

Fenton 深度处理渗滤液时 DOM 结构变化

赵庆良^{1,2}, 张 静², 卜 琳²

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090;
2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, zhql1962@163.com)

摘 要: 为了提高垃圾渗滤液中有机物在深度处理阶段的去除率, 通过 Fenton 高级氧化技术, 研究垃圾渗滤液 SBR 处理的出水在 Fenton 氧化过程前后溶解性有机物(DOM)结构和官能团变化规律, 利用 XAD-8/XAD-4 树脂将水样中的溶解性有机物(DOM)分级为疏水性有机酸(HPO-A)、疏水性中性有机物(HPO-N)、过渡亲水性有机酸(TPI-A)、过渡亲水性中性有机物(TPI-N)和亲水性有机物(HPI), HPO-A 和 HPO-N 为 SBR 出水 DOM 中主要组分(占到其 DOC 总含量的 67%)。经 Fenton 高级氧化后, DOM 的总去除率为 60.01%, 其荧光光谱特性发生了明显变化, DOM 五个组分的 SUVA 均呈上升趋势, 说明氧化过程中 5 个组分的芳香性增强。在傅立叶红外光谱(FT-IR)分析中, HPO-A 和 TPI-A 均显示了很强的羧酸基团吸收峰, 而 HPO-N 和 TPI-N 的谱图十分相近, 有较强的脂肪烃吸收峰。Fenton 反应后, HPO-A 和 TPI-A 中的 O—H、—COOH 的含量降低, 而苯环、C—O 和 C=O 含量升高, 还生成了 1-酰胺。

关键词: 芬顿; 溶解性有机物; 有机物分级; 垃圾渗滤液; 荧光光谱; 傅立叶红外光谱

中图分类号: X3;X5;X7 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2010)06-0977-05

Structural transformation of dissolved organic matters in leachate after advanced Fenton treatment

ZHAO Qing-liang^{1,2}, ZHANG Jing², BU Lin²

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environments, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, zhql1962@163.com)

Abstract: In order to increase the organic matter removal rate during advanced treatment, the characteristics and transformation of dissolved organic matter(DOM) in SBR effluent during the Fenton oxidation in laboratory scale were studied. DOM was fractionated using XAD resins into 5 fractions: hydrophobic acid(HPO-A), hydrophobic neutral(HPO-N), transphilic acid(TPI-A), transphilic neutral(TPI-N) and hydrophilic fraction(HPI). The HPO-A and HPO-N occupy 67% of the DOM. Dissolved organic carbon(DOC) was removed by 60.01% and the significant changes in fluorescence properties of DOM were observed during Fenton oxidation. The SUVA of all the five fractions increased, which showed the enrichment of aromatic structures. The DOM fractions also exhibited different changes in Fourier-transform infrared(FT-IR) spectra characteristics during Fenton oxidation. It indicated that carboxylic acids existed as a major functional group in the SBR effluent HPO-A and TPI-A. HPO-N and TPI-N were similar, with greater hydrocarbon character and less carboxylic acid character than other fractions. Fenton oxidation resulted in the enrichment of C—O, C=O and aromatic structures and the decreased content of O—H and —COOH functional groups in DOM. On the other hand, the production of amide-1 functional groups occurred.

Key words: Fenton; dissolved organic matter; fractionation; leachate; fluorescence spectroscopy; FT-IR spectroscopy

收稿日期: 2010-03-01.

基金项目: 城市水资源与水环境国家重点实验室自主课题(2009-DX02).

作者简介: 赵庆良(1962—),男,教授,博士生导师.

垃圾渗滤液中有机物含量高,难降解,因而对环境造成严重污染.溶解性有机物(DOM)是垃圾渗滤液中最重要活跃成分,当渗滤液进入介质

后, DOM 对介质中的有机及无机污染物在环境中的迁移均会产生重要影响. 因此, 利用波谱手段对深度处理过程中的垃圾渗滤液 DOM 组成和性质进行分析, 从物质结构的方面了解 DOM 的转化, 对于防止渗滤液二次污染及其在介质中形成的复杂污染具有重要意义^[1]. 近年来, 国外部分研究者, 如 Kang 等^[2] 和 Fan 等^[3] 开始将应用于天然水体、土壤中腐殖酸、富里酸和亲水性物质的分析手段应用于分析垃圾渗滤液溶解性有机物化学结构和官能团特征^[4], 以进一步掌握渗滤液的化学性质, 应用最多的是紫外-可见光谱和红外光谱, 国内对有机质进行研究的报道则较少^[5]. 本文利用非离子吸附树脂将 DOM 分级, 通过红外光谱确定了 DOM 各分级组分在 Fenton 深度氧化处理过程中的结构变化, 通过荧光光谱确定了 Fenton 反应过程中不同组分转化及去除, 为更有效地去除垃圾渗滤液中 DOM 提供依据.

1 实 验

1.1 水质分析

实验用水从 SBR 反应器取样, 反应器中水力停留时间(HRT)为 21 h, 污水组分主要为溶解性有机物, 悬浮颗粒物, 氨氮和重金属等, 水样取回后用棕色瓶盛装, 4 ℃ 的条件下保存备用. SBR 出水的水质参数平均值如表 1 所示.

表 1 SBR 出水的水质参数

pH	8.5
COD 含量/(mg · L ⁻¹)	300
TOC 含量/(mg · L ⁻¹)	57.5
DOC 含量/(mg · L ⁻¹)	50.7
UV - 254/m ⁻¹	1.89
碱度(CaCO ₃ 计)/(mg · L ⁻¹)	1760
硫酸盐含量/(mg · L ⁻¹)	7.6
氨氮含量/(mg · L ⁻¹)	0.8

1.2 Fenton 实验装置

Fenton 深度氧化过程在前期确定的最优反应条件下进行, 即 H₂O₂ 和 Fe²⁺ 的物质的量比 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+})=2.7:1$, pH=3.5, 水样中 H₂O₂ 的投加量为 1.2 mL/L 水样, 反应时间 120 min. 取 500 mL 原水置于 1 000 mL 烧杯中, 用质量分数 98% 的浓 H₂SO₄ 溶液调节 pH=3.5 后, 边搅拌边依次加入 FeSO₄ · 7H₂O 固体和质量分数为 30% 的 H₂O₂, 置于六联搅拌器搅拌, 反应 120 min

后, 用固体 Ca(OH)₂ 调节 pH=8, 静置沉淀 0.5 h, 经过 0.45 μm 微孔膜过滤, 取滤过液测定分析.

1.3 溶解性有机物分级分离

根据 Aiken 等^[6] 提出的 DOM 在 XAD-8 和 XAD-4 树脂上的吸附特性, 将 DOM 分为 5 级: 疏水性有机酸(HPO-A)、疏水性有机中性物质(HPO-N)、过渡亲水性有机酸(TPI-A)、过渡性亲水性中性物质(TPI-N) 和亲水性有机物(HPI). 本实验中树脂柱的清洗方法采用改进的索氏提取法^[7].

有机物具体分级步骤如下: 1) 将待实验的 5 L 水样用 0.45 μm 滤膜过滤后, 用盐酸酸化至 pH=2, 然后以每小时 15 床体积流速依次通过串联的 XAD-8 和 XAD-4 树脂柱, 此时不能被串联树脂柱吸附, XAD-4 树脂柱出水中所含的物质为 HPI; 2) 待所有的水样通过树脂柱后, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液以每小时 2 床体积的速度对 XAD-8 和 XAD-4 树脂柱分别进行反冲洗, 从 XAD-8 和 XAD-4 树脂柱反冲洗所得的组分分别为 HPO-A 和 TPI-A; 3) 反冲洗完成后, 依然吸附在 XAD-8 和 XAD-4 树脂上的组分分别为 HPO-N 和 TPI-N, 其通过由乙腈和水组成的混合溶液(体积比为 3:1) 对树脂柱进行冲洗得到. 所得水样通过旋转蒸发及真空冷冻干燥, 便可得到实验样品. 由于 HPI 溶解在较大体积的出水中难于蒸发, 未对其进行提取. 分级完成后, 所有的样品存储在 4 ℃ 的冰箱中. 具体步骤如文献[8-9]所述.

1.4 分析方法

DOC 和 UV-254 分别采用岛津公司生产的 TOC-5000 型总有机碳分析仪和 UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定. SUVA 计算方法定义为 (UV-254/DOC) × 100. 荧光光谱分析采用 JASCO FP-6500 进行测定, 水样稀释到 DOC 含量为 1 mg/L, 激发波长为 220~500 nm, 检测波长为 220~500 nm. 将 2~5 mg 的 HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 提取物分别加溴化钾晶体共同研碎压片进行红外光谱分析. 红外光谱仪为 Perkin-Elmer Spectrum One B 型, 波谱扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹. 为了便于比较, 所得光谱用基线校正并标准化到 1.0.

2 结果与讨论

2.1 Fenton 深度处理对 DOM 各组分的去除

SBR 二级出水和 Fenton 反应出水的 DOC 及其去除率如表 2 所示. 从表 2 中可以看出, HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 四个组分伴随着

DOM 的去除同步去除,但是 HPI 基本未被去除,其原因可以用 Fox 等^[10]的试验结果解释,HPI 的有效去除主要是通过生物降解作用表现. HPO - A 和 HPO - N 为 SBR 出水 DOM 中最主要组分,占到其 DOC 总含量的 67%,因此,对这 2 种组分的有效去除关系到整个系统的 DOC 去除效果.

表 2 Fenton 出水 DOC 去除率

组分	DOC 含量/(mg·L ⁻¹)		DOC 去除率/%
	SBR 出水	Fenton 出水	
DOM	45.54	18.21	60.01
HPO-A	16.68	6.49	61.06
HPO-N	13.71	3.51	74.40
TPI-A	5.89	1.22	79.26
TPI-N	3.12	0.99	68.09
HPI	6.15	6.00	2.41

根据 Aiken 等^[6]和 Maurice 等^[11]提出的 HPO - A 和 HPO - N 比 TPI - A、TPI - N 和 HPI 包含有更多的大分子物质的结论,结合 Fenton 对 DOM 的去除特性,可以得出 Fenton 对 DOM 组分的有效去除主要表现为 Fenton 对 DOM 中大分子物质 HPO - A、HPO - N 和 TPI - A 的优先氧化降解. 通过 Fenton 作用,SBR 出水 DOM 各组分 DOC 去除率由大到小依次为:TPI - A,HPO - N,TPI - N,HPO - A,HPI.

2.2 SUVA 的变化

相对紫外吸光率(SUVA)可以用来表征有机物的相对芳香性强度,其计算方法为($UV - 254/DOC$) $\times 100$. 如图 1 所示,SBR 出水中 HPO - A、HPO - N、TPI - A、TPI - N、HPI 的 SUVA 分别为 2.45、0.82、1.22、0.70、0.65 L/(mg·m),说明 HPO - A 的芳香结构含量多,HPI 则以脂肪烃为主. Fenton 反应出水中,DOM 五个组分的 SUVA 均有所上升,说明在氧化过程中,有机物中的不饱和键增多,符合氧化过程中的规律,同时也说明,在氧化过程中存在非芳香性化合物去除或者芳香性化合物生成.

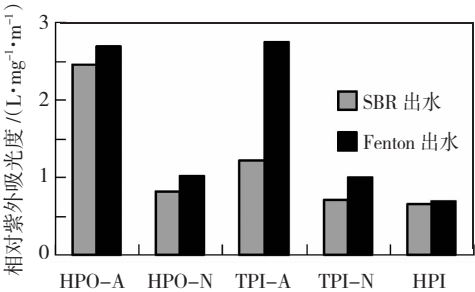


图 1 分级组分 SUVA 变化

2.3 DOM 五个组分的转化

FRI 分析法^[12-13]是一种将荧光图谱分为 5 个独立区域的定量分析方法,它利用全部波长范围内的激发波长/发射波长相对的荧光强度对样品的性质进行分析. 根据 Chen 等^[12]的研究,荧光图谱中表示的溶解性有机物分为 5 类:芳香性蛋白质 I, $\lambda_{\text{激发}}/\lambda_{\text{发射}} = (220 \sim 250)/(280 \sim 330)$;芳香性蛋白质 II, $(\lambda_{\text{激发}}/\lambda_{\text{发射}} = (220 \sim 250)/(330 \sim 380))$;富里酸类物质, $(\lambda_{\text{激发}}/\lambda_{\text{发射}} = (220 \sim 250)/(380 \sim 480))$;微生物沥出物, $(\lambda_{\text{激发}}/\lambda_{\text{发射}} = (250 \sim 280)/(290 \sim 380))$;腐殖酸类物质, $\lambda_{\text{激发}}/\lambda_{\text{发射}} \geq 250/(380 \sim 480)$.

图 2 为 SBR 出水和 Fenton 出水三维荧光光谱图,从图 2(a)可知,SBR 出水 DOM 的 EEM 图谱中出现很强的腐殖酸荧光特征峰,强度接近了 1 000 au,说明腐殖酸是垃圾渗滤液 SBR 出水的主要成分,富里酸的特征峰因靠近腐殖酸的特征峰,虽然强度也比较大,但仍以肩峰形式存在,同时图中也出现了芳香性蛋白质中等强度的特征峰和微生物沥出物的特征峰.

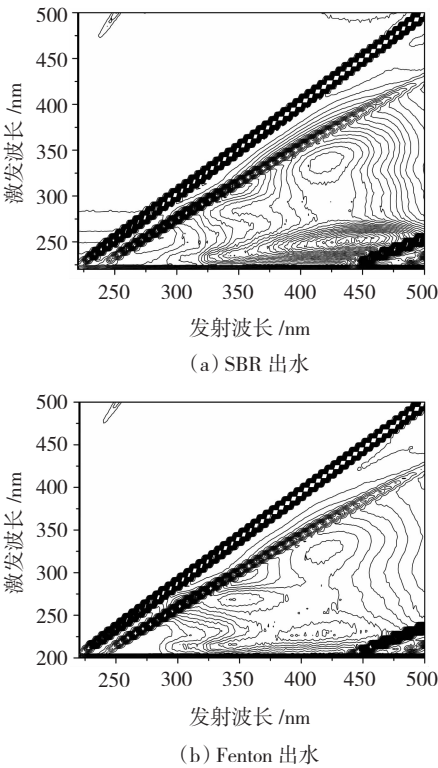


图 2 SBR 出水和 Fenton 出水三维荧光光谱图

从图 2(b)可知, $\lambda_{\text{激发}}/\lambda_{\text{发射}} = (250 \sim 260)/(380 \sim 480)$ 处的腐殖酸的特征峰基本消失,而 $\lambda_{\text{激发}}/\lambda_{\text{发射}} = (220 \sim 250)/(380 \sim 480)$ 处的富里酸特征峰仍然存在,说明在 Fenton 氧化过程中腐殖酸相对富里酸更易去除. $\lambda_{\text{激发}}/\lambda_{\text{发射}} = (320 \sim$

350)/(400~480)处的腐殖酸特征峰和芳香性蛋白质的特征峰强度都大大减弱,说明在 Fenton 氧化过程中腐殖酸和芳香性蛋白质被部分去除,或者转化成为了不发射荧光的物质.微生物沥出物的特征峰经过 Fenton 深度氧化后仍然明显存在.

2.4 傅立叶红外光谱分析

红外光谱已经普遍应用于 DOM 的结构和官能团检测,并且可以提供大量准确信息. Davis 等^[14], Lin 等^[15], Kim, Yu 和 Kanokkantung 等^[16-17]提到的各个官能团特征吸收峰对应的波数参见表 3.

表 3 不同波数对应的官能团特征吸收峰

波数/cm ⁻¹	特征吸收峰
3 670 ~ 3 300	O—H 震动
3 100 ~ 3 000	芳香环 C—H 伸缩
2 950 ~ 2 850	脂肪族 C—H, C—H ₂ , C—H ₃ 伸缩震动
1 730 ~ 1 700	羧酸的 C=O 伸缩震动
1 690 ~ 1 650	1-酰胺的 C=O 伸缩震动
1 630 ~ 1 590	苯环 C=C 键震动
1 570 ~ 1 550	2-酰胺 C—H 弯曲震动
1 465 ~ 1 440	脂肪族 C—H 变形震动
1 420 ~ 1 400	羧酸 O—H 弯曲震动
1 380 ~ 1 370	CH ₃ 的 C—H 变形震动
1 250 ~ 1 150	酯,醚,酚类中 C—O 键震动
875 ~ 830	苯环上 C—H 震动

如图 3 所示,在 SBR 出水 HPO-A 和 TPI-A 的红外光谱中,1 730~1 710 cm⁻¹处有很强的 C=O 吸收,1 400 cm⁻¹处有 O—H 的吸收,1 250~1 150 cm⁻¹处有 C—O 吸收,可见 HPO-A 中有很强的羧基基团的吸收峰.与 HPO-A 相比较,TPI-A 在 3 100~3 000 cm⁻¹之间处的吸收弱,说明有 TPI-A 中脂肪烃的含量少.虽然 TPI-A 谱图中也有 C=C 吸收峰,但是基本上可以看做是 1-酰胺的肩峰. HPO-N 和 TPI-N 的谱图比较接近,相比其他几个组分,脂肪烃含量较高,而且基本没有羧酸基团的吸收,在 1 670 cm⁻¹处有 1-酰胺吸收峰,说明这 2 个组分主要是微生物体降解得到的糖蛋白等产物.

如图 3 所示,Fenton 反应后,HPO-A 的结构发生了明显的变化,1 730~1 710 cm⁻¹和 1 250~1 150 cm⁻¹处羧基的 C=O 吸收明显减弱,说明在 Fenton 反应中有效地减少了 C=O. TPI-A 在 3 100~3 000 cm⁻¹和 1 600 cm⁻¹处的强吸收,说明 TPI-A 芳香性增强. HPO-N 经过 Fenton 反应并没有发生明显变化,仍含有大量脂肪链烃. TPI-N 在 1 600 cm⁻¹处的吸收,表明出现了新的结构

2-酰胺.

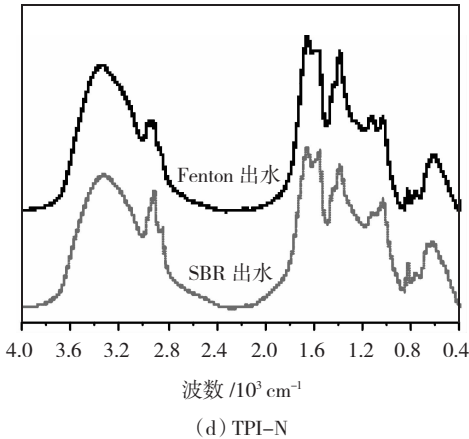
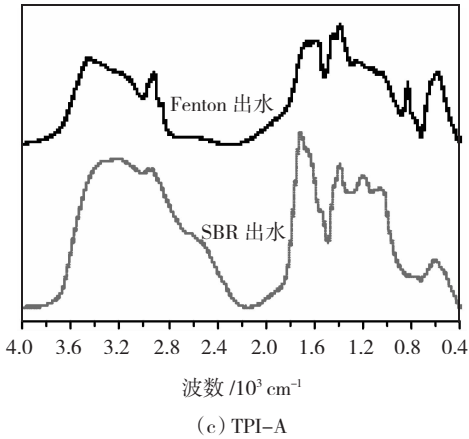
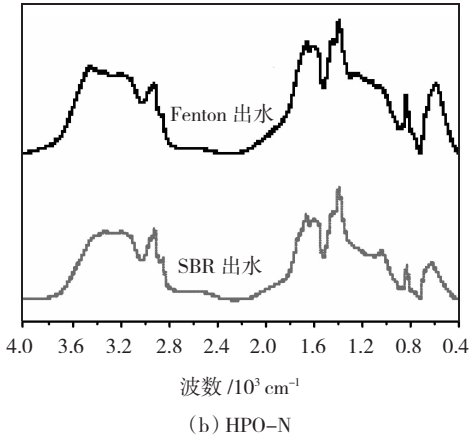
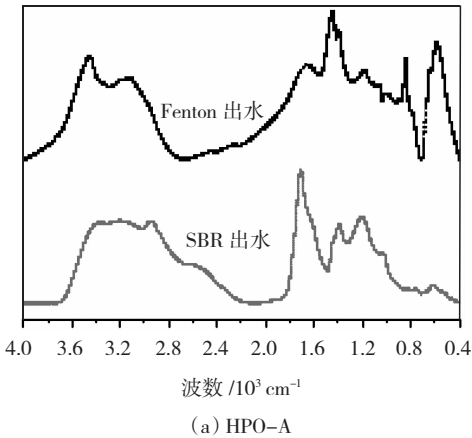


图 3 SBR 出水和 Fenton 出水的红外光谱

3 结 论

1) Fenton 对 DOM 中大分子物质 HPO - A、HPO - N 和 TPI - A 优先氧化降解. 通过 Fenton 作用, SBR 出水 DOM 各组分 DOC 去除率由大到小依次为: TPI - A, HPO - N, TPI - N, HPO - A, HPI.

2) Fenton 反应出水中, DOM 五个组分的 SUVA 均有所上升, 表明在氧化过程中, 有机物中的不饱和键增多, 符合氧化过程中的规律, 同时在氧化过程中存在非芳香性化合物去除或者芳香性化合物生成.

3) 通过荧光光谱分析, 腐殖酸和富里酸是垃圾渗滤液 SBR 出水中的主要物质, 在去除过程中腐殖酸相对富里酸更易去除, 芳香性蛋白质和微生物沥出物也相应被部分去除.

4) HPO - A 和 TPI - A 均显示很强的羧酸基团吸收峰, 而 HPO - N 和 TPI - N 有较强的脂肪烃吸收峰. Fenton 反应后, HPO - A 和 TPI - A 中的 O—H、—COOH 的含量降低, 而苯环、C—O 和 C=O 含量升高.

参考文献:

- [1] 席北斗, 魏自民, 赵越, 等. 垃圾渗滤液水溶性有机物荧光特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(11): 2605 - 2608.
- [2] KANG K H, SHIN B H S, PARK H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implication[J]. Water Research, 2002, 36: 4023 - 4032.
- [3] FAN H J, SHU H Y, YANG H S, *et al.* Characteristics of landfill leachates in central Taiwan[J]. Science of the Total Environment, 2006, 36: 25 - 37.
- [4] FUKUSHIMA T, ISHIBASHI T, IMAI A. Chemical characterization of dissolved organic matter in Hiroshima Bay, Japan[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2001(53): 51 - 62.
- [5] 方芳, 刘国强, 郭劲松, 等. 垃圾渗滤液中溶解性有机质研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 35(4): 4 - 8.
- [6] AIKEN G L, MCKNIGHT D M, THORN K A, *et al.* Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins[J]. Organic Geochemistry, 1992, 18(4): 567 - 573.
- [7] LEENHEER J A. Comprehensive approach to prepara-

tive isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters[J]. Environmental Science and Technology, 1981, 15: 578 - 587.

- [8] LI W H, SHENG G P, LIU X W, *et al.* Characterizing the extracellular and intracellular fluorescent products of activated sludge in a sequencing batch reactor[J]. Water Research, 2008, 42: 3173 - 3181.
- [9] BAKER A. Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring[J]. Water Research, 2002, 36: 189 - 195.
- [10] FOX P, ABOSHANPW, ALSAMADI W. Analysis of soils to demonstrate sustained organic carbon removal during soil aquifer treatment[J]. Environmental Quality, 2005, 34(1): 156 - 163.
- [11] MAURICE P A, PULLIN M J, CABANISS S E. A comparison of surface water natural organic matter in raw filtered water samples, XAD, and reverse osmosis isolates[J]. Water Research, 2002, 36(9): 2357 - 2371.
- [12] 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: 5701 - 5710.
- [13] HOLBROOK R D, RREIDENICH J, DEROSE P A. Impact of reclaimed water on select organic matter properties of a receiving streams fluorescence and perylene sorption behavior[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 6453 - 6460.
- [14] DAVIS W M, ERICKSON C L, JOHNSTON C T, *et al.* Quantitative Fourier transform infrared spectroscopic investigation of humic substance functional group composition[J]. Chemosphere, 1999, 38(12): 2913 - 2928.
- [15] LIN C F, LIU S H, HAO O J. Effect of functional groups of humic substances on UF performance[J]. Water Research, 2001, 35(10): 2395 - 2402.
- [16] KIM H C, YU M J. Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment process focused on DBPs control[J]. Water Research, 2005, 39(19): 4779 - 4789.
- [17] KANOKKANTAPONG V, MARHABA T F, PANYAPINYOPHOL B. FTIR evaluation of functional groups involved in the formation of haloacetic acids during the chlorination of raw water[J]. Journal of Hazardous Material, 2006, 136(2): 188 - 196.

(编辑 魏希柱)