

冉玉芳,徐 春,李鑫鹏,等.Fenton 氧化处理焦化废水的工艺优化及有机物降解机制 [J]. 中国环境科学, 2023,43(12):6329-6340.

Ran Y F, Xu C, Li X P, et al. Process optimization and degradation mechanism of organic matter in Fenton oxidation treatment of coking wastewater [J]. China Environmental Science, 2023,43(12):6329-6340.

## Fenton 氧化处理焦化废水的工艺优化及有机物降解机制

冉玉芳<sup>1\*</sup>, 徐 春<sup>1</sup>, 李鑫鹏<sup>1</sup>, 宫 瑶<sup>1</sup>, 冯卫博<sup>2</sup>, 胡家硕<sup>2</sup>, 赵承旺<sup>2</sup> (1.重庆钢铁股份有限公司,重庆 401258; 2.北京科技大学能源与环境工程学院,北京 100083)

**摘要:** 采用 Fenton 反应对焦化废水中污染物进行氧化处理,考察时间、pH 值、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比和  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  物质的量比对于焦化废水的降解效果,并采用响应曲面法进行参数优化,同时探究反应中有机物组分的变化规律.结果表明:Fenton 氧化对于焦化废水有较好的处理效果,当  $\text{pH}=3.19$ 、 $m(\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD})$  为 1.72、 $n(\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2)$  为 0.74、反应时间为 40min 的条件下,COD 的去除率达到 72.69%.处理后废水的可生化性(B/C)比由 0.24 提高至 0.32.对反应前后焦化废水中有机物进行分析,原水中共有 21 种有机物,种类复杂多为大分子物质,Fenton 出水中有机物种类显著减少为 14 种.其中,含氮类有机物被完全降解,部分芳香族化合物中的苯环裂解,大部分长链有机物断裂为短链有机物,整体分子量减小.

**关键词:** Fenton 氧化; 焦化废水; 响应曲面法; 有机物分析; 机理

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)12-6329-12

### Process optimization and degradation mechanism of organic matter in Fenton oxidation treatment of coking wastewater.

RAN Yu-fang<sup>1\*</sup>, XU Chun<sup>1</sup>, LI Xin-peng<sup>1</sup>, GONG Yao<sup>1</sup>, FENG Wei-bo<sup>2</sup>, HU Jia-shuo<sup>2</sup>, ZHAO Cheng-wang<sup>2</sup> (1.Chongqing Iron & Steel Co., LTD., Chongqing 401258, China; 2.School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China). *China Environmental Science*, 2023,43(12): 6329~6340

**Abstract:** In this study, Fenton reaction was used to oxidize pollutants in coking wastewater, and the degradation effects of time, pH,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  mass ratio and  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  molar ratio on coking wastewater were investigated. The response surface method (RSM) was used to optimize parameters, and the change rule of organic compounds in the reaction was explored. The results show that Fenton oxidation has a good treatment effect on coking wastewater. Under the conditions of  $\text{pH}=3.19$ ,  $m(\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD})$  1.72,  $n(\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2)$  0.74 and reaction time 40min, the COD removal rate was 72.69%. The B/C ratio of treated wastewater increased from 0.24 to 0.32. According to the analysis of organic matter in coking wastewater before and after the reaction, there were 21 kinds of organic matter in raw water, most of which were macromolecular substances with complex types, while the number of organic matter in Fenton effluent was significantly reduced to 14. Among them, nitrogen-containing organic matter was completely degraded, some aromatic compounds in the benzene ring cracked, most of the long chain organic matter was broken into short chain organic matter, and the overall molecular weight decreased.

**Key words:** fenton oxidation; coking wastewater; response surface method; organics analysis; mechanism

焦化厂煤气净化、炼焦和化工产品回收产生的焦化废水是污染最严重的工业废水之一.中国每年的排放量约为 4.7 亿 t,这对水环境保护提出了巨大挑战<sup>[1]</sup>.焦化废水由于含有大量多环芳烃(PAHs)和氮杂环化合物(NHCs)<sup>[2]</sup>,大大增加了中国焦化化工污染物 COD 超标排放(GB16171-2012)的风险.由于废水中含有大量结构复杂、难降解的有机物,在生物处理前应采取必要的适当预处理,以加强有机物去除能力,提高废水的可生物降解性.传统上采用混凝沉淀<sup>[3]</sup>、吸附<sup>[4]</sup>、过滤<sup>[5]</sup>或生物处理方法,生物处理中如活性污泥<sup>[6]</sup>、A/O<sup>[7]</sup>、SBR 工艺<sup>[8]</sup>被应用于处理焦化废水.然而,COD 以及焦化废水中难降解溶解有

有机物(DOMs)的去除效率往往不尽如人意<sup>[9]</sup>.

近年来,高级氧化工艺(AOP)因其技术快速、高效、氧化性强,在工业废水的处理中受到越来越多的关注,旨在去除废水中残留的难以生物降解的有机物.Fenton 氧化作为 AOPs 的一种,利用自由基( $\cdot\text{OH}$ )的强氧化势和  $\text{FeOH}$  形成的凝聚作用与有机物发生氧化反应从而去除污染物<sup>[10]</sup>.原因是自由基有很高的氧化电位(2.80V),可使  $\cdot\text{OH}$  与有机物发生反应,从而使有机物脱 H,碳键裂开,最后有机物被完全氧化

收稿日期: 2023-04-13

基金项目: 重庆钢铁有限公司技术攻关课题(2234000004)

\* 责任作者,助理工程师,1932568689@qq.com

为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,达到有机物含量降低的目的<sup>[1]</sup>.Fenton氧化反应是去除矿化工业废水中顽固污染物的有效方法,可以对其中的苯系物、石油烃、含氮杂环化合物和多环芳烃具有很好的处理效果,例如垃圾渗滤液<sup>[12]</sup>,纺织和染料废水<sup>[13]</sup>、制药废水<sup>[14]</sup>、废水污泥<sup>[15]</sup>和含有毒有机物的废水<sup>[16]</sup>.范铃琴等<sup>[17]</sup>采用Fenton氧化工艺去除焦化废水,在最佳工艺条件下TOC去除率达到51.7%,具有良好的有机物去除效果好,其中长链烷烃去除率可达65.6%.Tyagi等<sup>[18]</sup>研究表明,采用Fenton氧化工艺处理酚氰焦化废水,在最佳工艺条件下对有机物具有良好的处理效果,苯酚去除率为71.46%,对酚氰的去除率为99.99%.Verma等<sup>[19]</sup>采用Fenton氧化工艺处理酚氰焦化废水,在最佳工艺条件下COD去除率达到84.66%,有机物中苯酚去除率为88.46%,氰化物去除率为79.34%.

由于焦化废水水质、水量差异很大,因此使用Fenton氧化技术处理不同废水时的最佳参数各不相同<sup>[20]</sup>.因此本研究采用Fenton氧化处理焦化废水,通过响应曲面法确定最佳处理方案以及用于指导实际工程中的焦化废水.通过对废水处理前后有机物种类的对比,进一步探究Fenton对于焦化废水处理效果,以期为焦化废水的实际处理提供参考.

1 实验方法

1.1 原水与仪器

焦化废水取自重庆钢铁股份有限公司酚氰废水处理站调节池,放4℃冰箱保存,主要水质指标见表1.

表 1 主要水质指标  
Table 1 Main water quality indexes

| pH 值 | COD<br>(mg/L) | BOD <sub>5</sub><br>(mg/L) | TOC<br>(mg/L) | 氨氮<br>(mg/L) | 硝酸盐氮<br>(mg/L) | SS<br>(mg/L) |
|------|---------------|----------------------------|---------------|--------------|----------------|--------------|
| 7    | 5500          | 1320                       | 1615.8        | 37.18        | 64             | 196          |

百灵达水质分析仪(Palintest-7100,英国百灵达);生化培养箱(MJ-150 上海一恒);电热鼓风干燥箱(DHG-9146A,上海精宏实验设备有限公司);紫外可见分光光度计(UV-5100,上海元析仪器有限公司);气相色谱质谱联用仪(GCMS-QP2010SE,日本岛津);总有机碳分析仪(vario TOC,艾力蒙塔).

1.2 测试方法

COD、硝酸盐氮采用水质分析仪检测,氨氮采用纳氏试剂分光光度法测试,悬浮颗粒物(SS)采用重量法(GB 11901-89)测试,BOD<sub>5</sub>采用标准培养法检测,总有机碳采用总有机碳分析仪测试.

1.3 实验工艺

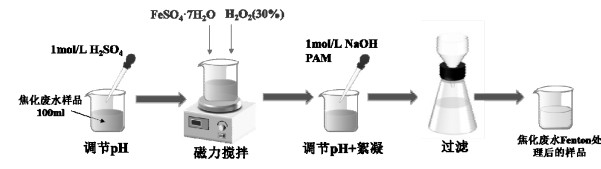


图 1 Fenton 反应实验工艺  
Fig.1 Fenton reaction experimental technology

1.4 单因素实验

Fenton 氧化实验:在 250mL 烧杯中加入 100mL 的焦化废水,首先调节 pH 值,然后依次加入一定量的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 固体以及质量分数 30%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液,磁力搅拌器搅拌一定的时间.经 0.45μm 滤膜过膜后检测水样中 COD、BOD<sub>5</sub>、TOC、氨氮、硝酸盐氮和 SS 的含量.设计单因素实验讨论时间、pH 值、Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 物质的量比、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/COD 质量比等因素对焦化废水的影响.

时间条件优化:取 500mL 废水并调节 pH 值为 3.5,固定 Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 物质的量比为 1:1、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/COD 质量比 1:1,即 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 固体 22.48g、30%的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 8.33mL.反应时间为 20、40、60、80、100、120min,进行 Fenton 氧化实验.

pH 值条件优化:分别取 100mL 废水,固定 Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的物质的量比为 1:1、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/COD 质量比为 1:1,即 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 固体 4.50g、30%的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1.67mL,反应时长为 40min.调节初始 pH 值为 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5,进行 Fenton 氧化实验.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/COD 质量比条件优化:分别取 100mL 废水并调节初始 pH 值为 3.5,固定 Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 物质的量比为 1:1,固定反应时间为 40min,调节 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/COD 质量比为 1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0,其中 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 固体的加药量随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入体积变化而变化,进行 Fenton 氧化实验.

Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 物质的量比条件优化:分别取 100mL 废水并调节初始 pH 值为 3.5,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/COD 质量比为 1.6:1,固定反应时间为 40min.调节 Fe<sup>2+</sup>和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 物质

的量比为 1:8、1:6、1:4、1:2、1:1、2:1,进行 Fenton 氧化实验。

### 1.5 响应曲面法实验

选取对响应(焦化废水的 COD 去除率)有一定影响的实验因素,依据单因素实验结果,在较优实验条件处选择各因素的中心点和高低水平,进行编码,从而进一步设计响应曲面实验,确定多因素条件下实现最高 COD 去除率时的参数.在该最佳条件下设计实验进行重复验证,测定水质参数.响应曲面法(Response surface methodology,RSM)采用 Design Expert 13.0 进行实验设计:选择 pH 值、 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (物质的量比)、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ (质量比)为 3 个因素,以 COD 去除率为响应值实验策略采用 Box-Behnken 设计(BBD),进行 3 因子的响应面分析实验.设计的实验因素水平及编码见表 2.经典 RSM 模型是建立在方差一致性假设基础之上,首先拟合一阶模型,运用脊分析找到优化域,再进一步拟合二阶响应曲面模型:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (1)$$

式中: $y$  为响应值; $x_1, x_2$  为实验因素; $\beta_0$  为常数项; $\beta_i$  为线性系数; $\beta_{ii}$  为二次项系数; $\beta_{ij}$  为交互项系数; $\varepsilon$  为随机误差。

表 2 正交因素实验表

Table 2 Experiment table of orthogonal factors

| 因素                                            | 编码    | 水平  |      |     |
|-----------------------------------------------|-------|-----|------|-----|
|                                               |       | -1  | 0    | 1   |
| pH 值                                          | $X_1$ | 2   | 3.25 | 4.5 |
| $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (物质的量比) | $X_2$ | 0.1 | 0.55 | 1   |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ (质量比)       | $X_3$ | 1   | 1.5  | 2   |

### 1.6 有机物分析

依据实验结果,测定水质中有机物组分及含量,从而推断 Fenton 氧化过程中有机物的转化规律.有机物采用 GC-MS 进行检测,条件为:进样量 1 $\mu\text{L}$ ,离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$ ,进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$ ,溶剂切除时间 2min,阈值 1000,全扫描模式,扫描间隔 0.3s,检测范围为 50~500。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素实验

2.1.1 时间的影响 反应时间在一定程度上会决定反应是否可以完全发生,同时在工程中,缩短反应

时间可以提高废水处理效率、降低能耗<sup>[21]</sup>.如图 2 所示,延长反应时间后 COD、BOD<sub>5</sub>、TOC、硝酸盐氮和 SS 含量都是呈先下降后趋于平缓,氨氮则是呈先下降后上升的趋势.在反应前 40min,COD、BOD<sub>5</sub> 和 TOC 的含量迅速降低,去除率分别达到 50.91%、30.45%和 51.29%,而在 40min 至 120min 时间内下降趋缓,基本在一定范围内.说明当反应时间超过 Fenton 反应的时间,体系中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  已经消耗完,不再产生 $\cdot\text{OH}$ ,停止与有机物的反应<sup>[17]</sup>.

氨氮含量在反应中均高于原水中的氨氮浓度,这表明 Fenton 反应产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ .强氧化性的 $\cdot\text{OH}$  将大分子有机氮转化为小分子有机氮,进而转换为氨氮( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ )<sup>[22]</sup>,因此出现了氨氮含量升高的现象,在吴新宇<sup>[23]</sup>的研究中同样出现了类似的情况.由于初始  $\text{H}_2\text{O}_2$  的强氧化性以及初始 Fenton 氧化反应强烈,在 20min 时  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  含量就高达 292mg/L,但是随着反应程度的加深有机氮的脱除速率缓慢, $\text{NH}_4^+-\text{N}$  被逐渐脱除,含量逐渐降低至 80min 时的 152mg/L,含氮有机物的分解效果最好,而延长反应时间会导致  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  含量再度升高。

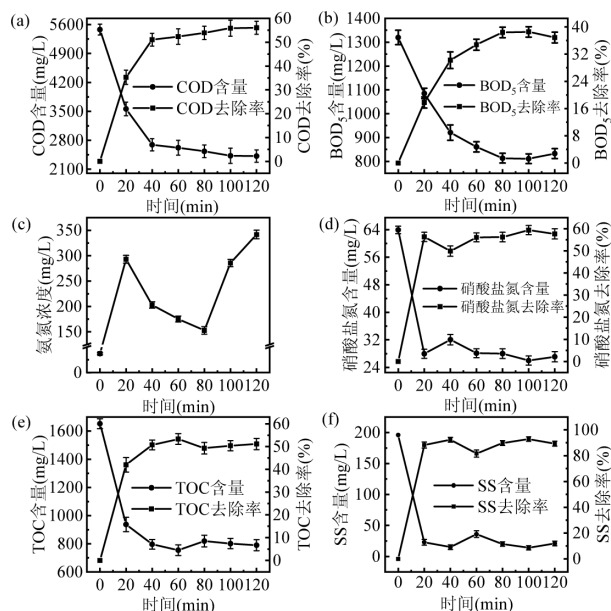


图 2 反应时间对焦化废水污染物去除的影响

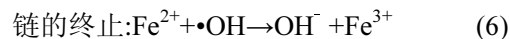
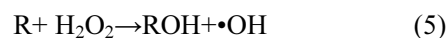
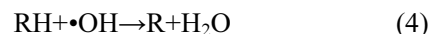
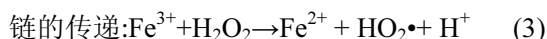
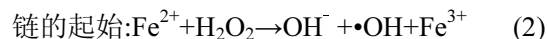
Fig.2 Influence of reaction time on removal of pollutants from coking wastewater

结合氨氮含量和硝酸盐氮含量变化来看,可能是前 60min 氨氮被体系中的 $\cdot\text{OH}$  氧化为氮气或亚硝酸盐,浓度有所降低,随着反应的进行,40min 以后,含

氮有机化合物逐渐被降解,在 60min 左右含氮基团被降解为无机氮,氨氮含量提高,体系中剩余的 $\cdot\text{OH}$ 难以将氨氮氧化到硝酸盐氮,所以硝酸盐氮成分未有明显变化.原水的硝酸盐氮含量较低,为 64mg/L,在 20min 内硝酸盐氮含量迅速降到了 28mg/L,去除率约为 60%;在 20min 后,硝酸盐氮浓度基本保持稳定,有轻微波动.原水中的 SS 含量在 40min 时去除率达到了 92.35%,随后趋于稳定.因此反应在 0 至 40min 内, $\text{Fe}^{2+}$ 是分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生大量 $\cdot\text{OH}$ 的阶段,此时间内 Fenton 反应剧烈.40min 后各反应数值变化较缓,说明反应速率下降趋于平缓直至停止.反应时间是影响 Fenton 反应的一个重要影响因素,考虑在经济适用性以及需处理废水多的情况,反应时间选取 40min.

**2.1.2 pH 值对焦化废水污染物去除的影响** 初始 pH 值影响 Fenton 反应能否顺利进行<sup>[24]</sup>.如图 3 所示,在 pH 值为 2~4.5 范围内,COD、 $\text{BOD}_5$  和氨氮都是呈先下降后上升的趋势,硝酸盐氮和 TOC 则是先下降后上升然后再下降的趋势,SS 则是缓慢上升.当 pH 值为 3.5 时,COD、 $\text{BOD}_5$ 、TOC 和硝酸盐氮的去除率达到最大值 50.0%、32.5%、68.69%和 68.75%.有研究表明,初始 pH 值在 3~4 时 Fenton 氧化对于有机污染物的去除效果最好<sup>[25]</sup>,这与本研究结果基本一致.

氨氮则是在 pH 值为 3 时达到最低值 126.37mg/L. Fenton 反应过程通常包含以下链式反应历程,如式(2~6)所示.依据 Fenton 反应式(3),在强酸性条件下,会抑制  $\text{HO}_2\cdot$  的生成,同时由于反应式: $\text{Fe}^{3+}+\text{HO}_2\cdot\rightarrow\text{Fe}^{2+}+\text{O}_2+\text{H}^+$ ,抑制了  $\text{Fe}^{2+}$  的再生,由 Shi 等<sup>[15]</sup>的研究表明,当 pH 值小于 3 时, $\text{Fe}^{3+}$  转换为  $\text{Fe}^{2+}$  不足 15%,影响了  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的循环体系, $\text{Fe}^{2+}$  催化反应受阻,且部分有机物在强酸条件下也易被氧化<sup>[26]</sup>,此时的氨氮和硝酸盐氮变化不大.此外过低 pH 条件下也会使得  $\text{H}_2\text{O}_2$  的稳定性增强,从而减缓 $\cdot\text{OH}$  的产生速率;而当 pH 值过高时,溶液中  $\text{OH}^-$  增加,易形成铁盐沉淀: $\text{Fe}^{3+}+3\text{OH}^-\rightarrow\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,不利于 $\cdot\text{OH}$  的生成,影响 Fenton 反应<sup>[27]</sup>.在 pH 值范围为 3.5~4 时, $\cdot\text{OH}$  的生成速率较高,含氮有机物转化为硝酸盐氮和氨氮,当 pH 值>4 时, $\cdot\text{OH}$  的生成受到抑制,含氮有机物的转换受到抑制,此时硝酸盐氮的含量有所下降.



因此应当控制 Fenton 反应的 pH 值避免氨氮浓度过高为后续生化处理带来较大负担,选择 pH 值为 3.5 是本研究中焦化废水适宜的 Fenton 氧化条件.在 2.0~4.5 的 pH 值范围内,SS 的去除率都在 80%以上,其中 pH=2.5 时 SS 的去除率达到了 89.28%,SS 含量降到了 21mg/L.这表明 Fenton 反应对 SS 的去除效果较好,pH 值的影响并不是很明显.

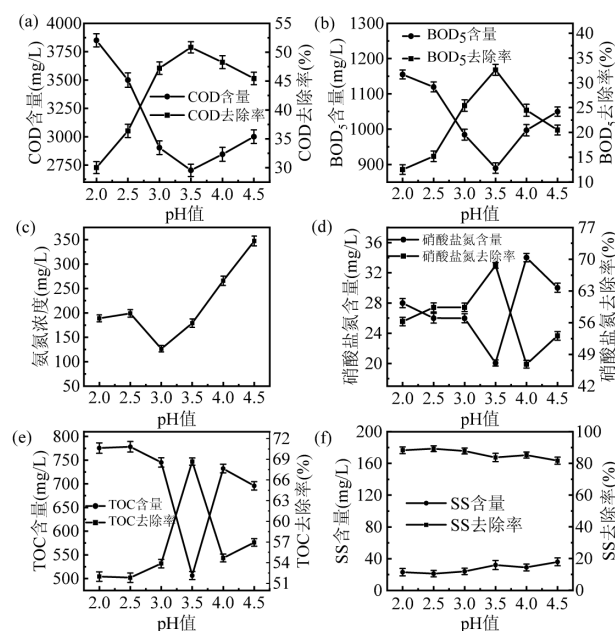


图 3 pH 值对焦化废水污染物去除的影响

Fig.3 Effect of pH on pollutant removal in coking wastewater

**2.1.3  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  (质量比) 对焦化废水污染物去除的影响**  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量被认为是 Fenton 氧化反应中的关键控制因素<sup>[28]</sup>.如图 4 所示,随着 Fenton 氧化反应体系中  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比的增大,COD、 $\text{BOD}_5$ 、氨氮和 TOC 的含量先减少后增加;硝酸盐氮含量先减少后再在一定范围内波动;SS 含量则保持稳定.

在  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比为 1.6:1 时,COD 和  $\text{BOD}_5$  含量最低,其去除率分别达到 52.73%、36.97%.此时废水的可生化性得到提高,达到 0.32.根据 Fenton 氧化反应的机理: $\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2\rightarrow\text{Fe}^{3+}+\cdot\text{OH}+\text{OH}^-$ ,增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 COD 的质量比有利于产生过量的 $\cdot\text{OH}$  从而

提高 COD 去除率,但是随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量继续增加至 2:1, COD 的去除率呈现下降的趋势,这可能是由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  在产生  $\cdot\text{OH}$  的同时,也进一步促进了  $\text{Fe}^{2+}$  向  $\text{Fe}^{3+}$  的转化<sup>[29]</sup>,  $\text{Fe}^{3+}$  的催化能力弱于  $\text{Fe}^{2+}$ ,在此过程中发生以下反应:  $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  以及  $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ , 因此整个反应会抑制  $\cdot\text{OH}$  的产生<sup>[30]</sup>.

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比为 1.0 到 2.0 之间, TOC 的去除率在 50% 以上;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比为 1.4 时, TOC 浓度最低为 594.2 mg/L, 去除率也达到了 63.22%。氨氮和硝酸盐氮则在  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比为 1.4 到 1.8 之间保持一个相对稳定的状态, 最低浓度分别为 28 mg/L 和 14 mg/L。Fenton 反应对焦化废水中 SS 的去除效果较好, 去除率在 84% 以上, 受  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比的影响较小。

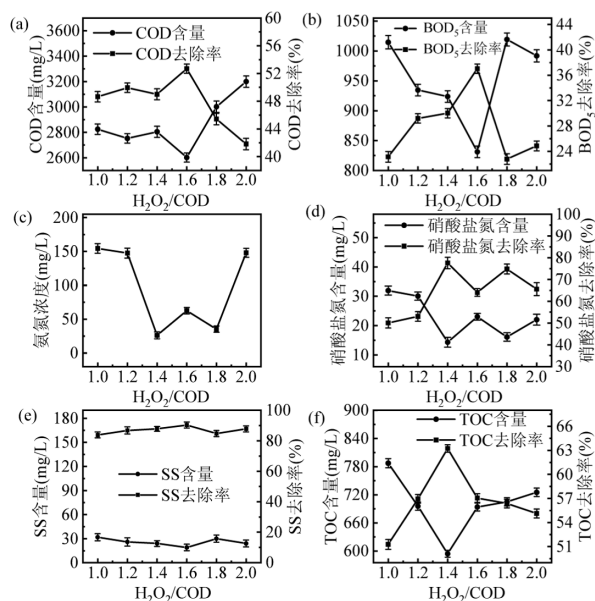


图4  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ (质量比)对焦化废水污染物去除的影响  
Fig.4 Influence of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  (mass ratio) on the removal of pollutants from coking wastewater

**2.1.4  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (物质的量比)对焦化废水污染物去除的影响**  $\text{Fe}^{2+}$ 作为催化剂,其浓度影响 $\cdot\text{OH}$ 产生的数量和速度.如图5所示,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (物质的量比)从 1:8 增大到 2:1 时, COD、 $\text{BOD}_5$  和 TOC 含量是先减小后增大; 氨氮含量先迅速降低之后缓慢减少; 硝酸盐氮先迅速降低后略有上升, 之后又迅速降低; ss 的含量呈现逐渐上升的趋势。

在  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的物质的量比从 0.125 增加至 0.5 时, COD、 $\text{BOD}_5$  和 TOC 去除率不断上升, 在 0.5 时达

到最大去除率分别为 60.91%、47.87%和 67.01%。实验结果表明 Fenton 处理下, 焦化废水 COD 的浓度随着  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  加药量的增加先降低后再升高. 这是由于  $\text{Fe}^{2+}$  在 Fenton 反应中主要起到催化剂的作用, 当 Fe 盐的投加量较低时不利于催化反应的进行. 在初始用量提高时, 反应体系中产生的  $\cdot\text{OH}$  含量增加, 从而促进了对废水中有机物质的氧化分解, COD 降低. 但是当 Fe 盐的投加量进一步增加时, 过量的  $\text{Fe}^{2+}$  导致  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解过快从而在短时间内产生大量  $\cdot\text{OH}$ , 然而这些  $\cdot\text{OH}$  无法及时与焦化废水中的有机物发生反应, 并有可能发生相互的自由基反应<sup>[31]</sup>. 这也在之前探究  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量的单因素实验结果中有所体现. 这与前面得出的结论一致, 在此条件下, 废水的可生化性得到了提高,  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  在 0.3 以上。

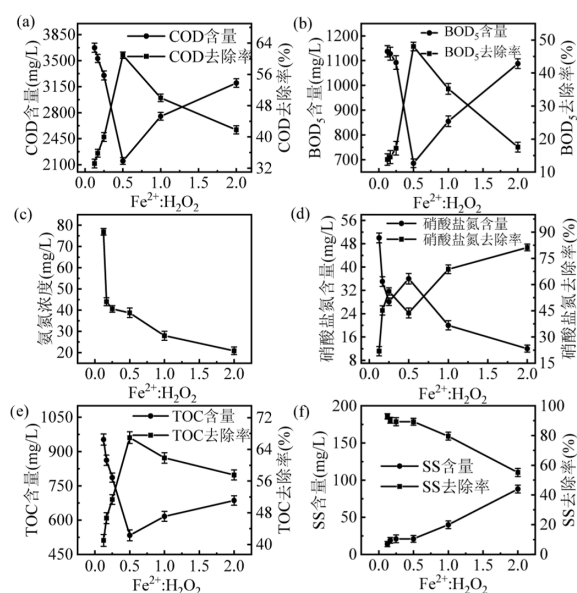


图5  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (物质的量比)对焦化废水污染物去除的影响  
Fig.5 Influence of  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Quantity ratio of matter) on pollutant removal in coking wastewater

当  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比为 1.6:1 时, 保证了有足量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生羟基自由基. 很明显随着  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量的增加氨氮浓度持续降低. 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  过量的同时控制  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  物质的量比有利于实现氧化水中难降解有机物的同时, 进一步将分解得到的氨氮组分氧化为硝酸根, 实现深度降解. 而 Fenton 反应中过量的硫酸亚铁和氨氮反应生成硫酸铵可以去除氨氮, 但是根据实际实验发现, 过量的 Fe 盐添加会导致返色以及过多沉淀的产生, 使后续絮凝等工艺的实施加大难度. 硝酸盐

氮的浓度整体呈现出下降的趋势,在物质的量比为 2 时降到了 12mg/L,去除率达到了 81.25%。这表明加药量的增加提高了硝酸盐氮的去除效果。

2.2 响应曲面模型

2.2.1 模型的建立及方差的分析 根据三因素三水平的 Box-Behnken(BBD)的中心组合设计优化工艺条件,可得到 COD 去除率的最优解,3 种变量分别为  $x_1$ (pH 值)、 $x_2$ ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (物质的量比))和  $x_3$ ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ (质量比)).按表 1 列出的实验因素水平,利用 Design Expert 13.0 软件,采用 Box-Behnken 模型进行实验设计,对实验结果进行多元回归模拟,响应曲面实验设计方案设计及自变量和响应值之间的关系见表 3。

表 3 响应曲面法实验结果  
Table 3 Experimental results of response surface method

| 序号 | pH 值 | $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$<br>(物质的量比) | $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$<br>(质量比) | 实际测响应<br>值 R1(%) | 方程预测值<br>R2(%) |
|----|------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------|----------------|
| 1  | 4.5  | 0.55                                             | 2                                          | 66.18            | 63.95          |
| 2  | 3.25 | 0.1                                              | 1                                          | 61.45            | 58.84          |
| 3  | 3.25 | 0.55                                             | 1.5                                        | 70.55            | 71.96          |
| 4  | 4.5  | 1                                                | 1.5                                        | 64.73            | 64.34          |
| 5  | 3.25 | 0.55                                             | 1.5                                        | 71.27            | 71.96          |
| 6  | 3.25 | 0.55                                             | 1.5                                        | 72.91            | 71.96          |
| 7  | 2    | 0.55                                             | 1                                          | 60.36            | 62.59          |
| 8  | 3.25 | 0.1                                              | 2                                          | 60.36            | 60.88          |
| 9  | 3.25 | 1                                                | 1                                          | 66.18            | 65.66          |
| 10 | 2    | 0.1                                              | 1.5                                        | 57.82            | 58.21          |
| 11 | 3.25 | 0.55                                             | 1.5                                        | 72.36            | 71.96          |
| 12 | 3.25 | 0.55                                             | 1.5                                        | 72.73            | 71.96          |
| 13 | 4.5  | 0.55                                             | 1                                          | 59.09            | 60.00          |
| 14 | 3.25 | 1                                                | 2                                          | 68.36            | 70.97          |
| 15 | 2    | 0.55                                             | 2                                          | 66.91            | 66.00          |
| 16 | 2    | 1                                                | 1.5                                        | 66.18            | 64.48          |
| 17 | 4.5  | 0.1                                              | 1.5                                        | 52.00            | 53.70          |

整个设计包括 17 个实验点,利用 Design Expert 13.0 对实验数据曲面分析,分别以 COD 去除率为响应值(y),用多项式回归分析对实验数据进行拟合.获得方差分析和显著性检验表如表 4,二次多项式模型,其模型为式(7):

$$Y = -1.479 + 24.17X_1 + 27.04X_2 + 30.53X_3 + 1.94X_1X_2 + 0.22X_1X_3 + 3.63X_2X_3 - 4.07X_1^2 - 26.74X_2^2 - 9.85X_3^2 \quad (7)$$

使用二项式模型和方差分析(ANOVA)对数据进行拟合和分析,其中,P 值的大小表明模型及各考察因素的显著水平,P 值小于 0.05,表明模型或该因素有显著影响<sup>[32]</sup>;P 值小于 0.001,表明模型或各因素影响显著.失拟项用来表示所用模型与实验拟合的

程度,即二者差异的程度.多项式方差分析可知:模型的 F 值为 11.66, $P=0.0019<0.05$  说明该模型的拟合效果良好.失拟项  $P=0.0236<0.05$ .说明二次多项式拟合方程与实际数据吻合.

表 4 COD 去除率的响应面模型方差分析极显著性检验  
Table 4 Extreme significance test of variance analysis of response surface model of COD removal rate

| 方差来源           | 平方和    | 自由度 | 均方     | F 值    | P 值    | 显著性 |
|----------------|--------|-----|--------|--------|--------|-----|
| 模型             | 539.76 | 9   | 59.97  | 11.66  | 0.0019 | 显著  |
| A              | 10.74  | 1   | 10.74  | 2.09   | 0.1917 |     |
| B              | 142.97 | 1   | 142.97 | 27.79  | 0.0012 |     |
| C              | 27.12  | 1   | 27.12  | 5.27   | 0.0553 |     |
| AB             | 4.77   | 1   | 4.77   | 0.9279 | 0.3675 |     |
| AC             | 0.0729 | 1   | 0.0729 | 0.0142 | 0.9086 |     |
| BC             | 2.67   | 1   | 2.67   | 0.5196 | 0.4944 |     |
| A <sup>2</sup> | 170.69 | 1   | 170.69 | 33.18  | 0.0007 |     |
| B <sup>2</sup> | 123.44 | 1   | 123.44 | 23.99  | 0.0018 |     |
| C <sup>2</sup> | 25.52  | 1   | 25.52  | 4.96   | 0.0612 |     |
| 残差             | 36.02  | 7   | 5.15   |        |        |     |
| 失拟             | 31.9   | 3   | 10.63  | 10.32  | 0.0236 | 显著  |
| 纯误差            | 4.12   | 4   | 1.03   |        |        |     |
| 总和             | 575.78 | 16  |        |        |        |     |

使用二项式模型和方差分析(ANOVA)对数据进行拟合和分析,其中,P 值的大小表明模型及各考察因素的显著水平,P 值小于 0.05,表明模型或该因素有显著影响<sup>[33]</sup>;P 值小于 0.001,表明模型或各因素影响显著.失拟项用来表示所用模型与实验拟合的程度,即二者差异的程度.多项式方差分析可知:模型的 F 值为 11.66, $P=0.0019<0.05$  说明该模型的拟合效果良好.失拟项  $P=0.0236<0.05$ .说明二次多项式拟合方程与实际数据吻合.

对于响应值 Y,参数 A、B、A<sup>2</sup>、B<sup>2</sup> 的效应显著 ( $P<0.05$ );模型决定系数  $R^2=0.9374$ ,变异系数 C.V.%=3.48%<4%,表明模型的可信度和精确度较高;精密度的有效信号与噪声的比值,大于 4 即视为合理;对于 Y 的分析,本实验的信噪比为 10.496,表示信号充足.综合以上信息,可判断此模型拟合效果较好,可用于预测.

通过响应曲面法得到 Fenton 氧化焦化废水的最优条件为 pH=3.19、 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  为 0.74、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比为 1.72、反应时间为 40min.对该实验条件进行了验证,得到实际的 COD 去除率为 72.69%,与模型预测值 73.29%仅相差 0.82%.这表

明式(7)可以较好地模拟 Fenton 氧化焦化废水的处理效果。

**2.2.2 三因子BBD模型下COD去除率的影响** 如图 6(a)所示, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比固定为 1.5,当  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  物质的量比小于 0.4 时,COD 去除率偏低.当  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  物质的量比在 0.75 左右时,COD 的去除率随 pH 值(范围为 2~4.5)的增大,先增大后减小.当  $\text{pH}=3.25$ , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  物质的量比 0.55 时,COD 去除率最高 71.96%.说明此时  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  物质的量比为对 COD 的去除率的主要影响因素,依据 Fenton 氧化的起始反应(2)可知, $\text{Fe}^{2+}$  初始浓度的增加会促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\cdot\text{OH}$ ,增加有机反应物与  $\cdot\text{OH}$  的接触概率,使 COD 去除率升高.但超过一定值后,则会出现(6)反应,过量的亚铁盐与游离的  $\cdot\text{OH}$  反应,减少  $\cdot\text{OH}$  参与的氧化反应,从而使 COD 的去除率下降.(3)反应相对于(2)反应时缓慢,因此需要  $\text{Fe}^{2+}$  较高的初始浓度。

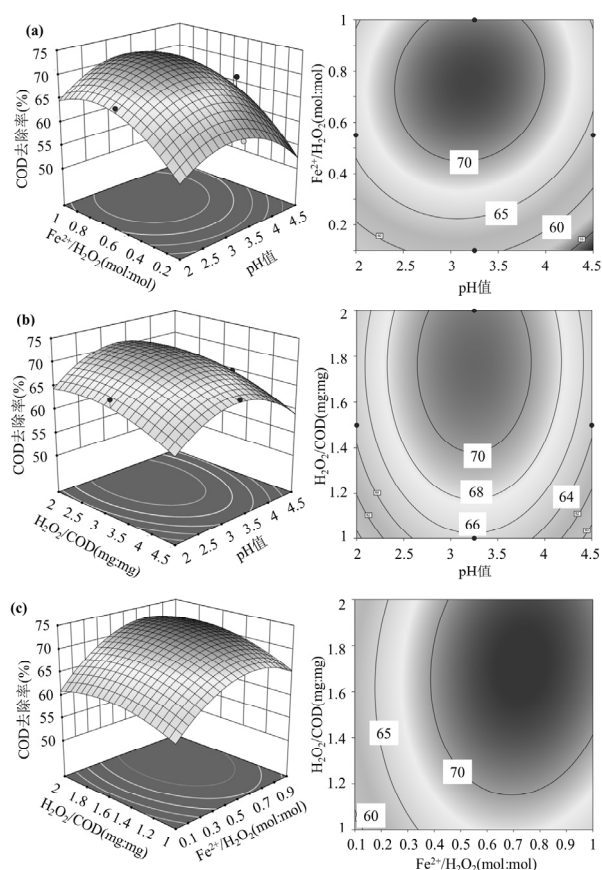


图 6 不同条件(pH 值、 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  物质的量比、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比)对焦化废水 COD 去除率的影响

Fig.6 Influence of different conditions (pH, molar ratio of  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , mass ratio of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ ) on COD removal rate of coking wastewater

如图 6(b)所示, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  物质的量比固定为 1. 在图中可以看出,pH 值的范围在 2~4.5 时,固定  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比为区间内任一值时,废水中的 COD 去除率随 pH 值的增大先增大后减小,pH 值在 2.75~3.75 中间表现出最大的催化活性<sup>[34]</sup>.当  $\text{pH}=3.2$ , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比 1 时,COD 去除率最高 72.61%.在 pH 值较低时,依据反应式(3)溶液中的  $\text{H}^+$  会抑制  $\text{Fe}^{3+}$  的还原,因此会减少  $\cdot\text{OH}$  的产生,影响反应效率.适当升高 pH 值时,有利于提高反应的氧化效率.而 pH 值较高时,铁以  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的形式析出,使溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  减少,阻碍了  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应再生  $\text{Fe}^{2+}$ ,有利于  $\text{H}_2\text{O}_2$  在碱性介质中分解为  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,从而降低了  $\cdot\text{OH}$  的产量<sup>[35]</sup>。

如图 6(c)所示,pH 值固定为 3.25, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  物质的量比在 0.5~1 之间, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比 1.4~2 之间,COD 的去除率均在 70%以上.当  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  物质的量比 0.55, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比 1.5 时,COD 去除率最高 71.96%。 $P=0.0019<0.05$  表明模型结果显著, $R^2=0.9374$  相关性良好.从图中可以看出 COD 的去除率随着  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  质量比与  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  物质的量比的增加而增加,由反应式(2)可以看出是因为有利于  $\cdot\text{OH}$  的产生<sup>[36]</sup>.然而过量的  $\text{Fe}^{2+}$  会导致废水中的 SS 含量增加,形成大量铁泥,影响后期处理.较高的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度有利于 COD 的生成,影响水质的可生化行,同时可能表示为  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加可以促进  $\cdot\text{OH}$  自由基的清除,并且随后形成一个氧化电位远小于  $\cdot\text{OH}$  的新自由基( $\text{HO}_2\cdot$ )<sup>[37]</sup>.为了减少副反应的出现,可以分阶段添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  或在整个反应时间内连续添加  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[36]</sup>。

## 2.3 Fenton 处理前后焦化废水中有机物组分分析

**2.3.1 Fenton 处理前后焦化废水中有机污染物组分的离子流图分析** 对处理前后的焦化废水中的有机物组分进行 GC-MS 分析,如图 7(a)所示,原水中有有机物组分的离子流图复杂,有机污染物峰较多.经过 40min 的 Fenton 处理后,如图 7(b)所示,离子流图中有机物峰明显减少了许多.这说明 Fenton 处理对焦化废水中有机污染物组分的降解效果有着较大的影响,Fenton 处理 40min 可以降解焦化废水中大部分的有机物组分。

**2.3.2 焦化废水在 Fenton 处理前后的有机物组分变化分析** 对焦化废水处理前后的有机污染物组

分进行分析,结果如图 8 所示.原水中有 21 种有机物,组分复杂且多为难降解的含苯环类化合物,其中芳香化合物、含氧杂环化合物、含氮杂环化合物的相对含量分别为 32.42%、16.5%、33.04%.

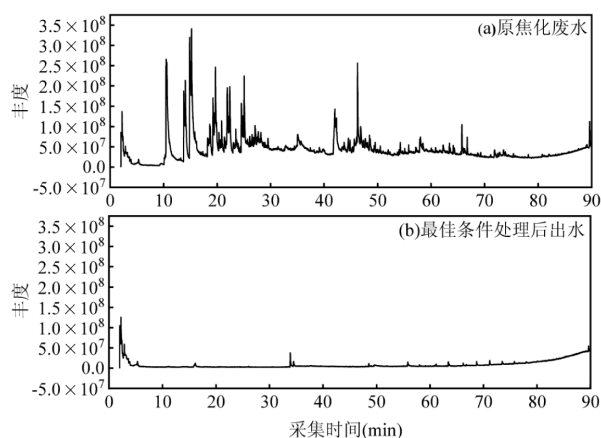


图 7 原焦化废水(a)及最佳处理条件下水中有机物组分的离子流(b) (pH=3.19、 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  为 0.74、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  为 1.72、反应时间为 40min)

Fig.7 Primary coking wastewater (a) and ion flow of organic components in the water under optimal treatment conditions (b) (pH=3.19,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  0.74,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  1.72, reaction time 40min)

Fenton 处理后的焦化废水中检测出 14 种有机物,主要为芳香化合物、含氧化合物和烃类,其相对含量分别为 57.18%、34.48%和 8.33%,而含氮杂环化合物和其他含氮化合物被完全转化.

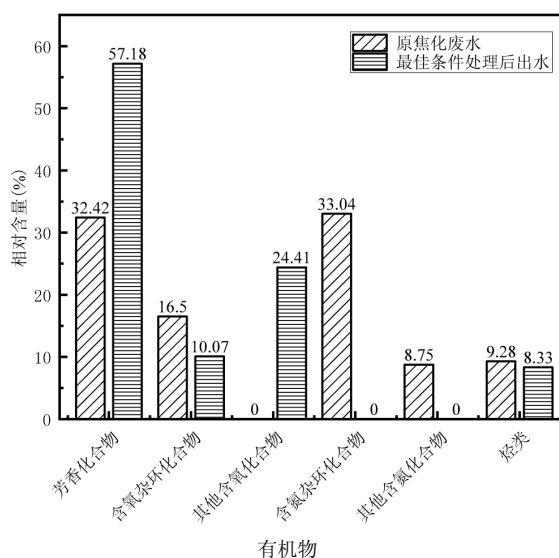


图 8 焦化废水处理前后有机物相对含量

Fig.8 Relative content of organic matter in coking wastewater before and after treatment

芳香化合物的升高,主要是原水经过 Fenton 处理后,一部分芳香化合物的支链断裂生成新的芳香衍生物,一部分是因为含氮杂环化合物和含氮氧化物其中的含氮基团脱除,剩余的苯环类物质.剩余的芳香化合物是反应后剩余 40%左右 COD 中的有机物,其相对含量虽然高于原水,但其总量仍要低于原水,因此焦化废水对于苯环类物质的降解效果明显.值得一提的是,原水中的烯烃、醛类、醚类有机物在处理并未检测出,说明烯烃、醛类、醚类官能团被氧化完全.含氮有机物则有可能被降解完全或降解为含氮无机物,从而造成废水中氨氮含量提高<sup>[38]</sup>,这与 2.1 中氨氮含量和硝酸盐氮含量的变化相符合.处理后的焦化废水中出现原水中未检测的大量酚类物质,可能是酯类与羟基自由基发生反应生成酚类物质<sup>[39]</sup>.

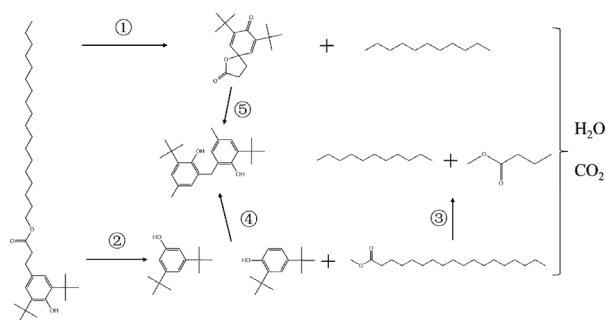


图 9 典型芳香化合物反应机理

Fig.9 Reaction mechanism of typical aromatic compounds

对于溶解在水基质中的有机物,如表 5 所示,可以看出反应前主要为醛类、醇类、含氮化合物,经过反应后主要为酯类、醇类、酚类.通过前后反应的化学,我们以相对分子量最大有机物为例,大致推测焦化废水中有机物在 Fenton 反应过程中的一些反应途径,以助于解释经过 GC-MS 测定的化合物的形成或降解<sup>[33]</sup>.如图 9 所示,酯类与 $\cdot\text{OH}$  反应,是羟基中的氧原子通过亲核进攻,攻击酯基中的羰基碳原子,生成酚类和酯类物质,反应①酯基中长链一端断开,一端生成长链烷烃,一端与苯环反应生成一个环酯基;反应②从酯基苯环段断开,生成带 $\cdot\text{OH}$  的苯环化合物和一个酯类位置;反应③是反应②生成的酯类物质,长链键断开生成短链酯类和烷烃;反应④⑤,可能是由上述①②反应产生的带苯环的醇相结合生成的醇类物质.



表 5 焦化废水有机物组分表  
Table 5 Organics in coking wastewater

| 有机物         | 原水                                                                                 |                                                               |           |             | 处理后的水                                                          |                                                |           |             |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------|-------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------|-------------|
|             | 英文名称                                                                               | 化学式                                                           | 相对分子<br>量 | 相对含<br>量(%) | 英文名称                                                           | 化学式                                            | 相对分子<br>量 | 相对含量<br>(%) |
| 芳香<br>化合物   | Benzenepropanoic<br>acid,3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-<br>4-hydroxy-,octadecyl ester | C <sub>35</sub> H <sub>62</sub> O <sub>3</sub>                | 530.9     | 1.78        | Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-                            | C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O              | 206.32    | 21.97       |
|             | Diethyl 2-(p-tolyl)malonate                                                        | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>                | 250.29    | 2.42        | 2,4-Di-tert-butylphenol                                        | C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O              | 206.32    | 8.05        |
|             | Phenylpropynal                                                                     | C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O                               | 130.139   | 16.27       | Phenol, 2,2'-methylenebis<br>[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-  | C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | 340.5     | 3.90        |
|             | Benzenemethanol,4-methyl-                                                          | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O                              | 122.16    | 1.28        | Methyl stearate                                                | C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> | 298.5     | 23.26       |
|             | 1H-Indenol                                                                         | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O                               | 132.16    | 6.51        |                                                                |                                                |           |             |
|             | Benzene, (ethenyloxy)-                                                             | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O                               | 120.15    | 2.89        |                                                                |                                                |           |             |
|             | Benzene,1-methoxy-4-methyl-                                                        | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O                              | 122.16    | 1.27        |                                                                |                                                |           |             |
| 含氧杂环化<br>合物 | 5-.beta.,8-.beta.-Epoxy-3,5,8,8a<br>-tetrahydro-1H-2-benzopyran                    | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>                 | 150.17    | 16.50       | Valeric acid, 3,5-dihydroxy-2,<br>4-dimethyl-, .delta.-lactone | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>  | 144.17    | 2.78        |
|             |                                                                                    |                                                               |           |             | Methyl(methyl 2-O-methyl-,<br>alpha.-D-mannopyranoside)uronate | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub>  | 236.22    | 4.64        |
|             |                                                                                    |                                                               |           |             | 7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)<br>deca-6,9-diene-2,8-dione  | C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> | 276.4     | 2.65        |
| 其他含氧化<br>合物 |                                                                                    |                                                               |           |             | 2,2-Dimethoxybutane                                            | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>  | 118.17    | 3.72        |
|             |                                                                                    |                                                               |           |             | Butanoic acid, methyl ester                                    | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 102.13    | 2.73        |
|             |                                                                                    |                                                               |           |             | L-Arabinitol                                                   | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>  | 152.15    | 3.86        |
|             |                                                                                    |                                                               |           |             | 3,3-Dimethoxy-2-butanone                                       | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>  | 132.16    | 3.01        |
|             |                                                                                    |                                                               |           |             | 2-Propanol, 1,1'-oxybis-                                       | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>  | 134.17    | 6.36        |
|             |                                                                                    |                                                               |           |             | D-Ribo-Hexose,<br>2,6-dideoxy-3-O-methyl-                      | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>  | 162.18    | 4.73        |
| 含氮杂环化<br>合物 | Ethane-1,2-diol,1,2-bis(1-benzot<br>riazolyl)-                                     | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> | 296.28    | 5.24        |                                                                |                                                |           |             |
|             | Spiro[4.4]non-3-en-2-one,4-met<br>hyl-3-(1H-tetrazol-5-yl)-1-oxa                   | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | 220.23    | 2.15        |                                                                |                                                |           |             |
|             | 1H-Pyrrolo[2,3-b]pyridine                                                          | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>                  | 118.14    | 1.77        |                                                                |                                                |           |             |
|             | 1-Methyl-2-phenylhexahydropyr<br>imidine                                           | C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>                | 176.26    | 1.51        |                                                                |                                                |           |             |
|             | 2-Methyl-5-(4-methylphenyl)tet<br>razole                                           | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>                 | 174.2     | 4.51        |                                                                |                                                |           |             |
|             | 2H-Pyran-5-carboxamide,2-oxo<br>-N-(2,5-dimethylphenyl)-                           | C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>               | 243.26    | 7.25        |                                                                |                                                |           |             |
|             | N-[1,2,3-Benzotriazin-4-yl]-N'-<br>methyl urea                                     | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O                | 203.2     | 8.82        |                                                                |                                                |           |             |
| 其他含氮化<br>合物 | Cyclopenta[c]quinolin-4-one,<br>1,2,3,5-tetrahydro-                                | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO                            | 185.22    | 1.79        |                                                                |                                                |           |             |
|             | (Z)-Docos-9-enenitrile                                                             | C <sub>22</sub> H <sub>41</sub> N                             | 319.6     | 1.70        |                                                                |                                                |           |             |
|             | Acetonitrile,2-(2-azulenyl)-                                                       | C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N                              | 167.21    | 5.54        |                                                                |                                                |           |             |
|             | Butanamide,N-methyl-N-(1-met<br>hylethyl)-                                         | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NO                             | 143.23    | 1.51        |                                                                |                                                |           |             |
| 烃类          | 9-Methylheneicosane                                                                | C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>                               | 310.6     | 1.52        | Undecane                                                       | C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>                | 156.31    | 8.33        |
|             | Bicyclobutylidene                                                                  | C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>                                | 108.18    | 7.76        |                                                                |                                                |           |             |

2.4 经济成本分析

不同处理方式对于焦化废水处理的经济分析比较如表 6 所示.

处理焦化废水的成本主要包括化学药剂的消

耗、电力消耗以及膜工艺更换滤膜产生的费用.本研究选用的 Fenton 处理工艺的经济条件下(pH=3.125、Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为 0.7、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/COD 质量比为 1.2,COD 去除率为 70.32%)处理成本为 11.51 元/t,相较于其他处

理成本较高,其主要原因是本研究选用的焦化废水的 COD 偏高.从表 6 可以看出 COD 的高低是影响不同处理方式成本的主要原因.此外,对于 Fenton 处理而言,其中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的用量与 COD 的值有关,COD 值高所需要的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 更多,从而导致成本更高,这也与张

杨<sup>[38]</sup>在低 COD 条件下 Fenton 处理的成本低一致.同时,从表 6 可以看出,本研究的水力停留时间为 0.028d,相较于其他常规处理工艺缩短了 24~70 倍,意味着在相同处理时间下,可以处理更多的焦化废水,提高处理量,增大处理效益.

表 6 焦化废水不同处理方式的经济比较  
Table 6 Economic comparison of different treatment methods of coking wastewater

| 处理方式         | 原水 COD(mg/L) | 出水 COD(mg/L) | 水力停留时间(d) | COD 去除率(%) | 成本(元/t) | 参考文献 |
|--------------|--------------|--------------|-----------|------------|---------|------|
| 优化前          | 5500         | 2149.95      | 0.028     | 60.91      | 14.01   |      |
| 优化后          | 5500         | 1502.05      | 0.028     | 72.69      | 17.91   |      |
| 经济           | 5500         | 1632         | 0.028     | 70.32      | 11.51   |      |
| Fenton       | 228          | 63           | 0.021     | 72.4       | 1.28    | [40] |
| SBR          | 1591         | 335          | 0.67      | 78.9       | 4.28    | [41] |
| A/O-吸附       | 3854         | 43           | 1.6       | 98.8       | 10.86   | [42] |
| A/O-混凝沉淀     | 3677         | 291          | 0.85      | 92.1       | 8.04    | [43] |
| 活性污泥-A/O     | 3650         | 160          | 8         | 95.6       | 5.9     | [6]  |
| 振动膜-萃取-EVAIR | 27000        | 110          | 2         | 99.6       | 84.8    | [44] |
| 蒸发           |              |              |           |            |         |      |

注:经济对比将药品的价格进行统一.

因此,将成本与处理效益综合考虑,Fenton 反应与其他常规工艺相比是预处理焦化废水较为经济的办法.

3 结论

3.1 Fenton 处理焦化废水的最佳条件为 pH=3.5,  $m(\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD})=1.6:1$ ,  $n(\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2)=1:2$ , 反应时间为 40min, COD、BOD<sub>5</sub> 和 TOC 去除率分别达 60.91%、47.87%和 67.01%,同时氨氮和硝酸盐氮的含量也大幅减少.

3.2 采用 BBD 响应曲面法,所得回归方程  $R^2$  值为 0.9374,  $P<0.05$ . 最优条件为 pH=3.19、 $m(\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD})=1.72$ 、 $n(\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2)=0.74$ 、反应时间为 40min, 预测焦化废水 73.29%,实际的 COD 去除率为 72.69%,说明模型可靠.

3.3 经 Fenton 处理后的焦化废水有机物种类由 21 种减少为 14 种.其中,含氮类有机物被完全降解,部分芳香族化合物中的苯环裂解,大部分长链有机物断裂为短链有机物,整体分子量减小.

3.4 Fenton 反应能对焦化废水达到很好的预处理效果,减轻生物单元的处理负荷.COD 含量从 5500mg/L 降低到 1632mg/L 左右,降低了 70.32%,其处理成本约为 11.51 元/t.

参考文献:

[1] 张艺臻.金属氧化物催化电极的制备及其光催化/微生物燃料电池水处理性能研究 [D]. 大连:大连理工大学, 2021.  
Zhang Y Z. Preparation of metal oxide catalytic electrode and its photocatalytic/microbial fuel cell water treatment performance [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.

[2] Zhuang H, Han H, Jia S, et al. Advanced treatment of biologically pretreated coal gasification wastewater using a novel anoxic moving bed biofilm reactor (ANMBBR)-biological aerated filter (BAF) system [J]. Bioresource Technology, 2014,157:223-230.

[3] 赖 鹏,赵华章,倪晋仁.硫酸铁混凝剂处理焦化废水 A/O 工艺出水的研究 [J]. 中国环境科学, 2008,28(3):215-219.  
Lai P, Zhao H Z, Ni J R. Study on treatment of effluent from A/O coking wastewater treatment system by ferric sulphate coagulant [J]. China Environmental Science, 2008,28(3):215-219.

[4] Li J, Yuan X, Zhao H, et al. Highly efficient one-step advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by an integration of coagulation and adsorption process [J]. Bioresource Technology, 2018,247:1206-1209.

[5] 王 娟,刘玉学,范 迪.焦化废水深度处理试验研究 [J]. 环境工程学报, 2009,3(10):1804-1807.  
Wang J, Liu Y X, Fan D. Experimental study on advanced treatment of coking wastewater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009,3(10):1804-1807.

[6] Pitás V, Somogyi V, Kárpáti Á, et al. Reduction of chemical oxygen demand in a conventional activated sludge system treating coke oven wastewater [J]. Journal of Cleaner Production, 2020,273:122482.

[7] Chu H, Liu X, Ma J, et al. Two-stage anoxic-oxic (A/O) system for the treatment of coking wastewater: Full-scale performance and microbial community analysis [J]. Chemical Engineering Journal,

- 2021,417:129204.
- [8] Marañón E, Vázquez I, Rodríguez J, et al. Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale [J]. *Bioresource Technology*, 2008,99(10):4192-4198.
- [9] Zang L, Wan Y, Zhang H, et al. Characterization of non-volatile organic contaminants in coking wastewater using non-target screening: Dominance of nitrogen, sulfur, and oxygen-containing compounds in biological effluents [J]. *Science of The Total Environment*, 2022,837: 155768.
- [10] 阳立平,肖贤明.Fenton 法在焦化废水处理中的应用及研究进展 [J]. *中国给水排水*, 2008,24(18):9-13.
- Yang L P, Xiao X M. Application and research progress of Fenton method in coking wastewater treatment [J]. *China Water Supply and Drainage*, 2008,24(18):9-13.
- [11] Jiang Y, Ran J, Mao K, et al. Recent progress in Fenton/Fenton-like reactions for the removal of antibiotics in aqueous environments [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022,236:113464.
- [12] Gao X, Zhang C, Wang Y, et al. Treatment of membrane concentrated landfill leachate by a heterogeneous electro-Fenton process with an iron-loaded needle coke cathode [J]. *Journal of E Environmental Chemical Engineering*, 2022,10(5):108287.
- [13] Badmus K O, Irakoze N, Adeniyi O R, et al. Synergistic advance Fenton oxidation and hydrodynamic cavitation treatment of persistent organic dyes in textile wastewater [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020,8(2):103521.
- [14] 曾 萍,刘诗月,张俊珂,等.芬顿法深度处理生物处理排水中的四环素抗性基因 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(9):3315-3323.
- Zeng P, Liu S Y, Zhang J K, et al. Fenton method for in-depth treatment of tetracycline resistance genes in biotreated drainage [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(9):3315-3323.
- [15] Shi L, Zhang Y, Zeng C, et al. Zero sludge discharge strategy for Fenton oxidation wastewater treatment technology: Biological regeneration and in-situ cyclic utilization - A feasibility study [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022,376:134259.
- [16] Xu M, Wei J, Chen X, et al. Satisfactory degradation of tetracycline by a pH-universal MnFe-LDH@BC cathode in electric Fenton process: Performances, mechanisms and toxicity assessments [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022,10(5):108409.
- [17] 范铃琴,马 欣,任 静,等.Fenton 氧化去除焦化废水纳滤液中有有机物的研究 [J]. *工业用水与废水*, 2020,51(2):11-16.
- Fan L Q, Ma X, Ren J, et al. Study on the removal of organics from nanofiltration concentration of coking wastewater by Fenton oxidation [J]. *Industrial Water and Wastewater*, 20,51(2):11-16.
- [18] Tyagi M, Kumari N, Jagadevan S. A holistic Fenton oxidation-biodegradation system for treatment of phenol from coke oven wastewater: Optimization, toxicity analysis and phylogenetic analysis [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020,37:101475.
- [19] Verma V, Chaudhari P K. Optimization of multiple parameters for treatment of coking wastewater using Fenton oxidation [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020,13(4):5084-5095.
- [20] 陈 斌.Fenton 法处理焦化废水的试验研究 [J]. *能源环境保护*, 2017,31(5):12-14.
- Chen B. Experimental study on the treatment of coking wastewater by Fenton process [J]. *Energy and Environmental Protection*, 2017,31(5): 12-14.
- [21] Lima V N, Rodrigues C S D, Brandao Y B, et al. Optimisation of the degradation of 4-nitrophenol by Fenton's process [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022,47:102685.
- [22] 黄万金,杜 昱,丁西明,等.垃圾渗沥液处理系统中氮的转化过程分析 [J]. *环境卫生工程*, 2019,27(2):77-80.
- Huang W, Du Y, Ding X et al. Analysis of nitrogen conversion process in waste leachate treatment system [J]. *Environmental Health Engineering*, 2019,27(2):77-80.
- [23] 吴新宇.混凝-Fenton-A/O 工艺强化脱氮处理屠宰废水的效果与机理研究 [D]. 福州:福建师范大学, 2020.
- Wu X. Study on the effectiveness and mechanism of enhanced denitrification of slaughter wastewater by coagulation-Fenton-a/o process [D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2020.
- [24] Jiang W, Zhang W, Li B, et al. Combined fenton oxidation and biological activated carbon process for recycling of coking plant effluent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011,189(1/2):308-314.
- [25] Chu L, Wang J, Dong J, et al. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide [J]. *Chemosphere*, 2012,86(4):409-414.
- [26] Zhang H, Yang J, Yu W, et al. Mechanism of red mud combined with Fenton's reagent in sewage sludge conditioning [J]. *Water Research*, 2014,59:239-247.
- [27] 刘新亮,尹海亮,蔺爱国,等.Fenton 试剂的反应机理及动力学研究进展 [J]. *工业水处理*, 2017,37(5):10-14.
- Liu X L, Yin H L, Lin A G, et al. Research progress on reaction mechanism and kinetics of Fenton reagent [J]. *Industrial Water Treatment*, 2017,37(5):10-14.
- [28] 柏苏北.Fenton 法深度处理焦化废水的试验研究 [D]. 大连:大连海事大学, 2020.
- Bai S B. Advanced treatment of coking wastewater by Fenton process [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2020.
- [29] Deng Y, Englehardt J D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process[J]. *Water research*, 2006,40(20):3683-3694.
- [30] Sayin F E, Karatas O, Özbay İ, et al. Treatment of real printing and packaging wastewater by combination of coagulation with Fenton and photo-Fenton processes [J]. *Chemosphere*, 2022,306:135539.
- [31] 彭 媛,赵朋飞.响应曲面法优化感应电芬顿处理活性红 X-3B 废水 [J]. *当代化工*, 2022,51(5):1014-1019.
- Peng Y, Zhao P F. Treatment of reactive red X-3B wastewater by response surface method [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 202, 51(5):1014-1019.
- [32] Guo Y, Xue Q, Zhang H, et al. Treatment of real benzene dye intermediates wastewater by the Fenton method: characteristics and multi-response optimization [J]. *RSC advances*, 2018,8(1):80-90.
- [33] 左晨燕,何 苗,张彭义,等.Fenton 氧化/混凝协同处理焦化废水生物出水的研究 [J]. *环境科学*, 2006,(11):2201-2205.
- Zuo C Y, He M, Zhang P Y, et al. Synergistic treatment of biological effluent from coking wastewater by Fenton oxidation/coagulation [J]. *Environmental Science*, 2006,(11):2201-2205.
- [34] Ribeiro J P, Marques C C, Portugal I, et al. Fenton processes for AOX removal from a kraft pulp bleaching industrial wastewater:

- optimisation of operating conditions and cost assessment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020,8(4):104032.
- [35] Ramos J M P, Pereira-Queiroz N M, Santos D H S, et al. Printing ink effluent remediation: A comparison between electrochemical and Fenton treatments [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019,31: 100803.
- [36] Munoz M, Pliego G, de Pedro Z M, et al. Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of sawmill wastewater [J]. *Chemosphere*, 2014,109:34-41.
- [37] Wang C, Liu Y, Huang M, et al. A rational strategy of combining Fenton oxidation and biological processes for efficient nitrogen removal in toxic coking wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 363:127897.
- [38] Chen Q, Lü F, Zhang H, et al. Where should Fenton go for the degradation of refractory organic contaminants in wastewater? [J]. *Water Research*, 2022:119479.
- [39] Rodríguez S, Lorenzo D, Santos A, et al. Comparison of real wastewater oxidation with Fenton/Fenton-like and persulfate activated by NaOH and Fe (II) [J]. *Journal of environmental management*, 2020, 255:109926.
- [40] 张 杨.焦化废水深度处理工艺研究 [D]. 北京:北京建筑大学, 2020.  
Zhang Y. Research on deep treatment process of coking wastewater [D]. Beijing: Beijing Architecture University, 2020.
- [41] 金学文,李恩超,吕树光,等.宝钢焦化废水处理脱氮研究与实践 [J]. *环境工程学报*, 2014,8(5):1965-1969.  
Jin X W, LI E C, Lv S G, et al. Research and practice on nitrogen removal from coking wastewater of Baosteel [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014,8(5):1965-1969.
- [42] 李朝明,曹 俊,周宁莉,等.江西某焦化废水处理工程实例 [J]. *水处理技术*, 2021,47(11):133-135,140.  
Li C M, Cao J, Zhou N L, et al. An example of a coking wastewater treatment project in Jiangxi Province [J]. *Water Treatment Technology*, 2021,47(11):133-135,140.
- [43] 皮科武,罗永强,龚文琪.混凝沉淀工艺处理酚、氰废水工程实例 [J]. *湖北工业大学学报*, 2009,24(1):17-19.  
Pi K W, Luo Y Q, Gong W Q. Treatment of phenol and cyanide wastewater by coagulation and precipitation process [J]. *Journal of Hubei University of Technology*, 2009,24(1):17-19.
- [44] 陈 浩.焦化厂粗酚精制废水零排放处理工程实例 [J]. *工业水处理*, 2020,40(12):115-118.  
Chen H. Zero discharge treatment project of crude phenol refining wastewater in coking plant [J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(12):115-118.

**作者简介:** 冉玉芳(1996-),女,重庆酉阳人,助理工程师,学士,主要从事废水处理工艺研究.发表论文 2 篇.1932568689@qq.com.