

二氧化氯和芬顿构建的分级氧化体系深度处理焦化废水研究

张馨云, 黄闻宇

广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁

收稿日期: 2025年4月5日; 录用日期: 2025年5月6日; 发布日期: 2025年5月15日

摘要

以某焦化厂焦化废水生化出水为研究对象, 筛选出由二氧化氯(ClO_2)和芬顿(Fenton)构建的分级氧化体系法进行深度处理, 研究pH、 ClO_2 浓度以及Fenton试剂投加量、配比对废水COD去除效果的影响。得到分级氧化体系深度处理焦化废水的最佳条件为: H_2O_2 和COD质量比为1.6、50 mg/L ClO_2 、pH = 8 和 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+}) = 3:1$, 反应时间60 min, 在此条件下COD的去除率为93.32%, 处理后出水水质满足《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB16171-2012)表2的直接排放限值。同时自由基捕获实验表明分级氧化体系中羟基自由基($\cdot\text{OH}$)起主导氧化作用。焦化废水生化出水处理前后的GC-MS结果表明: 分级氧化体系能去除焦化废水生化出水中芳香蛋白类物质和大部分类腐殖酸物质, 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, 并部分矿化。

关键词

二氧化氯, 芬顿, 焦化废水生化出水, 高级氧化, COD去除率

Study on the Advanced Treatment of Coking Wastewater by a Hierarchical Oxidation System Built with Chlorine Dioxide and Fenton

Xinyun Zhang, Wenyu Huang

School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning Guangxi

Received: Apr. 5th, 2025; accepted: May 6th, 2025; published: May 15th, 2025

文章引用: 张馨云, 黄闻宇. 二氧化氯和芬顿构建的分级氧化体系深度处理焦化废水研究[J]. 材料科学, 2025, 15(5): 934-945. DOI: 10.12677/ms.2025.155098

Abstract

The biochemical effluent of coking wastewater of a coking plant was selected as the research object, and the fractional oxidation system method constructed by ClO_2 and Fenton was selected for further treatment, and the effects of pH, ClO_2 concentration, dosage and ratio of Fenton reagent on COD removal were studied. The optimal conditions for the advanced treatment of coking wastewater by the hierarchical oxidation system are as follows: The mass ratio of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ (mass ratio) = 1.6, 50 mg/L ClO_2 , pH = 8 and $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+}) = 3:1$, and the reaction time is 60min. Under these conditions, the COD removal rate is 93.32%. The treated effluent meets the direct emission limit in Table 2 of the Pollutant Discharge Standard for the Coking Chemical Industry (GB16171-2012). The experiment of free radical capture shows that hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) plays a leading role in the hierarchical oxidation system. The GC-MS results before and after the biochemical effluent treatment of coking wastewater showed that the hierarchical oxidation system could remove most of the aromatic protein substances and humic acid substances in the biochemical effluent of coking wastewater, the nitrogenous organic matter was completely degraded, the benzene ring in some aromatic compounds was cracked, most of the long chain organic matter was broken into short chain organic matter, the overall molecular weight was reduced, and part of the mineralized.

Keywords

Chlorine Dioxide, Fenton, Biochemical Effluent from Coking Wastewater, Advanced Oxidation, Cod Removal Rate

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

焦化废水是在炼焦、煤气净化及化工产品回收精制等生产过程中产生的大量工业废水[1]。焦化废水经过生化处理后, COD、色度、浊度仍然偏高, 普遍难以满足新修订的《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012)。高级氧化技术(AOPs)是深度处理焦化废水的常用方式, 主要包括基于自由基反应的 AOPs 和基于非自由基反应的 AOPs [2]。其中 Fenton 氧化法具有实际操作简单、无需复杂的设施设备、在自然压力和温度下就可以发生反应, 且与其他 AOPs 相比反应时间最短等优势, 因而被广泛使用。但其自身仍具有难以突破的缺点, 例如 pH 应用范围窄, 药剂投加大, 成本高等[3]。这些特点使得 Fenton 氧化法既可以作为单独的水处理系统对焦化废水进行深度处理, 也能够与其他水处理系统联用。

ClO_2 是一种广谱消毒剂, 同时具有强氧化性能, 这得益于其化学共轭结构及独特的电子转移机制[4], 与其他氧化剂(如 HClO 和 O_3)相比, ClO_2 具有更高的选择性。 ClO_2 可与废水中具有富电子基团的有机物进行氧化还原反应, 能够有效降解有机物质, 并且不产生具有“三致”作用的卤乙酸(HAAs)、三卤甲烷(THMs)等有机卤代物[5]。此外, 二氧化氯对废水中的微生物也有一定的灭活作用, 但二氧化氯对于废水中不具有富电子基团的有机物处理效果较差[6], 较高的选择性使得 ClO_2 对有机物的氧化处理范围较窄。

结合二氧化氯氧化法与 Fenton 氧化法的优缺点, 本研究将两种氧化法联用, 首先采用 ClO_2 预氧化水中的一部分有机污染物, 再利用 Fenton 氧化法针对前期 ClO_2 无法氧化的污染物进行降解。构建分级氧化体系后, 利用单因素实验, 探究其对焦化废水的深度净化性能, 并根据 GC-MS 实验结果评估其对焦化废

水生化出水中的有机物的降解效果。实验结果对同类型有机污染物的降解具有一定参考价值, 更为进一步完善焦化废水深度处理技术提供理论支撑。

2. 材料与方法

2.1. 实验水质

本实验所用焦化废水生化出水取自山西省某焦化废水污水处理站生化处理出水, 其水质指标为: 356 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ COD、140~160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SS、28 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4^+-N 、 $895 \pm 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- 、pH 为 8.2、260 倍色度。

2.2. 实验试剂

ClO_2 (有效质量浓度为 99%广西艾科宁消毒科技有限公司); 叔丁醇(TBA)、苯醌(BQ)、次氯酸钠(NaClO)、过一硫酸盐(PMS), 硫酸, 成都市科隆化学品有限公司; 硫酸银、30% H_2O_2 、氯化铵, 天津欧博凯化工有限公司; 七水合硫酸亚铁、氢氧化钠、氯化钠、硫酸汞、重铬酸钾、二氯甲烷, 天津大茂化学试剂厂; 甲醇, Fisher chemical。所有化学品均为分析级及以上, 可直接使用, 无需进一步净化。

2.3. 实验方法

取 100 mL 的焦化废水生化出水置于 200 mL 的三角瓶中, 然后将三角瓶置于转速为 180 r/min 的 25℃ 恒温磁力搅拌器中反应, 每隔一定时间取样, 并用 0.45 μm 滤膜过滤上清液, 测定反应后水样的 COD, 每组实验重复 3 次取平均值。

筛选预氧化技术: 取 100 mL 废水加入反应容器中, 分别加入一定量的 NaClO 、PMS、 ClO_2 反应 10 min 后, 调节 pH 至 3, 加入 Fenton 试剂, 再反应 20 min~110 min。以上各个体系均反应 2 h, 在 0、30、60、90、120 min 后收集样品, 进行 COD 测定。每组实验平行 2 次。

Fenton 氧化法: 取 100 mL 废水加入反应容器中, pH 调节至 3, 加入一定量 FeSO_4 和质量分数 30% 的 H_2O_2 , 磁力搅拌器搅拌一定的时间后, 取样检测 COD 的含量。设计单因素实验讨论时间、 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比等因素对焦化废水的影响。

ClO_2 氧化法: 取 100 mL 废水加入反应容器中, 后加入自制的 ClO_2 溶液(二元药剂常温混合配制), 磁力搅拌器搅拌一定的时间后, 取样检测 COD 的含量。设计单因素实验讨论 ClO_2 浓度和初始 pH 对焦化废水的影响。

分级氧化体系条件优化: 取 100 mL 废水加入反应容器中, 先加入一定量的 ClO_2 溶液, 磁力搅拌反应 10 min, 后加入固定摩尔配比的 Fenton 试剂在磁力搅拌器下反应 50 min, 取上层清液测定 COD。讨论 ClO_2 浓度、 Fe^{2+} 和 H_2O_2 摩尔比和初始 pH 三个单因素对降解焦化废水的影响。

2.4. 分析方法

化学需氧量(COD)采用重铬酸钾微波消解法测定[7]; pH 检测通过 STARTER 2100/3C 型号的 pH 计完成; 色度使用水质色度的测定 - 铂钴比色法(GB/T 11 903-1989)进行测定; 氨氮使用水质氨氮的测定 - 纳氏试剂分光光度法(HJ 535-2009)进行测定; Cl^- 浓度由离子色谱仪检测, GC-MS 的样品由二氯甲烷萃取后通过真空旋转蒸发仪 30℃ 下蒸发浓缩至 1 mL~2 mL 转移进液相瓶制得, 使用气相色谱 - 质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司, 5975 C), 色谱柱选用 HP-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm), 进样口温度 280℃, 进样体积为 0.4 μL , 载气为高纯氮气, 流速 1 mL/min, 不分流。升温方式: 50℃ 保持 5 min, 由 5℃/min 升至 230℃, 保持 2 min。MS 溶剂延迟 3 min, 扫描质量数范围为 10~800。EI 源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 230℃; 四极杆 150℃; 扫描模式为 Scan; 扫描质量范围为 20 u~500 u。将范围内的所有分子计算为 $n = 1.87 \times 32 \text{ san}$ [8]。

3. 结果与讨论

3.1. 深度处理技术筛选

分别运用 Fenton 法、NaClO-Fenton 法、PMS-Fenton 法和 ClO_2 -Fenton 法对焦化废水生化出水进行深度处理, 根据三种氧化剂与芬顿法联用后的联合手段对废水 COD 的处理结果, 选择其一构建分级氧化体系。

(1) Fenton 法

Fenton 法作为废水预处理最常用的技术, 对许多废水处理均能取得优异的处理效果。由图 1 可知, 焦化废水 COD 去除率随反应时间增加, 在 60 min 后 COD 基本不变, COD 去除率在 60 min 时达到最高为 61.33%, 但仍不符合标准, 因此仍需要进一步的处理。根据实验结果, 在后续实验中, 将芬顿反应时间控制为 60 min。

(2) NaClO-Fenton 法

NaClO 是水处理过程中一种常用的强氧化剂, 对废水有独特的净化作用[9]。采用 NaClO 强化芬顿法去除废水中有机物, 促进 Fe^{2+} 循环产生并持续催化 H_2O_2 [10], 如图 1 所示, NaClO-Fenton 法较 Fenton 法能够更有效去除 COD, COD 降解率在反应 60 min~120 min 时, 基本达到最大值, 为 72.93%~74.78%。

(3) ClO_2 -Fenton 法

ClO_2 -Fenton 法是采用 ClO_2 预氧化废水后, 再使用芬顿法进行后续氧化的方法。 ClO_2 与其它氧化剂相比有许多优越之处, 如成本低, 氧化性强, 是一种绿色氧化剂, 而且还具有脱色除臭、灭菌作用[11]。由实验结果可知, ClO_2 和 Fenton 构建的分级氧化体系用于深度处理焦化废水时, COD 去除率在反应 60 min 后最高达到 93.22%, COD 降为 24.7 mg/L, 符合《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB16171-2012)表 2 的直接排放限值。经对比, ClO_2 在实验中相对其他两种氧化剂对深度处理焦化废水有更好的效果, 因此选择 ClO_2 作为分级氧化的预氧化手段。

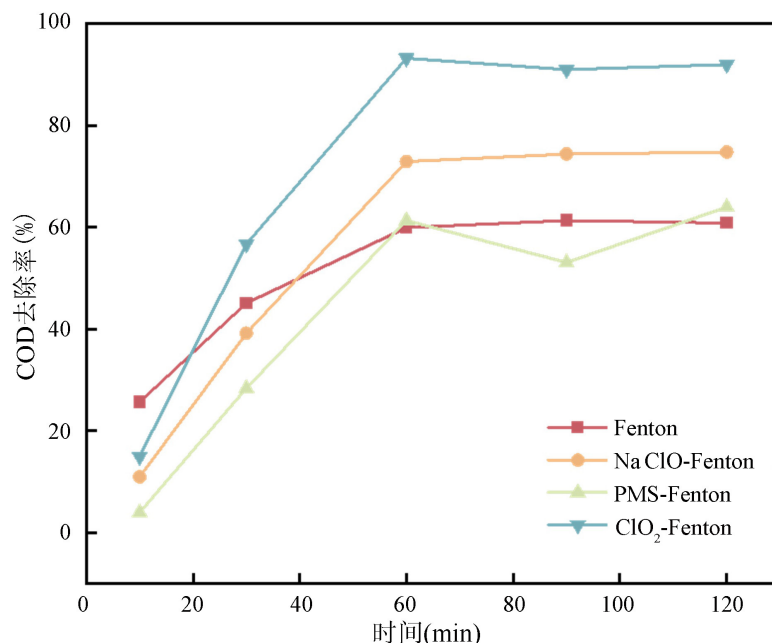


Figure 1. Influence of different advanced treatment techniques on COD removal rate
图 1. 不同深度处理技术对 COD 去除率的影响

综上结果分析, 由 ClO_2 预氧化后再进行 Fenton 氧化的分级氧化体系对焦化废水生化出水的处理效果最佳, 且反应基本在 60 min 时达到最佳去除效果, 因此在后续的条件优化实验中, 不再单独考虑时间因素, 仅分析 Fenton 试剂配比、投加量, ClO_2 浓度, pH 等重要因素对分级氧化体系处理焦化废水的影响。

3.2. ClO_2 单独处理焦化废水

使用控制变量法探究二氧化氯的浓度和初始 pH 对焦化废水的处理效果影响, 取相应的自制 ClO_2 母液, 分别配制浓度为 20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、300 mg/L、500 mg/L、600 mg/L 的 ClO_2 溶液 100 mL 置于磨口锥形瓶中, 加入转子, 用相应玻璃塞密封, 避光, 置于磁力搅拌器上反应, 在 30 min 后取样, 取上清液进行 COD 测定。每组实验平行 2 次。结果如图 2 所示。

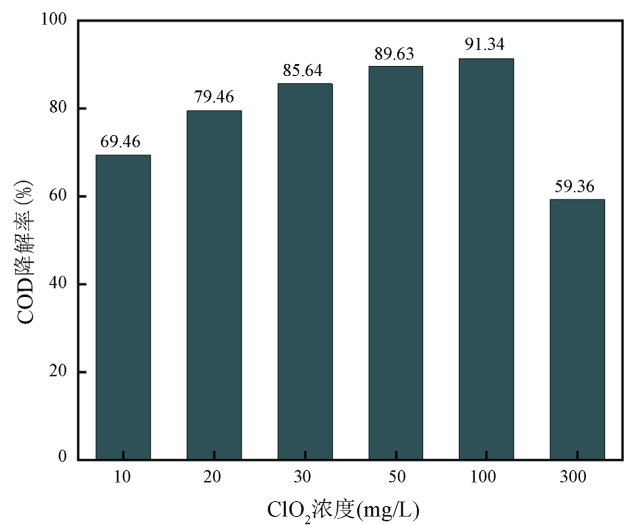


Figure 2. Removal rate of COD at different ClO_2 concentrations
图 2. 不同 ClO_2 浓度下, COD 的去除率

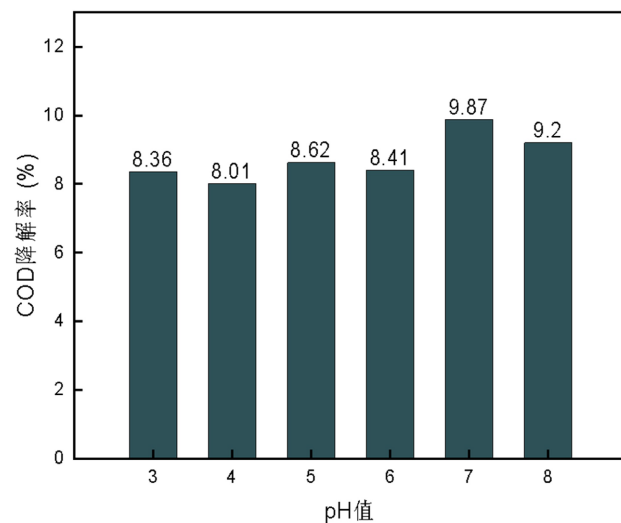


Figure 3. Removal rate of COD at different pH
图 3. 不同 pH 下 COD 的去除率

配制 6 份浓度为 100 mg/L 的 ClO_2 溶液 mL 置于磨口锥形瓶中, 调节 pH 为 3、4、5、6、7、8, 分别加入焦化废水 100 mL, 加入转子, 密封避光, 置于磁力搅拌器上反应, 30 min 后取样, 进行 COD 检测。重复进行 2 次实验, COD 降解率结果如图 3 所示。

由图 2 和图 3 可知, 使用控制变量法, 在其它条件不变的情况下, 分别改变 ClO_2 溶液浓度和 pH 时, 焦化废水的降解率都很低, 均处于 10% 以下且所有实验组的 COD 降解率区别不大; 说明单独的 ClO_2 处理法难以有效降解焦化废水中的有机物, 原因可能是整个溶液中二氧化氯及其歧化产物的单位体积浓度小[12], 以致难以有效地与废水中的污染物反应, 从而影响了处理效果。但在碱性条件下, ClO_2 的氧化效果仍较优于酸性条件, 这可能是因为 ClO_2 的氧化还原电位与 pH 呈线性关系, 当 pH 每增加 1, 其氧化还原电位增加 0.062 V, 因此 ClO_2 氧化能力也随之增加[13]。研究用水的 pH 为 8.2, 因此在后续实验中, 加入 ClO_2 前无需调节初始 pH 值。

3.3. Fenton 单独处理焦化废水

取 H_2O_2 溶液 10 mL, 分别取 100 mL 废水并调节初始 pH 为 3, H_2O_2 和 COD 质量比为 1:3, 固定反应时间为 60 min。调节 Fe^{2+} 和 H_2O_2 摩尔比为 1:8、1:5、1:3、1:2、1:1 和 2:1, 进行 Fenton 氧化实验, 每组实验平行 2 次。结果如图 4 所示。

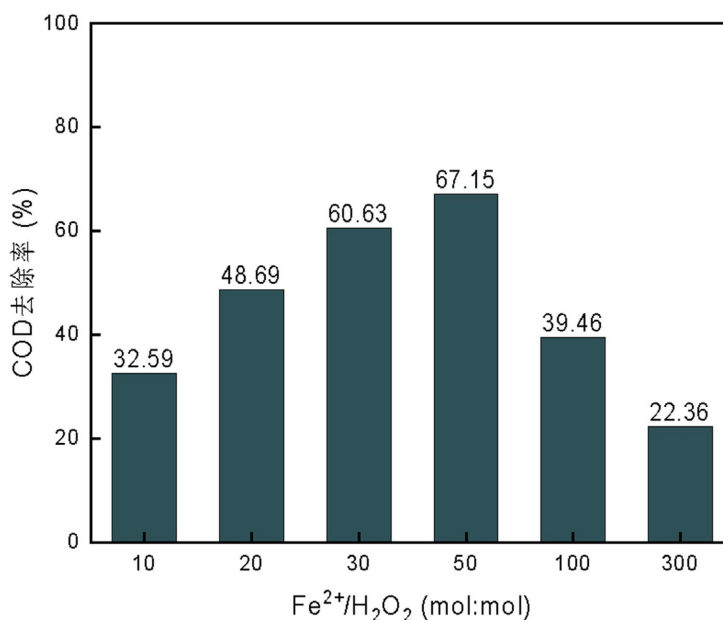


Figure 4. Influence of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (molar ratio) on COD removal in coking wastewater

图 4. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (摩尔比) 对焦化废水 COD 去除率的影响

Fe^{2+} 作为芬顿体系的催化剂, 其浓度影响 $\cdot\text{OH}$ 产生的数量和速度[14]。如图 4 所示, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (摩尔比) 从 1:8 增大到 2:1 时, COD 的去除率先增大后减小。在摩尔比从 0.125 增至 0.5 时, COD 去除率不断上升, 在 0.5 时达到最大去除率为 67.15%。这主要是由于, Fe^{2+} 在体系中作为催化剂, 当投加量低时不利于反应的进行, 随着 Fe^{2+} 投加量的增加, 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的氧化分解, 最终导致 COD 值降低。但当 Fe^{2+} 的投加量进一步增加时, 过量的 Fe^{2+} 可能会导致 H_2O_2 分解过快, 从而在短时间内大量产生羟基自由基[15]。这些 $\cdot\text{OH}$ 无法及时与焦化废水中的有机物反应, 相互之间还可能发生自由基反应, 从而影响处理效果。由于 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的摩尔比为 1:3 和 1:2 时 COD 降解率差

距较小, 出于节省药剂的目的, 在后续实验中, 将实验条件设置为 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的摩尔比为 1:3, 反应时间为 60 min。

3.4. 分级氧化体系处理焦化废水

由上述实验结果可知, ClO_2 法和 Fenton 法在深度处理焦化废水时最佳反应时间可以确定为 10 min 和 60 min, 因此在分级氧化体系单因素探究实验中, 首先用 ClO_2 预氧化进行 10 min 后, 加入 Fenton 试剂进一步氧化 50 min。采用控制变量法, 探究在分级氧化体系中 ClO_2 浓度、Fenton 投加量和初始 pH 对焦化废水 COD 降解率的影响, 以得出最佳实验条件。

(1) ClO_2 浓度

固定 Fenton 试剂 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的摩尔比为 1:3, H_2O_2 的初始投加量为 0.47 mL, 取自制 ClO_2 溶液, 分别配制浓度为 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 的 ClO_2 溶液进行实验, 结果如图 5 所示。

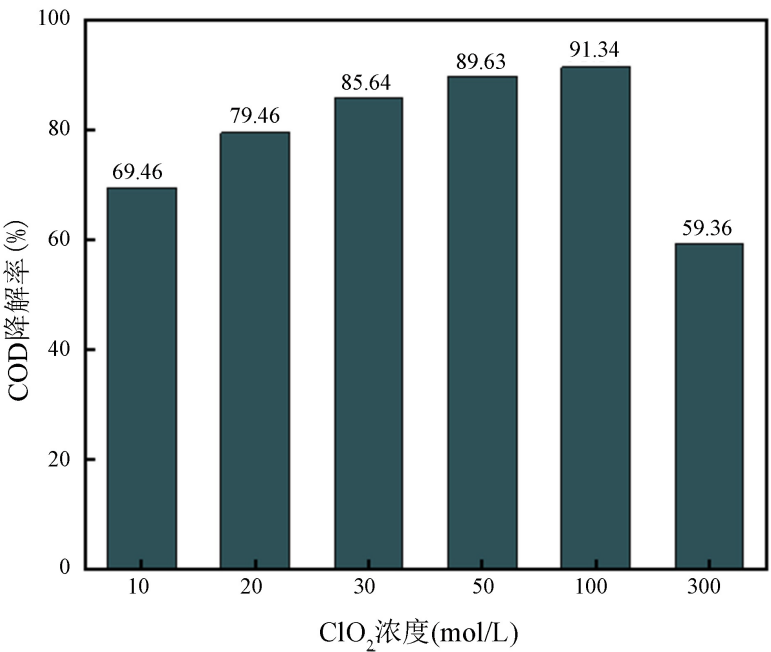


Figure 5. Influence of different initial ClO_2 concentrations on COD degradation rate of coking wastewater
图 5. 不同初始 ClO_2 浓度对焦化废水 COD 降解率的影响

如图 5 所示, 随着 ClO_2 浓度的增加, 体系中 COD 的降解率也随之增加, 且对比与单独的 Fenton 处理, COD 降解效果更好。在 ClO_2 浓度为 100 mg/L 时, COD 去除率最高达到了 91.34%。但当 ClO_2 浓度增加到 300 mg/L 时, COD 去除率却出现了明显的下降, 为 59.36%, 低于单独芬顿处理的效果。这可能是由于当进一步提升 ClO_2 投加量时, ClO_2 溶于水后发生歧化反应[16], 生成 $\text{ClO}_2\cdot$ 、 ClO_2^{2-} 等物质, 进一步与体系中的有机污染物抢夺 Fenton 试剂产生的 $\cdot\text{OH}$, 因此出现抑制反应的现象。由于 ClO_2 浓度为 50 mg/L 时, COD 去除率与 100 mg/L 时差距不大, 为了节省药品, 在后续实验中选择 ClO_2 投加浓度为 50 mg/L。

(2) Fenton 投加量

固定 ClO_2 投加浓度为 50 mg/L, Fe^{2+} 和 H_2O_2 摩尔比为 1:3, 调节 H_2O_2 和 COD 的质量比为 1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0, 每组实验平行 2 次。结果如图 6 所示。

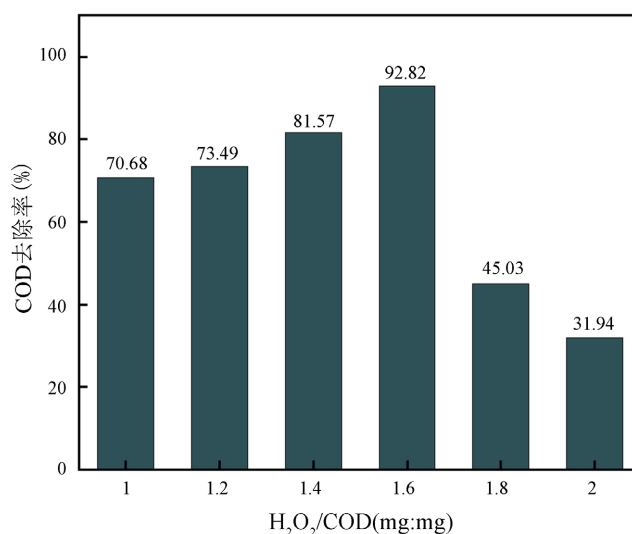


Figure 6. Influence of H₂O₂/COD (mass ratio) on COD removal rate of coking wastewater

图 6. H₂O₂/COD(质量比)对焦化废水 COD 去除率的影响

H₂O₂ 的投加量被认为是 Fenton 氧化反应中的关键控制因素[17]。如图 4 所示, 随着 Fenton 氧化反应体系中 H₂O₂/COD 质量比的增大, COD 的去除率先增大后减小; 在 H₂O₂/COD 质量比为 1.6 时, COD 去除率最高达到 88.64%。分析原因可能是, 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 H₂O₂ 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 H₂O₂ 投加量继续增加至 2:1, COD 的去除率反而下降。这可能是由于 H₂O₂ 在产生 $\cdot\text{OH}$ 的同时, 也进一步促进 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的转化[18]。Fe³⁺ 的催化能力弱于 Fe²⁺, 因此整个反应会抑制 $\cdot\text{OH}$ 的产生[19]。

(3) 初始 pH

固定 ClO₂ 投加浓度为 50 mg/L, Fe²⁺ 和 H₂O₂ 摩尔比为 1:3, H₂O₂ 和 COD 的质量比为 1.6, 调节 pH 为 3、5、7、8、9, 结果如图 7 所示。

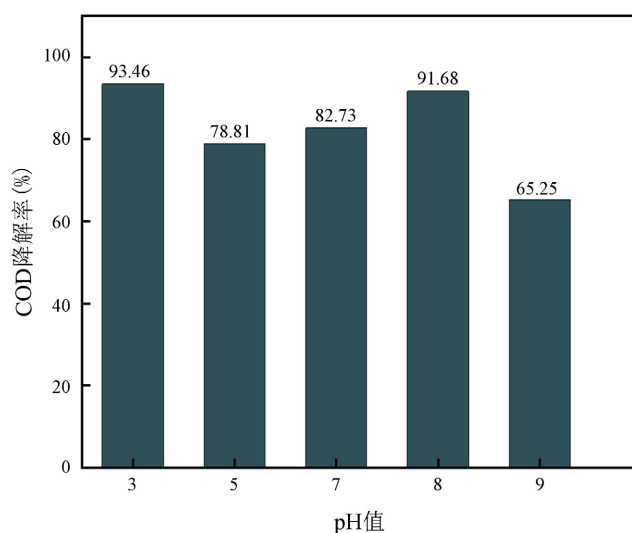


Figure 7. Effect pH on COD removal rate of coking wastewater

图 7. 初始 pH 对焦化废水 COD 去除率的影响

如图 7 所示, 初始 pH 的变化对分级氧化体系降解焦化废水 COD 的影响并不显著。在分级氧化体系中不仅要考虑初始 pH 对 ClO_2 氧化反应的影响, 后续的 Fenton 反应对体系 pH 的要求仍有要求。实验中发现, 当初始 pH 为 8 时, 在 10 min 的 ClO_2 氧化结束后, 体系的 pH 会降为 3 左右, 正好是 Fenton 反应的最适 pH, 且焦化废水的初始 pH 即为 8.2, 无需额外调节。pH 下降的原因可能是由于 ClO_2 与水的歧化作用, 反应 $\text{HOOClO} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OOCLO}^-$ 正向进行产生大量氢离子, 导致水体的酸性增加[20]此分级氧化体系在氧化焦化废水中体现出了无需调节 pH 即可达到最优降解效率的优势。

3.5. 自由基猝灭实验

在 Fenton 体系中可以产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基(O_2^-), 叔丁醇(TBA)和苯醌(BQ)能分别屏蔽这两种自由基, 因此, 分别向体系中加入过量的 BQ 与 TBA, 对比废水 COD 的降解效果, 进而鉴定体系中的 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2^- 的氧化主导地位。结果如图 8 所示。

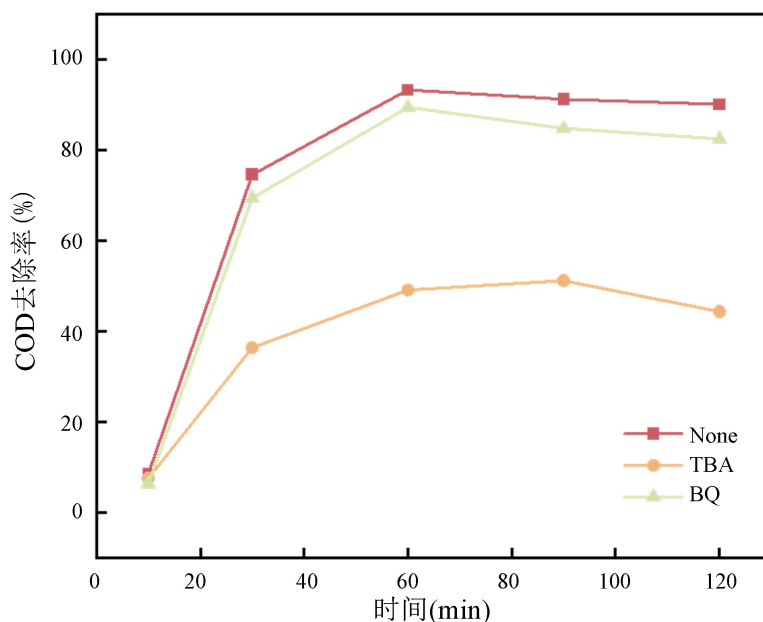


Figure 8. Effect of tert-butanol and benzoquinone on COD degradation

图 8. 叔丁醇和苯醌对体系 COD 降解的影响

由图 8 可看出, 体系中 BQ 与 TBA 的加入均可抑制焦化废水 COD 的降解, 且引入 TBA 的降解抑制效果明显强于引入 BQ 的降解抑制效果, 可说明体系内 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2^- 均存在, 其中 $\cdot\text{OH}$ 占主导作用。这一结论与在传统 Fenton 体系中一致, 但是在分级氧化体系中, TBA 的抑制效果强于在 Fenton 体系中的抑制效果, 说明该分级氧化体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 数量多于 Fenton 体系, 侧面说明了 ClO_2 加入后促进了芬顿体系产生 $\cdot\text{OH}$ 。

3.6. GC-MS 结果分析

根据上述单因素实验结果, 在室温下, 按照初始 pH 为 8.0, 333 mg/L 的 H_2O_2 用量, 200 mg/L 的 Fe^{2+} 投加量, 反应时间为 60 min 的最佳实验参数, 用分级氧化体系对焦化废水二沉池出水进行深度处理。对实验处理前后水样进行 GC-MS 检测, 并将所得的色谱图通过 NIST 数据库比对后进行分析。并在归一化剖析并计算各有机物的峰面积的基础上, 拣取其中超过最大组分面积百分之五的紧要有机物色谱峰。按

最高匹配率原则(30%)通过比对 NIST 库确定各种有机物种类及其比重, 并依据其保留的时间顺序列于下表 1 与表 2 中[21]。

Table 1. Main organic components in wastewater before treatment by hierarchical oxidation system

表 1. 分级氧化体系处理前废水中主要有机成分

保留时间	有机物名称	面积归一化百分比(%)
11.3674	2,4-二叔丁基苯酚	3.0473
11.4307	2,6-二叔丁基对甲酚	6.9551
13.5096	十八烷	2.8587
14.0744	邻苯二甲酸二丁酯	4.9849
14.2497	十六烷基二甲基叔胺	11.3737
14.7073	邻苯二甲酸二异丁酯	6.4265
16.7911	正二十三烷	8.0309
17.9693	2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	14.1152
19.6831	3-甲基十七烷	15.0037

Table 2. Main organic components in wastewater treated by fractional hierarchical oxidation

表 2. 分级氧化体系处理后废水中主要有机成分

保留时间	有机物名称	面积归一化百分比(%)
10.958	2,4-二叔丁基酚	4.14
13.071	甲酸	24.03
13.727	正十六烷	13.14
13.792	十六烷基二甲基叔胺	15.28
17.975	草酸	27.36
18.969	邻苯二甲酸二丁酯	16.05

由表 1 可以看出, 焦化废水二级出水中含有大量包括芳香族化合物、长链烷烃、邻苯二甲酸酯类、胺类在内的难以生物降解的有机物。从表 2 可知, 经分级氧化法深度处理后, 主要有机物污染物含量有所下降, 并转换为更小分子的有机物。如长链烷烃断裂成短链烷烃, 产生小分子酸如甲酸、草酸等。这表明经分级体系氧化后废水中的有机物种类和含量均有所降低, 出峰时间较早的酚类、链烃、醛、酯类等物质被氧化的效果较明显, 出水中主要是低分子的有机酸和邻苯二甲酸二丁酯以及短链烷烃。这一结果显示, 本研究构建的分级氧化法对于焦化废水的深度处理不失为行之有效的方法。

4. 结论

1) 对比 Fenton 法、NaClO-Fenton 法和 ClO₂-Fenton 法, 筛选出处理效果最佳的 ClO₂-Fenton 法作为焦化废水的深度处理技术。且结果表明, 该技术可以有效降低废水的 COD 和色度。

2) 通过单因素实验得出分级氧化体系最佳实验条件为 H₂O₂ 和 COD 质量比为 1.6、50 mg/L ClO₂、pH=8 和 n(H₂O₂):n(Fe²⁺)=3:1, 反应时间 60 min, 该条件下废水 COD 去除率达到 93.32%。处理后 COD 指标浓度为 24.38 mg/L, 可满足 GB 16171-2012《炼焦化学工业污染物排放标准》的排放要求。

3) 自由基猝灭实验表明, 在该体系中, 羟基自由基起主要的氧化作用, 同时超氧自由基也有一定的贡献。且相较于单独的 Fenton 体系, 分级氧化体系中 $\cdot\text{OH}$ 的作用更明显。

4) 通过 GC-MS 的分析, 焦化废水二级出水中含有大量包括芳香族化合物、长链烷烃、邻苯二甲酸酯类、胺类在内的难以生物降解的有机物。经分级氧化法深度处理后, 废水中的有机物种类和含量均有所降低, 其中酚类、链烃、醛、酯类等物质被氧化的效果较明显, 出水中主要是低分子的有机酸和邻苯二甲酸二丁酯。

5. 展望和建议

本论文研究了 ClO_2 和 Fenton 构建的分级氧化体系对某焦化厂生化出水的处理效果, 通过实验模拟证明了该体系行之有效。同时探讨了体系运用在实际生产中的优势, 如用分级氧化体系处理, 一般反应 60 min 即可, 而常见 H_2O_2 的参与的氧化有的需要数小时甚至更多才能达到理想的处理效果[22]。且由于前文提到的 pH、 H_2O_2 用量等限制, 相比之下, 引入了 ClO_2 的联合氧化处理技术更凸显其优势, 因此本文构建的分级氧化技术在焦化废水的深度处理中有理想的应用前景。

但对于体系中二氧化氯预氧化是如何影响后续的芬顿氧化效率的机制研究仍有欠缺。在这方面有不少学者做过相关研究, 如刘源月[23]通过 GC-MS 对二氧化氯处理前后的制药废水做有机物成分变化分析, 发现 ClO_2 能在常温常压下氧化降解醇、多环芳烃、苯胺等。其反应机理为脱氢反应, 氧化苯酚、脂肪胺、烯烃、多环芳烃和亚硝基化合物遵循单电子转移机理。由于制药废水中含有的难降解有机物种类与焦化废水有相似之处, 因此在本文后续的研究中亦可借鉴研究方法, 继续深入研究分级氧化技术对于特征有机污染物的氧化机制, 可以结合处理出水前后有机物种类分析和量子轨道理论计算等方法, 分析出经分级氧化体系处理后的特征有机物降解路径, 为高浓度、难降解的有机废水的降解处理提供解决思路和理论基础。

参考文献

- [1] 李泽乙, 廖常盛, 柴云, 等. 焦化废水生化尾水特征及其深度处理技术进展[J]. 工业水处理, 2024, 44(3): 10-23.
- [2] 王华东. 焦化废水深度处理技术综述[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(5): 23.
- [3] 张博雯, 纪奕辉, 王春春, 等. Fenton 法处理高浓度焦化废水对 COD 影响因素的探究[J]. 广东石油化工学院学报, 2017, 27(3): 27-30.
- [4] 周琳. Fenton 高级氧化法深度处理焦化废水的试验研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [5] 林金华. Fenton 氧化法和过硫酸盐氧化法深度处理焦化废水对比研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- [6] 李发旺, 李赞忠, 王少青. 组合氧化法深度处理煤制甲醇污水的实验研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(7): 59-62.
- [7] 齐亚兵, 许鹏飞, 冉佳城, 等. 芬顿氧化法用于煤化工含酚废水的深度处理[J]. 能源化工, 2019, 40(6): 59-62.
- [8] 汪应灵. 双氯芬酸在二氧化氯、高铁酸盐作用下的降解机制、产物及毒性研究[D]: [博士学位论文]. 新乡: 河南师范大学, 2015.
- [9] 钟晚生. 不同影响因素对 Fenton 氧化法处理甲醛废水的效果研究[J]. 江西化工, 2017(5): 119-121.
- [10] 蔡永鑫, 陈汉棣, 赵思佳, 等. 二氧化氯降解磺胺甲恶唑的反应机理研究[J]. 环境化学, 2024, 43(10): 3515-3526.
- [11] 曹向禹, 崔崇威. 二氧化氯对水中二价铁离子的氧化动力学[J]. 环境工程学报, 2012, 6(11): 3989-3993.
- [12] 方阳. 含苯酚有机废水微波联合二氧化氯催化氧化处理技术[J]. 化学工程师, 2023, 37(5): 43-46.
- [13] 王安隆. 二氧化氯降解二甲苯效能及机理研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 中北大学, 2023.
- [14] 郭诺玮, 余太平, 谭斌, 等. 分级氧化-絮凝耦合工艺同步降解焦化废水[J]. 中国给水排水, 2020, 36(16): 116-120+125.
- [15] 张玉红, 张盾超, 宋秀兰, 等. 碱激活 PMS 氧化法协同 SBBR 深度处理焦化废水研究[J]. 工业水处理, 2024,

- 44(6): 94-100.
- [16] 柏苏北. Fenton 法深度处理焦化废水的试验研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连海事大学, 2020.
- [17] Leszczyński, J. (2018) Treatment of Landfill Leachate by Using Fenton and Photo-Fenton Processes. *Journal of Ecological Engineering*, **19**, 194-199. <https://doi.org/10.12911/22998993/89824>
- [18] Sayın, F.E., Karatas, O., Özbay, İ., Gengec, E. and Khataee, A. (2022) Treatment of Real Printing and Packaging Wastewater by Combination of Coagulation with Fenton and Photo-Fenton Processes. *Chemosphere*, **306**, Article ID: 135539. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135539>
- [19] Choi, J., Cui, M., Lee, Y., Kim, J., Son, Y. and Khim, J. (2018) Hydrodynamic Cavitation and Activated Persulfate Oxidation for Degradation of Bisphenol A: Kinetics and Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **338**, 323-332. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.018>
- [20] Fiessinger, F., Richard, Y., Montiel, A. and Musquere, P. (1981) Advantages and Disadvantages of Chemical Oxidation and Disinfection by Ozone and Chlorine Dioxide. *Science of the Total Environment*, **18**, 245-261. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(81\)80062-9](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(81)80062-9)
- [21] 刘宇鹤, 吴明松, 周秀艳, 等. 二氧化氯水消毒副产物的生成与消减研究进展[J]. 中国消毒学杂志, 2019, 36(5): 380-383.
- [22] 方华, 吕锡武, 贺启环. 催化二氧化氯氧化处理难降解废水特性研究[J]. 给水排水, 2005(4): 49-53.
- [23] 刘源月. 二氧化氯处理中药制药废水的氧化特性研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南交通大学, 2004.