

杨治国, 方智煌, 钱媛媛, 等. 工业水处理中的流化床 Fenton 工艺技术进展[J]. 净水技术, 2024, 43(2): 39-50,167.

YANG Z G, FANG Z H, QIAN Y Y, et al. Technical progress of fluidized bed Fenton process in industrial water treatment[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(2): 39-50,167.

## 工业水处理中的流化床 Fenton 工艺技术进展

杨治国<sup>1,2</sup>, 方智煌<sup>1,3</sup>, 钱媛媛<sup>1,3</sup>, 杨雪晶<sup>1,2,\*</sup>

(1. 华东理工大学上海工业水系统精益运营工程技术研究中心, 上海 200237; 2. 华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237; 3. 麦王环境技术股份有限公司, 上海 200082)

**摘要** 传统 Fenton 反应产生大量的铁泥, 限制了该技术的推广应用。流化床 Fenton 是将传统 Fenton 和载体结晶相融合的一项高级氧化技术, 在强化催化氧化废水处理效果的同时可以起到削减铁泥的作用。首先, 文章从均相反应、非均相反应、载体结晶和技术机理 4 个方面, 全面阐释了流化床 Fenton 的基本原理。继而, 系统性地从载体特性、反应条件 (Fenton 试剂、pH、床层膨胀率和水基质) 以及反应器结构等方面, 全面分析了流化床 Fenton 工艺在废水处理中的关键影响因素。然后, 回顾了近年来流化床 Fenton 工艺在难生物降解性工业废水等处理领域的工程化应用。最后, 拓展性地从高效活性载体与耦合技术 (光催化和膜生物处理) 两方面详细地阐述了流化床 Fenton 技术优化, 并对未来的研究方向和兴趣提出展望和思考。

**关键词** 流化床 工业水处理 结晶 载体 影响因素 工程化应用 优化

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2024)02-0039-13

**DOI:** 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.02.005

## Technical Progress of Fluidized Bed Fenton Process in Industrial Water Treatment

YANG Zhiguo<sup>1,2</sup>, FANG Zhihuang<sup>1,3</sup>, QIAN Yuanyuan<sup>1,3</sup>, YANG Xuejing<sup>1,2,\*</sup>

(1. Shanghai Engineering Laboratory of Lean Operational Technologies for Industrial Water System, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

3. Mcwong Environmental Technology Co., Ltd., Shanghai 200082, China)

**Abstract** The main disadvantage of traditional Fenton process is that it may produce large amounts of sludge and limits the application of water treatment. Fluidized-bed Fenton process is an advanced oxidation technology which combines Fenton process and carrier crystallization. Fluidized-bed Fenton can not only enhance the effect of catalytic oxidation, but also reduce the iron sludge. In this review, the basic principle of fluidized bed Fenton is comprehensively introduced from four aspects: homogeneous reaction, heterogeneous reaction, carrier crystallization and technical mechanism. Secondly, the key influencing factor of fluidized-bed Fenton process in wastewater treatment are systematically introduced from the aspects of carrier characteristics, reaction conditions (Fenton reagent, pH value, bed expansion rate and water matrices) and reactor structure. Then, the engineering application of fluidized-bed Fenton process in recalcitrant industrial wastewater treatment in recent years are critically reviewed. Finally, the optimization of fluidized-bed Fenton process is expandingly expatiated from the perspective of high efficiency active carrier and coupling technology (photocatalysis and membrane biological treatment), and propose feasible survey direction and interest on future research.

**Keywords** fluidized-bed industrial water treatment crystallization carrier influencing factor engineering application optimization

工业废水具有浓度高、毒性高、排放量大、成分复杂和难生物降解等特点, 对我国的水资源和

[收稿日期] 2023-02-16

[基金项目] 国家自然科学基金(21876049); 科技部重点研发计划(2019YFA0705800); 上海市上海工程技术研究中心项目(20DZ2250600)

[作者简介] 杨治国(1994—), 男, 硕士, E-mail: yangzhiguo1994@163.com。

[通信作者] 杨雪晶(1986—), 女, 博士, 研究员, E-mail: xj.yang@ecust.edu.cn。

水生态环境造成了严重的威胁<sup>[1]</sup>。研究<sup>[2-5]</sup>表明,工业废水含有大量的化学混合物,比单一的化合物更能对人体健康产生影响。该类水体经过常规的一级处理(预处理技术)、二级处理(生化处理技术)后仍难以达到排放标准<sup>[6]</sup>。Fenton 法作为一种经典的高级氧化工艺(AOPs),因其工艺成熟、操作简单,能产生氧化性很强的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),对顽固、有毒的有机污染物进行矿化,在生物处理的前处理和污水达标排放等领域得到广泛的应用<sup>[7-9]</sup>。然而,传统 Fenton 技术存在药剂成本高、产铁泥量大、pH 适用范围窄等缺点,为了克服传统 Fenton 技术存在的缺点,研究者开始发展流化床 Fenton 技术<sup>[10-12]</sup>。

流化床反应器是利用 Fenton 反应和流态化原理而发展的一项 AOPs,其运行的一种柱状接触反应器如图 1 所示。填充的载体(一般为惰性固态载体或者活性催化剂)通过内循环与 Fenton 试剂充分混合并且膨胀流化,此过程产生的铁泥可富集于载体表面形成铁氧化物结晶( $\text{FeOOH}$ )<sup>[10-13]</sup>,从而减少铁泥的外排。相较于固定床 Fenton 催化技术,流化床层的结晶载体处于不断地迁移、流动和翻滚状态,使得体系中的污染物流体更多地与结晶载体接触,缩短了漫长的传质和传热过程;再者,流化床反应器中的催化剂可以不断地循环再生,增加催化剂的可重复使用性和减少化学药剂的使用<sup>[14]</sup>。尽管流化床 Fenton 在水处理中应用广泛,但其设计和操作仍然是影响其稳定运行的一项挑战。本文将从流化床 Fenton 的基本原理、载体选择、影响参数、工程化应用和技术优化等方面,对近十几年流化床 Fenton 的技术进行梳理和总结,并对该技术未来的研究方向提出总结和展望。

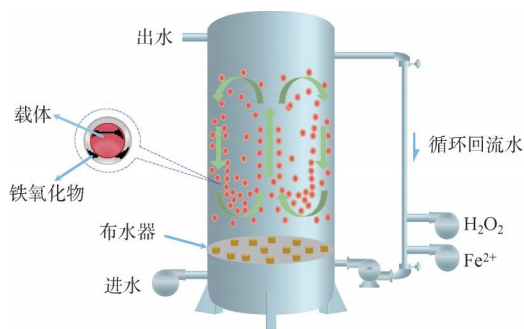


图 1 流化床反应器

Fig. 1 Fluidized Bed Reactor

## 1 基本原理

### 1.1 均相反应

AOPs 由于反应速率快、作用条件温和、能够产生具有强氧化性的活性物种,特别是产生无选择性的 $\cdot\text{OH}$ ,在降解有机污染物方面表现出巨大的潜力优势<sup>[11]</sup>。相比于电化学氧化<sup>[15-16]</sup>、 $\text{O}_3$  氧化<sup>[17]</sup>、 $\text{TiO}_2$  光催化<sup>[18-19]</sup>、紫外(UV)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[20]</sup>等 AOPs, Fenton 技术被认为是在处理含酸持久性污染废水(pH 值=3)中最有效的方法之一<sup>[11]</sup>。Fenton 氧化最早由 H. J. H 于 1894 年发现<sup>[21]</sup>,其中包括 20 多种化学反应。Fenton 反应中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  可被  $\text{Fe}^{2+}$  有效活化,产生具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ ,对污染物进行矿化。

自由基理论认为,Fenton 在反应过程中会生成 $\cdot\text{OH}$ 而引发一系列的链式反应,具体的反应机制复杂多变,如式(1)和式(2)<sup>[22]</sup>。式(1)一般被认为是 Fenton 反应的核心步骤,其原理如图 2 所示, $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Fe}^{2+}$  的活化作用下产生强氧化性兼矿化性的 $\cdot\text{OH}$ ,攻击污染物使其矿化成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。式(2)中的  $\text{Fe}^{2+}$  由于可从反应中再生而起催化剂的作用。Fenton 催化反应伴随着式(1)  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  和式(2)  $\text{Fe}^{3+}$  转化到  $\text{Fe}^{2+}$  两个过程。然而,反应速率  $K_2$  仅为  $K_1$  的  $1/6\ 000$ <sup>[23-24]</sup>,极大地影响了  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的有效循环,并且导致  $\text{Fe}^{3+}$  在 pH 值>3 时产生沉淀,形成铁泥<sup>[22,25]</sup>,这也限制了 Fenton 反应严苛的 pH 范围。而且,经典的 Fenton 试剂由  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的均相溶液组成,两者的化学性质不稳定,容易失去活性,导致试剂浪费<sup>[26]</sup>。因此,近年来兴起了对传统 Fenton 改进的热潮。

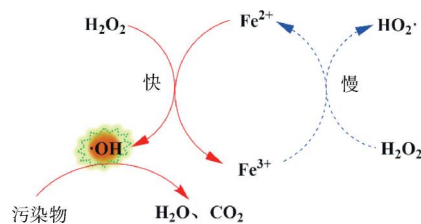
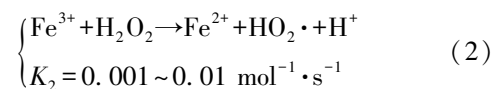
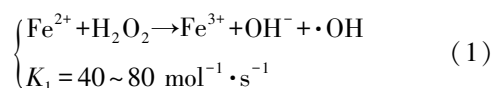


图 2 Fenton 过程的反应机理

Fig. 2 Reaction Mechanism of Fenton Process



### 1.2 非均相催化

由于均相催化存在铁泥生成、催化剂流失和 pH 限制的问题,在 Fenton 反应过程中使用固体催化剂是一种很好的选择。如图 3 所示,非均相 Fenton 催化过程是指在反应体系中引入具有催化  $H_2O_2$  作用的催化剂原位产生  $\cdot OH$ ,比较常见的催化剂包含零价铁<sup>[27]</sup>、铁氧化物(赤铁矿、磁铁矿、针铁矿)等<sup>[28]</sup>。一方面,添加催化剂可以引入额外电子,加速  $Fe^{3+}$  与  $Fe^{2+}$  的循环,还可以调控催化剂的晶面和形貌,协同催化  $H_2O_2$  降解污染物<sup>[22]</sup>;另一方面,非均相 Fenton 反应过程主要是在固体催化剂的表面进行,有机物可以被吸附于催化剂的表面并参与活性物种反应,有利于加快污染物与活性物种的传质过程,从而有效地减少药剂的使用和铁泥的产生,且拓宽了 pH 的适用范围<sup>[29]</sup>。然而,非均相催化反应动力学受制于  $H_2O_2$  向催化剂表面催化活性中心的传质,其缺点是反应动力缓慢以及催化剂的团聚减少了反应位点产生活性物种<sup>[30]</sup>。

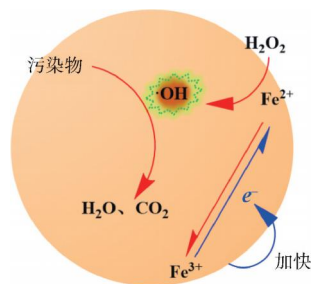


图 3 非均相 Fenton 反应

Fig. 3 Heterogeneous Fenton Reaction

### 1.3 结晶

流化床反应器不仅可以显著提高均质和非均质 Fenton 工艺的性能,还可以实现两种工艺的协同组合,并且通过结晶作用有效削减铁泥。流化床 Fenton 载体的结晶过程主要基于“亚稳态区域理论”。该理论根据不同的 pH 范围,将  $Fe(OH)_3$  的形成划分为 3 个区域:过饱和区域、不饱和区域和亚稳态区域<sup>[31]</sup>,如图 4 所示。 $Fe^{3+}$  在不饱和区域不会自发沉淀,但会在过饱和区域通过均相成核形成  $Fe(OH)_3$ ,进而成为稳定的晶体。然而此区域  $Fe^{3+}$  的结晶或形成铁氧化物沉淀较快,难以调控,不适合作为流化床 Fenton 的有效催化剂。亚稳态饱和区由于饱和比较低, $Fe(OH)_3$  可以通过“非均相成核”的方式沉积在流化的载体表面,对后续  $H_2O_2$  的催

化降解污染物起到重要作用。因此,pH 是影响晶体成核和生长的关键因素。由图 4 可知,亚稳态区域的 pH 值为 3~4,这跟传统 Fenton 的 pH 一致。科研人员可以通过调控体系的 pH 使得体系在亚稳态饱和条件下运行,控制铁氧化物的沉淀和结晶的形成。此外,流化床反应器内不断地翻滚膨化,可以促进铁氧化物还原溶解而成  $Fe^{2+}$ ,更大程度上促进 Fenton 反应的链传递。

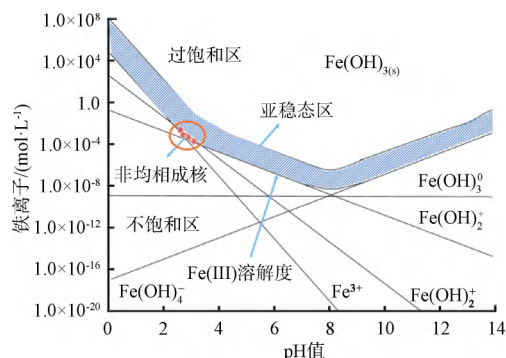


图 4 平衡体系下  $Fe(OH)_3(s)$  在理想溶液中的形态分区<sup>[31]</sup>

Fig. 4 Morphological Partition of  $Fe(OH)_3(s)$  in Ideal Solution under Equilibrium System<sup>[31]</sup>

### 1.4 技术机理

流化床的技术机理结合了均相化学氧化、流化床结晶、非均相化学氧化和铁氧化物的还原性溶解等反应<sup>[32-33]</sup>,如图 5 所示。与传统 Fenton 相比,这些反应有助于改进和提高污染物去除性能。均相化学氧化的作用和传统 Fenton 的原理类似, $Fe^{2+}$  活化  $H_2O_2$  产生  $\cdot OH$  加快污染物的降解和矿化,这个过程具有较高的化学反应速率。载体结晶是利用均相化学氧化产生的  $Fe^{3+}$  以结晶或化学沉淀的形式负载于载体上,减少了原本可能产生的污泥量,并为后续的非均相催化氧化和铁氧化物的溶解-沉积奠定基础。非均相化学氧化可以加速诱导催化  $H_2O_2$  参与目标污染物的矿化降解。研究<sup>[34]</sup>指出,在流化床反应器中进行的非均相 Fenton,比在溶液中的传统非均相 Fenton 工艺具有更好的催化动力学。此外,通过对载体的表征发现, $Fe(OH)_3$  可以转化为非晶态  $FeOOH$  和少量  $\gamma\text{-FeOOH}$  有效地催化  $H_2O_2$ ,并且能够在巨大的膨化翻滚和酸性体系中通过溶解形成  $Fe^{2+}$  继续参与均相 Fenton 的反应<sup>[35-37]</sup>。因此,流化床 Fenton 技术在可控流态下可加快  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  和铁氧化物结晶体三者之间循环转化,达到良好催化



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生·OH 的效果。

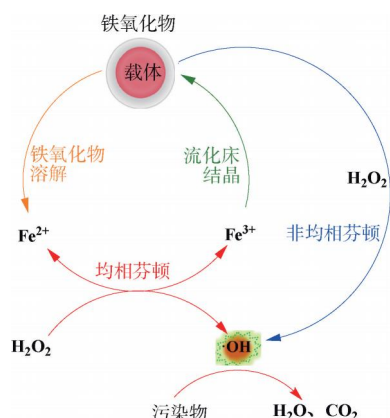


图 5 流化床 Fenton 技术机理

Fig. 5 Technical Mechanism of Fluidized Bed Fenton Process

## 2 影响因素

### 2.1 载体

载体作为流化床床层膨胀的重要组成部分,其材料性质、表面特征和尺寸分布对 Fe<sup>2+</sup> 的结晶和有机的去除有着重要的作用。近年来,研究者采用不同的载体参与流化床 Fenton 反应,包括石英砂<sup>[31,38-39]</sup>、磁铁砂<sup>[40-41]</sup>、建筑砂<sup>[31,42]</sup>、金属氧化物<sup>[33]</sup>、活性炭<sup>[43]</sup>、碎砖<sup>[44]</sup>和沸石<sup>[12]</sup>等。石英砂是流化床 Fenton 工艺中最常用的载体,具有促进 Fe 的结晶能力。Sun 等<sup>[12]</sup>采用流化床 Fenton 法对某硝基芳烃工业废水处理厂二次出水进行了 3 次处理,研究了石英砂、建筑用砂、活性炭和沸石 4 种载体的除铁性能。结果表明,尽管 4 种载体对污染物的反应动力学相当,但与其他 3 种载体相比,石英砂是最合适的载体,因为其表面的结晶更容易形成和更新。Boonrattanakij 等<sup>[31]</sup>证实尽管石英砂和建筑砂在 180 min 时对铁的去效率相当,但建筑砂结晶速度要快于普通石英砂。

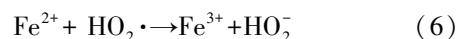
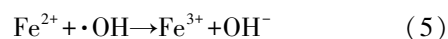
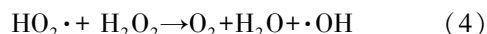
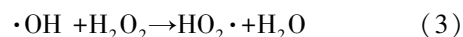
### 2.2 反应条件

#### 2.2.1 Fenton 试剂组成

处理特定废水所需的最佳 Fenton 试剂剂量必须根据一系列实验室规模或中试规模的研究经验确定,其投加量取决于处理废水的性质、浓度以及处理的目标。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Fe<sup>2+</sup> 的投入量过高或过低均有可能降低污染物的去除效果。Anotai 等<sup>[33]</sup>考察了以金属氧化物为载体的流化床 Fenton 法对硝基苯氧化和除铁的影响,发现 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量从 10 mmol 到 50 mmol 大大提高了硝基苯的去效率;但是,当

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量高于 50 mmol,去除效率并不会因此而增加。Fenton 体系中强氧化性组分·OH 的生成是由 Fenton 试剂 Fe<sup>2+</sup> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应生成的,因此,·OH 的产量跟 Fenton 试剂的含量相关。反应式(3)和式(4)描述了过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会对·OH 产生自淬灭效应,生成的过氧自由基(HO<sub>2</sub>·)的氧化还原电势低于·OH,从而影响废水去除的效能<sup>[10]</sup>。

同理,合适的 Fe<sup>2+</sup> 浓度能够诱导催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生·OH,从而提高 Fenton 工艺的氧化效率。但 Fe<sup>2+</sup> 的浓度过高,Fenton 反应的降解动力学将被削弱。这是由于过量的 Fe<sup>2+</sup> 会对活性自由基·OH 产生淬灭作用,如反应式(5)和式(6)<sup>[10]</sup>。Sun 等<sup>[12]</sup>用流化床 Fenton 作为硝基芳烃工业废水三级处理措施,当 [Fe<sup>2+</sup>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] 的摩尔比从 0.09 提高到 1.00, COD<sub>Cr</sub> 的去效率从 56.3% 提高到 80.4%;然而,随着摩尔比增加到 1.20,去除率下降到 76.8%。尽管流化床 Fenton 体系中 Fe<sup>2+</sup> 的过量投入造成的负面影响相比于 Fenton 反应小,但高剂量的 Fe<sup>2+</sup> 会使得 Fe(OH)<sub>3</sub> 晶体朝着均相成核的过程发展,不利于流化床 Fenton 体系催化活化效率的提高<sup>[10,12]</sup>,因为对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 具备更有效催化性能的结晶仅发生在亚稳态区域的非均相成核<sup>[10,35,37]</sup>。



#### 2.2.2 pH

Fenton 氧化工艺的有效性高度依赖于其体系的 pH。Boonrattanakij 等<sup>[31]</sup>使用 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和建筑砂作为流化材料,探究流化床反应器中 Fe(OH)<sub>3</sub> 在介质表面的结晶行为,发现无论流化材料的性质如何,在 pH 值=7 时,流化颗粒上的铁物种不会发生结晶;而在 pH 值=3 时候大量的结晶嵌入建筑砂载体中。Su 等<sup>[45]</sup>发现,在低 pH 条件下污染物处理效果的下降可能与 FeOOH<sup>2+</sup> 的形成有关,FeOOH<sup>2+</sup> 在低 pH 下生成,并与 Fe<sup>2+</sup> 竞争与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应,产生较少的·OH。Bello 等<sup>[46]</sup>采用活性炭作为流化床载体去除染料活性黑 5 (Reactive5),碱性条件会使得 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀在载体上,减少载体表面活性位点的产生。在低 pH 下,质子对·OH 产生的淬灭作用增强,严重影响 Fenton 工艺的氧化能力<sup>[47]</sup>;再者,低

pH 会加快铁物种在催化载体中浸出,  $\text{Fe}^{2+}$  的再生也会受到抑制。在高 pH 下,  $\text{Fe}^{3+}$  会加快水解和产生氢氧化物沉淀, 堵塞活性位点<sup>[48]</sup>。对于流化床 Fenton 而言, pH 不仅影响  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子的稳定性和活性物种的形成, 还和铁物种的形态特征和结晶过程息息相关<sup>[10]</sup>。亚稳态区域才能形成稳定的结晶参与非均相 Fenton 催化, 而亚稳态区域的形成取决于 pH 值, 通常在 3~4<sup>[31]</sup>。

### 2.2.3 床层膨胀率

流化床体系需要维持一定的内循环流速才能有效地保证床层内载体的充分流化, 提高传质效率和结晶性能<sup>[14]</sup>。Chen 等<sup>[49]</sup>以石英砂作为流化床载体处理亚麻生产废水, 证实污染物的色度去除随着床层膨胀率的升高而降低, 但是过高的流化床膨胀率会使得吸附在载体上的污染物产生脱附现象和影响结晶效能。Anotai 等<sup>[42]</sup>使用建筑砂作为介质探究流化床 Fenton 反应器的影响除铁因素, 发现 50% 的床膨胀率可以除铁; 较高的床层膨胀不会改善除铁率, 还会导致剪切力增加和能耗增加。Liu 等<sup>[50]</sup>用流化床 Fenton 处理顽固性含硅废水, 也证实了为使流化床获得更好的氧化效能, 膨胀率要达到 50%~60%。足够的床层膨胀速率可以提高体系均相 Fenton 和非均相 Fenton 催化氧化的传质速率。床层的膨胀率过低, 会影响体系中的除铁效能, 即影响载体结晶; 而膨胀率过高会对已形成结晶或待结晶的载体造成冲刷, 阻碍铁物种结晶的效能。在液固流化床 Fenton 系统中, 床层膨胀率通常在 30%~100%, 大多数的研究表明, 50% 的膨胀率是 Fenton 氧化和载体结晶的最佳选择<sup>[10]</sup>。

### 2.2.4 水质条件

工业废水的水体基质复杂, 对流化床的氧化和结晶性能均会产生严重影响, 主要来自于无机离子和有机物两个方面。体系中无机阴离子不仅会对 Fenton 反应产生的  $\cdot\text{OH}$  等活性组分产生淬灭作用, 阻碍污染物的氧化和矿化, 还会和  $\text{Fe}^{3+}$  产生络合效应增加其溶解度而阻碍结晶进程。Ratanatamskul 等<sup>[13]</sup>研究了流化床 Fenton 工艺对包括  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{NO}_3^-$  在内的无机离子对硝基苯氧化的影响, 发现氧化效果随着离子浓度增大而降低; 抑制顺序为  $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ , 主要原因是  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{Cl}^-$  对  $\text{Fe}^{3+}$  产生络合作用和对  $\cdot\text{OH}$  的淬灭作用。特别是

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , 会与  $\text{Fe}^{3+}$  络合而成可溶性催化剂的沉淀, 阻止了催化 Fenton 反应中 Fe 物种的循环, 从而产生了用于降解污染物的氧化剂<sup>[51-52]</sup>。

工业废水中复杂的有机物组成也会影响流化床氧化反应的性能, 表现在对有机物本身和氧化中间体的影响。Boonrattanakij 等<sup>[31]</sup>探究流化床 Fenton 过程中有机化合物对铁结晶的影响, 发现苯胺和 6-二甲基苯胺的存在延缓或干扰了  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  在建筑载体表面的结晶; 在运行过程中会产生挥发性脂肪酸(VFA), 可以与  $\text{Fe}^{3+}$  产生可溶性的铁有机复合物, 影响载体的结晶进程。Anotai 等<sup>[42]</sup>发现甲酸是有机物被  $\cdot\text{OH}$  氧化而成的羧酸中间体之一, 其存在降低了对总 Fe 的去除率; 主要原因是羧酸中间体和 Fe 的络合不仅会增加 Fe 的溶解度, 还会影响其在流化载体材料上非均相成核。

## 2.3 反应器结构

流化床反应器内部的结构配置高度影响系统中载体催化剂的流化混合和分布, 对传质速率、系统温度和催化氧化起着重要的作用<sup>[53-54]</sup>。研究<sup>[54-55]</sup>证实圆柱形的流化床中载体和药剂的混合速率要好于方形流化床, 归因于后者反应堆角落存在死区, 颗粒运动缓慢。反应器的横截面是另一个可以影响流体动力学和处理性能的参数。流化床可分为平板床或锥形床, 如图 6 所示, 锥形床可以最大限度地减少平板床带来的涡流与床层内壁的颗粒冲刷, 具备较好的流体动力学特性<sup>[56]</sup>。流化床床身高度与直径的比值称为纵横比, 对反应器中的混合传质起重要的影响<sup>[57]</sup>。大纵横比可以促进气泡的聚集, 减少了气液在三相间的混合。相反, 小纵横比可以促进较高液体/气体的滞留和在三相间的混合。因此, 小纵横比可以降低流体流速要求, 从而降低成本<sup>[57-58]</sup>。

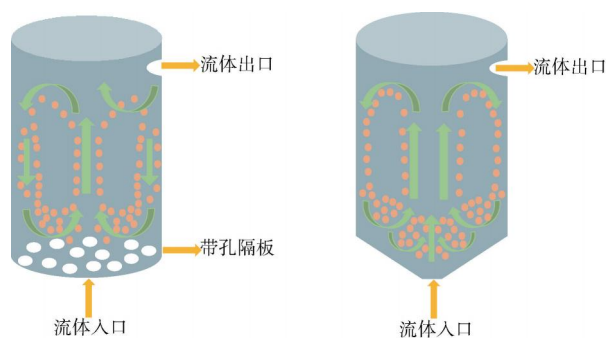


图 6 平板和锥形流化床

Fig. 6 Flat and Conical Fluidized Bed

Ochieng 等<sup>[59]</sup>发现,纵横比为 10 时实验室规模的流化床 Fenton 是处理啤酒厂废水的最佳操作工艺。此外,反应器内部构件也是影响流化床 Fenton 的重要参数,如穿孔挡板<sup>[60]</sup>、水平管<sup>[61]</sup>和导流管<sup>[62]</sup>。内部构件可以对流化床内的气泡行为、流动分布和三相混合起到重要作用。研究<sup>[63-64]</sup>表明,流化床中引入导流管可以使床层内的催化剂混合更加均匀,更具有更好的脱色效果和更高的 TOC 去除率。

### 3 工程化应用

流化床 Fenton 广泛应用于二级生化尾水的深度处理和提标改造,具有运行稳定、反应速率快和矿化程度高的优势,又因为该技术产泥量少和具有广阔 pH 范围,对印染废水、造纸废水和制药废水等难生物降解性废水具有很好的处理效果<sup>[65-67]</sup>。工程上流化床 Fenton 的处理流程如图 7 所示。为了使废水以稳定的流速和负荷进入流化床,在流化床进水前设置中间池;中间池废水经提升泵引入流化床 Fenton 塔,并按照废水水质投加 Fenton 试剂和调节工艺参数;污染物在流化床内经有效的矿化和分解

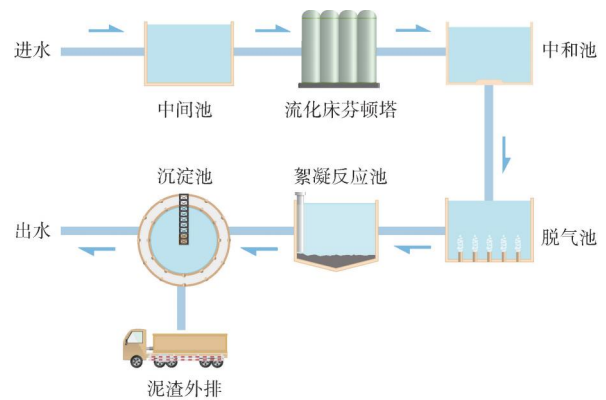


图 7 流化床 Fenton 在深度处理工艺中的应用

Fig. 7 Application of Fluidized Bed Fenton in Advanced Treatment Process

后进入中和池,通过投加 NaOH 调节出水的 pH 进入脱气池;通过鼓风曝气去除流化床出水中残留的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和气体,继而进入絮凝反应池;最后进入沉淀池固液分离,沉淀池出水达标排放或回用<sup>[68-70]</sup>。表 1 总结了 Fenton 流化床在造纸、印染等行业废水的工程应用情况。经调研,目前流化床 Fenton 多以石

表 1 流化床 Fenton 在工业废水中的应用  
Tab. 1 Application of Fluidized Bed Fenton in Industrial Wastewater Treatment

废水种类	水量/ (m <sup>3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	进水水质	设计出水水质	流化床参数及配套	运行效果	吨水运行 成本/元	参考 文献
医药废水	12 000	[COD <sub>Cr</sub> ] ≤ 400 mg/L; 色度 ≤ 5; pH 值 = 6~9 [SS] ≤ 10 mg/L; 色度 ≤ 250; pH 值 = 6~9	[COD <sub>Cr</sub> ] < 100 mg/L	1 套, Φ3.8 m × 15 m; 循环泵 2 台; 流量 Q = 400 m <sup>3</sup> /h; 扬程 H = 10 m; 功率 P = 30 kW	色度 = 4~5	1.90	[71]
	25 000	[COD <sub>Cr</sub> ] = 160 mg/L	[COD <sub>Cr</sub> ] < 100 mg/L	3 套, Φ3.6 m × 12.9 m	[COD <sub>Cr</sub> ] = 80 mg/L	1.80	[72]
造纸废水	10 000	[COD <sub>Cr</sub> ] = 250 mg/L; [SS] = 100 mg/L; pH 值 = 6~9	[COD <sub>Cr</sub> ] ≤ 60 mg/L; [SS] ≤ 30 mg/L; pH 值 = 6~9	1 套, Φ3.6 m × 15 m; 循环泵 2 台; Q = 300 m <sup>3</sup> /h; H = 10 m; P = 15 kW	[COD <sub>Cr</sub> ] = 51 mg/L; [SS] = 26 mg/L; pH 值 = 6~9	1.17	[73]
	7 200	[COD <sub>Cr</sub> ] = 300 mg/L; [SS] = 105 mg/L; 色度 = 140; pH 值 = 8~9	[COD <sub>Cr</sub> ] ≤ 90 mg/L; 色度 ≤ 50	1 套, Φ2.5 m × 10.5 m; 循环泵 2 台; 水力停留时间 (HRT) = 25 min	[COD <sub>Cr</sub> ] = 38 ~ 83 mg/L; 色度 = 13 ~ 33; pH 值 = 6~9	1.73	[74]
	20 000	[COD <sub>Cr</sub> ] = 135 mg/L; [SS] ≤ 30 mg/L; 色度 = 95~135; pH 值 = 6~9	[COD <sub>Cr</sub> ] ≤ 50 mg/L; [SS] ≤ 30 mg/L; 色度 ≤ 40; pH 值 = 6~9	2 套, Φ3.85 m × 12.9 m; 循环泵 2 台; 石英砂质量为 50 t; HRT = 20 min	[COD <sub>Cr</sub> ] = 31 ~ 47 mg/L; 色度 < 30	-	[70]
印染废水	6 000	[COD <sub>Cr</sub> ] = 150 mg/L; [SS] = 100 mg/L; pH 值 = 6~8	[COD <sub>Cr</sub> ] < 50 mg/L; [SS] < 20 mg/L; pH 值 = 6~9	1 套, Φ2.5 m × 13.5 m; 循环泵 2 台; Q = 150 m <sup>3</sup> /h; H = 10 m; P = 7.5 kW	[COD <sub>Cr</sub> ] = 30 ~ 35 mg/L; [SS] = 14 ~ 18 mg/L; pH 值 = 6~9	1.84	[69]
工业园区 废水	3 000	[COD <sub>Cr</sub> ] ≤ 80 mg/L; [SS] = 20 mg/L	[COD <sub>Cr</sub> ] ≤ 50 mg/L; [SS] ≤ 10 mg/L	2 套, HRT = 20.9 min; 上升流速 = 30~50 m/s	[COD <sub>Cr</sub> ] = 25.1 mg/L	1.06	[68]
硝化废水	2 500	[COD <sub>Cr</sub> ] = 100 mg/L; [SS] = 67 mg/L; 色度 = 32	[COD <sub>Cr</sub> ] < 50 mg/L	4 套, pH 值 = 4; HRT = 60 min	[COD <sub>Cr</sub> ] = 40.1 mg/L	1.38	[12]



英砂为主要载体,在  $COD_{Cr}$  和色度的去除上具有明显的效果和经济效益,吨水运行成本为 1~2 元。如 Sun 等<sup>[12]</sup>用 4 套流化床 Fenton 塔对  $COD_{Cr}$  质量浓度为 100 mg/L 的硝基芳香族类生化尾水进行处理,出水  $COD_{Cr}$  质量浓度可降至 40.1 mg/L,总铁质量浓度可降至 10 mg/L 以下,吨水处理成本仅为 1.38 元。徐富等<sup>[69]</sup>采用流化床 Fenton 工艺对江阴某印染废水的二沉池出水进行深度处理, $COD_{Cr}$  质量浓度从 150 mg/L 降为 35.60 mg/L,吨水运行成本仅为 1.84 元。

## 4 技术优化

### 4.1 高效活性载体

传统的流化床 Fenton 以石英砂、建筑石英砂和沸石等惰性载体为主,但是存在一个关键的缺点,即反应动力学缓慢,究其原因是载体难以固定住具有高催化活性的铁氧化物,且形成的铁氧化物因容易溶解而结晶缓慢,不易回收再利用<sup>[10]</sup>。近年来,为了提高流化床 Fenton 有机物的去除效果,研究人员探索使用活性载体代替惰性载体,以提供充足的活性位点并提高流化过程所诱导的传质效率。因此,研究人员探索具有高催化活性的活性催化剂代替惰性载体,主要包括黄铁矿<sup>[75-77]</sup>、磁铁矿<sup>[40-41,78]</sup>、Fe-M 双金属氧化物<sup>[79]</sup>和  $Fe@SiO_2$ <sup>[80]</sup>等以 Fe 为活化中心的物质,可以有效地带动体系的非均相催化反应。在工业水处理应用中,采用石英砂等惰性载体需要 15~20 d 的连续流启动时间才可以形成结晶载体,而采用高效活性载体可以有效缩短载体结晶的时间而提前进入非均相催化氧化阶段。Barhoumi 等<sup>[81]</sup>发现相比于传统电 Fenton 技术,黄铁矿-电 Fenton 工艺可以提升矿化效率,并且在电解过程中可以破坏毒性物质磺胺二甲基嘧啶。Hsueh 等<sup>[82]</sup>在 pH 值为 5.5~2.2 的间歇反应器中,使用新型负载型氧化铁对偶氮染料活性黑 5 (RB5) 进行光氧化,结果表明,氧化铁在 UVA 光 ( $\lambda = 5 \text{ nm}$ ) 照射下能显著加速 RB5 的降解。该催化剂的一个优点是其具有长期稳定性。Cheng<sup>[83]</sup>等使用质量分数为 95% 的  $Fe(II)/\gamma-Al_2O_3$  催化剂(用量为 20 g/L)时,UV 辐照和多相 Fenton 体系的脱色率最高(超过 60%),酞菁染料的降解效率随着 pH 的降低而增加,在 pH 值为 3.5 时表现出最大效率。Su 等<sup>[80]</sup>团队为克服流化床 Fenton 工艺中铁氧化物结晶缓慢问题,选用在 pH

值为 3、17 mmol/L  $H_2O_2$ 、1 mmol/L  $Fe^{2+}$ 、100 g  $SiO_2$  条件下于流化床中合成的载体  $Fe@SiO_2$  作催化剂取代  $SiO_2$  载体,探究其在流化床 Fenton 体系下对邻甲苯胺氧化的影响,发现  $Fe@SiO_2$  催化剂体系中的类 Fenton 反应显著提高了邻甲苯胺的降解效率,对  $COD_{Cr}$  的去除率达到 73% (普通  $SiO_2$  载体体系的  $COD_{Cr}$  去除率为 63%)。

## 4.2 耦合技术

### 4.2.1 光催化

光 Fenton 可以应用于均相 Fenton 和非均相 Fenton 的降解,然而均相的光 Fenton 仍然需要解决 pH 范围窄和产铁泥大的难题,非均相光 Fenton 则会受到表面传质速率的限制<sup>[10]</sup>。因此,为了拓展流化床 Fenton 高效催化的性能,研究人员将光催化耦合引入流化床 Fenton 体系,取得了很好的效果<sup>[65,84-87]</sup>。Hsueh 等<sup>[85]</sup>在流化床体系中预先在氧化铝颗粒表面负载氧化铁作催化剂,评估该催化剂在流化床 Fenton 中的 UV 光催化活性降解新型偶氮染料 RB5,研究发现污染物的降解来自于氧化铁的催化作用(异质反应)和铁离子浸出到溶液的催化作用(均相反应),UV 的存在使得 RB5 的降解效率提高 20%。Zhang 等<sup>[84]</sup>在  $Al_2O_3/TiO_2$  中采用浸渍法加载 Fe/Cu 双金属氧化物,发现采用流化床非均相光 Fenton 技术作为高级处理机制,可以降低潜在的药剂成本。光催化以 UV 为主,可以激发催化剂产生光子,其降解效率随着 UV 灯的数量和强度的增加而增加。光催化流化床 Fenton 原理如图 8 所示,UV 不仅可以催化  $Fe^{2+}$  和  $H_2O_2$  的均相 Fenton 快速产生  $\cdot OH$ ,还可单独催化  $H_2O_2$ ;此外,UV 的照射

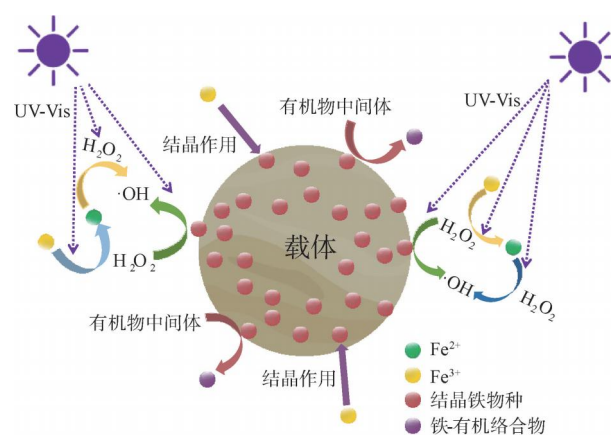


图 8 光催化流化床 Fenton 机理

Fig. 8 Mechanism of Photocatalytic Fluidized Bed Fenton

也可以使  $\text{Fe}^{3+}$  光还原为  $\text{Fe}^{2+}$ , 促进  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的循环<sup>[10]</sup>, 在氧化过程中, 形成的 Fe 配体配合物能显著吸收 UV。

#### 4.2.2 膜分离

AOPs 和膜分离耦合技术是近年来兴起的高效废水处理技术<sup>[88-91]</sup>。因此, 流化床 Fenton 耦合膜分离技术同样受到关注。流化床 Fenton 需要依靠液体带动催化剂的膨化产生非均相催化的作用, 在此过程中会存在催化剂随膨化过程的流失问题。为了解决这个难题, 将流化床 Fenton 和膜分离技术耦合联用, 即在原来流化床的基础上加载浸没式的膜组件。Zhang 等<sup>[92]</sup> 选择负载铁的沸石作为流化床催化剂载体, 在空气压缩机的作用下膨化, 并通过膜组件抽吸出水完成对酸橙 II (AO II) 的降解。研究证明, 耦合膜组件后的流化床反应器能有效地减少催化剂的流失, 所需的载体量仅为普通流化床体系的 1/300。Fan 等<sup>[93]</sup> 研究流化床耦合陶瓷膜反应器对亚麻废水的深度处理, 试验结果表明, 陶瓷膜可截获催化剂颗粒、大分子有机物和疏水性腐殖质组分, 并且明显地去除色度提高 TOC 去除效率。膜组件可由真空泵抽吸形成负压使得废水进入膜组件内部, 载体以及反应过程中产生的铁泥通过膜组件得到有效的固液分离, 在一定程度上能进一步起到削减铁泥的效果。

### 5 总结及展望

流化床 Fenton 通过体系内载体的流化拓展了传统 Fenton 的局限, 达到强化氧化和削减铁泥的目的。本文全面地概述了流化床 Fenton 技术在难降解工业废水中的应用, 重点介绍了该技术的基本原理、影响因素和工程化应用等方面, 并且就流化床 Fenton 技术的优化做了详细的阐释。流化床 Fenton 的技术机理结合了均相化学氧化、流化床结晶、非均相化学氧化和铁氧化物的还原性溶解等反应过程, 而其氧化效果和结晶性能受载体、Fenton 试剂、pH、床层膨胀率、水质条件和反应器结构的影响, 且就  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除和经济效益而言, 该技术在工业水处理的工程化应用中具有明显的优势。此外, 通过对该技术的文献调研, 针对药剂减量、强化氧化效果、结晶性能稳定等方面考虑, 流化床 Fenton 技术在工业水处理中的应用拓展和优化应该包含以下几个方面。

(1) 流化床技术参数。影响流化床 Fenton 氧化效率和结晶的技术参数包括载体/催化剂类型、Fenton 试剂、pH 和床层膨胀率等, 特别是工业废水体系中涉及的反应过程复杂, 在工艺改进和大规模应用方面还需要更多的研究。考虑到目前的文献中该技术对实际工业水体的降解研究较少, 因此, 针对载体/催化剂的开发应该着重于流化床 Fenton 技术带动的氧化和结晶能够满足和适应于多种工业水体和难降解废水的需要, 并且拥有多次循环使用的性能。

(2) 流化床床层结构。流化床的结晶严重依赖于流化床的膨化效果, 而流化床的床体构造也显著影响着催化剂的流化和传质效率。研究表明锥形反应器、合适的纵横比和内部构建可以使流化反应床达到理想的膨化效果, 满足流体动力学的要求。此外, 为满足更好的催化和结晶效果, 可以在床层反应器中耦合 UV 催化装置。

(3) 发展流化床耦合膜分离技术。膜分离工业耦合 AOPs 是近几年兴起的高效水处理技术, 而流化床 Fenton 耦合膜分离反应器技术通过膜组件抽吸出水, 被证实可以有效提高工艺效能和减少载体的流失。因此, 从催化剂的工艺成本分析, 可以在流化床反应器内加载沉浸式膜组件。

### 参考文献

- [1] CHOI Y Y, BAEK S R, KIM J I, et al. Characteristics and biodegradability of wastewater organic matter in municipal wastewater treatment plants collecting domestic wastewater and industrial discharge[J]. *Water*, 2017, 9(6). DOI:10.3390/w9060409.
- [2] DUTTA D, ARYA S, KUMAR S. Industrial wastewater treatment: Current trends, bottlenecks, and best practices[J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131245. DOI: 10.1016/j.chemosphere,2021.131245.
- [3] MALIK S, KISHORE S, PRASAD S, et al. A comprehensive review on emerging trends in industrial wastewater research[J]. *Journal of Basic Microbiology*, 2022, 62(3/4): 296-309. DOI: 10.1002/jobm.202100554.
- [4] RIBEIRO P, NUNES M I. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment-A critical review[J]. *Environmental Research*, 2021, 197: 110957. DOI: 10.1016/j.envres.2021.110957.
- [5] MUHAMMAD N, NAFEES M, GE L, et al. Assessment of industrial wastewater for potentially toxic elements, human health (dermal) risks, and pollution sources: A case study of Gadoon



- Amazai industrial estate, Swabi, Pakistan [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126450. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126450.
- [ 6 ] LI H S, ZHOU S Q, SUN Y B, et al. Advanced treatment of landfill leachate by a new combination process in a full-scale plant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(1): 408–415.
- [ 7 ] LI R, SIRIWARDENA D, SPEED D, et al. Treatment of azole-containing industrial wastewater by the Fenton process [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(27): 9716–9728.
- [ 8 ] RAMOS M D N, SANTANA C S, VELLOSO C C V, et al. A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 155: 366–386. DOI: 10.1016/j.psep.2021.09.029.
- [ 9 ] REN R Y, YANG L H, HAN J L, et al. Perylene pigment wastewater treatment by Fenton-enhanced biological process[J]. *Environmental Research*, 2020, 186: 109522. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109522.
- [ 10 ] CAI Q Q, LEE B C Y, ONG S L, et al. Fluidized-bed Fenton technologies for recalcitrant industrial wastewater treatment-Recent advances, challenges and perspective [J]. *Water Research*, 2021, 190: 116692. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116692.
- [ 11 ] GARCIA-SEGURA S, BELLOTINDOS L M, HUANG Y H, et al. Fluidized-bed Fenton process as alternative wastewater treatment technology-A review [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 67: 211–225. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.07.021.
- [ 12 ] SUN L, JIANG H, ZHAO Y X, et al. Implementation of fluidized-bed Fenton as tertiary treatment of nitro-aromatic industrial wastewater [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 146: 490–498. DOI: 10.1016/j.psep.2020.11.046.
- [ 13 ] RATANATAMSKUL C, CHINTITANUN S, MASOMBOON N, et al. Inhibitory effect of inorganic ions on nitrobenzene oxidation by fluidized-bed Fenton process[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 331(1/2): 101–105. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.08.007.
- [ 14 ] SHARMA M, MOHAPATRA T, GHOSH P. Hydrodynamics, mass and heat transfer study for emerging heterogeneous Fenton process in multiphase fluidized-bed reactor system for wastewater treatment-A review [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2021, 171: 48–62. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.04.019.
- [ 15 ] ANTONIN V S, SANTOS M C, GARCIA-SEGURA S, et al. Electrochemical incineration of the antibiotic ciprofloxacin in sulfate medium and synthetic urine matrix[J]. *Water Research*, 2015, 83: 31–41. DOI: 10.1016/j.watres.2015.05.066.
- [ 16 ] FLORENZA X, SOLANO A M S, CENTELLAS F, et al. Degradation of the azo dye acid red I by anodic oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and products[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 142: 276–288. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.07.117.
- [ 17 ] ESPLUGAS S, BILA D M, KRAUSE L G T, et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(3): 631–642.
- [ 18 ] AFFAM A C, CHAUDHURI M. Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO<sub>2</sub> photocatalysis [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 130: 160–165. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.08.058.
- [ 19 ] GARCIA-SEGURA S, DOSTA S, GULEMANY J M, et al. Solar photoelectrocatalytic degradation of acid orange 7 azo dye using a highly stable TiO<sub>2</sub> photoanode synthesized by atmospheric plasma spray[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 132: 142–150. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.11.037.
- [ 20 ] WOLS B A, HARMSEN D J H, BEERENDONK E F, et al. Predicting pharmaceutical degradation by UV (MP)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes: A kinetic model [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263: 336–345. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.101.
- [ 21 ] RODOPULO A K. Oxidation of tartaric acid in wine in the presence of heavy metal salts (activation of oxygen by iron)[J]. *Izvestia Akademii Nauk SSSR Seria Biologicheskaja*, 1951, 3: 115–128.
- [ 22 ] ZHU Y, ZHU R, XI Y, et al. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 255: 117739. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.05.041.
- [ 23 ] SONG W J, CHENG M M, MA J H, et al. Decomposition of hydrogen peroxide driven by photochemical cycling of iron species in clay [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(15): 4782–4787.
- [ 24 ] MARTINEZ-HUITLE C A, RODRIGO M A, SIRES I, et al. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: A critical review [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(24): 13362–13407.
- [ 25 ] XUE W, HUANG D, ZENG G, et al. Nanoscale zero-valent iron coated with rhamnolipid as an effective stabilizer for immobilization of Cd and Pb in river sediments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 341: 381–389. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.06.028.
- [ 26 ] LUO Z, WANG J, SONG Y, et al. Remediation of phenanthrene

- contaminated soil by a solid state photo-Fenton reagent based on mesoporous magnetite/carboxylate-rich carbon composites and its phytotoxicity evaluation [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10): 13262–13275.
- [27] XU L, WANG J. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 256–264.
- [28] KHATAEE A, TASEIDIFAR M, KHORRAM S, et al. Preparation of nanostructured magnetite with plasma for degradation of a cationic textile dye by the heterogeneous Fenton process [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 53: 132–139. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.02.023.
- [29] GUO X, XU Y, ZHA F, et al. Alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O (SO<sub>4</sub>) composite as a novel and efficient heterogeneous catalyst for photo-Fenton removal of orange II [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 530: 147144. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147144.
- [30] BELLO M M, RAMAN A A A, ASGHAR A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 126: 119–140. DOI: 10.1016/j.psep.2019.03.028.
- [31] BOONRATTANAKIJ N, LU M C, ANOTAI J. Iron crystallization in a fluidized-bed Fenton process [J]. *Water Research*, 2011, 45(10): 3255–3262.
- [32] MATIRA E M, CHEN T C, LU M C, et al. Degradation of dimethyl sulfoxide through fluidized-bed Fenton process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 218–226. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.069.
- [33] ANOTAI J, SAKULKITTIMASAK P, BOONRATTANAKIJ N, et al. Kinetics of nitrobenzene oxidation and iron crystallization in fluidized-bed Fenton process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3): 874–880. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.062.
- [34] LACSON C F Z, DE LUNA M D G, DONG C, et al. Fluidized-bed Fenton treatment of imidacloprid: Optimization and degradation pathway [J]. *Sustainable Environment Research*, 2018, 28(6): 309–314.
- [35] CHOU S S, LIAO C C, PERNG S H, et al. Factors influencing the preparation of supported iron oxide in fluidized-bed crystallization[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(7): 859–866.
- [36] CHOU S S, HUANG C P, HUANG Y H. Effect of Fe<sup>2+</sup> on catalytic oxidation in a fluidized bed reactor[J]. *Chemosphere*, 1999, 39(12): 1997–2006.
- [37] CHOU S S, HUANG C P, HUANG Y H. Heterogeneous and homogeneous catalytic oxidation by supported gamma-FeOOH in a fluidized bed reactor: Kinetic approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(6): 1247–1251.
- [38] NIU B, MAI W, LI H, et al. Advanced treatment of tanning wastewater by Fenton fluidized bed [J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(11): 34–38.
- [39] BELLO M M, RAMAN A A A, ASGHAR A. Interaction patterns in fluidized-bed Fenton process for the degradation of recalcitrant pollutants: Theoretical and experimental insights [J]. *Chemical Papers*, 2019, 73(10): 2591–2602.
- [40] AGHDASINIA H, AREHJANI P, VAHID B, et al. Fluidized-bed Fenton-like oxidation of a textile dye using natural magnetite [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(12): 8083–8095.
- [41] AGHDASINIA H, KHATAEE A, SHEIKHI M, et al. Pilot plant fluidized-bed reactor for degradation of basic blue 3 in heterogeneous Fenton process in the presence of natural magnetite [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2017, 36(4): 1039–1048.
- [42] ANOTAI J, WASUKRAN N, BOONRATTANAKIJ N. Heterogeneous fluidized-bed Fenton process: Factors affecting iron removal and tertiary treatment application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 247–254. DOI: 10.1016/j.cej.2018.07.037.
- [43] BELLO M M, RAMAN A A A, ASGHAR A. Activated carbon as carrier in fluidized bed reactor for Fenton oxidation of recalcitrant dye: Oxidation-adsorption synergy and surface interaction [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33: 101001. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.101001.
- [44] 刘俊, 梅荣武, 李军, 等. 流化床/Fenton 法处理制药废水研究 [J]. *中国给水排水*, 2013, 29(3): 70–73.
- LIU J, MEI R W, LI J, et al. Treatment of pharmaceutical wastewater by fluidized bed/Fenton process [J]. *China Water & Wastewater*, 2013, 29(3): 70–73.
- [45] SU C C, PUKDEE-ASA M, RATANATAMSKUL C, et al. Effect of operating parameters on decolorization and COD removal of three reactive dyes by Fenton's reagent using fluidized-bed reactor [J]. *Desalination*, 2011, 278(1/2/3): 211–218. DOI: 10.1016/j.desal.2011.05.022.
- [46] BELLO M M, Y'NG T S, RAMAN A A A. Response surface methodology optimization of integrated fluidized bed adsorption-Fenton oxidation for removal of reactive black 5 [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2020, 207(11): 1567–1578.
- [47] MARTINEZ N L, HODAIFA G, RODRIGUEZ S, et al. Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173(2): 503–510.
- [48] ZHANG M H, DONG H, ZHAO L, et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670:

- 110–121. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.180.
- [49] CHEN M, REN H, DING L, et al. Effect of different carriers and operating parameters on degradation of flax wastewater by fluidized-bed Fenton process [J]. *Water Science and Technology*, 2015, 71(12): 1760–1767.
- [50] LIU J, LI J, MEI R, et al. Treatment of recalcitrant organic silicone wastewater by fluidized-bed Fenton process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 132: 16–22. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.04.050.
- [51] DE-LUNA M D G, RABONGUE A, GARCIA-SEGURA S, et al. Cartap removal from simulated water matrices by fluidized-bed Fenton process: Optimization of process parameters [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(30): 40587–40597.
- [52] ANOTAI J, SU C C, TSAI Y C, et al. Comparison of aniline oxidation by electro-fenton and fluidized-bed Fenton processes [J]. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 2011, 137(5): 363–370.
- [53] BELLO M M, RAMAN A A A, PURUSHOTHAMAN M. Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment – A review of the major design and operational parameters [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 141: 1492–1514. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.09.148.
- [54] CHOI H S, SHIN M S. Hydrodynamics study of two different inverse fluidized reactors for the application of wastewater treatment [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 1999, 16(5): 670–676.
- [55] GORJI-KANDI S, ALAVI-AMLESHI S M, MOSTOUFI N. Experimental investigating the effect of bed geometry on solids mixing in fluidized beds [J]. *Particulate Science and Technology*, 2016, 34(2): 127–133.
- [56] HUANG J S, YAN J L, WU C S. Comparative bioparticle and hydrodynamic characteristics of conventional and tapered anaerobic fluidized-bed bioreactors [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2000, 75(4): 269–278.
- [57] ZHANG W, YONG Y, ZHANG G, et al. Mixing characteristics and bubble behavior in an airlift internal loop reactor with low aspect ratio [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, 22(6): 611–621.
- [58] OCHIENG A, ODIYO J O, MUTSAGO M. Biological treatment of mixed industrial wastewaters in a fluidised bed reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 96(1): 79–90.
- [59] OCHIENG A, OGADA T, SISENDA W, et al. Brewery wastewater treatment in a fluidised bed bioreactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 90(3): 311–321.
- [60] ZHAO J, ZHONG X, XU H Q. A model of solid backmixing between stages in a gas-fluidized bed with perforated baffles [J]. *Powder Technology*, 1992, 73(1): 37–41.
- [61] OLOWSON P A. Influence of pressure and fluidization velocity on the hydrodynamics of a fluidized-bed containing horizontal tubes [J]. *Chemical Engineering Science*, 1994, 49(15): 2437–2446.
- [62] VINOD A V, REDDY G V. Simulation of biodegradation process of phenolic wastewater at higher concentrations in a fluidized-bed bioreactor [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, 24(1): 1–10.
- [63] WANG Y, PRIAMBODO R, ZHANG H, et al. Degradation of the azo dye orange G in a fluidized bed reactor using iron oxide as a heterogeneous photo-Fenton catalyst [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(56): 45276–45283.
- [64] NAM W, WOO K, HAN G. Photooxidation of anionic surfactant (sodium lauryl sulfate) in a three-phase fluidized bed reactor using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> photocatalyst [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, 15(3): 348–353.
- [65] YU J, LI G, ZHANG Y H, et al. Wastewater treatment of pulp and papermaking industry by heterogeneous Fenton fluid-bed reactor [J]. *Advanced Materials Research*, 2013: 1774–1777. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.726–731.1774.
- [66] LI B, MONTEIRO S N, PENG Z, et al. Study on treatment of coking wastewater by three-dimensional fluid bed electrode reactor combined with Fenton process [M]//HWANG J Y, BAI C G, CARPENTER J, et al. *Characterization of minerals, metals, and materials*. New Jersey: Wiley, 2013.
- [67] TISA F, RAMAN A A A, DAUD W. Basic design of a fluidized bed reactor for wastewater treatment using Fenton oxidation [J]. *International Journal of Innovation, Management and Technology*, 2014, 5(2): 93–98.
- [68] 李卓军, 董雪. 工业园区污水处理厂 Fenton-流化床系统优化运行探讨 [J]. *给水排水*, 2020, 56(11): 78–82.  
LI Z J, DONG X. Discussion on the optimal operation of Fenton-fluidized bed system in wastewater treatment plant of industrial park [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2020, 56(11): 78–82.
- [69] 徐富, 邵金兰, 张彩吉, 等. Fenton 流化床工艺在印染废水深度处理中的工程应用 [J]. *给水排水*, 2020, 56(3): 112–116.  
XU F, SHAO J L, ZHANG C J, et al. Dyeing wastewater advanced treatment project by Fenton fluidized bed process [J]. *Water & Wastewater*, 2020, 56(3): 112–116.
- [70] 郑利, 郑鹏飞, 郑翔, 等. 芬顿-流化床技术在废纸造纸废水深度处理上的应用 [J]. *给水排水*, 2021, 57(1): 108–111.  
ZHENG L, ZHENG P F, ZHENG X, et al. Fenton-FBR application in wastewater advanced treatment in waste paper pulping [J]. *Water & Wastewater*, 2021, 57(1): 108–111.
- [71] 覃伍丽, 陆斌. 混凝沉淀+芬顿工艺在废水脱色处理中的应用 [J]. *科技风*, 2012(6): 69–69.



- TAN W L, LU B. Application of coagulation sedimentation + Fenton process in wastewater decolorization [J]. *Technology Wind*, 2012(6): 69-69.
- [72] 叶鼎. 芬顿流化床工艺的工程应用[J]. *中国设备工程*, 2019(8): 123-124.
- YE D. Engineering application of Fenton fluidized bed process [J]. *China Plant Engineering*, 2019(8): 123-124.
- [73] 刘放, 韦科陆. 芬顿氧化塔在造纸废水深度处理中的应用[J]. *轻工科技*, 2017, 33(2): 81-82, 94.
- LIU F, WEI K L. Application of Fenton oxidation tower in advanced treatment of papermaking wastewater [J]. *Light Industry Science and Technology*, 2017, 33(2): 81-82, 94.
- [74] 郭鹏, 覃茜, 钱超宏, 等. 芬顿氧化法处理 APMP 制浆废水的工程应用[J]. *造纸科学与技术*, 2012, 31(6): 143-145, 154.
- GUO P, TAN Q, QIAN C H, et al. Case study of industrial Fenton process in APMP wastewater treatment [J]. *Paper Science & Technology*, 2012, 31(6): 143-145, 154.
- [75] AGHDASINIA H, BAGHERI R, VAHID B, et al. Central composite design optimization of pilot plant fluidized-bed heterogeneous Fenton process for degradation of an azo dye[J]. *Environmental Technology*, 2016, 37(21): 2703-2712.
- [76] FARSHCHI M E, AGHDASINIA H, KHATAEE A. Heterogeneous Fenton reaction for elimination of acid yellow 36 in both fluidized-bed and stirred-tank reactors: Computational fluid dynamics versus experiments[J]. *Water Research*, 2019, 151: 203-214. DOI: 10.1016/j.watres.2018.12.011.
- [77] KHATAEE A, VAHID B, AGHDASINIA H, et al. Semi-pilot scale fluidized bed reactor for removal of a textile dye through heterogeneous Fenton process using natural pyrite [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, 15(2): 289-300.
- [78] MAHASTI N N N, SHIH Y J, HUANG Y H. Recovery of magnetite from fluidized-bed homogeneous crystallization of iron-containing solution as photocatalyst for Fenton-like degradation of RB5 azo dye under UVA irradiation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 247: 116975. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116975.
- [79] LI C, LI X, QIN L, et al. Membrane photo-bioreactor coupled with heterogeneous Fenton fluidized bed for high salinity wastewater treatment: Pollutant removal, photosynthetic bacteria harvest and membrane anti-fouling analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 696: 133953. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133953.
- [80] SU C C, FAN C C, ANOTAI J, et al. Effect of the iron oxide catalyst on o-toluidine oxidation by the fluidized-bed Fenton process[J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(1): 89-94.
- [81] BARHOUMI N, OTURAN N, OLVERA-VARGAS H, et al. Pyrite as a sustainable catalyst in electro-Fenton process for improving oxidation of sulfamethazine. Kinetics, mechanism and toxicity assessment [J]. *Water Research*, 2016, 94: 52-61. DOI: 10.1016/j.watres.2016.02.042.
- [82] HSUEH C L, HUANG Y H, WANG C C, et al. Photooxidation of azo dye reactive black 5 using a novel supported iron oxide: Heterogeneous and homogeneous approach [J]. *Water Science and Technology*, 2006, 53(6): 195-201.
- [83] CHENG H, CHOU S, CHEN S, et al. Photoassisted Fenton degradation of phthalocyanine dyes from wastewater of printing industry using Fe(II)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in up-flow fluidized-bed [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(6): 1307-1312.
- [84] ZHANG R, YOU H, WU D. Advanced treatment of coking wastewater by heterogeneous photo-Fenton technology with Cu/Fe oxide catalysts[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(26): 12010-12018.
- [85] WEI C H, ZHANG Y P, WU C F, et al. Decoloration and mineralization of yeast wastewater by using Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as heterogeneous photo-Fenton catalyst[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2006, 13(5): 481-485.
- [86] CHENG H, CHOU S, CHEN S, et al. Photoassisted Fenton degradation of phthalocyanine dyes from wastewater of printing industry using Fe(II)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in up-flow fluidized-bed [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(6): 1307-1312.
- [87] PRATIWI J, LIN J Y, MAHASTI N N N, et al. Fluidized-bed synthesis of iron-copper bimetallic catalyst [(FeCuI)-Cu-III @ SiO<sub>2</sub>] for mineralization of benzoic acid in blue light-assisted Fenton process[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 119: 60-69. DOI: 10.1016/j.jtice.2021.02.007.
- [88] ZHANG Y, HE C, SHARMA V K, et al. A coupling process of membrane separation and heterogeneous Fenton-like catalytic oxidation for treatment of acid orange II-containing wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 80(1): 45-51.
- [89] ZHANG Y, XIONG Y, TANG Y, et al. Degradation of organic pollutants by an integrated photo-Fenton-like catalysis/immersed membrane separation system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244: 758-764. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.11.001.
- [90] 刘建林, 谢杰. 膜芬顿技术在污水深度处理中的应用[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(22): 145-151.
- LIU J L, XIE J. Application of membrane fenton coupling technology in wastewater advanced treatment[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(22): 145-151.

(下转第 167 页)

雨水系统,现状3#雨水系统因现状雨水系统间连通管作用部分雨水可以进入2#雨水系统。因此,2#和3#雨水系统虽无法达标,但总体高于现状雨水系统排水能力。该区域在 $P=2、3、5$  a 情况下,检查井溢水情况明显减少,有效保障区域排水安全,减少对周边企业运行的影响,可有序按需地开展第二阶段雨水系统联合提标改造。

#### 4 结论

雨水强排系统的联合提标改造,需结合现状管网排水能力,充分挖掘现状雨水泵站原位扩容潜能,按实调整汇水分区,辅以相关管道增排或新建雨水泵站等措施,提标至5年一遇排水能力。此外,各雨水系统达标后,虽可满足相关上位规划要求,但由于原预留街坊管管径多为DN600~DN800,管径大多偏小,建议结合企业地块内部雨水提标方案和排放口位置,根据地块提标需求,按实际情况分段实施街坊管的翻建。本文结合重装备工业区雨水强排系统提标改造实际案例,揭示了各雨水系统联合提标的技术路线,明确了技术方案要点,有助于为区域雨水强排系统联合提标改造提供更多的选择方向。

#### 参考文献

- [1] 李建勇. Infoworks ICM 在城市排水系统分析中的应用[J]. 中国给水排水, 2014, 30(8): 21-24.  
LI J Y. Application of Infoworks ICM in analysis of urban drainage system[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(8): 21-24.
- [2] 唐建国. 城市雨水排水系统提标改造与建设途径[J]. 给水排水, 2021, 57(5): 1-6.  
TANG J G. Upgrading and constructing ways of urban rainwater drainage system[J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 57(5): 1-6.
- [3] 汉京超. 应用 InfoWorks ICM 软件优化排水系统提标方案[J]. 中国给水排水, 2014, 30(11): 34-38.  
HAN J C. Optimization of upgrading schemes of drainage systems by InfoWorks ICM software[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(11): 34-38.
- [4] 陶贤成. 排水模型在排水系统提标改造中的应用[J]. 净水技术, 2019, 38(s1): 364-367.  
TAO X C. Application of drainage model on improvement and reconstruction of drainage system[J]. Water Purification Technology, 2019, 38(s1): 364-367.
- [5] 梁飞鹏. 老城区雨水排水系统改造工程设计案例[J]. 净水技术, 2021, 40(1): 140-145, 154.  
LIANG F P. An engineering design case of renovation of rainwater drainage system in old urban district[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(1): 140-145, 154.
- [6] 张显忠, 朱浩川, 时珍宝, 等. 典型排水系统提标改造方案分析与费用测算[J]. 中国市政工程, 2021(6): 38-41, 127.  
ZHANG X Z, ZHU H C, SHI Z B, et al. Scheme analysis & cost calculation of upgrading & reconstruction of typical drainage system[J]. China Municipal Engineering, 2021(6): 38-41, 127.
- [7] 杨静泊, 时珍宝, 严寒. 华泾西和华泾北雨水排水系统提标改造规划方案[J]. 净水技术, 2020, 39(s2): 126-130.  
YANG J B, SHI Z B, YAN H. Upgrading and reconstruction of rainwater drainage system of West Huajing and North Huajin[J]. Water Purification Technology, 2020, 39(s2): 126-130.
- [8] 张芹藻, 张建频, 谭琼, 等. 上海已建多排水系统统筹提标改造方案研究[J]. 给水排水, 2014, 50(12): 21-25.  
ZHANG Q Z, ZHANG J P, TAN Q, et al. upgrading plan of the existing drainage system in Shanghai City[J]. Water & Wastewater Engineering, 2014, 50(12): 21-25.
- [9] 何黎. 基于 InfoWorks ICM-2D 耦合模型的上海某片区排水系统排水能力分析[J]. 中国市政工程, 2021(4): 36-40, 107.  
HE L. Analysis of drainage capacity of drainage system in some area of Shanghai based on InfoWorks ICM-2D coupling model[J]. China Municipal Engineering, 2021(4): 36-40, 107.

(上接第 50 页)

- [91] 姚宏, 向鑫鑫, 薛宏慧, 等. 紫外光芬顿-膜分离耦合体系降解金霉素[J]. 中国环境科学, 2020, 40(4): 1577-1585.  
YAO H, XIANG X X, XUE H H, et al. Study on degradation of chlortetracycline by photo-Fenton ceramic membrane coupling system[J]. China Environmental Science, 2020, 40(4): 1577-1585.
- [92] ZHANG Y Y, HE C, SHARMA V K, et al. A new reactor coupling heterogeneous Fenton-like catalytic oxidation with membrane separation for degradation of organic pollutants[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2011, 86(12): 1488-1494.
- [93] FAN D, DING L, HUANG H, et al. Fluidized-bed Fenton coupled with ceramic membrane separation for advanced treatment of flax wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 340: 390-398. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.05.055.