Fenton 法氧化/混凝作用去除腐殖酸的研究

吴彦瑜,周少奇*,覃芳慧,赖杨岚,彭华平

(华南理工大学环境科学与工程学院,广州 510006)

摘要:采用 Fenton 法处理高浓度腐殖酸模拟废水,考察反应时间、初始 pH、H_2O_2 和 Fe^{2+} 投量对腐殖酸 COD、TOC、UV_{254}、A_{400} 的影响,通过体系平均氧化态(η)、A_{465}/A_{665}、氧化/混凝作用去除 COD 比值(φ)、Zeta 电位(ζ)等的变化研究氧化和混凝作用对腐殖酸去除的特性. 结果表明,Fenton 试剂能在较宽初始 pH 范围(2.0 ~ 5.0)内有效降解腐殖酸. 当反应时间为 2 h,腐殖酸 A_{400} 降低值(78.2 % ~ 94.5 %)比 UV_{254}(75.6 % ~ 88.4 %)高,COD 去除率(50.8 % ~ 62.5 %)比 TOC(31.2 % ~ 35.1 %)高. 腐殖酸的去除由氧化作用(COD_{oxid})和混凝作用(COD_{coag})共同完成. 反应初始阶段腐殖酸主要通过氧化作用迅速降解去除. 腐殖酸易被部分氧化为小分子有机物而不易矿化,过多 Fe^{2+} 投量([Fe^{2+}] > 0.08 mol/L)会使 COD_{oxid} 下降. 混凝主要通过电中和及吸附网捕作用进行,氧化作用影响混凝作用,高 COD_{oxid} 导致低 COD_{coag};高 H_2O_2 投量下([H_2O_2] > 0.2 mol/L)Fe^{2+} 投量显著影响混凝作用对 COD 的去除.

关键词:腐殖酸;Fenton;氧化;混凝

中图分类号:X703.1 **文献标识码**:A **文章编号**:0250-3301(2010)04-0996-06

Removal of Humic Acids by Oxidation and Coagulation During Fenton Treatment

WU Yan-yu, ZHOU Shao-qi, QIN Fang-hui, LAI Yang-lan, PENG Hua-ping

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Simulated high concentration humic acids (HA) wastewater was treated by Fenton process. The influence of reaction time, initial pH, H_2O_2 and Fe^{2+} dosage on the reduction results of COD, TOC, UV_{254}, A_{400} are presented. The changes of mean oxidation state (η), A_{465}/A_{665}, the ratio of COD removal by oxidation to that by coagulation (φ) and Zeta potential (ζ) were used to evaluate the roles of oxidation and coagulation in reducing HA during Fenton treatment. The results demonstrate that Fenton's reagent can effectively degrade HA under a wide initial pH range (2.0-5.0), simultaneously the absorbance decrease in 400 nm was higher (from 78.2 % to 94.5 %) than that in 254 nm (from 75.6 % to 88.4 %) and the COD removal (from 50.8 % to 62.5 %) is higher than TOC removal (from 31.2 % to 35.1 %) in 2 h reaction time. The amount of HA is removed by both oxidation and coagulation. Oxidation played a primary role in removal of HA at the beginning of Fenton reaction. The large molecular weight component of HA appears to be easily degraded and the formations of low molecular persistent organic intermediate compounds are difficult to be mineralized. The COD removal efficiency by oxidation decreases over the ferrous dosage of 0.08 mol/L. Furthermore, the results reveal that HA removal by coagulation was reduced mainly by charge neutralization as well as adsorption bridge building. Results highlight the role of oxidation in controlling the efficiency of COD removal by coagulation, so high COD_{oxid} may cause relatively low COD_{coag}. Meanwhile, ferrous dosage greatly influences COD removal by coagulation at high peroxide dosages over 0.2 mol/L.

Key words: humic acids (HA); Fenton; oxidation; coagulation

腐殖酸(humic acids,HA)广泛存在于土壤和天然水体中,是天然水体中有机物的主要组成之一,主要成分为以苯环结构为主的芳香类有机物,苯环上的主要官能团包括酮、酯、羧酸、醛、酚等(见图 1),常被人们作为难降解有机物的一个典型来研究[1~6]. Fenton 法被认为是一种有效去除难降解有机物的高级氧化技术[7~10],包括氧化、中和、混凝和固液分离 4 个主要步骤[11~13],以 H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化下生成·OH为氧化剂将难降解有机物氧化降解为易生物降解的小分子有机物或矿化为 CO_2 和 H_2O,污染物通过氧化和混凝的综合作用得以去除[13~16]. 但鲜有文献对比分析 Fenton 法氧化/混凝作用对腐殖酸的降解去除. 本研究以腐殖酸模拟废水为对象,采用传统 Fenton 法进行处理,考察反应时间、初始 pH 值和 Fenton 试剂投量对高浓度腐殖酸废水 COD、TOC、UV_{254} 和 A_{400} 的影响,对比分析氧化和混凝作用对腐殖酸 COD 去除的贡献,并通过对体系平均氧化态(η)、A_{465}/A_{665}、Zeta 电位(ζ)和氧化/混凝去除作用比(φ)等的表征,对 Fenton 法处理腐殖酸的氧化/混凝去除机制进行探讨.

收稿日期:2009-05-30;修订日期:2009-08-01

基金项目:"十一五"国家科技支撑计划项目(2008BAE64B05);广州市重大科技项目(2008DLB2080500)

作者简介:吴彦瑜(1973 ~),女,博士研究生,讲师,主要研究方向为水污染控制,E-mail:wuyanyu.scut@163.com

* 通讯联系人,E-mail:fesqzhou@scut.edu.cn

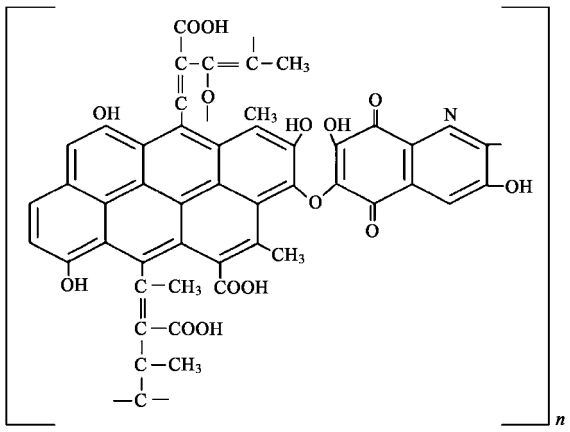


图 1　腐殖酸部分结构

Fig. 1　Diagram of the structure of humic acids fragment

1　材料与方法

1.1　腐殖酸水样的配制

称取一定量工业用腐殖酸原粉(广州市俊爵化工有限公司,腐殖酸含量≥40 %,60 ~ 80 目)溶解在 pH 为 9.5 的水溶液中,用滤纸抽滤去除不溶物质得到溶解态腐殖酸储备液. 实验水样用蒸馏水配制,加入一定量腐殖酸储备液,调节水样腐殖酸含量到预定值.

1.2　实验方法

室温下分别取腐殖酸水样 250 mL 置于 500 mL 烧杯中,磁力搅拌器连续搅拌下用浓 H_2SO_4 调节 pH 值,然后加入一定量 Fenton 试剂. 反应到预定时间后,加入固体 NaOH 调节 pH 值为 6.0,然后用浓 NaOH 调节至 pH 为 8.0 左右. 置于 50℃水浴 2 h 以去除残余 H_2O_2. 取出冷却至室温后进行分析测定.

1.3　测定方法

本研究选用 UV_{254} 表征腐殖酸相对含量,UV_{254} 的变化反映水中腐殖酸的降解程度;用 A_{400} 表征腐殖酸废水的色度,A_{400} 去除率反映腐殖酸废水色度的去除[17,18]. 采用美国 Unico UV-2100 型紫外可见分光光度计分别测定腐殖酸水样的 UV_{254}、A_{400}、A_{465} 和 A_{665}. COD 采用重铬酸钾滴定法测定;Zeta 电位使用上海中晨公司 JS94H 型微电泳仪测定;TOC 采用德国 Elementar 公司 Liqui TOC 型总有机碳分析仪测定.

氧化和混凝作用去除率(COD_{oxid},COD_{coag})、氧化/混凝作用去除比(φ)和平均氧化态(η)计算见参考文献[13,19 ~ 21],具体计算方法如下:初始水样 COD 浓度为 c_0;反应后采用磁力搅拌器将烧杯内絮体悬浮液混合均匀,取一部分均匀混合的液体静置 30 min,离心 15 min,上清液 COD 为 c_1;另取一部分均匀混合的液体,其絮体和水体的 COD 计为 c_2.

$$COD_{去除率} = [(c_0 - c_1)/c_0] \times 100$$

$$COD_{oxid} = [(c_0 - c_2)/c_0] \times 100$$

$$COD_{coag} = COD_{去除率} - COD_{oxid}$$

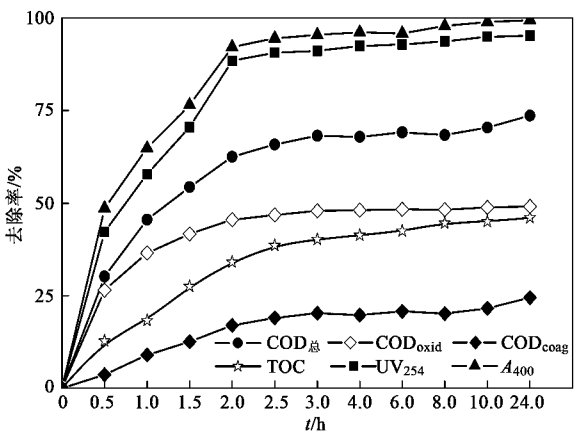
$$\varphi = COD_{oxid}/COD_{coag}$$

$$\eta = 4[1 - (COD/TOC) \times 0.375]$$

2　结果与讨论

2.1　反应时间的影响

腐殖酸降解随反应时间的变化如图 2 所示. 反应开始阶段腐殖酸的 UV_{254}、A_{400}、COD 和 TOC 去除率迅速增加. A_{400} 去除率高于 UV_{254} 说明·OH 对分子量较高的生色基团有更高的去除率,氧化作用(COD_{oxid})远高于混凝作用(COD_{coag})表明反应初始阶段腐殖酸主要通过氧化降解迅速去除. 反应时间为 2 h 时,UV_{254}、A_{400}、COD 和 TOC 去除率分别为 88.4%、92.1 %、62.5 % 和 34.1 %. 继续延长反应时间,COD_{oxid} 变化趋缓,COD_{coag} 逐渐增大. 当反应超过 24 h,UV_{254} 和 A_{400} 基本消失,表明 Fenton 试剂能有效降解腐殖酸废水;但是 TOC 的去除(46.1 %)低于 COD (73.6 %),仅有 46.1% 的腐殖酸完全矿化生成 CO_2,说明腐殖酸易被氧化降解成小分子有机物,而 Fenton 试剂对这些小分子有机物的降解效果非常有限. 因此使用 Fenton 试剂氧化降解腐殖酸,不能期望 TOC 去除率会高于 COD 去除率. 若将



反应条件:初始 pH = 4.0,$[H_2O_2]$ = 0.1 mol/L,$[Fe^{2+}]$ = 0.04 mol/L,平均初始 COD_0 = 3 352 mg/L,初始 TOC_0 = 1 862 mg/L

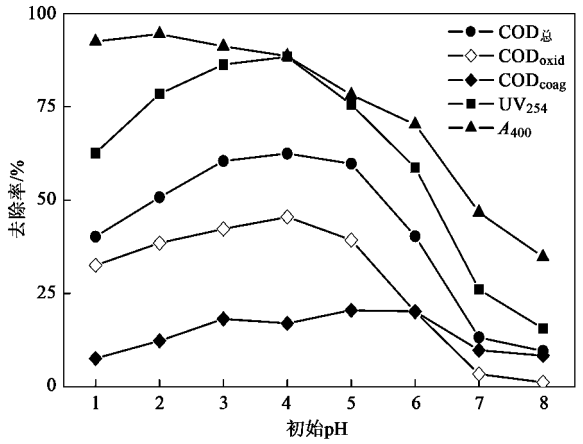
图 2　反应时间的影响

Fig. 2　Effects of reaction time

Fenton 法和生化法相结合,效果会更好. 由此确定反应时间为 2 h.

2.2 反应初始 pH 的影响

腐殖酸降解随初始 pH 值的变化见图 3. 在初始 pH 为 2.0 ~ 5.0 范围内 UV_{254} 和 A_{400} 均有较高去除效果(>75 %),比常规下 Fenton 法去除有机污染物 pH 范围宽;当初始 pH > 5.0,由于铁离子溶解度降低,UV_{254} 和 A_{400} 去除率急剧下降. 图 3 还显示弱酸性(pH 为 2.0 ~ 5.0)条件下 $COD_{oxid} > COD_{coag}$,以氧化作用为主. 随初始 pH 升高,$Fe(OH)_3$ 增多,当初始 pH > 5.0,COD_{oxid} 急剧下降,COD_{coag} 则逐渐增大;当初始 pH > 6.0,$COD_{coag} > COD_{oxid}$,以混凝作用为主,此时 COD 去除效果很不理想. UV_{254}、COD 以及 COD_{oxid} 去除率在初始 pH 为 4.0 时最高,分别达到 88.4 %、62.5 % 和 45.5 %;A_{400} 去除率在初始 pH 为 2.0 时最高(94.5 %),并随初始 pH 增加而逐渐下降,实验中的现象是溶液颜色随反应初始 pH 值升高而逐渐加深.



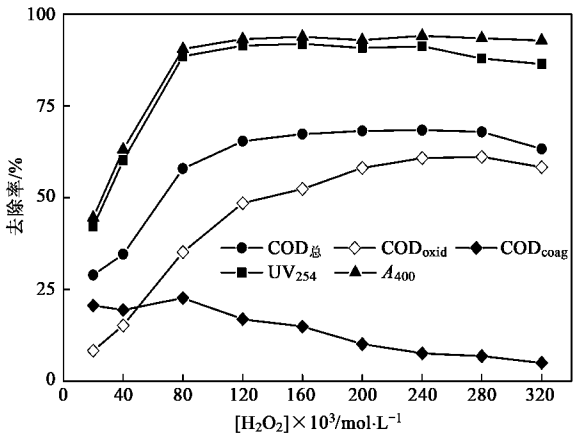
反应条件:$[H_2O_2]$ = 0.1 mol/L,$[Fe^{2+}]$ = 0.04 mol/L,反应时间 2 h,平均初始 COD_0 = 3 352 mg/L,初始 TOC_0 = 1 862 mg/L

图 3 初始 pH 的影响

Fig. 3 Effects of initial pH

2.3 H_2O_2 投量的影响

图 4 显示固定初始 pH 为 4.0,当 H_2O_2 投量从 0.02 mol/L提高到 0.08 mol/L时 UV_{254}、A_{400},COD 去除率和 COD_{oxid} 迅速增加,当 $[H_2O_2] > 0.12$ mol/L,UV_{254}、A_{400} 和 COD 去除率略微上升后趋于稳定,COD_{oxid} 增加缓慢. 这个可以解释为增加 H_2O_2 浓度,Fe^{2+} 催化产生的·OH浓度增加,氧化降解作用增强;当 H_2O_2 浓度过高,过量 H_2O_2 和·OH发生反应而相互消耗[19,20],氧化降解作用受到抑制. 从图 4 还可以看到氧化作用影响混凝作用,COD_{coag} 随 COD_{oxid} 的增加而减少. 主要原因是随着 H_2O_2 浓度增大,氧化作用提高,腐殖酸被氧化为短链有机酸等小分子有机物,减少了混凝可作用的对象,高 COD_{oxid} 会导致低 COD_{coag}. 另外,过高浓度 H_2O_2 会自分解产生 O_2 而导致污泥上浮,混凝效果降低[13].



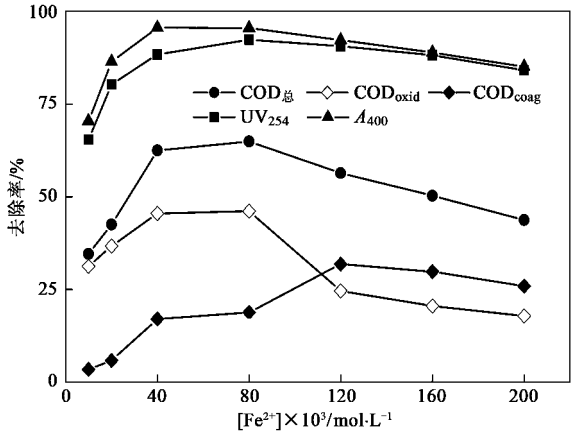
反应条件:初始 pH = 4.0,$[Fe^{2+}]$ = 0.04 mol/L,反应时间 2 h,平均初始 COD_0 = 3 352 mg/L,初始 TOC_0 = 1 862 mg/L

图 4 H_2O_2 投量的影响

Fig. 4 Effects of H_2O_2 dosage

2.4 Fe^{2+} 投量的影响

图 5 显示随 Fe^{2+} 投量增加,UV_{254}、A_{400}、COD 去除率、COD_{oxid} 呈现先上升后下降的趋势. 其中 A_{400} 最高去除率(95.6 %)出现在 Fe^{2+} 为 0.04 mol/L,COD、UV_{254} 去除率和 COD_{oxid} 最高值(64.9 %,92.4 % 和 46.1 %)出现在 Fe^{2+} 为 0.08 mol/L. 当 Fe^{2+} 投量继续增加,COD_{oxid} 急速降低,COD_{coag} 逐渐增大. 当 Fe^{2+} 投加量高于 0.12 mol/L,$COD_{coag} > COD_{oxid}$,以混凝作用为主,结果与 Neyens 等[22] 结论相符. 当 Fe^{2+} 高于 0.16 mol/L,溶液有难沉降的黑色细小颗粒悬浮. 这可能是因为 Fenton 反应是由 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生·OH,当 Fe^{2+} 浓度过低,·OH的产生量和产生速度都很小,降解过程受到抑制[23];随着 Fe^{2+} 投量增加,产生的 Fe^{3+} 也随之增加,进而会产生更多的 $Fe(OH)_3$,有利于提高混凝作用;而且增加 Fe^{2+} 投量改变了 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ 比例使其逐渐接近最佳值,COD_{coag} 和 COD_{oxid} 同时提高;当 Fe^{2+} 继续增加,COD_{oxid} 大幅下降,虽然 COD_{coag} 得到进一步提高,但不能完全替代 COD_{oxid},因此 COD 去除率降低.



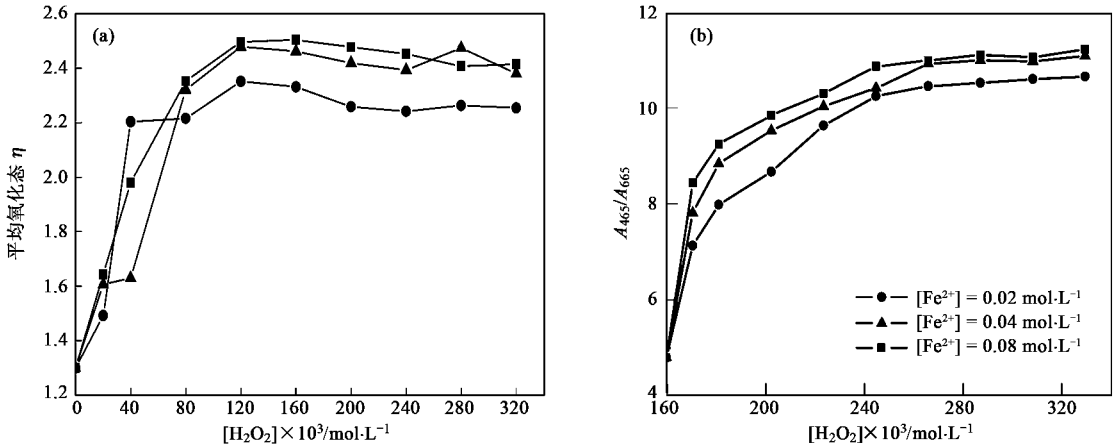
反应条件 初始 pH = 4.0,[H_2O_2] = 0.1 mol/L,反应时间 2 h,平均初始 COD_0 = 3 352 mg/L,初始 TOC_0 = 1 862 mg/L

图 5　Fe^{2+} 投量的影响

Fig. 5　Effects of Fe^{2+} dosage

3　Fenton 氧化/混凝机制探讨

平均氧化态(η)与有机碳的氧化程度有关,可以反映有机物结构的变化程度[21];A_{465}/A_{665} 反映溶解性有机物分子量大小,发色团键合度和分子内的络合程度[24,26]. 图 6 显示体系 η 和 A_{465}/A_{665} 随 H_2O_2 和 Fe^{2+} 投量增加而迅速增大;当 H_2O_2 投量高于 0.12 mol/L时,η 略微下降而 A_{465}/A_{665} 变化不显著. 根据平均氧化态的定义可知随着 η 值增加,体系 COD/TOC 值下降,即 COD 去除率高于 TOC,说明 Fenton 反应中腐殖酸发生了部分氧化;A_{465}/A_{665} 提高,意味着反应体系溶解性有机物的分子量减小,碳含量降低,氧和羧基数目增多,表明腐殖酸只有部分有机碳转化为 CO_2,其余则被氧化为有机小分子物质. 从图 6 可以看到,Fe^{2+} 投量由 0.02 mol/L增加到 0.04 mol/L,η 和 A_{465}/A_{665} 有较大幅度提高,而当



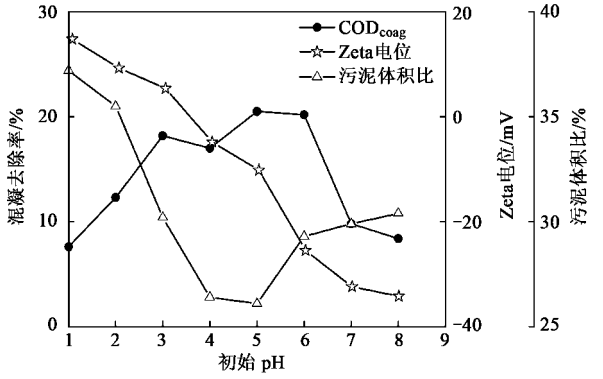
反应条件 初始 pH = 4.0,[Fe^{2+}] = 0.04 mol/L,反应时间 2 h,初始 COD_0 = 3 352 mg/L,初始 COD_0 = 1 862 mg/L

图 6　Fenton 试剂对平均氧化态(η)和 A_{465}/A_{665} 的影响

Fig. 6　Effects of Fenton's reagent on mean oxidation state and A_{465}/A_{665}

Fe^{2+} 投量由 0.04 mol/L增加到 0.08 mol/L,η 和 A_{465}/A_{665} 只略微增加但变化不明显,说明过多 Fe^{2+} 投量不能提高腐殖酸的氧化程度.

混凝机制主要是电性中和以及金属离子产生的水解产物(金属氢氧化物)对有机物的吸附网捕作用[27]. Zeta 电位(ζ)是描述胶体脱稳程度的传统指标,图 7 显示了初始 pH 值对 Fenton 反应体系絮体 Zeta 电位和沉淀体积比的影响. 强酸性(pH < 2.0)条件下,絮体 Zeta 电位高(ζ > 9.0 mV),生成速度较慢,污泥体积较大,COD_{coag} 相对较低;弱酸性(3.0 < pH < 6.0)条件下,Zeta 电位迅速降低由正变负,到 pH 为 6.0 时,Zeta 电位已达 − 25.5 mV,但混凝效果一直很好,COD_{coag} > 18 %,宏观表现为絮体生成速度快,颗粒大,污泥体积小;当初始 pH > 7.0,Zeta 电位急速降低(ζ < − 32 mV),COD_{coag} 迅速降低至 9 % 以下. 根据图 7 进行分析:腐殖酸是两性聚电解质,带电基团多[28],强酸性条件下,腐殖酸的 H^+ 难电离,只有很少量 H^+ 释放出来,混凝主要通过吸附网捕作用结合成絮体,COD_{coag} 相对弱酸性条件下低;当 pH 继续升高,腐殖酸分子电离作用加强,释放大量 H^+,Zeta 电位逐渐达到等电点,吸附电中和发挥主要作用,同时吸附网捕作用依然发挥优势作用,COD_{coag} 达到最佳;当 pH > 7.0,腐殖酸分子电离加强,产生大量负电性的羧基和酚羟基,此时



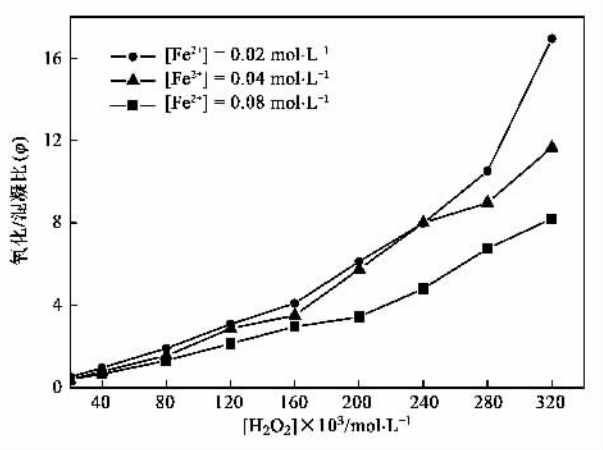
反应条件：$[H_2O_2]$ = 0.1 mol/L，$[Fe^{2+}]$ = 0.04 mol/L，反应时间 2 h，初始 COD_0 = 3 352 mg/L，初始 TOC_0 = 1 862 mg/L

图 7 初始 pH 对 Zeta 电位和污泥体积比的影响

Fig. 7 Effects of pH on Zeta potential and sludge volume ratio

需消耗大量的 Fe(Ⅲ)与其发生电中和作用才能达到与酸性条件下同等的混凝效果；而在 Fe^{2+} 投量一定的条件下，得到的结果便是混凝效果下降.

氧化/混凝去除比(φ)反映氧化与混凝作用的相互影响. 图 8 显示 φ 值随 H_2O_2 投量增加而升高，即氧化作用去除 COD 的贡献比例随 H_2O_2 投量增加而增大. 当 $[H_2O_2] > 0.2$ mol/L，Fe^{2+} 投量为 0.08 mol/L 时 φ 值明显比 Fe^{2+} 投量为 0.02 ~ 0.04 mol/L 时低，而在 $[H_2O_2] < 0.08$ mol/L 时不存在此现象. 主要是因为提高 Fe^{2+} 投量会产生高浓度的铁羟基配合物，混凝作用增大，φ 值降低. 因此高 H_2O_2 投量($[H_2O_2] > 0.2$ mol/L)，高氧化作用下，Fe^{2+} 投量会显著影响混凝作用对 COD 的去除.



反应条件：初始 pH = 4.0，反应时间 2 h，初始 COD_0 = 3 352 mg/L，初始 TOC_0 = 1 862 mg/L

图 8 Fenton 试剂对氧化/混凝作用去除比的影响

Fig. 8 Effects of Fenton's reagent on the ratio of COD removal by oxidation to that by coagulation

4 结论

(1) Fenton 试剂能够有效降解高浓度腐殖酸废水. 腐殖酸降解受反应时间、初始 pH 以及 Fenton 试剂投量影响，在较宽实验初始 pH 值范围(pH 为 2.0 ~ 5.0)，当反应时间为 2 h，A_{400} 的减少(78.2 % ~ 94.5 %)比 UV_{254}(75.6 % ~ 88.4 %)高，COD 去除率(50.8 % ~ 62.5 %)比 TOC(27.5 % ~ 35.1 %)高.

(2) Fenton 试剂去除腐殖酸由氧化和混凝作用共同完成. 反应初始阶段腐殖酸主要通过氧化作用降解迅速去除；Fenton 试剂只能使腐殖酸部分氧化为 CO_2，其余则被氧化为有机小分子物质；COD_{oxid} 随 H_2O_2 投量增加而增大，但过多 Fe^{2+} 投量($[Fe^{2+}] > 0.08$ mol/L)不能促使 COD_{oxid} 增加. 混凝主要通过电中和及吸附网捕作用进行，初始 pH 值对 Fenton 反应体系 Zeta 电位和污泥体积有很大影响；氧化作用影响混凝作用，高 COD_{oxid} 导致低 COD_{coag}；高 H_2O_2 投量($[H_2O_2] > 0.2$ mol/L)，高氧化作用下，Fe^{2+} 投量显著影响 COD_{coag}.

参考文献：

[1] Gilbert E. Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by the example of humic acids [J]. Water Res, 1988, **22**(1): 123-126.

[2] Swietlik J, Dbrowska A, Raczyk-Stanisawiak U, *et al*. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone [J]. Water Res, 2004, **38**(3): 547-558.

[3] Palmer F L, Eggins B R, Coleman H M. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of humic acid [J]. J Photochem Photobiol A: Chemistry, 2002, **148**: 137-143.

[4] Artur J M, Laerte P. Electrochemical degradation of humic acid [J]. Sci Total Environ, 2000, **256** (1): 67-76.

[5] Li X Z, Li F B, Fan C M, *et al*. Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO_2 mesh photoelectrode [J]. Water Res, 2002, **36** (9): 2215-2224.

[6] Chiang L C, Chang J E, Wen T C. Destruction of refractory humic acid by electromechanical oxidation process [J]. Water Sci Technol, 2000, **42** (3): 225-232.

[7] Katsumata H, Sada M, Kaneco S, *et al*. Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process [J]. Chem Eng J, 2008, **137**: 225-230.

[8] Eggins B R, Palmer F L, Byrne J A. Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water [J]. Water Res, 1997, **31** (5): 1223-1226.

[9] Sun S P, Li C J, Sun J H, *et al*. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect

of system parameters and kinetic study [J]. J Hazard Mater, 2009, **161**: 1052-1057.

[10] Khana E, Wirojanagud W, Sermsaid N. Effects of iron type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds [J]. J Hazard Mater, 2009, **161**: 1024-1034.

[11] Deng Y, Englehardt J D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process [J]. Water Res, 2006, **40**: 3683-3694.

[12] Yoon J, Cho S, Cho Y, *et al*. The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics [J]. Water Sci Technol, 1988, **38**: 209-214.

[13] Lau I W C, Wang P, Fang H H P. Organic removal of anaerobically treated leachate by Fenton coagulation [J]. J Environ Eng, 2001, **27**: 666-669.

[14] Gogate P R, Pandit A B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions [J]. Adv Environ Res, 2004, **8**: 501-551.

[15] Bigda R J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment [J]. Chem Eng Prog, 1995, **91**: 62-66.

[16] Wang P, Lau I W C, Fang H H P, *et al*. Landfill leachate treatment with combined UASB and Fenton coagulation [J]. J Environ Sci Health A, 2000, **35**: 1981-1988.

[17] Andersen D O, Alberts J J, Takacs M. Nature of natural organic matter (NOM) in acidified and limed surface waters [J]. Water Res, 2000, **34**(1): 266-278.

[18] Radziminski C, Ballantyne L, Hodson J, *et al*. Disinfection of *Bacillus subtilis* spores with chlorine dioxide: a bench-scale and pilot-scale study [J]. Water Res, 2002, **36**(6): 1629-1639.

[19] Deng Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate [J]. J Hazard Mater, 2007, **146**: 334-340.

[20] Kang Y W, Hwang K Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process [J]. Water Res, 2000, **34**(10): 2786-2790.

[21] Zhang H, Choi H J, Huang C P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate [J]. J Hazard Mater, 2005, **125** (123): 166-174.

[22] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique [J]. J Hazard Mater, 2003, **98**(123): 33-50.

[23] Walling C, Kato S. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion [J]. J Am Chem Soc, 1971, **93**: 4275-4281.

[24] Andersen D O, Alberts J J, Takacs M. Nature of natural organic matter (NOM) in acidified and limed surface waters [J]. Water Res, 2000, **34**(1): 266-278.

[25] Maartens A, Swart P, Jacobs E P. Humic membrane foulants in natural brown water: characterization and removal [J]. Desalination, 1998, **115**(3): 215-227.

[26] Chen Y, Senesi N, Schnitzer M. Information provided on humic substances by E_4/E_6 ratios [J]. Soil Sci Soc Am J, 1977, **41** (2): 352-358.

[27] Gregor J E, Nokes C J, Fenton E. Optimizing natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation [J]. Water Res, 1997, **31** (12): 2949-2958.

[28] Farrce M J, Domcenech X, Peral J. Combined photo-Fenton and biological treatment for Diuron and Linuron removal from water containing humic acid [J]. J Hazard Mater, 2007, **147**: 167-174.