



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202201029

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

袁怡, 翟晶晶, 卜志威, 等. Fenton 降解涂装废水的因素影响及动力学分析[J]. 环境工程学报, 2022, 16(10): 3221-3231. [YUAN Yi, ZHAI Jingjing, BU Zhiwei, et al. Influencing factors and kinetic analysis of Fenton degradation of painting wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(10): 3221-3231.]

Fenton 降解涂装废水的因素影响及动力学分析

袁怡^{1,2,3,✉}, 翟晶晶¹, 卜志威⁴, 陈惟潇¹, 谢怡漪¹

1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 江苏省水处理技术与材料协同创新中心, 苏州 215009;
3. 城市生活污水资源化利用技术国家地方联合工程实验室, 苏州 215009; 4. 苏州市环境保护有限公司, 苏州 215009

摘要 以江苏某电动自行车制造企业的涂装废水为研究对象, 采用单因素和响应面优化 Fenton 氧化处理的反应条件, 分析了其动力学过程。结果表明: 在 pH=3.21、 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=8:1$ 、 $m(\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD})=4.17:1$ 、氧化反应时间为 120 min 的条件下, COD 和 TP 的去除率均达到最高, 分别为 81.32% 和 98%, 其降解过程符合一级反应动力学, 室温下降解速率常数 k 为 0.0142 min^{-1} , 活化能为 $4.76\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在 pH=3.21、 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=8:1$ 、 $m(\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD})=0.78:1$ 、反应时间 120 min 的条件下, Fenton 半氧化体系对 COD 去除率可达 42.5% 左右, 处理后废水的 B/C 比由 0.12 提高至 0.35。综合经济因素, 认为 Fenton 半氧化与生物处理工艺耦合处理实际涂装废水更佳。

关键词 Fenton 氧化; 涂装废水; 响应曲面法; 动力学

据中国自行车协会统计, 2020 年中国电动自行车产量达到 $4\ 126.1\times 10^4$ 辆^[1], 截至 2020 年全社会电动自行车保有量接近 3×10^9 辆^[2]。由于疫情的影响, 外卖、快递的延展变得更加广泛, 电动自行车需求量呈爆发式增长, 其生产过程产生大量工业废水。其中, 电泳涂装废水具有组分复杂、水质水量变化大、难降解等特点^[3-5], 成为高效处理电泳涂装废水的关键。

芬顿法为通过 H_2O_2 与 Fe^{2+} 在酸性条件下生成强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$, 进而降解废水中有机污染物, 同时生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可以通过絮凝以沉淀有机物和磷酸盐。因其不会产生二次污染, 被广泛应用于工业废水处理。王小晓等^[6]采用 Fenton-混凝应急处理汽车涂装废水, 在 pH=3~5、 H_2O_2 为 $1.7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 $1.75\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 10 min 后, COD、TP、SS 及各种金属离子均达到一级排放标准。杨晨曦等^[7]在处理涂料废水时发现, 在 pH=2、 H_2O_2 投量为理论投加量的 1.5 倍、 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=8$ 时, COD 去除率可达 60.12%。陈焘等^[8]使用 Fenton 法处理汽车涂装废水时发现, 在 pH=4、 H_2O_2 为 $2.97\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=3$ 、反应 70 min 后, COD 去除率为 71.4%。刘强^[9]的研究表明, 在 H_2O_2 投量为 $0.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投量为 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、氧化反应 60 min 后, COD 和 SS 去除率分别为 90.0% 和 98.3%。其他研究者^[10-13]采用 Fenton 方法处理涂装废水, 也取得较好的处理效果。但因为不同的生产工艺和原料所产生各废水污染物的组分和浓度不同, 以上 Fenton 处理涂装废水的反应条件和处理效果有差异。因此, 针对某种涂装废水, 需做小试研究其适宜的 Fenton 氧化反

收稿日期: 2022-01-06; 录用日期: 2022-08-18

基金项目: “十三五”水专项“苏州区域水质提升与水生态安全保障技术及综合示范项目”(2017ZX07205); 苏州市分离净化材料与技术重点实验室项目 (SZS201512)

第一作者: 袁怡 (1977—), 女, 博士, 副教授, yiyuansuzhou@163.com; ✉通信作者

应条件。因实际涂装废水的水质有波动,研究 Fenton 氧化涂装废水的反应动力学可指导实际废水处理工程。本研究以某电动自行车生产企业的涂装废水为研究对象,探索了温度、底物对其反应动力学影响的规律,优化了 Fenton 处理涂装废水的工艺条件,以期类似涂装废水的处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 原水及实验试剂

实验原水取自江苏某电动自行车制造企业的涂装车间,该车间生产工序包括脱脂、陶化、电泳和喷涂。其中采用新型陶化工艺取代了传统的磷化工艺,具有不含 Fe、Zn、Pb 等重金属的优点。原水主要含有苯类、醇类和助剂等, pH=6.0~8.0, COD 为 1 000~1 500 mg·L⁻¹, TP 为 10~15 mg·L⁻¹, B/C 比约为 0.12。实验所用试剂为 30% H₂O₂(质量分数)、NaOH、H₂SO₄、七水合硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)、聚丙烯酰胺(PAM)。

1.2 Fenton 完全氧化单因素实验

芬顿氧化实验:取 100 mL 原水于若干个烧杯中,并放于恒温磁力搅拌器上,调节 pH,投加 H₂O₂ 和 FeSO₄·7H₂O,以 200 r·min⁻¹ 进行搅拌,反应结束后将 pH 调至 10,加入适量 PAM,搅拌后静置沉淀 0.5 h。每组平行实验 3 次。

pH 条件优化。在 H₂O₂ 为 0.6 g·L⁻¹、FeSO₄·7H₂O 为 0.8 g·L⁻¹、反应时间为 2.5 h 的条件下,分别在 pH 为 1、2、3、4、5、6 的条件下进行芬顿实验。

H₂O₂ 投加量优化。在上述优化后的最佳 pH、FeSO₄·7H₂O 为 3 g·L⁻¹、反应时间为 2.5 h 的条件下,H₂O₂ 投加量分别为 1、2、3、4、5、6 g·L⁻¹,进行芬顿氧化实验。

H₂O₂ 的理论投加量按式 (1)^[7] 进行计算。

$$D = \frac{C(\text{COD}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2)}{M(\text{O})} = 2.215C(\text{COD}) \quad (1)$$

式中: D 为 H₂O₂ 理论投加量, g·L⁻¹; $C(\text{COD})$ 为耗氧有机物(以 COD 计)的质量浓度, g·L⁻¹; $M(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 H₂O₂ 的摩尔质量, g·mol⁻¹; $M(\text{O})$ 为 O 的摩尔质量, g·mol⁻¹。

FeSO₄·7H₂O 投加量优化:在最佳 pH、最佳 H₂O₂、氧化反应时间 2.5 h 的条件下,设置 FeSO₄·7H₂O 分别为 1、2、3、4、5、6 g·L⁻¹ 进行芬顿实验。

氧化时间优化:在最佳 pH、H₂O₂、FeSO₄·7H₂O 条件下,设置氧化时间分别为 30、60、90、120、150、180、210 min 进行芬顿实验。

1.3 Fenton 完全氧化响应面实验

依据 Box-Behnken 实验设计原理,固定反应时间,以 COD 去除率为响应值,以单因素实验中 pH(A)、H₂O₂(B)、FeSO₄·7H₂O(C) 的最优结果为中心水平 (0),结合高水平 (+1) 和低水平 (-1),利用响应曲面法优化 Fenton 氧化条件,各因素水平和编码见表 1。

1.4 动力学研究实验

分别以零级反应动力学(式 (2))、一级反应动力学(式 (3))、二级反应动力学(式 (4)) 和三级反应动力学(式 (5)) 对 Fenton 氧化有机物的降解过程进行拟合。

$$C_t = C_0 - kt \quad (2)$$

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = kt \quad (3)$$

表 1 响应面设计因素与水平

Table 1 Factors and levels of response surface design

因素	因素编码	因素水平		
pH	A	-1	0	1
H ₂ O ₂ /(g·L ⁻¹)	B	-1	0	1
FeSO ₄ ·7H ₂ O/(g·L ⁻¹)	C	-1	0	1

$$C_t^{-1} - C_0^{-1} = kt \quad (4)$$

$$\frac{1}{2}(C_t^{-2} - C_0^{-2}) = kt \quad (5)$$

式中: C_t 为 t 时刻的 COD 值, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_0 为原水 COD 值, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; k 为动力学反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min 。

根据 Arrhenius 方程, 建立 Fenton 完全氧化最优工艺条件时的表观动力学模型, $\ln k$ 与 $1/T$ 之间存在线性关系, 如式 (5) 所示。探索 Fenton 在 15、25、35 $^{\circ}\text{C}$ 时完全氧化本涂装废水的动力学特性, 获得反应速率常数的温度修正关系。

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

式中: k 为速率常数, min^{-1} ; A_0 为频率因子, min^{-1} ; E_a 为活化能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为通用气体常数, $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; T 为反应绝对温度, K 。

1.5 Fenton 半氧化实验

在响应面实验得到的最优 pH 和 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})$ 条件下, 固定 Fenton 完全氧化反应时间, 改变 H_2O_2 投加量分别为 0.4、0.5、0.7、1、1.3、2、4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 研究其对 COD 去除率与 B/C 比的影响, 探索 Fenton 氧化作为电动自行车涂装废水预处理工艺的可能性。

1.6 水质测量方法

COD 采用重铬酸盐法测定 (HJ 828-2017); TP 采用钼酸铵分光光度法测定 (GB 11893-89); BOD_5 采用稀释培养法测定 (HJ 505-2009); pH 采用玻璃电极法测定 (上海仪电 PHS-3C)。

2 结果及讨论

2.1 芬顿完全氧化实验条件优化

1) pH 条件优化。如图 1 所示, pH 从 1 升至 6 的过程中, COD 去除率先增加再降低。反应体系中过量的 H^+ 会阻碍 Fe^{3+} 转变为 Fe^{2+} , 抑制催化反应的氧化能力^[14], 因此, pH 并非越低越好。当 pH 由 1 增大至 3 时, 随着活性位点数量增加^[15], 反应速率大幅升高, COD 去除率随之升高; 当 pH 3 时, COD 去除率达到最高。由式 (7) 可知, 溶液中不断增加的 OH^- 会使 $(\cdot\text{OH})$ 供应不足, 且易造成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 铁盐沉淀, 阻断链式反应, H_2O_2 和 Fe^{2+} 难以形成有效的氧化还原系统^[16]。因此, 在本研究中, 当 $\text{pH} \geq 5$ 时, COD 去除率大幅度降低。溶液中 TP 含量随着 pH 的增大而逐渐升高。这是由于当氢氧根离子含量变多时, 会优先与 Fe^{3+} 反应生成铁盐沉淀^[17], 减少了 Fe^{3+} 与磷酸盐的结合

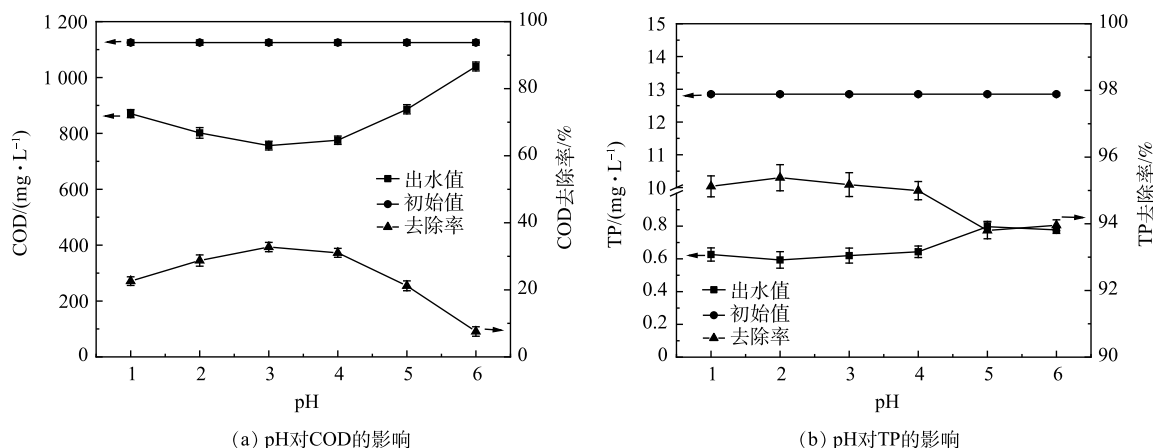


图 1 pH 对 COD 和 TP 去除的影响

Fig. 1 Effect of pH on COD and TP removal

量,使TP去除率下降。王小晓等^[6]采用Fenton工艺应急处理某涂装废水,溶液初始pH为3~5;杨晨曦等^[7]研究Fenton氧化处理涂料废水,初始pH为2;LI等^[10]研究表明在酸性条件下,Fenton可以氧化涂装废水中的有机物,但涂装废水中主要有机物组分和浓度的不同导致各研究的最优pH条件略有不同。综合COD和TP的去除效果,本研究中最优pH为3。



2) H_2O_2 投加量优化。如图2所示, H_2O_2 投加量从 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, COD最高去除效率达77.75%。增加 H_2O_2 能分解产生更多的 $(\cdot\text{OH})$ 量,有利于提高污染物去除率^[18]。但由式(8)可知, H_2O_2 过量会强化 $(\cdot\text{OH})$ 与 H_2O_2 发生复合反应,造成产生的 $\cdot\text{OH}$ 湮灭,导致氧化能力下降;另一方面,过量 H_2O_2 分解的 O_2 会携带小絮体上浮,形成浮泥^[19]。TP的去除效率无较大波动,为97.50%~99.19%, TP出水浓度稳定在 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。故可由COD的去除效果判定 H_2O_2 投加量 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜。由式(1)可得 H_2O_2 投加量为 $1.7 D$ 。于常武等^[11]的研究表明,在原水COD为 $3280 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=3$ 、 $n(\text{COD}/\text{H}_2\text{O}_2)=1:3$,即 H_2O_2 投加量为 $6 D$ 时, COD去除率为86%。本研究中COD去除率虽然略低,但 H_2O_2 的相对投量比较低。



3) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量优化。如图3所示,当催化剂 Fe^{2+} 含量较少时, COD去除率不高。这是

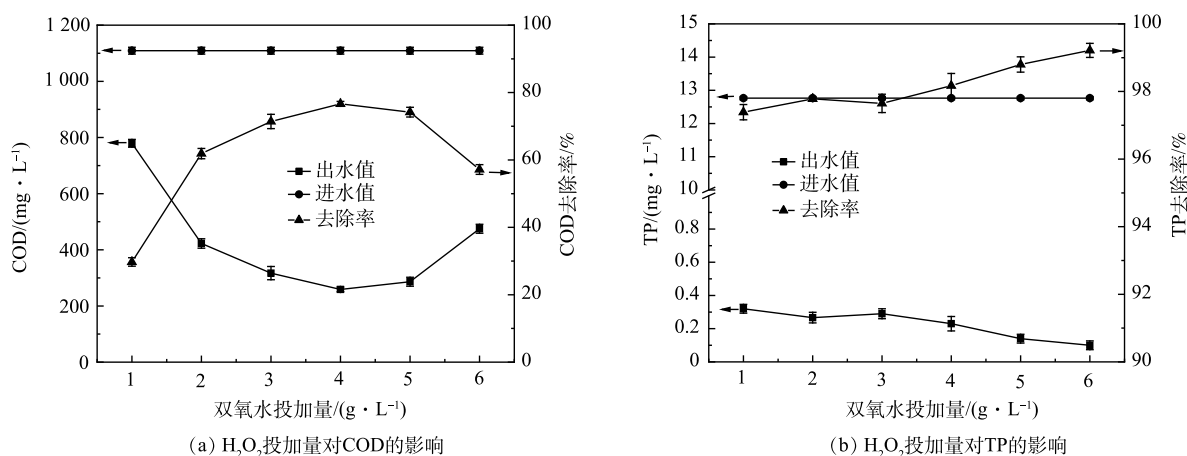


图2 H_2O_2 投加量对 COD 和 TP 去除的影响

Fig. 2 Effect of H_2O_2 dosage on COD and TP removal

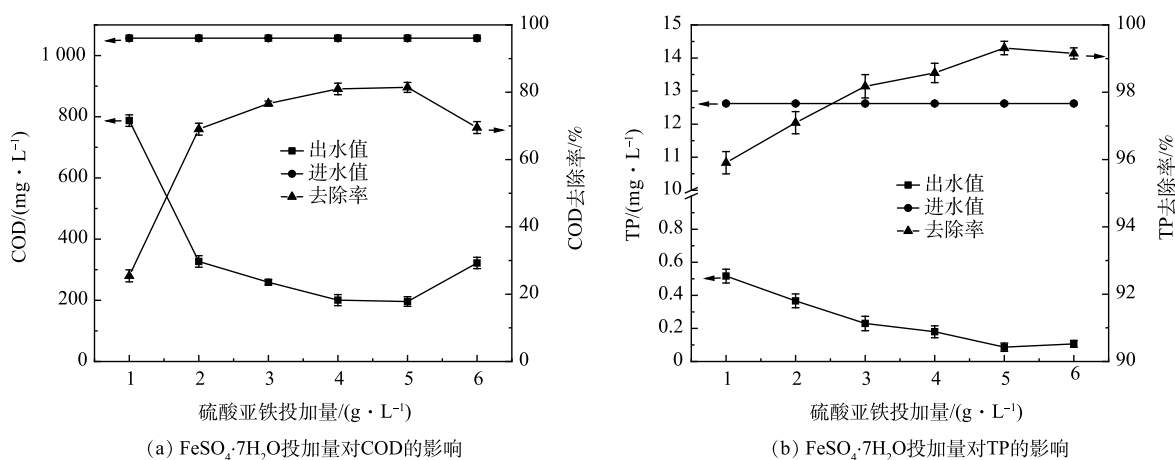


图3 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对 COD 和 TP 去除的影响

Fig. 3 Effect of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dosage on COD and TP removal

因为活性位点少,有效氧化剂($\cdot\text{OH}$)产生的速度较慢^[20-21]。随着 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量的加大,产生更多($\cdot\text{OH}$),使体系内有机物的去除效率逐步提高。当投加量为 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,获得 COD 最高去除效率达 84%。但投加量为 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,COD 出水浓度只相差 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。氧化后生成的 Fe^{3+} 是去除 PO_4^{3-} 的主要物质,所以 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量与 TP 去除率的关系表现为正相关。但溶液中 Fe^{2+} 过量时,会导致($\cdot\text{OH}$)不必要消耗,且 Fe^{2+} 还会被氧化成有色的 Fe^{3+} ,造成出水溶液偏棕黄色,增加废水的后续处理难度。综合反应效果及经济成本, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投量 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比为 8.2:1)为宜。陈焯等^[8]Fenton 氧化某汽车涂装废水,得到 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=3$ 时处理效果最优,COD 去除率达 71.4%;孙水裕等^[12]在进水 COD 为 $1.5\sim 2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=3$ 时处理效果最优,COD 去除率达 75%左右;谢永华等^[13]得到 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=6$ 时处理效果最优,COD 去除率达到峰值 53%左右。本实验得到的 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=8.2$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投药量更少且去除率更高,达 80%,更具有优势。

4) 反应时间优化。如图 4 所示,在反应时间 0~120 min 内,COD 去除率呈线性增长趋势,120 min 时反应已基本完成,随后的 COD 去除率曲线逐渐趋于平缓。TP 的去除率基本保持稳定,TP 出水小于 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当反应时间足够时,Fenton 试剂与原水的分子接触碰撞概率较大,能使工艺处理效能最大化^[22]。因此,确定本涂装废水的最佳氧化反应时间为 120 min。

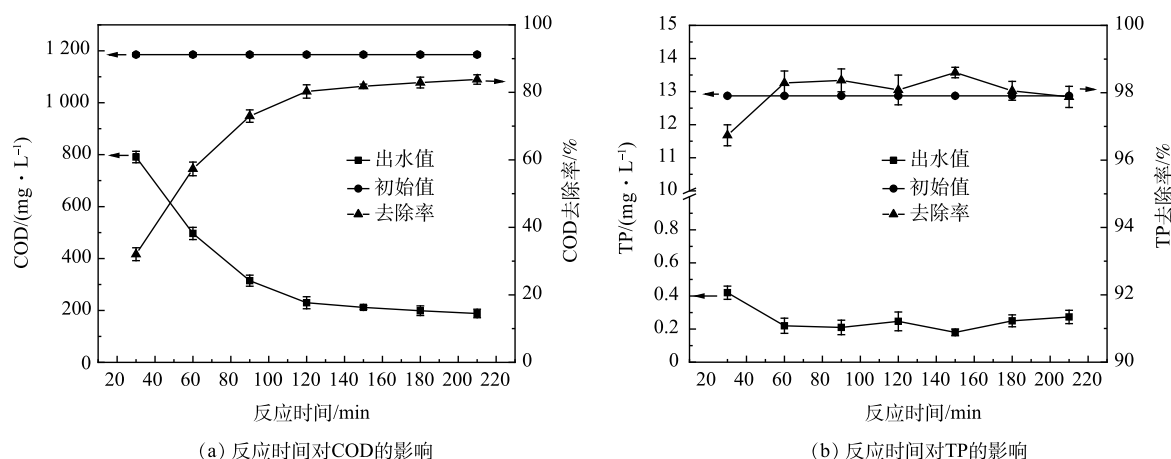


图 4 反应时间对 COD 和 TP 去除的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on COD and TP removal

2.2 芬顿完全氧化响应面实验

当反应时间为 120 min 时,Fenton 氧化已基本完成,TP 去除率始终高于 98%,因此反应时间、TP 去除率不作为影响因素。仅以 COD 去除率为响应值 η ,利用响应曲面法研究 pH、 H_2O_2 和 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 对 Fenton 氧化涂装废水的影响,实验结果如表 2 所示。

通过多元回归拟合,获得关于响应值 η 的回归方程(式(9))。其方差分析和显著性检验如表 3 所示。

$$\eta = 81.72 + 1.79A + 1.56B + 0.76C + 0.78AB + 0.48AC + 2.25BC - 4.93AA - 6.85BB - 2.17CC \quad (9)$$

COD 去除率响应面模型 $P < 0.0001$,有极其显著的统计学差异;而失拟项 $P > 0.05$,不显著,回归模型显著可靠。根据模型中 P 值的显著性分析,A、B、BC、 A^2 、 B^2 、 C^2 对 COD 响应值的影响为极显著;C、AB 为显著影响;AC 无显著影响。 F 值可以判断实验因素对实验结果的影响程度^[23-24]。本研究中,各因素对 Fenton 氧化电动自行车涂装废水的影响显著性为 $\text{pH} > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

等高线可直观呈现反应条件之间交互作用的显著情况,越倾斜椭圆状则交互作用越强烈^[25]。如图 5(a)所示,当固定 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 浓度时,响应值随 H_2O_2 浓度的增大呈现先升高后降低的明显变

化,变化梯度较大。而当 H_2O_2 浓度稳定在投量区间时,响应值随 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 浓度的增大而先升高后降低,但变化幅度小于 H_2O_2 。图 5(b) 的紧密等高线和对角线方向的斜椭圆,表明 H_2O_2 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的交互作用非常显著,说明对 Fenton 氧化过程至关重要。由图 5(c) 和图 5(d) 可见,响应值随着 H_2O_2 和 pH 的升高而先增加后降低,陡峭的曲面证明了 H_2O_2 和 pH 存在一定的交互作用, pH 对 H_2O_2 生成 ($\cdot\text{OH}$) 有很大影响。由图 5(e) 和图 5(f) 可见, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 pH 交互作用的响应面陡峭程度相比于其他 2 个交互作用略平缓,表 3 方差分析也表明两者交互作用不突出。

通过响应曲面法得到 Fenton 完全氧化本涂装废水的最优条件为 $\text{pH}=3.21$ 、 H_2O_2 为 $4.17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ 质量比为 4.17:1)、硫酸亚铁为 $4.29 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比为 8:1)、反应时间为 120 min。对该实验条件进行了验证,得到实际的 COD 去除率为 81.32%,与模型预测值 82.15% 仅相差 1.01%。这表明式 (8) 可以较好地模拟 Fenton 完全氧化本废水的处理效果。

表 2 响应曲面法实验结果

Table 2 Experimental results of response surface method

实验号	A(pH)	B($\text{H}_2\text{O}_2 /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$))	C($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$))	COD去除 率/%
1	2	3	4	67.54
2	3	3	3	72.93
3	3	4	4	81.65
4	4	4	3	74.77
5	3	4	4	81.19
6	3	5	5	76.97
7	3	4	4	82.26
8	4	5	4	73.98
9	3	5	3	71.74
10	4	4	5	78.04
11	3	3	5	69.16
12	3	4	4	81.53
13	2	5	4	68.82
14	3	4	4	81.97
15	2	4	5	73.53
16	4	3	4	69.51
17	2	4	3	72.16

表 3 COD 去除率的响应面模型方差分析极显著性检验

Table 3 Analysis of variance and extreme significance test of response surface model based on COD removal rate

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	显著性
模型	422.83	9	46.98	163.02	0.000 1	显著
A	25.70	1	25.70	89.19	0.000 1	显著
B	19.41	1	19.41	67.34	0.000 1	显著
C	4.65	1	4.65	16.14	0.005 1	显著
AB	2.40	1	2.40	8.34	0.023 4	显著
AC	0.90	1	0.90	3.13	0.120 1	不显著
BC	20.25	1	20.25	70.27	0.000 1	显著
A ²	102.23	1	102.23	354.74	0.000 1	显著
B ²	197.71	1	197.71	686.04	0.000 1	显著
C ²	19.78	1	19.78	68.64	0.000 1	显著
残差	2.02	7	0.29			
失拟	1.34	3	0.45	2.65	0.185 3	不显著
纯误差	0.68	4	0.17			
总和	424.85	16				

2.3 Fenton 完全氧化涂装废水的动力学分析

图 4 反映了涂装废水 COD 随反应时间的变化,对其进行反应动力学拟合,结果如图 6 所示。

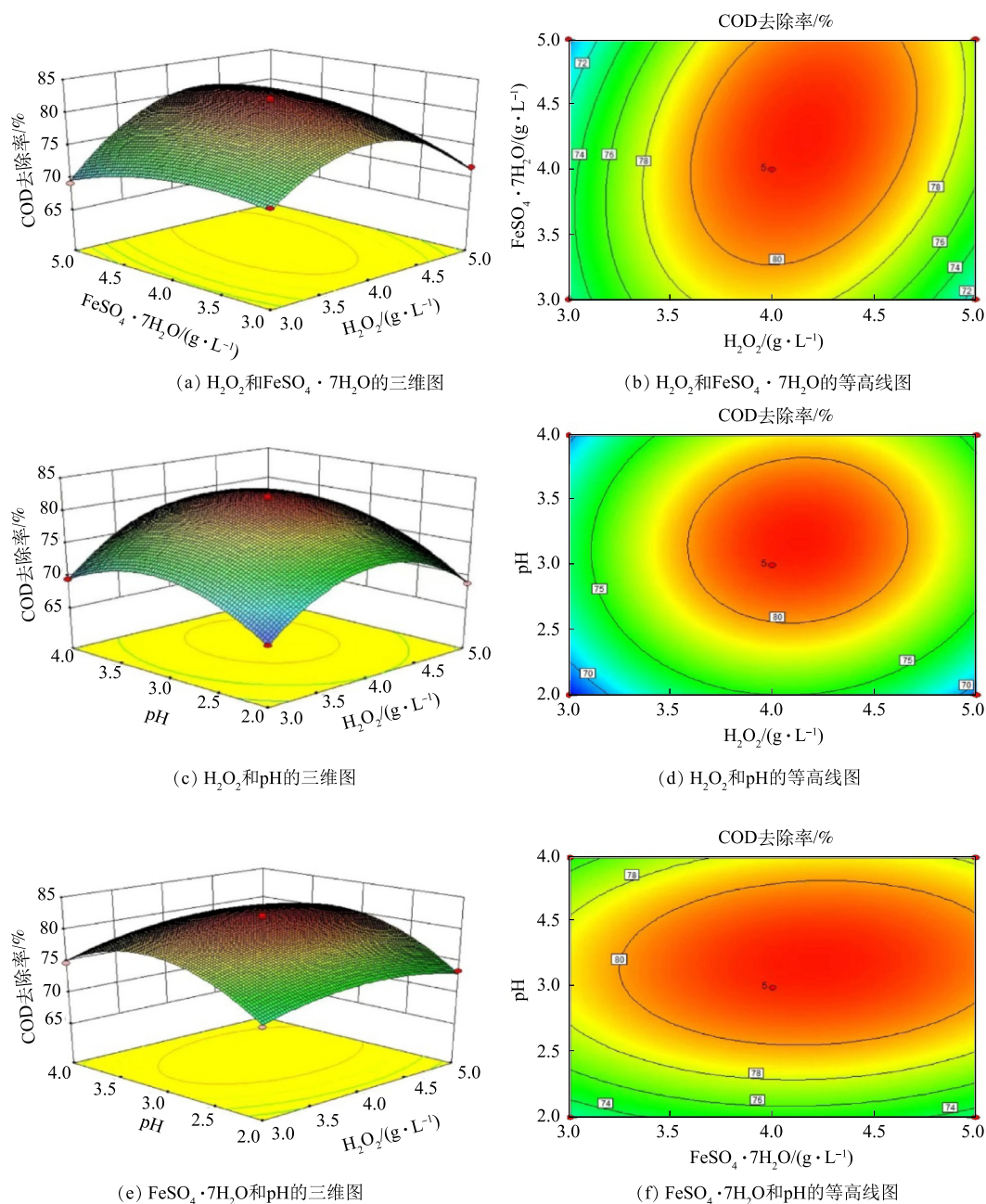


图 5 COD 去除率的等高线图和三维图

Fig. 5 Contour map and 3D map of COD removal rate

涂装废水的 Fenton 完全氧化反应与一级反应动力学拟合度最高, 可决系数为 0.996, 与三级反应动力学拟合度最小, 可决系数为 0.879。因此, Fenton 完全氧化电动自行车涂装废水的反应符合一级反应动力学 (式 (10))。

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = 0.0139t + 2.69839 \times 10^{-4} \quad (10)$$

如图 7(a) 所示, k 值随着 T 的增大而升高, 在 15、25、35 $^{\circ}\text{C}$ 时, k 分别为 0.013 0、0.014 2、0.014 9 min^{-1} 。这是由于温度升高可提高 $(\cdot\text{OH})$ 与有机物的碰撞概率, 从而强化氧化效果。但在 15~35 $^{\circ}\text{C}$, COD 去除率并没有得到很大提升, 仅提高了 7% 左右, 表明季节变化对 Fenton 去除涂装

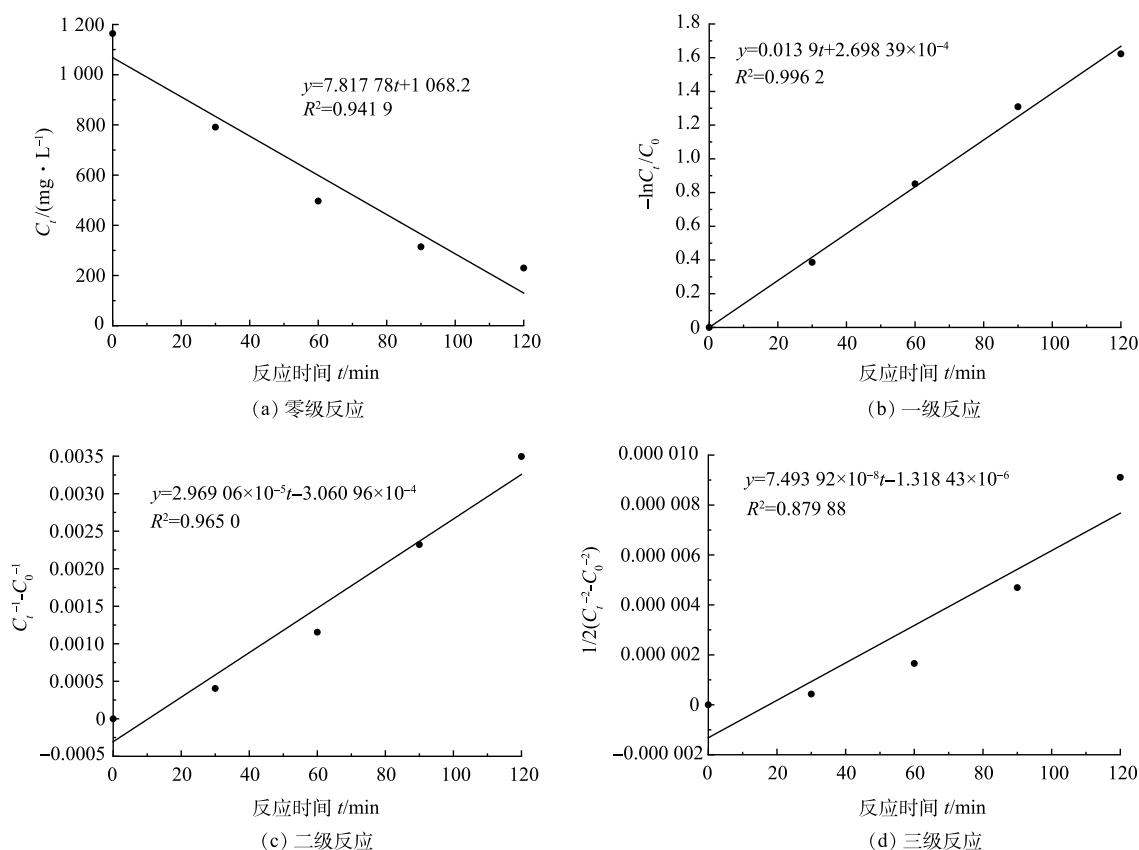


图6 反应级数线性拟合回归结果

Fig. 6 Linear fitting regression results of reaction orders

废水的 COD 影响并不显著, 无需加热措施, 可节省运行成本。

依据图7(b) 计算可得反应活化能 E_a 为 $4.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 频率因子 A_0 为 0.10 min^{-1} 。 E_a 较低, 说明反应较易进行, 且温度对反应影响不大, Fenton 降解涂装废水的降解速率的温度修正根据式(11) 计算。

$$k = 0.10 \exp\left(\frac{-4.76}{RT}\right) \quad (11)$$

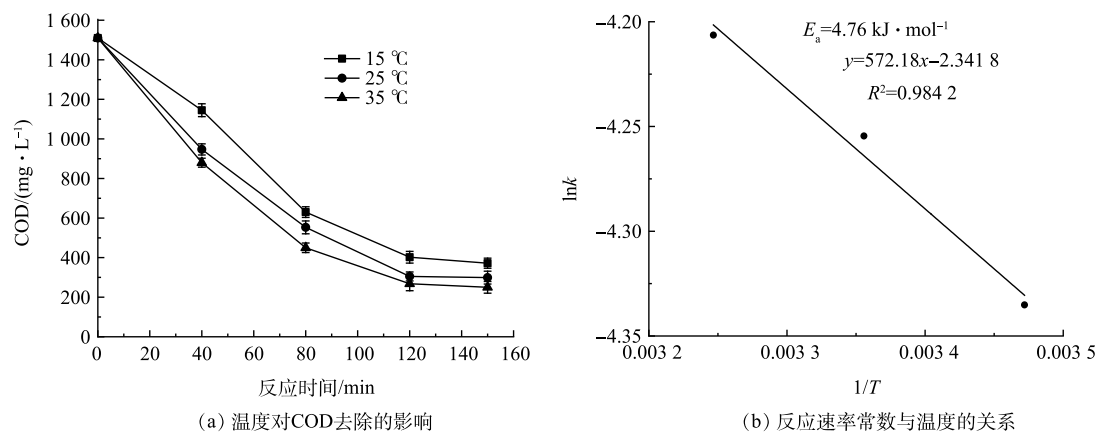


图7 温度对 COD 去除的影响以及反应速率常数与温度的关系

Fig. 7 Effect of temperature on COD removal and correlation between reaction rate constants k and temperature

2.4 Fenton 半氧化效果

实际电动自行车涂装废水易受车间生产线等多方面的影响, 其水质水量有波动, H_2O_2 的投加量直接关系到废水的处理成本。单一的 Fenton 完全氧化工艺不仅经济成本高, 且不能保证所有时刻的水质指标均稳定达标排放。故在实际工程中常将 Fenton 氧化作为预处理工艺, 与生物方法耦合。Fenton 半氧化工艺在去除一部分有机物的同时, 改善废水可生化性, 为后续生物处理创造有利条件。

由图 8 可见, 当 $\text{pH}=3.21$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=8:1$ 、反应时间为 120 min 时, 随着 H_2O_2 投量的增加, 废水中 COD 去除率升高, BOD_5 先升高后降低, 废水 B/C 比升高。这说明芬顿氧化可以有效去除有机物, 并且可较好地改善废水的可生化性。当 H_2O_2 为 $0.7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 去除率为 25.1%, B/C 比为 0.22; 当 H_2O_2 为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 值由 $1290 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $742 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD 去除率为 42.5%, B/C 比从 0.12 提高至 0.35; 当 H_2O_2 为 $1.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 去除率为 48.9%, B/C 比为 0.33。一般认为, $\text{B/C}>0.3$ 的废水可利用生物处理。LI 等^[10] 利用 Fenton 预处理工业喷涂废水, 废水 B/C 由 0.08 增加到 0.25, 可使后续生物法更容易降解有机物。伊学农等^[26] 在研究 Fenton 预处理对汽车零部件涂装废水处理的过程中发现, 当 $\text{pH}=3\sim 4$ 、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 $1.68 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 投加量为 $2.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 去除率为 50%, B/C 比由 0.18 提高到 0.57, 完全满足后续生化处理要求。韩勇刚^[27] 利用 Fenton 氧化喷漆废水, 初始 COD 为 $2927 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 $0.25 D$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ (质量比) 为 1.6:1 时, COD 去除率为 17%, B/C 比由 0.31 提高到 0.49。以上研究结果说明, 在一定的反应条件下, Fenton 处理可以提高废水的 B/C 值。在本研究中, 为节省药剂投加量, 对于 COD 为 $1290 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的涂装废水, 在 $\text{pH}=3.21$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=8:1$ 、反应时间 120 min, H_2O_2 投加量为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 也即 $0.36 D$ ($m(\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD})=0.78:1$) 时, 经 Fenton 氧化后的出水可满足与生物处理耦合的要求。

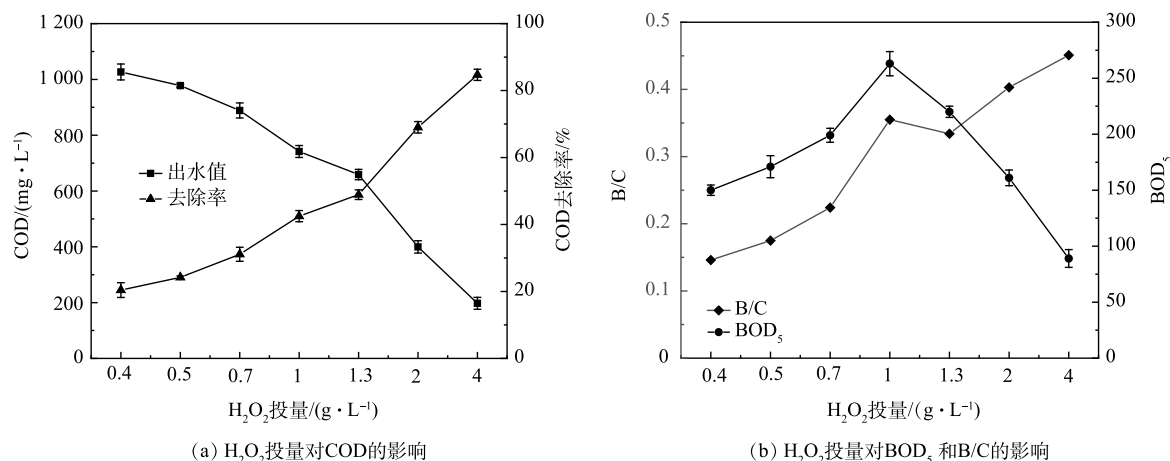


图 8 H_2O_2 投量与 COD、 BOD_5 、B/C 的关系

Fig. 8 Effect of H_2O_2 dosage on COD, BOD_5 and B/C

2.5 涂装废水处理工艺的经济比较

Fenton 全氧化常温降解系数 $k=0.0142 \text{ min}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 $1.7 D$, 根据式 (9) 可预测当 $\text{pH}=3.21$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=8:1$ 、COD 去除率为 42.5% 所需的反应时间为 39 min。由 2.4 节可知, 当 $\text{pH}=3.21$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=8:1$ 、 H_2O_2 投加量为 $0.36 D$, COD 去除率为 42.5% 的反应时间为 120 min。虽然采用 Fenton 全氧化的条件进行半氧化, 可使反应器体积减少 67.5%, 但投药量增加 317%。因此, 从长远看, 减少投药量比减少反应体积更具经济优势。

以实验所用废水的实际流量 $165 \text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 为例, 评估 Fenton 全氧化处理工艺与 Fenton 半氧化预处

理+生物处理耦合工艺的投资及运行成本。Fenton 全氧化工艺的投资费用为 53.5×10^4 元, Fenton 半氧化预处理+生物处理耦合工艺的投资费用为 161.3×10^4 元^[28]。

2 种工艺的运行费用的差异主要包括电费、药剂费和污泥费, 具体比较结果见表 4。Fenton 全氧化的总装机容量为 138.24 kW, 电费以 0.8 元计, 则电费为 $0.76 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$; 以 COD 为 $1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 计, 需 $688 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $707 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 药耗成本为 $7.94 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$; 每 2 d 脱泥 1 次, 污泥费用为 $3.1 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 。Fenton 全氧化的运行费用合计为 $11.8 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 。吨水处理费用高, 受水质波动影响大。

表 4 Fenton 全氧化与半氧化-生物处理运行费用比较

Table 4 Comparison of operation cost between Fenton alone treatment and Fenton-biological treatment				元·t ⁻¹
处理工艺	电费	药剂费	污泥费	合计
Fenton全氧化	0.76	7.04	3.1	11.8
Fenton半氧化-生物处理	1.3	2.1	2	5.7

Fenton 半氧化耦合生物处理的总装机容量约为 273.84 kW, 则电费为 $1.3 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$; 以 COD 为 $1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 来计, 双氧水用量 $165 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量 $169 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$, 药耗成本为 $2.1 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$; 每 3 d 进行 1 次脱泥, 污泥费用为 $2 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 。Fenton 半氧化预处理+生物处理的运行费用合计为 $5.4 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 。日常运行费用低, 工艺运行稳定, 约 2.8 a 即可弥补投资高的不足。因此, Fenton 半氧化耦合生物处理具有明显优势。

3 结论

1) Fenton 完全氧化本涂装废水的最佳条件为 $\text{pH}=3$ 、 H_2O_2 为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氧化反应时间为 120 min, COD 去除率达 80.1%, TP 去除率达 98%。

2) 各因素对 Fenton 完全氧化涂装废水 COD 去除率影响的顺序为 $\text{pH} > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 交互极显著, pH 与 H_2O_2 交互显著, pH 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 交互不突出。最优条件为 $\text{pH}=3.21$ 、 $m(\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD})$ 为 4.17:1、 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})$ 为 8:1、反应时间为 120 min, $\eta=81.72+1.79A+1.56B+0.76C+0.78AB+0.48AC+2.25BC-4.93AA-6.85BB-2.17CC$, 预测电动自行车涂装废水 COD 去除率为 82.15%, 实际 COD 去除率达 81.32%, 说明预测模型可靠。

3) Fenton 完全氧化电动自行车涂装废水符合一级动力学, 室温 (25 ℃) 下降解系数 k 为 0.0142 min^{-1} , 反应活化能 E_a 为 $4.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K=0.10\exp(-4.76/RT)$ 。

4) 综合经济效益和处理效果, Fenton 处理电动自行车涂装废水的最佳反应条件为 $\text{pH}=3.21$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=8:1$ 、反应时间 120 min、 H_2O_2 投加量为理论投加量的 0.36 倍, 在此条件下 COD 去除率为 42.5%, B/C 比可提高至 0.35, 可满足与生物处理耦合, 更具经济优势。

参考文献

- [1] 智懿. 总体平稳稳中有进——2020年中国自行车行业经济运行分析[J]. 中国自行车, 2021(2): 16-21.
- [2] 周晓东, 熊启奎. 电动自行车领域的行业特点及专利保护策略研究[J]. 新能源科技, 2020(7): 21-25.
- [3] 王雪宁, 杨晶晶, 周晓吉, 等. 汽车涂装废水处理技术的研究进展[J]. 涂料工业, 2020, 50(8): 64-70.
- [4] 刘海宁, 马安明. Fenton氧化技术在难降解工业废水中的应用[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(3): 93-95.
- [5] 傅银银. 汽车制造企业污水处理工艺研究[J]. 环境与发展, 2020, 32(12): 50-51.
- [6] 王小晓, 刘志梅, 雷阳明, 等. Fenton-混凝法应急处理汽车涂装废水的研究[J]. 环境工程, 2013, 31(S1): 147-150.
- [7] 杨晨曦, 卢垟杰, 李娟, 等. 混凝沉降-Fenton氧化-活性污泥组合法处理水性涂料废水研究[J]. 涂料工业, 2021, 51(1): 62-67.
- [8] 陈烨, 董王菲, 陆骏, 等. 混凝芬顿法处理汽车涂装有机废水[J]. 材料保护, 2018, 51(9): 126-129.
- [9] 刘强. 无人值守序批式Fenton工艺处理电泳废水工程设计[J]. 工业水处理, 2014, 34(2): 84-86.
- [10] LI X, ZHANG W, LAI S, et al. Efficient organic pollutants removal from industrial paint wastewater plant employing Fenton with

- integration of oxalic/hydrolysis acidification/oxalic[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 440-448.
- [11] 于常武, 刘春怡. Fenton法处理全自动喷漆线废水的工艺特性及动力学模型[J]. *水处理技术*, 2019, 45(10): 60-63.
- [12] 孙水裕, 周登健, 罗保全, 等. Fenton工艺在涂装废水中的应用探讨[J]. *中国高新技术企业*, 2013(25): 37-38.
- [13] 谢永华, 杨晨曦. 混凝沉降-Fenton氧化法处理水性涂料废水[J]. *中国涂料*, 2020, 35(3): 70-73.
- [14] VERONICA P N, EMILIO R, MARTA P, et al. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts: A review[J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 399-416.
- [15] DBIRA S, BENSALAH N, ZAGHO M M, et al. Oxidative degradation of tannic acid in aqueous solution by UV/S₂O₈²⁻ and UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes: A comparative study[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(1): 156.
- [16] 梅凤仙. 酸析-芬顿-水解酸化-SBR工艺处理油墨清洗废水的研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2020.
- [17] 张峰, 詹俊阁, 李学伟, 等. 电芬顿法去除化学镀镍废水中的镍、总磷和COD[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(9): 2428-2435.
- [18] HERMOSILLA D, CORTIJO M, HUANG C P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(11): 3473-3481.
- [19] HU H J, TANG Y, YING H S, et al. The effect of copper on iron reduction and its application to the determination of total iron content in iron and copper ores by potassium dichromate titration[J]. *Talanta*, 2014, 125: 425-431.
- [20] 赵登, 张安龙, 罗清, 等. Fenton-絮凝工艺深度处理造纸废水[J]. *纸和造纸*, 2013, 32(3): 58-61.
- [21] 汤优敏, 官宝红, 吴忠标. Fenton去除废水中甲基多巴的机制及动力学[J]. *环境科学*, 2008(5): 1271-1276.
- [22] HUANG T, ZHANG G M, ZHANG N, et al. Pre-magnetization by weak magnetic field enhancing Fe⁰-Fenton process for wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 120-126.
- [23] BERKANT K, BELGIN G. Degradation of Acid Red 274 using H₂O₂ in subcritical water: Application of response surface methodology[J]. *Journal of hazardous materials*, 2012, 201-202: 100-106.
- [24] 秦宇, 吴慧芳, 陈文, 等. 响应曲面法优化Fenton氧化处理印染废水[J]. *印染助剂*, 2021, 38(6): 38-42.
- [25] MURALIDHAR R. V, CHIRUMAMILA R. R, MARCHANT R, et al. A response surface approach for the comparison of lipase production by *Candida cylindracea* using two different carbon sources[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2001, 9(1): 17-23.
- [26] 伊学农, 耿成, 董艳玲, 等. Fenton+水解/接触氧化处理涂装废水工程改造与调试[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(22): 119-124.
- [27] 韩勇刚. Fenton氧化法处理喷漆废水的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [28] 翟晶晶, 袁怡, 卜志威, 等. 电动自行车涂装废水处理工程实例及运行分析[J]. *给水排水*, 2022, 48(3): 68-74.

(责任编辑: 曲娜)

Influencing factors and kinetic analysis of Fenton degradation of painting wastewater

YUAN Yi^{1,2,3,*}, ZHAI Jingjing¹, BU Zhiwei⁴, CHEN Weixiao¹, XIE Yiyi¹

1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Water Treatment and Materials, Suzhou 215009, China; 3. National and Local Joint Engineering Laboratory of Urban Domestic Sewage Resource Utilization Technology, Suzhou 215009, China; 4. Suzhou Environmental Protection Co. Ltd, Suzhou 215009, China

*Corresponding author, E-mail: yiyuansuzhou@163.com

Abstract The painting wastewater of an electric bike manufacturing enterprise in Jiangsu was taken as the research object, single factor and response curve tests were conducted to optimize the Fenton oxidation conditions, and the corresponding kinetics of this process was also analyzed. The results show that when pH was 3.21, the molar ratio of H₂O₂ to Fe²⁺ was 8:1 and the mass ratio of H₂O₂ to COD was 4.17:1, the removal rates of COD and TP could reach their own highest values of 81.32% and 98% after 120 min Fenton oxidation, respectively. The degradation process accorded with the first-order reaction kinetics, the degradation coefficient k and the activation energy were 0.0142 min⁻¹ and 4.76 kJ·mol⁻¹ at room temperature, respectively. Under the conditions of pH 3.21, $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})$ of 8:1, $m(\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD})$ of 0.78:1, the Fenton semi-oxidation reaction system could remove about 42.5% of COD within 120 min, and the B/C ratio of the treated wastewater increased from 0.12 to 0.35. Considering the economic factors, it is better to recommend the coupled process of Fenton semi-oxidation and biological treatment to treat the actual painting wastewater.

Keywords fenton oxidation; painting wastewater; response surface methodology; kinetics