



芬顿法处理印染废水小孔径超滤膜浓缩液

李忠华¹, 常娜², 许以农³, 刘鹏³, 陈董根^{3,✉}, 王海涛^{1,✉}

1. 天津工业大学环境科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学化学工程与技术学院, 天津 300387; 3. 浙江津膜环境科技有限公司, 绍兴 312081

摘 要 印染废水属于难处理工业废水, 具有排放量大、污染物含量高特性。在可持续发展的背景下, 印染废水实现零(近零)排放成为必然趋势。目前采用催化氧化法处理膜浓缩液是实现零(近零)排放的常规方法, 但该方法存在催化药剂投加大、处理效果差及二次污染等问题。采用芬顿法, 以印染废水小孔径超滤膜浓缩液为实验用水, 考察了 H_2O_2 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量、pH 及加药时间间隔等因素对处理效果的影响。结果表明, 在 COD: H_2O_2 质量比为 1:1.3、 H_2O_2 : Fe^{2+} 摩尔比为 1:1, 反应初始 pH=4.0, 反应回调 pH=6.5, 加药时间间隔 60 min 的条件下, 处理效果最优, 出水 COD、色度、氨氮和总氮等主要水质指标均达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287-2012) 排放要求, 出水水质稳定, 较其他条件能够获得较高的经济效益。与此同时, 将芬顿法与物化和类芬顿法进行了对比分析, 结果表明, 芬顿法处理印染废水膜浓缩液具有较高的经济性, 为进一步工程实践提供依据。

关键词 印染废水; 小孔径超滤膜; 膜浓缩液; 芬顿法

纺织印染工业是我国的传统支柱产业^[1]、重要民生产业和创造国际化新优势的产业, 在拉动内需、满足人民衣着需求和外贸创汇等方面作出了巨大贡献。然而, 纺织工业存在着生产耗水量大、废水排放量大、污染物排放量大和废水处理难度大的四大用水问题^[2-5], 其产生的具有高色度、高碱度、高 COD、高含盐量及含重金属离子等特性的印染废水对于自然环境和人体有着严重危害^[6-9], 且废水成分复杂、中间产物繁多, 包括芳香类化合物、苯胺类、氯化物或溴化物以及多种含有带氢键的物质等^[10-13], 属于难处理工业废水之一^[14]。近年来随着资源利用、节能环保等刚性约束日益增强, 国家对纺织印染废水的排放和治理提出了更高的要求。国务院颁布的“水十条”将印染行业列为重点整治行业之一, 并提出行业废水需深度处理回用, 《印染行业“十四五”发展指导意见》指出要坚持绿色发展, 加强污染防治, 促进印染行业水重复利用率进一步提高到 45%, 所以印染废水的中水回用和近零排放具有重要意义。

目前, 印染废水通常采用混凝沉淀+水解酸化+生物化学法进行常规处理^[15-17], 生化出水采用双膜法(膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)/高强度浸没式膜过滤(high-strength submerged membrane filtration, HMF)+反渗透/纳滤(RO/NF))处理工艺^[18-20]进行中水回用, 对 RO/NF 浓水处理至纳管达标排放。但将处理后的 RO/NF 浓水直接排放不仅会带来无机盐资源浪费, 还会造成环境破坏^[21]。最近研究出的一种小孔径超滤膜能够实现无机盐与有机小分子的高效分离, 其孔径介于超滤膜与纳滤膜之间, 截留分子质量为 500~2 000 Da, 但经此膜处理后的浓缩液污染物浓度上升到一个新的水平, 通过常规的深度处理很难达标排放。

芬顿氧化法具有处理效率高、操作简单、运行便捷等优点, 在处理印染废水时, 能够降解污水中存在的持久性有机污染物, 具有十分广阔的应用前景^[22-27]。本研究采用芬顿法、物化法及类芬顿法对印染废水小孔径超滤膜浓缩液进行深度处理研究, 寻求最佳处理方案及其最优条件, 保障产水水质达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287-2012) 排放要求, 为印染废水近零排放提供工程实践依据。

收稿日期: 2023-08-05; 录用日期: 2023-12-01

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFE0101000); 山东省重点研发计划(2022CXGC020416)

第一作者: 李忠华(1998—), 男, 硕士研究生, 2245959664@qq.com; ✉通信作者: 陈董根(1984—), 男, 硕士, 工程师, chendg@jinmo.com.cn; 王海涛(1981—), 男, 博士, 教授, wanghaitao@tiangong.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验用水

实验用水取自浙江绍兴某印染厂, 印染废水经预处理后, 进入 HMF 和 NF 工艺, 再经过小孔径超滤膜处理得到浓缩液 (以下简称浓缩液) 即为实验用水, 具体流程如图 1 所示。实验 4 次水样命名为 S1、S2、S3 和 S4, 分别进行芬顿正交实验、单因素实验、最优条件的确定和验证实验及其他类比实验, 水质如表 1 所示, 由表 1 可知, 浓缩液的水质恶劣, 所含的污染物质被进一步浓缩, 浓缩液呈现高色度、高 COD 特性, 且水质波动性较大。

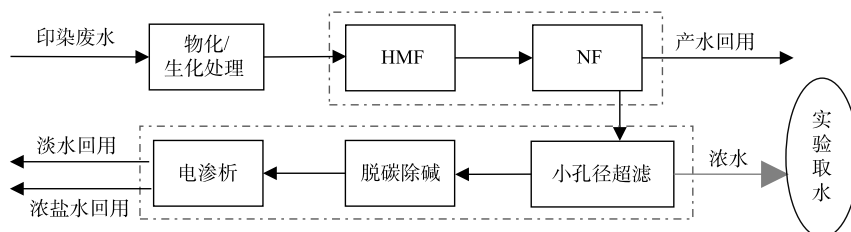


图 1 印染废水处理工艺流程

Fig. 1 Printing and dyeing wastewater treatment process

表 1 实验用水水质

Table 1 Quality of experimental water

水样	pH	色度/倍	浊度/NTU	电导率/(mS·cm ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	总碱度(以CaCO ₃ 计)/(mg·L ⁻¹)
S1	8.5	1 800	0.73	21.10	1 443	2 752
S2	8.6	1 900	0.83	19.50	1 414	2 638
S3	8.6	3 500	2.25	19.24	2 300	2 552
S4	8.6	5 500	1.19	18.80	2 694	2 430

经超滤膜处理后的浓缩液碱度过高, 直接采用芬顿氧化处理时, 在酸性条件下如不进行除碱处理, 一方面在反应过程中将会产生大量气泡导致添加的药剂大部分会随着气泡溢出且不能与水体中的污染物质充分接触反应, 从而导致污染物去除效果差; 另一方面 HCO₃⁻ 离子是羟基自由基的抑制剂, 会捕获羟基自由基, 从而导致催化氧化作用下降^[28]。当 pH<4.0 时, 水中的 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 转化为 H₂CO₃^[29], 加入 H₂SO₄ 至 pH<4.0 后持续曝气 2 h 除去游离态的 CO₂, 废水中碱度可完全去除。

1.2 实验方法

本实验采用芬顿法, 如图 2 所示。将去除碱度的浓缩液投加酸碱调节设定的实验 pH, 加入定量的七水硫酸亚铁 (FeSO₄·7H₂O) 和过氧化氢 (H₂O₂) 试剂, 采用磁力搅拌形式辅助反应到达设定时间后继续投加等量 FeSO₄·7H₂O 和 H₂O₂ 试剂, 总反应时长 2 h。结束后将溶液回调至设定 pH, 加入 0.1% 质量浓度为 1 g·L⁻¹ 的聚丙烯酰胺 (polyscrylamide, PAM), 经慢速搅拌 10 s 均匀后静置 0.5 h, 根据测定的水质结果分析其处理效果。采用芬顿法、物化法和类芬顿法对水样进行处理, 检测水质并进行技术经济论证。

1) 正交实验。设置水样反应初始 pH、反应回调 pH、H₂O₂ 投加量、FeSO₄·7H₂O 投加量和 2 次加药时间间隔时间等 5 个因素, 考察不同因素对芬顿法处理浓缩液的影响程度和效果, 匹配去除色度和 COD 的最优方案。

2) 单因素实验。正交实验确定水样色度和 COD 去除效果最佳的影响因素组, 在此基础上分别设置各 H₂O₂ 投加量、FeSO₄·7H₂O 投加量、反应初始 pH、2 次投加药剂间隔时间及反应回调 pH 等单一因素的不同量, 分别对色度和 COD 进行单因素实验, 进行单因素实验时其他因素量不变以确定最佳去除效果的因素方案, 每个因素 3 次平行实验, 检测出水水质指标确定最优结果。

将 H₂O₂ 投加量分别设定为 1 000、1 500、2 000、2 500、3 000 mg·L⁻¹ 和 500、1 000、1 500、2 000、2 500 mg·L⁻¹, FeSO₄·7H₂O 投加量分别设定为 4.09、8.18、12.27、16.36、20.45 g·L⁻¹, 反应初始

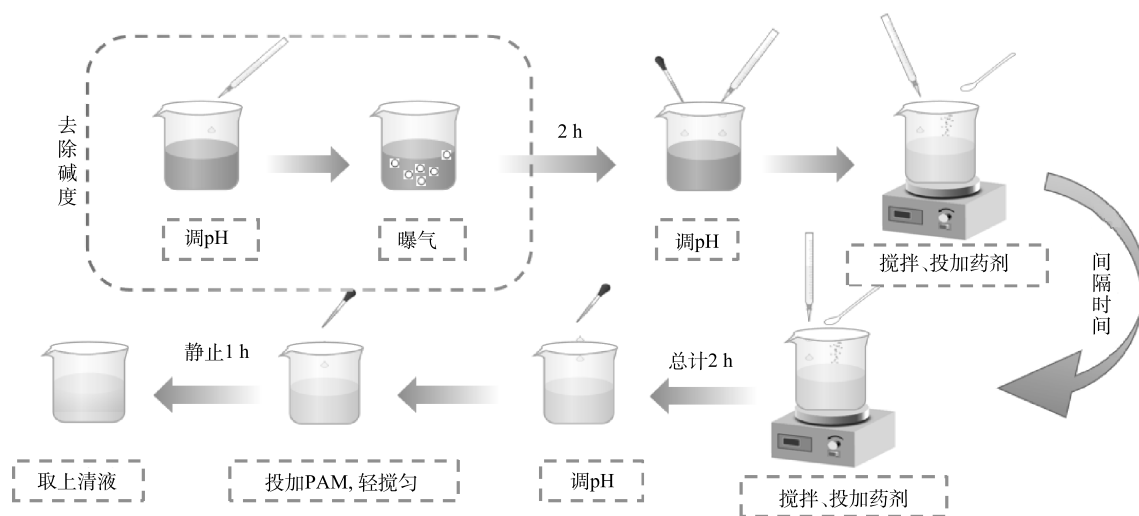


图2 芬顿法处理浓缩液实验步骤

Fig. 2 Experimental steps of treating concentrated solution by Fenton method

pH 分别设定为 3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 和 2.5、3.0、3.5、4.0、4.5，2 次投加药剂间隔时间分别设定为 20、30、40、50、60 min，反应回调 pH 分别设定为 6.5、7.0、7.5、8.0、8.5 分别进行实验，将各单因素实验处理前后的污染物质量浓度进行测定，测定多个平行样取值以减少误差。

3) 最优条件的确定和验证。单因素实验确定最佳去除色度和 COD 的对应因素条件，根据条件再次划分影响因素水平，分别测定 pH、COD、色度、氨氮、总氮、总磷、SS、六价铬、苯胺和二氧化氯等水质指标，判定处理后水样综合水质最优的因素条件。

4) 其他类比实验。物化实验采用絮凝剂处理去除碱度的水样，检测产水水质，对比芬顿法的处理效果和经济性。去除碱度的水样分别调节适当 pH 后分别加入定量聚合硫酸铁 (polymeric ferric sulfate, PFS) 和聚合氯化铝 (polymeric aluminium chloride, PAC) 搅拌均匀，加入定量 PAM 搅匀静止后取上清液。

类芬顿实验采用活性炭 (activated carbon, AC) 负载六水三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 作为催化剂代替 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，催化剂与 H_2O_2 加入待处理水样中，在铁离子含量相同情况下与芬顿对比处理效果以及经济适用性。

1.3 分析测试方法

水样 pH、电导率、浊度分别使用上海雷磁 pHSJ-4F 仪、上海雷磁 DDSJ-308A 电导率仪、哈希 2100Q 便携式浊度仪进行测定；COD 使用兰州连华 5B-1F(VB) 仪器，采用快速消解分光光度法 (HJ/T 399-2007) 进行测定；色度使用水质色度的测定-铂钴比色法 (GB/T 11903-1989) 进行测定；SS 使用水质悬浮物的测定-重量法 (GB/T 11901-1989) 进行测定；碱度使用水质钙和镁总量的测定-EDTA 滴定法 (GB7477-1987) 进行测定；氨氮使用水质氨氮的测定-纳氏试剂分光光度法 (HJ 535-2009) 进行测定；总氮使用水质总氮的测定-碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 (HJ 636-2012) 进行测定；总磷使用水质总磷的测定-钼酸铵分光光度法 (GB 11893-1989) 进行测定；六价铬使用水质六价铬的测定-二苯碳酰二肼分光光度法 (GB 7467-1987) 进行测定；二氧化氯使用水质二氧化氯和亚氯酸盐的测定-连续滴定碘量法 (HJ 551-2016) 进行测定；苯胺使用水质苯胺类化合物的测定-N-(1-萘基) 乙二胺偶氮分光光度法 (GB 11889-1989) 进行测定。

在各实验前后，收集前后水样，计算污染物质的去除率，去除率 R 由式 (1) 进行计算。

$$R = (C_b - C_a) / C_b \times 100\% \quad (1)$$

式中： C_b 表示反应前的污染物质量浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ， C_a 表示为反应后的污染物质量浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 正交实验

本研究采用表 2 所示的 5 因素 4 水平的因素水平表 ($L_4(4^5)$) 进行正交实验，以初步探究芬顿法最佳处理

效果影响因素参数值。其中 H₂O₂ 投加量与 COD 的质量比约 1:3, 即 H₂O₂ 初始投加量 500 mg·L⁻¹, 后每个水平增加 500 mg·L⁻¹。FeSO₄·7H₂O 投加量采用与 H₂O₂ 初始量摩尔比 1:1, 即 FeSO₄·7H₂O 初始投加量 4.09 g·L⁻¹, 后每个水平对应增加。正交实验结果如表 3 所示。

根据正交实验极差分析结果(表 4 和表 5)可知, 无论是水质色度去除效果还是 COD 去除效果, 芬顿法处理各因素的影响程度较大的都为 H₂O₂ 和 FeSO₄·7H₂O 投加量, 其他因素影响效果远小于前两者。实验结果初步确定色度去除的最优方案为反应初始 pH=4.0、FeSO₄·7H₂O 投加量为 12.27 g·L⁻¹、H₂O₂ 投加量为 2 000 mg·L⁻¹、投药间隔时间为 40 min 及反应回调 pH=7.5, 其中质量比 COD:H₂O₂=1:1.4, 摩尔比 H₂O₂:FeSO₄·7H₂O=4:3; COD 去除的最优方案组为反应初始 pH=3.5、FeSO₄·7H₂O 投加量 12.27 g·L⁻¹、H₂O₂ 投加量 1 500 mg·L⁻¹、投药间隔时间 40 min 及反应回调 pH=7.5, 其中质量比 COD:H₂O₂=1:1.1、摩尔比 H₂O₂:FeSO₄·7H₂O=1:1。

2.2 单因素实验

1) H₂O₂ 投加量。H₂O₂ 投加量是对反应体系影响最大的因素。由图 3 可见, 随着 H₂O₂ 投加量增加, 水样的色度、COD 去除效果呈现先增大后减小的趋势。H₂O₂ 为芬顿体系中的氧化剂, 投加量可直接影响水样的最终处理效果, 体系主反应为式(2), Fe²⁺主要起催化作用, Fe²⁺催化 H₂O₂ 生成具有强氧化性的·OH 氧化水中有机物质为 CO₂ 和 H₂O^[30]。当 H₂O₂ 投加量过低时, 产生的·OH 较少难以氧化大量的有机物质; 随着 H₂O₂ 含量逐渐增加, ·OH 产量升高, 氧化效果增强; 当 H₂O₂ 投加量过多时, 将出现处理效果减弱现象, 体系中式(3)~(5)反应强, 此时 Fe³⁺消耗大量 H₂O₂ 生成·O₂H 同时抑制·OH 的产生, 而过多的 H₂O₂ 还会继续与·OH 和·O₂H 发生自消耗反应, 使 H₂O₂ 利用率大大下降^[31]。最终确定去除色度最优 H₂O₂ 投加量 2 500 mg·L⁻¹, 去除 COD 最优 H₂O₂ 投加量 2 000 mg·L⁻¹。

表 2 正交实验因素水平表

Table 2 Factor level table for orthogonal experiments

水平	反应初始 pH(A)	FeSO ₄ ·7H ₂ O 投加量(B)/ (g·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ 投加量(C)/ (mg·L ⁻¹)	投药间隔 时间(D)/ min	反应回调 pH(E)
1	2.5	4.09	500	30	6.5
2	3.0	8.18	1 000	40	7.0
3	3.5	12.27	1 500	50	7.5
4	4.0	16.36	2 000	60	8.0

表 3 影响因素正交实验结果

Table 3 Orthogonal experimental results of influencing factors

序号	A	B	C	D	E	色度去除率/%	COD去除率/%
1	1	1	1	1	1	3.81	62.50
2	1	2	2	2	2	89.32	83.29
3	1	3	3	3	3	94.15	87.50
4	1	4	4	4	4	95.48	83.56
5	2	1	2	3	4	62.54	72.77
6	2	2	1	4	3	69.58	73.55
7	2	3	4	1	2	97.73	90.92
8	2	4	3	2	1	96.60	89.87
9	3	1	3	4	2	77.48	83.16
10	3	2	4	3	1	96.03	88.29
11	3	3	1	2	4	84.67	72.37
12	3	4	2	1	3	93.75	85.00
13	4	1	4	2	3	90.40	81.18
14	4	2	3	1	4	92.53	83.68
15	4	3	2	4	1	92.15	84.61
16	4	4	1	3	2	77.65	65.13

表 4 正交实验色度结果极差分析

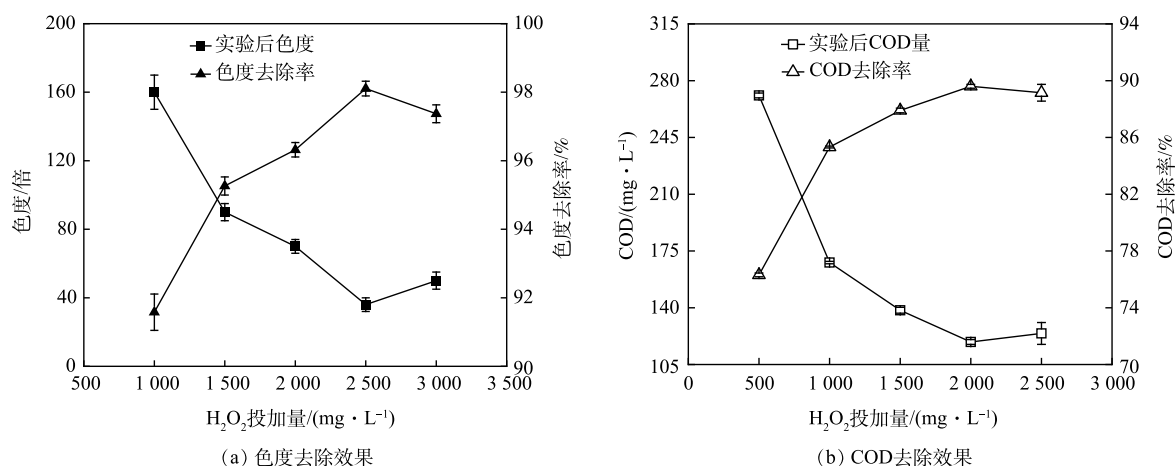
Table 4 Range analysis of orthogonal experiment color result

序号	A/%	B/%	C/%	D/%	E/%
均值11	70.69	35.96	58.93	71.95	72.15
均值12	81.61	86.86	84.44	90.25	85.55
均值13	87.98	92.18	90.19	82.59	86.97
均值14	88.18	90.87	94.91	83.67	83.81
极差R _i	17.49	33.62	35.98	18.29	14.82

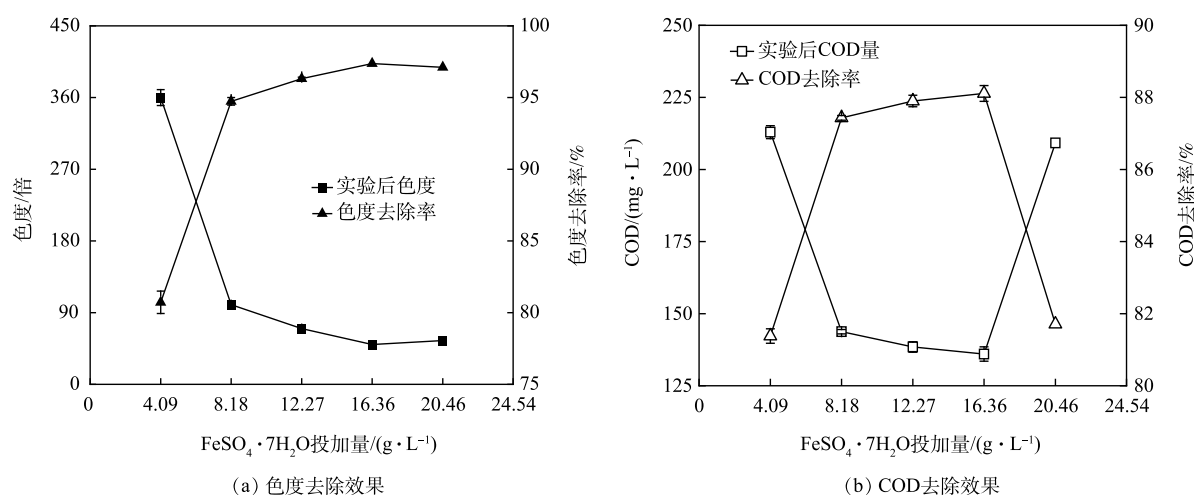
表 5 正交实验 COD 结果极差分析

Table 5 Range analysis of orthogonal experiment COD result

序号	A/%	B/%	C/%	D/%	E/%
均值21	79.21	74.90	68.39	80.53	81.32
均值22	81.78	82.20	81.41	81.68	80.63
均值23	82.21	83.85	86.05	78.42	81.81
均值24	78.65	80.89	85.99	81.22	78.09
极差R ₂	3.56	8.95	17.66	3.25	3.71

图 3 不同 H_2O_2 投加量对水样色度和 COD 去除效果Fig. 3 Effect of different H_2O_2 dosage on the removal of color and COD in water samples

2) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在体系中主要起催化作用。由图 4 可见, 水样中色度和 COD 的去除率随 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的增加呈现先上升后下降趋势。 Fe^{2+} 促进 H_2O_2 有效分解生成 $\cdot\text{OH}$, 催化剂的投加量直接影响 H_2O_2 的利用率和氧化效果。当 Fe^{2+} 含量过低时, 不利于 H_2O_2 正向分解, $\cdot\text{OH}$ 生成速率较慢含量较少, 故水中有机物降解不足; 随 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含量增大, H_2O_2 分解速率不断加快, 但达到一定量时过多的 Fe^{2+} 会使处理效果降低, Fe^{2+} 使 H_2O_2 快速分解生成的 $\cdot\text{OH}$ 又与过量的 Fe^{2+} 进行反应式 (6), 大量的 $\cdot\text{OH}$ 被 Fe^{2+} 消耗的同时也会与 H_2O_2 发生自消耗反应, $\cdot\text{OH}$ 的有效利用率下降, 处理效果变差^[32]。最终确定去除色度和 COD 最优 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 $16.36 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 4 不同 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对水样色度和 COD 去除效果Fig. 4 Effect of different $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dosage on color and COD removal of water samples

3) 反应初始 pH。芬顿反应体系受 pH 影响较强^[33], 一般初始环境为酸性才能发挥较高氧化作用, 针对

浓缩液, 设定不同初始反应 pH 会影响芬顿反应进程。由图 5 可得, pH 的增大对水样中色度和 COD 的降解效果整体呈先增后减趋势。反应初始 pH 过低时, 大量的 H^+ 会抑制反应式 (3) 的正向进行, 减缓 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} 的再生过程, 从而抑制 H_2O_2 有效催化分解; 反应初始 pH 过高时, 不利于反应式 (2) 正向进行, 从而抑制 $\cdot OH$ 的产生, 且高 pH 时 H_2O_2 易发生非有效分解, 体系氧化效果减弱。结果表明, 当 pH 为 3.5~4.5 时色度去除效果较好, 在 pH 为 4 时 COD 去除效果最佳, 剩余 COD 为 $130\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对应去除率可达 88.5%。

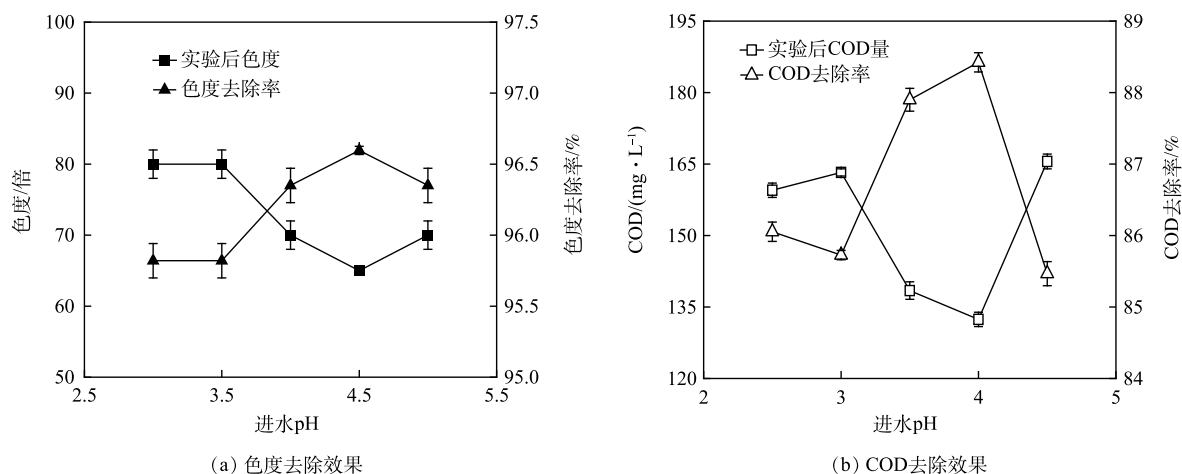


图 5 不同反应初始 pH 对水样色度和 COD 去除效果

Fig. 5 Effect of different initial pH on the removal of color and COD in water samples

4) 2 次投加药剂时间间隔。分 2 次投加药剂于反应体系中, 药剂能够更加均匀地溶于液体中, 利用率也能够相应提高, 其加药时间间隔会对反应体系有所影响。由图 6 可见, 加药时间间隔对整体水质去除效果影响不大, 但间隔时间过长或过短都会影响反应的最终处理效果。加药时间间隔时间过短时, 第一次投加药剂还未完全与水样中的污染物进行反应, 氧化降解不完全, 此时再次加入新的药剂将会影响二次反应的进程, $\cdot OH$ 也会发生不利的消耗; 加药时间间隔过长将会影响整体降解反应的连续性, 氧化分解的诸多中间污染物没能够及时进行彻底降解, 相互反应也将带来整体的去除效果下降。加药时间间隔在 40~60 min 时, 体系对水样的整体去除效果表现较优。

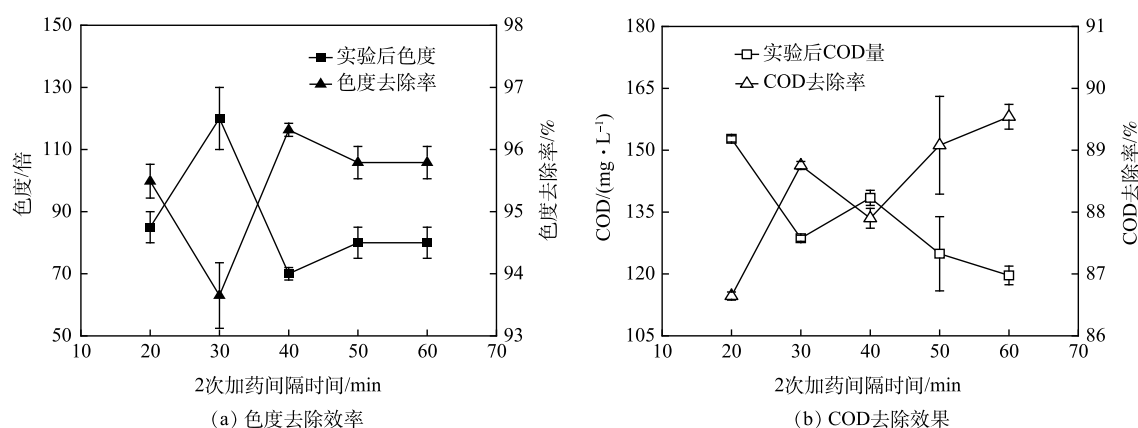


图 6 不同添加药剂间隔时间对水样色度和 COD 去除效果

Fig. 6 Effect of different dosing intervals on the removal of color and COD in water samples

5) 反应回调 pH。芬顿体系的最后一步为调节产水 pH 并添加絮凝剂, 其主要作用是使污水中存在的大量 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 以及其中的污泥进行絮凝沉淀, 从而水质澄清。由图 7 可以看出, 当产水 pH 调节中性及碱性时都有明显的去除效果, 由于反应后体系内存在的铁离子以 Fe^{3+} 铁离子为主, 沉淀的最优 pH 为 6.5~7.5, 与

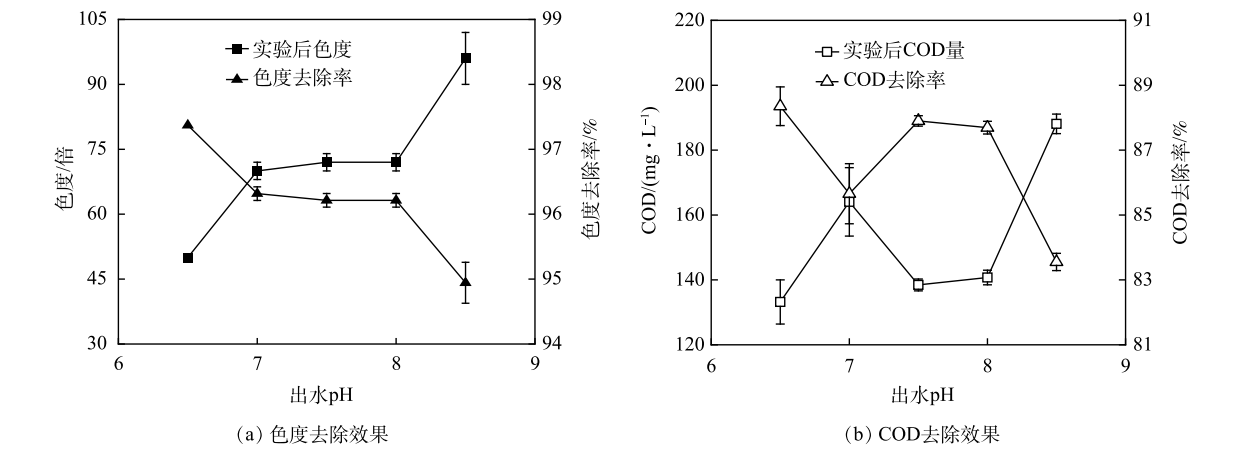


图 7 不同反应回调 pH 对水样色度和 COD 去除效果

Fig. 7 Effect of different reaction pH on color and COD removal of water samples

实验结果相匹配，最终得出出水 pH 调节在 6.5 时，整体降解效果最优。

通过前两阶段正交实验和单因素实验研究芬顿法去除色度和 COD 最优条件，2 种方式的影响因素最优条件相似。在单因素实验批次水样中，当反应初始 pH=4.5、H₂O₂ 投加量 2 500 mg·L⁻¹、FeSO₄·7H₂O 投加量 16.36 g·L⁻¹、加药时间间隔 40 min 和反应回调 pH=6.5 时，色度去除效果最佳；当反应初始 pH=4.0、H₂O₂ 投加量 2 000 mg·L⁻¹、FeSO₄·7H₂O 投加量 16.36 g·L⁻¹、加药时间间隔 60 min 和反应回调 pH=6.5 时，COD 去除效果最佳。

2.3 最优条件的确定和验证

工业废水的处理往往不是根据单一水质作为评判标准，需要对多项水质指标进行综合评测，从而确定最终的影响因素最优条件。根据之前通过色度和 COD 水质指标得到了 2 个最优条件，已将范围缩小并确定质量比 COD:H₂O₂=1.4~1.8，摩尔比 H₂O₂:Fe²⁺=0.8~1，进而调整反应初始 pH、H₂O₂ 投加量和投药间隔时间，进行最终的实验验证，实验条件见表 6，实验结果见表 7。

根据表 7 可得，浓缩液经过优化条件后的芬顿工艺处理后，其色度、COD、总氮、总磷、SS 和苯胺等都有明显的去除效果。反应过程加入了大量的 Fe²⁺，最终物化形成大量铁泥沉降，但液

表 6 确定影响因素条件表

Table 6 Determined condition table of influencing factors

条件	反应 初始pH	FeSO ₄ ·7H ₂ O 投加量/ (g·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ 投加量/ (mg·L ⁻¹)	投药间隔 时间/min	反应 回调pH
1	3.8	25.12	3 000	60	6.5
2	4.0	25.12	3 000	40	6.5
3	4.2	25.12	3 000	60	6.5
4	4.0	25.12	3 000	60	6.5
5	4.0	25.12	3 400	60	6.5
6	4.0	25.12	3 800	60	6.5

表 7 检测水质表

Table 7 Detection of water quality table

序号	pH	浊度/ NTU	色度/ 倍	电导率/ (μS·cm ⁻¹)	COD/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	总氮/ (mg·L ⁻¹)	总磷/ (mg·L ⁻¹)	六价铬/ (mg·L ⁻¹)	SS/ (mg·L ⁻¹)	二氧化氯/ (mg·L ⁻¹)	苯胺/ (mg·L ⁻¹)
限值	6~9	—	80	—	200	20	30	1.5	不得检出	177	0.5	不得检出
浓缩液	8.6	12.2	3 500	1 924	2 300	5.59	76.90	2.58	未检出	26	未检出	1.4
1	7.0	0.4	65	2 920	144	10.05	28.67	0.05	未检出	未检出	未检出	未检出
2	7.0	0.4	70	2 940	144	9.92	27.94	0.07	未检出	未检出	未检出	未检出
3	7.0	2.0	75	2 950	150	11.54	29.23	0.05	未检出	未检出	未检出	未检出
4	6.5	0.8	60	2 940	138	9.73	26.84	0.06	未检出	未检出	未检出	未检出
5	6.7	1.3	70	2 970	135	10.05	28.76	0.06	未检出	未检出	未检出	未检出
6	6.5	0.6	55	3 020	143	9.78	28.15	0.06	未检出	未检出	未检出	未检出

体中仍有铁离子存在,可能存在部分有机物矿化反应导致离子量增加,综合产生电导率上升现象。氨氮出现不减反增现象可能由于在芬顿氧化过程中部分含氮物质反应转化为氨氮所致。总体而言,在 6 个条件实验的去除效果相差不大且均符合《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287-2012) 排放要求,由此可见,采用芬顿法可用于处理印染废水膜浓缩液,效果良好且稳定性较高。综合比较,实验条件 4 的整体处理效果较优,即 H_2O_2 投加量为 $3\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 $25.12\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应初始 $\text{pH}=4$ 、反应回调 $\text{pH}=6.5$ 及加药时间间隔 $60\ \text{min}$,其中质量比 $\text{COD}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1.3$ 、摩尔比 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}=1:1$ 。

2.4 物化实验、类芬顿实验、芬顿实验综合对比

现已确定芬顿处理浓缩液的最优条件,再进行物化实验和类芬顿实验与其对比,综合判定各工艺的处理效果和技术经济适用性。物化实验分别采用质量百分比为 10% PFS 和 6% PAC 投加到已去除碱度并调节适当 pH 范围后的膜浓缩液中,投加量均为 1%,反应 10 min 后加入质量浓度 $1\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PAM,投加量为 0.1%,轻搅拌后自然沉淀取上清液检测。类芬顿实验采用共浸渍法将 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 负载于活性炭作为催化剂^[34],代替传统芬顿催化剂 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 多作为类芬顿反应体系中负载铁盐的种类之一^[35-36],在处理印染废水方面也有一定应用^[37]。 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和活性炭制备催化剂投加量分别为 $19\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,根据芬顿最佳条件,投加量确定类芬顿 H_2O_2 投加 $3\ 300\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,催化剂投加 $35\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

由表 8 实验结果可知,在最优条件下处理浓缩液, COD 去除率可达 90% 以上,色度去除率可达 95% 以上。相比之下,采用 PFS 和 PAC 物化处理效果 COD 去除率均小于 50%,色度去除效果同样不良,PFS 和 PAC 作为无机高分子混凝剂主要作用为絮凝沉淀,投入水中可形成大量络合离子,对水中胶体和颗粒物具有高度电中和及桥联作用,从而吸附沉降部分 COD 和悬浮物,但无法进行深度处理,需配合其他工艺联合使用才能得到优良效果。类芬顿实验兼具高级氧化和吸附作用, COD 与色度去除率均高达 97% 以上,但各药剂投加量与芬顿相对应增添了大量活性炭成本,调控成本同时保障处理效果可为膜浓缩液提供处理方案。

2.5 经济性分析

采用同批水样对 4 种方法吨水处理费用进行分析,原水 COD 值为 $2\ 694\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,根据目前市场价格,各药剂单价如下: H_2SO_4 为 $600\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2(30\%)$ 为 $1\ 200\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 $230\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$, NaOH 为 $5\ 000\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$, PAM 为 $15\ 000\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$, AC 为 $8\ 000\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 $1\ 200\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$, PFS 为 $535\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$, PAC 为 $310\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ 。列出各法所需药剂用量见表 9,则 PFS 和 PAC 处理成本分别为 $12.95\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ 和 $12.60\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$,但效果不佳;初步类芬顿法在不涉及类芬顿催化剂及其相关药品再利用的情况下,类芬顿法的处理成本为 $319.98\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$,类芬顿法需进一步优化,综合考虑负载催化剂的用量和重复使用性以及相关药品的再利用情况,进而增强其实用性;芬顿法按照实验最终得出最优因素条件下处理成本为 $31.82\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$,具有一定的实际应用性。

表 8 物化实验、类芬顿实验、芬顿实验处理水质效果对比

Table 8 Comparison of the treatment effects on the water quality by physicochemical experiment, Fenton-like experiment and Fenton experiment

水样	COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD去除率/%	色度/倍	色度去除率/%
原水	2 694	—	5 500	—
PFS处理水	1 366	49.29	2 500	54.55
PAC处理水	1 964	27.10	4 800	12.73
类芬顿处理水	68	97.48	10	99.82
芬顿处理水	172	93.62	80	98.55

表 9 不同实验方法吨处理废水所需药剂

Table 9 The reagent dosage for treating wastewater by different experimental methods $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$

水处理法	H_2SO_4	$\text{H}_2\text{O}_2(30\%)$	$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	NaOH	PAM	AC	$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	PFS	PAC
PFS法	4	—	—	2.0	0.001	—	—	1	—
PAC法	4	—	—	2.0	0.001	—	—	—	0.6
类芬顿法	4	11	—	1.5	0.001	35	13.3	—	—
芬顿法	4	11	26.98	2.0	0.001	—	—	—	—

3 总结

1) 采用芬顿法处理印染废水小孔径超滤膜浓缩液, H_2O_2 投加量对处理效果的影响最大。当 COD: H_2O_2 质量比为 1:1.3、 H_2O_2 : Fe^{2+} 摩尔比为 1:1、反应初始 pH 为 4.0 及反应回调 pH 为 6.5 时, 处理效果最佳。

2) 在芬顿法的最优条件下, COD 去除率达 90% 以上, 色度去除率达 95% 以上, 产水氨氮、总氮、总磷、六价铬、SS、二氧化氯和苯胺等均达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287-2012) 排放要求, 处理效果稳定。

3) 采用物化法处理膜浓缩液的效果不佳, 类芬顿法处理膜浓缩效果较好但经济成本较高, 可优化工艺为后续对膜浓缩液处理提供工程参考。

参考文献

- [1] LI F, XIA Q, GAO Y Y, et al. Anaerobic biodegradation and decolorization of a refractory acid dye by a forward osmosis membrane bioreactor[J]. Environmental Science-Water Research & Technology, 2018, 4(2): 272-280.
- [2] OLLER I, MALATO S, SANCHEZ-PEREZ J A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination: A review[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(20): 4141-4166.
- [3] YANG C, LI L, SHI J L, et al. Advanced treatment of textile dyeing secondary effluent using magnetic anion exchange resin and its effect on organic fouling in subsequent RO membrane[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 284: 50-57.
- [4] KATHERESAN V, KANSEDO J, LAU S Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(4): 4676-4697.
- [5] 薛罡. 印染废水治理技术进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 10-17.
- [6] 赵岩, 李洪军, 胡晓聪. 混凝沉淀+A/O+Fenton 工艺处理印染废水[J]. 资源节约与环保, 2021(4): 105-106.
- [7] WANG X, HUANG F, YU M, et al. Multilayer adsorption of organic dyes on coal tar-based porous carbon with ultra-high specific surface area[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2021, 18(12): 3871-3882.
- [8] 廖秀珺. 环境工程中印染废水特征分析及处理方法研究[J]. 资源节约与环保, 2021(3): 116-117.
- [9] 陈婷, 赵琪, 陈泉源. 等. 不同光源照射下天然含铁矿物催化 H_2O_2 深度处理印染废水效果对比[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1558-1566.
- [10] 王珺. 印染废水生化尾水中溶解性有机物特征及去除研究[D]. 广州: 暨南大学, 2016.
- [11] 戴鸿军, 李红丽, 周国旺, 等. GC-MS 分析印染废水处理中有机污染物的降解特性[J]. 浙江大学学报(理学版), 2014, 41(1): 72-77.
- [12] 朱利杰, 范云双, 谢康, 等. 印染废水 RO 浓水水质分析[J]. 中国环境科学, 2019, 39(11): 4646-4652.
- [13] 张秀蓝, 董亮, 郭婧, 等. 印染废水中苯胺的快速测定-高效液相色谱荧光法[J]. 环境化学, 2021, 40(7): 2265-2267.
- [14] YANG B, XU H, YANG S N, et al. Treatment of industrial dyeing wastewater with a pilot-scale strengthened circulation anaerobic reactor[J]. Bioresource Technology, 2018, 264: 154-162.
- [15] AMINI B, Otadi M, Partovinia A. Statistical modeling and optimization of Toluidine Red biodegradation in a synthetic wastewater using Halomonas strain Gb[J]. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2019, 17: 319-330.
- [16] 孔舒宸. 印染废水处理方法研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(1): 70-73.
- [17] 梁培瑜, 沈紫飞, 吴永明, 等. 高级氧化-水解酸化-A/O 组合工艺处理印染废水[J]. 工业水处理, 2022, 42(11): 107-112.
- [18] 陈彦安, 徐百龙, 杜平, 等. 印染废水中水回用及 RO 浓水深度处理工程实例[J]. 工业水处理, 2023, 43(1): 157-162.
- [19] 郭紫阳, 阿如汗, 金铁琰, 等. 处理印染废水的 HMF 与 MBR 技术对比[J]. 西安工程大学学报, 2022, 36(3): 38-45.
- [20] 李灿, 黄斌, 古航坤, 等. 厌氧膜生物反应器-纳滤/反渗透处理印染废水[J]. 水处理技术, 2021, 47(6): 98-103.
- [21] 王岩, 王奇梁, 许以农, 等. 电渗析用于印染废水膜浓缩液盐回用工艺研究[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(3): 122-128.
- [22] XU H, YU T L, GUO X X, et al. $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ Fenton degradation of wastewater containing dye under UV irradiation[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(38): 18028-18037.
- [23] ISMAIL G A, SAKAI H. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal[J]. Chemosphere, 2022, 291: 132906.
- [24] JING X J, YUAN J S, CAI D N, et al. Concentrating and recycling of high-concentration printing and dyeing wastewater by a disc tube reverse osmosis-Fenton oxidation/low temperature crystallization process[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 266.
- [25] 张庆喜, 何如民, 黄启镜, 等. 芬顿氧化法深度处理工业废水尾水中试研究[J]. 广东化工, 2022, 49(14): 145-147.
- [26] 赵凯, 胡睿华, 李灌乔, 等. 印染行业废水深度处理及资源化利用技术研究[J]. 辽宁化工, 2022, 51(5): 688-691.
- [27] 王玉番, 鞠甜甜, 王永, 等. US/UV-Fenton 体系处理不同工段的印染废水[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 2754-2761.
- [28] 曾宁. 紫外光-双氧水高级氧化技术对饮用水中典型致嗅物质去除的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- [29] 郑三强, 罗兴国, 李兴彬, 等. 真空制盐两碱净化过程成垢离子的脱除及控制[J]. 化学工业与工程, 2022, 39(1): 58-65.
- [30] 吴锡峰, 杨恺. 芬顿氧化法对抗生素废水深度处理的实验研究[J]. 海峡科学, 2017, 121(1): 19-21.
- [31] 李再兴, 左剑慈, 尉盼盼, 等. Fenton 氧化法深度处理抗生素废水二级出水[J]. 环境工程学报, 2013, 7(1): 132-136.
- [32] 闫镇泉, 韩颖, 杨虎君, 等. 两级芬顿处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液膜浓缩液的研究[J]. 山东化工, 2022, 51(12): 207-209.
- [33] DUAN Z H, ZHANG W H, LU M W, et al. Magnetic Fe_3O_4 /activated carbon for combined adsorption and Fenton oxidation of 4-chlorophenol[J]. Carbon, 2020, 167: 351-363.

- [34] LI B, ZHANG L, YIN W, et al. Effective immobilization of hexavalent chromium from drinking water by nano-FeOOH coating activated carbon: Adsorption and reduction[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 277: 111386.
- [35] ZHANG J, LIU G D, WANG P H, et al. Facile synthesis of FeOCl/iron hydroxide hybrid nanosheets: Enhanced catalytic activity as a Fenton-like catalyst[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(18): 10339-10346.
- [36] DU P D, DANH H T, HOAI P N, et al. Heterogeneous UV/Fenton-like degradation of methyl orange using iron terephthalate MIL-53 catalyst[J]. *Journal of Chemistry*, 2020, 2020: 1474357.
- [37] ZHANG M D, WEI Y F, HUANG M. Treatment of dye wastewater by nano-ferrous modified bentonite assisted advanced oxidation processes[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 1705(486): 104-107.

(责任编辑: 曲娜)

Fenton process treating small pore-sized ultrafiltration membrane concentrate of printing and dyeing wastewater

LI Zhonghua¹, CHANG Na², XU Yinong³, LIU Peng³, CHEN Donggen^{3,*}, WANG Haitao^{1,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. Zhejiang Jinmo Environmental Technology Co. Ltd., Shaoxing 312081, China

*Corresponding author, E-mail: chendg@jinmo.com.cn; wanghaitao@tiangong.edu.cn

Abstract Printing and dyeing wastewater is a kind of refractory industrial wastewater, which has the characteristics of large discharge and high pollutant content. In the context of sustainable development, zero (nearly zero) discharge of printing and dyeing wastewater has become an inevitable trend. At present, the treatment of membrane concentrate by catalytic oxidation is a conventional method to achieve zero (nearly zero) emission, while it has the problems of large dosage of catalytic agent, poor treatment effect and secondary pollution. In this study, Fenton method was used to treat the small pore-sized ultrafiltration membrane concentrate of printing and dyeing wastewater. The effects of H_2O_2 and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dosage, pH and dosing time interval on the treatment effect were investigated. The results showed that the best treatment effect occurred at mass ratio COD : H_2O_2 of 1:1.3, molar ratio H_2O_2 : Fe^{2+} of 1:1, initial pH 4.0, callback pH 6.5 and dosing time interval of 60 min. All the main water quality indexes such as COD, color, ammonia nitrogen and total nitrogen in the effluent could meet the emission requirements of 'Discharge Standard of Water Pollutants for Textile Dyeing and Finishing Industry' (GB 4287-2012). The effluent quality was stable, this method could obtain higher economic benefits than other conditions. At the same time, this study compared the Fenton method with the physicochemical and Fenton-like methods. The results showed that the Fenton method had higher economy in treating membrane concentrate of printing and dyeing wastewater, which provides a basis for further engineering practice.

Keywords printing and dyeing wastewater; small pore-sized ultrafiltration membrane; membrane concentrate; Fenton method