

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.12.006

# 高级氧化技术处理焦化废水的研究进展

权晓慧<sup>1,2</sup>, 苏冰琴<sup>1,2</sup>, 王健<sup>1,2</sup>, 常占坤<sup>1,2</sup>

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600; 2. 山西省市政工程研究生教育创新中心, 山西 晋中 030600)

**摘要:** 焦化废水是一种典型的高浓度有机工业废水,成分复杂,COD和氨氮浓度高,可生化性差,因此采用生物处理具有一定的局限性和难度。介绍了高级氧化技术(AOPs)处理焦化废水的研究进展,论述了AOPs中活性自由基的生成反应及处理焦化废水的作用机理,总结了各项技术在焦化废水处理中的应用现状和存在问题,并对AOPs耦合生物法处理焦化废水的研究方向进行了展望。

**关键词:** 焦化废水; 高级氧化技术; 活性自由基; 反应机制; 降解机理

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)12-0041-08

## A Review: Treatment of Coking Wastewater by Advanced Oxidation Processes

QUAN Xiao-hui<sup>1,2</sup>, SU Bing-qin<sup>1,2</sup>, WANG Jian<sup>1,2</sup>, CHANG Zhan-kun<sup>1,2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China; 2. Innovation Center for Postgraduate Education in Municipal Engineering of Shanxi, Jinzhong 030600, China)

**Abstract:** Coking wastewater presents a challenging scenario due to its characteristics of high concentration of refractory organic compound, complex composition, high concentration of COD and ammonia nitrogen, and poor biodegradability. Therefore, adopting biological treatment has certain limitations and difficulties. This paper delves into the research advancements of advanced oxidation processes (AOPs) for coking wastewater treatment. It explores the formation reaction of active free radicals and the mechanism of the treatment of coking wastewater in AOPs. Furthermore, it provides an overview of the current application status and associated challenges of various technologies utilized in coking wastewater treatment. Lastly, it outlines the research prospects for AOPs coupled with biological methods for the treatment of coking wastewater.

**Key words:** coking wastewater; advanced oxidation processes; active radicals; reaction mechanism; mechanism of degradation

目前,焦化废水普遍采用以传统生物脱氮为核心的处理工艺<sup>[1-2]</sup>,包括预处理、生物处理以及深度处理三个阶段。预处理主要采用蒸氨、萃取脱酚、

气浮、隔油等方法,以降低氨氮和有机物浓度。生物处理常用方法主要有A/O、A<sup>2</sup>/O、SBR、CAST、MBR等,操作维护简单,成本低,是焦化废水处理的主要

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22008167); 山西省自然科学基金资助项目(201801D121274)

通信作者: 苏冰琴 E-mail: subingqin@tyut.edu.cn

单元。深度处理工艺设在生物处理之后,用于进一步降低焦化废水生化处理出水中的有机物,主要方法有高级氧化法、活性炭吸附法、膜处理法等。

高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, AOPs)是一种高效绿色的水处理技术,具有反应条件温和、操作简便、处理速度快、效率高、副产物少等优点,近年来在难降解有机废水方面得到了长足发展。全面阐述了各类高级氧化技术对焦化废水处理的效果及机理,并对其存在的弊端及未来的研究方向进行了分析,探讨了高级氧化技术耦合生物处理技术的可行性,为高效处理焦化废水的研究提供了一定依据。

## 1 AOPs处理焦化废水的效果及机理

高级氧化技术是在高温高压、电、声、光和催化剂等活化条件下,产生具有高活性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )、硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )等活性自由基,将有机物氧化降解成小分子有机物或完全矿化成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 的一种处理技术。高级氧化法中的主要自由基及其氧化还原电位如表1所示。

表1 AOPs中主要自由基及其氧化还原电位

Tab.1 Main radicals and their ORP in AOPs

自由基	半反应式	氧化还原电位/V
羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )	$\cdot\text{OH} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	+2.73
硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}$	+2.43
超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )	$\cdot\text{O}_2^- + \text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+1.71
过氧化氢自由基( $\cdot\text{HO}_2$ )	$\cdot\text{HO}_2 + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+1.46

研究发现,AOPs对焦化废水中酚类化合物等不可生物降解的有毒污染物具有较好的去除效果,可将难生物降解有机物转化为可生物降解的危害较小的短链化合物。目前,用于焦化废水处理的高级氧化法主要有Fenton氧化法、光催化氧化法、电催化氧化法、臭氧催化氧化法、超声氧化法、过硫酸盐高级氧化法等。

### 1.1 Fenton氧化法

Fenton氧化法是在酸性条件下,通过 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 产生的高活性 $\cdot\text{OH}$ 矿化去除焦化废水中难以生物降解的挥发性酚类等污染物<sup>[3]</sup>。其中,反应中产生的 $\text{Fe}^{3+}$ 通过水解作用生成一系列具有混凝作用的水合物,有助于焦化废水中COD的进一步深度去除<sup>[4]</sup>。

Fenton技术的氧化效率取决于 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的投加量、温度及pH,如果 $\text{Fe}^{2+}$ 或者 $\text{H}_2\text{O}_2$ 过量,不仅会提

高反应成本,增强生物毒性<sup>[3]</sup>,而且会导致自由基的淬灭,降低污染物去除率。Verma等<sup>[5]</sup>研究发现,在pH为3.0、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量为1.85 g/L、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量为0.3 mol/L的最佳反应条件下反应1.5 h,焦化废水中COD、苯酚、氰化物的去除率分别为84.66%、88.46%和79.34%。

我国焦化厂普遍使用氢氧化铵冷却焦炉煤气,导致焦化废水呈强碱性,但Fenton反应的最佳pH<3,因此扩大Fenton反应的pH范围很有必要。此外,Fenton反应会产生大量铁泥,导致二次污染。为了解决上述问题并降低成本,许多科研人员使用天然含铁矿物材料或者工业含铁废料来催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,如 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、铁屑、钢渣、黄铁矿、黄铜矿等。Zhou等<sup>[6]</sup>使用含铁黏土矿物绿脱石处理焦化废水,在pH为6.5的磷酸盐缓冲液中,绿脱石中 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化产生的 $\cdot\text{OH}$ 在120 min内使焦化废水的COD从 $(199.10 \pm 0.9)$  mg/L降至 $(80.4 \pm 1.97)$  mg/L,成功解决了传统Fenton技术原材料贵、可回收性差、使用pH范围窄的问题,具有工业化操作的可能性。

与其他高级氧化技术(如光催化氧化、臭氧催化氧化)相比,Fenton氧化技术具有操作简便、运行成本低、设备简单等优点,但在实际应用过程中,为了改善处理效果、扩大pH使用范围、减少铁泥的产生量,Fenton技术往往会与其他AOPs联用,如光-Fenton、电-Fenton等。

电-Fenton技术通过电解在阳极产生 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,从而发生Fenton反应,生成 $\cdot\text{OH}$ 。Zhang等<sup>[7]</sup>以涂有 $\text{RuO}_2$ 的钛板为阳极、活性炭纤维为阴极,在溶液中添加0.35 mg/L的 $\text{Fe}^{2+}$ 电解焦化废水,在电流密度为30.9 mA/cm<sup>2</sup>、pH为4.05的条件下电解2 h,TOC去除率可达73.8%;研究还表明,电-Fenton技术通过阴极上 $\text{Fe}^{3+}$ 的还原可快速再生 $\text{Fe}^{2+}$ ,提高污染物去除效率。

向光-Fenton体系中引入紫外光,能产生光生电子与 $\text{Fe}^{3+}$ 反应,促进 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环,从而加速Fenton反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。Hu等<sup>[8]</sup>制备了掺杂Fe的g- $\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂( $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ ),在可见光照射下加入 $\text{H}_2\text{O}_2$ 光催化降解焦化废水,g- $\text{C}_3\text{N}_4$ 具有良好的稳定性,其结构和性能易调节,掺杂铁元素可以调节g- $\text{C}_3\text{N}_4$ 的带隙结构,促进光生电子和空穴的分离, $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ 骨架中的Fe和N元素形成了 $\sigma-\pi$ 键,在化学键的作用下,生成的电子可以迅速转移到 $\text{Fe}^{3+}$ 上形成 $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$

与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应,加速了 $\cdot\text{OH}$ 的生成;当催化剂中掺杂5%的铁,并以500 W 氙灯为光源时,在投加1.5 g/L 催化剂和8 mmol/L 的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 以及pH 为3.0的条件下,反应60 min后焦化废水的COD、TOC去除率分别为64.7%和51.4%。

## 1.2 光催化氧化法

光催化氧化法处理焦化废水是以半导体为催化剂,在特定波长光源的照射下,通过光激发产生电子( $\text{e}^-$ )和空穴( $\text{h}^+$ ),于催化剂表面发生氧化还原反应,产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ ,从而氧化矿化焦化废水中难降解的剧毒有机污染物。

光催化氧化效率受光源、pH、催化剂能带结构、晶体结构以及催化剂用量等影响,其中半导体光催化剂是该技术的核心。光催化氧化技术常使用 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{ZnS}$ 等半导体催化剂,但常用的半导体对太阳光的利用率只有4%左右,可见光利用率低,且光电子和空穴分离效率低。目前,新型高效的光催化剂如石墨烯、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 等陆续被开发,这些复合新材料既能有效调节单一材料的性能,又展现出新的光化学、光物理方面的特性。

Tian等<sup>[9]</sup>将 $\text{FeOOH}$ 和 $\text{CeO}_2$ 负载到焦炭上制备了 $\text{FeOOH/CeO}_2/\text{C}$ 复合催化剂,并进行了焦化废水的处理。UV-Vis 光谱分析证明, $\text{FeOOH/CeO}_2/\text{C}$ 复合催化剂对可见光的吸收效果好于 $\text{FeOOH}$ ;TEM 分析显示, $\text{FeOOH/CeO}_2$ 在焦炭表面分散性较好,不易聚集,抑制了 $\text{FeOOH}$ 的团聚和空穴与电子的络合,催化活性显著提高,在pH 为6.0的条件下,添加3 g 催化剂,每隔2 h 间歇光照一次,连续进行4次后,焦化废水中的COD从3 397.6 mg/L降至9.8 mg/L。Li等<sup>[10]</sup>合成了超薄的 $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ 无机配位聚合物量子片(ICPQS),并将其应用于实际工业焦化废水的处理。结果表明,ICPQS具有极高的可见光吸收性能和光催化活性,在800 W 氙灯下照射10 h后,焦化废水的TOC从1 350 mg/L降至120 mg/L,pH由11.98降至2.86;三维荧光光谱分析表明,ICPQS主要是光催化降解焦化废水中的苯酚类物质。

光催化氧化技术可利用光能,且无二次污染,是具有应用前景的绿色技术。但是该技术还不是很成熟,在处理焦化废水时不仅会产生多种芳香族有机中间体,致使有机物降解不够彻底,而且催化剂难以分离与回收,也限制了该技术的推广与应

用。此外,光催化氧化反应器的开发还不成熟,很难做到大规模处理,仍需要进一步研究。

## 1.3 电催化氧化法

电催化氧化技术指在电极或外加电场的作用下,在阳极产生 $\cdot\text{OH}$ ,从而对废水中的污染物进行降解。电化学氧化的电流效率很大程度上依赖于阳极材料,近几十年来,研究较多的电极材料有 $\text{TiO}_2$ 、石墨烯、 $\text{Pt}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{PbO}_2$ 等,这些材料或多或少都存在电位低、导电性差、耐腐蚀性差、电催化效果差的问题,如何提高电极的电催化性能是研究的重要方向。Yu等<sup>[11]</sup>采用疏水性苯丙酮改性 $\text{PbO}_2$ 作为阳极,使 $\text{PbO}_2$ 结晶更小,结构更紧凑,由此改善了 $\text{PbO}_2$ 电极的除污效果。研究表明,在电流密度为90  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 、极板间距为1 cm、温度为25  $^\circ\text{C}$ 、流速为80 L/h的条件下,电解240 min后焦化废水中的COD去除率达到92.39%。

在电极涂层中掺杂稀土元素是改善电极性能的重要方法。Wang等<sup>[12]</sup>在钛基 $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$ 电极中掺入稀土元素Yb作为阳极,成功提高了电极的电催化活性。研究表明,当Yb掺杂量为1.5%、电流密度为10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,电化学氧化30 min,焦化废水中COD和TOC的去除率分别达到85.06%和60.59%;GC-MS结果显示,焦化废水中难以降解的芳香族、酯类和脂肪族化合物等有机物结构被破坏,并分解成碳氢化合物、卤代烃、水和二氧化碳,证明焦化废水中的大量有毒物质被降解为易降解、毒性较小的有机物。

三维电化学反应体系是近年来电催化的发展方向,其中,颗粒电极如活性炭、 $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 等常被作为第三电极。由于颗粒电极催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 产生的 $\cdot\text{OH}$ 数量高于二维电极,因此三维电化学反应体系很适合处理存在很多难降解化合物的焦化废水。Zhang等<sup>[13]</sup>制备了掺杂竹炭的 $\text{Ti-Sn-Ce}$ 颗粒电极,阳极板为镀 $\text{Ru-Ir}$ 的钛板,阴极板为钛板,在电解时间为150 min、电流密度为30  $\text{mA}/\text{m}^2$ 的最佳条件下,焦化废水中COD和TOC的去除率分别达到92.91%和74.66%;三维荧光光谱和GC-MS结果表明,焦化废水中的大分子有毒物质被降解为低毒有机物,大部分可溶有机物被降解转化,为电化学氧化法处理焦化废水的工程实践提供了可能性。

电催化氧化技术不产生二次废物、不含化学物质、易与其他技术相结合,容易扩展到实际工程应



用中。然而,其对焦化废水中含氮有机物的去除效果不太好,还有待进一步优化。

#### 1.4 臭氧催化氧化法

臭氧催化氧化法是指 $O_3$ 吸附在催化剂表面,被分解产生 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2$ 等自由基,与污染物进行反应。臭氧直接氧化法只能选择性地进攻有机物,在低剂量和短时间内不能完全矿化焦化废水,且只能在 $pH < 4$ 时才能发挥作用。因此,为了突破直接氧化法的限制,多相臭氧催化氧化法被广泛用于焦化废水的处理。

近年来,对臭氧催化剂的研究越来越多,目的是找到能为催化反应提供更多活性中心、可以加速电子转移的催化剂。催化剂活性中心可以触发水中 $\cdot OH$ 的形成,从而提高焦化废水中污染物的降解效率。

Liu等<sup>[14]</sup>研究表明,负载 $CuFe_2O_4$ 的海泡石( $CuFe_2O_4/SEP$ )不仅可以分散 $CuFe_2O_4$ 磁性纳米颗粒,为催化反应提供活性中心,还可以加速活性氧的迁移,在催化剂用量为 $1.0\text{ g/L}$ 、 $O_3$ 浓度为 $4.90\text{ mg/L}$ 、 $pH$ 为 $6.8$ 的条件下,反应 $60\text{ min}$ 后 $TOC$ 去除率为 $57.81\%$ ,是单独臭氧氧化的 $2.9$ 倍。该实验还确定了 $CuFe_2O_4/SEP$ 表面的羟基和Lewis酸位是活性中心,但是焦化废水中无机阴离子 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-/CO_3^{2-}$ 可能会覆盖在催化剂活性中心上,降低催化效率。Li等<sup>[15]</sup>利用 $0.1\text{ mol/L}$ 的 $H_2O_2$ 对工业废料铁屑进行改性,并将其作为催化剂催化臭氧处理焦化废水。试验结果表明,在催化剂投加量为 $200\text{ g/L}$ 、臭氧浓度为 $(10.7 \pm 0.5)\text{ mg/L}$ 、 $pH$ 为 $6.81 \pm 0.14$ 的条件下反应 $180\text{ min}$ , $TOC$ 的去除率可达 $78\%$ ,解决了单独臭氧氧化对焦化废水中小分子有机酸降解率低的问题。

臭氧催化处理焦化废水的研究还不完善,一是焦化废水成分复杂,需要对焦化废水降解的中间体进一步研究,二是各种活性基团 $Cl^-$ 、 $Cl_2^-$ 、 $ClO^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 等的作用还不清晰<sup>[16]</sup>。

#### 1.5 超声氧化法

超声氧化法是高压和高温条件下微泡在破裂瞬间发生化学反应,产生 $\cdot OH$ 、 $\cdot H$ 等自由基,从而促进有机物的水相燃烧反应并生成 $CO_2$ 、 $H_2O$ 等。超声氧化法通常作为强化处理焦化废水中有机污染物的补充技术。

目前,超声氧化法用于焦化废水处理的研究还

不多,这是因为其处理能力低、前期投入及运营成本高。超声氧化法通常与其他技术联合使用,或通过使用催化剂来处理焦化废水。Cai等<sup>[17]</sup>采用超声波和电辅助微电解技术对焦化废水中的苯酚进行了研究,在初始 $pH$ 为 $4.0$ 、铁用量为 $50\text{ g/L}$ 、铁碳质量比为 $1:1$ 、苯酚初始浓度为 $100\text{ mg/L}$ 的条件下,苯酚的降解率可达 $88.61\%$ 。刘奕杰等<sup>[18]</sup>等采用超声-电化学氧化技术对焦化废水进行处理,以 $Ti/RuO_2-IrO_2$ 为阳极、钛板为阴极,在电流密度为 $15\text{ mA/cm}^2$ 、 $pH$ 为 $7.0$ 、温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $COD$ 、 $TOC$ 的去除率分别为 $84.5\%$ 、 $75.0\%$ ,高于单独电催化降解率。

#### 1.6 过硫酸盐高级氧化法

过硫酸盐含有过氧键,过氧键经氧化剂催化断裂可生成高活性的硫酸根自由基,从而氧化污染物。因此,过硫酸盐高级氧化法是以 $SO_4^{\cdot -}$ 为主要活性物质的高级氧化技术。

过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS)是使用最多的产硫酸根自由基的氧化剂,其性能比 $O_3$ 和 $H_2O_2$ 更稳定、更高效,与PDS相比,PMS的氧化能力更强,但经济性较差。金属/非金属催化剂、热、紫外光/可见光、微波、超声波、电化学、碱活化等都能有效激活过硫酸盐,使 $O-O$ 键断裂。

$SO_4^{\cdot -}$ 和有机化合物的反应与 $\cdot OH$ 类似,其中 $SO_4^{\cdot -}$ 比 $\cdot OH$ 更具有选择性,其反应取决于底物。应注意的是,在 $pH > 8.5$ 时, $OH^-$ 被 $SO_4^{\cdot -}$ 氧化,产生 $\cdot OH$ 和 $HSO_4^-$ , $\cdot OH$ 成为主要的自由基。

刘美琴等<sup>[19]</sup>采用 $Fe^{2+}$ 激活PDS耦合活性炭处理焦化废水生化出水,当PDS和 $Fe^{2+}$ 投加量分别为 $1.5/4\text{ mmol/L}$ 时, $TOC$ 去除率可达 $68.16\%$ 。Song等<sup>[20]</sup>以 $5\text{ g/L}$ 的磁性活性炭复合材料( $CuFe_2O_4:Ac = 1:1.5$ )为绿色催化剂,在投加 $4\text{ g/L}$ 的 $K_2S_2O_8$ 条件下,焦化废水中 $TOC$ 的去除率达到 $85.4\%$ ;该催化剂在第四次使用时,反应 $360\text{ min}$ 后 $TOC$ 的去除率仍在 $62.2\%$ 以上,但在实际应用中仍然存在金属离子的浸出和重复利用性不高的问题。Zhou等<sup>[21]</sup>将光电催化与过硫酸盐催化相结合处理焦化废水,以 $BiOI/BiOCl$ 为阳极、铜钴氧化物( $Cu_xCo_yO_z$ )为阴极、 $50\text{ W}$ 的卤素灯为光源,阳极催化剂 $BiOI/BiOCl$ 在可见光照射下可以发生光催化反应,阴极既能从阳极接收电子发生电催化反应,又能活化PDS生成硫酸盐活性自由基。该实验在初始 $pH$ 为 $5.0$ 、电流密度

为  $0.012 \text{ mA/cm}^2$  的条件下投加  $0.04 \text{ mmol/L}$  的  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 3 h 内焦化废水的 TOC 去除率可达 87%。分析表明,  $\text{Cu}_x\text{CO}_3\text{O}_2$  对 PDS 的活化起主要作用; PDS 的加入大大提高了焦化废水中污染物的去除效率, 在该光电催化体系中加入  $20 \text{ mmol/L}$  的 PDS 时, 测定的动力学速率常数是单独光电催化体系的 14 倍。

过硫酸盐高级氧化法在酸性和碱性介质中都能有效降解难生物降解污染物, 近年来的实验室研究很多, 但由于缺乏适当的反应器和存在过硫酸盐残留等问题使其在实际工程中的应用很少。此外, 焦化废水中含有的大量  $\text{Cl}^-$  会淬灭硫酸根自由基, 从而影响 COD 的去除, 因此需要进一步深入研究。

## 2 AOPs 去除焦化废水中典型污染物的机理

焦化废水中吡啶、喹啉、吲哚虽然占比很小, 却对生物降解过程表现出较强的毒性。此外, 由于难降解化合物矿化过程中产生的副产物可能会比原化合物具有更高的毒性, 因此, 研究吡啶、喹啉、吲哚等有毒有害物质的降解机理和路径很有必要。

Xu 等<sup>[22]</sup>向电解液中加入羟基多壁碳纳米管来修饰纳米  $\text{PbO}_2$  ( $\text{MWCNTs-OH-PbO}_2$ ) 作为阳极电解吡啶, 以提高  $\text{PbO}_2$  电极的电催化活性, 在最佳反应条件(投加  $1.0 \text{ g/L}$  的羟基多壁碳纳米管, 电流密度为  $20 \text{ mA/cm}^2$ , 极板间距为  $1 \text{ cm}$ )下, 吡啶降解率达到 93.8%, 该实验证明了吡啶环被  $\cdot\text{OH}$  裂解, 吡啶中的氮可以转化为  $\text{NO}_3^-$ , 进而在阴极处被还原为  $\text{N}_2$ , 由此提出了吡啶可能的电化学氧化途径, 具体见图 1。

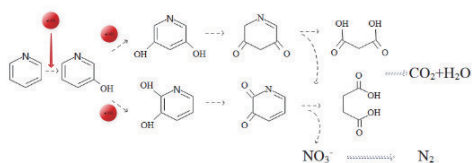


图1 吡啶可能的降解路径

Fig.1 Possible degradation path of pyridine

Zhu 等<sup>[23]</sup>制备了纳米  $\text{MgO}$  催化  $\text{O}_3$  以降解喹啉, 在喹啉初始浓度为  $20 \text{ mg/L}$ 、催化剂投加量为  $0.2 \text{ g}$ 、 $\text{O}_3$  浓度为  $0.38 \text{ mg/L}$ 、 $\text{pH}$  为 7.2 的条件下, 喹啉的降解率为 90.7%。该实验证明喹啉降解主要是依靠  $\cdot\text{OH}$  与喹啉之间的间接反应, 并提出了喹啉可能的降解机理(见图 2)。前期学者的实验研究多集中在喹啉中苯环的开环路径分析, 该研究则提出了氮环开环的新见解。

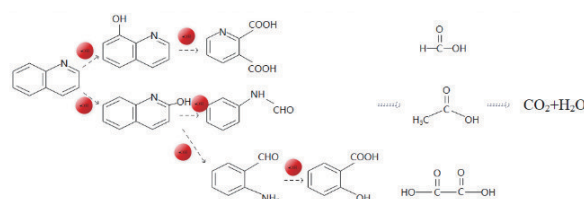


图2 喹啉可能的降解路径

Fig.2 Possible degradation path of quinoline

Hammouda 等<sup>[24]</sup>研究了铁负载海藻酸钠微粒 ( $\text{Fe-ABs}$ ) 对吲哚的电-Fenton 降解, 在  $\text{pH}$  为 3.0、催化剂投加量为  $200 \text{ mg/L}$  (平均铁浓度为  $64 \text{ mg/L}$ )、电流密度为  $0.53 \text{ mA/cm}^2$  时, 60 min 即可完全降解  $20 \text{ mg/L}$  的吲哚, 该研究指出电芬顿法去除吲哚的矿化顺序(见图 3): 首先在芳环 2 位发生羟基的亲电加成反应, 形成 2-吲哚酮; 然后, 芳环 3 位羟基化生成 2,3-二酮二氢吲哚; 最后, 二氧吲哚还原为邻氨基苯甲酸。

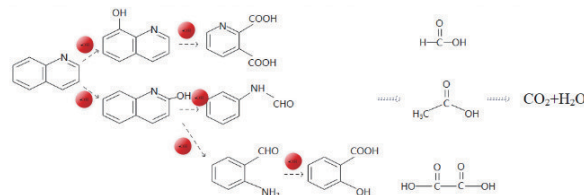


图3 吲哚可能的降解路径

Fig.3 Possible degradation path of indole

## 3 高级氧化联合处理技术

焦化废水是一种典型的高浓度难降解工业废水, 水质成分复杂, 污染物种类较多, COD 浓度高, 且可生化性低, 采用单一的处理方法往往不能满足出水水质要求。因此研究者们开始关注高级氧化联合技术在焦化废水处理中的应用。

### 3.1 多种高级氧化联合技术

多种高级氧化技术联合使用往往能加速体系中的氧化还原反应, 利用它们的协同效应来克服各自存在的缺点, 促进体系产生更多的自由基, 以实现更好的处理效果。

Hu 等<sup>[25]</sup>制备了具有三维网络结构的石墨烯水凝胶 ( $\text{RGH/Fe-g-C}_3\text{N}_4$ ), 在可见光照射下, 加入  $0.6 \text{ g/L}$  的催化剂、 $12 \text{ mmol/L}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  形成光催化 Fenton 协同体系。该体系中光生电子不仅可以促进  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  循环, 加速  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解, 而且可以快速转移到石墨烯中, 直接分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$ 。两种技术的联合使用产生了大量的  $\cdot\text{OH}$ , 大大提高了降解效率, 当

pH为3.0时,60 min后对焦化废水TOC和COD的降解率分别达到66.3%和68.1%。

李新洋等<sup>[26]</sup>采用电催化与臭氧催化相结合的方法处理焦化废水,以负载具有纳米花形貌的 $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_{2-\text{NF}}$ )多孔钛曝气器为阳极, $\text{TiO}_{2-\text{NF}}$ 电极既可以传递电子发生电催化反应,又可以催化 $\text{O}_3$ 发生臭氧催化反应,在 $\text{O}_3$ 浓度为84 mg/L、恒定电流为300 mA的条件下,焦化废水中COD和TOC的去除率分别为67.9%、50.0%。该体系实现了电催化与臭氧催化的高效协同,去除效率显著优于单独臭氧催化(25.8%、20.9%)和电催化(18.8%、15.3%);实验证明,电催化与臭氧催化协同体系的阴极会发生析氢副反应,生成 $\text{OH}^-$ ,促进电催化生成的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 解离为 $\text{HO}_2^-$ 并与臭氧反应生成自由基,快速高效降解焦化废水。

Cui等<sup>[27]</sup>制备了石墨烯-聚苯胺/二氧化钛复合材料(RGH-PANI/ $\text{TiO}_2$ ),用于光电催化降解苯酚和焦化废水。该体系将饱和甘汞电极和铂丝分别作为参比电极和指示电极, $\text{TiO}_2$ 和RGH-PANI/ $\text{TiO}_2$ 作为第三电极,150 mg/L的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为电解液,在工作电压为1 V、pH为6.5下经紫外光照射后,焦化废水TOC和COD的去除率分别达到53.1%和71.9%,苯酚的光电催化效率为100%,远高于单独的光催化(42%)和电催化(68%),表明光催化和电催化之间的协同效应显著提高了酚类化合物的降解效率。

### 3.2 高级氧化耦合生物处理方法

生物处理法虽然具有运营成本低、降解能力强的特点,但对环境要求十分严格,如温度、pH、进水污染物浓度等。然而,焦化废水进水具有水质不稳定、毒性大的特点。研究证明,当焦化废水中苯酚>200 mg/L或游离氰化物>0.2 mg/L时,生物处理的硝化过程就会受到显著影响<sup>[1]</sup>。因此,在生物处理之前,利用高级氧化技术降低焦化废水的毒性,提高废水的可生化性很有必要。

Wu等<sup>[28]</sup>开发了一种由两个三维电化学反应器(3DERs)、两个曝气生物滤池(BAFs)和一个三维生物膜电极反应器(3DBER)组成的新型一体化生物电催化工艺(见图4),用于焦化废水的处理。其中,三维电化学反应器采用 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 作为阳极,负载 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的颗粒活性炭作为第三电极。首先在电化学反应器中,通过电极直接氧化或经 $\cdot\text{OH}$ 等自由基去除焦化废水中的COD和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,

然后,在曝气生物滤池中通过微生物的硝化作用将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,最后通过3DBER生物电化学反硝化去除剩余的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。该串联系统对焦化废水中COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、总氮的去除率分别为74.72%~83.27%、99.38%~99.74%、69.64%~99.83%。EEM和毒性分析表明,焦化废水中的芳香物质被有效去除,生物毒性显著降低。因此,该集成系统在焦化废水处理领域具有良好的应用前景。

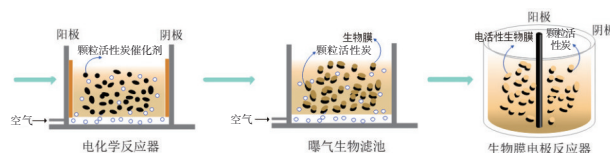


图4 3DERs/BAFs/3DBER集成系统原理

Fig.4 Schematic diagram of 3DERs/BAFs/3DBER integrated system

黄金<sup>[29]</sup>采用铁碳Fenton-生物组合工艺(见图5)处理焦化废水,Fenton预处理系统进水pH为3.0~3.5、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量为1.4 L/ $\text{m}^3$ ,出水投加3.5 L/ $\text{m}^3$ 的聚丙烯酰胺进行混凝沉淀。预处理后,焦化废水COD的去除率为36%~40%, $\text{BOD}_5/\text{COD}>0.45$ ,可生化性大大提高,但是由于铁碳微电解和Fenton反应对含氮有机污染物的氧化还原作用会将氮释放出来,导致预处理系统对氨氮的去除效果较差。生化处理选用好氧-缺氧-好氧工艺,调节好氧池进水pH为7.5~8.5、DO为4~5 mg/L,缺氧池DO<0.5 mg/L,二级好氧池DO为3~4 mg/L。通过预处理系统的氧化还原反应,以及生物处理系统的生化作用,组合系统对COD和氨氮的去除率均达到97%以上。实践证明,铁碳Fenton技术能高效、稳定地预处理焦化废水,对难降解污染物去除率高、耐冲击负荷能力强,能够满足焦化废水实际处理的要求。

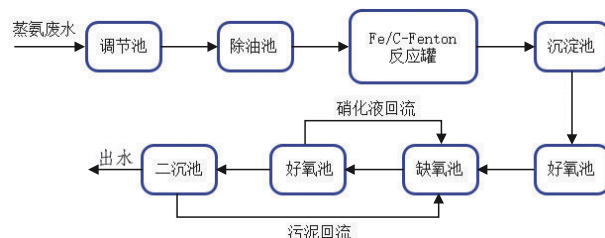


图5 Fe/C Fenton-生物组合工艺流程

Fig.5 Flow chart of Fe/C Fenton-biological combined process for the coking wastewater treatment

## 4 结语

总体来看,AOPs技术用于焦化废水的预处理和



深度处理方面取得了一定的研究进展,但仍然存在一些不足之处。

① 以 $\cdot\text{OH}$ 为主的高级氧化法研究较为成熟,能够使大部分有机物完全矿化或降解,需要提供酸性的反应环境;以 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为主要活性物质的高级氧化技术半衰期长,氧化能力强,然而反应过程会残留过硫酸盐,需要增加回收处理工序。

② 因焦化废水中污染物浓度高,单靠一种技术处理往往不能满足环境要求,可考虑采用多种高级氧化技术联合处理的协同效应,促进反应体系的氧化性能,提高焦化废水的处理效果。

③ 高级氧化技术耦合生物法是提高焦化废水预处理效果的有效途径。AOPs可有效去除焦化废水中难降解的有机污染物,提高废水可生化性,降低生物毒性,为后续生物处理提供有利的条件,在焦化废水处理领域具有良好的应用前景。

④ 目前,大部分高级氧化法处理焦化废水的研究还处在实验室小试阶段,仍存在技术复杂、仪器投资高、二次污染和反应条件苛刻等问题,限制了在实际工业上的应用。

⑥ 在高级氧化技术处理焦化废水的前期研究中,更多关注的是COD降解,在氨氮的去除、活性自由基的鉴定、生物毒性的评价以及特征污染物的降解机理方面还有待进一步深入探究。

#### 参考文献:

- [1] TAMANG M, PAUL K K. Advances in treatment of coking wastewater – a state of art review [J]. *Water Science & Technology*, 2022, 85(1): 449–473.
- [2] MISHRA L, PAUL K K, JENA S. Coke wastewater treatment methods: mini review [J]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2021, 98(10):100133.
- [3] 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.
- [4] WANG J. The treatment of nanofiltration concentrate of coking wastewater by Fenton process [J]. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 2019, 281: 012014.
- [5] 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.
- [6] ZHOU Z Q, YU T, DONG H L, *et al.* Chemical oxygen demand (COD) removal from bio-treated coking wastewater by hydroxyl radicals produced from a reduced clay mineral [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 180: 105199.
- [7] ZHANG B, SUN J W, WANG Q, *et al.* Electro-Fenton oxidation of coking wastewater: optimization using the combination of central composite design and convex optimization method [J]. *Environmental Technology*, 2017, 38(19): 2456–2464.
- [8] HU J S, ZHANG P F, AN W J, *et al.* In-situ Fe-doped  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  heterogeneous catalyst via photocatalysis–Fenton reaction with enriched photocatalytic performance for removal of complex wastewater [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 130–142.
- [9] TIAN F, LI F, ZHANG C F. Visible light assisted  $\text{FeOOH/CeO}_2/\text{C}$  deep degradation of organic matter in coking wastewater [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(32):48986–48994.
- [10] LI S X, FENG Z T, HU Y, *et al.* In-situ synthesis and high-efficiency photocatalytic performance of  $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$  inorganic coordination polymer quantum sheets [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(21):13289–13295.
- [11] YU N C, WEI J Y, GU Z S, *et al.* Electrocatalysis degradation of coal tar wastewater using a novel hydrophobic benzalacetone modified lead dioxide electrode [J]. *Chemosphere*, 2022, 289: 133014.
- [12] WANG W D, WANG K, HAO W T, *et al.* Preparation of Ti-based Yb-doped  $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$  electrode and electrochemical oxidation treatment of coking wastewater [J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 40(5):763–771.
- [13] ZHANG T T, LIU Y J, YANG L, *et al.* Ti–Sn–Ce/bamboo biochar particle electrodes for enhanced electrocatalytic treatment of coking wastewater in a three-dimensional electrochemical reaction system [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 258: 120273.
- [14] LIU D, WANG C R, SONG Y F, *et al.* Effective mineralization of quinoline and bio-treated coking wastewater by catalytic ozonation using  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Sepiolite}$  catalyst: efficiency and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 647–656.
- [15] LI X F, CHEN W Y, MA L M, *et al.* Characteristics and mechanisms of catalytic ozonation with Fe-shaving-based catalyst in industrial wastewater advanced

- treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 222: 174–181.
- [16] LIU Z Q, HUANG C X, LI J Y, *et al.* Activated carbon catalytic ozonation of reverse osmosis concentrate after coagulation pretreatment from coal gasification wastewater reclamation for zero liquid discharge [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 286: 124951.
- [17] CAI Y Y, LI J Y, QU G F, *et al.* Research on dynamics and mechanism of treatment on phenol simulated wastewater by the ultrasound cooperated electro-assisted micro-electrolysis [J]. *Water Environment Research*, 2021, 93(8): 1243–1253.
- [18] 刘奕杰, 常鑫, 王维大. 超声强化 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极对焦化废水中有机物的深度降解 [J]. *应用化工*, 2020, 49(5): 1148–1151.
- LIU Yijie, CHANG Xin, WANG Weida. Deep degradation of organic compounds in coking wastewater by ultrasound enhanced Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anode electrode [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(5): 1148–1151(in Chinese).
- [19] 刘美琴, 宋秀兰. Fe<sup>2+</sup> 激活过硫酸盐耦合活性炭深度处理焦化废水 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(4): 1377–1384.
- LIU Meiqin, SONG Xiulan. Advanced treatment of bio-treated coking wastewater by coupling of ferrous-activated persulfate oxidation and activated carbon adsorption [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(4): 1377–1384(in Chinese).
- [20] SONG X L, WANG C, LIU M Q, *et al.* Advanced treatment of biologically treated coking wastewater by persulfate oxidation with magnetic activated carbon composite as a catalyst [J]. *Water Science & Technology*, 2018, 77(7/8): 1891–1898.
- [21] ZHOU J, HOU C, LIU L F. Persulfate enhanced pollutants oxidation efficiency and power generation in photocatalytic fuel cell with anodic BiOCl/BiOI and cathodic copper cobalt oxide [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 101: 31–40.
- [22] XU Z S, LIU H, NIU J F, *et al.* Hydroxyl multi-walled carbon nanotube-modified nanocrystalline PbO<sub>2</sub> anode for removal of pyridine from wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 327: 144–152.
- [23] ZHU H, MA W C, HAN H J, *et al.* Catalytic ozonation of quinoline using nano-MgO: efficacy, pathways, mechanisms and its application to real biologically pretreated coal gasification wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 91–99.
- [24] HAMMOUDA S B, FOURCADE F, ASSADI A, *et al.* Effective heterogeneous electro-Fenton process for the degradation of a malodorous compound, indole, using iron loaded alginate beads as a reusable catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 182: 47–58.
- [25] HU J S, ZHANG P F, CUI J F, *et al.* High-efficiency removal of phenol and coking wastewater via photocatalysis-Fenton synergy over a Fe-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> graphene hydrogel 3D structure [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 84: 305–314.
- [26] 李新洋, 李燕楠, 祁丹阳, 等. 电-多相臭氧催化工艺深度处理焦化废水 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(10): 4354–4361.
- LI Xinyang, LI Yinnan, QI Danyang, *et al.* Study on electrochemical heterogeneous catalytic ozonation process for treatment of coking wastewater [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(10): 4354–4361(in Chinese).
- [27] CUI W Q, HE J, WANG H, *et al.* Polyaniline hybridization promotes photo-electro-catalytic removal of organic contaminants over 3D network structure of rGH-PANI/TiO<sub>2</sub> hydrogel [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 232–245.
- [28] WU Z Y, ZHU W P, LIU Y, *et al.* An integrated biological-electrocatalytic process for highly-efficient treatment of coking wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 339: 125584.
- [29] 黄金. 铁炭芬顿-生物组合工艺处理焦化废水的实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2011.
- HUANG Jin. Experimental Study on the Treatment of Coking Wastewater by Iron-carbon Fenton-Biological Combined Process [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2011(in Chinese).

作者简介: 权晓慧(1996–), 女, 山西吕梁人, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制工程。

E-mail: 1064016853@qq.com

收稿日期: 2022-05-05

修回日期: 2022-05-24

(编辑: 丁彩娟)