



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202209140 中图分类号 X523 文献标识码 A

张楠, 刘忠义, 向鑫, 等. 亚铁活化过碳酸钠对垃圾渗滤液污染地下水中 COD 的去除[J]. 环境工程学报, 2023, 17(1): 103-112. [ZHANG Nan, LIU Zhongyi, XIANG Xin, et al. Removal of COD in groundwater contaminated by landfill leachate by ferrous-activated sodium percarbonate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(1): 103-112.]

亚铁活化过碳酸钠对垃圾渗滤液污染地下水中 COD 的去除

张楠¹, 刘忠义¹, 向鑫¹, 王佳林¹, 张洪志², 刘菲^{1,✉}

1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083; 2. 黑龙江省生态地质调查研究院, 哈尔滨 150056

摘要 针对垃圾渗滤液渗漏严重威胁地下水水质的问题, 以过碳酸钠(sodium percarbonate, SPC)为固体氧化剂来构建地下水的原位修复技术, 采用单因素法, 以受污染的高 COD 地下水为处理对象, 通过实验研究了 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 、药剂投加量、反应时间对 SPC/ Fe^{2+} 体系去除 COD 的影响和 SPC/ Fe^{2+} 体系的反应机理。结果表明: $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 和 SPC 的投加量显著影响 COD 的去除效能; 在初始 pH 值为 7.22、 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=1:2.75$ 、SPC 投加量为 $48 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以及反应 30 min 的最佳实验条件下, COD 的去除率可达 82.09%; SPC/ Fe^{2+} 体系通过降解类蛋白有机物和腐殖酸实现高 COD 地下水的处理, 主要活性物种 HO·能够有效减小腐殖质分子量及其分子间聚合度, 同时降低芳香性构化程度。由此可知, SPC 作为固体氧化剂有应用于实际渗透性反应格栅 (PRB) 工程的潜力。本研究结果可为 PRB 在修复受垃圾渗滤液污染地下水的实际工程提供参考。

关键词 地下水; 垃圾渗滤液; 过碳酸钠; 化学耗氧量

垃圾渗滤液渗漏严重污染地下水水质, 其中含有大量难降解的有机污染物、重金属、无机盐等, 可生化性差^[1-3]。因垃圾渗滤液 COD 值高、自身降解以及发酵过程缓慢, 一旦发生渗漏, 会长期威胁地下水质量。作为重要原位修复技术的渗透性反应格栅 (PRB) 被应用于修复受垃圾渗滤液污染的地下水^[4-6], PRB 可通过填充反应介质来去除地下水中的有机污染物, 由于运行成本低、处理污染物种类多、长时间处理能力强等特点, 具有广阔的应用价值和市场发展前景^[7-9]。因此, 在 PRB 工程中, 选取兼具经济性、缓释性以及高效性的填充材料尤为重要。

高级氧化技术 (AOPs) 通过金属、光和电等方式来催化氧化剂以生成具有强氧化性的自由基, 从而降解垃圾渗滤液中的有机物^[10]。Fenton 法因其具有操作简单、无二次污染等优势, 近年来被越来越多的学者用于垃圾渗滤液处理的研究和实际工程中^[11-13]。Fenton 法通过 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 , 产生羟基自由基 (HO·), 将难氧化的大分子有机物降解为小分子物质甚至完全矿化, 同时生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以絮凝沉淀的方式实现污染物的去除^[14-17]。然而 H_2O_2 是液体, 受运输、储存等条件的限制, 在处理过程中, 需要调节体系 pH 至 2~4 并定时投加 H_2O_2 , 故 H_2O_2 不适宜作为地下水的原位

收稿日期: 2022-09-23; 录用日期: 2022-12-07

基金项目: 国家自然科学基金面上基金资助项目 (42072275)

第一作者: 张楠 (1997—), 女, 硕士研究生, 1054514142@qq.com; ✉通信作者: 刘菲 (1969—), 女, 博士, 教授, feiliu@cugb.edu.cn

修复材料。过碳酸钠 (sodium percarbonate, SPC) 分子式为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$, 溶于水后分解为 Na_2CO_3 和 H_2O_2 ^[18], pH 的适用范围广, 具有很好的稳定性, 易于储存和运输, 且无毒无害, 是工业中常用的固体氧化剂和消毒剂^[19-21]。目前已有将 SPC 用于去除有机污染物的研究。ZANG 等^[22]发现, SPC/ Fe^{2+} 体系降解三氯乙烯 (TCE) 效率可达 99.5% 以上。白青青等^[23]的研究也表明, SPC/ Fe^{2+} 体系可以在 pH 为 2~10 时可有效降解亚甲基蓝。KWARCIAK^[24]等探究了 SPC/ Fe^{2+} 体系降解垃圾渗滤液中溶解性有机污染物 (DOM) 的最佳反应条件。然而 SPC/ Fe^{2+} 体系对有机污染物的降解机理尚不清楚, 目前 SPC/ Fe^{2+} 体系用于修复垃圾渗滤液污染地下水的研究鲜见报道。

本研究通过构建 SPC/ Fe^{2+} 体系处理被垃圾渗滤液污染的地下水, 探讨了体系内重要反应参数 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 、SPC 的投加量和反应时间对受垃圾渗滤液污染的地下水中 COD 去除效果的影响, 通过自由基淬灭实验、紫外-可见光谱与三维荧光光谱分析来探究 SPC/ Fe^{2+} 体系去除 COD 的机理, 以为受垃圾渗滤液污染地下水的原位修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验用水为受垃圾渗滤液污染的地下水 (以下简称原水), 采集自场地污染控制监测井, 原水颜色呈深褐色。经测定, 原水 pH 为 7.22, COD 为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{K}^+=17.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Na}^+=204.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Ca}^+=155.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Mg}^+=42.36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+=97.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{HCO}_3^-=1\,043.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Cl}^-=182.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{SO}_4^{2-}<0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NO}_3^-=19.46 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NO}_2^-<0.004 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{F}^-<0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Fe}=18.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Mn}=23.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总硬度为 $557.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶解性总固体为 $1\,794.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 色度为 110° , 浊度为 50.0 NTU , 以上浓度均为质量浓度。

实验试剂包括过碳酸钠、七水合硫酸亚铁、过氧化氢 (质量分数为 30%)、叔丁醇, 上述药品均为分析纯。

实验仪器包括 HACH DR/3900 COD 分光光度计 (美国哈希公司)、HACH DRB 200 COD 消解器 (美国哈希公司)、T6 新世纪紫外-可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司)、FLS1000/FS5 稳态瞬态荧光光谱仪 (英国爱丁堡公司)、HQ30D 便携式 pH 计 (美国哈希公司)。

1.2 实验方法

1) SPC/ Fe^{2+} 体系反应实验。设置 3 组平行样品, 量取 1 L 原水, 置于 1 L 棕色瓶中。加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($3.6 \sim 132.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 并搅拌 1 min 后, 投加适量的 SPC ($6 \sim 90 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 以此作为反应起点, 到达设定的反应时间后, 将处理后的溶液经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜抽滤, 最后对相关的指标 (包括 COD、pH 等) 进行检测。在测量 COD 时, 使用 H_2O_2 浓度-COD 线性方程消除 H_2O_2 对 COD 测定的影响^[25]。在本实验中, 选取 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 、药剂投加量和反应时间为主要影响因素, 考察其对 COD 去除率的影响, 并对最佳实验条件下反应前后的溶液进行紫外-可见光谱、三维荧光光谱分析, 以探究 COD 的去除机理。

2) 自由基淬灭实验。设置 2 组样品, 一组加入 $132.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 并搅拌 1 min, 之后投加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的叔丁醇, 静置 1 min 后, 再加入 $48 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SPC; 另一组加入 $132.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 并搅拌 1 min, 之后投加 $48 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SPC, 均反应 30 min, 将 2 组溶液经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜抽滤后, 进行紫外-可见光谱分析, 以探究 SPC/ Fe^{2+} 体系中起主导作用的自由基。

1.3 分析方法

1) 水质指标分析。采用分光光度法测定 COD, 向 COD 快速消解预制管试剂中加入 2 mL 待测水样, 振荡后, 在预热好的消解器中 165°C 条件下消解 20 min, 冷却至常温, 于分光光度计中读数; 采用便携式 pH 计测定 pH; 采用纳氏试剂光度法测定氨氮; 采用邻菲罗啉分光光度法测定

Fe^{2+} ; 采用邻菲罗啉分光光度法测定全铁; Fe^{3+} 的质量浓度=全铁的质量浓度- Fe^{2+} 的质量浓度。

2) 紫外-可见光谱分析。以超纯水为参比, 用 T6 新世纪紫外-可见分光光度计对反应后原水进行紫外-可见波长扫描, 扫描条件: 波长为 200~500 nm, 采样间隔为 0.2 nm, 响应速度为慢速, 样品池为 10 mm 石英比色皿。测定反应前后原水在 203、240、250、253、300、365、400、420 nm 下的吸光度, 分别记为 E_{203} 、 E_{240} 、 E_{250} 、 E_{253} 、 E_{300} 、 E_{365} 、 E_{400} 、 E_{420} , 计算 E_{240}/E_{420} 、 E_{250}/E_{365} 、 E_{300}/E_{400} 、 E_{253}/E_{203} 的值, 并对波长在 226~400 nm 处的曲线进行积分, 记为 $A_{226-400}$ 。

3) 三维荧光光谱分析。以超纯水为参比, 利用 FLS1000/FS5 荧光光谱仪对反应后原水进行光谱扫描, 扫描条件: 扫描步长为 3 nm, 扫描速度为 $2\ 400\ \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 带通为 5 nm, 控制激发光谱 $E_x=200\sim 450\ \text{nm}$, 发射光谱 $E_m=250\sim 550\ \text{nm}$ 。荧光指纹特征指数^[26](B/A): $E_x=275\ \text{nm}$ 、 $E_m=305\ \text{nm}$ 下的荧光强度与 $E_x=260\ \text{nm}$ 、 E_m 在 400~460 nm 之间最大的荧光强度的比值; 荧光指数^[27](FI): $E_x=370\ \text{nm}$ 时, $E_m=470\ \text{nm}$ 处的荧光强度与 $E_m=520\ \text{nm}$ 处的荧光强度的比值; 腐殖化指数^[28](HIX): $E_x=254\ \text{nm}$ 时, E_m 在 435~480 nm 的荧光强度积分值与 E_m 在 300~345 nm 之间的荧光强度积分值的比值。

2 结果与讨论

2.1 最优实验条件

1) 药剂投加摩尔比对 COD 去除的影响。在 SPC/ Fe^{2+} 体系中, 氧化剂和催化剂的摩尔比直接关系到整个体系的氧化能力^[29], 针对不同的水体和目标污染物, 最佳配比也会有所不同。为确定 SPC/ Fe^{2+} 体系去除原水 COD 过程中 SPC/ Fe^{2+} 摩尔比的最优值, 在 SPC 投加量为 $18\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、原水 pH 为 7.22、反应时间为 60 min 的条件下, 探究 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 对原水中 COD 去除效果的影响, 结果如图 1 所示。

如图 1 所示, 随着 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 的减小, 溶液 COD 的去除率呈先上升后下降的趋势, 在 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O})=1:2.75$ 时达到最大值, 此时溶液中 COD 为 $54.67\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率为 72.66%。当 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O})>1:2.75$ 时, COD 去除率较低。这一方面归因于催化剂 (Fe^{2+}) 的投加量较低, 致使体系中产生的 $\text{HO}\cdot$ 浓度较低(式 (1)), 所生成的 $\text{HO}\cdot$ 不足以去除溶液中的 COD; 另一方面可能是由于 SPC 溶于水中, 分解为 H_2O_2 和 Na_2CO_3 (式 (2)), H_2O_2 和 Fe^{2+} 反应生成 $\text{HO}\cdot$ 和 OH^- (式 (1)), Na_2CO_3 进行水解反应生成 HCO_3^- 和 OH^- (式 (3)), 大量 OH^- 的生成致使整个体系呈碱性。碱性条件下, Fe^{2+} 首先与 OH^- 形成铁的络合物, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的再生反应停止(式 (4)), 抑制了 $\text{HO}\cdot$ 的生成^[30]。

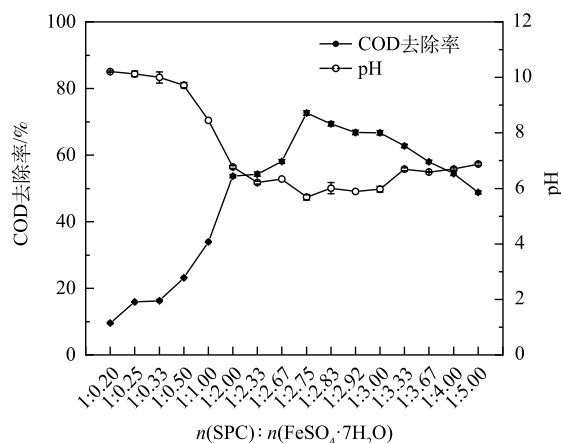
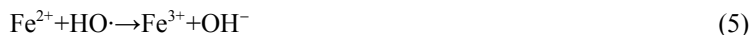


图 1 不同 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 对应的 COD 去除率及 pH

Fig. 1 Different $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O})$ corresponding to COD removal rate and pH

随着催化剂 (Fe^{2+}) 投加量的增加, 溶液中 $\text{HO}\cdot$ 的产量不断增加, 当 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O})=1:2.75$ 时, COD 去除率达到最大值。当 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O})<1:2.75$ 时, 溶液 COD 的去除率开始降低, 这归因于体系中过量的 Fe^{2+} 消耗了 $\text{HO}\cdot$ (式 (5)), pH 值逐渐上升。



2) 药剂投加量对 COD 去除的影响。药剂的投加量决定着 $\text{HO}\cdot$ 的生成量^[31], 其中 Fe^{2+} 是反应体系中的催化剂。在 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O})=1:2.75$ 、溶液 pH 为 7.22、反应时间为 60 min 的条件下, 探究药剂的投加量 (下文以 SPC 的投加量表示) 对原水中 COD 去除效果的影响, 结果如图 2 所示。

随着 SPC 投加量的增加, 溶液 COD 的去除率逐渐增加, pH 值呈逐渐下降的趋势。当 SPC 的投加量为 $48 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 的去除率达到最大值, 为 82.09%, 此时溶液中 COD 为 $34.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 4.61。随着 SPC 的增加, 一方面生成的 $\text{HO}\cdot$ 浓度增加, 大量的 COD 被去除; 另一方面体系中生成了大量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 经过絮凝沉淀去除一部分污染物。当 SPC 的投加量大于 $48 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 的去除率开始下降, pH 上升至 6.40 左右, 体系中存在过量的 H_2O_2 、 $\text{HO}\cdot$ 和 HCO_3^- , $\text{HO}\cdot$ 会与自身、 H_2O_2 、 HCO_3^- 反应 (式 (6)~式 (8)), 发生淬灭^[32-34], 导致 COD 的去除率下降。



3) 反应时间对 COD 去除的影响。图 3 反映了溶液 pH 为 7.22、 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O})=1:2.75$ 、SPC 投加量为 $48 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, COD 去除率和 pH 在 300 min 内随时间的变化趋势。如图 3 所

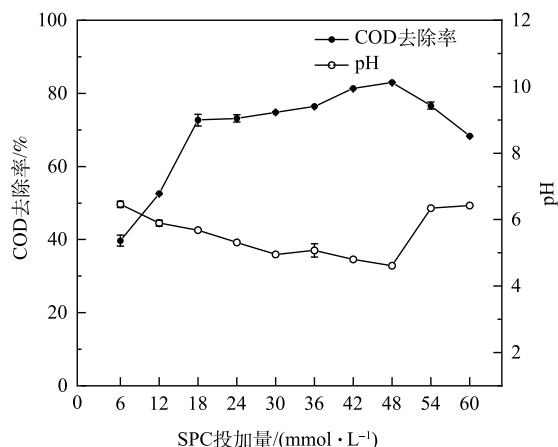


图 2 不同 SPC 投加量对应 COD 去除率和 pH

Fig. 2 Different SPC dosage corresponding to COD removal rate and pH

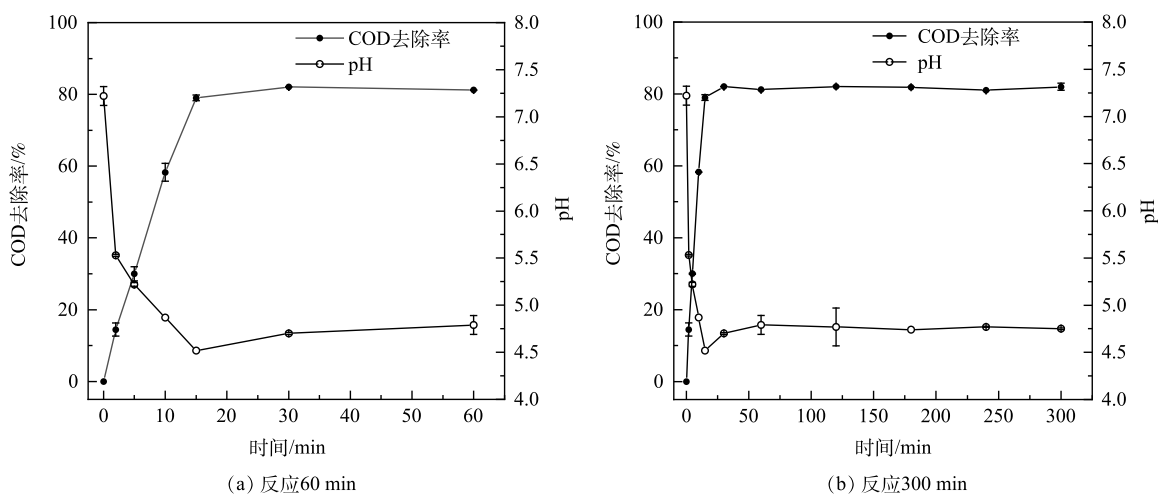


图 3 COD 去除率和 pH 随时间的变化趋势

Fig. 3 Variation trend of COD removal rate and pH with time

示, 随着氧化反应时间的增加, 原水 COD 的去除率逐渐提高, pH 逐渐降低, 30 min 时 COD 的去除率达到 82.09% 并趋于稳定, pH 为 4.7。这主要是由于反应初始阶段体系中 SPC 和 Fe^{2+} 充足, Fe^{2+} 迅速催化 H_2O_2 , 生成大量的 $\text{HO}\cdot$, 使得原水中的 COD 被快速去除。随着时间的推移, COD 的去除率和 pH 趋于稳定, 可能是由于 30 min 后体系中的 SPC 和 Fe^{2+} 均反应完全, 催化生成的 $\text{HO}\cdot$ 已全部作用于原水中的 COD。

4) SPC/ Fe^{2+} 体系对原水的处理效果。图 4 反映了在最佳配比和最佳投加量的条件下, 反应前后原水中 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度和 pH 值的对比。如图 4 所示, 反应后原水中 COD 从 $200.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到 $35.82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率为 82.09%。原水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的质量浓度为 $97.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应后 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的质量浓度为 $88.70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率仅为 8.56%, 无明显去除效果, 可能是因为酸性的 SPC/ Fe^{2+} 体系中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 以 NH_4^+ 的形式存在, 难以被自由基直接氧化^[35]。原水中的铁主要以 Fe^{2+} 的形式存在, 反应后, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的质量浓度分别由 $14.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $0.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.2 机理分析

为识别 SPC/ Fe^{2+} 体系的主要作用自由基、自由基降解的污染物种类以及主要作用结构, 在初始 pH 为 7.22、 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O})=1:2.75$ 、SPC 投加量为 $48 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以及反应 30 min 的最佳条件下, 对反应前后的溶液进行紫外-可见光谱和三维荧光光谱分析。

1) 自由基鉴定。叔丁醇是常见的 $\text{HO}\cdot$ 的淬灭剂, 其与 $\text{HO}\cdot$ 的反应速率为 $5.2\times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$, 叔丁醇可以迅速与 $\text{HO}\cdot$ 反应并将其淬灭^[36-37]。因此对原水、原水/SPC/ Fe^{2+} 以及原水/SPC/ Fe^{2+} /叔丁醇这 3 种体系进行紫外-可见光谱分析, 体系中存在大量 SPC、 Fe^{2+} 、叔丁醇, 故同时考察了蒸馏水/SPC/ Fe^{2+} 以及蒸馏水/SPC/ Fe^{2+} /叔丁醇体系对紫外-可见光谱扫描产生的干扰。

如图 5 所示, 蒸馏水/SPC/ Fe^{2+} 和蒸馏水/SPC/ Fe^{2+} /叔丁醇这 2 个体系的扫描光谱在波长为 230~500 nm 时吸光度 <0.336 , 其对体系的分析结果无显著干扰。紫外区光谱曲线上的积分面积可以近似地表征体系中有有机污染物的含量^[38], 原水/SPC/ Fe^{2+} 体系的扫描曲线与蒸馏水的曲线几乎一致; 而在加入叔丁醇后, 在波长为 230~400 nm 时的吸光度和积分面积接近原水。因此, 体系中起主导作用的自由基是 $\text{HO}\cdot$ 。

2) 降解污染物识别。为进一步研究反应前后原水中 COD 组成的变化, 在最佳反应条件下, 对处理前后的原水进行三维荧光光谱分析, 三维荧光光谱等高线图如图 6 所示。原水(图 6(a))识别了 3 个荧光特征峰。荧光峰的位置及荧光强度如表 1 所示。

已有研究^[39-40]表明, 峰 F1($\text{Em}/\text{Ex}=337 \text{ nm}/230 \text{ nm}$) 指示了类色氨酸类蛋白有机物, 这类有机物由类色氨酸和蛋白质相结合而形成, 易

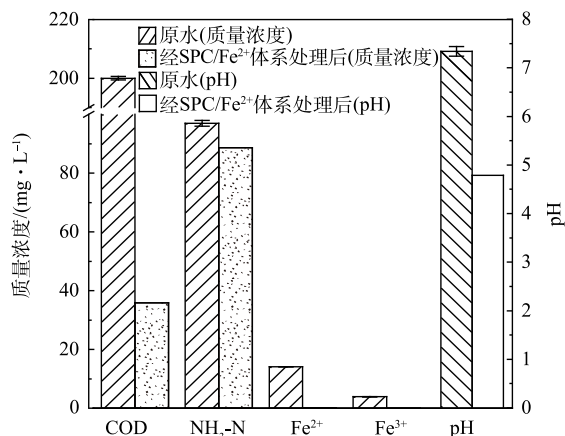


图 4 SPC/ Fe^{2+} 体系处理前后各指标变化

Fig. 4 Variation of each index before and after SPC/ Fe^{2+} system treatment

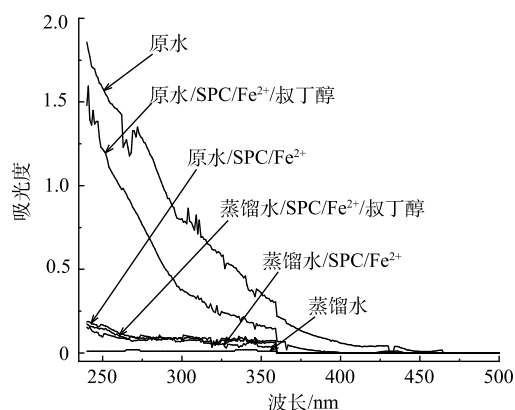
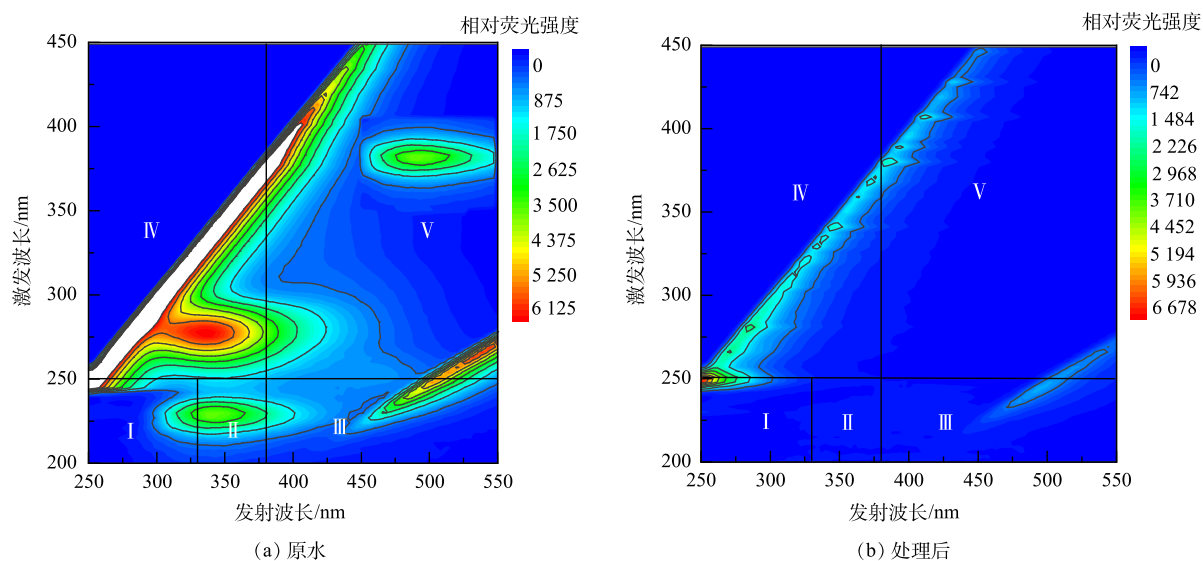


图 5 溶液反应前后的紫外-可见光谱图

Fig. 5 UV-Vis spectra of solution before and after reaction



注: I~V为5个区域。

图6 原水经 SPC/Fe²⁺体系处理前后的三维荧光光谱图

Fig. 6 3D-EEMFS of raw water before and after treatment by SPC/Fe²⁺ system

被生物降解。峰 F2(Em/Ex=337 nm/278 nm) 对应高激发色氨酸类蛋白有机物, 由游离态的氨基酸和蛋白质结合而成, 是微生物生长代谢的副产物, 该类物质极易发生光解生成氨^[41]。这2种类型蛋白有机物均含有芳环氨基酸结构^[40, 42]。峰 F3(Em/Ex=487 nm/383 nm) 属于腐殖酸类有机物荧光峰, 腐殖酸是大分子有机物, 具有稳定性强、腐殖化程度高、极难被微生物降解的特点, 这也正是垃圾渗滤液难以被生物降解的原因^[43-44]。由图6(b)可以看出, 原水经过 SPC/Fe²⁺体系处理后, 溶液中 II、IV、V 区域中的荧光特征峰均消失不见, 说明 HO·能显著降解原水中的类蛋白有机物和腐殖酸。

本研究引入荧光指纹特征指数(B/A)、荧光指数(FI)和腐殖化指数(HIX)3种三维荧光特征指数, 进一步识别原水经 SPC/Fe²⁺体系处理后腐殖化程度、难降解有机物占比的变化^[45]。

如图7所示, 经过 SPC/Fe²⁺体系处理后原水中 COD 的组成结构发生了显著变化, FI 反映了 COD 的去除程度^[27], 反应后原水的 FI 值降低, 说明溶液中的 HO·可以有效去除 COD; B/A 与水体中难降解物质的占比大小呈反比^[26], 原水的 B/A 值从 3.55 上升至 14.33, 说明难降解有机物占比大幅降低; HIX 是水体腐殖化程度的特征指数^[28], 反应后原水的 HIX 值降低, 表明溶液中大量的腐殖酸被 HO·降解。

3) 自由基作用结构识别。紫外-可见光谱中紫外区的吸收强度与原水的芳香性和复杂程

表1 原水三维荧光光谱特征峰

Table 1 Characteristic peaks of 3D-fluorescence spectrum of raw water

荧光峰编号	(Em/Ex)/nm	相对荧光强度	区域
F1	337/230	4 149	II
F2	337/278	6 976	IV
F3	487/383	4 258	V

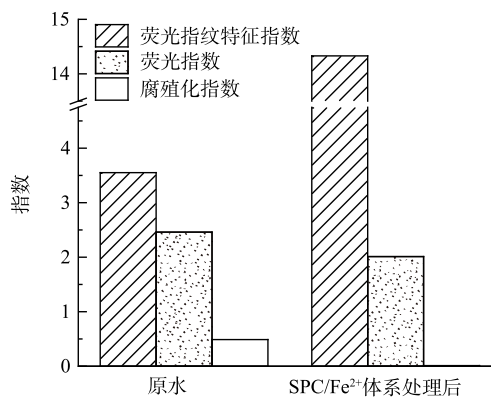


图7 原水经 SPC/Fe²⁺体系处理前后的三维荧光特征指数值

Fig. 7 3D fluorescence characteristic index values of raw water before and after SPC/Fe²⁺ system treatment

度有关^[46]。在最佳反应条件下，对处理前后的原水进行紫外-可见光谱扫描。

如图 8 所示，原水/SPC/Fe²⁺体系的紫外-可见光谱曲线在波长为 230~400 nm 的吸光度为 0~0.300，于 400 nm 后降至 0 附近，其与原水的紫外-可见光谱曲线在紫外区的差异指示了 HO·的作用结构。已有研究^[47]表明，在波长为 226~250 nm 的吸收强度是由污染物中带 $\pi-\pi^*$ 跃迁的结构产生的，在波长为 260~400 nm 的吸收强度是由苯环中带有共轭体系的结构产生的。据此揭示了 SPC/Fe²⁺体系中的 HO·可以有效降解污染物中带 $\pi-\pi^*$ 跃迁的结构以及苯环中带有共轭体系的结构。

在特定波长下，不同吸光度的比值可以反映溶液中污染物的芳香化程度、腐殖质的分子质量以及聚合度等^[48]。 E_{240}/E_{420} 的值越小，表明污染物的芳香性构化程度越大， E_{250}/E_{365} 的值越小，表明污染物的分子量越大^[49]， E_{300}/E_{400} 的值越小，表明污染物的分子质量和聚合度越大^[50-51]。

如表 2 所示，处理后原水的 E_{240}/E_{420} 、 E_{250}/E_{365} 、 E_{300}/E_{400} 的值均增大，说明原水中污染物的芳香性构化程度、分子质量和聚合度均降低，所含 C=C 不饱和双键减少。 E_{253}/E_{203} 反映了污染物中苯环的取代基种类^[52]，其值在处理后的原水中降低，说明原水中苯环上的碳基、羧基、羟基以及酯基等多种含氧官能团的含量降低。 $A_{226-400}$ 用来表征苯环类化合物的变化^[53]，在反应后，原水 $A_{226-400}$ 的值由 163.382 降至 16.781，表明 HO·对原水中苯环类化合物有很好的降解效果。

基于上述讨论，SPC/Fe²⁺体系去除原水中 COD 的机理如图 9 所示。SPC 溶于水并分解为 H₂O₂ 和 Na₂CO₃，H₂O₂ 与 Fe²⁺ 反应生成 HO·。原水中的腐殖酸和类蛋白有机物里含有

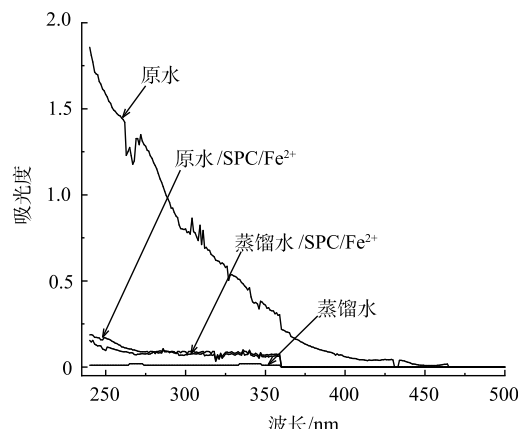


图 8 原水经 SPC/Fe²⁺体系处理前后的紫外-可见光谱图
Fig. 8 UV-Vis spectra of raw water before and after treatment by SPC/Fe²⁺ system

表 2 原水处理前后特征吸光度的变化

Table 2 Changes of characteristic absorbance of raw water before and after treatment

样品	E_{240}/E_{420}	E_{250}/E_{365}	E_{300}/E_{400}	E_{253}/E_{203}
原水	25.400	4.900	7.300	0.691
处理后原水	46.425	7.955	13.148	0.198

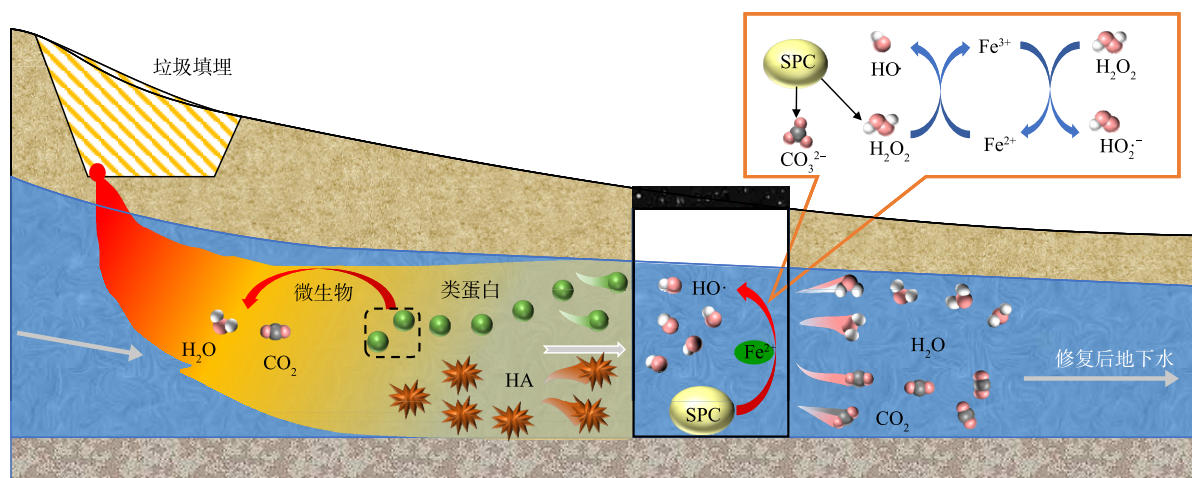


图 9 SPC/Fe²⁺体系去除地下水中 COD 机理

Fig. 9 Mechanism of COD removal in groundwater by SPC/Fe²⁺ system

大量苯环、 π - π^* 跃迁等结构以及不饱和双键和含氧官能团, HO \cdot 通过破坏以上结构和官能团将原水中的腐殖酸和一部分类蛋白有机物降解为 H₂O 和 CO₂, 另一部分类蛋白有机物由微生物降解, 从而使原水的腐殖化程度以及芳香性构化程度大幅降低。

3 结论

1) SPC/Fe²⁺体系可以有效去除受垃圾渗滤液污染的地下水中的 COD, SPC 作为固体氧化剂具有代替 H₂O₂ 应用于实际 PRB 工程中的潜力。

2) 针对初始 pH 为 7.22 的原水, 在 $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=1:2.75$ 、SPC 投加量为 48 mmol·L⁻¹、反应 30 min 的最佳实验条件下, COD 的去除率可达到 82.09%。

3) SPC/Fe²⁺体系通过降解类蛋白有机物和腐殖酸实现高 COD 地下水的处理, 主要活性物种 HO \cdot 能够有效减小腐殖质分子质量及其分子间聚合度, 同时降低芳香性构化程度。

参考文献

- [1] BADERNA D, CALONI F, BENFENATI E. Investigating landfill leachate toxicity in vitro: A review of cell models and endpoints[J]. *Environment International*, 2019, 122: 21-30.
- [2] BOONNORAT J, TECHKARNJANARUK S, HONDA R, et al. Use of aged sludge bioaugmentation in two-stage activated sludge system to enhance the biodegradation of toxic organic compounds in high strength wastewater[J]. *Chemosphere*, 2018, 202: 208-217.
- [3] LI X Y, ZHU W, WU Y, et al. Recovery of potassium from landfill leachate concentrates using a combination of cation-exchange membrane electrolysis and magnesium potassium phosphate crystallization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 144: 1-7.
- [4] ATKINSON S, FERNANDES L, CAPRARA A, et al. Prevention and promotion in decentralized rural health systems: A comparative study from northeast Brazil[J]. *Health Policy and Planning*, 2005, 20(2): 69-79.
- [5] BLOWES D W, PTACEK C J, BENNER S G, et al. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, 45(1/2): 123-137.
- [6] SCHUTH C, BILL M, BARTH J A C, et al. Carbon isotope fractionation during reductive dechlorination of TCE in batch experiments with iron samples from reactive barriers[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, 66(1/2): 25-37.
- [7] GUERIN T F, HORNER S, MCGOVERN T, et al. An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater[J]. *Water Research*, 2002, 36(1): 15-24.
- [8] KAMOLPORNWIJIT W, LIANG L, WEST O R, et al. Preferential flow path development and its influence on long-term PRB performance: Column study[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, 66(3/4): 161-178.
- [9] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. *Nature*, 2008, 452(7185): 301-310.
- [10] 李章良, 郭海灵. 高级氧化技术处理垃圾渗滤液的研究现状与进展[J]. *环境工程*, 2014, 32(5): 30-33.
- [11] 王怡然, 李江, 李彦澄, 等. 贵阳某垃圾焚烧发电厂渗滤液处理回用工程设计[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(6): 91-95.
- [12] 袁维芳, 王浩, 汤克敏, 等. 垃圾渗滤液处理技术及工程化发展方向[J]. *环境保护科学*, 2020, 46(1): 76-83.
- [13] 曲磊, 杨晓超, 陈珊. 膜技术在垃圾渗滤液处理中的应用现状及存在问题[J]. *化工技术与开发*, 2014, 43(12): 42-44.
- [14] ROTT E, MINKE R, BALI U, et al. Removal of phosphonates from industrial wastewater with UV/Fe- II, Fenton and UV/Fenton treatment[J]. *Water Research*, 2017, 122: 345-354.
- [15] CHE J G, WAN J B, HUANG X P, et al. Pretreatment of piggyery digestate wastewater by ferric-carbon micro-electrolysis under alkalescence condition[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, 34(9): 2397-2405.
- [16] DING S L, ZHAO Z, TIAN Q Q, et al. Effect of iron-carbon micro-electrolysis-Fenton on the dewatering performance of sludge[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(34): 47126-47135.
- [17] LIN S H, CHANG C C. Treatment of landfill leachate by combined electro-fenton oxidation and sequencing batch reactor method[J]. *Water Research*, 2000, 34(17): 4243-4249.
- [18] CRAVOTTO G, DI CARLO S, ONDRUSCHKA B, et al. Decontamination of soil containing POPS by the combined action of solid Fenton-like reagents and microwaves[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(8): 1326-1329.
- [19] FU X R, GU X G, LU S G, et al. Benzene depletion by Fe²⁺-catalyzed sodium percarbonate in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267: 25-33.
- [20] NAKASHIMA K, EBI Y, KUBO M, et al. Pretreatment combining ultrasound and sodium percarbonate under mild conditions for efficient

- degradation of corn stover[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29: 455-460.
- [21] QI L H, ZUO G M, CHENG Z X, et al. Treatment of chemical warfare agents by combined sodium percarbonate with tetraacetylenediamine solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 197-205.
- [22] ZANG X K, GU X G, LU S G, et al. Trichloroethylene oxidation performance in sodium percarbonate (SPC)/Fe²⁺ system[J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(7): 791-798.
- [23] 白青青, 吴小宁, 王倩, 等. 基于过碳酸钠的类Fenton体系对亚甲基蓝的降解动力学[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1): 110-118.
- [24] KWACIAK-KOZLOWSKA A, FIJALKOWSKI K L. Efficiency assessment of municipal landfill leachate treatment during advanced oxidation process (AOP) with biochar adsorption (BC)[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 287: 1-9.
- [25] 王亚林, 徐乾前, 章琴琴. H₂O₂对COD测定的干扰及消除研究[J]. *环境污染与防治*, 2012, 34(12): 52-56.
- [26] COBLE P G. Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107: 402-418.
- [27] OHNO T, FERNANDEZ I J, HIRADATE S, et al. Effects of soil acidification and forest type on water soluble soil organic matter properties[J]. *Geoderma*, 2007, 140(1/2): 176-187.
- [28] LAVONEN E E, KOTHAWALA D N, TRANVIK L J, et al. Tracking changes in the optical properties and molecular composition of dissolved organic matter during drinking water production[J]. *Water Research*, 2015, 85: 286-294.
- [29] NEYENS EBAEYENS J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98(1/2/3): 33-50.
- [30] BOUASLA C, SAMAR M, EISMAIL F. Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process[J]. *Desalination*, 2010, 254(1/2/3): 35-41.
- [31] YOON J, LEE Y, KIM S. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44(5): 15-21.
- [32] KANG Y W, HWANG K Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process[J]. *Water Research*, 2000, 34(10): 2786-2790.
- [33] POURAN S R, AZIZ A R, ADAUD W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 53-69.
- [34] LUO C W, MA J, JIANG J, et al. Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H₂O₂, UV/H₂SO₅⁻ and UV/S₂O₈²⁻[J]. *Water Research*, 2015, 80: 99-108.
- [35] LI W W, SHI X L, ZHANG S J, et al. Modelling of ammonia recovery from wastewater by air stripping in rotating packed beds[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 702: 1-9.
- [36] LIU Y Q, HE X X, FU Y S, et al. Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254 nm activation of persulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 305: 229-239.
- [37] QIAN Y J, XUE G, CHEN J B, et al. Oxidation of cefalexin by thermally activated persulfate: Kinetics, products, and antibacterial activity change[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 354: 153-160.
- [38] 郝瑞霞, 曹可心, 赵钢, 等. 用紫外光谱参数表征污水中溶解性有机污染物[J]. *北京工业大学学报*, 2006, 32(12): 1062-1066.
- [39] BAKER A. Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring[J]. *Water Research*, 2002, 36(1): 189-195.
- [40] 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.
- [41] HOLBROOK R D, DEROSE P C, LEIGH S D, et al. Excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy for natural organic matter characterization: A quantitative evaluation of calibration and spectral correction procedures[J]. *Applied Spectroscopy*, 2006, 60(7): 791-799.
- [42] AFTAB B, HUR J. Unraveling complex removal behavior of landfill leachate upon the treatments of Fenton oxidation and MIEX (R) via two-dimensional correlation size exclusion chromatography (2D-CoSEC)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362: 36-44.
- [43] MULLER G T, GIACOBBO A, CHIARAMONTE E A D, et al. The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process[J]. *Waste Management*, 2015, 36: 177-183.
- [44] SILVA T, VIEIRA E, LOPES A R, et al. How the performance of a biological pre-oxidation step can affect a downstream photo-Fenton process on the remediation of mature landfill leachates: Assessment of kinetic parameters and characterization of the bacterial communities[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 175: 274-286.
- [45] 周石磊, 孙悦, 张艺冉, 等. 周村水库四季变化过程中水体溶解性有机物的分布与光谱特征[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(10): 3492-3502.
- [46] TIZAOUY 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.
- [47] 席北斗, 何小松, 赵越, 等. 填埋垃圾稳定化进程的光谱学特性表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(9): 2475-2479.
- [48] 陶澍, 崔军, 张朝生. 水生腐殖酸的可见-紫外光谱特征[J]. *地理学报*, 1990, 45(4): 484-489.
- [49] WANG L Y, WU F C, ZHANG R Y, et al. Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(5): 581-588.
- [50] ARTINGER R, BUCKAU G, GEYER S, et al. Characterization of groundwater humic substances: Influence of sedimentary organic carbon[J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15(1): 97-116.
- [51] YAMASHITA Y, TANOUE E. Chemical characterization of protein-

- like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3/4): 255-271.
- [52] PEURAVUORI J, PIHLAJA K, VALIMAKI N. Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: Two different (责任编辑: 郑晓梅, 曲娜)
- adsorption chromatographic methods[J]. *Environment International*, 1997, 23(4): 453-464.
- [53] 李鸣晓, 何小松, 刘骏, 等. 鸡粪堆肥水溶性有机物特征紫外吸收光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(11): 3081-3085.

Removal of COD in groundwater contaminated by landfill leachate by ferrous-activated sodium percarbonate

ZHANG Nan¹, LIU Zhongyi¹, XIANG Xin¹, WANG Jialin¹, ZHANG Hongzhi², LIU Fei^{1*}

1. Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Heilongjiang Institute of Ecological Geological Survey, Harbin 150056, China

*Corresponding author, E-mail: feiliu@cugb.edu.cn

Abstract Landfill leachate leakage is a serious threat to groundwater quality. Sodium percarbonate (SPC) was used as a type of solid oxidant to build the in-situ remediation technology of groundwater. The single factor method was used to study the remediation test on the treatment object: the polluted groundwater with high COD. The effects of $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$, chemical dosage and reaction time on COD removal and the corresponding reaction mechanism of SPC/Fe²⁺ system were studied. The results showed that $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ and SPC dosages significantly affected the removal efficiency of COD; under the optimal experimental conditions of initial pH 7.22, $n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ of 1:2.75, SPC dosage of 48 mmol·L⁻¹ and reaction time of 30 min, the removal rate of COD could reach 82.09%; the SPC/Fe²⁺ system achieved the effective treatment of high-COD groundwater by degrading proteinoid organics and humic acid. The main active species HO· could effectively decrease the molecular weight of humus and its intermolecular polymerization degree, as well as the degree of aromatization. SPC as solid oxidant had a potential for its application in permeable reactive barrier (PRB) engineering. The results of this study can provide a reference for the practical engineering of PRB in the remediation of groundwater contaminated by landfill leachate.

Keywords groundwater; landfill leachate; sodium percarbonate; chemical oxygen consumption