

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.17.004

Fenton与 Fe^{2+} /PDS对染料废水中有机组分去除特性

芦成琛¹, 崔灿灿², 梁辛³, 刘宏远¹, 吴玉超⁴, 颌亚玮¹

(1. 浙江工业大学 土木工程学院, 浙江 杭州 310023; 2. 浙江环境监测工程有限公司, 浙江 杭州 311121; 3. 浙江工业大学 设计与建筑学院, 浙江 杭州 310023; 4. 开源环境科技集团有限公司, 浙江 杭州 311200)

摘要: 采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton)和 Fe^{2+} /过二硫酸盐(PDS)处理染料废水的生物处理出水,考察了两种高级氧化工艺对有机物的去除特性。结果表明,亲水性组分是废水中的主要有机物,且以分子质量(MW)>10 ku的有机物为主。优化条件下,Fenton对总有机碳(TOC)的去除率(66.45%)显著优于 Fe^{2+} /PDS(31.74%),且Fenton对亲水性组分尤其是亲水中性组分的去除更有效。分子质量分布和三维荧光光谱分析结果表明,Fenton能有效去除各分子质量区间的有机物,破坏其分子结构。而 Fe^{2+} /PDS出水主要为溶解性微生物代谢产物,经 Fe^{2+} /PDS处理后废水中MW>10 ku的物质被转化为MW<1 ku的物质。傅里叶变换离子回旋共振质谱分析表明,Fenton对木质素类有机物的去除效果优于 Fe^{2+} /PDS工艺,而 Fe^{2+} /PDS出水中有机物的分子总数显著增加。

关键词: 染料废水; Fenton; 过二硫酸盐; 溶解性有机物; 分子质量分布; 傅里叶变换离子回旋共振质谱

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)17-0028-09

Removal Characteristics of Organic Components in Dye Wastewater by Fenton and Fe^{2+} /Peroxydisulfate Advanced Oxidation Process

LU Cheng-chen¹, CUI Can-can², LIANG Xin³, LIU Hong-yuan¹, WU Yu-chao⁴,
XIE Ya-wei¹

(1. College of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China;
2. Zhejiang Environmental Monitoring Engineering Co. Ltd., Hangzhou 311121, China;
3. College of Design and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China;
4. Kaiyuan Environment Technology Group Co. Ltd., Hangzhou 311200, China)

Abstract: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton) and Fe^{2+} /peroxydisulfate (PDS) were used to treat the effluent from biological treatment of dye wastewater, to explore the removal characteristics of organic matter by both advanced oxidation technology. The results indicated that hydrophilic components were the main organic compounds in the wastewater, and composed mainly of organic compounds with a molecular weight (MW) greater than 10 ku. Under optimized conditions, the removal of total organic carbon (TOC) from wastewater by Fenton (66.45%) was significantly better than Fe^{2+} /PDS (31.74%), and Fenton was more effective in removing hydrophilic components, especially hydrophilic neutral components. The results of

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52170093); 浙江省自然科学基金资助项目(LY22E080010)

通信作者: 颌亚玮 E-mail: xyw@zjut.edu.cn

molecular weight distribution, three-dimensional fluorescence spectroscopy and other analysis showed that Fenton could effectively remove organic matters in all molecular mass intervals and destroy their molecular structures. However, Fe^{2+} /PDS effluent was mainly dissolved microbial metabolites, and the organic matter of $\text{MW}>10$ ku in the wastewater was converted to the matter of $\text{MW}<1$ ku after Fe^{2+} /PDS treatment. Using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry analysis, it was found that the Fenton process demonstrated superior removal efficiency for lignin-like organic compounds compared to the Fe^{2+} /PDS system, whereas the Fe^{2+} /PDS treatment resulted in a significant increase in molecular population of organic matters in effluent.

Key words: dye wastewater; Fenton; peroxydisulfate; dissolved organic matter; molecular weight distribution; FT-ICR MS

染料工业是我国的支柱产业, 目前我国的染料生产能力、产量、出口量均处于世界首位。然而染料生产过程会产生大量废水, 其具有色度高、生物降解性差等特点。除此之外, 染料废水中残留的偶氮类染料、芳香族卤化物还具有致癌性和诱变性。因此, 染料废水的高效处理越来越受到人们关注。

由于染料废水中常常存在染料中间体和具有高化学稳定性的难生物降解物质, 因此, 即使经过较长流程的生物处理, 其出水仍残留较高浓度的有机物, 不仅影响达标排放, 还可能对水体造成不利影响, 危害生态安全。鉴于此, 高级氧化(AOPs)等技术被用于染料废水的深度处理^[1-3]。基于 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术是其典型代表。 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位较高($E=1.95\sim 2.8\text{ V}$), 其可以和有机化合物发生非选择性反应。与 $\cdot\text{OH}$ 相比, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 因具有更高的氧化还原电位和更长的寿命而被关注。

Fenton是最重要和典型的基于 $\cdot\text{OH}$ 的高级氧化技术之一, 通过 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 能够有效去除多种有机污染物, 如酚类、染料、三卤甲烷等^[4]。类似地, Fe^{2+} 也能够活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 实现对甲氧苄啶、环丙沙星、双酚A、乙酰氨基酚和橙黄II等有机污染物的高效去除^[5-7]。

虽然高级氧化技术对模拟废水中的多种有机物都有很好的去除效果, 但是在实际应用和研究中发现, 由于废水组分的复杂性, 常用的高级氧化技术对有机物总量(TOC或COD)的去除效果并不理想。换言之, 虽然上述两种自由基对有机物的氧化选择性弱, 但是当其应用于实际废水的处理时, 对有机物的氧化事实上呈现出了一定的差异性, 而对这种差异性的认识是进一步提升高级氧化处理效

果的基础。基于此, 以某染料生产企业二级生物处理出水为研究对象, 通过不同方法分离废水中的有机组分, 解析Fenton和 Fe^{2+} /PDS两种工艺对各有机组分的氧化特性, 以期的高级氧化工艺的应用提供支撑。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$)购于杭州萧山化学试剂厂; 氢氧化钠(NaOH , AR)购于西陇化工股份有限公司; 甲醇(CH_3OH , GR)购于杭州泰坦化工有限公司; 二氯甲烷(CH_2Cl_2 , AR)购于上海麦克林生化科技有限公司; 丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, AR)购于上海凌峰化学试剂有限公司; Supelite XAD-8大孔吸附树脂和MSC阳离子树脂购于美国Supelco公司; DA-7树脂购于武汉今纯生物科技有限公司; 其余药品均购于国药集团。

1.2 水样来源及水质

染料废水取自绍兴市某染料生产企业的二级处理出水, 该企业为全球最大的活性染料生产企业之一, 该出水TOC、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP浓度分别为254.6、66.3、11.4、8.0 mg/L。

1.3 实验方法

1.3.1 高级氧化实验

在250 mL烧杯中加入100 mL废水, 用1 mol/L的 H_2SO_4 和 NaOH 溶液调节初始pH至所需值, 在300 r/min磁力搅拌下投加一定量的 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 待其完全溶解后, 投加所需量的 H_2O_2 或PDS。待反应所需时间后终止反应(Fenton实验调节水样pH至10, 并置于80℃水浴锅中30 min以终止反应; Fe^{2+} /PDS实验加入一定量的硫代硫酸钠溶液终止反应),

取上清液经0.45 μm滤膜过滤后进行水质分析。

1.3.2 不同极性有机组分的分离

利用XAD-8大孔吸附树脂、MSC树脂、DA-7树脂,将染料废水中的溶解性有机物(DOM)分为6种不同的组分^[8],即:疏水酸性组分(HOA)、疏水碱性组分(HOB)、疏水中性组分(HON)、亲水酸性组分(HIA)、亲水碱性组分(HIB)和亲水中性组分(HIN)。

1.3.3 分子质量分级

采用上海摩速 MSC-300 超滤杯对样品进行分子质量(MW)分级,超滤膜材质为聚醚砜(PES),截留分子质量分别为1、10 ku。将有机物分为<1、1~10、>10 ku 三部分。

1.3.4 固相萃取方法

参考许航等人^[9]的方法,采用Oasis HLB固相萃取柱(500 mg,6 mL)富集水样中的有机物,用于傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)分析。

1.4 分析方法

总有机碳(TOC)通过岛津TOC-L总有机碳分析仪测定。

HPLC-SEC分子质量分布采用高效液相色谱仪(Waters 2695,美国)测定。色谱柱采用Agilent PL Aquagel-OH 30 SEC column (300 mm×7.5 mm, 8 μm)凝胶色谱柱,柱温为40℃,检测器为二极管阵列检测器。流动相为30%甲醇+70% NH₄HCO₃溶液(20 mmol/L),流速为1 mL/min,进样量为100 μL。

三维荧光光谱采用日本岛津RF-6000荧光光度计测定,激发波长(λ_{ex})为200~400 nm,发射波长(λ_{em})为280~540 nm,激发和发射扫描间隔分别为5 nm和1 nm,扫描速度为6 000 nm/min。

有机物官能团采用傅里叶变换红外光谱仪(NICOLET Avatar 370, Thermo fisher)分析,扫描范围为500~4 000 cm⁻¹。FT-ICR MS分析采用电喷雾离子源和负离子模式,采集质量(*m/z*)为150~2 000。质谱数据采用如下参数进行分子式匹配:分子式组成元素个数限制为C₁₋₅₀H₀₋₁₀₀O₀₋₄₀N₀₋₅S₀₋₂Cl₀₋₃,质量误差<0.5 mg/L,不饱和等效双键(DBE)为大于或等于零的整数,H/C>1/3。

2 结果与讨论

2.1 AOPs操作条件的优化

通过单因素实验得到两种高级氧化工艺的优化反应条件:Fenton工艺的Fe²⁺投加量为50 mmol/L,

Fe²⁺与氧化剂物质的量之比为1:20,初始pH为3,反应时间为2 h;Fe²⁺/PDS工艺相应的参数值分别为10 mmol/L、1:2、7、1 h。在上述条件下,两种工艺对TOC的去除率分别为66.45%和31.74%。可见,Fenton对TOC的去除效果显著优于Fe²⁺/PDS,但其Fe²⁺和氧化剂投加量要高于Fe²⁺/PDS体系。同时,两种工艺的最优pH也不同,Fenton工艺在pH=3时效果更好,这是因为·OH在酸性条件下氧化还原电位较高,而pH较高时会降低Fe²⁺催化H₂O₂的效率,从而影响对有机物的去除^[10]。Fe²⁺/PDS体系则在中性条件下效果更好,一般认为SO₄²⁻体系的最优pH会因废水或有机物组分不同而改变,比如左传梅^[11]通过Fe²⁺活化过硫酸盐降解活性艳橙KGN时,最佳初始pH为3;而刘美琴等^[12]通过Fe²⁺活化过硫酸盐处理实际焦化废水时最佳初始pH为8。这些结果可能也和SO₄²⁻体系中自由基组成更加复杂有关。

2.2 亲疏水性组分变化

处理前后废水中亲疏水性组分的变化见图1。

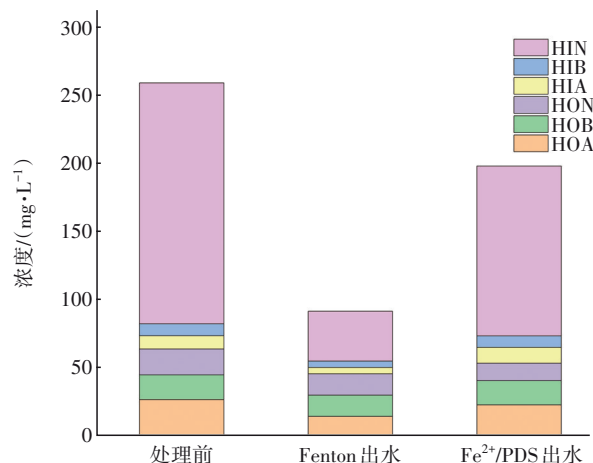


图1 高级氧化处理前后废水中亲疏水性组分组成

Fig.1 Composition of hydrophilic and hydrophobic components in wastewater before and after advanced oxidation treatment

该废水中的有机组分以亲水性组分为主,其比例高达76.80%,其中,HIN组分的TOC浓度最高,占总TOC的69.57%。经Fenton处理后,各组分TOC浓度有不同程度下降,总体而言,Fenton对亲水性组分表现出更好的去除效果,对HIN的去除率最高(79.31%),其次是HIA(52.26%);对疏水性组分HOB和HON的去除率较低,分别为14.34%和17.28%。Fe²⁺/PDS对各组分TOC的去除效果均差于Fenton。虽然其同样对HIN的去除效果更显著,

但去除率只有38.29%,和HON去除率(31.71%)相当。同时,Fe²⁺/PDS对其余组分则几乎无去除。

虽然Fenton和Fe²⁺/PDS对染料废水中HIN的去除效果最好,但在处理后的出水中,HIN仍是最重要的单一组分,分别占出水总TOC的42.89%和60.41%。两者对疏水性组分的去除效果都不理想,这是因为·OH和SO₄^{·-}通过电子转移与有机物发生反应^[13],而疏水性组分含有的疏水基团可能难以发生电子转移,导致氧化难度增加。

2.3 不同有机组分分子质量变化

处理前后各组分分子质量的变化见图2(半径代表有机物含量)。废水中有机物主要分布在MW>10 ku和1~10 ku(41%和45%)。不同分子质量区间的组分占比也存在显著差异,MW>10 ku的主要为亲水性组分,占比为88.14%;1~10 ku和<1 ku的则以疏水性组分为主,分别为75.85%和68.32%。

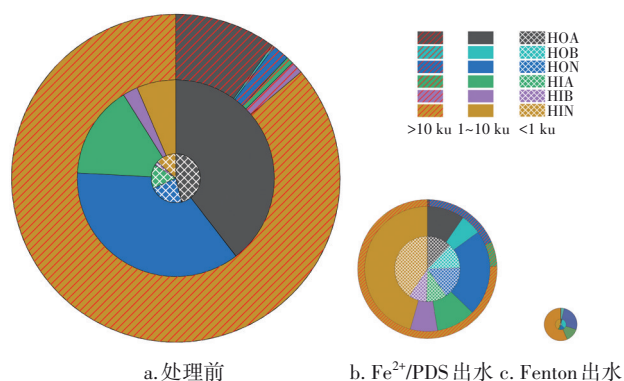


图2 高级氧化处理前后废水中有有机物的指纹图

Fig.2 Fingerprint of organic matters in wastewater before and after advanced oxidation treatment

Fenton工艺对MW>10 ku的有机物去除率达82.70%,其中HIN的去除贡献了88.66%,MW>10 ku的HON组分去除率为64.29%,见图2(c)。对1~10 ku和<1 ku组分的去除率分别为94.30%和94.17%,在上述两部分中,HOA的下降最显著,而HIN的变化不明显。可以看到,处理出水中MW>10 ku的HIN仍是占比最大的组分。Fe²⁺/PDS对MW>10 ku的有机物也有较好的去除效果,去除率达89.06%。但处理后废水中MW<1 ku的有机物含量相较于处理前反而从14%增加到47%,说明Fe²⁺/PDS将MW>10 ku的有机物转化为小分子物质,这一现象在其他研究也有报道^[14]。

结合二者对TOC的去除效果,推测导致Fe²⁺/

PDS对TOC去除效果差于Fenton的原因是由于Fe²⁺/PDS处理后残留大量MW<10 ku(即<1 ku和1~10 ku)的有机物,其中HIN仍是占比最大的组分,而且其余组分经Fe²⁺/PDS处理后也同样表现出大分子有机物被去除、小分子有机物增加的现象。一般而言,受有机物的氧化电势、分子质量的影响,Fenton和Fe²⁺/PDS体系中·OH和SO₄^{·-}的氧化作用机制相当复杂^[15]。推测实验水质条件下,Fe²⁺/PDS体系氧化能力不足,导致大分子有机物转化为小分子后难以进一步被氧化去除。

2.4 荧光特性变化

一般认为,在三维荧光光谱中有机物分布在5个特征区域^[16]。不同水样的三维荧光光谱各区荧光强度积分见图3,未进行高级氧化处理时,废水中有机物以色氨酸蛋白质类化合物(Ⅱ区)、溶解性微生物代谢产物(Ⅳ区)、腐殖酸类腐殖质(Ⅴ区)为主。而且,位于Ⅱ区的特征峰($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=230\text{ nm}/345\text{ nm}$)和位于Ⅳ区的特征峰($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=285\text{ nm}/340\text{ nm}$),与分散红3B、还原黄G和分散蓝2BLN的主要荧光峰位置高度相似^[17],说明染料废水经生物处理后,仍然存在难以被生化去除的染料或中间体。

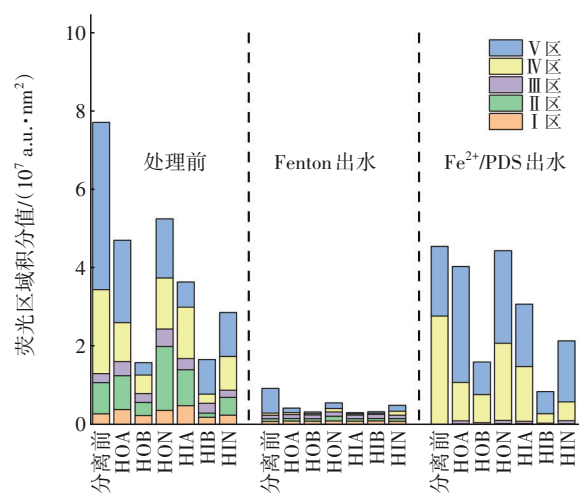


图3 三维荧光光谱区域积分

Fig.3 Regional integration of 3D-EEM spectra

就各亲疏水性组分而言,除了HIB以外其他组分在Ⅱ区和Ⅳ区均有比较明显的荧光强度,V区的荧光强度主要由HOA、HON、HIB及HIN贡献。TOC含量较高的HIN组分的总荧光强度和Ⅱ区荧光强度反而明显低于HOA、HON、HIA组分,而Ⅱ区荧光特性与双环芳香族化合物有关,说明HIN中含荧光特性结构(如芳香环等)的物质较少。

值得注意的是,HON组分在Ⅱ区的荧光强度甚至高于原水,该现象在王佳琴等^[18]的研究中也有报道,而Cheng等^[19]研究发现印染废水中MW<3 ku的有机物具有更强的荧光强度,推测该染料废水也有类似的性质,即小分子质量的有机物荧光强度更强。为此,对MW<1 ku和1~10 ku组分的三维荧光光谱各区进行积分,发现MW<1 ku和1~10 ku组分在Ⅱ区的荧光强度分别是未分离废水Ⅱ区荧光强度的1.38和1.30倍,说明小分子荧光物质由于没有了大分子物质的掩蔽淬灭作用会表现出较强的荧光强度。而HON主要为MW<10 ku的有机物,导致HON组分Ⅱ区的荧光强度更高。

经Fenton处理后,Ⅱ区、Ⅳ区和Ⅴ区的荧光强度显著降低,说明Fenton工艺可以有效破坏染料废水中色氨酸、溶解性微生物代谢产物及腐殖酸类腐殖质的分子结构。Yu等^[20]曾报道污水中的色氨酸类物质属于易降解物质,这也与本研究结果相符。但在Ⅴ区出现了新的荧光峰($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}=322\text{ nm}/403\text{ nm}$),相较于处理前该区特征峰($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}=325\text{ nm}/465\text{ nm}$)发生了蓝移,表明经过Fenton处理后含羰基、羟基等官能团物质减少。

就不同组分而言,经Fenton处理后其荧光强度均显著降低,但中性极性组分HON、HIN在Ⅴ区仍残留荧光峰,即Fenton对染料废水中性极性组分中的腐殖酸类腐殖质去除效果较差,这与经Fenton处理后HON和HIN的TOC浓度仍较高相对应。

经 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 处理后,Ⅱ区的荧光强度几乎完全消失,说明色氨酸类蛋白质的芳香结构被有效破坏,这与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对有机物的选择性氧化特性有关^[13],即 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对芳香族化合物具有更高的选择性。但Ⅳ区的荧光强度反而增强,这可能与该区域小分子质量物质的生成有关。就不同组分而言,疏水性组分在Ⅳ区和Ⅴ区的荧光强度总体高于亲水性组分,与 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 对疏水性组分TOC的去除效果不佳一致。结合前文分子质量分布研究,推断疏水性组分并非难以被氧化,而是被 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 转化为更小分子物质。

2.5 有机物的红外光谱变化

两种高级氧化工艺处理前后的FTIR光谱显示,废水中有机物的吸收峰主要包括:3 500~3 300 cm^{-1} 处—OH、—NH₂的伸缩振动峰,1 640~1 600 cm^{-1} 处的C=O伸缩振动峰和C=C弯曲振动峰,以及1 100~1 000 cm^{-1} 处伯胺R—NH₂的C—N伸缩振动峰^[21]。

由此可知,废水中存在较多的酚类、酯类、胺类化合物等有机污染物。其中C=C和C=O以及芳香苯环是染料分子中重要的生色基团,而—NH₂和—OH是常见的助色基团,说明废水中仍残留较多未完全降解的染料或染料中间体。经过Fenton和 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 处理后,3 500~3 300和1 640~1 600 cm^{-1} 处的吸收峰透过率显著提高(由20%分别提高到92%和87%),这意味着酚类、酯类化合物被显著去除;相比之下,1 100~1 000 cm^{-1} 处吸收峰透过率的提升幅度较小(透过率由24%分别提高到45%和36%),这可能是因为氧化过程中生成了新的含C—N键的化合物(如硝基化合物等),导致该处峰强度变化较小。

此外,废水不同组分的吸收峰强度各有差异(如图4所示),且经过树脂分离后,在3 600~2 900 cm^{-1} 范围里,部分组分的3 500~3 300 cm^{-1} 吸收峰消失,然而又产生了两个新的吸收峰(3 600~3 400 cm^{-1} 和3 000~2 900 cm^{-1}),分别是游离的—OH和—CH₃的伸缩振动峰,这可能是由于树脂分离导致废水有机物中的部分分子结构断裂,产生了新的吸收峰。疏水性组分中,HON在1 600~1 000 cm^{-1} 范围内存在多个吸收峰,对应苯环骨架的伸缩振动,前文三维荧光光谱分析结果表明HON中含有较多双环芳香族化合物,与该红外光谱分析结果相符。而亲水性组分中HIA、HIN在3 500~3 300 cm^{-1} 处的峰强度较弱,表明其含—OH、—NH₂的有机物含量较低。HIN的官能团数量比其他组分少,且各官能团峰强度不高,推测HIN中的有机物可能以饱和烃类或不含特定官能团的化合物为主,这也解释了HIN的三维荧光强度较低的原因。

经过Fenton处理后,各组分除了C—N伸缩振动吸收峰外,其他吸收峰强度显著降低。而 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 对除HIA以外的组分官能团物质也有一定去除效果,但比Fenton效果差。由图4(d)可知,经 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 处理后,HIA中指示—OH的伸缩振动峰发生了轻微的蓝移且吸收峰透过率明显下降(即峰强增强),可能是 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 处理使大分子有机物的C=C和C=O降解,并转化为羧酸类或羟基化合物^[15]。综上所述,两种工艺均可以去除酚类、酯类有机物,但Fenton对酚类、酯类等有机污染物的去除效果比 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 更好。两者对伯胺中C—N的去除效果较差,可能是由于胺类有机物中的R—NH₂发生了转化,生成了新的含C—N键的化合物。

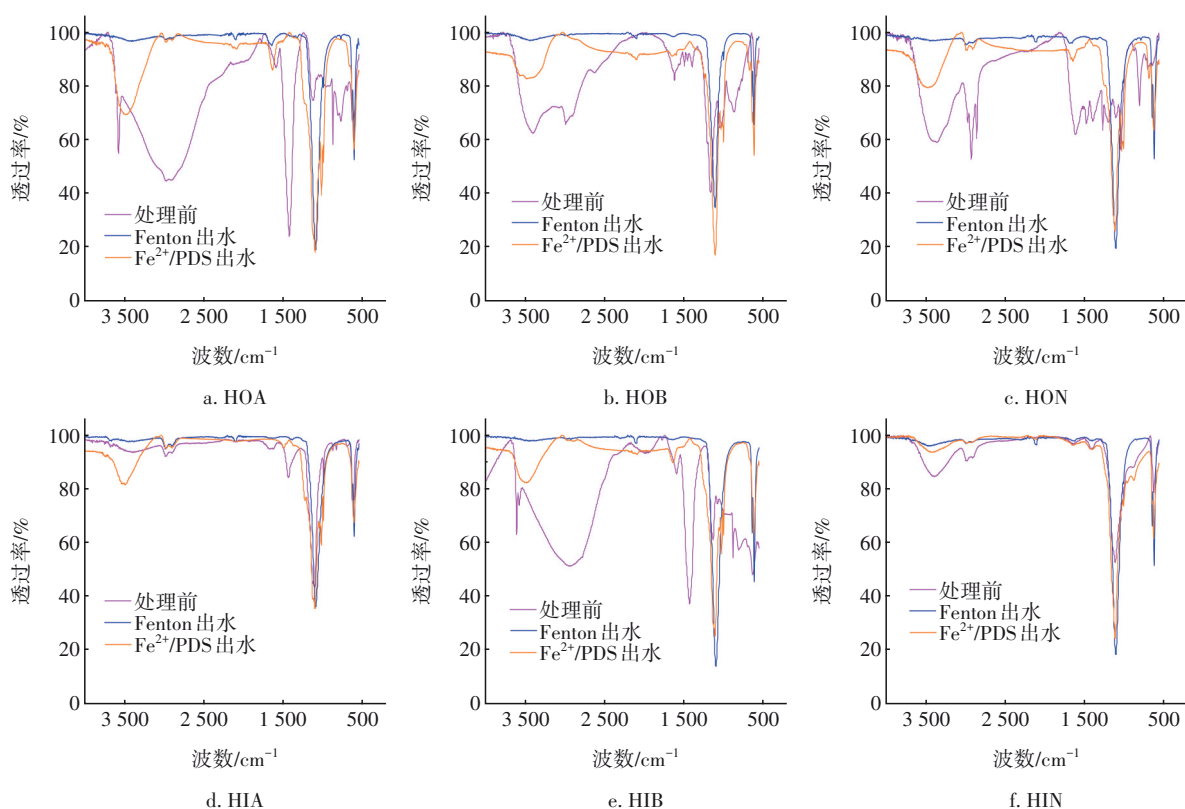


图4 废水各组分高级氧化处理前后傅里叶变换红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of wastewater components before and after advanced oxidation treatment

2.6 FT-ICR MS分析

选取两种工艺去除效果均较差的HOB、去除效果差异显著的HIA及去除效果均较好的HIN组分进行FT-ICR MS分析,结果见图5。废水及各组分有机物集中在脂质类(①)、类蛋白类(②)、不饱和和碳

氢化合物(④)、木质素类(⑤)及稠环化合物类(⑦)区域,而碳水化合物类(③)和单宁酸类(⑥)的分子数较少^[22-23]。废水及各组分有机物分子中氢、氧、碳原子数量之比主要分布在 $0.2 < \text{H}/\text{C} < 2.0$ 和 $0.4 < \text{O}/\text{C} < 0.4$,表明这些有机物以高度不饱和有机物为主。

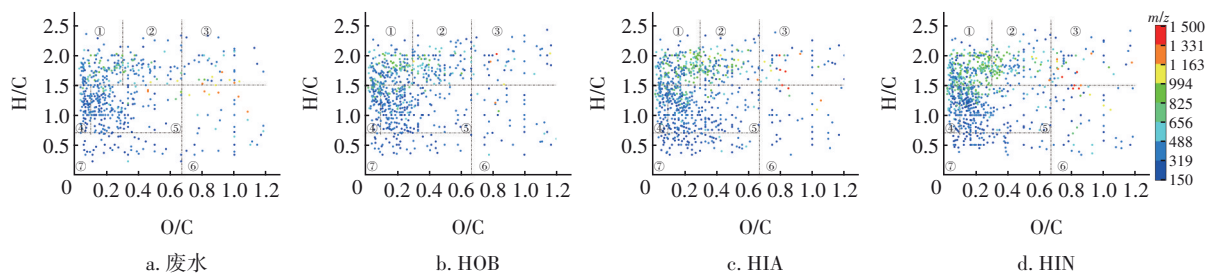


图5 废水及各组分处理前质量强度分布

Fig.5 Mass intensity distribution of wastewater and its components before treatment

废水及各组分经过Fenton处理后的质量强度分布如图6所示。可以看到,经Fenton处理后,有机物分子总数减少,表明Fenton对部分有机物实现了矿化去除。从物质组成上看,木质素类物质的数量经Fenton处理后显著下降。HOB经Fenton处理后,其有机物组成变化并不显著,因此TOC浓度无明显变化;而HIA和HIN经Fenton处理后,木质素类、稠

环化合物类物质分子总数明显下降,说明Fenton可以有效去除其中木质素类及稠环化合物类物质,降低其芳香性。

废水及各组分经 Fe^{2+} /PDS处理后质量强度分布如图7所示。经 Fe^{2+} /PDS处理后,废水及各组分中有机物的分子总数显著增加,这与前文 Fe^{2+} /PDS会将 $\text{MW} > 1 \text{ ku}$ 有机物转化为 $\text{MW} < 1 \text{ ku}$ 有机物的结果

相符。对HOB而言, Fe^{2+} /PDS对其去除效果较差,在各区间仍残留较多有机物分子;而对HIA而言, Fe^{2+} /PDS对木质素类物质的去除能力明显弱于Fenton,且其出水中残留有大量脂质类及类蛋白类有机物,导致 Fe^{2+} /PDS去除效果差于Fenton;对HIN而言,经 Fe^{2+} /PDS处理后,木质素类物质的分子总数相比处理前增加,结合前文对分子质量的分析可知, Fe^{2+} /

PDS将 $\text{MW} > 10 \text{ ku}$ 的有机物主要转化成了 $\text{MW} < 1 \text{ ku}$ 的木质素类物质。对比两种方法的处理效果可以发现, Fenton 和 Fe^{2+} /PDS对脂质类与不饱和碳氢化合物的去除效果较差,两种工艺的差异主要体现在对木质素类及稠环化合物类物质的去除上, Fenton 对这些物质的去除效果更好,这也是导致 Fenton 的去除效果优于 Fe^{2+} /PDS的原因。

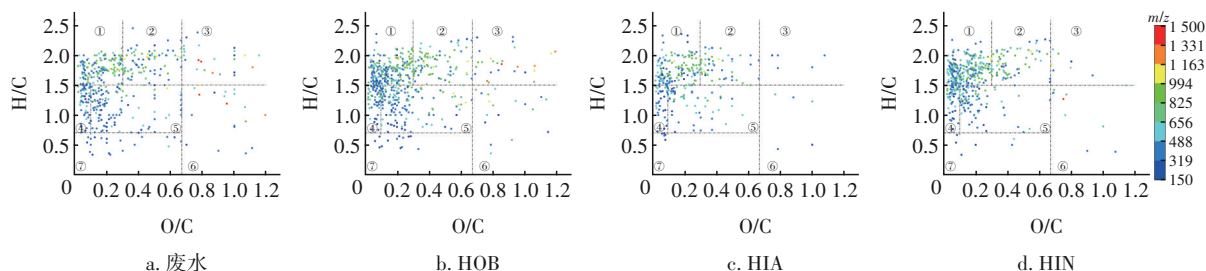


图6 废水及各组分经Fenton处理后质量强度分布

Fig.6 Mass intensity distribution of wastewater and its components after Fenton treatment

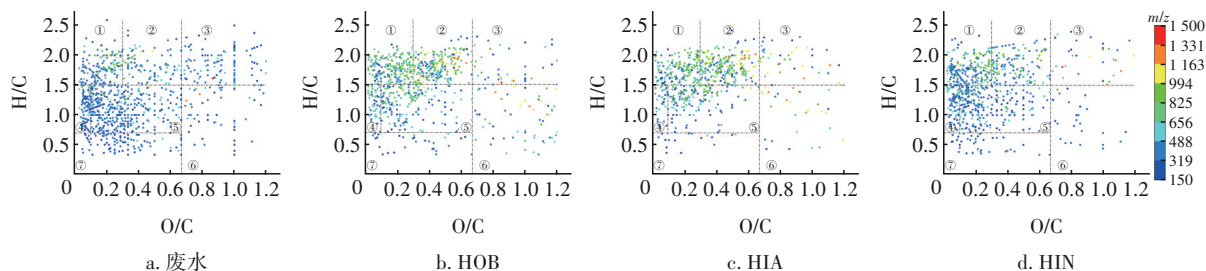


图7 废水及各组分经 Fe^{2+} /PDS处理后质量强度分布

Fig.7 Mass intensity distribution of wastewater and its components after Fe^{2+} /PDS treatment

根据有机物的元素组成,可将其分为由碳氢氧、碳氢氧氮、碳氢氧硫、碳氢氧氮硫组成的不同有机物,分别记为CHO、CHON、CHOS、CHONS。为了分析处理前后有机物动态变化,对反应过程中变化和不变的有机物分子数量进行统计,结果见图8。

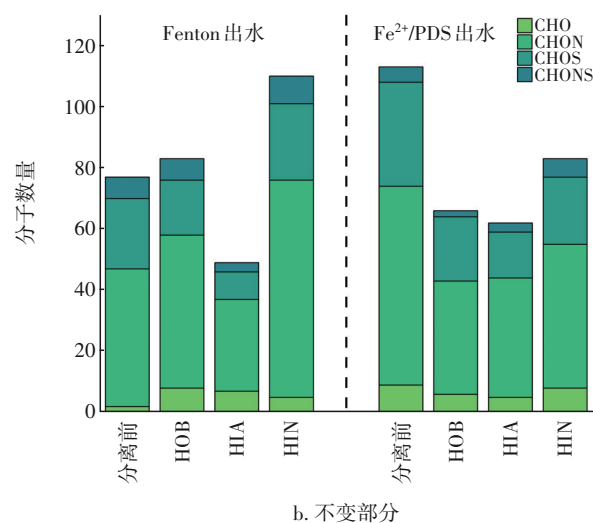
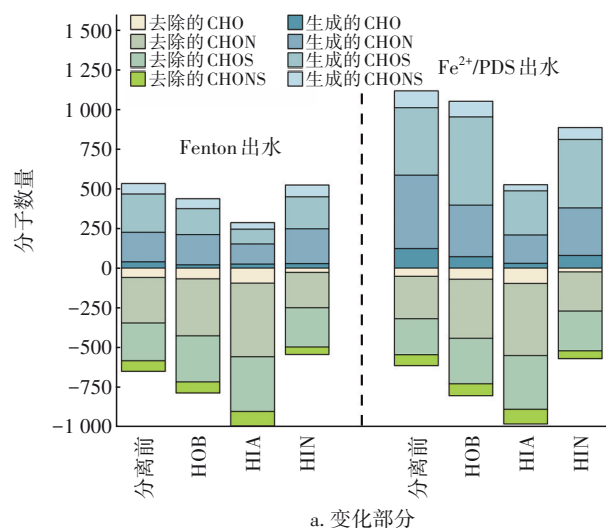


图8 高级氧化处理中有机物分子的动态变化

Fig.8 Dynamic change of organic molecules during advanced oxidation treatment

经Fenton和 Fe^{2+} /PDS处理后,未发生变化的分子数量显著低于发生了变化的分子数量,即大部分

有机物分子发生了转化。废水及三个组分中被去除的分子以CHON和CHOS类为主,而CHO、CHONS类有机物的去除率相对较低。总体来看,两种工艺去除的有机物分子总量相近,但Fe²⁺/PDS生成的分子数量明显高于Fenton,且生成的有机物同样以CHON和CHOS类为主,可能源自前文所述的大分子有机物向小分子有机物的转化。以上结果也表明Fe²⁺/PDS对有机物分子的净去除数量低于Fenton,Fe²⁺/PDS氧化生成的小分子有机物难以被进一步氧化去除。

3 结论

① 染料废水二级出水中有机物以亲水性组分为主,其中又以HIN组分占比最高。Fenton对染料废水中TOC的去除效果(66.45%)优于Fe²⁺/PDS(31.74%),二者对染料废水中TOC的去除差异主要体现在亲水性组分方面,对疏水性组分的去除效果均不明显。

② 两种高级氧化工艺对染料废水二级出水中MW>10 ku有机物去除效果最显著。Fenton对不同分子质量区间有机物均具有较好的去除效果,而Fe²⁺/PDS则将MW>10 ku有机物转化为MW<1 ku有机物,导致其出水中含有大量该类有机物。

③ 色氨酸类蛋白质、溶解性微生物代谢产物及腐殖酸类物质是染料废水二级出水中的主要污染物。不同工艺对不同物质的去除效果有较明显差异,Fenton出水中主要残留了中性极性的腐殖酸类腐殖质,而Fe²⁺/PDS出水中残留的有机物还包括溶解性微生物代谢产物。

④ 废水二级出水及各组分中存在较多酚类、酯类、胺类化合物等,两种高级氧化工艺对酚类、酯类有机物均有一定的去除,且Fenton的去除效果更好。两者对伯胺中C—N键的去除效果均不理想。

⑤ 染料废水二级出水中脂质类不饱和碳水化合物难以被Fenton和Fe²⁺/PDS去除,Fenton对木质素类及稠环化合物类物质的去除效果优于Fe²⁺/PDS。氧化过程中变化的分子均以CHON和CHOS类为主,Fe²⁺/PDS对有机物分子的净去除数量低于Fenton,且生成更多小分子有机物。

参考文献:

[1] WANG C, SHI P, GUO C, *et al.* CuCo₂O₄/CF cathode with bifunctional and dual reaction centers exhibits high

RhB degradation in electro-Fenton systems [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, 956: 118072.

[2] EL ALLAOUI B, BENZEID H, ZARI N, *et al.* Cellulose beads supported CoFe₂O₄: a novel heterogeneous catalyst for efficient rhodamine B degradation via advanced oxidation processes [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 259: 128893.

[3] MOHOD A V, MOMOTKO M, SHAH N S, *et al.* Degradation of rhodamine dyes by advanced oxidation processes(AOPs)—focus on cavitation and photocatalysis: a critical review [J]. *Water Resources and Industry*, 2023, 30: 100220.

[4] PENG R, YU P, LUO Y. Coke Plant wastewater posttreatment by Fenton and electro-Fenton processes [J]. *Environmental Engineering Science*, 2017, 34(2): 89-95.

[5] WANG S, WANG J. Trimethoprim degradation by Fenton and Fe(II)-activated persulfate processes [J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 97-105.

[6] WANG S, WU J, LU X, *et al.* Removal of acetaminophen in the Fe²⁺/persulfate system: kinetic model and degradation pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1091-1100.

[7] WANG J, ZHANG M, ZHOU R, *et al.* Trace Cu(II) can enhance the degradation of Orange II in Fe(II)/hydroxylamine/persulfate system [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104907.

[8] LEENHEER J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters [J]. *Environmental Science & Technology*, 1981, 15(5): 578-587.

[9] 许航,温昕,王月婷,等. 基于FT-ICR MS分析水处理中DOM分子特性的演变 [J]. *中国给水排水*, 2021, 37(7): 34-41.

XU Hang, WEN Xin, WANG Yueting, *et al.* Evolution of dissolved organic matter molecular properties analyzed by FT-ICR MS in water treatment process [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(7): 34-41 (in Chinese).

[10] BOCZKAJ G, FERNANDES A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 608-633.

- [11] 左传梅. Fe(II)活化过硫酸盐高级氧化技术处理染料废水研究[D]. 重庆:重庆大学,2012.
ZUO Chuanmei. Study on Degradation of Dye Wastewater by Persulfate Oxidation Activated by Ferrous Ion Advanced Oxidation Technology [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012(in Chinese).
- [12] 刘美琴, 宋秀兰. Fe²⁺激活过硫酸盐耦合活性炭深度处理焦化废水[J]. 中国环境科学, 2018, 38(4): 1377-1384.
LIU Meiqin, SONG Xiulan. Advanced treatment of bio-treated coking wastewater by coupling of ferrous-activated persulfate oxidation and activated carbon adsorption [J]. China Environmental Science, 2018, 38(4): 1377-1384(in Chinese).
- [13] NIHEMAITI M, MIKLOS D B, HÜBNER U, *et al.* Removal of trace organic chemicals in wastewater effluent by UV/H₂O₂ and UV/PDS [J]. Water Research, 2018, 145: 487-497.
- [14] 洪潇涵. UV/过硫酸盐-活性炭工艺去除水中有机物小试研究[J]. 科技通报, 2022, 38(12): 79-86.
HONG Xiaohan. Pilot study on removal of organic matter in water by UV/persulfate-activated carbon process [J]. Bulletin of Science and Technology, 2022, 38(12): 79-86(in Chinese).
- [15] 刘力鸣. 亚铁基高级氧化体系处理污泥水热碳化废水的效果及机制研究[D]. 长沙:湖南大学, 2023.
LIU Liming. Study on the Effectiveness and Mechanism of Ferrous-based Advanced Oxidation System for the Treatment of Sewage Sludge Hydrothermal Carbonization Wastewater [D]. Changsha: Hunan University, 2023(in Chinese).
- [16] 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.
- [17] 黄振荣, 程澄, 汤久凯, 等. 印染废水处理厂排水中有机物的荧光方法表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(10): 3118-3121.
HUANG Zhenrong, CHENG Cheng, TANG Jiukai, *et al.* Characterization of organic matters in the effluent of dyeing and printing wastewater treatment plants with fluorescence method [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(10): 3118-3121(in Chinese).
- [18] 王佳琴, 李卫华, 申慧彦, 等. 污水厂进出水中DOM的三维荧光和FTIR光谱解析[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(1): 71-76.
WANG Jiaqin, LI Weihua, SHEN Huiyan, *et al.* Analysis of dissolved organic matter of the sewage influent and effluents from wastewater treatment plant using EEM fluorescence and FTIR spectroscopy [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(1): 71-76(in Chinese).
- [19] CHENG C, LIU B, LIU C, *et al.* Tracking variation of fluorescent dissolved organic matter during full-scale printing and dyeing wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2020, 252: 126559.
- [20] YU H, SONG Y, LIU R, *et al.* Identifying changes in dissolved organic matter content and characteristics by fluorescence spectroscopy coupled with self-organizing map and classification and regression tree analysis during wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2014, 113: 79-86.
- [21] FAN T, YAO X, SUN Z, *et al.* Properties and metal binding behaviors of sediment dissolved organic matter (SDOM) in lakes with different trophic states along the Yangtze River Basin: a comparison and summary [J]. Water Research, 2023, 231: 119605.
- [22] WU C, YANG J, FU Q, *et al.* Molecular characterization of water-soluble organic compounds in PM_{2.5} using ultrahigh resolution mass spectrometry [J]. Science of the Total Environment, 2019, 668: 917-924.
- [23] GU Z, CHEN W, HE C, *et al.* Molecular insights into the transformation of refractory organic matter in landfill leachate nanofiltration concentrates during a flocculation and O₃/H₂O₂ treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 435: 128973.

作者简介: 芦成琛(1999-), 男, 河南商丘人, 硕士研究生, 研究方向为废水处理技术。

E-mail: 1018854027@qq.com

收稿日期: 2024-12-25

修回日期: 2025-01-08

(编辑: 李德强)