



絮凝- O_3 /MNBs 耦合工艺高效处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液

温朝荣¹, 梁慧宇², 赵晴^{1,✉}, 陈奔², 吕慧², 孙连鹏², 徐兴泉³, 赵欣³, 廖嘉俊³

1. 广州大学土木工程学院, 广州 510006; 2. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275; 3. 中山公用城市排水有限公司, 中山 528400

摘要 针对垃圾渗滤液纳滤浓缩液可生化性极低而无法进行生物处置的问题, 本研究采用絮凝-臭氧微纳米气泡(O_3 /micro-nanobubbles, O_3 /MNBs) 耦合工艺处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液以期提高其可生化性。通过改变絮凝工艺的絮凝时间, 聚合硫酸铁投加量, 絮凝转速以及 O_3 /MNBs 工艺的臭氧进气量, 初始 pH, 温度等参数来探究絮凝- O_3 /MNBs 耦合工艺最佳工艺参数。结果表明, 在絮凝时间为 40 min, 聚合硫酸铁投加量为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 絮凝转速为 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的最佳絮凝工艺参数下, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液的色度、腐殖质及 COD 去除率分别为 79.8%、59.2% 和 73.3%, B/C 从 0.09 增至 0.22, 生物毒性由 92.4%(高毒) 降至 50.6%(重毒)。垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝工艺的出水进一步采用 O_3 /MNBs 工艺处理, 在臭氧进气量为 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 初始 pH=11, 反应温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的最佳工艺参数下, 絮凝出水的色度、腐殖质及 COD 去除率分别达到 100.0%、80.8% 和 38.9%, B/C 由 0.22 增至 0.62, 生物毒性由 50.6%(重毒) 降至 20.3%(低毒)。结果表明, 絮凝- O_3 /MNBs 耦合工艺是提升垃圾渗滤液纳滤浓缩液可生化性的有效方法。

关键词 垃圾渗滤液纳滤浓缩液; 絮凝; 臭氧微纳米气泡; 可生化性

城市卫生填埋场中生活垃圾在卫生填埋过程中, 经微生物分解、发酵等反应, 产生大量有毒有害的垃圾渗滤液, 对填埋场周边生态环境系统构成严重危险^[1]。垃圾渗滤液的处置流程通常采用“厌氧-缺氧-好氧”组合生物工艺脱氮并降解有机污染物, 但要使垃圾渗滤液达标排放, 需进一步结合深度处理工艺。在垃圾渗滤液深度处置工艺中, 纳滤技术因其优异的污染物去除效果而备受关注, MAGALHAES 等^[2]通过纳滤膜能够实现 90% 以上的 COD 去除率。但纳滤深度处理工艺会产生处理体积约 15%~30% 的纳滤浓缩液^[3]。相较于垃圾渗滤液, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液中因含有更高浓度的有机难降解污染物、药物污染物、无机盐等^[4], 使得生化系统难以对其进一步处置, 因此, 亟需一种垃圾渗滤液纳滤浓缩液生化预处理工艺以提高其可生化性。

垃圾渗滤液纳滤浓缩液常规处理方法有回灌法、蒸发法和高级氧化法^[5]。回灌法直接将浓缩液回流至垃圾填埋场填埋层, 具有运行简便, 处理成本低的优势, 但长期回灌会造成填埋场渗滤液水质严重恶化并影响填埋层稳定性^[6]。蒸发法通过加热蒸发的方式, 可快速处置垃圾渗滤液纳滤浓缩液, 但该方法对处置设备的抗腐蚀要求很高^[7]。高级氧化法 (advanced oxidation processes, AOPs) 主要利用强氧化性的活性自由基 (羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、氯自由基、超氧自由基等^[8]) 能高效分解、矿化难降解有机污染物, 以提高垃圾渗滤液纳滤浓缩液的可生化性, 但 AOPs 也存在药剂消耗量大和运行成本高等问题^[9]。臭氧 (O_3) 氧化法是 AOPs 中广泛应用于污水处理的一种工艺, O_3 在水体中可形成 O_3 分子、单线态氧和 $\cdot\text{OH}$ 等一系列强氧化自由基^[10]。其中 O_3 分子和单线态氧具有选择氧化性, 可选择性降解含有不饱和键的物质^[11-12], 而 $\cdot\text{OH}$ 则可对绝大多数污染物均有较好的去除效果^[13]。ZHAO 等^[14]通过 O_3 预处理渗滤液纳滤浓缩液, COD 去除率可达到 25% 左右, 挥发性脂肪酸质量浓度从 $18.14\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高至 $101.70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中大分子有机污染物可高效转化为可降解小

收稿日期: 2023-11-28; 录用日期: 2024-02-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42077155), 国家青年科学基金项目 (52000187, 52100111), 2021 年佛山市社会领域科技攻关专项 (2120001008746)

第一作者: 温朝荣 (1998—), 男, 硕士研究生, 1923515279@qq.com; ✉通信作者: 赵晴 (1983—), 女, 博士, 副教授, zhaoqing@gzhu.edu.cn

分子有机物, 渗滤液纳滤浓缩液的可生化性得到显著提高。HE 等^[15]构建的 γ -Al₂O₃/O₃ 体系处理垃圾渗滤液浓缩液, 在 γ -Al₂O₃ 投加量为 50 g·L⁻¹, O₃ 投加量为 22 mg·min⁻¹, 初始 pH 为 7.3, 反应温度为 30 ℃, 处理时间为 30 min 的最佳条件下, COD 去除率可达 70%, (BOD₅/COD)B/C 可从 0.01 提高到 0.2。尽管目前 O₃ 氧化在催化剂领域的研究取得了良好进展, 但 O₃ 催化剂在长期运行中的存在严重的失活问题极大限制其实际应用。HE 等^[16]在 O₃ 催化氧化处理实际废水中发现在 O₃ 氧化工艺稳定运行 12 个月后, O₃ 催化剂的催化处理 COD 效率由 56% 回落至 14.5%。此外, O₃ 在水中较低的溶解度和传质系数导致其利用率低, 也阻碍基于 O₃ 的 AOPs 工艺用于垃圾渗滤液纳滤浓缩液的处理。因此, 采用新的 O₃ 氧化技术应用于垃圾渗滤液纳滤浓缩液的高效处理已成为未来的着重研究的方向。

臭氧微纳米气泡技术 (O₃/micro-nanobubbles, O₃/MNBs) 是将微纳米气泡技术与 O₃ 氧化技术高效结合的一种工艺。微纳米气泡技术常采用水力空化, 通过改变流体水力条件造成局部压力减小而引发空化效应, 产生的微纳米气泡尺寸一般为 0.2~50 μm, 能够在水中停留数小时^[17]。这使得 O₃ 可以更有加效的溶于水中, 改善了 O₃ 溶解度低和传质系数低的问题, 提高 O₃ 利用率^[18]。此外, 微纳米气泡较小的直径会导致气泡内部产生较高的压力, 进一步加大了 O₃ 的溶解度^[18]。ZHENG 等^[19]采用 O₃/MNBs 和常规 O₃ 法处理晴纶废水, 相同条件下, O₃/MNBs 可实现 42% 的 COD 去除率, B/C 从 0.04 提升到 0.13, 而常规 O₃ 法的 COD 去除率仅有 17%, B/C 从 0.04 提升到 0.08。当前 O₃/MNBs 在有机污染物降解方面取得了一定的成果, 但该技术的应用仍多停留于模拟废水, 在实际废水中的应用鲜有报道。

鉴于此, 本研究将采用絮凝-O₃/MNBs 耦合工艺高效处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液, 探究耦合工艺中絮凝阶段的絮凝剂投加量、絮凝时间、絮凝转速以及 O₃/MNBs 工艺的进气量、反应时间、反应温度等工艺参数对垃圾渗滤液纳滤浓缩液中污染物去除及可生化性的影响。并深入考察了絮凝-O₃/MNBs 耦合工艺对双酚 A (Bisphenol A, BPA)、磺胺嘧啶 (Sulfadiazine, SDZ)、磺胺甲恶唑 (Sulfamethoxazole, SMX) 和萘普生 (Naproxen, NPX) 等典型药物物质的去除效能。本研究为絮凝-O₃/MNBs 耦合在垃圾渗滤液纳滤浓缩液预处理工艺的实际工程运用中提供科学的技术支持。

1 材料与方法

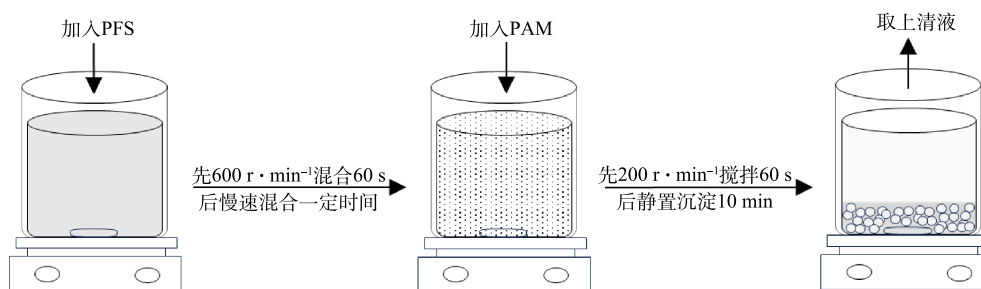
1.1 实验材料

实验中所采用的垃圾渗滤液纳滤浓缩液采集自佛山市高明区苗村白石坳垃圾填埋场一厂, 渗滤液纳滤浓缩液的基本水质参数: COD 为 (4752±140) mg·L⁻¹, BOD₅ 为 (427±30) mg·L⁻¹。实验试剂甲醇、乙腈、甲酸等为色谱级, 聚合硫酸铁 (polymerized ferrous sulfate, PFS)、聚丙烯酰胺 (polyacrylamide, PAM)、氢氧化钠、硫酸、BPA、SDZ、SMX 和 NPX 等为分析纯, 上述试剂均采购自阿拉丁试剂 (中国)。实验仪器包括多功能数控消解仪 (昌鸿 DIS-36B, 中国), 微纳米气泡发生器 (禹创 AD-24030, 山东), O₃ 发生器 (同林 3S-TS10, 中国), 磁力搅拌器 (艾卡 C-MAG HS-7, 德国)。

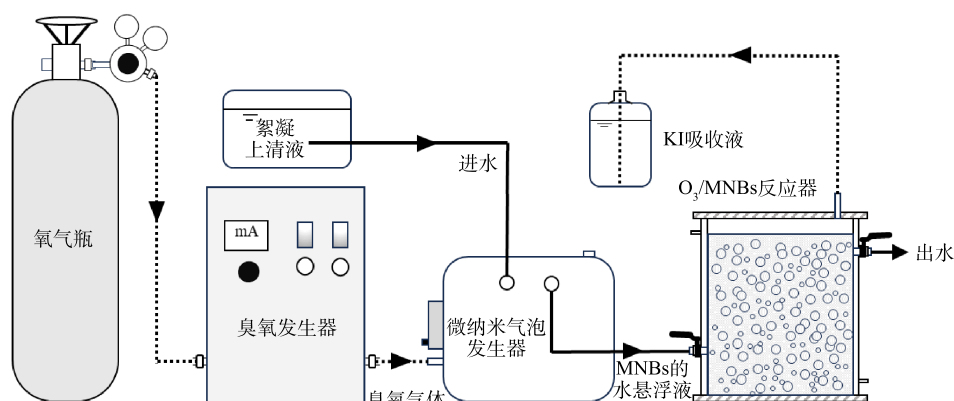
1.2 实验方法

1) 絮凝实验。絮凝实验示意图见图 1(a), 取 1 L 垃圾渗滤液纳滤浓缩液于烧杯中。置于磁力搅拌器上, 加入适量质量浓度为 30% 的 PFS 溶液, 以 600 r·min⁻¹ 快速混合 60 s, 随后在一定范围内调节转速, 反应结束后加入适量质量分数 (3%) PAM 溶液, 200 r·min⁻¹ 搅拌 60 s, 随后静置 10 min, 取上清液。絮凝实验选取絮凝时间 (0~60 min)、絮凝剂投加量 (0~12 g·L⁻¹) 及絮凝转速 (0~400 r·min⁻¹) 为主要的技术参数进行研究, 探究絮凝预处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液的最优条件, 每批实验重复 2 次。

2) O₃/MNBs 实验。絮凝实验完成后, 取 4 L 絮凝处理后的垃圾渗滤液纳滤浓缩液 (基本水质参数: COD 为 (1230±37) mg·L⁻¹, BOD₅ 为 (270±15) mg·L⁻¹) 于 O₃/MNBs 反应器装置中, O₃/MNBs 反应器装置如图 1(b) 所示。该装置高 30 cm, 内径 14 cm, 水浴层宽 2 cm, 有效容积 4.6 L。本实验中的 O₃ 发生器以纯氧为气源产生 O₃ 气体, 气体中 O₃ 的质量浓度为 80 mg·L⁻¹, O₃ 气体进入 MNBs 发生器与垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液混合, 通过高速旋转和加压溶解作用获得含 MNBs 的水悬浮液。O₃/MNBs 反应器装置中未反应的 O₃ 通过反应器顶部通气孔进入质量浓度为 2% 碘化钾 (KI) 吸收液。O₃/MNBs 高效氧化处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液的实验选取 O₃ 进气量 (50~500 mL·min⁻¹)、初始 pH (3~11) 和反应温度 (10~50 ℃) 等为主要影响因素进行研究, 考察其对垃圾渗滤液纳滤浓缩液可生化性的影响, 每批实验重复 3 次。



(a) 絮凝实验示意图

(b) O₃/MNBs实验反应器装置图 1 絮凝实验示意图和 O₃/MNBs 实验反应器装置Fig. 1 Schematic diagram of flocculation experiments and reactor setup for O₃/MNBs experiments

1.3 分析方法

1) 水质指标分析。化学需氧量采用 COD 测定仪 (哈希 DR1010, 美国) 测定, pH 采用 pH 计 (三信 SX 751, 上海) 测定, 5 天生化需氧量 (BOD₅) 采用 BOD 测定仪 (赛莱默 OxiTop IS12, 德国) 测定, 色度和腐殖质采用紫外分光光度计 (岛津 UV2700, 日本) 测定, 腐殖质以紫外分光光度计在 254 nm 波长处的吸光度计, 色度计算方法^[18] 如式 (1) 所示。

$$C = \frac{A_{436}^2 + A_{525}^2 + A_{620}^2}{A_{436} + A_{525} + A_{620}} \quad (1)$$

式中: C 为色度; A_{436} 、 A_{525} 、 A_{620} 分别为紫外分光光度计在波长为 436、525 和 620 nm 波长处的吸光度。

2) 药品和个人护理品污染物分析。本研究中的药品和个人护理品 (pharmaceutical and personal care products, PPCPs) 污染物检测通过固相萃取法富集浓缩, 过膜后装入液相小瓶, 浓缩后待测样品 4 °C 保存。PPCPs 污染物采用高效液相色谱仪 (赛默飞 Ultimate 3000, 美国) 进行检测, 色谱柱型号为 Acclaim™ 120 C18(5 μm, 4.6 mm×150 mm), 检测方法见表 1。

3) 发光细菌急性毒性检测。急性毒性检测采用费氏弧菌 (金达清创 *V.fischeri*, 北京) 作为急性毒性检测

表 1 PPCPs 污染物检测条件

Table 1 Detection conditions for PPCPs contaminants

污染物	流动相比比例	流速/(mL·min ⁻¹)	检测波长/nm	温度/°C
双酚A	甲醇:超纯水=70:30	1.0	225	30
萘普生	甲醇:0.1%甲酸水=70:30	1.0	254	30
磺胺嘧啶	甲醇:0.1%甲酸水=35:65	1.0	269	30
磺胺甲恶唑	甲醇:0.1%甲酸水=35:65	1.0	275	30

的实验菌种, 急性毒性检测标准采用硫酸锌作为阳性对照, 以质量浓度 2% 的氯化钠溶液作为空白对照。急性毒性检测时将样品加入培养好的 *V. fischeri* 菌液, 放入生物发光检测仪内振荡 10 s, 然后置于空气中暴露 15 min 后, 测定发光值。发光抑制率计算方法见式 (2), 根据不同的发光抑制率判别水质急性毒性风险等级的标准为: $E < 30\%$ 时, 属低毒; $30\% \leq E < 50\%$ 时, 属中毒; $50\% \leq E < 70\%$ 时, 属重毒; $70\% \leq E < 100\%$ 时, 属高毒; $E \geq 100\%$ 时, 属剧毒^[20]。

$$E = \left(\frac{I_0 - I}{I_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: E 为发光抑制率, %; I 为样品暴露 15 min 后的发光值; I_0 为空白组暴露 15 min 后的发光值。

2 结果与讨论

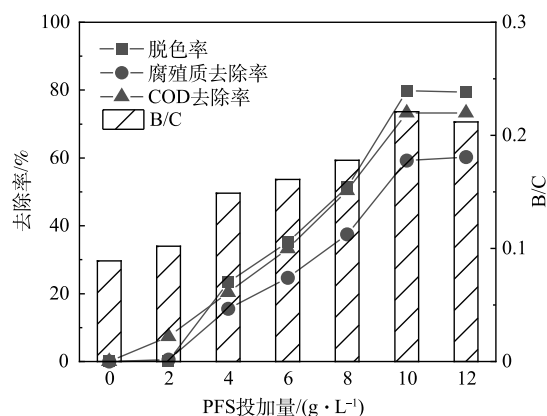
2.1 絮凝处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液效能研究

采用絮凝工艺对垃圾渗滤液纳滤浓缩液进行预处理, 能有效去除垃圾渗滤液纳滤浓缩液中的胶体和大分子有机物^[21], 降低后续 O₃/MNBs 工艺的处理能耗, 并提高处理效率, 对垃圾渗滤液纳滤浓缩液的高效处理有着重要作用。游丽华^[22] 采用混凝耦合微气泡 O₃ 氧化处理焦化废水生化尾水, 可实现 83.1% 的 COD 去除率, 其中混凝工艺去除效果占比可达到 46.1%。

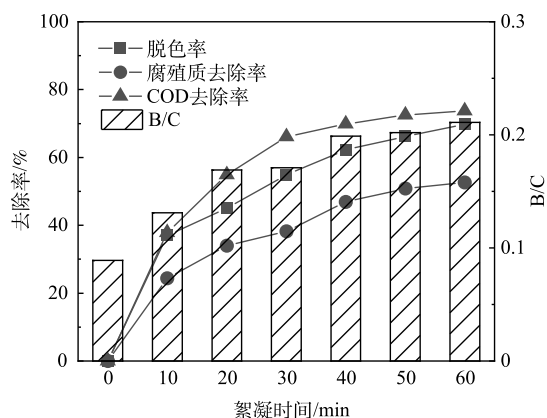
本实验所采用的 PFS 絮凝剂, 水解形成 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 等多核络离子可使垃圾渗滤液纳滤浓缩液中的胶体物质脱稳, 形成絮体沉降下来以此去除污染物^[23]。本实验通过调整絮凝工艺的时间、PFS 投加量和絮凝转速等参数研究污染物的最佳去除条件, 结果如图 2 所示。

在 PFS 投加量为 $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 絮凝转速为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 探究了絮凝时间 0~60 min 对絮凝工艺的影响, 结果见图 2(a)。可见, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液的色度、腐殖质及 COD 的去除率均随絮凝时间的延长而提高, 在 0~40 min 内色度、腐殖质及 COD 去除率分别达到 62.2%、46.9% 和 69.9%, B/C 由 0.09 增至 0.20。但进一步延长絮凝时间至 60 min 时, 色度、腐殖质和 COD 的去除率分别为 69.8%、52.7% 和 73.7%, B/C 增至 0.21。这一结果表明, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝工艺在 0~40 min 时, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液短时间内可形成大量絮体从而达到较高的去除率, 但 40 min 后随着垃圾渗滤液纳滤浓缩液中的大分子污染物浓度的降低, 絮体间的碰撞概率减小, 去除效果增长有限。

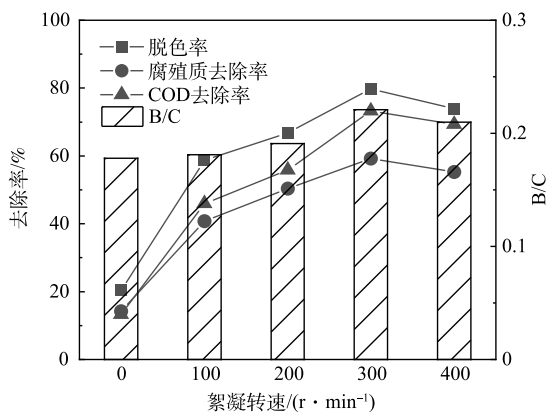
确定最佳絮凝时间为 40 min, 选取絮凝转速为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 以此探究 PFS 投加量在 $0 \sim 12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对絮凝效果的影响, 结果如图 2(b) 所示。当



(a) PFS投加量对絮凝工艺处理效果的影响



(b) 絮凝时间对絮凝工艺处理效果的影响



(c) 絮凝转速对絮凝工艺处理效果的影响

图2 不同絮凝条件对垃圾渗滤液纳滤浓缩液色度、腐殖质、COD和B/C处理效果的影响

Fig. 2 Influence of different flocculation conditions on the treatment effect of colour, humus, COD and B/C of nanofiltration concentrate of landfill leachate

PFS 投加量为 $0\sim 2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液的污染物去除效果较差, 色度、腐殖质和 COD 的去除率仅为 1.7%、0.5% 和 7.4%, B/C 从 0.09 增至 0.10; 而在 PFS 投加量为 $4\sim 10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液处理效果随着 PFS 投加量的增加而明显提高, 当 PFS 投加量为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液中色度、腐殖质和 COD 去除率分别提高至 79.8%、59.2% 和 73.3%, B/C 增至 0.22。这一结果表明, 在垃圾渗滤液纳滤浓缩液的 PFS 投加量为 $0\sim 2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 形成的多核络离子较少, 凝聚的絮体尺寸小、数量少, 难以通过良好的网捕卷扫作用去除污染物^[24]。随后增加垃圾渗滤液纳滤浓缩液的 PFS 投加量为 $4\sim 10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液中多核络离子数量也相应增加, 这使得胶体与多核络离子不断碰撞脱稳, 脱稳胶体进而被络离子吸附形成长链结构, 并促进网捕卷扫作用将小絮体沉淀下来^[24]。当 PFS 投加量进一步增加至 $12\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 絮凝处理效果并无显著提高, 这是由于过量的絮凝剂会使得絮体表面电荷发生改变, 出现胶体再稳现象, 去除率无法提高甚至降低^[25]。因此, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝处理最佳 PFS 投加量为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

在最佳絮凝时间 40 min, 最佳 PFS 投加量 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 考察 $0\sim 400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速对絮凝工艺处理效能的影响, 结果如图 2(c) 所示。当转速为 $0\sim 300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 絮凝效果随转速的增加而提高, 色度、腐殖质及 COD 去除率分别从 $0\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 20.4%、14.2% 和 13.3% 提高至 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的 79.8%、59.2% 和 73.3%, B/C 由 0.18 增至 0.22。而当絮凝转速增至 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 相较于 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝效果出现下降, 色度、腐殖质及 COD 去除率由 79.8%、59.2% 和 73.3% 下降至 74.0%、55.3% 和 69.4%, B/C 从 0.22 降至 0.21。上述结果表明, 适宜搅拌强度是保证 PFS、胶体以及絮体间能够充分接触的的必要条件, 需要注意的是, 在搅拌强度过高时, 已经形成的絮体会被水的剪切力破碎从而致使去除率下降^[26]。

根据以上实验结果, 絮凝时间 40 min、PFS 投加量 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、絮凝转速 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 为垃圾渗滤液纳滤浓缩液最佳絮凝条件。较 GU 等^[27] 用 PFS 处理渗滤液浓缩液的 COD 去除效果 (44.4%) 有较大提高。尽管絮凝去除了大部分污染物, 絮凝处理后的垃圾渗滤液纳滤浓缩液可生化性依然较差^[28], B/C 仅为 0.22, 仍需进一步处理以提高可生化性。

2.2 O_3/MNBs 处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液效能

1) O_3 进气量对 O_3/MNBs 技术处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液的效能影响。垃圾渗滤液纳滤浓缩液经絮凝处理后, 尽管 COD 去除率达到 73.3%, 但 B/C 仍较低, 无法保证后续生物工艺深度处理效果。因此, 本实验采用 O_3/MNBs 高级氧化技术进一步提高垃圾渗滤液纳滤浓缩液的可生化性。 O_3 作为氧化剂直接参与氧化反应, 其使用量直接影响整个 O_3/MNBs 处理的效果。实验控制 O_3 气体中 O_3 质量浓度为 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 通过改变 O_3 进气量来探究 O_3 投加量对垃圾渗滤液纳滤浓缩液处理效果的影响。

在初始 pH 为 (5.8 ± 0.2) 、反应温度为 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下, 研究了 O_3 进气量 ($50\sim 500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 对 O_3/MNBs 处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液效果的影响, 结果如图 3 所示。可见, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液色度、腐殖质及 COD 去除率由 O_3 进气量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下的 35.3%、60.8% 和 10.3% 提高至 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 77.6%、75.1% 和 26.5%。但当进一步提高 O_3 进气量, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液色度、腐殖质及 COD 的去除率均无明显增效, 这与 WU 等^[29] 的研究结果相似。与色度、腐殖质及 COD 去除率随 O_3 进气量增加而逐步上升的情况不同, O_3/MNBs 出水 B/C 在低 O_3 进气量时出现了轻微降低的现象, B/C 从垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝处理后出水时的 0.22 分别降至 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的 0.14 和 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的 0.13。进一步增加 O_3 进气量, O_3/MNBs 出水 B/C 出现明显改善, 在进气量由 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 增至 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, O_3/MNBs 出水 B/C 由 0.21 增至 0.44。但当 O_3 进气量进一步增加至 $500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, O_3/MNBs 出水 B/C 再次降低。这可能是由于水中 O_3 含量较低时, O_3 优先与可生物降解污染物进行反应, BOD 组分浓度下降; 随着 O_3 进气量的提高, O_3 与难以生物降解的耗氧有机物 (以 COD 计) 反应逐步占优, 分解大分子难降解有机物并生成小分子有机物, BOD 组分浓度上升; O_3 过量时, 多余的 O_3 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应^[30], 导致处理效果不佳, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液的 B/C 出现下降。综合考虑, O_3/MNBs 工艺最佳参数 O_3 进气量为 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。 O_3 投加量是影响 O_3/MNBs 效能的重要因素, 但并不是唯一因素, 可通过调控其他因素来提高 O_3/MNBs 工艺的处理效果。

2) 初始 pH 对 O_3/MNBs 技术处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液的效能影响。 O_3 氧化方式分为 O_3 分子的直接氧化和 $\cdot\text{OH}$ 的间接氧化, $\cdot\text{OH}$ 氧化还原电位 (2.80 eV) 比 O_3 分子的氧化还原电位 (2.07 eV) 更

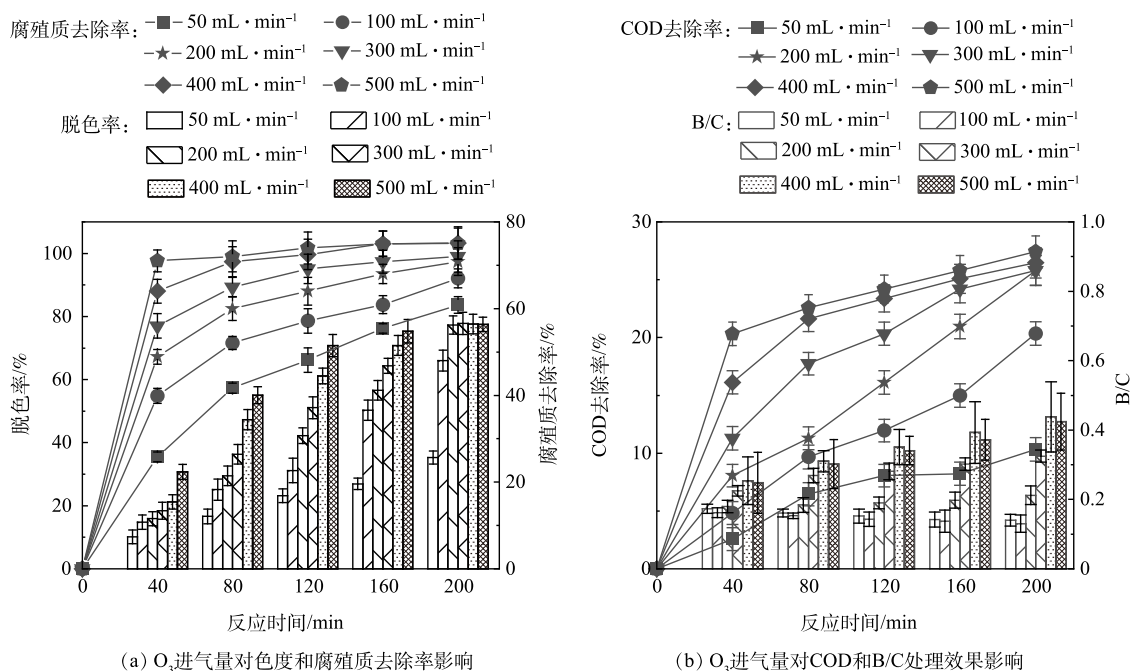


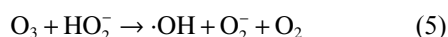
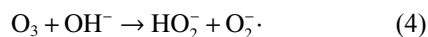
图3 不同 O₃ 进气量对垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液色度、腐殖质、COD 和 B/C 处理效果的影响

Fig. 3 Effects of different ozone intakes on the treatment of colour, humus, COD and B/C of flocculated supernatant from nanofiltration concentrate of landfill leachate

高, 具有更强的氧化性, 同时, 较 O₃ 分子选择性氧化, ·OH 可以对绝大多数污染物进行降解^[31]。并且 O₃ 分子与·OH 在 O₃/MNBs 反应体系内存在如式 (3)~(5) 的反应过程, 两者均与反应体系的 pH 密切相关: 酸性条件下, 体系以 O₃ 分子为主; 而碱性条件下, 体系以·OH 为主^[32]。O₃/MNBs 工艺通过改变垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝处理后的出水初始 pH, 考察初始 pH 对 O₃/MNBs 技术处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液的效能影响。

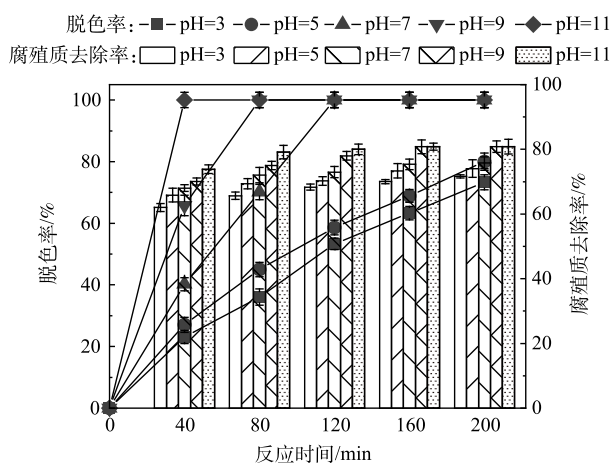
确定最佳 O₃ 进气量为 400 mL·min⁻¹, 在反应温度为 (25±1) °C 时, 探究初始 pH(3、5、7、9、11) 对垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液处理效果的影响, 结果如图 4 所示。由图 4(a) 可知, 当初始 pH 为 3~5 时, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液脱色率随着反应时间一直稳步上升, 分别达到了 73.3% 和 80.0%。在 pH 为 7 时, 色度可完全去除, 继续提高初始 pH, 完全脱色所用时间也越来越短。同时, 提高垃圾渗滤液纳滤浓缩液的初始 pH 对腐殖质去除率也有增益, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液腐殖质去除率由 pH=3 时的 71.7% 增加到 pH=11 时的 80.8%。此外, 图 4(b) 结果显示初始 pH 对 COD 去除率和 B/C 的影响显著, pH=3 时, COD 去除率为 26.3%; pH=11 时, COD 去除率为 38.9%。B/C 由 pH=3 时 0.43 提高到 pH=11 时的 0.62, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液的可生化性大幅提升。上述结果表明, 提高进水初始 pH 能够有效提高 O₃/MNBs 体系对垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液中污染物的去除效果。从反应过程中 pH 变化 (图 4(c)) 可知, 在初始 pH=3 时, 反应体系 pH 从最初的 pH=3 提高至 pH=3.51。这表明 O₃ 分子基本未消耗氢氧根离子产生·OH, 此时, O₃/MNBs 反应体系以 O₃ 分子氧化为主, 使得 O₃/MNBs 体系具有氧化选择性, 只能降解含有不饱和键的物质, 整体污染物去除率较低^[31]。后续提高初始 pH, 反应过程中 pH 均成下降趋势, 表明 O₃ 分子消耗氢氧根离子生成·OH, 随着初始 pH 提高, 反应过程中 pH 下降趋势愈大, 这是因为随着氢氧根离子浓度大幅增加, O₃ 分子加速分解为·OH。同时, 有研究^[33]表明, MNBs 表面通常带有负电荷, 这意味着阴离子氢氧根将聚集在气-液界面, O₃ 在界面处以更快的速度产生·OH。此外, MNBs 的坍塌会产生更多的·OH^[34], 进一步提高垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液中的·OH 的含量, 最终使 O₃/MNBs 工艺进水初始 pH=11 时, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液污染物去除率及出水 B/C 最高。因此, O₃/MNBs 反应体系处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液的最佳初始 pH 为 11。



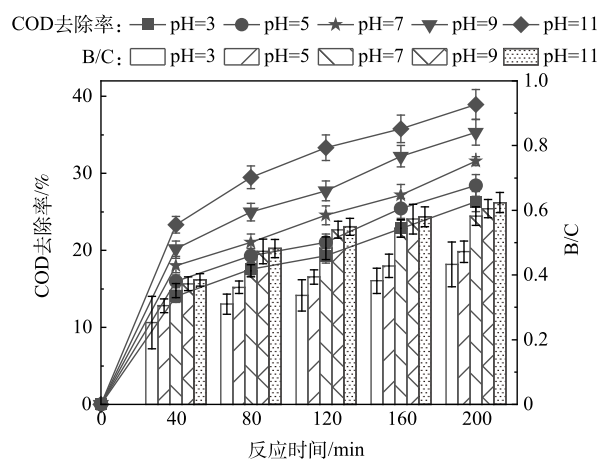


3) 温度对 O_3/MNBs 技术处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液的效能影响。温度对传统 O_3 氧化的影响较为显著, 王新典等^[35] 研究发现单一 O_3 体系在温度由 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 对苯酚溶液的降解率从 73.4% 提高到 89.2% 。李玉英等^[36] 研究了在不同温度条件下, 微电解- O_3 处理水杨酸的效能, 水杨酸去除率由 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 的 78.9% 增至 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的 96.5% 。因此, 本实验研究了反应温度对 O_3/MNBs 处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液的影响。

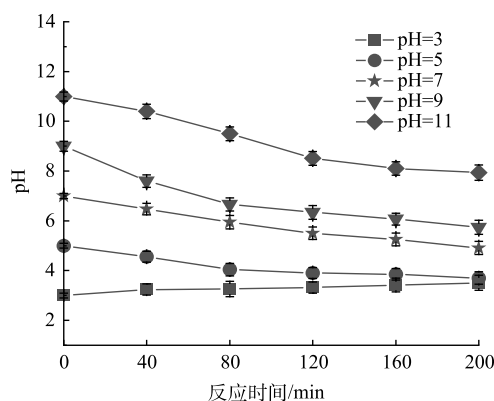
在最佳 O_3 进气量 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 最佳初始 $\text{pH}=11$ 的条件下, 考察反应温度 $10\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 对 O_3/MNBs 处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液的效能影响, 结果如图 5 所示。可见, 在反应温度为 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 色度、腐殖质及 COD 去除率分别为 100.0% 、 74.7% 及 33.5% , B/C 从 0.22 增至 0.58 。反应温度 $20\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液的脱色率均在 40 min 时达到 95.0% 左右, 在 80 min 可实现色度的完全去除; 垃圾渗滤液纳滤浓缩液的腐殖质去除率在 80 min 时达到 80.0% 左右, 延长反应时间并无明显增效。由图 5(b) 可见, 垃圾渗滤液纳滤浓缩液的 COD 去除率在 $20\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 内无显著变化, 均随时间逐步提高, 最后去除率为 37.0% 左右; 垃圾渗滤液纳滤浓缩液的 B/C 在 $20\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下的变化与 COD 去除率近似, B/C 均从 0.22 增至 0.62 左右, 上述结果表明在反应温度为 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 时, O_3/MNBs 技术处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液的效能会略微降低, 这一结果可能是 O_3 分子在水体中存在传质阻力因降温而增大的现象^[37], 致使 O_3 分子分解缓慢, 大量 O_3 分子直接逸散至空气中, 参与反应的 O_3 浓度降低。在反应温度 $20\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, O_3/MNBs 技术处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液的效能均有所提高, 这表明升温改善了 O_3 分子传质阻力大的问题。需要注意的是, 在反应温度为 $20\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应温度从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 增至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 对 O_3/MNBs 处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液的效能无显著影响。这可能是由于随着反应温度的升高, O_3 的传质效率和反应速率会有所提高, 但存在着温度升高 O_3 因分子热运动在垃圾渗滤液纳滤浓缩液中溶解度下降的问题^[38]。从反应活化能角度来看, 升温会促进溶液中的放热反应, 但同时



(a) 初始pH对色度和腐殖质去除率影响



(b) 初始pH对COD和B/C处理效果影响



(c) 反应过程中pH的变化

图4 不同初始 pH 对垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液色度、腐殖质、COD 和 B/C 处理效果的影响以及反应过程中 pH 的变化

Fig. 4 Effects of different initial pH on the treatment effect of colour, humus, COD and B/C of flocculated supernatant from nanofiltration concentrate of landfill leachate and the change of pH during the reaction process

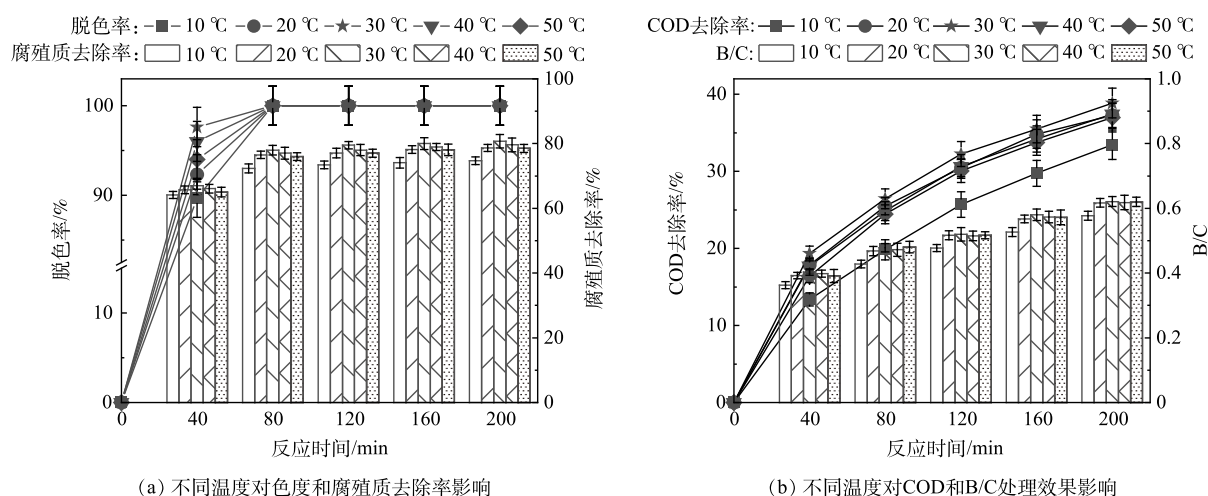


图5 不同温度对垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝上清液色度、腐殖质、COD和B/C处理效果的影响

Fig. 5 Effect of different temperatures on the treatment effect of colour, humus, COD and B/C of flocculated supernatant from nanofiltration concentrate of landfill leachate

也会抑制存在的吸热反应。垃圾渗滤液纳滤浓缩液含有大量污染物,在 O_3 /MNBs实验中同时发生大量的吸热和放热反应,当垃圾渗滤液纳滤浓缩液中所有放热反应和吸热反应叠加在一起所呈现出来的表观活化能数值比较小时, O_3 /MNBs体系的反应速率对反应温度的变化就会比较迟钝,体现为反应温度对垃圾渗滤液纳滤浓缩液污染物去除率并无明显影响。这与游丽华^[22]研究温度对微气泡 O_3 氧化去除污染物效果得出的结论相似。综合考虑,选择30 °C为最佳反应温度。综上所述,在 O_3 进气量 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、初始 $\text{pH}=11$ 、反应温度为30 °C的条件下可以实现 O_3 /MNBs的最佳处理效果。

2.3 絮凝- O_3 /MNBs耦合工艺处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液中难降解污染物分析

为进一步研究絮凝- O_3 /MNBs耦合工艺对垃圾渗滤液纳滤浓缩液可生化性的影响,本实验在垃圾渗滤液纳滤浓缩液中选取代表性的PPCPs,如BPA、SDZ、SMX和NPX等药物污染物进行深入研究。有研究表明,现有污水处理厂的活性污泥体系中的微生物无法有效去除大部分PPCPs^[39],同时PPCPs会对微生物产生毒害作用^[40]。因此,垃圾渗滤液纳滤浓缩液中的高浓度PPCPs的去除对垃圾渗滤液纳滤浓缩液可生化的影响尤为重要。

本研究采用的絮凝耦合 O_3 /MNBs工艺对垃圾渗滤液纳滤浓缩液中PPCPs污染物有较高的去除效率,结果如图6(a)所示。最佳条件下的絮凝工艺对垃圾渗滤液纳滤浓缩液中BPA、SDZ、SMX及NPX去除率分别为32.3%、30.8%、34.5%和25.7%,BPA、SDZ、SMX及NPX的质量浓度分别从垃圾渗滤液纳滤浓缩液原液的 194.1 、 29.4 、 25.0 和 $20.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至絮凝工艺出水的 131.5 、 20.3 、 16.4 和 $15.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而在进一步的 O_3 /MNBs处理中,垃圾渗滤液纳滤浓缩液中的BPA、SDZ、SMX和NPX去除率增至60.4%、100.0%、80.4%和67.7%。这一结果表明,垃圾渗滤液纳滤浓缩液通过絮凝工艺去除PPCPs的效能是有限的,絮凝出水进一步通过 O_3 /MNBs工艺处理,才可实现较高的PPCPs去除率。这可能是由于絮凝通过吸附电中和及网捕卷扫作用去除胶体物质,对于非胶体物质,主要通过PFS絮凝剂形成的铁盐氢氧化物网状沉淀裹挟去除^[41],PPCPs这类结构尺寸较小的物质可穿过较大孔径的网眼留在垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝出水中。在进一步的 O_3 /MNBs工艺中,垃圾渗滤液纳滤浓缩液中BPA、SDZ、SMX及NPX等PPCPs通过 O_3 分子和 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解^[42-45],母体被分解成小分子物质甚至是完全矿化。絮凝- O_3 /MNBs耦合工艺处理BPA、SDZ、SMX及NPX等难降解物质的过程与垃圾渗滤液纳滤浓缩液中B/C的变化相互验证:絮凝工艺在去除垃圾渗滤液纳滤浓缩液大分子有机物的同时也去除了部分小分子有机物,使得B/C从垃圾渗滤液纳滤浓缩液原液的0.09增至絮凝出水的0.22,可生化性增幅较小,而后的 O_3 /MNBs工艺在降解大分子有机物的同时也生成了小分子有机物,垃圾渗滤液纳滤浓缩液可生化性显著提高,B/C从絮凝出水的0.22增至0.62。

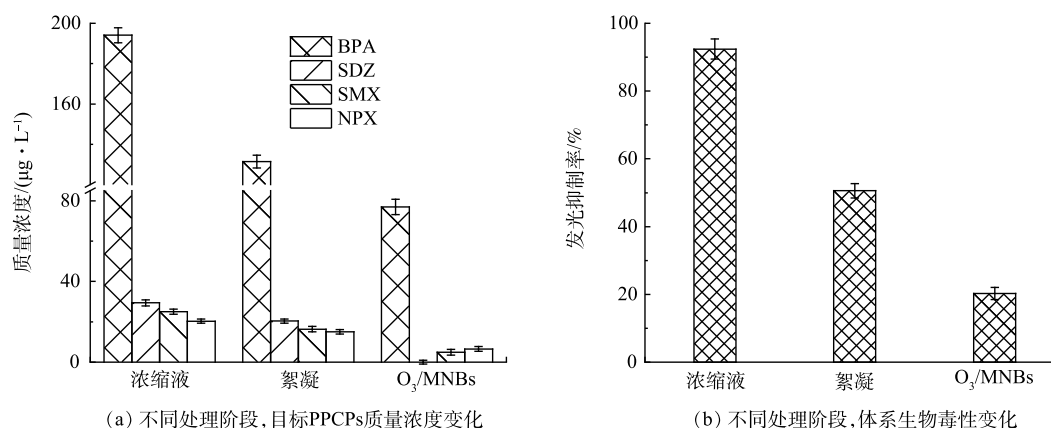


图6 絮凝- O_3/MNBs 耦合工艺处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液中 BPA、SDZ、SMX 和 NPX 的效能以及整个体系生物毒性的变化

Fig. 6 Efficacy of the coupled flocculation- O_3/MNBs process treating of BPA, SDZ, SMX and NPX in nanofiltration concentrates of landfill leachate and changes in whole system biotoxicity

2.4 絮凝- O_3/MNBs 耦合工艺处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液过程中生物毒性分析

垃圾渗滤液纳滤浓缩液因含有高浓度有机物、无机盐和重金属等污染物,具有相当高的生物毒性,本实验采用 *V.fischeri* 法检测其生物毒性,并以发光抑制率作为生物毒性的直观体现。垃圾渗滤液纳滤浓缩液原液的发光抑制率高达 92.4%,属高毒水体,对于生物工艺的微生物种群有着极高的毒害作用。垃圾渗滤液纳滤浓缩液进行生物处置前,须经预处理工艺降低水质毒性。

在絮凝- O_3/MNBs 耦合工艺最佳实验条件下,垃圾渗滤液纳滤浓缩液的生物毒性变化如图 6(b) 所示,絮凝工艺对垃圾渗滤液纳滤浓缩液生物毒性的处理效果非常显著,发光抑制率从垃圾渗滤液纳滤浓缩液原液的 92.4% 降至垃圾渗滤液纳滤浓缩液絮凝处理出水的 50.6%,水质毒性等级从高毒降为重毒,生物毒性大幅降低。而在 O_3/MNBs 中进一步反应,水中的 O_3 分子和 $\cdot\text{OH}$ 通过加成反应、亲电反应、亲核反应和链式反应^[13] 来使大分子物质发生开环或是断链,有机物分子结构发生变化使得生物毒性降低。此外, O_3/MNBs 可以对垃圾渗滤液纳滤浓缩液中的重金属络合物进行破络,释放出的部分金属离子水解沉淀,减轻了垃圾渗滤液纳滤浓缩液重金属带来的生物毒性,絮凝处理后的垃圾渗滤液纳滤浓缩液对发光细菌的抑制率从 50.6% 降至 20.3%。水质毒性等级从重毒降为低毒,生物毒性进一步降低。絮凝- O_3/MNBs 耦合工艺使垃圾渗滤液纳滤浓缩液的生物毒性从 92.4% 降至 20.3%,水质毒性等级从原液的高毒级别降至絮凝- O_3/MNBs 耦合工艺处理出水的低毒级别,极大减轻了后续生物工艺的负荷,有效提高垃圾渗滤液纳滤浓缩液的可生化性,为垃圾渗滤液纳滤浓缩液进一步生物处置可提供良好的条件。

3 结论

1) 在絮凝实验中,在絮凝时间为 40 min, PFS 投加量为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 絮凝转速为 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的最佳条件下,垃圾渗滤液纳滤浓缩液的色度、腐殖质和 COD 去除率分别达到 79.8%、59.2% 和 73.3%, B/C 从 0.09 增至 0.22,垃圾渗滤液纳滤浓缩液的可生化性得到改善,并为后续 O_3/MNBs 工艺的高效处理创造有利条件。

2) O_3 进气量为 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 初始 pH=11, 反应温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件可以实现 O_3/MNBs 的最佳处理效果,经絮凝处理后的垃圾渗滤液纳滤浓缩液中色度、腐殖质和 COD 去除率分别为 100.0%、80.8% 和 38.9%, B/C 从 0.22 增至 0.62,垃圾渗滤液纳滤浓缩液可生化性得到显著提升。

3) 絮凝- O_3/MNBs 耦合工艺处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液的 B/C 变化及纳滤浓缩液中 BPA、SDZ、SMX 和 NPX 等新污染物降解效率的研究一致表明絮凝- O_3/MNBs 耦合工艺是提升垃圾渗滤液纳滤浓缩液可生化性的有效方法,最佳处置条件下能有效减弱垃圾渗滤液纳滤浓缩液 72.1% 生物毒性。

参考文献

- [1] ABDEL-SHAFY H I, IBRAHIM A M, AL-SULAIMAN A M, et al. Landfill leachate: sources, nature, organic composition, and treatment: An environmental overview[J]. *Ain Shams Engineering Journal*, 2024, 15(1): 102293.
- [2] AMARAL M C S, MORAVIA W G, LANGE L C, et al. Nanofiltration as post-treatment of MBR treating landfill leachate[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 53(6): 1482-1491.
- [3] VAN DER BRUGGEN B, LEJON L, VANDECASTEELE C. Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(17): 3733-3738.
- [4] KEYIKOGLU R, KARATAS O, REZANIA H, et al. A review on treatment of membrane concentrates generated from landfill leachate treatment processes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118182.
- [5] 杨亚新. 紫外催化湿式氧化处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液的实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [6] 蒋宝军, 李俊生, 杨威, 等. 垃圾渗滤液反渗透浓缩液回灌处理中试研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2006, 22(6): 36-40.
- [7] 岳东北, 许玉东, 何亮, 等. 浸没燃烧蒸发工艺处理浓缩渗滤液[J]. 中国给水排水, 2005(7): 71-73.
- [8] 王磊. 超重力高级氧化法降解水中双酚 A 的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [9] 何硕, 黄祯晶, 李柏瑛, 等. 高级氧化法处理废水的赤泥综合利用研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(7): 112-117.
- [10] 敖蒙蒙, 刘利, 魏健, 等. β -内酰胺类抗生素臭氧氧化机理与降解途径[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2021, 43(6): 187-196.
- [11] JAE-WUK K, JUWON L, SOOK-HYUN N, et al. Evaluation of the prediction of micropollutant elimination during bromide ion-containing industrial wastewater ozonation using the R_{OH} , O_3 value[J]. *Chemosphere*, 2023, 338: 139450.
- [12] KASHYAP A, RAMASAMY E, RAMALINGAM V, et al. Supramolecular control of singlet oxygen generation[J]. *Molecules*, 2021, 26(9): 2673.
- [13] 邱江濛. 两种典型 PPCPs 的臭氧氧化降解及机理研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [14] HAORAN Z, LIANPEI Z, MENGTING J, et al. Ozone pretreatment combined with partial denitrification-anammox process for efficient nitrogen removal from nanofiltration concentrate of landfill leachate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144641.
- [15] HE Y, ZHANG H, LI J, et al. Treatment of landfill leachate reverse osmosis concentrate from by catalytic ozonation with γ -Al₂O₃[J]. *Environmental Engineering Science*, 2017, 35(5): 501-511.
- [16] HE C, WANG J, WANG C, et al. Catalytic ozonation of bio-treated coking wastewater in continuous pilot- and full-scale system: Efficiency, catalyst deactivation and in-situ regeneration[J]. *Water Research*, 2020, 183: 116090.
- [17] 张志强, 常娜, 王社平, 等. 微纳米气泡物化特性及其水处理应用研究进展[J]. 中国给水排水, 2023, 39(4): 24-30.
- [18] HU L, CHEN B, MA J. Micro-/nano- bubbles ozonation for effective industrial wastewater remediation: from lab to pilot-scale application[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110807.
- [19] ZHENG T, WANG Q, ZHANG T, et al. Microbubble enhanced ozonation process for advanced treatment of wastewater produced in acrylic fiber manufacturing industry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 287: 412-420.
- [20] 那广水, 张月梅, 陈彤, 等. 发光细菌法评价排污口污水中总有机污染物毒性[J]. 中国环境监测, 2010, 26(5): 61-64.
- [21] 潘碌亭, 吴锦峰. 聚合硫酸铁制备技术的研究与进展[J]. 工业水处理, 2009, 29(9): 1-5.
- [22] 游丽华. 混凝和微气泡臭氧氧化组合处理焦化废水生化尾水[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.
- [23] 高鹏, 任更波, 李本行, 等. 絮凝耦合过硫酸钠氧化处理实际含糖废水[J]. 环境工程学报, 2023, 17(4): 1206-1215.
- [24] WU X, GE X, WANG D, et al. Distinct coagulation mechanism and model between alum and high Al₁₃-PACl[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2007, 305(1-3): 89-96.
- [25] 陈金奎, 龚佳昕, 苏善煜, 等. 聚合硫酸铁对水中聚乙烯微塑料的混凝效果与机理研究[J]. 安全与环境学报, 2024, 24(02): 695-702.
- [26] CAO S, CHEN L, ZHAO M, et al. Advanced treatment of phosphorus pesticide wastewater using an integrated process of coagulation and ozone catalytic oxidation[J]. *Catalysts*, 2022, 12(1): 103.
- [27] GU Z, CHEN W, HE C, et al. Molecular insights into the transformation of refractory organic matter in landfill leachate nanofiltration concentrates during a flocculation and O₃/H₂O₂ treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 128973.
- [28] AL-MOMANI F, TOURAUD E, DEGORCE-DUMAS J R, et al. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 153(1): 191-197.
- [29] WU C, ZHOU Y, SUN X, et al. The recent development of advanced wastewater treatment by ozone and biological aerated filter[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(12): 1-15.
- [30] WEI S, XU H, LI G, et al. Coagulation and ozonation treatment of biologically treated wastewater from recycled paper pulping industry: Effect on the change of organic compounds[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(40): 92482-92494.
- [31] 郑广宏, 于蕾, 夏邦天, 等. 臭氧技术处理印染废水研究进展[J]. 工业用水与废水, 2009, 40(2): 6-10.
- [32] 钟理, 张浩, 陈英, 等. 臭氧在水中的自分解动力学及反应机理[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2002(2): 83-86.
- [33] LIU Y, WANG S, SHI L, et al. Enhanced degradation of atrazine by microbubble ozonation[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, 6(6): 1681-1687.
- [34] TAKAHASHI M, CHIBA K, LI P. Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(6): 1343-1347.
- [35] 王新典, 王韶峰, 匡佳, 等. 臭氧—过氧化氢体系处理含苯酚废水的探究[J]. 云南化工, 2023, 50(8): 72-75.
- [36] 李玉英, 苏琪, 王海燕, 等. 微电解-臭氧化协同降解水杨酸的动力学及毒性研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(1): 60-64.
- [37] 王帅, 况欣怡, 赵紫琴, 等. 高浓度羟基自由基水对室内生物气溶胶消杀的实验研究[J/OL]. 化学工业与工程, 1-7. [2024-02-05]. <https://doi.org/10.13353/j.issn.1004.9533.20220834>.
- [38] OUEDERNI A, MORA J C, BES R S. Ozone absorption in water: mass transfer and solubility[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 1987, 9(1): 1-12.
- [39] 贺德春, 郑密密, 黄伟, 等. 污水处理过程中典型 PPCPs 的污染特征及降解转化研究进展[J/OL]. 环境科学, 1-20. [2024-02-

- 05]. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202305189>.
- [40] PRANGYA R R, TIAN C Z, PUSPENDU B, et al. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 753: 141990.
- [41] PACKHAM R F. Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzing salts[J]. *Journal of Colloid Science*, 1965, 20(1): 81-92.
- [42] 王培良, 钱锋, 宋永会, 等. 臭氧氧化降解水中磺胺嘧啶的机理研究[J]. *环境工程技术学报*, 2017, 7(4): 451-456.
- [43] 徐超, 毛晶璘, 冯继勤. 臭氧氧化萘普生的机理及其动力学研究[J]. *浙江工业大学学报*, 2014, 42(1): 31-36.
- [44] 陈娇玉, 孟冠华, 魏旺, 等. 臭氧氧化双酚 A 的性能及机理[J]. *过程工程学报*, 2020, 20(2): 230-236.
- [45] 金昊, 马富媛, 柴柳英, 等. 臭氧对 8 种磺胺类抗生素降解效果研究[J]. *生物化工*, 2019, 5(2): 57-59.

(责任编辑: 曲娜)

Efficient treatment of nanofiltration concentrate of landfill leachate through the coupling process of flocculation-O₃/MNBs

WEN Chaorong¹, LIANG Huiyu², ZHAO Qing^{1,*}, CHEN Ben², LYU Hui², SUN Lianpeng², XU Xingquan³, ZHAO Xin³, LIAO Jiajun³

1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 3. Zhongshan Public Urban Drainage Co. Ltd., Zhongshan 528400, China

*Corresponding author, E-mail: zhaqing@gzhu.edu.cn

Abstract Aiming at the problem that nanofiltration concentrate of landfill leachate has the limited bioavailability for biological disposal. In this study, the flocculation-ozone/micro-nanobubbles (O₃/MNBs) coupling process was employed to treat nanofiltration concentrate of landfill leachate and improve its bioavailability. The optimal process parameters for the flocculation-O₃/MNBs coupling process were explored by adjusting the flocculation time, PFS dosage and flocculation rotation speed in the flocculation process, and O₃ inlet volume, initial pH and temperature in the O₃/MNBs process. The result showed that at the optimal flocculation process parameters: flocculation time of 40 min, PFS dosage of 10 g·L⁻¹ and flocculation rotation speed of 300 r·min⁻¹, the colorimetry, humus and COD removal rate of nanofiltration concentrate of landfill leachate were 79.8%, 59.2% and 73.3%, respectively, the B/C increased from 0.09 to 0.22, and the biotoxicity decreased from 92.4% (high toxicity) to 50.6% (heavy toxicity). The effluent of flocculation process treating nanofiltration concentrate of landfill leachate was further treated by O₃/MNBs process. At the optimal process parameters: O₃ inlet volume of 400 mL·min⁻¹, initial pH=11 and reaction temperature of 30°C, the removal rates of chromaticity, humus, and COD of flocculation effluent reached 100.0%, 80.8%, and 38.9%, respectively, and the B/C increased from 0.22 to 0.62, and the biotoxicity was reduced from 50.6% (heavy toxicity) to 20.3% (low toxicity). The results indicated that the flocculation-O₃/MNBs coupling process is an effective method to enhance the bioavailability of nanofiltration concentrate of landfill leachate.

Keywords nanofiltration concentrate of landfill leachate; flocculation; ozone micro-nanobubbles; bioavailability