

# 芬顿和双氧水紫外处理稳定渗滤液的光谱特征

何晶晶<sup>1,2,3</sup>, 徐延春<sup>1,2</sup>, 吕凡<sup>1</sup>, 邵立明<sup>2,3</sup>

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;

2. 同济大学 固体废物处理与资源化研究所, 上海 200092;

3. 住房和城乡建设部村镇建设司农村生活垃圾处理技术研究与培训中心, 上海 200092)

**摘要:** 为研究芬顿(Fenton)法和双氧水紫外( $H_2O_2$ -UV)法处理稳定(填埋场)渗滤液过程中不同类别有机物的去除规律,采用三维荧光光谱(3D-EEM)和254 nm波长紫外吸光度( $SUVA_{254}$ ),结合荧光区域一体化(FRI)EEM数据处理方法,分析总有机物去除水平相近条件下,两种处理方法去除不同有机物水平和组分变化的特征.结果表明:两种处理方法中,均是蛋白质类物质比腐殖质类物质优先被去除,酪氨酸类物质比色氨酸类物质优先被去除;较高的总有机碳(TOC)去除率段比低去除率段能去除更大比例的最难降解腐殖质类物质.在相近的TOC去除水平下, $H_2O_2$ -UV法比Fenton法对腐殖质类物质的去除更有效,且能更多地去除胡敏酸类物质;Fenton法处理中, $Fe^{2+}$ 投加量的增加能更多地通过絮凝沉淀作用去除胡敏酸类物质.Fenton和 $H_2O_2$ -UV作为预处理方法应用时,为了既能达到较好处理效果又能节约成本,应选择对腐殖质类物质去除率更高的 $H_2O_2$ -UV技术作为预处理方法.

**关键词:** 芬顿法; 双氧水紫外法; 稳定渗滤液; 三维荧光光谱; 254 nm 波长紫外吸光度

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

## Spectroscopic Characteristics of Mature Leachate During Fenton and $H_2O_2$ -UV Treatment Process

HE Pinjing<sup>1,2,3</sup>, XU Yanchun<sup>1,2</sup>, LÜ Fan<sup>1</sup>, SHAO Liming<sup>2,3</sup>

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Institute of Waste Treatment and Reclamation, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Centre for Technology Research and Training on Household Waste in Small Towns and Rural Area of the Ministry of Housing Urban-Rural Development (MOHURD), Shanghai 200092, China)

**Abstract:** In order to determine the removal rule of different organic matters during mature landfill leachate Fenton treatment and  $H_2O_2$ -UV treatment, the three dimensional

fluorescence excitation-emission matrix (3D-EEM) spectroscopy and specific ultraviolet light absorbance at 254 nm ( $SUVA_{254}$ ) combined with fluorescence regional integration (FRI) EEM data processing method were applied to analyze component evolution characteristics of different organic matters. The results show that both protein-like compounds rather than humic-like substances, tyrosine-like compounds rather than tryptophan-like compounds are preferentially removed by these two treatment. A greater proportion of the most difficult degradative humic-like substances is removed when TOC removal efficiency is higher. Under similar TOC removal efficiency, the  $H_2O_2$ -UV method is more effective to eliminate humic-like substances than the Fenton method, and can eliminate more humic-acid-like compounds. In Fenton treatment, more humic-acid-like compounds can be precipitated with an increasing dosage of  $Fe^{2+}$ . The  $H_2O_2$ -UV method should be chosen as the pretreatment method because of its higher humic-like substances removal efficiency in order that not only a better treatment result can be achieved, but also more cost can be saved.

**Key words:** Fenton method;  $H_2O_2$ -UV method; mature leachate; three dimensional fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy; specific ultraviolet light absorbance at 254 nm

生活垃圾填埋龄较长的渗滤液,5日生化需氧量与化学需氧量的质量浓度比一般小于0.1<sup>[1-2]</sup>,基本达到生物稳定,简称为稳定渗滤液<sup>[3]</sup>.此类渗滤液难以通过生物法进行有效处理<sup>[4]</sup>,目前大多需要采用纳滤和反渗透处理;但是,这些膜处理技术没有污染物降解功能,污染物富集于处理产生的浓缩液中,需要二次处置.高级氧化(advanced oxidation processes, AOPs)方法则具有污染物分解功能,在适

当的控制条件下,可将难降解的大分子有机物部分分解为易降解的小分子有机物<sup>[5-7]</sup>,可与生物处理衔接,低成本地提高稳定渗滤液的有机物降解水平,这是 AOPs 技术应用发展的主要方向.因此,需要研究 AOPs 处理条件对稳定渗滤液中不同类别有机物的降解规律.

芬顿(Fenton)法和双氧水紫外( $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV)法是 AOPs 技术中代表性的两种处理方法<sup>[8-9]</sup>.目前的研究中,Fenton 和  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 对渗滤液的处理效果仍主要以化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)、总有机碳(total organic carbon, TOC)和 5 日生化需氧量(biochemical oxygen demand for five days,  $\text{BOD}_5$ )<sup>[10-14]</sup>等综合性有机物总量指标进行表征.这些综合性指标不能反映溶解性有机物(dissolved organic matters, DOM)种类的变化.相比而言,采用荧光光谱<sup>[15]</sup>和 UV-Vis (ultraviolet-visible, 紫外-可见光)吸收光谱<sup>[16-17]</sup>测试渗滤液的 DOM,能从化学结构角度解析 DOM 的种类变化;采用荧光区域一体化(fluorescence regional integration, FRI)方法处理三维荧光光谱(three dimensional fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy, 3D-EEM)谱图,可实现对有机物的定性定量分析.254 nm 波长紫外吸光度(specific ultraviolet light absorbance at 254nm,  $\text{SUVA}_{254}$ )反映了总有机物中具有芳香结构物质的比例,可间接体现 DOM 的腐殖化程度.故在 AOPs 处理稳定渗滤液过程中,研究 EEM 特征性指标和  $\text{SUVA}_{254}$  的变化,可以辨别不同结构有机物的组成变化规律,提供探究其处理机制的依据.EEM 已成功应用于污水处理厂出水及医药废水的 Fenton<sup>[18]</sup>和  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV<sup>[19]</sup>处理过程中痕量个人护理品去除的研究; $\text{SUVA}_{254}$ 也已应用于表征面包发酵工业污水 Fenton 脱色处理过程中的腐殖质类物质含量<sup>[20]</sup>;Wang 等<sup>[21]</sup>还研究了  $\text{SUVA}_{254}$  在  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理地表水和地下水自然有机物质中腐殖酸的去除变化.而同时应用有机物总量指标、EEM 特征性指标和  $\text{SUVA}_{254}$  分析稳定渗滤液的 Fenton 和  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理过程中,DOM 分类去除特征的研究还较为鲜见.

本文以生活垃圾填埋场的稳定渗滤液为研究对象,以 TOC 去除率为总有机物去除指标,对比分析了相近 TOC 去除水平下,Fenton 法和  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 法处理稳定渗滤液的 EEM 特征性指标和  $\text{SUVA}_{254}$  的变化规律,探讨了两种处理方法对稳定渗滤液中不同种类有机物的去除特征.可为 Fenton 法或  $\text{H}_2\text{O}_2$ -

UV 法预处理稳定渗滤液、提高其可生化性的技术应用提供依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验所用渗滤液取自上海市某生活垃圾填埋场,其填埋龄为 24 年.经 4 000g 离心后,测得渗滤液的  $\text{COD}_\text{Cr}$  质量浓度为  $(976 \pm 11) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , TOC 质量浓度为  $(276 \pm 2) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{BOD}_5$  与  $\text{COD}_\text{Cr}$  质量浓度比为  $0.143 \pm 0.002$ .具备稳定渗滤液的典型水质特征.

### 1.2 实验方法

Fenton 和  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 两种处理方法中的实验参数均通过对相关文献中处理条件进行总结后确定.

#### 1.2.1 Fenton 处理实验条件

取 150 mL 经 4 000g 离心后的渗滤液,加入至 250 mL 锥形瓶中,用  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 调节 pH 值为 3.5~4.0,再根据测得的 4 000g 离心后渗滤液的 TOC 值和设定的  $w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$  与 TOC 的质量比,见表 1),加入一定量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,根据设定的  $w(\text{H}_2\text{O}_2)/w(\text{Fe})$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$  与 Fe 的质量比,见表 1),加入一定量的  $\text{FeCl}_2$ .然后,用铝箔封口后,置于振荡培养箱(SPX-250-2-S,上海跃进医疗器械厂)中,于  $25^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下震荡 1 h,再用  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 调节 pH 值为 7.0~7.5.每组实验设三平行.

表 1 Fenton 处理实验条件

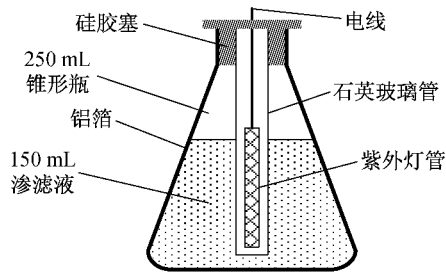
实验组号	pH 值	$w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}}$	$w(\text{H}_2\text{O}_2)/w(\text{Fe})$
$w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}}=3$	3.5~4.0	3	1,2,5,10,20
$w(\text{H}_2\text{O}_2)/w(\text{Fe})=2.5$	3.5~4.0	1,3,6,10	2.5

#### 1.2.2 $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理实验条件

取 150 mL 经 4 000g 离心后的渗滤液,加入 250 mL 锥形瓶中,用  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 调节 pH 值为 3.5~4.0,再根据测得的 TOC 值和设定的  $w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}}$  (见表 2),加入一定量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ .放入 10 W 的紫外灯管(GPH212T5L-10W,宁波榭光电子有限公司)后,用硅胶塞封口,具体装置见图 1.置于振荡培养箱(SPX-250-2-S,上海跃进医疗器械厂)中,于  $25^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  震荡.震荡处理时间见表 2.然后,

表 2  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理实验条件

实验组号	pH 值	处理时间/h	$w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}}$
$w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}}=3$	3.5~4.0	1,2,4,6,8	3
$w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}}=6$	3.5~4.0	1,2,4,6,8	6
$w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}}=10$	3.5~4.0	1,2,4,6,8	10

图1  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理的实验装置图Fig.1 Experimental setup in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV treatment

用  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 调节 pH 值为 7.0~7.5. 每组实验设三平行.

### 1.3 测试指标

采用 COD 测定仪 (HACH, 美国) 测定  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ . 采用 BOD 自动测定仪 (OxiTop IS 12, WTW, 美国) 测定  $\text{BOD}_5$ , 测试瓶置于  $20^\circ\text{C}$  生化培养箱 (SPX-250B-Z, 上海博讯实业有限公司) 中, 培养 5 d 后测定. 采用 TOC 测定仪 (TOC-V, Shimadzu, 日本) 测定 TOC. 采用荧光分光光度计 (Cary Eclipse, Varian, 美国) 的扫描模式记录 EEM 荧光光谱, 参照 Zheng 等<sup>[22]</sup> 的方法测试, 并整理数据.  $\text{SUVA}_{254}$  为液体样品在 254 nm 下吸光度和 TOC 的比值, 其单位为  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , 利用 Shao 等<sup>[23]</sup> 提出的方法测试.

### 1.4 数据分析方法

采用 Chen 等<sup>[24]</sup> 提出的荧光区域一体化 (fluorescence regional integration, FRI) 分析方法, 将 EEM 光谱划分为 5 个区域. 5 个激发-发射区域分别为: (I) 酪氨酸类物质区,  $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$  (激发波长/发射波长) = (200~250) nm/(290~330) nm; (II) 色氨酸类物质区,  $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$  = (200~250) nm/(330~380) nm; (III) 富里酸类物质区,  $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$  = (200~250) nm/(380~550) nm; (IV) 微生物副产品区,  $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$  = (250~400) nm/(290~380) nm; (V) 胡敏酸类物质区,  $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$  = (250~400) nm/(380~550) nm. 每个区域的荧光响应百分比  $P_{i,n}$  ( $i$  为指定区域所代表的特定结构物质,  $n$  为每个区域的荧光数据点数), 可以定量反映指定区域所代表的特定结构物质的相对丰度. 其中,  $P_{\text{I},n}$  表示酪氨酸类物质的相对丰度,  $P_{\text{II},n}$  表示色氨酸类物质的相对丰度,  $P_{\text{III},n}$  表示富里酸类物质的相对丰度,  $P_{\text{IV},n}$  表示微生物副产物类物质的相对丰度,  $P_{\text{V},n}$  表示胡敏酸类物质的相对丰度. 因此, 可用  $P_{\text{III},n} + P_{\text{V},n}$  表示 DOM 中腐殖质类物质的相对丰度,  $P_{\text{I},n} + P_{\text{II},n}$  表示蛋白质类物质的相对丰度;  $(P_{\text{III},n} + P_{\text{V},n}) / (P_{\text{I},n} + P_{\text{II},n})$ , 可反映 DOM 中腐殖质类物质和蛋白质类物质的相对含量;  $P_{\text{V},n} /$

$P_{\text{III},n}$ , 可反映腐殖质类物质中胡敏酸类物质和富里酸类物质的相对含量;  $P_{\text{II},n} / P_{\text{I},n}$ , 可反映蛋白质类物质中色氨酸类物质和酪氨酸类物质的相对含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同 Fenton 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理条件下稳定渗滤液的 TOC 去除率

不同 Fenton 和  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理条件下稳定渗滤液的工况编号及 TOC 去除率分别见表 3 和表 4.

表 3 不同 Fenton 处理条件下稳定渗滤液的工况编号和 TOC 去除率

Tab.3 Serial number and TOC removal efficiency of mature leachate when treated under different Fenton treatment conditions

$w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}}$	$w(\text{H}_2\text{O}_2)/w(\text{Fe})$	工况编号	TOC 去除率/%
3	1.0	F1	52.87 (5.23)
3	2.5	F2	50.69 (4.68)
3	10.0	F3	39.66 (1.93)
3	20.0	F4	32.77 (1.66)
1	2.5	F5	39.57 (3.61)
6	2.5	F6	57.23 (1.19)
10	2.5	F7	63.60 (0.26)

注: 括号中数值代表标准差.

表 4 不同  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理条件下稳定渗滤液的工况编号和 TOC 去除率

Tab.4 Serial number and TOC removal efficiency of mature leachate when treated under different  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV treatment conditions

$w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}}$	处理时间/h	工况编号	TOC 去除率/%
3	1	H1	2.78 (0.53)
3	2	H2	9.22 (0.41)
3	4	H3	15.50 (2.64)
3	6	H4	17.17 (4.21)
3	8	H5	27.05 (3.72)
6	8	H6	39.60 (5.12)
10	8	H7	51.52 (2.56)

注: 括号中数值代表标准差.

由表 3 和表 4 可见, Fenton 和  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理中稳定渗滤液的 TOC 去除率均与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加比 ( $w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}}$ ) 呈正相关关系; Fenton 和  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 两种方法均在  $w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}} = 10$  时取得最大的 TOC 去除率 (分别为 63.60% 和 51.52%). Fenton 与  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理比较, 相同  $w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}}$  时, Fenton 处理的 TOC 去除率明显高于  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理, 即使将  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 的处理时间延长至 8 h 也没有改变这种状况; 而且, 在  $w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}}$  一定的条件下, 降低  $w(\text{H}_2\text{O}_2)/w(\text{Fe})$  的比值 (增加  $\text{Fe}^{2+}$  投加), TOC 去除率也相应提高. 这一现

象表明, Fenton 处理中投加  $\text{Fe}^{2+}$  具有催化和协同去除有机物的双重作用<sup>[4]</sup>, 两种处理方法及 Fenton 处理中  $w(\text{H}_2\text{O}_2)/w(\text{Fe})$  的不同比例均可使有机物的去除途径产生差异. 为调控处理出水的组成条件, 应进一步分析处理方法和条件对有机物分类去除的影响.

## 2.2 相近 TOC 去除水平 Fenton 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理出水的有机物光谱特征

为在一个相对统一的基准下比较处理方法和条件对有机物分类去除的影响, 选择 TOC 去除率基本一致的工况, 对照分析其 EEM 特征峰值和  $\text{SUVA}_{254}$  的异同, 以讨论有机物分类去除的特征. 虽然 DOM

中还存在一些不具有芳香结构的非荧光基团类物质不能被三维荧光光谱和  $\text{SUVA}_{254}$  所表征, 但二者所体现的芳香类物质的变化可代表性反映稳定渗滤液中难降解有机物的去除转化规律, 从而总体了解处理过程水质的特征性变化.

### 2.2.1 TOC 去除水平为 40% 工况条件下 Fenton 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理出水的有机物光谱特征

据表 3 和表 4, F3, F5 和 H6 三个工况的 TOC 去除率基本一致, 均接近 40%. 这三个工况处理出水的 EEM 特征峰值和各峰值的比值以及  $\text{SUVA}_{254}$  见图 2. 其中 R 为原稳定渗滤液的工况编号.

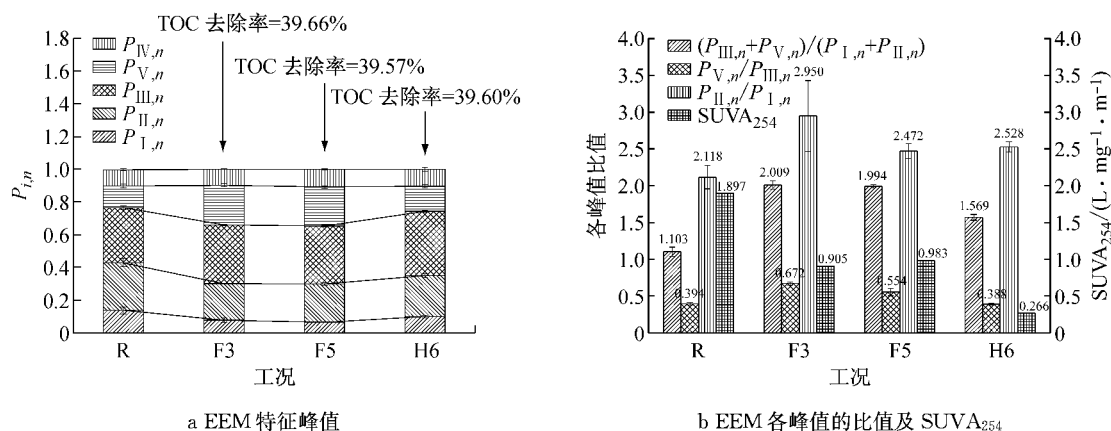


图 2 TOC 去除水平为 40% 时不同 Fenton 和  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理条件下稳定渗滤液的光谱特征

Fig. 2 Spectroscopic characteristics of mature leachate under different Fenton and  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV treatment conditions at a TOC removal efficiency of about 40%

由图 2a 可见, TOC 去除率均为约 40% 时各工况的出水与稳定渗滤液原水比较,  $P_{I,n}$  和  $P_{II,n}$  下降,  $P_{III,n}$  和  $P_{V,n}$  上升, 而  $P_{IV,n}$  基本不变. 结果表明, Fenton 和  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理出水 DOM 中蛋白质类物质的相对含量均减少, 腐殖质类物质的相对含量增加(参见图 2b 中  $(P_{III,n}+P_{V,n})/(P_{I,n}+P_{II,n})$  的变化), 相对于分子量较大、结构比较稳定的腐殖质类物质, 两种处理方法均更易于去除易被氧化的蛋白质类物质; 同样, 两种方法处理后的  $P_{II,n}/P_{I,n}$  均比原渗滤液增大, 即蛋白质类物质中, 两种方法均是优先去除酪氨酸类物质; 代表中间分子量的  $P_{IV,n}$  不变, 则可能是因为其既被氧化为了更简单的分子, 同时更复杂的有机物分解产生了此类中间产物, 反应过程稳定的条件下, 其比例相对不变.

两种处理方法比较,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理出水的  $(P_{III,n}+P_{V,n})/(P_{I,n}+P_{II,n})$  和  $\text{SUVA}_{254}$  均更低, 说明  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 法比 Fenton 法对腐殖质类物质去除更有效. 比较两种处理方法出水的  $P_{V,n}/P_{III,n}$ , Fenton 处理后的  $P_{V,n}/P_{III,n}$  比原渗滤液增大,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处

理后的  $P_{V,n}/P_{III,n}$  比原渗滤液略微减小, 表明  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理比 Fenton 处理能更多地去除胡敏酸类物质, 这也与两种处理出水的  $\text{SUVA}_{254}$  值差异一致. 这一结果与 Fenton 兼具絮凝沉淀作用可直接去除大分子物质的概念有些差异, 原因可能是在该 TOC 去除水平下,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 法对胡敏酸类物质的氧化效率超过了 Fenton 法对其的沉淀效率.

Fenton 处理中, 在  $w(\text{H}_2\text{O}_2)/w(\text{Fe}) = 2.5$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}} = 1$  时,  $P_{V,n}/P_{III,n}$  值比  $w(\text{H}_2\text{O}_2)/w(\text{Fe}) = 10$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}_2)/w_{\text{TOC}} = 3$  时要小, 即相近的 TOC 去除水平下, 相较于富里酸类物质,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量低、 $\text{Fe}^{2+}$  投加量高的条件下比  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量高、 $\text{Fe}^{2+}$  投加量低的条件下能更多地去除分子量更大、结构更加稳定的胡敏酸类物质, 这体现了  $\text{Fe}^{2+}$  投加量高时 Fenton 处理更强的絮凝沉淀作用<sup>[11]</sup>.

### 2.2.2 TOC 去除水平为 50% 工况条件下 Fenton 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 处理出水的有机物光谱特征

据表 3 和表 4, F1, F2 和 H7 三个工况的 TOC 去除率均接近 50% (50%~53%), 这三个工况处理

出水的 EEM 特征峰值和各峰值的比值,及  $SUVA_{254}$

见图 3.

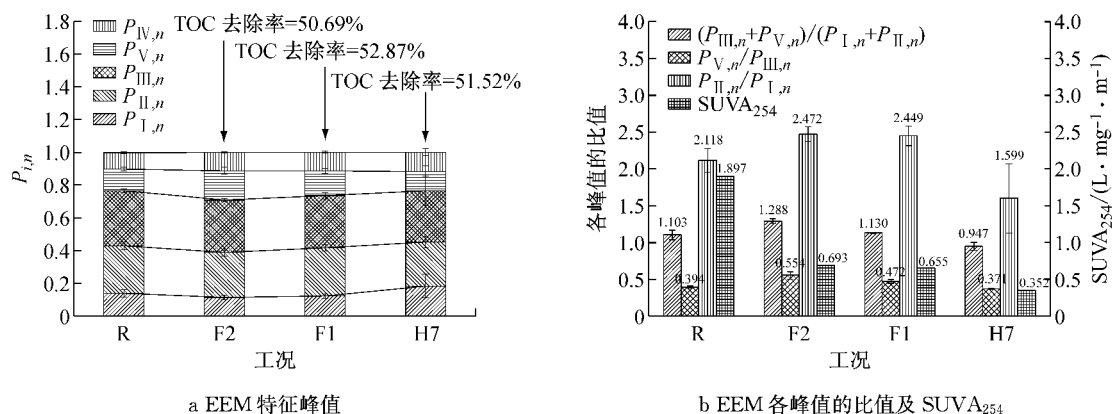


图3 TOC去除水平为50%时不同Fenton和 $H_2O_2$ -UV处理条件下稳定渗滤液的光谱特征

Fig.3 Spectroscopic characteristics of mature leachate under different Fenton and  $H_2O_2$ -UV treatment conditions at a TOC removal efficiency of about 50%

图3a为TOC去除率大致为50%时,Fenton和 $H_2O_2$ -UV处理出水与渗滤液原水对比的EEM特征峰值的相对丰度变化.可见,与TOC去除率为40%时比较(图2a),出水中腐殖质类物质的相对含量均相应减少;Fenton处理后的 $(P_{III,n}+P_{V,n})/(P_{I,n}+P_{II,n})$ (图3b)较原水增大,但幅度明显小于TOC去除率为40%时,而 $H_2O_2$ -UV处理后的 $(P_{III,n}+P_{V,n})/(P_{I,n}+P_{II,n})$ 反而较原水下降.相对应地,由图3b可见,Fenton处理后的 $P_{V,n}/P_{III,n}$ 比渗滤液原水增大, $H_2O_2$ -UV处理后的 $P_{V,n}/P_{III,n}$ 则比原水略减小.上述结果表明,两种处理在达到较高TOC去除水平时,DOM去除途径有一定的变化,腐殖质类物质去除的比例逐步升高.其中, $H_2O_2$ -UV法能去除更高比例的胡敏酸类物质, $SUVA_{254}$ 值也更低.根据徐苏云等<sup>[11]</sup>的研究,随着 $Fe^{2+}$ 投加量的增加,絮凝沉淀作用对有机物的去除增强;两种Fenton处理条件比较, $w(H_2O_2)/w(Fe)$ 更低者的 $(P_{III,n}+P_{V,n})/(P_{I,n}+P_{II,n})$ 和 $P_{V,n}/P_{III,n}$ 均更低;故分子量更大、结构更加复杂的腐殖质类物质和胡敏酸类物质更多地被絮凝沉淀去除.

### 2.3 Fenton法和 $H_2O_2$ -UV法作为预处理方法的条件选择

上述实验结果显示,Fenton和 $H_2O_2$ -UV处理稳定渗滤液时,在较高的TOC去除率段(大于50%)比低去除率段(小于40%)能去除更高比例的最难降解DOM(腐殖质类物质),对于这种趋势也延伸至更高的去除率(工况F6:去除率57.23%, $(P_{III,n}+P_{V,n})/(P_{I,n}+P_{II,n})=1.04$ ;工况F7:去除率63.60%, $(P_{III,n}+P_{V,n})/(P_{I,n}+P_{II,n})=0.920$ ).而化学氧化作为与生物处理衔接的预处理技术,应较

高比例地去除难降解DOM.因此,Fenton和 $H_2O_2$ -UV作为预处理方法应用时,应选择可达到较高TOC去除率(如大于50%)的操作条件.但是,更高的去除率也意味着更多的药剂消耗和成本.据此分析,在Fenton和 $H_2O_2$ -UV两种方法中,应选择对DOM中腐殖质类物质去除率更高的 $H_2O_2$ -UV技术作为预处理方法.

## 3 结论

(1) 两种处理方法中,均是蛋白质类物质比腐殖质类物质优先被去除;蛋白质类物质中,均是酪氨酸类物质比色氨酸类物质优先被去除;微生物副产物的相对含量基本不变.两种处理在达到较高TOC去除水平时,DOM去除途径有一定的变化,较高的TOC去除率段(大于50%)比低去除率段(小于40%)能去除更高比例的最难降解DOM(腐殖质类物质).

(2) 在相近的TOC去除水平下, $H_2O_2$ -UV法比Fenton法对腐殖质类物质的去除更有效,且能更多地去除胡敏酸类物质;Fenton处理中,相较于富里酸类物质, $Fe^{2+}$ 投加量的增加能更多地通过絮凝沉淀作用去除胡敏酸类物质.

(3) 紫外光谱分析结果表明,两种方法处理稳定渗滤液后,DOM中具有芳香性类物质的比例下降,腐殖化程度降低,并且在相近TOC去除水平下, $H_2O_2$ -UV处理后比Fenton处理后稳定渗滤液的腐殖化程度要低.

(4) Fenton和 $H_2O_2$ -UV作为预处理方法应用时,应选择可达到较高TOC去除率(如大于50%)

的操作条件.同时,为节约药剂消耗和减少成本,在两种方法中,应选择对 DOM 中腐殖质类物质去除率更高的  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV 技术作为预处理方法.

### 参考文献:

- [1] Reinhart D R, Townsend T G. Landfill bioreactor design and operation[M]. Boca Raton: The Chemical Rubber Company Press, 1997.
- [2] Reinhart D R, Grosh C J. Analysis of Florida MSW landfill leachate quality [R]. Gainesville: University of Central Florida, Civil and Environmental Engineering Department, 1998.
- [3] Batarseh E S, Reinhart D R, Daly L. Liquid sodium ferrate and Fenton's reagent for treatment of mature landfill leachate [J]. Journal of Environmental Engineering, 2007, 133(11): 1042.
- [4] Yang D. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1/2): 334.
- [5] Wiszniewski J, Robert D, Surmacz-Gorska J, *et al.* Landfill leachate treatment methods: A review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2006, 4(1): 51.
- [6] Oller I, Malato S, Sanchez-Perez J A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review [J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(20): 4141.
- [7] Silva T F C V, Fonseca A, Saraiva I, *et al.* Biodegradability enhancement of a leachate after biological lagooning using a solar driven photo-Fenton reaction, and further combination with an activated sludge biological process, at pre-industrial scale [J]. Water Research, 2013, 47(10): 3543.
- [8] ZHANG Guoliang, QIN Lei, QIN Meng, *et al.* Aerobic SBR/reverse osmosis system enhanced by Fenton oxidation for advanced treatment of old municipal landfill leachate [J]. Bioresource Technology, 2013, 142: 261.
- [9] Morais J L D, Zamora P P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 123(1/2/3): 181.
- [10] 唐琼瑶, 何晶晶, 徐苏云, 等. 新鲜渗滤液与长填埋龄渗滤液的 Fenton 处理过程特征 [J]. 环境科学, 2008, 29(11): 3258. TANG Qiongyao, HE Pinjing, XU Suyun, *et al.* Comparison of the treatment performance in fresh and mature landfill leachates by Fenton process [J]. Environmental Science, 2008, 29(11): 3258.
- [11] 徐苏云, 何晶晶, 唐琼瑶, 等. Fenton 法处理类长填埋龄渗滤液的氧化和絮凝作用 [J]. 环境科学研究, 2008, 21(4): 20. XU Suyun, HE Pinjing, TANG Qiongyao, *et al.* Roles of oxidation and coagulation during Fenton treatment of mature leachate [J]. Research of Environmental Sciences, 2008, 21(4): 20.
- [12] Lopez A, Pagano M, Volpe A, *et al.* Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate [J]. Chemosphere, 2004, 54(7): 1005.
- [13] Naumczyk J, Prokurat I, Marcinowski P. Landfill leachates treatment by  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , modified Fenton, and modified photo-Fenton methods [J]. International Journal of Photoenergy, 2012, 20(5): 402.
- [14] Boumechhour F, Rabah K, Lamine C, *et al.* Treatment of landfill leachate using Fenton process and coagulation/flocculation [J]. Water and Environment Journal, 2013, 27(1): 114.
- [15] Antunes M C G, da Silva J C G E. Multivariate curve resolution analysis excitation-emission matrices of fluorescence of humic substances [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 546(1): 52.
- [16] Hunger M, Weitkamp J. In situ IR, NMR, EPR, and UV/Vis spectroscopy: Tools for new insight into the mechanisms of heterogeneous catalysis [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2001, 40(16): 2954.
- [17] Vieyra F E M, Palazzi V I, de Pinto M I S, *et al.* Combined UV-Vis absorbance and fluorescence properties of extracted humic substances-like for characterization of composting evolution of domestic solid wastes [J]. Geoderma, 2009, 151(3/4): 61.
- [18] Li W, Nanaboina V, Zhou Q X, *et al.* Changes of excitation/emission matrixes of wastewater caused by Fenton-and Fenton-like treatment and their associations with the generation of hydroxyl radicals, oxidation of effluent organic matter and degradation of trace-level organic pollutants [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 244/245(2): 698.
- [19] Puspita P, Roddick F A, Porter N A. Decolourisation of secondary effluent by UV-mediated processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(2): 464.
- [20] Pala A, Erdem G. Decolorization of a baker's yeast industry effluent by Fenton oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 127(1/2/3): 141.
- [21] Wang G, Hsieh S, Hong C. Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide [J]. Water Research, 2000, 34(15): 3882.
- [22] Zheng W, Lü F, Khamphue P, *et al.* Relationship between anaerobic digestion of biodegradable solid waste and spectral characteristics of the derived liquid digestate [J]. Bioresource Technology, 2014, 161: 69.
- [23] SHAO Zhenghao, HE Pinjing, ZHANG Dongqing, *et al.* Characterization of water-extractable organic matter during the biostabilization of municipal solid waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3): 1191.
- [24] 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 and Technology, 2003, 37(24): 5701.