

γ 辐射联合 H_2O_2 处理垃圾渗滤液的研究

贾文宝¹ 魏勇红¹ 刘建国² 凌永生¹ 黑大千¹ 单卿¹ 曾捷¹

¹ (南京航空航天大学材料学院核技术系 南京 211100)

² (清华大学环境科学与工程系 北京 100084)

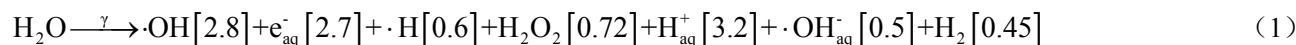
摘要 考察了吸收剂量、初始 H_2O_2 浓度以及初始 pH 值对辐照处理垃圾渗滤液效果的影响。使用紫外可见光吸光度、化学需氧量和浑浊度测定方法,对垃圾渗滤液中污染物浓度进行分析。结果表明:添加 H_2O_2 能有效地提高垃圾渗滤液中污染物的辐照降解效果。初始 pH=3、吸收剂量为 40 kGy、 H_2O_2 浓度为 10 mmol/L 时,垃圾渗滤液的处理效果最好。其中, COD_{Cr} 去除 44.3%、浑浊度下降 98.3%。初始 H_2O_2 浓度与初始 pH 值对 γ 辐射联合 H_2O_2 处理垃圾渗滤液具有重要影响。

关键词 γ 辐照, H_2O_2 , 垃圾渗滤液

中图分类号 X703, TL99

垃圾渗滤液是指垃圾在填埋和堆放过程中由于垃圾中有机物的分解产生的水和垃圾中的游离水,降水以及渗入的地下水通过淋溶作用形成的高浓度废水^[1]。垃圾渗滤液水质十分复杂,含有大量的有机污染物、无机盐和重金属类物质,其处理是全世界公认的难题^[2]。 γ 辐射能与水反应生成羟基自由基和水合电子等具有很高的反应活性的粒子^[3],如(1)式所示。这些粒子能迅速与绝大多数有机污染物发生氧化还原反应并使其最终转化为 CO_2 、 H_2O 和无

机盐等。因此,辐照技术是一种反应速度快、处理效果好、不产生二次污染的高级氧化技术。目前,已广泛应用于各种环境污染物的降解研究中^[4-7]。但是,利用 γ 辐射处理垃圾渗滤液的研究还较少。本文利用 γ 辐射联合 H_2O_2 对垃圾渗滤液进行处理,通过分析垃圾渗滤液的紫外可见光吸光度、化学需氧量(COD)和浑浊度等的变化,研究了 γ 辐射联合 H_2O_2 对垃圾渗滤液的处理效果,同时也研究了初始 H_2O_2 浓度与初始 pH 值对处理效果的影响。



1 实验材料和方法

1.1 实验材料

垃圾渗滤液取自南京市水阁垃圾填埋场,其 $\text{COD}_{\text{Cr}}=5000 \text{ mg/L}$, 浑浊度为 241, pH=8.24, 颜色为黑褐色,有恶臭。

1.2 测试方法与仪器

pH 值的测量是采用 PHS-3C 型 pH 计,采用 1mol/L 的 H_2SO_4 与 NaOH 进行 pH 调节;采用 ET99718 型 COD 快速测定仪进行 COD_{Cr} 测试;采用 HI93703-11 型浊度仪进行浑浊度的测试;采用 UV1800 型紫外分光光度计进行紫外可见光吸光度的测试。 γ 射线源为南京航空航天大学辐照中心的

^{60}Co 辐照源,活度为 $1.48 \times 10^{16} \text{ Bq}$, 剂量率为 1 kGy/h 。

1.3 实验方法

首先利用 1 mol/L 的 H_2SO_4 与 NaOH 将垃圾渗滤液的初始 pH 调到 3 (在初始 pH=3 时,有利于 γ 辐照对垃圾渗滤液的辐照处理^[8])。然后将 pH=3 的垃圾渗滤液配备成 50 mL 的样品,将适量 H_2O_2 (初始 H_2O_2 的浓度范围: 0-40 mmol/L) 分别加入到样品中。然后将样品分别密封于 100 mL 带有塑料盖的棕色玻璃瓶中(减少自然光的影响)。每种样品配置两份,其中一份作为空白样品置于阴暗处保存;另一份用于辐照,吸收剂量范围为 5-40 kGy。对辐照与空白样品一起进行各项分析测试。所有操作都是在常温下进行。

第一作者: 贾文宝,男,1968年7月出生,1999年于兰州大学获博士学位,主要从事核技术应用方面的研究,副教授, E-mail: jiawenbao@163.com

通讯作者: 魏勇红, E-mail: wei_yong_hong@163.com

收稿日期: 初稿 2012-07-20, 修回 2012-09-25

2 结果与讨论

2.1 辐照对垃圾渗滤液紫外/可见光吸光度的影响

图 1 是垃圾渗滤液经辐照处理及未经辐照处理的紫外可见光吸收光谱的比较(稀释了 10 倍)。由图 1 可知,垃圾渗滤液在 200–800 nm 范围内的最大吸收峰出现在 307 nm 附近,且在 250–500 nm 之间有较强的吸收峰,说明垃圾渗滤液中存在大量芳香族化合物以及较复杂的共轭体系。当样品未经辐照时,加有 H_2O_2 的垃圾渗滤液的吸光度要稍低于未加 H_2O_2 的样品,这是因为 H_2O_2 本身具有氧化性,可使一部分有机物氧化分解。当样品经辐照后,无论是否加有 H_2O_2 ,垃圾渗滤液的吸光度都有明显的下降。当样品中加有 H_2O_2 时,辐照后样品的吸光度要低于没有加 H_2O_2 的样品。这说明 H_2O_2 对垃圾渗滤液中污染物的辐照降解具有显著的促进作用。

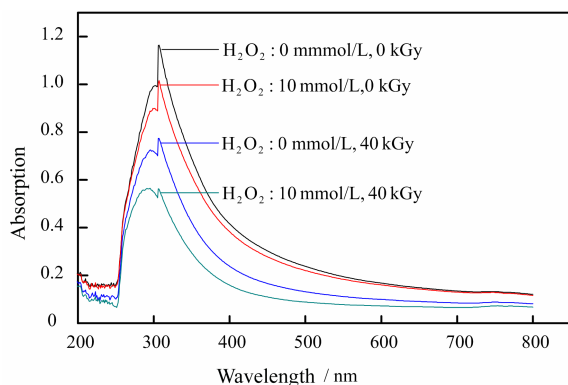


Fig.1 Comparison of unirradiated and irradiated landfill leachate's UV/Vis absorbance in different initial conditions

2.2 吸收剂量对垃圾渗滤液 COD_{Cr} 的影响

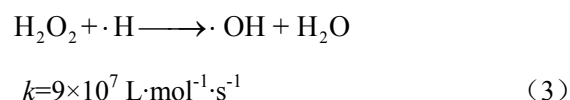
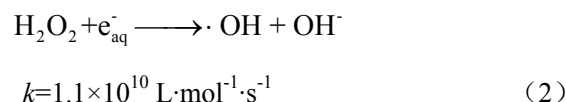
化学需氧量(COD)是表征水中还原性有机污染物浓度的一个重要的水质参数。其中 COD_{Cr} 去除率($\text{COD}_{\text{removal}}$, %)为:

$$\text{COD}_{\text{removal}} = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_R}{\text{COD}} \times 100\%$$

式中, COD_0 为未经辐照的样品的 COD_{Cr} 值, COD_R 为经辐照后样品的 COD_{Cr} 值。

图 2 是垃圾渗滤液的 COD_{Cr} 去除率随吸收剂量的变化曲线。从图 2 可知, H_2O_2 与 γ 辐射之间具有显著的协同效应, γ 辐射与 H_2O_2 的联合处理效果要高于单独辐照处理与单独添加 H_2O_2 处理的效果之

和。例如,当吸收剂量为 40 kGy 时, γ 辐射与 H_2O_2 联合处理的样品中, COD_{Cr} 去除率为 44.3%, 而单独辐照处理与单独添加 H_2O_2 处理后的 COD_{Cr} 去除率之和为 39.1%。可见,当垃圾渗滤液中加入 H_2O_2 时,能明显地提高有机污染物的辐照降解效果。这是因为,适量的 H_2O_2 能与水的辐解产物发生以下反应^[9]:



即适量的 H_2O_2 能增加 $\cdot\text{OH}$ 的量子产额,从而有利于有机污染物的降解。因为,在酸性条件下,水合电子转换成氢自由基,与 H_2O_2 反应生成羟基自由基。

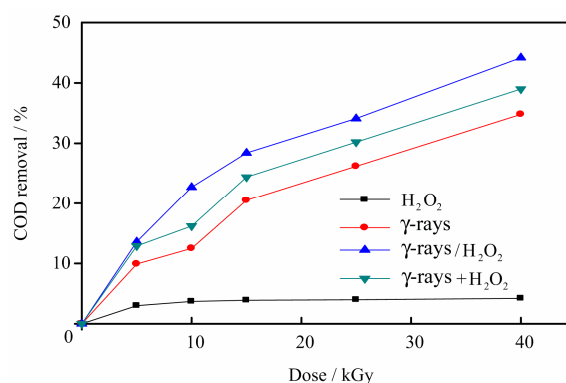


Fig.2 Effects of absorbed dose on COD removal

2.3 COD_{Cr} 浓度变化的表观动力学分析

根据图 2 数据,利用方程 $\ln(C_t / C_0) = -kt$, (C_0 与 C_t 分别指辐照前后 COD_{Cr} 的浓度; t 为辐照时间, h) 作 $\ln(C_t / C_0) - t$ 的关系图,并对曲线进行线性拟合,得到反应动力学方程和相关系数 (R^2),见表 1。

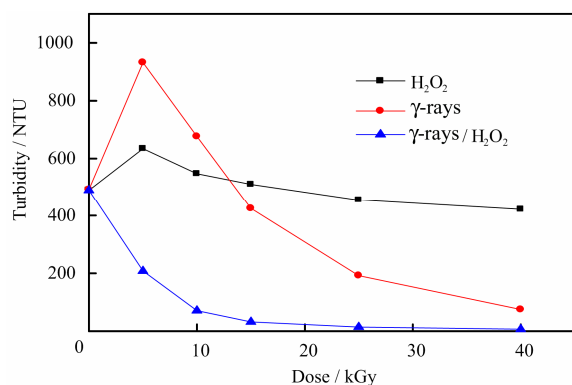
由表 1 可知,垃圾渗滤液经辐照后其 COD_{Cr} 浓度变化与时间之间具有较高的线性相关系数,说明 γ 辐射降解垃圾渗滤液中有机污染物的反应基本属于表观一级反应。且当垃圾渗滤液中加入 H_2O_2 时,其 COD_{Cr} 的表观反应率系数要高于未加有 H_2O_2 的样品。这表明 H_2O_2 能有效地提高 COD_{Cr} 的去除速率。

Table 1 Degradation kinetics for landfill leachate in the absence and presence of H_2O_2

Humic acids solutions	Kinetic equation	R^2
Absent H_2O_2	$\ln C_t = -0.0286t + 4.4753$	0.9511
Present H_2O_2	$\ln C_t = -0.0669t + 4.479$	0.9243

2.4 吸收剂量对垃圾渗滤液浑浊度的影响

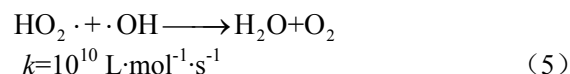
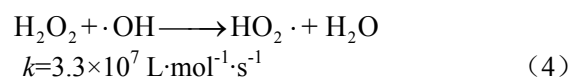
浑浊度主要是表征水体中悬浮物质以及胶体类物质浓度的水质参数。图 3 是加有 H_2O_2 (10 mmol/L) 与未加 H_2O_2 的情况下, 浑浊度随吸收剂量的变化曲线。由图 3 可知, H_2O_2 对渗滤液的浑浊度具有一定的影响, 这是因为 H_2O_2 在酸性条件下具有一定的氧化能力, 但是由于其氧化能力有限, 浑浊度的变化不大。当样品经辐照处理后, 未加 H_2O_2 的样品, 其浑浊度随吸收剂量的增加先增加后减少。其中在 5 kGy 时, 浑浊度上升到最大为 932 NTU, 而在 40 kGy 时, 下降到最低为 106 NTU, 降低 79.6%。这可能是在辐照初期, 渗滤液中的某些有机物发生聚合反应产生的聚合物^[10], 以及渗滤液中胶体物质的吸附作用, 导致浑浊度增加。而随着吸收剂量的增加, 加速了这些聚合物和胶体物质的沉淀或分解, 从而使浑浊度急剧下降。而当加有 H_2O_2 时, 浑浊度随吸收剂量的增加而减少。其中在 40 kGy 时, 浑浊度最低为 7.2, 降低 98.3%。可见, H_2O_2 能够显著地提高垃圾渗滤液中浑浊度的去除效果。

**Fig.3** Effects of absorbed dose on turbidity in the absence and presence of H_2O_2

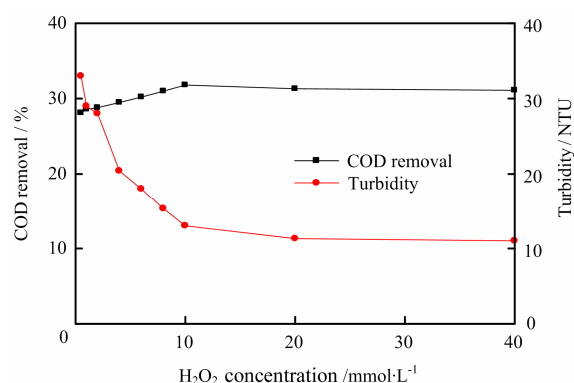
2.5 初始 H_2O_2 浓度对辐照降解效果的影响

图 4 是垃圾渗滤液的 COD_{Cr} 去除率与浑浊度随初始 H_2O_2 浓度 (0.5–40 mmol/L) 的变化曲线。由图 4 可知, 不同初始 H_2O_2 浓度的垃圾渗滤液在同一吸收剂量 (25 kGy) 条件下, COD_{Cr} 去除率随初始 H_2O_2 浓度的增加先增加后减少。其中, 当初始 H_2O_2 浓度低于 10 mmol/L 时, COD_{Cr} 去除率随初始 H_2O_2 浓度的增加而增加, 而当初始 H_2O_2 浓度高于

10 mmol/L 时, COD_{Cr} 去除率随 H_2O_2 浓度的增加有少许下降。同样, 当吸收剂量一定时, 浑浊度的变化与 COD_{Cr} 浓度的变化相似。当初始 H_2O_2 浓度低于 10 mmol/L 时, 浑浊度随初始 H_2O_2 浓度的增加而降低, 而当初始 H_2O_2 浓度高于 10 mmol/L 时, 浑浊度的变化趋于平缓。可见, 在 H_2O_2 促进 γ 辐射降解垃圾渗滤液中污染物的过程中, 过高的初始 H_2O_2 浓度并不会提高辐射降解效率。这是因为, 过量的 H_2O_2 会与水的辐解产物发生以下反应^[11]:



即过量的 H_2O_2 会俘获水辐解产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 降低了羟基自由基产额, 从而阻碍了有机物的氧化分解。

**Fig.4** Effects of H_2O_2 concentration on COD removal and turbidity

2.6 初始 pH 对辐照降解效果的影响

图 5 是不同初始 pH 条件下, γ 辐照联合 H_2O_2 对垃圾渗滤液的辐照降解效果。其中, 辐照剂量为 40 kGy、 H_2O_2 的浓度为 10 mmol/L、初始 pH 的范围为 2–7 (通过 1 mol/L 的 H_2SO_4 与 NaOH 溶液进行调节)。因为 H_2O_2 只有在酸性条件才具有氧化性, 而当 pH 值低于 2 时, 垃圾渗滤液中的一部分腐殖质类物质将不溶于水, 因此将初始 pH 调为 2–7。由图可知, 初始 pH 值对 γ 辐照与 H_2O_2 之间的协同效应具有很大影响。其中 pH 值在 2–3 之间的 COD_{Cr} 的去除率最好, 而随着 pH 值的增加, COD_{Cr} 的去除率降低。同样, 浑浊度的变化具有相似的变化趋

势。这是因为,随着酸性的减弱, H_2O_2 的氧化性降低。而随着酸性的增加,水辐解产生的水合电子减少^[9],这将减少(2)式中羟基自由基的生成。因此,当pH低于3时,COD_{Cr}去除率并未继续增加。

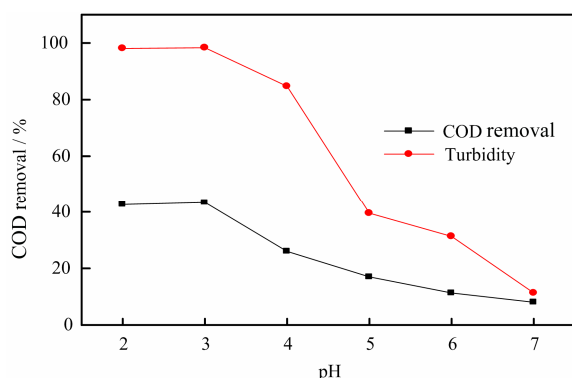


Fig.5 Effects of initial pH on COD removal and turbidity

3 结论

H_2O_2 与 γ 辐射之间具有显著的协同效应。当渗滤液中加入 H_2O_2 时能显著促进紫外可见吸光度,COD_{Cr}浓度与浑浊度的降低。同时,COD_{Cr}浓度的变化基本符合表观一级动力学方程。当吸收剂量一定,垃圾渗滤液中添加 H_2O_2 时,COD_{Cr}去除速率要高于未添加 H_2O_2 的渗滤液。

在 H_2O_2 与 γ 辐射的协同作用过程中,初始 H_2O_2 的浓度具有重要的影响。当吸收剂量一定时, H_2O_2 对 γ 辐射降解的促进作用随其初始浓度的增加先增加后趋于平缓,甚至有少许减少。其中当初始 H_2O_2 浓度为10 mmol/L时,其对辐照降解的促进效果达到最好。但是 H_2O_2 过量将会抑制辐照降解效果的提高。

在 γ 辐照联合 H_2O_2 对垃圾渗滤液进行辐照处理的过程中,初始pH值有重要的影响。在同样的吸收剂量与初始 H_2O_2 浓度时,随着pH值的增加,垃圾渗滤液的处理效果变差。而当pH在2-3之间时, γ 辐照与 H_2O_2 对垃圾渗滤液的联合处理效果最好。

参考文献

- 蔡涛, 王丹, 宋志祥, 等. 垃圾渗滤液的处理技术及其国内研究进展[J]. 化工中间体. 2010, 1: 1-5
CAI Tao, WANG Dan, SONG Zhixiang, *et al.* Treatment technology of landfill leachate and its domestic research progress[J]. Chemical intermediates, 2010, 1: 1-5
- 汪德生, 郎咸明, 付蕾. 垃圾渗滤液污染治理技术研究进展[J]. 工业水处理. 2007, 27(2): 6-8
WANG Desheng, LANG Xianming, FU Lei. Research progress of landfill leachate treatment technology[J]. Industrial Water Treatment. 2007, 27(2): 6-8
- YU Shaoqing, HU Jun, WANG Jianlong. Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO₂ nanoparticles [J]. Radiation Physics and Chemistry. 2010, 79: 1039-1046
- 吴明红, 徐刚, 刘宁, 等. 电子束辐照处理难降解有机污染物[J]. 上海大学学报自然科学版. 2011, 17(4): 549-554
WU Minghong, XU Gang, LIU Ning, *et al.* Radiolytic Degradation of Persistent Organic Pollutants by Electron Irradiation [J]. Journal of Shanghai University Natural Science Edition. 2011, 17(4): 549-554
- 王敏, 沈忠群, 杨睿媛, 等. 环境污染物的辐射处理应用研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报. 2007, 25(2): 95-101
WANG Min, SHEN Zhongqun, YANG Ruiyuan, *et al.* Progresses in studies on iadiation treatment of environmental pollutants [J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing. 2007, 25(2): 95-101
- Pikaev A K. New Environmental Applications of Radiation Technology[J]. High Energy Chemistry. 2001, 35(3): 148-160
- Nikola Getoff. Radiation-induced degradation of water pollutants--state of the art [J]. Radiation Physics and Chemistry. 1996, 47(4): 581-593
- 贾文宝, 魏勇红, 刘建国, 等. γ 辐照处理垃圾填埋场渗滤液的初步探索[J]. 水处理技术增刊. 2012
JIA Wenbao, WEI Yonghong, LIU Jianguo, *et al.* The preliminary exploration of urban refuse landfill leachate treatment by gamma irradiation [J]. Technology of Water Treatment supplement. 2012
- 胡俊, 王建龙. γ 射线辐照 H_2O_2 联合技术降解3-氯酚的研究[J]. 环境科学. 2009, 30(10): 2936-2939
HU Jun, WANG Jianlong. Degradation of 3-Chlorophenol in aqueous solution by combined process of γ -radiation and H_2O_2 [J]. Environmental Science. 2009, 30(10): 2936-2939
- 张曼维. 辐射化学入门[M]. 安徽: 中国科学技术大学出版社. 1993: 91-92
ZHANG Manwei. The introduction of radiation chemistry [M]. Anhui: University of Science and Technology of china press. 1993: 91-92
- Tonni Agustiono Kurniawan, Wai-hung Lo, Chan G Y S.

Studying the treatment effect of γ -rays combined with H_2O_2 on landfill leachate

JIA Wenbao¹ WEI Yonghong¹ LIU Jianguo² LING Yongsheng¹
HEI Daqian¹ SHAN Qing¹ ZENG Jie¹

¹ (College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100, China)

² (Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

ABSTRACT The synergistic degradation of landfill leachate was performed by γ -rays irradiation and additive of hydrogen peroxide (H_2O_2). Effects of absorbed dose, the concentration of H_2O_2 and initial pH on irradiation degradation efficiency were studied. Ultraviolet-visible spectrometry (UV-VIS), chemical oxygen demand (COD_{Cr}) and turbidity were used to monitor the concentration of contaminants in landfill leachate, respectively. The results indicated that the improvement of irradiation degradation efficiency was observed when irradiation was carried out combined with additive of H_2O_2 . When the initial pH was 3, the concentration of H_2O_2 was 10 mmol/L and absorbed dose was 40 kGy, the removal of COD_{Cr} and turbidity was up to 44.3% and 98.3%, respectively. It was considered that the concentration of H_2O_2 and initial pH is vital in the processing of landfill leachate treatment by γ -rays/ H_2O_2 .

KEYWORDS γ -rays irradiation, H_2O_2 , Landfill leachate

CLC X703, TL99