

Example of Fenton Advanced Oxidation Process for Deep Treatment of Coating Wastewater Engineering

Weican Lu

Guangdong Sichuang Environmental Engineering Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong, 510220, China

Abstract

Automobile coating wastewater is mainly derived from all stages of the painting process, including degreasing, green pretreatment, electrophoretic cleaning and painting and other links, its components are complex and contain a variety of pollutants. This study takes the coating wastewater treatment project of an automobile manufacturing enterprise as a case to explore the application effect of Fenton advanced oxidation technology in the advanced treatment of coating wastewater. The project case mainly uses Fenton advanced oxidation technology to deeply purify the effluent of the traditional biological treatment process. The experimental data revealed that Fenton oxidation technology showed excellent performance in reducing chemical oxygen demand (COD) and total phosphorus concentration, and the treated effluent COD Cr and total phosphorus concentration were stably reduced to below 30mg/L and 0.3mg/L, and the average removal rate reached 58.8% and 78.5%, respectively. The results confirm the significant effect of Fenton method in improving the efficiency of wastewater treatment.

Keywords

Fenton method; advanced oxidation; coating wastewater; engineering example

Fenton 高级氧化法深度处理涂装废水工程实例

卢伟灿

广东思创环境工程有限公司, 中国·广东广州 510220

摘要

汽车涂装废水主要源自涂装工艺的各个阶段, 包括脱脂、绿色前处理、电泳清洗以及喷漆等环节, 其成分复杂且含有多种污染物。本研究以某汽车制造企业的涂装废水处理工程为案例, 探讨了Fenton高级氧化技术在涂装废水深度处理中的应用效果。该工程案例主要运用Fenton高级氧化技术, 对传统生物处理工艺的出水进行深度净化处理。实验数据揭示, Fenton氧化技术在降低化学需氧量(COD)和总磷浓度方面表现出色, 处理后的出水COD_{Cr}和总磷浓度可稳定降至30mg/L和0.3mg/L以下, 其平均去除率分别达到58.8%和78.5%。研究结果证实了Fenton法在提升废水处理效率方面的显著效果。

关键词

Fenton法; 高级氧化; 涂装废水; 工程实例

1 引言

汽车涂装废水主要来源于涂装工艺各个环节, 包括脱脂废水、绿色前处理废水、电泳清洗废水和喷漆废水等, 在各个环节中, 废水的产生量和成分都各不相同。前处理阶段主要包括脱脂、磷化和水洗等工序, 产生的废水中含有大量的油脂、表面活性剂和磷酸盐等污染物。底漆和中涂阶段产生的废水主要包含树脂、颜料以及溶剂等有机物质, 这些成分具有较高的有机物含量。在面漆和清洗阶段, 废水中不仅含有大量的有机溶剂和颜料, 还可能含有重金属离子, 如铬、镍和锌等。

汽车涂装产生的废水成分复杂且多样, 含有多种污染

物, 浓度高且变化幅度大, 这为废水处理带来了极大的挑战。废水中的有机污染物和重金属离子难以通过传统的物理和化学方法完全去除, 往往需要采用多种处理工艺的组合, 以达到理想的处理效果。

此外, 废水中的一些有机污染物具有较强的抗生物降解性, 难以通过传统生物处理方法进行处理, 因此必须采用高级氧化法等高效处理技术进行深度净化。Fenton高级氧化法作为一种高效的废水处理技术, 能够在较短时间内产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 对难降解的有机污染物具有优异的处理成效。

2 工程实例背景

本工程实例是云浮市某汽车制造企业的废水深度处理工程项目, 设计处理规模为300t/d, 主要处理来自涂装车间废水和生活污水的混合废水, 其中涂装废水以脱脂废水、绿

【作者简介】卢伟灿(1986-), 男, 中国广东广州人, 本科, 工程师, 从事生态环境研究。

色前处理废水、电泳清洗废水和喷漆废水为主，约占总废水量的 52%。该企业原先采用的废水处理流程包括对不同来源的生产废水进行分类的物化预处理。经过预处理的废水与生活污水合并后，通过水解酸化、接触氧化以及膜生物反应器 (MBR) 的组合生化处理工艺进行净化。处理后的水满足 GB/T 19923—2005《城市污水再生利用 工业用水水质》标准中对生产工艺用水的要求，随后被用于喷漆室除雾、车间清洗以及总装淋雨试验等对水质要求不高的生产环节。

由于园区污水处理厂尚未建成使用，因此该企业需要新建一套深度处理设备，对生化处理出水进一步深化处理，达到 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》IV 类标准后，才可排入某河流水体。废水处理前浓度及执行排放指标见表 1。

表 1 废水处理前浓度及执行排放标准
(pH 值无量纲, 其他污染物浓度单位为 mg/L)

污染物	COD _{Cr}	BOD ₅	pH	总磷
生化后进入深度处理系统前浓度	≤ 60	≤ 10	6~9	≤ 1
排放标准	30	6	6~9	0.3

3 分析方法与数据收集

运行调试数据的收集与分析采用以下两种方法相结合的方式：主要使用便携式水质分析仪快速测定，同时辅以第三方检测机构的采样分析。

4 工艺流程及设计参数

4.1 工艺流程

Fenton 高级氧化法的核心原理在于二价铁离子 (Fe²⁺)

与过氧化氢 (H₂O₂) 之间发生的一系列链反应，这些反应在催化剂的作用下能够有效地催化生成羟基自由基 (·OH)。羟基自由基是一种具有极强氧化能力的活性物质，其氧化电位高达 2.80V，这使得它在处理那些难以降解或是一般氧化方法难以应对的有机废水方面表现出色。Fenton 氧化法作为一种传统的高级氧化技术，与其他高级氧化工艺相比，具有操作简便、反应时间短的优势，因此在实际应用中具有极大的潜力和前景。

在本项目中，生产废水已经历了物化预处理和生物处理工艺的净化，出水中的化学需氧量 (COD) 主要源自难以通过生物降解手段进一步降解的有机物质。鉴于这些有机物质对常规处理方法展现出较强的抵抗性，难以进一步降解，我们决定采用 Fenton 高级氧化工艺进行深度处理。我们期望通过这种方法，能够有效地去除这些剩余的难降解有机物，进而达到更高的水质标准，确保废水处理的最终效果。

废水站原有工艺流程及本次新建的深度处理工程工艺流程见图 1。

4.2 深度处理工程主要构筑物参数

深度处理工程主要构筑物参数如表 2 所示。

5 运行效果

在芬顿氧化深度处理设备完成安装并经过多次加药量调整的细致调试工作之后，确保其能够正常运行，我们对深度处理设备的进出水进行持续的监测工作。结果表明该设备的运行状态良好，出水稳定。COD_{Cr} 和总磷这两个关键指标的排放浓度均达到了 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中规定的 IV 类水体标准。出水指标数据记录见表 3。

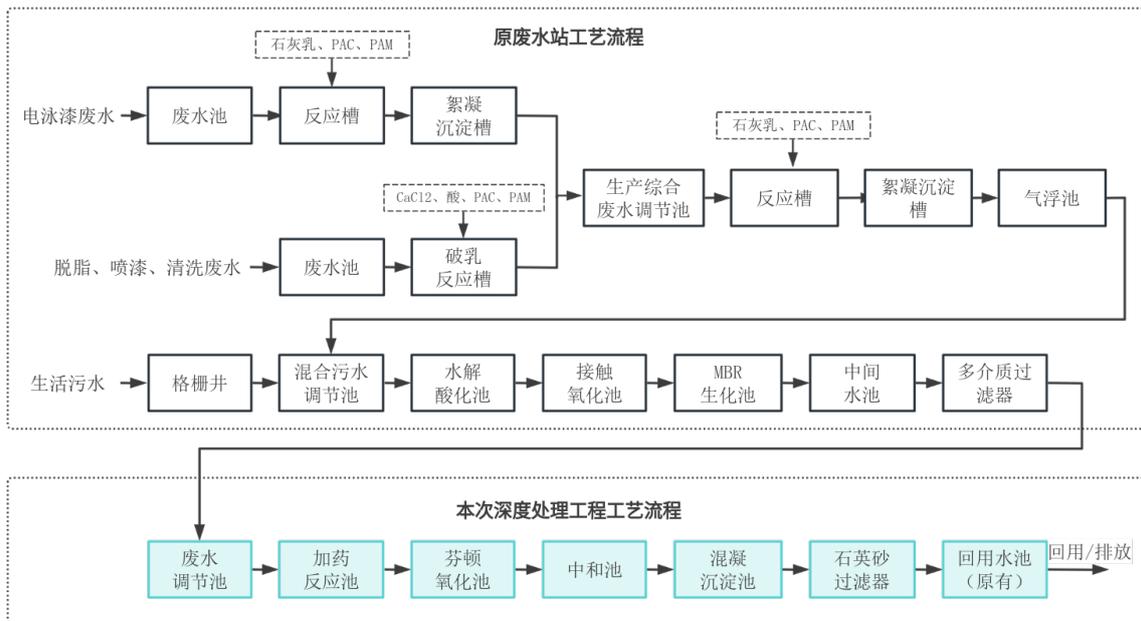


图 1 污水处理工艺流程

表2 主要构筑物参数

序号	构筑物名称	数量	材质	规格
设计处理能力 Q=12.5t/h				
1	加药反应池	3座	钢结构, 玻璃钢防腐	1000×800×3050mm
		作用: 加药反应池共3座, 第1座投加 H ₂ SO ₄ , 调整废水 pH 至 4, 配套在线 pH 计 1 套; 第2座投加催化剂 FeSO ₄ ·7H ₂ O, 第3座投加 30%H ₂ O ₂		
2	Fenton 氧化池	1座	钢结构, 玻璃钢防腐	3900×3000×3050mm, HRT2.5h
		作用: 经 pH 调节和投加芬顿药剂后的废水进入芬顿池处理, 搅拌方式采用穿孔管曝气搅拌, 空气来源为鼓风机		
3	混凝反应池	3座	钢结构, 玻璃钢防腐	1000×800×3050mm
		作用: 对 Fenton 处理后的废水投加氢氧化钠中和处理, 调整 pH 至 8, 配套在线 pH 计 1 套; 再投加少量 PAC 和 PAM 助凝		
4	斜管沉淀池	1座	钢结构, 玻璃钢防腐	4000×3000×3050mm
		作用: 进行泥水分离, 上清液排入中间水池, 设计表面负荷为 1.04m ³ /(m ² ·h)		
5	中间水池	1座	钢结构, 玻璃钢防腐	2500×3000×3050mm
		作用: 进入石英砂过滤器前的废水暂存		
6	石英砂过滤器	1座	玻璃钢材质	Φ900×2400mm
		作用: 沉淀后使用石英砂过滤, 去除大部分水中悬浮物, 配套自动反冲洗控制程序		

表3 Fenton 氧化深度处理设备进出水指标监测数据

序号	COD _{Cr}			总磷		
	进水 mg/L	出水 mg/L	去除率 %	进水 mg/L	出水 mg/L	去除率 %
第1组	46	18	60.9%	0.93	0.16	82.8%
第2组	51	23	54.9%	0.82	0.21	74.7%
第3组	58	19	67.2%	0.75	0.25	66.7%
第4组	39	20	48.7%	0.71	0.13	81.7%
第5组	57	21	63.2%	0.87	0.09	89.7%
第6组	55	25	54.5%	0.67	0.18	73.1%
平均	51	21	58.8%	0.79	0.17	78.5%

本项目废水深度处理工艺采用 Fenton 氧化法, 主要处理生物法处理后的出水, 其 COD_{Cr} 经生物法处理后浓度已相对较低, 根据表 2 数据看出, 芬顿氧化法对此类水质仍具有较好的处理效果, 羟基自由基(·OH)的强氧化性能迅速分解废水中的复杂有机物, 出水 COD 能稳定降至 30mg/L 以下, 平均去除率为 58.8%。

同时, 这种工艺在去除总磷方面表现出色, 其原因在于磷与二价铁氧化后生成的三价铁发生反应, 生成沉淀物, 从而实现去除。通过这种工艺处理后的总磷出水指标能够稳定地降至 0.3mg/L 以下, 平均去除率达到了 78.5%。此外, 运行数据也进一步证明了铁盐在除磷方面的卓越性能。

在这一过程中, 二价铁离子与水中的溶解氧发生氧化反应, 生成三价铁离子。三价铁离子与水中的磷酸根离子结合, 形成难溶的磷酸铁沉淀。这种沉淀物随后通过沉淀池或过滤系统被有效去除, 从而达到降低总磷浓度的目的。这一过程不仅高效, 而且在实际应用中表现出极高的稳定性和可靠性。

通过长期的运行数据监测, 我们发现该工艺在不同季节和不同水质条件下均能保持稳定的除磷效果。即使在高浓度的磷污染情况下, 该工艺也能够有效地将总磷出水指标控制在 0.3mg/L 以下。

6 结语

① Fenton 氧化工艺在处理经过生化处理后的涂装车间

废水方面表现出色, 能够有效地降低废水中的污染物浓度。通过 Fenton 氧化工艺处理后, 化学需氧量(COD_{Cr})的出水浓度可以稳定地降低至 30mg/L 以下, 达到了一个相对较低的水平。这一结果表明, 该工艺在去除有机污染物方面具有显著的效果, 平均去除率达到了 58.8%。此外, 总磷的出水浓度也能够稳定地降至 0.3mg/L 以下, 显示出该工艺在去除磷类污染物方面的高效性, 平均去除率高达 78.5%。②本项目旨在作为涂装废水处理现有物化和生化工艺的补充, 特别针对 COD_{Cr} 和总磷这两个关键指标进行控制。Fenton 高级氧化法在处理这两项指标方面表现出色, 实际运行数据也证实了该工艺出水的稳定性和可靠性。③在经济成本方面, 本深度处理工程的药剂运行成本为 2.27 元/m³, 而运行电费为 0.79 元/m³。综合这两项费用, 总的成本为 3.06 元/m³, (尚未包括人工费用和污泥处置费用)。尽管如此, 考虑到本工程的实际情况, 这一成本是可以接受的。

参考文献

- [1] 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(S1):5.
- [2] 郭庆英, 刘晓茜, 李晶. 芬顿高级氧化用于工业污水厂深度处理提标改造[J]. 中国给水排水, 2019, 35(10):4.
- [3] 行瑶, 程爱华. 混凝-Fenton 氧化法处理伪装涂料废水研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(7).
- [4] 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).
- [5] 韦东, 沈致和. 汽车涂装废水处理工程实践[J]. 工业用水与废水, 2011, 42(2).
- [6] 吴菊珍, 王丛岭. 磷化涂装废水的工艺研究[J]. 环境工程, 2005(2).
- [7] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21(3):4.
- [8] 李春娟. 芬顿法和类芬顿法对水中污染物的去除研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [9] 李建如. 芬顿氧化工艺在印染园区废水深度处理中的应用[J]. 广东化工, 2023, 50(20).