MW−Fe^0/H_2O_2体系预处理垃圾渗滤液浓缩液有机物

张爱平[1*],陈炜鸣[2],李启彬[2],蒋国斌[2],辜哲培[1] (1.四川师范大学化学与材料科学学院,四川 成都 610068；2.西南交通大学地球科学与环境工程学院,四川 成都 611756)

摘要：为探究 MW−Fe^0/H_2O_2类芬顿反应对渗滤液浓缩液的效能与机理,探讨了废水初始 pH 值、Fe^0投加量、H_2O_2投加量、MW 功率和反应时间等影响因素对有机物去除效果,通过类比实验对 MW−Fe^0/H_2O_2体系处理渗滤液浓缩液中 MW 辐射的反应机理进行研究,并采用了 SEM 和 XRD 技术对反应前后的 Fe^0物相变化及催化机理进行了探究.结果表明,在初始 pH 值为 3.0,Fe^0投加量 0.5g/L,H_2O_2投加量 20mL/L,MW 功率 400W,反应时间 14min 时,其 COD、UV_{254}以及色度(CN)的去除率分别为 58.70%、85.69%和 88.30%.类芬顿类比实验说明 MW−Fe^0/H_2O_2体系处理后具有较高的有机物去除率和可生化性;紫外−可见光谱表明,Fenton 和 MW−Fe^0/H_2O_2类芬顿反应均能使废水中有机物的芳香性程度、分子量和缩合度大幅度降低,但 MW−Fe^0/H_2O_2类芬顿反应优于其他反应过程;三维荧光光谱显示,MW−Fe^0/H_2O_2类芬顿反应能使渗滤液浓缩液中荧光峰峰位蓝移,说明废水的腐殖质缩合度减小,且分子量大幅降低.与此同时,Fe^0在反应过程中,表面由光滑变得粗糙且被腐蚀为 Fe_3O_4 和 FeOOH 等物质.MW−Fe^0/H_2O_2类芬顿反应的主要机理为芬顿反应及铁氧化物−H_2O_2非均相芬顿反应的高级氧化作用、铁基胶体对有机物的吸附沉淀,而 MW 的热效应和非热效应加速了以上作用的进行,从而能对渗滤液浓缩液中有机污染物进行快速去除.

关键词：渗滤液浓缩液；Fe^0/H_2O_2；MW；有机物

中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000−6923(2018)06−2144−13

Enhanced degradation of refractory organics in leachate concentrates by Fe^0/H_2O_2 coupled with microwave irradiation. ZHANG Ai-ping[1*], CHEN Wei-ming[2], LI Qi-bin[2], JIANG Guo-bin[2], GU Zhe-pei[1] (1.Chemistry and Material Science of Sichuan Normal University, Chengdu 610068；2.Geosciences and Environmental Engineering of Southwest Jiaotong University, Chengdu 611765), *China Environmental Sicence*, 2018,38(6)：2144~2156

Abstract：To study the effect and mechanism of MW-Fe^0/H_2O_2 Fenton-like process on concentrated leachate, the effects of initial pH, Fe^0 dosage, H_2O_2 dosage, MW power and reaction time on the removal of organic substances were investigated. The phase change of Fe^0 before and after reaction and its catalytic mechanism were investigated by SEM micrograph and XRD spectra. Results showed that the removal efficiencies of COD, UV_{254} and CN were 58.70%, 85.69% and 88.30% at initial pH of 3.0, Fe^0 dosage of 0.5g/L, H_2O_2 dosage of 20mL/L, MW power of 400W and reaction time of 14min. Comparison of different Fenton-like process indicated that a higher removal efficiency of organic substances and a greater biodegradability were achieved after MW-Fe^0/H_2O_2 Fenton-like process. UV-Vis spectra illustrated that both Fenton and MW-Fe^0/H_2O_2 processes can significantly decrease the aromaticity degree, molecular weight and condensation degree of organic substances in wastewater, however, MW-Fe^0/H_2O_2 process was the most efficient. 3D-EEM spectrum demonstrated that the fluorescence peak of concentrated leachate occurred blue-shift in MW-Fe^0/H_2O_2 process, further indicating that condensation degree of humic substances declined and molecular weight remarkably decreased. After MW-Fe^0/H_2O_2 process, the surface of Fe^0 changed from smooth to rough and the material was corroded as Fe_3O_4 and FeOOH, indicating that the mechanism of MW-Fe^0/H_2O_2 process was Fenton reaction and advanced oxidation effect of heterogeneous Fenton reaction between iron oxide and H_2O_2, adsorption and precipitation effects of iron based colloid on organic substances. Moreover, thermal and non−thermal effects of MW accelerated the actions mentioned above. Thereby, fast removal of organic pollutants in concentrated leachate was achieved.

Key words：concentrated leachate；Fe^0/H_2O_2；MW；organic Substances

收稿日期：2017−10−17

基金项目：四川省高校特种废水处理重点实验室开放课题(SWWT2015−4)

* 责任作者，教授, apzhang@sicnu.edu.cn

2015 年,中国城市生活垃圾清运量为19141.9 万 t,相较于 2014 年提高了 7.2%,生活垃圾的妥善处理成为了现阶段市政工程的重点[1].无论垃圾焚烧或是填埋都不可避免地会产生大量垃圾渗滤液,而垃圾渗滤液中含有大量的有机污染物、重金属以及细菌.现阶段,国内常用的垃圾渗滤液处理方法为“预处理+生化法+膜处理”的组合工艺,虽能够快速稳定的削减渗滤液中各类污染物,但产生的渗滤液膜滤浓缩液便富集了更高浓度和不同种类的难降解有机物、重金属及无机污染物[2],故如何妥善处理渗滤液浓缩液这类特种废水成为了研究热点.

目前,渗滤液浓缩液的处理方法有:回灌法[3]、蒸发法[4]、焚烧法[5]以及高级氧化法[6]等.由于回灌法成本较低,在垃圾填埋场的实际运用较多,但是容易造成各类污染物在垃圾堆体中的积累.蒸发法虽可对渗滤液浓缩液中绝大多数的污染物进行去除,但还是容易积累二次浓缩液.焚烧法处理渗滤液浓缩液在垃圾焚烧厂的运用日趋成熟,尤其对于垃圾热值较高的地区,回喷渗滤液浓缩液不仅能够控制炉膛温度过高,而且对渗滤液浓缩液能够进行快速处理.但是,渗滤液浓缩液回喷可加剧炉膛的腐蚀且会提高烟气净化系统处理成本.高级氧化法因具有操作灵活和处理高效的特点,在难降解有机废水的处理中有许多重要应用,臭氧法和芬顿法均广泛应用于渗滤液浓缩液的预处理或深度处理.但是,臭氧氧化法存在臭氧利用率不高且有机物去除效果欠佳等缺点,通常需要与生物法进行多级串联应用.芬顿法处理渗滤液浓缩液具有反应条件温和、经济的特点,且持续的产生·OH 可大幅提高出水水质,尤其对渗滤液浓缩液中的优先污染物有较好的处理效果.近年来,许多学者围绕芬顿法处理渗滤液浓缩液进行了大量工作.如赵庆良等[7]采用 Fenton 法深度处理垃圾渗滤液 SBR 处理的出水,其出水经过 Fenton 氧化后,DOM 总去除率为 60.1%;徐蘇士[8]采用 UV-Fenton 处理渗滤液纳滤浓缩液,其类腐殖酸和类富里酸物质能被 UV-Fenton 有效去除.但芬顿法处理渗滤液浓缩液不可避免地会产生大量铁泥,这无疑对铁资源的回收和循环利用造成了不利影响.

近期,利用零价铁(Fe^0)构建的类芬顿反应用于地下水修复和废水处理的报道较多,Segura 等[9]报道了经 Fe^0/H_2O_2 体系处理后的工业废水可生化性显著增强;Ju 等[10]也利用 s-Fe^0 构建了 Fenton-like 体系对 RhB 进行了处理效能与机理的研究.但 Fe^0/H_2O_2 类芬顿反应处理渗滤液浓缩液的反应速率较慢,同样的反应时间条件下效果较芬顿反应更差.不过,Chen 等[11]认为在类芬顿反应中,微波(MW)辐射能促进 H_2O_2 的分解和羟基自由基的生成,从而加速对污染物 perfluorooctanoic acid (PFOA)的去除.另外,MW-Fenton 体系中双酚 A (BPA)的去除率高于 Fenton 过程,Qi 等[12-13]也报道了微波辐射较加热活化更能提升 PMS 对多种有机物的去除效果,尤其增加了体系的反应速率.但是,MW 对 Fe^0/H_2O_2 类芬顿反应的协同效果,尤其是该体系对渗滤液浓缩液处理效能和机理的相关研究却鲜有报道.

鉴于此,首先探讨了 MW-Fe^0/H_2O_2 处理渗滤液浓缩液的影响因素,在此基础上,通过类比实验联合 UV-Vis 和 3D-EEM 分析技术探讨了 MW-Fe^0/H_2O_2 的协同机制,利用 SEM 和 XRD 等技术检测了 Fe^0 在反应前后的物相变化并探究了其催化机制,以期为类芬顿技术处理高浓度难降解废水的推广和应用提供依据.

1　材料和方法

1.1　实验用渗滤液浓缩液

垃圾渗滤液浓缩液来自于中国西南地区某大型传统厌氧填埋场,垃圾渗滤液处理工艺为 A/O +A/O+MBR+NF(RO)工艺,膜滤渗滤液浓缩液日产量为 200t/d,感官颜色为黑褐色,无明显恶臭.废水 pH 值为 7.64,COD 为 1501.1mg/L,BOD_5 为 23.24mg/L,B/C 为 0.015,可生化性极低;UV_{254}= 6.1cm^{-1}, CN=6.4321cm^{-1},根据三维荧光光谱表征,渗滤液浓缩液 HIX(腐殖化指数)为 11.19,表明废水腐殖化程度极高,BIX(生物源指数)为 2.19,为中等自源性.离子色谱表征也显示:氯离子、硫酸根和硝酸根含量分别为 19160.00,760.68,821.84mg/L,表明该渗滤液浓缩液存在大量的盐

分.以上说明该渗滤液浓缩液具有典型难降解废水的特征.

1.2 仪器和试剂

Fe^0 为天津福晨试剂厂生产,粒径为 200μm,过氧化氢、氢氧化钠、硫酸均购买于成都科龙化工有限公司,且均为分析纯.MW 反应器购买于美的公司并进行了专业改装.

1.3 实验方法

取 100mL 渗滤液浓缩液,在调节 pH 值后转移至 250mL 圆底烧瓶,并置于 MW 反应器,加入预设量的 Fe^0 和 H_2O_2,混合均匀后开启 MW 反应器,反应过程中利用磁力搅拌器持续搅拌以保证体系的充分混合.待反应至预设的时间时,将处理后的渗滤液浓缩液在冰水浴的条件下立即加入一定量 H_2O_2 酶(去除残余的 H_2O_2)终止芬顿反应的进行,静置 20min 后将滤液用 0.45 μm 玻璃纤维膜过滤后取样分析.

1.4 分析方法

1.4.1 水质常规指标分析 水质常规指标的分析方法参照《水和废水监测分析方法(第 4 版)》[13],废水 COD 由微波快速密闭消解法测定,在计算时减去了双氧水酶对 COD 的贡献;废水 BOD_5 由采用稀释与接种法测定;UV_{254} 采用波长为 254nm 处的吸光度值表示,表征腐殖质的相对含量;而色度采用 CN 表示,具体计算见式(1)[15].污泥质量的测定是将出水 pH 值调至 9.0,用定性滤纸过滤,滤后污泥经 105 ℃ 烘干后进行污泥分析.

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

1.4.2 紫外-可见光谱分析 将消除残余臭氧干扰后的样品经 0.45μm 玻璃纤维膜过滤,并用二级反渗透超纯水稀释后测定.紫外-可见图谱采用紫外-可见-近红外分光光度计(美国,Perkin-Elmer Lambda 950),其中,扫描范围为 220~600nm,扫描间隔为 1nm.

1.4.3 三维荧光光谱 同步吸收-三维荧光光谱仪(美国,HORIBA scientific, Aqualog-UV-800C),固定激发波长狭缝为 5nm,扫描速度 500nm/min,激发波长为 239~550nm,发射波长 250~650nm 后,采用了 CCD 检测器进行三维荧光测定.其中,由超纯水扣除空白,瑞利和拉曼散射由 HORIBA Scientific 配套软件消除.图谱的绘制和等高线设置等处理采用了 Origin 9.0 软件进行了数据处理.

1.4.4 SEM 分析 电压为 20kV,分辨率为 3.0nm,仪器为日本 JSM.5900LV 扫描电子显微镜.

1.4.5 XRD 分析 CuKα 为射线源,管电压为 30kv,管电流为 40mA,连续扫描,扫描方式为 θ/2θ,仪器为北京普析 XD-2 型 XRD 仪.

2 结果与讨论

2.1 影响因素分析

2.1.1 初始 pH 值 如图 1 所示,随着初始 pH 值的逐渐增加,其 COD、UV_{254} 和 CN 去除率逐渐降低,由 pH=2.0 时 52.16%、88.41%、89.21%降低至 pH=9.0 时的 23.59%、28.80%、30.28%.pH 较低时有利于 Fe^0 与 H^+ 反应生成 Fe^{2+},生成 Fe^{2+} 与 H_2O_2 构成的芬顿试剂能快速氧化渗滤液浓缩液中的难降解有机物[16].Dong 等[17]也认为低 pH 值能加速 Fe^0 表面腐蚀层的溶解从而增加更多的活性位点,且低 pH 值能阻碍 Fe^0 表面腐蚀层的形成,促进 Fe^0 的溶解,从而加速电子转移速度,加快了有机物的还原速率;另一方面,随着体系初始 pH 值的逐渐升高,必然导致了体系中的 H_2O_2 分解速率加快,且 Fe^0 吸氧腐蚀反应加强,故 COD、UV_{254} 和 CN 的去除率逐渐降低.

在不同初始 pH 条件下,其出水 pH 值较进水 pH 值略微下降,而体系初始 pH 值逐渐升高的情况下ΔpH(pH_0-pH_e)由 0.31 逐渐下降至 0.04.一方面,这是由于渗滤液浓缩液中含有大量的缓冲物质,其主要污染物腐殖质和盐类可构成缓冲体系,缓冲反应过程中的 H^+ 变化;另一方面,Fe^0 在体系能不断消耗 H^+ 使得体系 pH 值增加,而随着芬顿反应的进行,废水中有机物降解可使得体系 pH 值降低,而反应出水 pH 值下降说明了体系在酸性条件下芬顿反应十分剧烈.

2.1.2 Fe^0 投加量 如图 2 所示,随 Fe^0 投加量逐渐增加,废水中有机污染物的去除率逐渐升高.当 Fe^0 投加量由 0.1 上升至 0.5g/L 时,COD、UV_{254}

和 CN 的去除率逐渐由 5.63%、56.16%和 76.72%分别大幅增加至 53.56%、82.07%和 85.18%.这是由于 Fe^0 投加量的增加会使得 Fe^{2+} 的生成速率加快,从而与 H_2O_2 反应,·OH 产量增加[18].但是在 Fe^0 投加量由 0.5 提高至 3.0g/L 时,其 COD、UV_{254} 和 CN 的去除率仅仅提高了 6.99%、23.23%、6.88%,渗滤液浓缩液中有机物去除效果增长缓慢,其原因是过量的 Fe^0 会还原 H_2O_2,与有机物争抢氧化剂,导致有机物去除效率上升缓慢[19].林光辉[20]利用 Fe^0 与 H_2O_2 异相 Fenton 降解活性艳橙 X-GN,其结果表明,Fe^0 在投加量小于 0.08g/L 时,其有机物的去除率较高,而投加量大于 0.08g/L 时,其去除率反而下降,这与林光辉的研究结果一致.

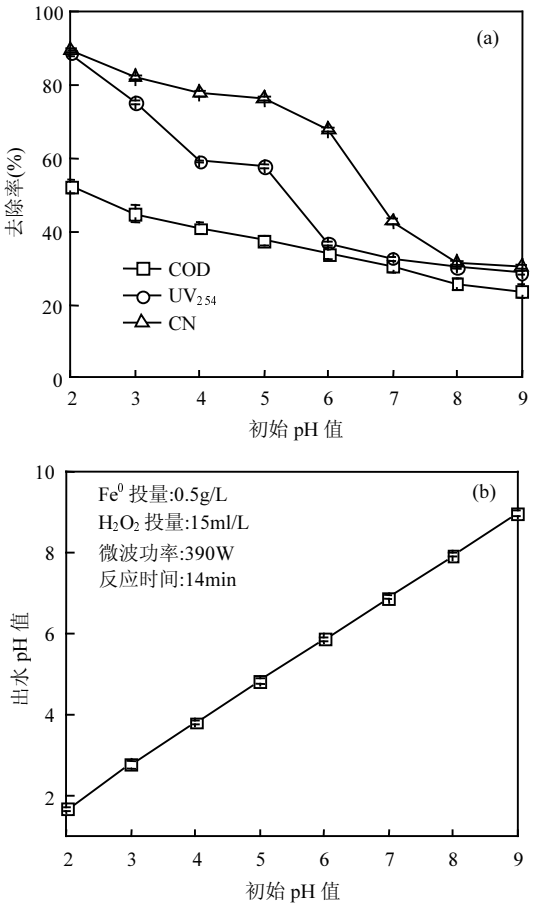

图 1　初始 pH 值对(a)污染物去除和(b)出水 pH 值的变化

Fig.1　Effects of initial pH on (a) pollutants removal and (b) effluent pH

Fe^0 投加量越大,更多的的 H^+被吸氢腐蚀消耗,但是其出水的 pH 值反而逐渐降低,pH 值逐渐由初始 2.00 降低至 1.62.这是由于体系反应的加剧,使得大量的酸性中间产物产生[21].

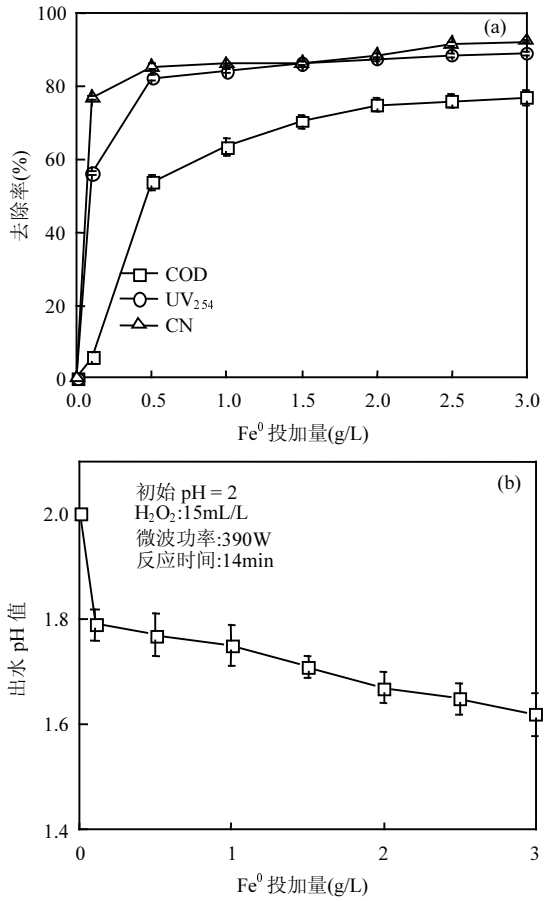

图 2　Fe^0 投加量对(a)污染物去除和(b)出水 pH 值的变化

Fig.2　Effects of Fe^0 dosage on (a) pollutants removal and (b) effluent pH

2.1.3　H_2O_2 投加量　如图 3 所示,随着 H_2O_2 浓度的提高,废水的 COD、腐殖酸和色度去除率由 1mL/L 时的 23.36%、32.33%和 37.98%上升至 20mL/L 时的 53.55%、82.07%和 85.18%.这是由于随着 H_2O_2 浓度的增加,·OH 浓度比例逐渐增加[22],有机物的去除效果也随之增加,并且随着 H_2O_2 浓度的逐渐增加,与 Fe^0 反应愈来愈剧烈,Fe^{2+} 产量逐渐增大,而 Fe^{2+} 又与 H_2O_2 形成了芬顿体系,所以 H_2O_2 的浓度决定了芬顿体系的处

理效果.另外,高浓度的双氧水也会导致渗滤液浓缩液中的有机污染物去除率的增量减缓.许玉东等[23]运用 Fenton 法处理渗滤液浓缩液时也发现,在过高的 H_2O_2/Fe^{2+}物质的量投加比时,有机物的去除率会趋于稳定.一方面,过高浓度的 H_2O_2 会和·OH 反应,与有机物竞争氧化剂[24];另一方面,过高浓度的双氧水会促进自身分解为氧气和水,影响 COD 的去除效果.

随着 H_2O_2 浓度的增加,其出水 pH 值逐渐增加,由 1mL/L 的 1.52 上升至 20mL/L 的 1.76,这是由于 H_2O_2 浓度的逐渐增加,与 Fe^0 反应更加剧烈,吸氢腐蚀速率增加,所以在 H_2O_2 浓度逐渐增加的情况下,体系出水 pH 逐渐增加.

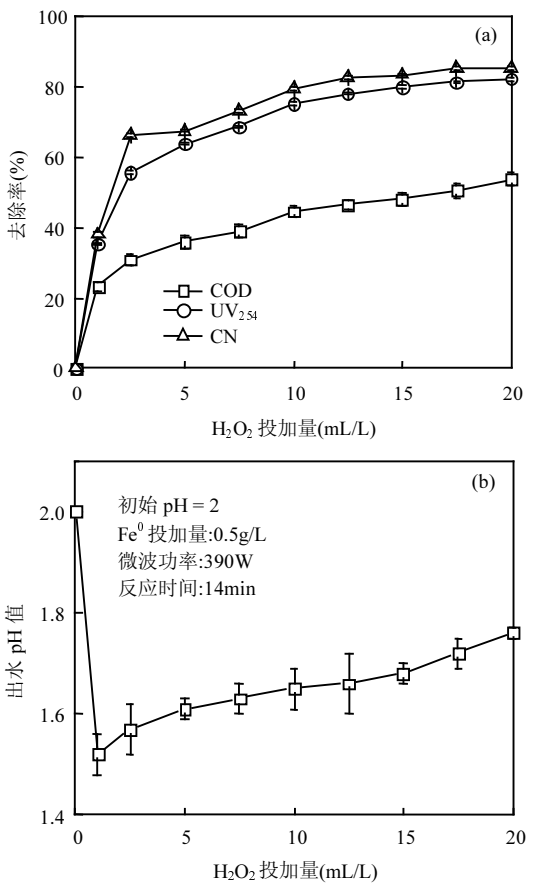

图 3 H_2O_2 投加量对(a)污染物去除的影响和(b)出水 pH 的变化

Fig.3 Effects of H_2O_2 dosage on (a) pollutants removal and (b) effluent pH

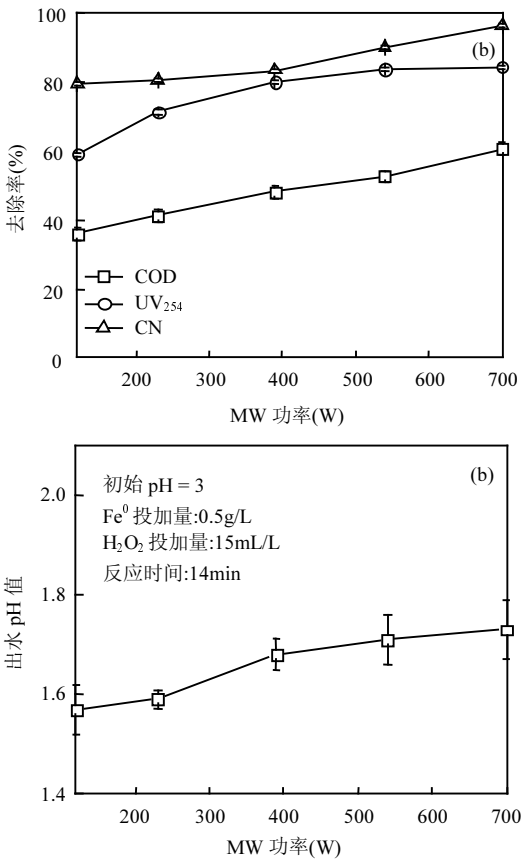

图 4 MW 功率对(a)污染物去除的影响和(b)出水 pH 的变化

Fig.4 Effects of MW power on (a) pollutants removal and (b) effluent pH

2.1.4 MW 功率 如图 4 所示,随着反应中 MW 功率的逐渐增加,其 COD、腐殖酸和色度去除率逐渐升高,由 200W 时的 35.86%、58.88%和 79.17%上升至 700W 时的 60.55%、84.24%和 96.13%.原因可能是随着 MW 功率的逐渐升高,MW 效能逐渐提高.Zalat 等[25]认为,微波的热效应主要是源于水的极性分子对微波能量的吸收,而非热效应是在温度条件外,对于其他过程参数体系的化学、生化及物理行为的改变.所以,随着 MW 功率逐渐升高,其温度上升速度加快,增加了分子碰撞几率,增加反应速率.另外,提高 MW 功率会增加如 MW 电磁场等非热反应的强度,降低反应的活化能从而加快反应速率.但是随着微波功率的增加,有机物的降解速度提升不明

显,其原因是高微波功率条件下,反应体系分子的剧烈运动导致了自由基终止反应,反而对体系有机物的去除有一定的限制.

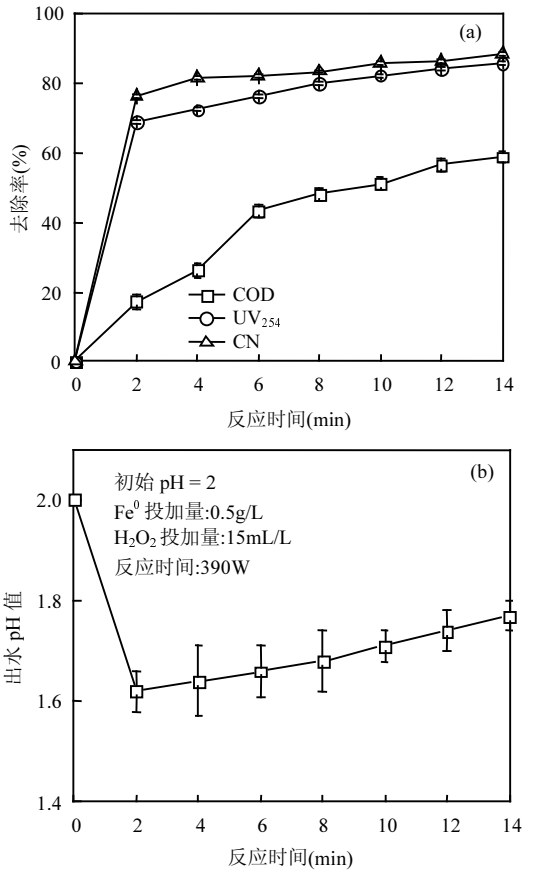

图 5　反应时间对(a)污染物去除的影响和(b)出水 pH 的变化

Fig.5　Effects of reaction time on (a) pollutants removal and (b) effluent pH

随着反应中 MW 功率的逐渐增加,废水的 pH 由 1.57 上升至 1.73,其原因是因为随着 MW 功率的逐渐增高,虽然有机物分解较为剧烈,但 Fe^0 和 H_2O_2 的反应速率也同步加快,从而加速了 Fe^0 的吸氢腐蚀,使 pH 逐渐升高.

2.1.5　反应时间　如图 5 所示,随着反应时间的逐渐延长,其 COD、腐殖酸、色度去除率呈逐渐上升的趋势,其去除率在 2min 时的 17.17%、68.65%和 76.05%上升至 14min 时的 58.70%、85.69%和 88.30%.随着时间的逐渐延长,废水的有机物去除率虽然逐渐增加,但是其上升速度在 6min 后明显减缓,其原因是在反应过程中,有机物逐渐分解生成中间产物,如醇、羧酸等,这些中间产物与·OH 的反应速率较慢从而导致了有机物的去除速率减缓.另外,李再兴等[26]使用 Fenton 氧化法处理抗生素废水二级出水发现,在 Fenton 反应 60min 后去除率虽然仍在增加,但是变化较为缓慢,这也与本文研究结果一致.

随着反应时间的逐渐延长,pH 值先大幅度下降至 1.62 后逐渐升高至 1.77,在 2min 前,有机物与·OH 反应生成如羧酸、醇等大量的酸性中间产物[12],使 pH 值大幅度降低.在 2min 后,Fe^0 的吸氢腐蚀持续消耗体系中的 H^+,从而使得 pH 值逐渐升高.

2.2　不同方法对有机污染物的比较研究

2.2.1　有机污染物的去除比较　在初始 pH = 2.0,反应时间为 8min,MW 功率为 390W,H_2O_2 投加量为 15mL/L,Fe^0 投加量为 0.5g/L,$FeSO_4·7H_2O$ 投加量为 2.48g/L(以铁计为 0.5g/L)的条件下,进行了类比实验,其结果如表 1 所示.

如表 1 所示,在 MW、MW-H_2O_2 和 MW-Fe^0/H_2O_2 体系中,其渗滤液浓缩液中有机物去除率分别是 6.77%、29.08%、48.09%.由于在单独 MW 条件下(85°C),没有氧化剂的参与,MW 的非热效应能够小幅降低有机物的活性反应位点,一定程度上降解有机物.在 MW-H_2O_2 的条件下,渗滤液浓缩液中有机物的去除率较单独 MW 反应时小幅提高,这是由于 MW 辐射能够促进 H_2O_2 产生·OH 对有机物进行氧化.在 MW-H_2O_2 体系的基础上,添加 Fe^0 后,渗滤液浓缩液的 COD 去除率进一步提高,这是由于 Fe^0 的还原作用加强以及反应生成的 Fe^{2+} 能够促进 H_2O_2 产生·OH;另一方面,FeOOH 和 Fe_2O_3 等铁的氧化物能催化 H_2O_2,对有机物的氧化降解有较大的提升作用[27].

在 Fe^0/H_2O_2,Heat-Fe^0/H_2O_2 和 MW-Fe^0/H_2O_2 体系中,其 COD 去除率分别为 7.25%、24.69%和 48.09%.在 Fe^0/H_2O_2 体系条件下,Fe^0 产生吸氢腐蚀能产生 Fe^{2+},而 Fe^{2+} 与 H_2O_2 生成·OH,使得有机物得到一定去除的同时其可生化性也得到一定

的提高(0.20),但限于反应速率的影响,在 8min 的时间条件下,废水有机物的去除率较低;在此基础上,在加热(85℃)的条件下进行Fe^0/H_2O_2体系的反应,渗滤液浓缩液 COD 去除率大幅提升,这是由于加热条件下分子的热运动剧烈,碰撞产生化学反应几率增加,反应速率加快使得有机物去除率提高[28];为证明微波非热效应对体系的影响,在相同的温度条件下(85℃)将传统加热替换为微波辐射加热,结果表明,在 MW−Fe^0/H_2O_2 体系中,其有机物的去除率达到最高,且可生化性提升至 0.32,提升效果十分显著.这是由于微波加热的机制为离子传导和偶极子转动,在降低体系反应活化能的同时提高反应速率,故微波辐射的引入大幅度提高渗滤液浓缩液有机物去除率.

表 1 不同体系对废水处理效率的比较

Table 1 Comparison of treatment efficiencies of different processes

序号	比较	污泥量(g/L)	COD	去除率(%)	BOD_5	BOD/COD
1	MW	0.208	1399.38	6.77	37.6	0.02
2	Heat	0.101	1474.46	1.77	22.2	0.01
3	Fe^0/H_2O_2	1.248	1392.21	7.25	275.0	0.20
4	MW−H_2O_2	0.992	1064.49	29.08	264.7	0.25
5	MW−Fe^0/H_2O_2	1.270	779.22	48.09	251.0	0.32
6	Heat−Fe^0/H_2O_2	1.346	1130.43	24.69	266.9	0.24
7	Fenton	4.816	874.89	41.71	264.4	0.30
/	原水	/	1501.10	/	10.2	0.01

MW−Fe^0/H_2O_2体系与常规 Fenton 反应相比,有机物去除效能依然优于常规 Fenton 反应.Fenton 反应为均相反应体系,且在体系中额外投加的 Fe^{2+}能与 H_2O_2 产生·OH,且生成的 Fe^{3+}具有良好的混凝效果,但污泥量却高达 4.816g/L.而在 MW−Fe^0/H_2O_2的体系中,有机物具有较高去除率的同时,产生的污泥量却很低(1.270g/L),原因是渗滤液浓缩液是一种特种废水,含有大量的腐殖质,一旦改变体系电位,必将溶出大量有机物沉淀.在较高浓度的 Fe^{2+}加入后,腐殖质和 Fe^{2+}能发生复杂的化学反应且形成腐植酸铁沉淀,氢氧化铁胶体混凝吸附大量污染物.在 MW−Fe^0/H_2O_2 体系中,Fe^0 作为一种缓释材料,能缓慢的将铁离子释放,与腐殖质作用形成沉淀物的几率大幅降低,而低浓度的铁离子在微波辐射的条件下不断促进双氧水的分解从而达到了对有机物进行降解的目的.特别地,与传统 Fenton 相比,其污泥量的大幅降低必然对废水处理成本和后续铁元素的回收与循环利用具有较大的优势.

2.2.2 猝灭羟基自由基对渗滤液浓缩液中腐殖质去除效果的影响 为探究羟基自由基在各体系的产生情况,在 2.2.1 的实验条件下,将 Heat−Fe^0/H_2O_2、Fe^0/H_2O_2、MW−H_2O_2、Fenton 和 MW−Fe^0/H_2O_2体系中分别加入 200mL/L 的叔丁醇作为·OH 捕获剂(叔丁醇与 H_2O_2 的物质的量比为 14:1),在反应结束后测定废水的 UV_{254} 以表征猝灭羟基自由基后对渗滤液浓缩液的处理效果,其结果如图 6 所示.

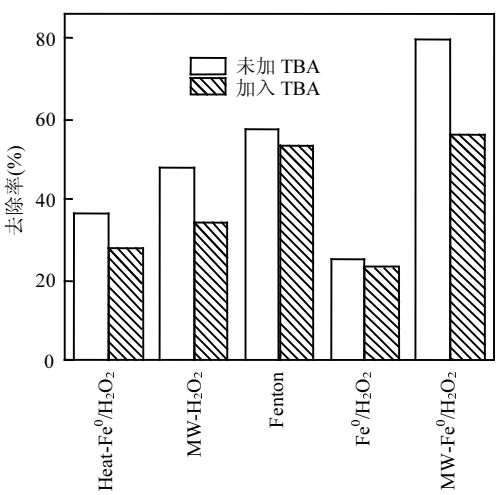

图 6 叔丁醇对不同体系处理渗滤液浓缩液中有机物的影响

Fig.6 Effects of tert−butanol on degradation efficiency of organics in concentrated leachate by different processes

由图 6 可知,各个体系加入一定质量浓度的叔丁醇后,其渗滤液浓缩液中腐殖质的去除率均出现了不同程度的降低.其中,Fenton 和 Fe^0/H_2O_2 体系对渗滤液浓缩液中腐殖质去除率降低幅度最小,仅为4.17%和1.81%,这代表了这两种体系羟基自由基的产生量较低.另外,猝灭反应一定程度抑制了 MW-H_2O_2 体系对渗滤液浓缩液中腐殖质的去除效果,而且对 MW-Fe^0/H_2O_2 体系的抑制效果尤甚,故 MW-Fe^0/H_2O_2 体系产生的·OH 对渗滤液浓缩液中腐殖质的去除有显著贡献.最后,猝灭反应还显示了 MW-Fe^0/H_2O_2 体系产生的羟基自由基远高于 Heat-Fe^0/H_2O_2 体系.基于以上结果的分析,自由基猝灭反应证实了 MW-Fe^0/H_2O_2 体系处理渗滤液浓缩液主要是高级氧化的贡献,并且 MW 辐射的引入对腐殖质去除率的提升是由于体系羟基自由基的产生量的显著增加所致.

2.2.3　UV-Vis　紫外-可见光谱吸收强度一般与废水中有机物种类、浓度有关,在紫外(200~380nm)区域的吸收与废水的复杂化程度和芳香性程度有关[29],对不同处理工艺进行紫外-可见光谱分析,分析渗滤液浓缩液中溶解性有机物和有机物特性变化,其紫外-可见光谱图如图 7 所示.

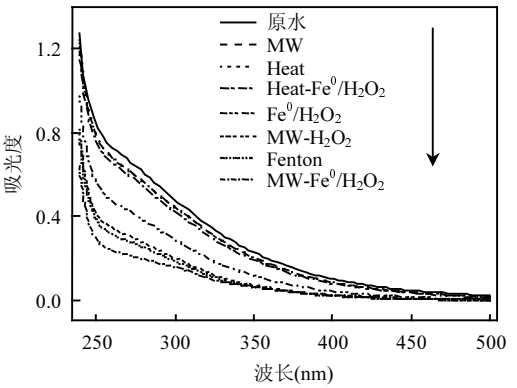

图 7　渗滤液浓缩液不同体系处理前后紫外-可见光谱

Fig.7　UV-Vis spectra of concentrated leachate before and after different processes

渗滤液浓缩液的紫外-可见图谱没有明显的最高峰或最低峰,说明了渗滤液浓缩液中的 DOM 种类多且含量大.而紫外-可见光谱图的吸收由废水中的有机物浓度决定,而在不同工艺条件下处理后,不同处理工艺条件下的吸收强度均有一定程度的降低,说明了在不同工艺条件下,对渗滤液浓缩液中的有机物分子结构具有较大程度的破坏,有机物的结构及浓度发生了变化,其芳香性和复杂化程度明显降低.

表 2　不同体系中渗滤液浓缩液特征吸光度变化

Table 2　Variation on specific absorbance of concentrated leachate in different processes

项目	E_{254}	E_{280}	E_{250}/E_{360}	E_{300}/E_{400}	E_{240}/E_{420}
原水	0.7298	0.5552	4.4364	5.3989	20.3016
MW	0.7288	0.5570	4.3870	5.3010	19.6091
Heat	0.7034	0.5350	4.5097	5.4494	20.5287
Heat-Fe^0/H_2O_2	0.7804	0.6020	4.1541	4.9115	17.0494
Fe^0/H_2O_2	0.5131	0.3763	5.6118	7.2188	35.0510
MW-H_2O_2	0.3742	0.2693	6.8298	9.4136	58.9574
Fenton	0.3411	0.2463	6.9634	9.7617	64.5569
MW-Fe^0/H_2O_2	0.2582	0.1927	5.3187	6.7244	37.9756

不同处理方法的特征吸光度如表 2 所示,不同特征吸光度对废水中有机物特性的解析不同,UV_{254} 及 E_{280} 都表征了浓缩液中有机物的芳香性程度[30],E_{240}/E_{420}、E_{250}/E_{365}、E_{300}/E_{400} 分别表示了废水中腐植酸的结构化程度、有机物的分子量大小、有机物的分子量及聚合度[31].在不同类芬顿条件下,特征吸光度不同,其中 Fenton 和 MW-Fe^0/H_2O_2 体系条件下有机物去除率最大,所以 UV_{254} 及 E_{280} 最低,而 E_{240}/E_{420}、E_{250}/E_{365}、E_{300}/E_{400} 比值最大,说明 Fenton 和 MW-Fe^0/H_2O_2 体系能够极大的降低有机物的构化程度、分子量大小及聚合度.而其他的如 MW、Heat、Fe^0/H_2O_2、MW-H_2O_2、Heat-Fe^0/H_2O_2 的 UV_{254} 及 E_{280} 的变化规律都和 COD 去除率一致,E_{240}/E_{420}、E_{250}/E_{365}、E_{300}/E_{400} 比值和 COD 去除率呈反比,这种现象说明了在 Fenton 和 Fenton-like 的体系中,

COD 去除率越高,废水有机物构化程度、分子量 大小及聚合度会随着 COD 的去除而降低.

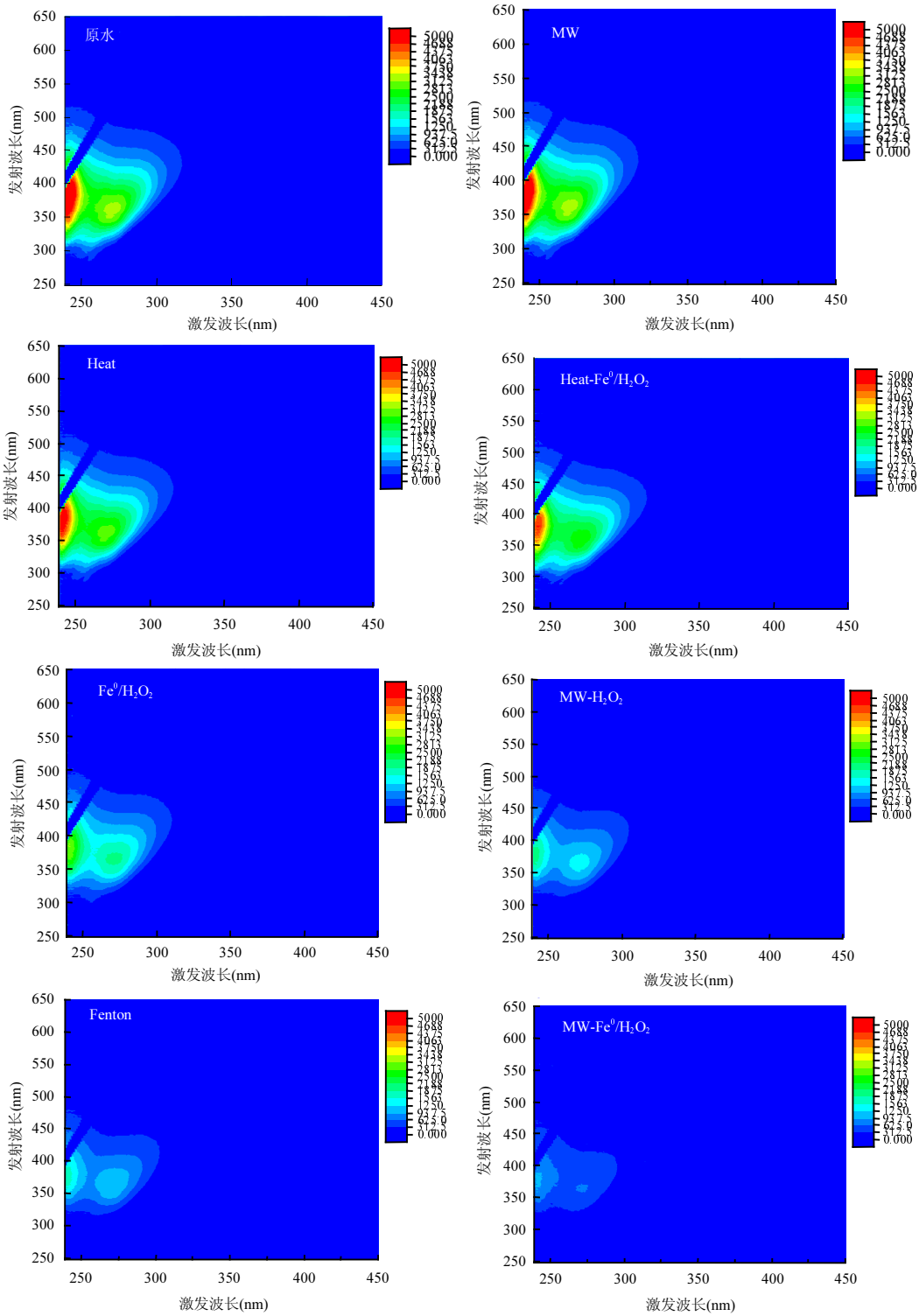

图 8 不同体系前后处理的渗滤液浓缩液三维荧光光谱

Fig.8 3D−EEM spectrum of concentrated leachate before and after different processes

2.2.4　3D-EEM　废水及不同处理方法下的三维荧光图谱如图 8 所示,垃圾渗滤液浓缩液的三维荧光光谱存在 2 个发光区域,发光区域范围为峰 1(*E*x/*E*m=235~255nm/410~450nm), 峰 2(*E*x/*E*m=310~360nm/370~450nm).其分别为紫外区类富里酸荧光,这类荧光多数由低分子量、高荧光频率的有机物引起;另一个为可见光区类富里酸荧光,这类物质主要由相对稳定、分子量大的芳香类物质引起[32].

如表 3 所示,两个发光区域的峰强分别为 5860.06、3294.35.在不同反应条件下,紫外区类富里酸荧光区及可见光区类富里酸荧光区的峰值呈现不同程度的降低.在单独加热后,发光区域的峰强仅分别降低了 5.22%和 2.92%.而由于 MW 不仅具有热效应还有非热效应,所以相对于单独加热而言去除率更高.特别地,在 MW-Fe^0/H_2O_2 条件下,紫外区类富里酸荧光区及可见光区类富里酸荧光的峰值为 1148.2560、638.4040,它们的去除率达到了 68.88%、63.59%.说明了 MW-Fe^0/H_2O_2 可将渗滤液浓缩液大量存在的难降解腐殖质较好的去除.另外,在反应后,其渗滤液浓缩液中的荧光峰的峰位 242/447 和 326/414 蓝移,说明了 MW-Fe^0/H_2O_2 对渗滤液浓缩液使分子缩合度和分子量大幅度降低,降低程度较传统 Fenton 反应更为显著.

表 3　不同体系中三维荧光光谱峰位及峰值比较

Table 3　Comparison of position and value of fluorescence peak in different processes

比较	Peak1	I_A	*R*e	Peak 2	I_A	*R*e
原水	242/447	5860.06	/	326/414	3294.35	/
MW	245/440	5553.88	5.22	326/412	3198.25	2.92
Heat	242/431	5194.15	11.36	323/407	3003.21	8.84
Heat-Fe^0/H_2O_2	245/437	4901.88	16.35	320/407	2710.72	17.72
Fe^0/H_2O_2	239/424	3287.98	43.89	323/414	1979.63	39.91
MW-H_2O_2	239/424	2086.10	64.40	320/414	1369.55	58.43
Fenton	239/424	1823.65	68.88	323/414	1199.60	63.59
MW-Fe^0/H_2O_2	239/419	1148.26	80.41	323/407	638.40	80.62

2.3　Fe^0 在 MW-Fe^0/H_2O_2 体系转化分析

如图 9a 所示,SEM 图谱显示所用 mFe^0,其表面具有金属光泽,而反应进行后,Fe^0 表面变得更加粗糙,且表面生成了类似棉花状的结晶类氧化状物质,推测可能是铁的氧化物[33].

如图 8b 所示,Fe^0 反应前后 XRD 图谱,对比 PDF 标准卡片,发现 Fe^0 显示 θ 在 44.4°、65.0°和 82.4°有明显的尖峰,发现和 Fe(PDF# 18-0639)重合,其他位置无明显峰.而在 MW-Fe^0/H_2O_2 体系反应后,其在 44.4°、65.0°和 82.4°依然有较明显的尖峰,说明反应后 Fe^0 变成了含多种铁氧化物的复杂体系.但是,在 2θ 为 30.2°、35.6°、43.2°、57.2°和 62.8°存在明显的尖峰,说明反应后产生了 Fe_3O_4.而在 2θ 为 28.4°、35.8°的时候也出现了明显的尖峰,这种尖峰为 FeOOH 的特征峰,说明了反应后存在 FeOOH;并且在 2θ 为 35.63°和 62.92°出现了明显的尖峰,说明了 Fe_2O_3 的存在;在 2θ 为 28.4°、35.8°、41.1°、56.2°、62.6°也存在 $Fe(OH)_3$ 的特征峰,说明反应后 Fe^0 表面还存在铁的胶体.

2.4　MW-Fe^0/H_2O_2 去除垃圾渗滤液浓缩液中难降解有机物的机理探讨

Fe^0 本身具有的还原性和催化性,对整个反应体系有机物的去除有明显提高.无论是芬顿还是类芬顿体系,其反应机理主要都利用了·OH 的强氧化性,·OH 可以将多数有机物氧化,且在 MW+Fe^0/H_2O_2 体系存在着均相反应体系与非均相氧化体系.

2.4.1　体系 Fe^0 的还原反应　Fe^0 作为一种活波金属,电负性较大,还原能力较强,在酸性条件下能够和较多的有机物发生还原反应,去除废水中少量的有机物.同时也为芬顿反应提供 Fe^{2+}和 Fe^{3+}离子.如廖娣勐等[34]利用 Fe^0 的还原反应降解

4-氯硝基苯,当Fe^0投加量达到1.04g/L时,4-氯硝 基苯反应速率常数为0.189min^{-1}.

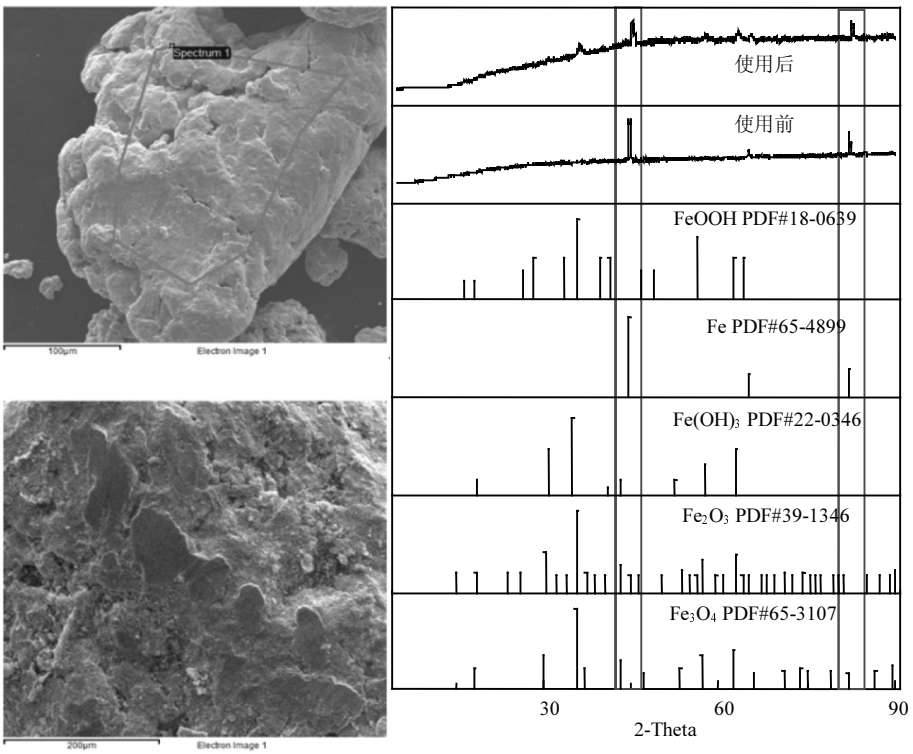

图9 Fe^0反应前后表征图谱

Fig.9 Presentation of Fe^0 before and after reaction

a. SEM图谱;b. XRD图谱

2.4.2 体系的均相芬顿反应 H_2O_2具有较强的氧化性,在MW条件下能够与Fe^0反应,从而释放出大量的·OH.另外,Fe^0在酸性体系条件下能够和体系中的氢离子发生反应,反应后生成的Fe^{2+}离子能够和H_2O_2形成芬顿反应体系,其反应方程式如(1)~(4)所示[35].产生的·OH具有较强的氧化性,仅次于F_2,这种无选择性氧化能通过链引发及链终止对有机物进行降解.

$$Fe^0 + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 \quad (1)$$

$$Fe^0 + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + 2OH^- \quad (2)$$

$$2Fe^{3+} + Fe^0 \longrightarrow 3Fe^{2+} \quad (3)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + 2\cdot OH \quad (4)$$

2.4.3 体系非均相反应 在均相反应中Fe^0能和H_2O_2直接生成·OH,Fe^0含有的氧化位点能够催化H_2O_2产生大量的·OH[式(5)].在XRD图谱中发现Fe^0存在吸氧腐蚀反应,产生了大量的FeOOH,FeOOH可以产生大量的表面羟基,进而催化H_2O_2产生大量的·OH.且鲁金凤等[36]研究发现FeOOH可以显著的促进H_2O_2分解,催化能力较Fe^{2+}离子更强.另外FeOOH具有一定的吸附能力和容量,具有较高的催化活性.

$$Fe^0(\text{表面}) + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + \cdot OH + OH^- \quad (5)$$

2.4.4 吸附及沉淀 由于$Fe(OH)_3$和FeOOH有一定的吸附容量,能够吸附废水中部分有机物,剩余的有机物在反应结束后会随着pH值增加而随着$Fe(OH)_3$、FeOOH的沉淀被一起吸附沉淀,进一步减少废水中有机物的量.而且随着Fe^{3+}溶出越多,其吸附有机物的总量也会逐渐提高.

综上,Fe^0具有还原性和催化性,无论是芬顿还是类芬顿反应对废水中有机污染物的去除,其反应机理主要为产生大量强氧化性的·OH将有机物氧化.故将MW-Fe^0/H_2O_2体系的反应原理总结为芬顿反应及铁氧化物-H_2O_2非均相芬顿反

应的高级氧化作用、铁基胶体对有机物的吸附沉淀,而 MW 通过对废水中分子加热强化了以上反应的进行达到了快速对渗滤液浓缩液中有机污染物去除的效果.

4　结论

4.1　MW-Fe^0/H_2O_2体系能快速对渗滤液浓缩液中有机物进行去除,在废水的初始 pH 值为 2.0,Fe^0 投加量为 0.5g/L,H_2O_2 投加量为 20mL/L,MW 功率为 400W,反应时间为 14min 时,COD、UV_{254}以及 CN 去除率分别为 58.70%、85.69%和 88.30%.

4.2　在类比实验中,不同类芬顿法处理渗滤液浓缩液的效果不同,在相同的条件下,MW-Fe^0/H_2O_2 效果最好,废水的可生化性大幅度提高,Fe^0 的缓释作用使得污泥量较 Fenton 大幅度降低.

4.3　其 MW-Fe^0/H_2O_2 体系处理渗滤液浓缩液的机理为:芬顿反应及铁氧化物-H_2O_2 非均相芬顿反应的高级氧化作用、铁基胶体对有机物的吸附沉淀,而 MW 的热效应和非热效应也加速了以上作用的进行,从而能对渗滤液浓缩液中有机污染物进行快速去除.

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家统计局.中国统计年鉴 [M]. 北京:中国统计出版社, 2016.

[2] 王东梅,刘　丹,刘庆梅,等.渗滤液反渗透浓缩液回灌出水水质变化规律的研究 [J]. 环境科学, 2014,35(7):2822-2828.

[3] Li J, Zhao L, Qin L, et al. Removal of refractory organics in nanofiltration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photo--Fenton processes. [J]. Chemosphere, 2016,146:442-449.

[4] 杨　卉,杨本芹,杨金明,等.垃圾渗滤液两级 DTRO 浓缩液生物蒸发处理研究 [J]. 中国环境科学, 2017,37(9):3437-3445.

[5] Nurhayat Degirmenci. utilization of photogypsum-fly as raw and calcined material in manufacturing of building products [J]. Construction and Building Materials, 2008,4(8):1857-1862.

[6] 陈炜鸣,张爱平,李　民,等.O_3/H_2O_2降解垃圾渗滤液浓缩液的氧化特性及光谱解析 [J]. 中国环境科学, 2017,37(6):2160-2172.

[7] 赵庆良,张　静,卜　琳. Fenton 深度处理渗滤液时 DOM 结构变化 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010,42(6):977-981.

[8] 徐苏士. UV-Fenton 工艺对垃圾渗滤液纳滤浓缩液的处理研究 [D]. 北京:清华大学, 2012.

[9] Segura Y, Martínez F, Melero J A, et al. Enhancement of the advanced Fenton process (Fe^0/H_2O_2) by ultrasound for the mineralization of phenol [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2012,s113–114(1):100-106.

[10] Ju Y, Yu Y, Wang X, et al. Environmental application of millimetre-scale sponge iron (s-Fe(0)) particles (IV): New insights into visible light photo-Fenton-like process with optimum dosage of H_2O_2 and RhB photosensitizers.[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,323(B).

[11] Chen S, Zhang H, Li S. Investigation of Mechanism Involved in TiO_2, and Photo-Fenton Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminant Sucralose in Aqueous Media [J]. Procedia Environmental Sciences, 2016,31:753-757.

[12] Qi C, Liu X, Lin C, et al. Activation of peroxymonosulfate by microwave irradiation for degradation of organic contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,315:201-209.

[13] Qi C, Liu X, Lin C, et al. Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: Kinetics, mechanism and acute toxicity [J]. Chemical Engineering Journal, 2014,249:6-14.

[14] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法 [M]. 4 版.北京:中国环境科学出版社, 2002.

[15] 张爱平,李　民,陈炜鸣,等.臭氧降解村镇垃圾中转站渗滤液中有机污染物的试验研究 [J]. 环境科学学报, 2017,37(2):694-702.

[16] Kallel M, Belaid C, Mechichi T, et al. Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron. [J]. Chemical Engineering Journal, 2009,150(2/3):391-395.

[17] Dong W, Li W, Wang G, et al. Degradation of p-Nitrophenol using magnetic Fe^0/Fe_3O_4/Coke composite as a heterogeneous Fenton-like catalyst [J]. Science of the Total Environment, 2016, 574:1326-1334.

[18] 高迎新,张　昱,杨　敏,等.Fe^{3+}或 Fe^{2+}均相催化 H_2O_2 生成羟基自由基的规律 [J]. 中国环境科学, 2006,26(2):305-309.

[19] 秦雅鑫. Fe(Ⅲ)/H_2O_2类 Fenton 体系中 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)循环调控及其降解除草剂甲草胺性能的研究 [D]. 武汉:华中师范大学, 2016.

[20] 林光辉.异相 Fenton 法降解活性艳橙 X-GN 的研究 [D]. 广州:华南理工大学, 2013.

[21] Chang M C, Shu H Y, Yu H H. An integrated technique using zero-valent iron and UV/H_2O_2 sequential process for complete decolorization and mineralization of C.I. Acid Black 24wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,138(3): 574.

[22] 冯　勇,吴德礼,马鲁铭.铁氧化物催化类 Fenton 反应 [J]. 化学进展, 2013,25(7):1219-1228.

[23] 许玉东,范良鑫,黄友福. Fenton 法处理垃圾渗滤液 MBR-NF 浓

缩液 [J]. 环境工程学报, 2014,8(9):3711-3717.
[24] Zhang H, Zhang J, Zhang C, et al. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2009,16(3): 325-30.
[25] Zalat O A, Elsayed M A. A study on microwave removal of pyridine from wastewater [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013,1(3):137-143.
[26] 李再兴,左剑恶,剧盼盼,等.Fenton 氧化法深度处理抗生素废水二级出水 [J]. 环境工程学报, 2013,7(1):132-136.
[27] 刘 柳.纳米 FeOOH/Mmt 复合材料的制备和光催化氧化有机污染物研究 [D]. 武汉:武汉理工大学, 2009.
[28] 胡 宪.普通化学 [M]. 南京:南京大学出版社, 2011.
[29] 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.
[30] Kang K H, Shin H S, Park H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications [J]. Water Research, 2002,36(16):4023-4032
[31] 崔东宇,何小松,席北斗,等.堆肥腐熟前后胡敏酸与富里酸的还原容量比较 [J]. 中国环境科学, 2015,35(7):2087-2094.
[32] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003,37(24):5701-5710.
[33] Zhang T C, Huang Y H. Profiling iron corrosion coating on iron grains in a zerovalent iron system under the influence of dissolved oxygen. [J]. Water Research, 2006,40(12):2311-2320.
[34] 廖娣劼,杨 琦,李俊錡.零价铁降解 4-氯硝基苯动力学研究 [J]. 环境科学, 2012,33(2):469-475.
[35] Luo S, Yang S G, Sun C, et al. Feasibility of a two-stage reduction/subsequent oxidation for treating Tetrabromobisphenol A in aqueous solutions [J]. Water Research, 2011,45(4):1519-28.
[36] 鲁金凤,张 涛,刘艳芳,等.负载型 FeOOH 催化臭氧氧化对 HAAsFP 的控制效果 [J]. 中国给水排水, 2010,24(19):32-35.

作者简介：张爱平(1979-),女,浙江金华人,教授,主要从事难降解有机废水的处理技术研究.发表论文 20 余篇.

《中国环境科学》喜获
中国科协精品科技期刊 TOP50 项目资助

《中国环境科学》2015 年 6 月获得中国科协精品科技期刊 TOP50 项目资助.中国科协精品科技期刊 TOP50 项目按照“以奖促建”的原则,通过以奖代补方式,遴选支持一批高端精品科技期刊,形成学科导航期刊集群.推动其加快成长为促进科技知识生产传播的重要渠道、促进学术交流的重要平台和促进学术生态建设的苗圃花坛,为我国科技期刊的发展发挥示范引领作用.经过专家评审和公示,最终确定入选的期刊均为学术影响力强、引证指标好、在学术交流与学科建设中起到重要作用、服务科技工作者成效显著、学术出版道德规范的优秀中文科技期刊.