

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201805044



# 锆柱撑膨润土负载纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 多相类芬顿处理老龄垃圾渗滤液

马翠, 刘亚琦, 张寒旭, 袁鹏飞, 何争光

(郑州大学 水利与环境学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 采用共沉淀法制备锆柱撑膨润土负载纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$ ) 磁性催化剂, 并将其应用于多相类芬顿反应处理老龄垃圾渗滤液. 研究表明: 当催化剂质量浓度为  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 初始 pH 值为 2, 过氧化氢浓度为  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 化学需氧量(COD)去除率提高到 68%, 5 日生化需氧量( $\text{BOD}_5$ )与化学需氧量(COD)的比值达到 0.27. 由气相色谱-质谱(GC-MS)分析可知, 催化反应对杂环化合物和醚化合物均具有良好的去除效果; 同时, 酚类化合物的比例从 50.00% 下降到 19.68%, 有效地降低出水的芳香性化程度. 由三维荧光光谱(3D-EEM)分析可知, 荧光强度显著下降, 腐殖酸类和富里酸类物质在催化降解过程中得到有效去除.

**关键词:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$ ; 老龄垃圾渗滤液; 非均相催化剂; 类芬顿; 共沉淀法

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2018)06-0844-07

## Fenton-Like Process on Treating Stabilized Old Landfill Leachate by Nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Decorated Zr-Pillared Bentonite as Catalyst

MA Cui, LIU Yaqi, ZHANG Hanxu,  
YUAN Pengfei, HE Zhengguang

(School of Water Resources and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** A novel magnetic catalyst composed of nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  decorated Zr pillared bentonite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$ ) was successfully prepared by coprecipitation and then investigated in the Fenton-like process treating the stabilized landfill leachate. The research suggests that the removal efficiency of chemical oxygen demand (COD) increased to 68% and  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  was 0.27 with the catalyst dosage of  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , initial pH value of 2 and peroxide concentration of  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . According to gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS), Fenton-like reaction with  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-Bentonite}$  had an excellent removal performance for almost all the heterocyclic compounds and the ether compounds. Meanwhile, the proration of the phenolic compounds decreased greatly from 50.00% to 19.68%, illustrating lowering the aromaticity efficiently. The fluorescence spectra of three dimensional-excitation emission matrix fluorescence spectroscopy (3D-EEM) indicated that the fluorescence intensity decreased dramatically and the UV humic-like and fulvic-like substances were removed effectively during the catalytic degradation.

收稿日期: 2018-05-24

通信作者: 何争光(1963-), 教授, 博士, 主要从事水污染控制理论与技术, 水处理高级氧化技术, 以及新技术、新工艺和新材料的开发的研究. E-mail: hezhengguang163@163.com.

基金项目: 国家十三五水专项(2017ZX07602-001-002)

**Keywords:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$ ; old landfill leachate; heterogeneous catalyst; Fenton-like; coprecipitation

均相芬顿和类芬顿方法均能有效降解水中难降解的有机物,但是二者均存在一些缺点,如出水中含有大量的铁离子,造成色度增加、产泥量增大、催化剂无法回收与利用等问题<sup>[1-2]</sup>,而多相类芬顿反应能够克服上述缺点.目前,用磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒作为催化剂的非均相 Fenton 方法已经广泛地应用于废水处理之中<sup>[3]</sup>.磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  不仅能吸附和催化降解污染物,而且在外加磁场的作用下可以分离回收<sup>[4]</sup>,因而在环境工程中,被广泛应用于处理难降解有机物<sup>[5-10]</sup>.但是,由于纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的团聚作用,导致其有效比表面积大大减少,进一步使其反应活性也降低.因此,如何解决纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的团聚问题是目前面临的一个挑战.膨润土由于其特殊的空间结构而具有极强的吸附性、交换性和高比表面积<sup>[11-12]</sup>,因此,适合作为纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的载体材料.  $\text{Zr}^{4+}$  可以在酸性条件下,通过水解作用进入膨润土层间,形成较大的表面积和孔隙体积.但目前仍缺乏有关使用铅柱撑膨润土负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒处理实际渗滤液的相关研究,而老龄垃圾渗滤液因成分复杂、重金属含量较高<sup>[13]</sup>、难降解物质浓度高<sup>[14]</sup>、5 日生化需氧量与化学需氧量的比值( $\text{BOD}_5/\text{COD}$ )极低( $<0.01$ )、可生化性差<sup>[15]</sup>及具有生物毒性<sup>[16]</sup>,是常规生物工艺难处理的废水之一<sup>[17]</sup>.因此,本文将主要研究纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负载铅柱撑膨润土催化降解老龄垃圾渗滤液的降解效率.

# 1 实验部分

## 1.1 实验原料

七水合硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )、无水乙醇、八水合氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ),以上实验原料均为分析纯(AR).

## 1.2 铅柱撑膨润土的制备

在阳离子交换过程中,将  $\text{Zr}^{4+}$  柱撑到自然膨润土里以制备铅柱撑膨润土<sup>[18]</sup>.取 5.0 g Zr-B 加到 1 L 的蒸馏瓶中,再在蒸馏瓶中加入 750 mL 蒸馏水,搅拌;用  $\text{N}_2$  气流吹脱 20 min,以去除蒸馏瓶中的空气,再将蒸馏瓶置于 90 ℃ 的水浴装置中,接着取 27.801 g 的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  加入到蒸馏瓶中.取 8.0 g  $\text{NaOH}$  和 8.0 g  $\text{NaNO}_3$  溶于 250 mL 的蒸馏水中,用蠕动泵缓慢( $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )将二者混合溶液加入到蒸馏瓶中,同时用超声波搅拌;蒸馏瓶水浴加热 1 h 后,冷却到室温,在整个过程中始终保持通入  $\text{N}_2$ .蒸馏瓶中的沉积物用磁铁吸附分离,并在超声波的处理下,用去离子水和乙醇反复交替冲洗 5 遍.将制备好的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$  在 60 ℃ 的真空烘箱中干燥 12 h.

## 1.3 样品的表征

采用 D8 Advance-X 型射线衍射仪和 Davinci Design-X 型射线衍射仪(德国 Bruker 公司)进行 X 射线衍射(XRD)测试( $\text{Cu}$  靶,  $K_\alpha$ ,  $\lambda=0.154 \text{ nm}$ ,  $U=40 \text{ kV}$ ,  $I=30 \text{ mA}$ ).采用 Nova Nano SEM 型场发射扫描电子显微镜(德国 FEI 公司)观察样品形貌.

## 1.4 垃圾渗滤液的非均相催化实验

实验垃圾渗滤液取自河南省郑州市某填埋时间超过 10 a 的垃圾填埋场.渗滤液的特性有:pH 值为 7.9~8.2;COD 值为  $1\,582\sim1\,679 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{BOD}_5$  值为  $40\sim75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{NH}_3\text{-N}$  质量浓度为  $702\sim785 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{NO}_3\text{-N}$  质量浓度为  $232\sim268 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{NO}_2\text{-N}$  质量浓度为  $2.5\sim8.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;总氮(TN)质量浓度为  $802\sim1\,099 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

催化反应采取序批式实验,在室温( $25\pm1$ ) ℃ 下,取 6 个 250 mL 烧瓶,分别编号为 1~6.具体有如下 3 个操作步骤.

- 1) 在 6 个烧瓶中分别加入  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,并将 100 mL 渗滤液的 pH 值调节至 3.
- 2) 加入一定量( $0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )的固体催化剂,以及加入过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  启动降解反应,反应时间为 4 h,确定最佳催化剂投加量.在最经济催化剂投加量的条件下,按照上述实验步骤,分别将 100 mL 渗滤液的 pH 值调至不同水平(2,4,5,7,8,9),考察其对催化反应的影响.
- 3) 在催化剂和 pH 值最佳的条件下,加入不同浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0.025, 0.050, 0.100, 0.150, 0.200$

mmol · L<sup>-1</sup>),考察其对渗滤液化学需氧量(COD)及可生化性的影响.

传统芬顿实验条件与上述最佳实验条件一致.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征分析

样品的 XRD 谱图,如图 1 所示. 图 1 中:曲线 a,b,c,d 分别代表膨润土(Bent),Zr-B,纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zr-B. 由图 1 可知:曲线 a 中,膨润土的 *d*<sub>001</sub>特征峰出现在 2θ=7.5°处,根据布拉格公式得出自然膨润土的层间距为 1.58 nm;曲线 b 中,铅柱撑膨润土的 *d*<sub>001</sub>特征峰出现在 2θ=6.8°处,经过柱撑之后,层间距增大为 1.88 nm;曲线 c,d 中,纯 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 8 个特征峰分别出现在 2θ 为 18.5°,30.7°,35.6°,37.8°,43.6°,53.8°,58.7°和 62.6°时,与晶面衍射(JCPDS No. 3-863)的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 标准谱峰吻合,说明制备的纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒结晶形态良好;曲线 d 中,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zr-B 的 XRD 谱图为铅柱撑膨润土和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的相互叠加,并没有出现新的衍射峰,表明膨润土结合的铁是以 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的形式存在,没有生成其他物质,计算得到的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zr-B 层间距为 1.71 mm. 这可能是因为部分 Fe 进入膨润土层间,使 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zr-B 的层间距较铅柱撑膨润土略有降低.

2.2 SEM 表征分析

样品的扫描电子显微镜(SEM)图,如图 2 所示. 由图 2(a)可知:自然状态下的膨润土呈现出明显的层状结构,表面没有显著的孔隙结构,光滑平整. 由图 2(b)可知:经过铅柱撑后,膨润土表面变得粗糙且

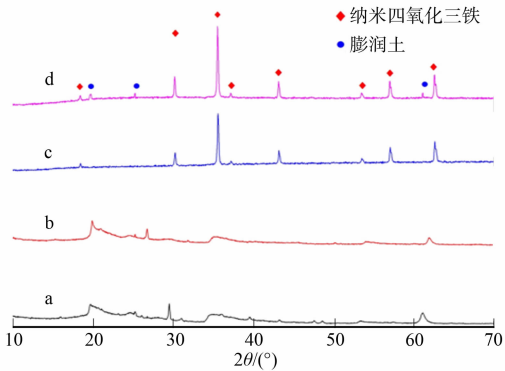
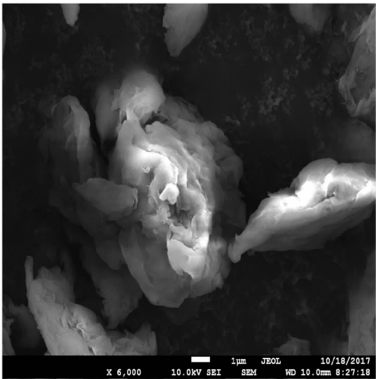
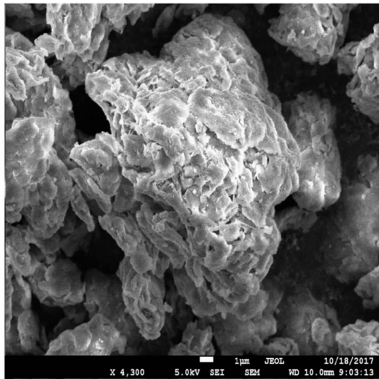


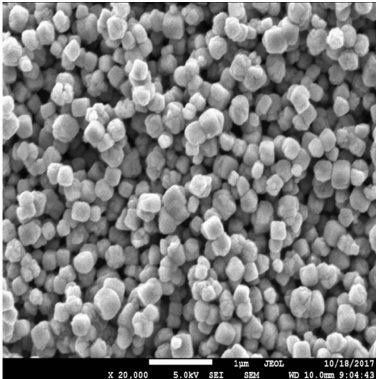
图 1 样品的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD spectra of samples



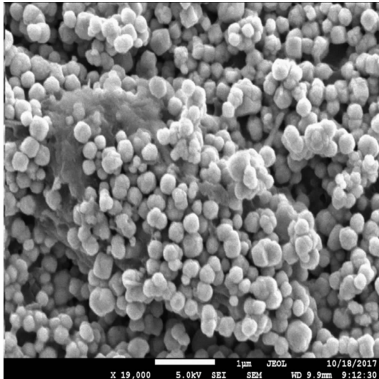
(a) Bent(膨润土)



(b) Zr-B



(c) 纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



(d) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zr-B

图 2 样品的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM photographs of samples

多孔,但仍具有一定的层状结构.实验制备的纯纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  大部分呈现为球状,并且出现严重的团聚现象,但使用铅柱撑膨润土负载纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  之后(图 2(d)), $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒较均匀地负载在铅柱撑膨润土表面,并没有出现明显的团聚现象.由图 2(c),(d)可知:纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒粒径与  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$  中的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒粒径相差不大,均为 30 nm 左右.

### 2.3 催化剂质量浓度对 COD 去除率的影响

催化剂质量浓度( $\rho$ )对其可生化性及 COD 去除率( $\eta$ )的影响,如图 3 所示.由图 3 可知:当  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$  催化剂质量浓度从  $0.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $2.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,COD 去除率从 38.2% 增加到 52.7%.实际上,当  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$  质量浓度从  $0.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,COD 去除率从 38.2% 增加到 52.7%.此外,加入氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  时,催化剂质量浓度越高就可以为  $\text{H}_2\text{O}_2$  提供越多的金属活性位点;但是,当  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$  质量浓度从  $1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $2.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,COD 的去除率没有变化.

由图 3 还可知:经过处理的出水(即无催化剂添加时)的可生化性在一定范围内均有所提高,随着催化剂质量浓度的增加, $\text{BOD}_5/\text{COD}$  比值也随之提高.当催化剂投加量为  $1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, $\text{BOD}_5/\text{COD}$  比值最大.综合 COD 的去除率,在本实验条件下,催化剂的最经济投加量为  $1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 2.4 初始 pH 值对 COD 去除率的影响

初始 pH 值对可生化性及 COD 去除率的影响,如图 4 所示.由图 4 可知:当垃圾渗滤液初始 pH 值为 2.0 时,COD 去除率达到最高;随着 pH 值的升高,COD 去除率随之降低.这是因为在较低的 pH 值(如  $\text{pH}=2$ )时,处于酸性环境中,促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解成  $\cdot\text{OH}$ ,随着  $\cdot\text{OH}$  生成速率的增加,提高了对有机物的降解效果;相反,在较高的 pH 值(如  $\text{pH}=9$ )时,处于碱性环境中,抑制  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解产生  $\cdot\text{OH}$ ,减缓  $\cdot\text{OH}$  的生成速率.同时,较高的 pH 值(如  $\text{pH}=9$ )有利于碳酸盐和碳酸氢盐的存在,因为碳酸盐和碳酸氢盐会消除羟基自由基<sup>[19]</sup>;而较低的 pH 值时, $\text{BOD}_5/\text{COD}$  值将略高.这可能是在酸性环境中,产生更多的  $\cdot\text{OH}$  降解渗滤液中的有机物,导致有机物的种类发生改变, $\cdot\text{OH}$  将复杂的有机物转化为小分子的有机物,最终氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.5 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度对 COD 去除率的影响

$\text{H}_2\text{O}_2$  浓度( $c$ )对其可生化性,以及 COD 去除率的影响,如图 5 所示.由图 5 可知:当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度从  $0.025\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $0.100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,COD 去除率从 32.0% 增加到 68.5%. $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度高于  $0.100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,COD 去除率反而降低,分析其原因是当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度过量时,会产生过氧化氢自由

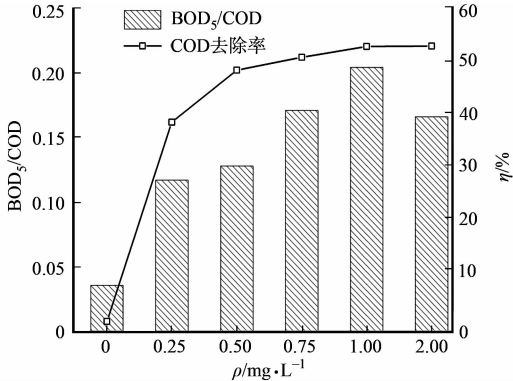


图 3 催化剂质量浓度对其可生化性和 COD 去除率的影响

Fig. 3 Effect of catalyst loading on biodegradability improvement and COD removal

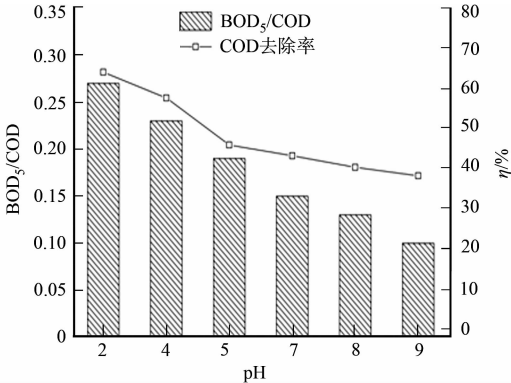


图 4 初始 pH 值对其可生化性及 COD 去除率的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on biodegradability improvement and COD removal

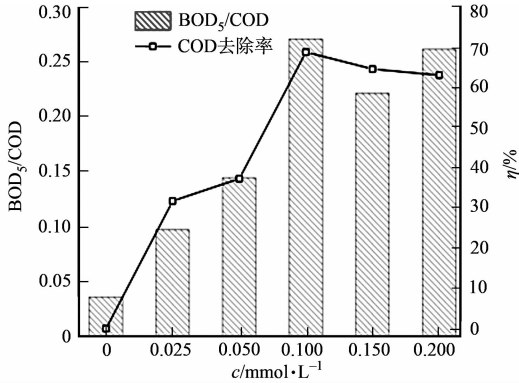


图 5  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对其可生化性及 COD 去除率的影响

Fig. 5 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on biodegradability improvement and COD removal

基 $\cdot\text{HO}_2$ , 由于 $\cdot\text{HO}_2$  的活性比 $\cdot\text{OH}$  活性低, 所以, COD 去除率降低. 因此, 在一定的浓度范围内, 随着 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加, COD 去除率也随之增加.

当 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶度升高时,  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  值也随之提升, 即渗滤液的可生化性提高. 例如, 当 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度从 $0.025\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到 $0.100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  值从 $0.08$  上升到 $0.27$ . 该现象可以通过 Lu 等<sup>[20]</sup> 提出的 Fenton 降解有机物三阶段理论来解释. 第一阶段, 改变有机物的结构性质以提升废水的可生化性; 第二阶段, 部分降解以减少毒性; 第三阶段, 彻底把有机物氧化分解成为 $\text{H}_2\text{O}$  和 $\text{CO}_2$  等其他无机物. 因此, 提高 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度, 有利于改善渗滤液的可生化性. 在 $0.025\sim0.100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的浓度范围内, 可生化性一直提升. 但是, 当 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶度高于 $0.100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 并没有提高 COD 的去除效率和改善渗滤液的可生化性. 因此, 可选择浓度为 $0.100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 $\text{H}_2\text{O}_2$  作为进一步研究的对象.

### 3 渗滤液中有机物的变化

#### 3.1 垃圾渗滤液中有机物种类

实验所用的垃圾渗滤液中所含有机物的种类, 如表 1 所示. 由表 1 可知: 原始垃圾渗滤液中含有一系列有机化合物. 为便于分析, 将这些检测到的有机化合物分为杂环化合物、酚类化合物、硅氧烷化合物、醚类化合物、烷烃类、烷烃衍生物、脂类、羧酸类和烯烃类等 9 类.

表 1 实验所用的垃圾渗滤液中所含有机物的种类及所占比例

Tab. 1 Types and proportions of organic compounds contained in the landfill leachate used in the experiment

有机化合物	原始值		最终值		有机化合物	原始值		最终值	
	类型	比例/%	类型	比例/%		类型	比例/%	类型	比例/%
杂环化合物	4	28.60	0	0	酚类化合物	7	50.00	5	19.68
硅氧烷化合物	2	14.28	2	18.35	醚类化合物	1	7.14	0	0
烷烃类	0	0	5	26.27	烷烃衍生物	0	0	2	3.50
脂类	0	0	5	6.18	羧酸类	0	0	2	22.74
烯烃类	0	0	1	2.67					

由表 1 还可知: 类芬顿反应对于垃圾渗滤液中的杂环化合物和醚类化合物表现出良好的去除性能; 此外, 反应前后酚类化合物的比例从 $50.00\%$  下降到 $19.68\%$ , 说明类芬顿反应对酚类化合物有较高的去除率. 在类芬顿反应后, 检测到一些新的有机物, 如烷烃类、烷烃衍生物、脂类、羧酸类、烯烃类等, 这进一步表明, 垃圾渗滤液中的有机污染物受到 $\cdot\text{OH}$  的攻击后, 转化为一些结构简单的有机化合物. 这也证实 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-Bent}$  在催化氧化过程中可以快速催化 $\text{H}_2\text{O}_2$  生成 $\cdot\text{OH}$ , 从而使垃圾渗滤液中的大分子、结构复杂的有机物转变成小分子、结构简单的有机物, 便于后续进一步处理.

#### 3.2 3D-EEM 荧光光谱分析

三维荧光光谱(3D-EEM)可以用来追踪垃圾渗滤液中有机化合物的化学变化过程. 所测得的三维荧光光谱(3D-EEM)可分为 5 个主要区域, 分别是芳香族蛋白质 I (I)、芳香族蛋白质 II (II)、富里酸类(III)、腐殖酸类(IV)和可溶性微生物副产物(V)<sup>[21]</sup>. 样品的 3D-EEM 荧光光谱图, 如图 6 所示. 图 6

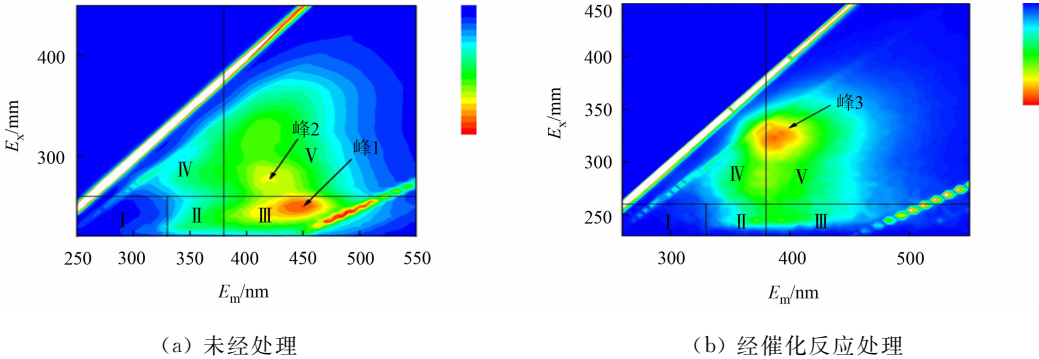


图 6 3D-EEM 荧光光谱  
Fig. 6 3D-EEM fluorescence spectra

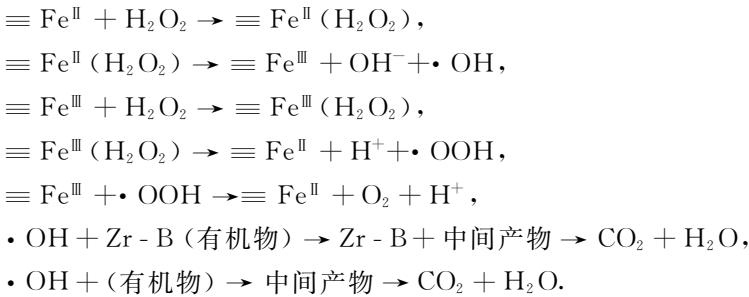
中; $E_x$  为激发波长; $E_m$  为发射波长.

由图 6(a)可知:未经任何处理的原始垃圾渗滤液样品中的 3D-EEM 荧光光谱可以清楚地辨别出 2 个峰. 峰 1 在  $E_x/E_m=250\text{ nm}/450\text{ nm}$  处,为富里酸类(FA)物质;峰 2 在  $E_x/E_m=270\text{ nm}/415\text{ nm}$  处,为腐殖酸类(HA)物质. 由图 6(a) 还可知:富里酸类、腐殖酸类物质的荧光强度比芳香族蛋白质 I 的荧光强度强一些,这表明腐殖酸物质、富里酸物质是原始垃圾渗滤液中天然溶解的有机物(DOM)的主要组分. 由图 6(b)可知:峰 3 在  $E_x/E_m=320\text{ nm}/380\text{ nm}$  处,为腐殖酸类化合物,该物质可能由不可降解的腐殖酸积累产生. 图 6(a)主要吸收峰 1,2 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$  催化反应结束后消失,表明富里酸类物质和腐殖酸类物质被有效去除.

### 3.3 传统均相芬顿与多相类芬顿的对比分析

传统铁盐  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-Bent}$  对老龄垃圾渗滤液的处理效果,如图 7 所示. 由图 7 可知:以  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为铁盐的芬顿反应对 COD 的去除率仅为 28.0%左右,远低于以  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$  为催化剂的类芬顿反应的处理效果(68.0%左右),可生化性提高也明显低于类芬顿反应处理后的值.

由此可见,多相类芬顿对 COD 的去除率和可生化性的提高均优于传统均相芬顿反应,这主要是由类芬顿反应的机理决定的.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$  固体催化剂在反应体系中,发生的反应为



$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$  具有一定的吸附作用,在其表面能与  $\text{H}_2\text{O}_2$  和有机物相结合,二价 Fe 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  可产生  $\cdot \text{OH}$ ,而  $\cdot \text{OH}$  在表面与有机物反应,生成中间产物,最终生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 4 结束语

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$  可以作为类 Fenton 处理老龄垃圾渗滤液的一种高效非均相催化剂. 在类 Fenton 反应中,当初始 pH 值为 2, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$  质量浓度为  $1.0\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $0.100\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,COD 的去除效率达到 68.0%, $\text{BOD}_5/\text{COD}$  比值从 0.036 增加到 0.270. 经催化反应处理后,难处理的、结构复杂的、分子量大的有机物被转变成易处理的、结构简单的、分子量小的有机物,特别是对不可被生物降解的有机物,如富里酸类化合物,其去除效果明显.

### 参考文献:

[1] FERNANDEZ J,BANDARA J,LOPEZ A,*et al.* Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo dye (orange II) in Fe-free solutions mediated by cation transfer membranes[J]. *Langmuir*,1999,15(1):185-192. DOI:10.1021/la980382a.

[2] ANDREOZZI R,D'APUZZO A,MAROTTA R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide[J]. *Water Research*,2002,36(19):4691-4698. DOI:10.1016/S0043-1354(02)00204-X.

[3] LIU Zhanmeng,LI Xian,RAO Zhiwei,*et al.* Treatment of landfill leachate biochemical effluent using the nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  system: Oxidation performance, wastewater spectral analysis, and activator characterization[J].

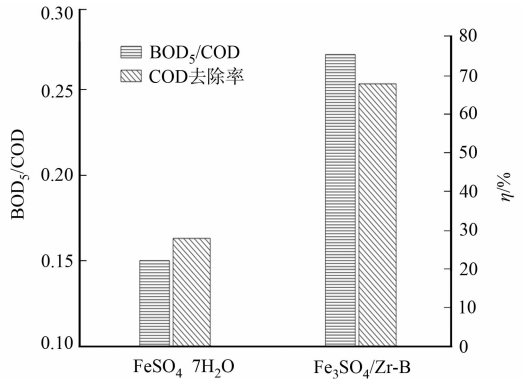


图 7 传统均相芬顿与多相类芬顿对其可生化性及 COD 去除率的影响  
Fig.7 Effect of homogeneous Fenton and Fenton-like on biodegradability improvement and COD removal

- Journal of Environmental Management, 2018, 208: 159-168. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.12.023.
- [4] 邓景衡, 文湘华, 李佳喜. 碳纳米管负载纳米三氧化铁多相类芬顿降解亚甲基蓝[J]. 环境科学学报, 2014, 34(6): 1436-1442. DOI: 10.13671/j. hjkxxb. 2014. 0514.
- [5] QU Jianying, DONG Ying, WANG Yong, *et al.* A novel nanofilm sensor based on poly-(alizarin red)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles-multiwalled carbon nanotubes composite material for determination of nitrite[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16(3): 2731-2736. DOI: 10.1166/jnn. 2016. 10763.
- [6] JIANG Shengtao, ZHU Jianzhong, DING Ying, *et al.* Degradation effect and mechanism of dinitrotoluene wastewater by magnetic nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton-like[J]. Ozone Sci Eng, 2016, 38(3): 225-232. DOI: 10.1080/01919512.2015.1115716.
- [7] AHMADI M, RAHMANI H, TAKDASTAN A, *et al.* A novel catalytic process for degradation of bisphenol A from aqueous solutions: A synergistic effect of nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Alg-Fe on O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2016, 104: 413-421. DOI: 10.1016/j. psep. 2016. 09. 008.
- [8] ZAHRA Z, ARSHAD M, RAFIQUE R, *et al.* Metallic nanoparticle (TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) application modifies rhizosphere phosphorus availability and uptake by lactuca sativa[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(31): 6876-6882. DOI: 10.1021/acs. jafc. 5b01611.
- [9] LI Weiguang, WANG Yong, IRINI A. Effect of pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on catechol oxidation in nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyzing UV-Fenton and identification of reactive oxygen species[J]. Chem Eng J, 2014, 244(2): 1-8. DOI: 10.1016/j. cej. 2014. 01. 011.
- [10] 邱会东, 秦正山, 王侨, 等. 磁性纳米颗粒去除饮用水中铬和镉离子性能的初步研究[J]. 应用化工, 2018, 47(5): 933-936. DOI: 10.16581/j. cnki. issn1671-3206. 20180330. 060.
- [11] 于瑞莲, 胡恭任. 焙烧改性膨润土处理垃圾渗滤液[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2004, 25(4): 423-425. DOI: 10.3969/j. issn. 1000-5013. 2004. 04. 020.
- [12] CHEN Jianxin, ZHU Lizhong. Catalytic degradation of orange II by UV-Fenton with hydroxyl-Fe-pillared bentonite in water[J]. Chemosphere, 2006, 65(7): 1249-1255. DOI: 10.1016/j. chemosphere. 2006. 04. 016.
- [13] YUAN Qiuyan, JIA Huijun, POVEDA M. Study on the effect of landfill leachate on nutrient removal from municipal wastewater[J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 43(5): 153-158. DOI: 10.1016/j. jes. 2015. 10. 023.
- [14] BUTT T E, GOUDA H M, BALOCH M I, *et al.* Literature review of baseline study for risk analysis: The landfill leachate case[J]. Environment International, 2014, 63(3): 149-162. DOI: 10.1016/j. envint. 2013. 09. 015.
- [15] 唐霖. 浅谈垃圾填埋场渗滤液处理技术进展[J]. 化学工程与装备, 2018(5): 310-312. DOI: 10.19566/j. cnki. cn35-1285/tq. 2018. 05. 112.
- [16] 仇爱锋, 赵远, 诸寅, 等. 电化学组合工艺削减垃圾渗滤液毒性的综合评价[J]. 安全与环境学报, 2017, 17(6): 2301-2305. DOI: 10.13637/j. issn. 1009-6094. 2017. 06. 049.
- [17] LI Zhang, XU Kechen, PENG Yongzhen. Composition characterization and transformation mechanism of refractory dissolved organic matter from an ANAMMOX reactor fed with mature landfill leachate[J]. Bioresource Technology, 2017, 250: 413-421. DOI: 10.1016/j. biortech. 2017. 11. 007.
- [18] AHMAD N, HUSSAIN S T, MUHAMMAD B, *et al.* Zr-pillared montmorillonite supported cobalt nanoparticles for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2013, 23(4): 374-381. DOI: 10.1016/j. pnsc. 2013. 06. 010.
- [19] LI Wenbing, WANG Dong, WANG Guanghua, *et al.* Heterogeneous Fenton degradation of orange II by immobilization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles onto Al-Fe pillared bentonite[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(5): 1557-1564.
- [20] LU Lichun, PETER S J, LYMAN M D, *et al.* In vitro degradation of porous poly (L-lactic acid) foams[J]. Biomaterials, 2000, 21(15): 1595-1605. DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00048-X.
- [21] CHEN Wen, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(24): 5701-5710. DOI: 10.1021/es034354c.

(编辑: 李宝川 责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)