品中, 是由相对稳定的高分子量芳香性腐殖酸物质形成的, 异型生物物质和腐殖质是垃圾渗滤液中的典型污染物^[32]。在生物降解过程中, 异型

生物物质比腐殖质易降解, 因此随着生物处理的进行, I_A/I_C 比值逐步降低。Park 等^[33]也发现垃圾渗滤液中较难去除的是腐殖质类物质。经混凝处理后, 峰 A 的标准化强度显著增加, 导致 I_A/I_C 有所升高, 这可能是由于混凝过程主要去除了形成峰 C 的类腐殖质物质, 而对形成峰 A 的类富里酸等物质去除效果较差。

图 8(a)显示 HRT 对 I_A/I_C 的影响。当 HRT 为 4.0 d 时, 原水经过缺氧和好氧处理后, I_A/I_C 逐步升高。当 HRT 增加至 6.4 d 和 8.0 d 时, 好氧出水 I_A/I_C 没有进一步升高, 反而降低。当 HRT 进一步增加至 10.7 d 时, 原水经过缺氧和好氧处理后, I_A/I_C 呈逐步降低的趋势。当 HRT 从 4.0 d 增加至 6.4 d 时, 好氧反应器中异型生物物质的去除效果增强, 导致好氧出水 I_A/I_C 降低。当 HRT 进一步增加至 10.7 d 时, 缺氧单元和好氧单元均对异型生物物质去除效果增强, 导致 I_A/I_C 逐步降低, 说明 HRT 的延长可以增强系统去除形成峰 A 的类富里酸的能力。回流比增加对 I_A/I_C 影响显著(图 8(b)), 当回流比为 3.0 时, 原水经过缺氧和好氧处理后, I_A/I_C 逐步降低; 而当回流比增加至 3.5 时, I_A/I_C 的变化规律相反。这说明, 回流比增加, 系统去除形成峰 A 的类富里酸的能力变差, 这也与有机物 COD_{Cr} 的变化规律相符, 即回流比的增加使系统对 COD_{Cr} 的去除效果稍微变差。

2.3 红外图谱分析

如图 9 所示, 所有样品中均在 $3386\sim3427\text{ cm}^{-1}$ 处有一个宽峰, 这个峰由羧基、醇羟基、酚羟基中的 O—H 或氨基化合物中的 N—H 拉伸形成^[34]。垃圾渗滤液有机物组成复杂, 在未经任何处理的进水中出现的峰较多, 其中 $2961, 2932$ 和 2874 cm^{-1} 的

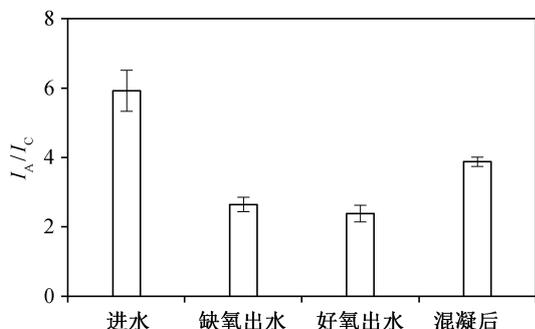


图 7 工艺各阶段出水 I_A/I_C 值

Fig. 7 I_A/I_C value of effluent from each treatment

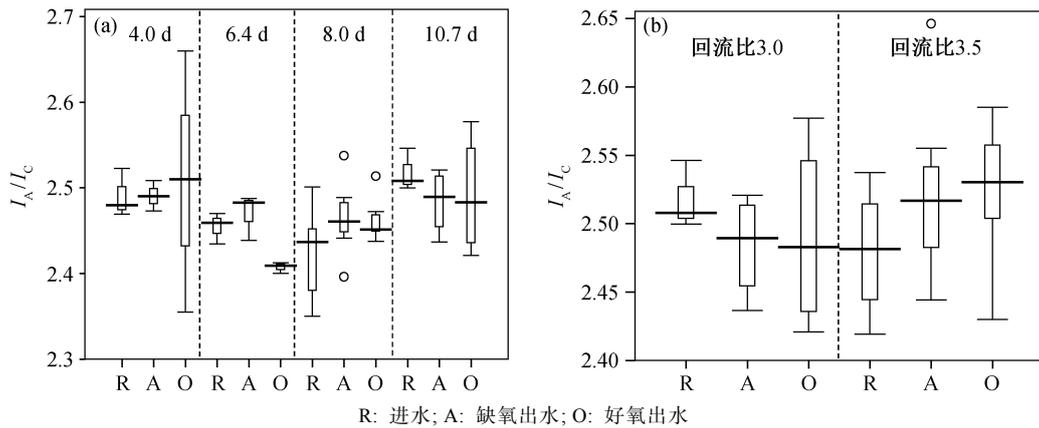


图 8 不同 HRT 和回流比下各阶段出水 I_A/I_C 值

Fig. 8 I_A/I_C value of leachate effluent from each treatment at different HRT and sludge recirculation ratios

峰均是由脂肪族有机物形成的, 2961 和 2932 cm^{-1} 的峰分别由脂肪族有机物 CH_3 和 CH_2 中 C—H 键的非对称拉伸形成, 2874 cm^{-1} 峰由 CH_2 中 C—H 键的对称拉伸形成。由 CH_3 形成的峰强略高于 CH_2 , 说明脂肪族有机物的支链化程度较高, 结构复杂^[35]。进水中 1558 cm^{-1} 处的峰强最高, 是由氨基化合物中的 N—H 弯曲变换形成的^[36], 说明渗滤液中有蛋白质类物质。1404 cm^{-1} 处的峰强次之, 是由羧基中 C—O 非对称伸缩或 O—H 键和 C—O—H 键的变形引起的^[37], 代表渗滤液中的羧酸类或脂肪族类物质。此外, 在 1026 cm^{-1} 和 638 cm^{-1} 还有两个较弱的峰, 前者由糖类、酯类、多糖或类多糖物

质中的 C—O 键拉伸形成, 后者由烷烃或苯环中的 C—H 键振动形成^[34]。

由以上分析可知, 垃圾渗滤液原水中的有机物主要由支链复杂的脂肪族有机物、蛋白质、有机酸、多糖等物质组成。经过生物处理后, 脂肪族有机物碳链形成的峰强度减弱, 说明生物工艺去除了部分脂肪族有机物, 而由 CH_3 形成的峰其峰强略低于 CH_2 , 说明生物工艺主要去除了脂肪族的支链。原水中 1558 cm^{-1} 处的峰经生物处理后发生红移至 1566 cm^{-1} 且峰强减弱, 说明蛋白质类物质有部分去除, 剩余蛋白质类物质结构趋于稳定, 与 EEM 分析结论一致。1404 cm^{-1} 处的峰也红移至 1436 cm^{-1} , 但峰强增加, 1436 cm^{-1} 的峰可能是由羧酸中 C—O—H 弯曲或脂肪族有机物中 C—H 变形形成的, 说明生物处理过程中一些物质发生了转变。除此以外, A/O 工艺出水在 877 cm^{-1} 处出现一个尖峰, 是由苯环中的 C—H 形成的^[38]。

A/O 工艺出水经过混凝处理后, 各种物质均有较高的去除率, 在红外图谱中表现为由脂肪族和蛋白质有机物形成的峰消失, 说明渗滤液中的脂肪族类和蛋白质类有机物经过混凝处理后已基本上去除。3386 cm^{-1} 处的峰变宽, 可能是多种不同的醇类、酚类、胺类、氨基化合物的氢键相互作用的结果^[39]。GC-MS 分析也表明, 与 A/O 工艺出水相比, 混凝出水出现了很多峰强很小的峰(图 10)。1558 cm^{-1} 处由氨基化合物 II 形成的红外峰消失, 而在 1649 cm^{-1} 处出现了新峰, 1600~1650 cm^{-1} 处的峰由难以混凝沉淀的苯环的 C=C 双键、氨基化合物 I 的 C=O 双键、醌类或酮类的 C=O 双键形

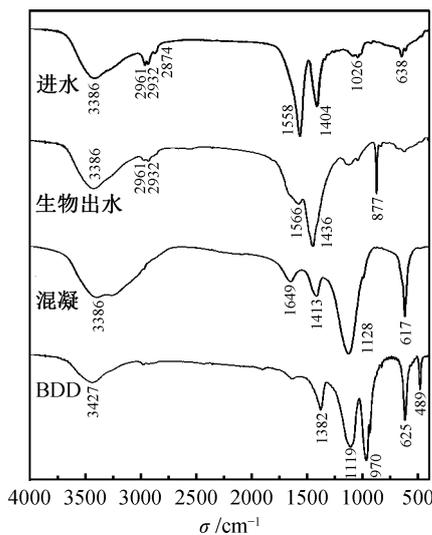


图 9 组合工艺各阶段出水有机污染物的红外分析图

Fig. 9 FTIR spectra of landfill leachate effluents after each treatment

成^[12]。A/O 工艺出水中, 1436 cm⁻¹ 处的峰经混凝处理后移至 1413 cm⁻¹ 且峰强减弱, 并且在 1128 cm⁻¹ 形成一个较宽的峰, 峰强最高, 是由酯类、多糖、醇类等物质中的 C—O 键伸缩变换形成的^[40]。617 cm⁻¹ 产生一个尖峰, 是由炔烃中的 C—H 伸缩变换形成的^[40-41]。由以上分析可知, 混凝处理后垃圾渗滤液脂肪族和蛋白质类物质已基本上去, 但小分子的酯类、多糖、烃类等物质增多, 渗滤液中仍残留部分芳香性物质。

混凝出水经 BDD 电化学降解后, 有机物基本上去除。红外分析(图 9)表明, BDD 降解后的渗滤液主要有 6 个峰。由羧基、醇羟基、酚羟基中的 O—H 拉伸形成的峰 3386 cm⁻¹ 移至较高波数 3427 cm⁻¹ 处, 并且峰的宽度变窄, 强度变小, 可能是由 BDD 电化学降解过程中产生的羟基自由基降解了有机物或减弱了不同有机物之间氢键的结合造成的。混凝出水中由氨基化合物或芳香性有机物形成的峰(1649 cm⁻¹)和由羧酸类或脂肪族类物质形成的峰(1413 cm⁻¹)经 BDD 降解后消失, 说明这些物质在电化学降解过程中被去除。此外, 1382 cm⁻¹ 处出现一个较弱的峰, 是由硝酸盐中的 N—O 键对称伸缩形成的, 说明 BDD 降解渗滤液的氨氮去除过程中形成了部分硝酸盐。Cabeza 等^[42]研究氯离子浓度对 BDD 降解垃圾渗滤液中氨氮的影响时, 发现去除的氨氮有一半转换为硝氮。混凝出水中 1128 cm⁻¹ 处由酯类、多糖、醇类等物质中 C—O 键

伸缩变换形成的峰经过 BDD 处理后, 峰的宽度变窄, 强度减弱(1119 cm⁻¹ 的峰), 说明这类物质在电化学过程中被部分去除。除此以外, 在 970 cm⁻¹ 处形成一个新的峰, 可能是由氯化铁混凝后的渗滤液中残留少量的氯, 在 BDD 电化学降解过程中与羟基自由基反应生成的 ClO₃⁻导致的^[43]。625 cm⁻¹ 处的红外峰由烃类物质中 C—H 弯曲变换形成^[41], 489 cm⁻¹ 处的红外峰是由矿物质形成的^[40]。由此可知, BDD 电化学降解可有效去除渗滤液中残留的各种难降解有机物, 但降解过程也有副产物形成。

2.4 GC-MS 分析

利用 GC-MS 分析垃圾渗滤液各工艺段处理后有机物的变化, 结果如图 10 所示。经 NIST05 谱库检索, 各工艺段出水中有机污染物组分见表 1。

由图 10 可知, 垃圾渗滤液原水中有有机物组成复杂, GC-MS 图谱分离出很多峰, 但由于物质种类多且复杂, 导致出峰时间重叠, 与谱库中物质匹配程度较低。原水中与谱库中匹配度较高的峰主要有 13 个(表 1), 主要检测出短链羧酸、苯环类羧酸及长链酯类、酚类等物质, 芳香性较高。A/O 工艺出水中峰的数目明显减少, 说明相当一部分有机物被去除, 与 COD_{Cr} 的变化规律相同。A/O 工艺出水中峰 12 和 13 具有较高的响应值, 分别与苯氧基-2,2'-亚甲基[6-(1,1-二甲基乙基-4-甲基)]和 1,2-苯二羧酸单脂的匹配度较高(表 1), 且均为含苯环的大分子有机物, 说明 A/O 工艺主要去除了小分子的短

表 1 组合工艺进出水中的有机物定性分析
Table 1 Qualitative analysis of organic compounds from effluent of each treatment

序号	出峰时间/min	响应值	有机物	匹配度/%
1	8.103	110678	丁酸	64
2	14.632	178999	戊酸	83
3	22.486	385157	己酸	72
4	25.269	151829	庚酸	64
5	27.638	123858	环己烷羧酸	78
6	30.114	92762	苯甲酸	83
7	34.866	117828	苯乙酸	83
8	40.341	26969	苯丙酸	94
9	65.198	49858	嘧啶	97
10	73.288	80685	十六烷酸	98
11	81.907	37335	4,4'-(1-异亚丙基苯酚)聚合物	98
12	91.282	134829	苯氧基-2,2'-亚甲基[6-(1,1-二甲基乙基)]-4-甲基	97
13	96.257	29826	1,2-苯二羧酸单脂	91

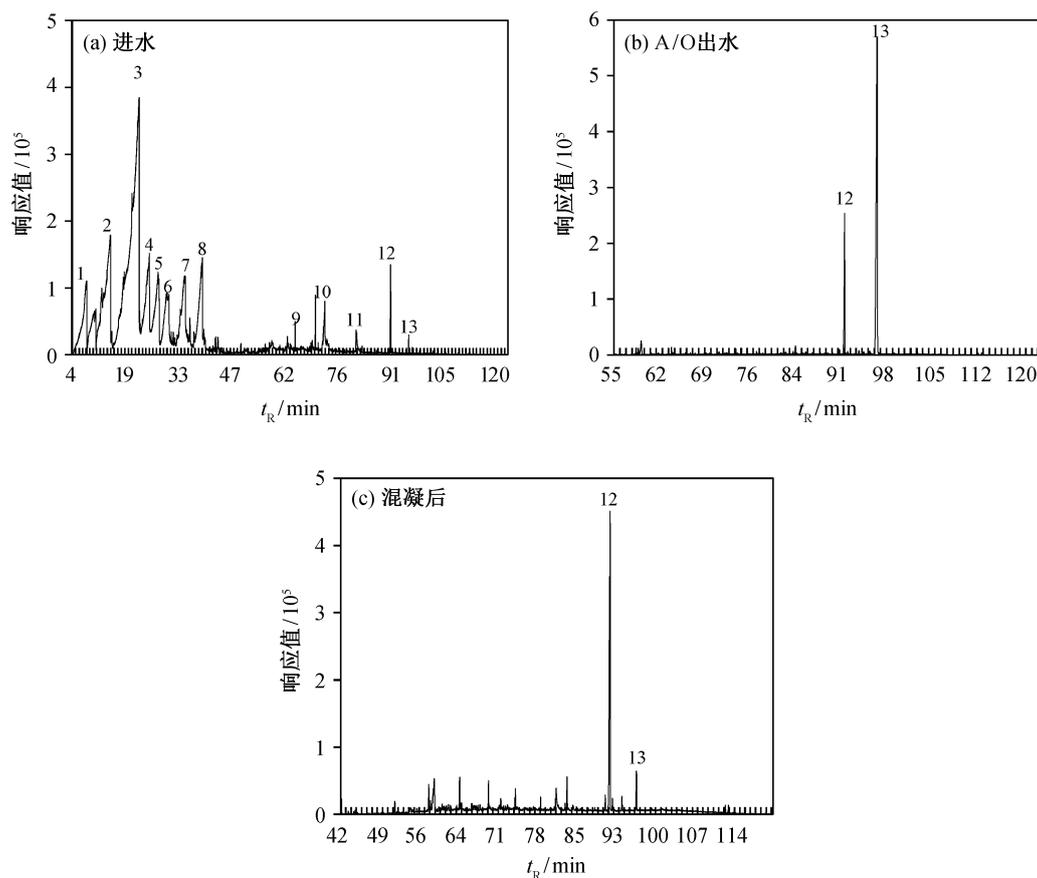


图 10 组合工艺各阶段出水有机污染物的 GC-MS 分析
Fig. 10 GC-MS analysis of leachate effluent from each treatment

链羧酸等有机物。A/O 工艺出水经混凝处理后, GC-MS 图谱中出现很多小峰, 但仍然以峰 12 和 13 为主(图 10)。与 A/O 工艺出水不同的是, 峰 12 的响应值远高于峰 13, 说明混凝对峰 13 所代表的物质有较大的去除, 与 EEM 的分析结果一致。

3 结论

本文用 A/O-混凝-BDD 组合工艺处理垃圾渗滤液, 采用紫外扫描、分子荧光、GC-MS、红外光谱多种方法, 分析系统最优运行条件下各段工艺进出水中有机物组成和结构特性的变化, 得到如下结论。

1) A/O 工艺对脂肪族有机物的支链和类色氨酸的去除效果好, 对类腐殖酸物质去除效果较差。其中缺氧和好氧工艺均对类富里酸有较好的去除效果, 类色氨酸物质主要在缺氧工艺中被去除。HRT 从 4.0 d 增加至 10.7 d 时, 增强了系统对类色氨酸和类富里酸的去除。回流比从 3.0 增加至 3.5 时,

增强了系统对类色氨酸的去除, 但使系统对类富里酸的去除效果变差。

2) 混凝处理后废水中脂肪族和蛋白质类物质已基本上去, 对类腐殖酸形成的峰 C₁ 和 C₂ 的去除率分别为 73.5% 和 63.5%, 说明混凝过程对类腐殖酸有一定的去除能力, 但类富里酸物质仍较难去除。此外, 混凝出水中小分子的酯类、多糖、烃类等物质增多, 且仍残留部分芳香性物质。

3) BDD 降解后渗滤液中有机物已基本上去, 无荧光峰形成, 说明 BDD 对渗滤液中残留的各种难降解有机物均能够有效降解。

参考文献

- [1] 关莉. 一体式超滤膜生物反应器对城市生活垃圾渗滤液有机物的去除[D]. 长春: 吉林大学, 2003: 8-9
- [2] 杜晓文. 水解酸化-缺氧-膜生物反应器复合工艺处理垃圾渗滤液的试验研究[D]. 北京: 华北电力大学能源动力与机电工程学院, 2013: 2-4

- [3] 李莉. 生活垃圾填埋场渗滤液物化和生化预处理及组合处理工艺研究[D]. 重庆: 重庆大学城市建设与环境工程学院, 2010: 1-6
- [4] Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4702-4708
- [5] Boyer T H, Singer P C. Stoichiometry of removal of natural organic matter by ion exchange. *Environmental Science & Technology*, 2007, 42(2): 608-613
- [6] Patel-Sorrentino N, Mounier S, Benaim J Y. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. *Water Research*, 2002, 36(10): 2571-2581
- [7] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710
- [8] 吉芳英, 谢志刚, 黄鹤, 等. 垃圾渗滤液处理工艺中有机污染物的三维荧光光谱. *环境工程学报*, 2009, 3(10): 1783-1788
- [9] 杨志, 汪蕙, 张月琴, 等. GC-MS 法对垃圾渗滤液生物处理前后微量有机物的研究. *环境污染与防治*, 2005, 27(3): 218-221
- [10] 叶秀雅, 周少奇, 郑可. 运用 GC-MS 技术分析垃圾渗滤液有机污染物的去除特性. *化工进展*, 2011, 30(6): 1374-1378
- [11] Sierra M M D, Giovanela M, Parlanti E, et al. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. *Chemosphere*, 2005, 58(6): 715-733
- [12] Guo Xujing, Yuan Donghai, Li Qiang, et al. Spectroscopic techniques for quantitative characterization of Cu (II) and Hg (II) complexation by dissolved organic matter from lake sediment in arid and semi-arid region. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 85: 144-150
- [13] 赵庆良, 卜琳, 夏小青. 垃圾渗滤液厌氧降解中溶解性有机物的光谱特性. *天津大学学报(自然科学版)*, 2012, 45(1): 13-19
- [14] 何小松, 于静, 席北斗, 等. 填埋垃圾渗滤液中水溶性有机物去除规律研究. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(9): 2528-2533
- [15] 石岩, 王启山, 岳琳. 三维电极-电 Fenton 法去除垃圾渗滤液中有机物. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2008, 35(6): 84-89
- [16] 卜琳, 赵庆良. SBR 处理垃圾渗滤液中溶解性有机物降解特性. *水工业市场*, 2011(8): 29-33
- [17] 武文会, 刘智萍, 方芳, 等. SBR-混凝处理渗滤液过程中有机物的变化特征. *环境工程学报*, 2015, 9(3): 1124-1130
- [18] 单迎春, 王庆玮, 潘伟一, 等. A/O-混凝-BDD 组合工艺处理垃圾渗滤液研究: I. 参数优化. *北京大学学报(自然科学版)*, 2017, 53(3): 491-500
- [19] Saadi I, Borisover M, Armon R, et al. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements. *Chemosphere*, 2006, 63(3): 530-539
- [20] Kalbitz K, Schmerwitz J, Schwesig D, et al. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, 2003, 113(3): 273-291
- [21] Marschner B, Kalbitz K. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. *Geoderma*, 2003, 113(3): 211-235
- [22] Chin Y P, Aiken G, O'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(11): 1853-1858
- [23] Edzwald J K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. *Water Science and Technology*, 1993, 27(11): 21-35
- [24] Westerhoff P, Pinney M. Dissolved organic carbon transformations during laboratory-scale groundwater recharge using lagoon-treated wastewater. *Waste Management*, 2000, 20(1): 75-83
- [25] Archer A D, Singer P C. An evaluation of the relationship between SUVA and NOM coagulation using the ICR database. *Journal — American Water Works Association*, 2006, 98(7): 110-123
- [26] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325-346
- [27] Shao Zhenghao, He Pinjing, Zhang Dongqing, et al. Characterization of water-extractable organic matter during the biostabilization of municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2): 1191-

- 1197
- [28] Provenzano M R, D'Orazio V, Jerzykiewicz M, et al. Fluorescence behaviour of Zn and Ni complexes of humic acids from different sources. *Chemosphere*, 2004, 55(6): 885–892
- [29] Sun Weiling, Ni Jinren, Xu Nan, et al. Fluorescence of sediment humic substance and its effect on the sorption of selected endocrine disruptors. *Chemosphere*, 2007, 66(4): 700–707
- [30] He Xiaosong, Xi Beidou, Wei Zimin, et al. Physicochemical and spectroscopic characteristics of dissolved organic matter extracted from municipal solid waste (MSW) and their influence on the landfill biological stability. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 2322–2327
- [31] Baker A, Curry M. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills. *Water Research*, 2004, 38(10): 2605–2613
- [32] Kang K H, Shin H S, Park H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Research*, 2002, 36(16): 4023–4032
- [33] Park S, Choi K S, Joe K S, et al. Variations of landfill leachate's properties in conjunction with the treatment process. *Environmental Technology*, 2001, 22(6): 639–645
- [34] Bu Lin, Wang Kun, Zhao Qingliang, et al. Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1): 1096–1105
- [35] d'Abzac P, Bordas F, van Hullebusch E, et al. Effects of extraction procedures on metal binding properties of extracellular polymeric substances (EPS) from anaerobic granular sludges. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 80(2): 161–168
- [36] Leenheer J A, Rostad C E, Gates P M, et al. Molecular resolution and fragmentation of fulvic acid by electrospray ionization/multistage tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(7): 1461–1471
- [37] Marley N A, Gaffney J S, Orlandini K A. Characterization of aquatic humic and fulvic materials by cylindrical internal reflectance infrared spectroscopy // *Humic and fulvic acids: isolation, Structure, and Environmental Role*. Washington DC, 1996: 96–107
- [38] 贾陈忠, 刘松, 张彩香, 等. 光催化氧化降解垃圾渗滤液中溶解性有机物. *环境工程学报*, 2013, 7(2): 451–456
- [39] Simjouw J P, Minor E C, Mopper K. Isolation and characterization of estuarine dissolved organic matter: comparison of ultrafiltration and C18 solid-phase extraction techniques. *Marine Chemistry*, 2005, 96(3): 219–235
- [40] Droussi Z, D'Orazio V, Hafidi M, et al. Elemental and spectroscopic characterization of humic-acid-like compounds during composting of olive mill by-products. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2): 1289–1297
- [41] 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: 109–111
- [42] Cabeza A, Urtiaga A M, Ortiz I. Electrochemical treatment of landfill leachates using a boron-doped diamond anode. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(5): 1439–1446
- [43] Raghu S, Lee C W, Chellammal S, et al. Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents — a comparative approach. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1): 748–754