



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201903169

中图分类号 X703

文献标识码 A

宋超飞, 秦侠, 焦点, 等. 基于易回收的磁性碳纳米管催化湿式氧化处理垃圾渗滤液中的 DOM[J]. 环境工程学报, 2020, 14(1): 77-85.

SONG Chaofei, QIN Xia, JIAO Dian, et al. Catalytic wet oxidation of DOM in landfill leachate based on the recyclable magnetic carbon nanotubes[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(1): 77-85.

基于易回收的磁性碳纳米管催化湿式氧化处理垃圾渗滤液中的 DOM

宋超飞, 秦侠*, 焦点, 陈朋飞, 汪昕蕾, 崔佳鑫

北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124

第一作者: 宋超飞(1993—), 男, 硕士研究生。研究方向: 垃圾渗滤液处理。E-mail: scf@email.bjut.edu.cn

*通信作者: 秦侠(1969—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 垃圾渗滤液处理等。E-mail: qinxia@bjut.edu.cn

摘要 采用液相化学沉淀法制备了易于回收的磁性碳纳米管催化剂, 应用于催化湿式氧化实验处理垃圾转运站渗滤液。结果表明, 在反应温度为 200 ℃, $n(\text{COD}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1.8$, 时间为 60 min, 催化剂添加量为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的最佳条件下, 垃圾渗滤液的 COD 去除率达到 86.38%。出水可溶性有机物 (DOM) 的紫外和三维荧光分析表明, 实验对芳香族化合物和腐殖质的去除效果良好, 可生化性提高。磁性碳纳米管在外加强磁场作用下 30 s 内便可实现快速分离, 重复 5 次使用回收率可达 90%。

关键词 化学沉淀法; 磁性碳纳米管; 垃圾渗滤液; 可溶性有机物; 湿式氧化

城市垃圾转运站渗滤液的处理一直是转运站设计、运行和管理中非常棘手且必须解决的问题。渗滤液是一种成分复杂的高浓度有机废水, 若不加以处理直接排入环境, 会造成严重的环境污染^[1]。传统的生物法处理渗滤液效果不佳, 受水质影响严重, 且处理周期长。催化湿式氧化技术 (CWPO) 作为高级氧化技术的一种, 具有反应迅速、适应性广、无二次污染等优点, 对去除废水中的有毒、难降解的可溶有机物 (DOM) 效果较好, 在处理垃圾渗滤液的应用上具有一定的前景^[2-3]。在反应过程中添加催化剂, 可以降低系统的压力和温度, 有利于提高有机物的降解效率, 缩短反应时间, 降低成本。因而新型高活性、高稳定性的催化剂的研制是当前的研究热点^[4-5]。

碳纳米管作为一种新兴的催化剂, 有着优良的力学性能和吸附性能, 具有耐高温、耐酸碱等特点。在最近的研究中发现, 碳纳米管在水处理中具有较高的催化效率^[6-9]。但是由于其粒径太小, 管的外径一般为几十纳米到几百纳米, 而其长度一般为微米级, 导致碳纳米管的回收率并不高。碳纳米管作为催化剂和吸附剂被大量使用后, 新的环境问题也呈现出来: 反应结束后, 很难分离, 排入水体不仅造成资源的浪费而且广泛存在于环境中, 新的环境风险也应当被重视。GHOSHA 等^[10]探究了多壁碳纳米管对植物 DNA 有一定的损伤, YAN 等^[11]也报道了单壁碳纳米管对植物根系的影响破坏。近几年来, 磁分离作为一种物理回收技术在水处理中获得了许多成功的

收稿日期: 2019-03-25; 录用日期: 2019-06-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51478009)

应用, 显示出高效、快速、经济等诸多优点。因此, 本课题考虑制备出一种能易于回收且具有高催化性能的碳纳米管催化剂。

本研究通过化学沉淀法和热处理制备磁性多壁碳纳米管催化剂, 应用于垃圾渗滤液的催化湿式氧化实验中, 多次重复实验, 探究其在处理垃圾渗滤液的反应过程中的活性和稳定性, 并计算催化剂的回收率, 为相关研究提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验所用试剂包括氢氧化铵 (25%)、六水合氯化铁 (99%)、四水合氯化亚铁 (99%)、氢氧化钠、过氧化氢 (30%)、硫酸 (98%)、硝酸 (98%), 均购自北京化工厂。多壁碳纳米管 (PMWCN) 购自北京德科岛金科技有限公司。药品若未特殊说明均为分析纯。

实验使用的垃圾渗滤液来自北京某一垃圾转运站。渗滤液 COD 为 $3\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, pH 为 7~8, 淡黄色, 有恶臭气味。

1.2 磁性碳纳米管 (MCNT) 的制备

根据 MOHAMMAD 等^[12]的方法制备 MCNT。首先, 将 5 g 的 PMWCN 加入到 70 mL HNO_3 (65%) 中并在 $105\ ^\circ\text{C}$ 下持续搅拌 6 h, 去除杂质, 水洗至中性, 完成纯化, $65\ ^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 48 h。然后, 将 0.76 g 氯化亚铁和 1.84 g 氯化铁加入到 250 mL 超纯水中, 并在 $85\ ^\circ\text{C}$ 下搅拌 2 h, 逐滴向混合物中加入 35 mL 氢氧化铵 (30%), 之后用强磁体分离出磁性纳米颗粒 (MNS), 超纯水冲洗。最后, 将磁性纳米颗粒分散在 100 mL 超纯水中, 加入 5 g 酸洗的 PMWCN, 在 $85\ ^\circ\text{C}$ 下搅拌 2 h, 利用零电荷点下的带电互异性使二者结合^[12]。最终产物是黑色沉淀物, 过滤、冲洗后, 将磁性碳纳米管 (MCNT) 在 $65\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h, 在 $115\ ^\circ\text{C}$ 下煅烧 5 h, 保存在干燥器中。制备原理如图 1 所示。

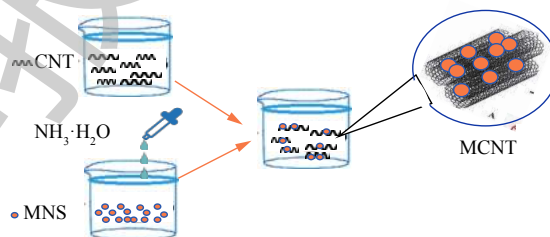


图 1 磁性碳纳米管的制备原理

Fig. 1 Preparation principle of magnetic carbon nanotubes

1.3 催化湿式氧化实验

取 70 mL 垃圾渗滤液原液加入到反应釜中, 并加入一定质量的催化剂, 密闭升温。当达到设定温度后, 向釜体加入一定体积的 30% H_2O_2 , 继续反应, 当达到预设反应时间后, 停止加热, 打开阀门放水, 待出水冷却后, 用滤膜过滤, 进行后续的水质分析。

根据已有研究成果^[13], 通过正交实验分析, 发现反应时间和催化剂投加量这 2 个因素对 CWPO 反应影响不显著, 因此, 本研究重点考虑反应温度和氧化剂当量比 (过氧化氢折合成氧完全氧化有机物所需要的质量浓度与有机物的化学需氧量的比), 分别进行反应温度和氧化剂当量比的 CWPO 单因素实验, 得出结果并分析。同时对比最优条件下的 WCNT、WCNT- H_2O_2 和 H_2O_2 液相体系分别对渗滤液的 COD 去除效果。

1.4 分析方法

高温高压反应釜作为 CWPO 反应容器, 其型号 SSYH-1, 产自江苏海安华达石油仪器有限公司。使用日本日立公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM), 观察催化剂的微观形态特征。采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2020 型表面积测试仪 (BET) 测定比表面积, 采用德国 Bruker 公司生产的 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 表征晶体结构。

采用 COD 快速测定仪 (连华科技有限公司生产) 测定水样的 COD 值。采用日本日立公司 U3900

紫外-可见光谱分光光度计分析水中可溶性有机质含量变化情况。采用 F-4600 荧光光谱仪进一步表征水样的特定有机质的种类变化。选用磁铁对磁性多壁碳纳米管进行回收，考察催化剂的回收率。回收率按照式 (1) 计算。

$$K = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： K 为回收率； m_0 为磁性碳纳米管 (MCNT) 投加量，g； m_1 为回收的磁性碳纳米管 (MCNT) 的投加量，g。

2 结果与分析

2.1 MCNT 的表征结果和分析

图 2 是纯化后无磁性多壁碳纳米管和磁性碳纳米管的 SEM 照片。从图 2(a) 和图 2(b) 可以看出，纯化后的碳纳米管相互交缠在一起，粗细比较均匀，外径为几百纳米，长度可达微米级。图 2(c) 和图 2(d) 是添加磁性物质后的碳纳米管的 SEM 照片，对比图 2(a) 和图 2(b) 可以发现，碳纳米管表面有很多的球状或近球状颗粒，碳纳米管与颗粒物质相互交缠，在管壁上形成很多的突起。尽管在 SEM 观察之前使用超声处理了样品，但是磁性纳米颗粒仍然存在于多壁碳纳米管的表面上，这可归因于磁性纳米颗粒与 MCNT 之间的强相互作用。

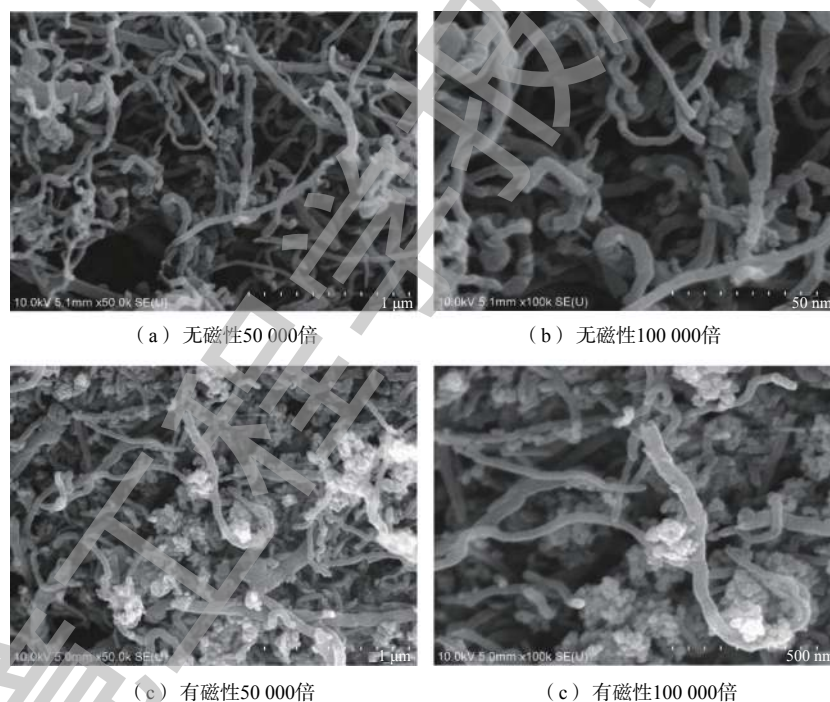


图 2 有磁性和无磁性碳纳米管的 SEM

Fig. 2 SEM images of magnetic and non-magnetic carbon nanotubes

采用 BET 分析表征磁性碳纳米管处理前后的比表面积。结果表明，磁性处理后，催化剂的比表面积从 $342.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $391.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，原因可能是磁性纳米粒子结合在碳纳米管的表面，并形成一定突起的晶体形态，增大了碳纳米管催化剂原有的比表面积。比表面积的增大促进了催化剂催化性能的增强。

为验证在碳纳米管上形成的纳米物质，进一步进行 XRD 分析。采用 X 射线衍射仪对样品的分析，结果如图 3 所示。碳纳米管在 26.2° 的特征衍射峰的不明显，这可能与碳纳米管表面覆盖的磁

性物质有关。XRD图中主要衍射峰的位置与标准的XRD卡(JCPDS: 19-0629)中的 Fe_3O_4 的衍射峰位置一致,表明碳纳米管负载的铁氧化物主晶相为 Fe_3O_4 ,也就是磁铁矿,具有强磁性。

2.2 最优条件探究与分析

根据正交实验结果^[13],选取反应时间为60 min,催化剂量为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。反应温度和氧化剂添加量对COD去除率的影响见图4。

在反应时间为60 min, $n(\text{COD}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1.8$,催化剂量为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,选取不同梯度温度进行单因素实验。

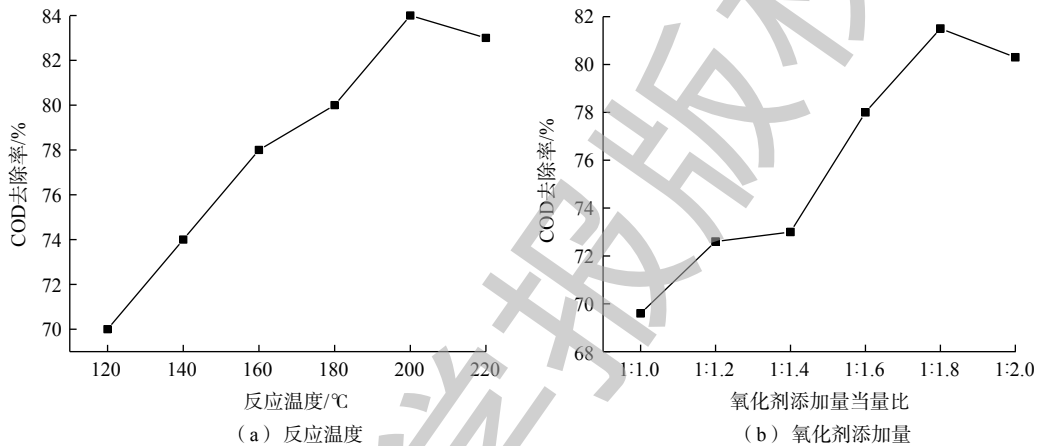


图4 反应温度和氧化剂添加量对COD去除率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature and oxidant addition on COD removal rate

由图4(a)可知,随着反应温度的增加,COD去除率出现先升高再降低的趋势,并在200 °C时COD去除率最大,达到83.46%。由于反应温度的升高, H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率加快,体系中 $\cdot\text{OH}$ 含量增加, $\cdot\text{OH}$ 与原液中难降解有机物反应,使得难降解有机物氧化生成小分子有机物或 CO_2 和 H_2O ,出水COD降低,COD去除率升高。然而随着反应温度的进一步升高, H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率进一步加快,反应釜中存在大量的未参与反应的 $\cdot\text{OH}$,过量的 $\cdot\text{OH}$ 相互碰撞,发生自消灭反应,导致实际与难降解有机物氧化的 $\cdot\text{OH}$ 含量减少^[14]。

在反应时间为60 min,催化剂量为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,反应温度为200 °C,氧化剂添加量当量比分别为 $n(\text{COD}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1.0$ 、 $1:1.2$ 、 $1:1.4$ 、 $1:1.6$ 、 $1:1.8$ 、 $1:2.0$ 的条件下进行单因素实验。

由图4(b)可知,随着氧化剂的增加,COD去除率出现先升高再降低的趋势。当氧化剂当量为1:1.8时,COD去除率最高,为81.45%。 H_2O_2 的量逐渐增大时, H_2O_2 分解成 $\cdot\text{OH}$ 的速率增加,体系中 $\cdot\text{OH}$ 含量也随着增加, $\cdot\text{OH}$ 与反应釜中难降解有机物反应,将其氧化成 CO_2 和 H_2O 或其他易降解小分子物质,出水COD降低,COD去除率升高,当反应釜中 H_2O_2 体积进一步增加时, $\cdot\text{OH}$ 含量增加, $\cdot\text{OH}$ 会相互碰撞,发生自消灭反应^[14],降低整体的氧化能力。因此,最佳的氧化剂添加量为 $n(\text{COD}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1.8$ 。

综上所述,磁性碳纳米管CWPO实验的最佳条件:反应温度为200 °C,氧化剂添加量为 $n(\text{COD}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1.8$,反应时间为60 min,催化剂量为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在最优条件下重复3次CWPO实验,平均的COD去除率为86.38%。出水的色度去除良好,基本呈无色透明。垃圾渗滤液

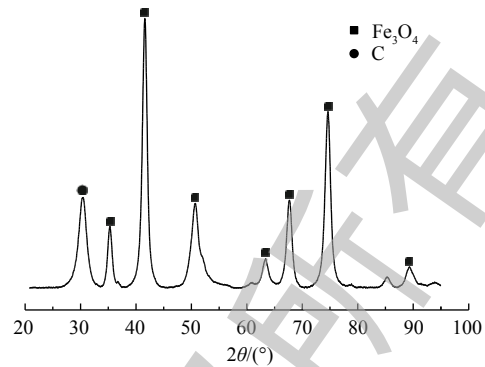


图3 磁性碳纳米管的XRD图

Fig. 3 XRD pattern of magnetic carbon nanotubes

处理前后水样如图 5 所示，其中左侧为原液，右侧为反应后出水。

2.3 催化性能的探究

选取最优的 CWPO 条件，分别在体系中添加 WCNT、WCNT-H₂O₂ 和 H₂O₂，反应 60 min 后，测出水的 COD 值。由图 6 可以看出，WCNT 的去除率最低，仅有 28.2%。WCNT-H₂O₂ 和 H₂O₂ 对比发现，在反应 60 min 后，出水的 COD 从 910 mg·L⁻¹ 降低到了 486 mg·L⁻¹，去除率提升近 1 倍。这表明 WCNT 的催化效果良好，可能取决于碳纳米管本身结构的特殊性和经过酸洗纯化后端口的氧化性基团的作用^[14]。

2.4 出水水质的 DOM 分析

为了分析反应前后水质的 DOM 组分的变化，对反应前和最优条件 CWPO 实验的出水进行三维荧光光谱和紫外-可见光谱检测和分析。

磁性碳纳米管 CWPO 实验最优条件下的三维荧光光谱如图 7 所示。图 7(a) 代表处理垃圾渗滤液原液的三维荧光光谱，图 7(b) 代表最优条件的三维荧光光谱。

由图 7 可知，在最佳工艺条件下，反应对原液中的类腐殖酸、可见光区类富里酸以及高激发波长类色氨酸去除明显，同时对紫外区类富里酸和低激发波长类色氨酸也有一定的去除效果^[15]。

表 1 为可溶性有机物的主要荧光峰区对应的各类有机物，表 2 为处理前后的 DOM 光谱参数。结合表 1 发现，原液 $r(B/C)$ 值经过氧化后上升，说明原液经过催化氧化反应后，腐殖化程度降低，溶解性有机物的相对分子质量下降，整体的芳香性减弱。 $r(F/B)$ 值的升高说明出水中

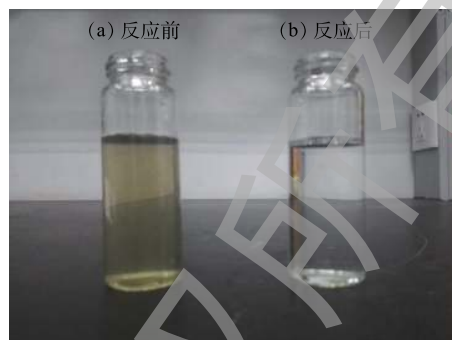


图 5 反应前后水样对比

Fig. 5 Comparison of water sample before and after treatment

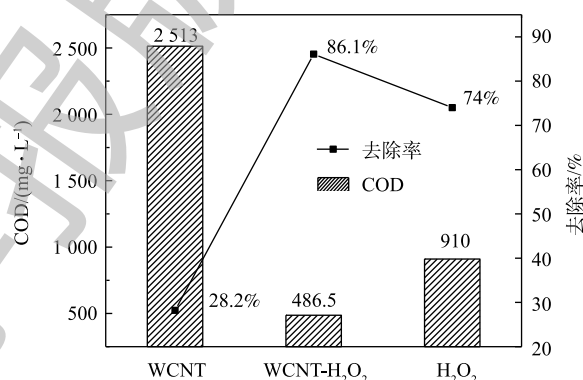


图 6 添加 WCNT、WCNT-H₂O₂ 和 H₂O₂ 的效果对比
Fig. 6 Comparison of effects with WCNT, WCNT-H₂O₂ and H₂O₂ addition

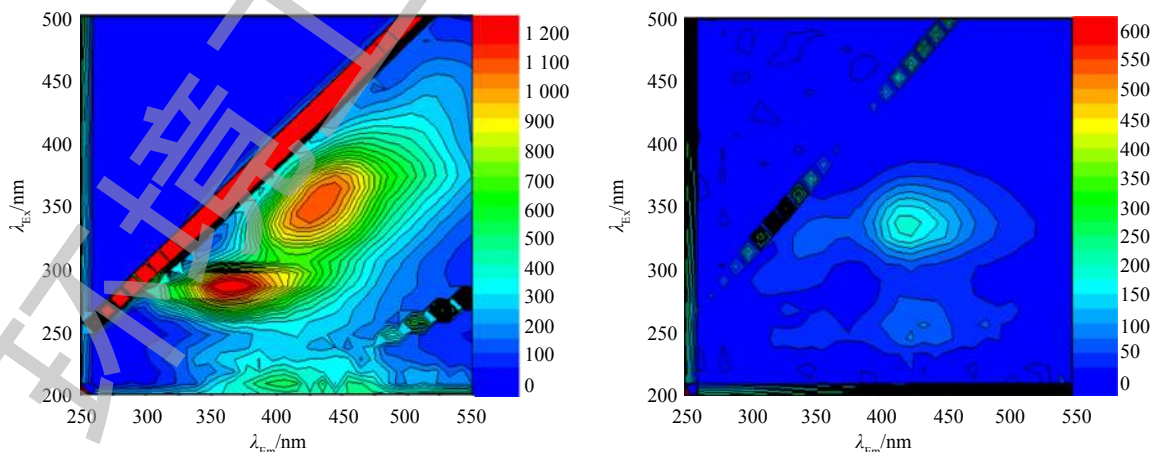


图 7 垃圾渗滤液处理前后的三维荧光光谱

Fig. 7 3D-EEM spectra of landfill leachate before and after treatment

的 DOM 所占的比例增加,同时也说明了腐殖酸所占的比例有所降低。 $r(F/E)$ 值的降低说明原液中难降解有机物经过处理后所占比例下降,出水易降解有机物所占比例升高,更利于生化反应的进行^[16-18]。有研究^[19]表明, $f(450/500)$ 的比值与 DOM 的来源有关,反应前后 $f(450/500)$ 值均高于 1.9,说明原液及出水的腐殖酸来源主要以生物源为主。经过反应后, $f(450/500)$ 升高,说明出水中的苯环芳香类物质所占的比例减少,芳香性减弱,可生化性提高^[20]。

磁性碳纳米管 CWPO 实验最优条件下的紫外-可见光谱如图 8 所示。由图 8 可知,原液中所含有的 K 吸收带 (220~250 nm) 的吸光度下降明显,说明原液中所含的共轭体系强度下降,同时在 200 nm 处以及 260~270 nm 处吸光度也明显下降,说明原液苯环或杂环类物质含量降低^[21]。

由表 3 可知, UV_{254} 值的下降说明羰基等共轭双键类物质及苯环类物质含量下降,可生化性提高,有机物的相对分子质量减少,芳香性减弱。 UV_{280} 的下降说明出水较原液的芳香性减弱,相对分子质量减少。 UV_{410} 值的下降说明共轭体系强度有所减弱,色度也明显降低。 $E_{253/203}$ 值的减少说明芳环取代基由羧基、羰基、胺基等官能团转化为脂肪族官能团。原液 $E_{250/365}$ 值小于 3.5,说明原液中的有机物主要以腐殖酸的等大分子物质为主,经过反应后, $E_{250/365}$ 大于 3.5,说明出水中的溶解性有机物主要以富里酸等小分子物质为主,表明出水的腐殖化程度降低,相对分子质量减少^[22-23]。

2.5 催化剂的分离效果对比

图 9 分别为磁性碳纳米管开始沉淀、重力沉淀 20 min、磁力回收 30 s、不含磁性的碳纳米管自然重力沉淀 5 h 时的沉淀效果。可以看出,磁性碳纳米管在自然重力沉降条件下,20 min 内沉淀完全,在外强磁场作用下,30 s 内可实现快速分离,而自然沉淀 5 h 后的无磁性碳纳米管混合液未见明显变化,须经过滤装置进行过滤才能实现固液分离。

表 1 溶解性有机物的主要荧光峰

Table 1 Main fluorescent peaks of DOM

荧光峰	激发波长/nm	发射波长/nm	溶解性有机物种类
A	350~440	430~510	类腐殖酸
B	240~270	370~440	紫外区富里酸
C	310~360	370~450	可见光区类腐殖酸
D	220~230	280~310	低激发波长类酪氨酸
E	270~280	280~310	高激发波长类酪氨酸
F	220~280	320~350	低激发波长类色氨酸

表 2 处理前后 DOM 的荧光光谱参数

Table 2 Fluorescence spectrum parameters of DOM before and after treatment

垃圾渗滤液	$r(B/C)$	$r(F/B)$	$r(F/E)$	$f(450/500)$
原液	0.574	0.496	3.404	1.914
最优	0.745	0.697	0.823	2.011

注: $r(B/C)$ 、 $r(F/B)$ 和 $r(F/E)$ 表示各分区内的荧光峰强度的比值, $f(450/500)$ 表示激发波长和发射波长分别在450 nm和500 nm处的荧光峰强度的比值。

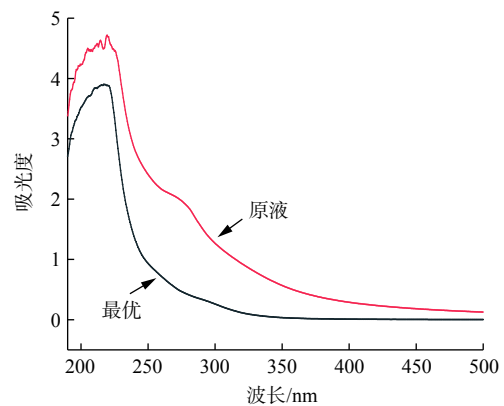


图 8 处理前后的紫外-可见光谱

Fig. 8 UV-vis spectra before and after treatment

表 3 处理前后 DOM 的紫外光谱参数

Table 3 UV spectrum parameters of DOM before and after treatment

垃圾渗滤液	UV_{254}	UV_{280}	UV_{410}	$E_{253/203}$	$E_{250/365}$
原液	1.991	1.663	0.119	0.481	3.177
最优	0.313	0.205	0.014	0.130	11.239

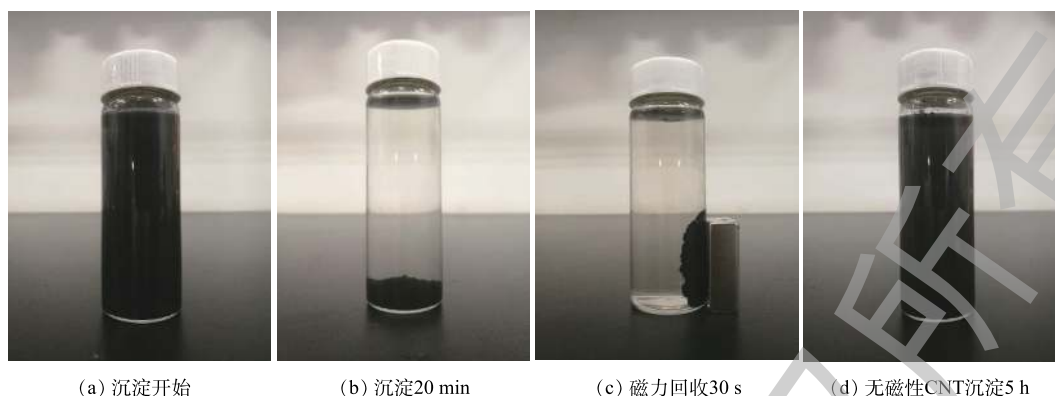


图 9 磁性碳纳米管和无磁性碳纳米管沉淀效果对比

Fig. 9 Comparison of precipitation effects between magnetic carbon nanotubes and non-magnetic carbon nanotubes

2.6 多次重复实验后催化剂的稳定性与回收率

为了考察磁性碳纳米管作为催化剂的稳定性和回收率，进行 5 次催化湿式氧化对垃圾渗滤液的实验研究，实验结果见图 10。

由图 10(a) 可以看出，催化剂重复利用后，COD 去除率略有降低，可能的原因是在反应过程的液相体系内，由于一部分有机物分解成有机羧酸以及产生的二氧化碳形成的碳酸，导致体系的 pH 降低，碳纳米管表面的磁性颗粒被消耗反应掉一部分。活性组分的减少导致催化剂活性降低，COD 的整体去除效率降低。但是从第 2~5 次使用后，COD 的去除率基本趋于稳定，第 5 次使用的 COD 去除率仍可达到 81.49%，说明该催化剂稳定性良好。

5 次实验的回收率如图 10(b) 所示。5 次实验后发现，每次磁性碳纳米管催化剂的回收率基本稳定在 91%，具有很好的预期效果。

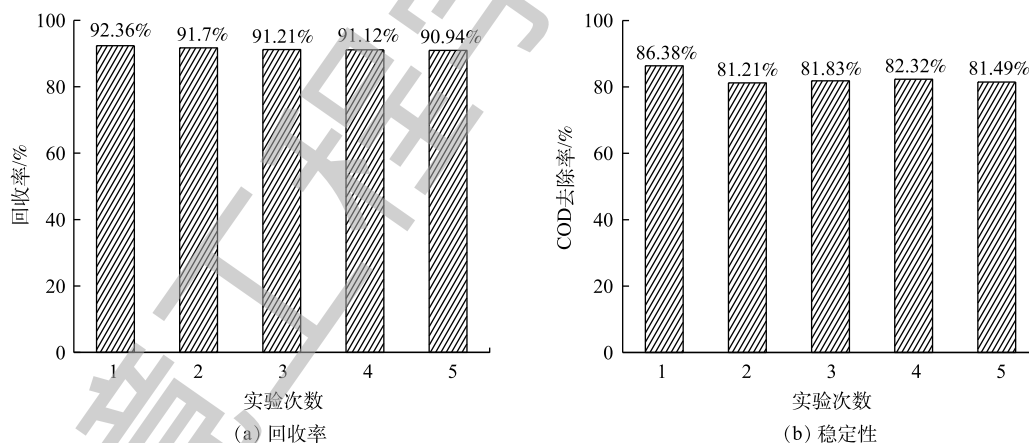


图 10 催化剂的重复利用回收率和稳定性

Fig. 10 Catalyst recycling recovery and stability

3 结论

1) 采用化学沉淀法合成的磁性碳纳米管，形成的磁性纳米颗粒表面性质均一，稳定地结合在碳纳米管的表面，表征结果为具有强磁性的 Fe_3O_4 。

2) 以制备的磁性碳纳米管作为催化剂对渗滤液进行 CWPO 实验，反应温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ ， $n(\text{COD}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1.8$ ，反应时间为 60 min ，催化剂添加量为 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，COD 去除率达到 86.38% ，说明磁性碳纳米管具有良好的催化效果。

3) 进出水三维荧光光谱及紫外-可见光谱分析表明, 以磁性碳纳米管作为催化剂进行CWPO实验, 实验对渗滤液中的类腐殖酸、紫外区类富里酸、可见光区类富里酸、低激发波长类色氨酸及高激发波长类色氨酸等有较好的处理效果。原液K吸收带经过反应后强度显著降低, 200 nm及260~280 nm处出现的吸收带经过反应后强度明显下降, 说明实验对渗滤液所含双键共轭体系及苯环或杂环芳烃的物质有较好的处理效果。

4) 该合成材料解决了常规碳纳米管在使用过程中分离困难的弊端, 在自然重力沉降条件下, 20 min内沉淀完全, 而在外强磁场作用下30 s内可实现快速分离。

5) 对磁性碳纳米管催化剂进行重复利用实验, 发现在5次实验后, 垃圾渗滤液的COD去除率仍可达81.49%, 说明催化剂稳定性良好。对催化剂进行磁力分离回收, 5次实验后, 回收率基本能稳定在91%, 具有很好的预期效果。

参考文献

- [1] 龙腾锐, 易洁, 林于廉, 等. 垃圾渗滤液处理难点及其对策研究[J]. *土木建筑与环境工程*, 2009, 31(1): 114-119.
- [2] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A critical review[J]. *Water Research*, 2018, 139: 118-131.
- [3] SUSHM A, MANJARI K, ANIL K, et al. Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 228: 169-188.
- [4] YANG S X, ZHU W P, JIANG Z P, et al. The surface properties and the activities in catalytic wet air oxidation over CeO₂-TiO₂ catalysts[J]. *Application Surface Science*, 2006, 252(24): 8499-8505.
- [5] 王建兵, 祝万鹏, 王伟, 等. 催化剂Ru ZrO₂-CeO₂催化湿式氧化苯酚[J]. *环境科学*, 2007, 28(7): 1460-1465.
- [6] 彭先佳, 贾建军, 栾兆坤, 等. 碳纳米管在水处理领域的应用[J]. *化学进展*, 2009, 21(9): 1987-1992.
- [7] RIBERIRO R S, SILVA A M T, FIGUEIREDO J L, et al. Catalytic wet peroxide oxidation: A route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants: A review[J]. *Applied Catalysis B*, 2016, 187: 428-460.
- [8] 李祥, 杨少霞, 祝万鹏, 等. 碳纳米管催化湿式氧化苯酚和苯胺的研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(9): 2522-2528.
- [9] YANG S, WANG X, YANG H, et al. Influence of the different oxidation treatment on the performance of multi-walled carbon nanorubes in the catalytic wet air oxidation of phenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 233-234: 18-24.
- [10] GHOSHA M, CHAKRABORTY A, BANDYOPADYAY M, et al. Multi-walled carbon nanotubes(MWCNT): Induction of DNA damage in plant and mammalian cells[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 197(2): 327-226.
- [11] YAN S H, ZHAO L, LI H, et al. Single-walled carbon nanotubes selectively influence maize root tissue development accompanied by the change in the related gene expression[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 246-247(3): 110-118.
- [12] MOHAMMAD A F, BRIAN B. Using recyclable magnetic carbon nanotube to remove micropollutants from aqueous solutions[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 249: 193-202.
- [13] 王欣然, 秦侠. 碳材料湿式氧化处理垃圾渗滤液[D]. 北京: 北京工业大学, 2017.
- [14] CAI X M, LI C P, QIN X, et al. Turning and additive effects on odor emissions and municipal solid waste(MSW) bio-drying source: Applied mechanics and materials[J]. *Renewable Energy and Environmental Technology*, 2014, 39: 115-124.

- [15] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environment Science Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [16] 欧阳二明, 张锡辉, 王伟. 常规净水工艺去除有机物效果的三维荧光光谱分析法[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007(7): 1373-1376.
- [17] SHAO Z H, HE P J, ZHANG D Q, et al. Characterization of water-extractable organic matter during the biostabilization of municipal solid waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 1191-1197.
- [18] 祝鹏, 华祖林, 张润宇, 等. 太湖溶解有机质光谱和氮磷污染的区域分布差异特征[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(2): 129-136.
- [19] 吉芳英, 谢志刚, 黄鹤. 垃圾渗滤液处理工艺中有机污染物的三维荧光光谱[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(10): 1783-1788.
- [20] MCKNIGHT D M, BOYER E W, PAUL K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity[J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1): 38-48.
- [21] 曹海华. 紫外光谱在化合物结构分析中的应用[J]. *内蒙古石油化工*, 2013, 39(8): 34-36.
- [22] 卜琳. 垃圾渗滤液溶解性有机物在生化-物化处理中的降解规律[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [23] 方芳, 刘国强, 郭劲松, 等. 渗滤液中DOM的表征及特性研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(3): 834-839.

(本文编辑: 王萌萌, 郑晓梅, 张利田)

Catalytic wet oxidation of DOM in landfill leachate based on the recyclable magnetic carbon nanotubes

SONG Chaofei, QIN Xia*, JIAO Dian, CHEN Pengfei, WANG Xinlei, CUI Jiaxin

School of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

*Corresponding author, E-mail: qinxia@bjut.edu.cn

Abstract A recyclable magnetic carbon nanotube catalyst was prepared by liquid phase chemical precipitation method, and used in wet oxidation experiment to treat leachate in waste transfer station. The results showed that the COD removal rate of landfill leachate reached 86.38% under the optimum conditions: reaction temperature of 200 °C, $n(\text{COD}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1.8$, time of 60 min and 0.1 g·L⁻¹ catalyst dosage. The UV and three-dimensional fluorescence analysis of soluble organic matter (DOM) in effluent showed that good removal effect occurred for aromatic compounds and humus, and the biodegradability was improved. The magnetic carbon nanotubes could be quickly separated within 30 s by the external magnetic field, and its recovery rate could reach 90% after 5 times recycle.

Keywords chemical precipitation; magnetic carbon nanotubes; landfill leachate; soluble organic matter; wet oxidation