



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201908151

中图分类号 X703

文献标识码 A

张恒, 李淑敏, 刘媛, 等. 微波强化 Fenton 技术对焦化废水生化出水的深度处理[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1495-1502.
ZHANG Heng, LI Shumin, LIU Yuan, et al. Advanced treatment of bio-treated coking wastewater by microwave-enhanced Fenton process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1495-1502.

微波强化 Fenton 技术对焦化废水生化出水的深度处理

张恒^{1,2,3}, 李淑敏^{2,3}, 刘媛², 于建伟^{2,3,*}, 高迎新², 宋金成⁴, 虞彤⁴, 杨敏^{1,2,3}

1. 中国科学院大学中丹学院, 北京 101400

2. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085

3. 中国科学院大学, 北京 100049

4. 北京启元汇通水务科技股份有限公司, 北京 102600

第一作者: 张恒(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 高级氧化技术。E-mail: zhangchun0728@qq.com

*通信作者: 于建伟(1976—), 男, 博士, 副研究员。研究方向: 饮用水安全保障技术。E-mail: jwyu@rcees.ac.cn

摘要 针对焦化废水生物处理后 COD 难于达标排放的问题, 以焦化废水生化出水为对象, 对微波强化 Fenton 技术(频率 915 MHz)的深度处理效果和反应机理进行了探讨。结果表明: 在 Fe^{2+} 和 H_2O_2 投加量分别为 $1.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, Fenton 处理方法对 COD 的最佳去除率仅为 18%, 利用微波强化 Fenton 技术对 COD 的去除率可提升到 77%, 出水 COD 可降至 $52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 满足《炼焦化学工业污染物排放标准》; 通过比较 Fenton 和微波强化 Fenton 反应出水过滤后的 COD, 发现 Fenton 反应对 COD 的去除率可由 18% 提升至 72%, 表明泥相可进一步吸附部分 COD; 而微波强化 Fenton 反应的 COD 去除率仅略微提高至 81%, 表明氧化是微波强化 Fenton 反应的主要作用机理, 这可能与微波辐射通过热效应或非热效应可加快羟基自由基的生成、从而提高了氧化反应效率有关。以上结果表明, 微波强化 Fenton 反应是焦化废水达标排放的一种可供选择的技术, 可为目前我国焦化废水处理和达标排放处理技术的选择提供借鉴。

关键词 焦化废水; 微波辐射; 微波强化 Fenton; 氧化; 吸附

焦化废水是焦化、煤气化和焦化副产物回收过程中产生的一类典型工业废水, 主要来自于炼焦过程中产生的剩余氨水、冷却水及其他污水^[1], 组分复杂, 污染物浓度高、毒性大、易发生诱变和致癌^[2-3]。焦化废水一般经氨汽提和溶剂萃取预处理后进一步进行生物处理^[4-5], 然而生化出水 COD 仍为 $200\sim 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6], 难于达到相关排放标准^[7], 需要进一步深度处理^[8]。

常见的深度处理技术有臭氧氧化、光催化氧化和 Fenton 氧化等。Fenton 氧化方法在实际的废水深度处理中最为常用, 主要通过 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 在酸性条件下产生 $\cdot\text{OH}$, 以降解污染物^[9]。然而 H_2O_2 利用率低, 存在投药量大、反应效率差等缺点^[10]。为此, 近年来探索了许多类芬顿技术, 如光芬顿法^[11-12] 利用与亚铁离子协同催化 H_2O_2 的方式提高处理效果, 但反应太阳能利用率低, 能耗大; 电芬顿法^[11, 13] 利用 O_2 在电解池阴极产生的 H_2O_2 与亚铁离子反应, 生成 $\cdot\text{OH}$ 和 Fe^{3+} , 但阴极材料电流

收稿日期: 2019-08-27; 录用日期: 2019-11-22

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(21590814)

效率低, H_2O_2 产量不高。为此, 以 Fenton 反应为基础的相关处理技术仍在研究中, 如微波与 Fenton、Fe-EDTA 的联合等^[12, 14], 在研究中发现, 这些类芬顿技术可以针对性地克服常规 Fenton 存在的反应效率低等问题, 以达到更有效的处理效果。

微波是一种超高频电磁波 (0.3~300 GHz), 为避免干扰雷达和电信频率, 用于工业和民用的频率分别为 915 MHz 和 2 450 MHz, 其中 915 MHz 的微波穿透深度要高于 2 450 MHz 近 3 倍^[15]。当微波辐射与 Fenton 联用时, 由于微波穿透性强, 能直接加热反应物分子, 降低反应的活化能和分子的化学键强度, 因此, 可显著提高 Fenton 反应活性, 从而降低 Fenton 反应时间、增强反应效率^[16]。陈艳芳等^[17]采用微波诱导 Fenton 降解水中对硝基氯苯, 对硝基氯苯和 COD 的去除率分别可达 98.9% 和 90.8%; 李硕等^[18]采用微波强化 Fenton 方法降解了水中的 BPA, 发现可减少 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的投加量, 促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成。但微波强化 Fenton 反应对于不同实际废水的处理效果及其对应的反应机理有待于进一步的研究。

本研究以焦化废水的生化出水作为研究对象, 探讨了利用微波强化 Fenton 处理的效果和应用的可行性。在优化且确定 Fenton 反应条件的基础上, 对同等实验条件下微波强化 Fenton 反应与 Fenton 反应的处理效果进行了比较, 并初步探讨了在微波引入后 Fenton 处理效果显著提升的可能机理, 可为目前我国焦化废水处理和达标排放处理技术的选择提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验水样取自内蒙古乌海某焦化厂生化出水 (原水)。该厂采用 A/O 二级处理方法, 水样取回后置于 4 °C 保存。水样 pH 为 8.4 ± 0.2 , COD 为 $(203\pm 5) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TOC 为 $(34.0\pm 2.0) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氨氮为 $(4.45\pm 0.3) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 总氮为 $(83.6\pm 2.3) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 色度为 836 ± 43 。

实验所使用的 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 30% H_2O_2 , NaOH, 98% H_2SO_4 等均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

首先对 Fenton 氧化的处理效果进行评价, 相关药剂投量的比例参考文献中的方法^[19]进行优化。采用批量实验的方式进行, 分别取 200 mL 生化出水水样于 5 个烧杯中, 用 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液调节 pH 至 3, 加入 $\text{Fe}^{2+} 1.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 分别按照摩尔比 1:2, 1:4, 1:6, 1:9, 1:10 投加量加入 H_2O_2 。置于多位磁力搅拌器 (WH-410D, 德国 Wiggins 公司) 上搅拌反应 78 min, 调节 pH 至 7, 终止 Fenton 反应。将反应后的焦化废水置于数显恒温水浴锅 (LUX-12, 北京陆希科技有限公司) 内, 在 50 °C 下加热 30 min, 以去除残留的 H_2O_2 ^[20]。

实验中采用的微波反应体发射频率为 915 MHz, 装机功率为 5 kW, 实用功率为 0.9~1.1 kW, 采用半批量运行的方式进行实验。将实验用水用 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液调节 pH 至 3, 同时加入一定浓度的 Fe^{2+} 和 H_2O_2 (分别为 $1.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 在微波反应体内开启电磁辐照, 反应 18 min, 之后进入深度反应池慢速搅拌 60 min, 采集相关样品进行分析。

1.3 分析方法

测定 TOC 和色度所用水样均过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜。分别对样品 COD (NOVA 60, 德国 MERCK)、TOC (TOC-Vcph, 日本岛津)、色度 (LICO 620, 美国 HACH) 和 pH (AS600, 日本 ASONE) 等指标进行测定; 使用荧光分光光度计 (F-7000, 日本日立) 测定三维荧光光谱。

用滤纸过滤 100 mL 混匀的 Fenton 反应出水及微波-Fenton 反应出水, 将滤纸放入电热恒温鼓风干燥箱 (DGG-9070B, 上海森信), 在 105 °C 条件下烘干 1 h, 置于干燥皿中, 冷却后测定反应产生的污泥量。

取混匀的 Fenton 反应出水及微波-Fenton 反应出水静置沉淀 30 min, 在转速为 $1\ 200\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下离心 6 min, 将上清液倒出, 用冷冻干燥机 (FD-1A-50, 北京博医康实验仪器有限公司) 于 $-80\ ^\circ\text{C}$ 进行冷冻干燥^[21], 然后用红外光谱仪 (Nicolet iZ10, 美国赛默飞世尔) 测定铁泥的红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 H_2O_2 投加量对 Fenton 反应效果的影响

Fenton 反应主要通过氧化作用和混凝作用来去除污染物, 影响因素包括 pH、 Fe^{2+} 浓度和 H_2O_2 的浓度。为考察不同 H_2O_2 投加量对 Fenton 反应的影响效果, 本实验在 pH 为 3, Fe^{2+} 为 $1.8\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 分别按 1:2, 1:4, 1:6, 1:9, 1:10 摩尔比投加 H_2O_2 , 反应时间为 78 min。图 1 为在不同 H_2O_2 投加量条件下, Fenton 反应对废水的处理效果。由图 1 可知, 随着 H_2O_2 投加量的增加, 反应对有机物 (以 COD 和 TOC 计) 的去除呈现先增大后减小的趋势。 $\cdot\text{OH}$ 是 Fenton 反应中氧化去除有机污染物的主要活性氧化物种, 其生成量受 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的影响^[22-23]。当 H_2O_2 投加过量时, H_2O_2 会与生成的 $\cdot\text{OH}$ 发生进一步的反应, 从而降低其氧化作用^[24]; 同时, H_2O_2 能将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 阻碍氧化反应的进行, 降低了 $\cdot\text{OH}$ 的生成量^[25]。因此, 在 Fenton 反应过程中, Fe^{2+} 和 H_2O_2 的投加比例对于处理效果有着重要影响。从色度处理效果来看, 较低 H_2O_2 投加量 ($3.6\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 下, 即可达到一定的处理效果, SUVA 的变化趋势与色度相一致, 说明导致色度的多为芳香类的化学物质^[26], 此类物质相对容易氧化去除。在 Fe^{2+} 浓度为 $1.8\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 为 $15.6\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 可对

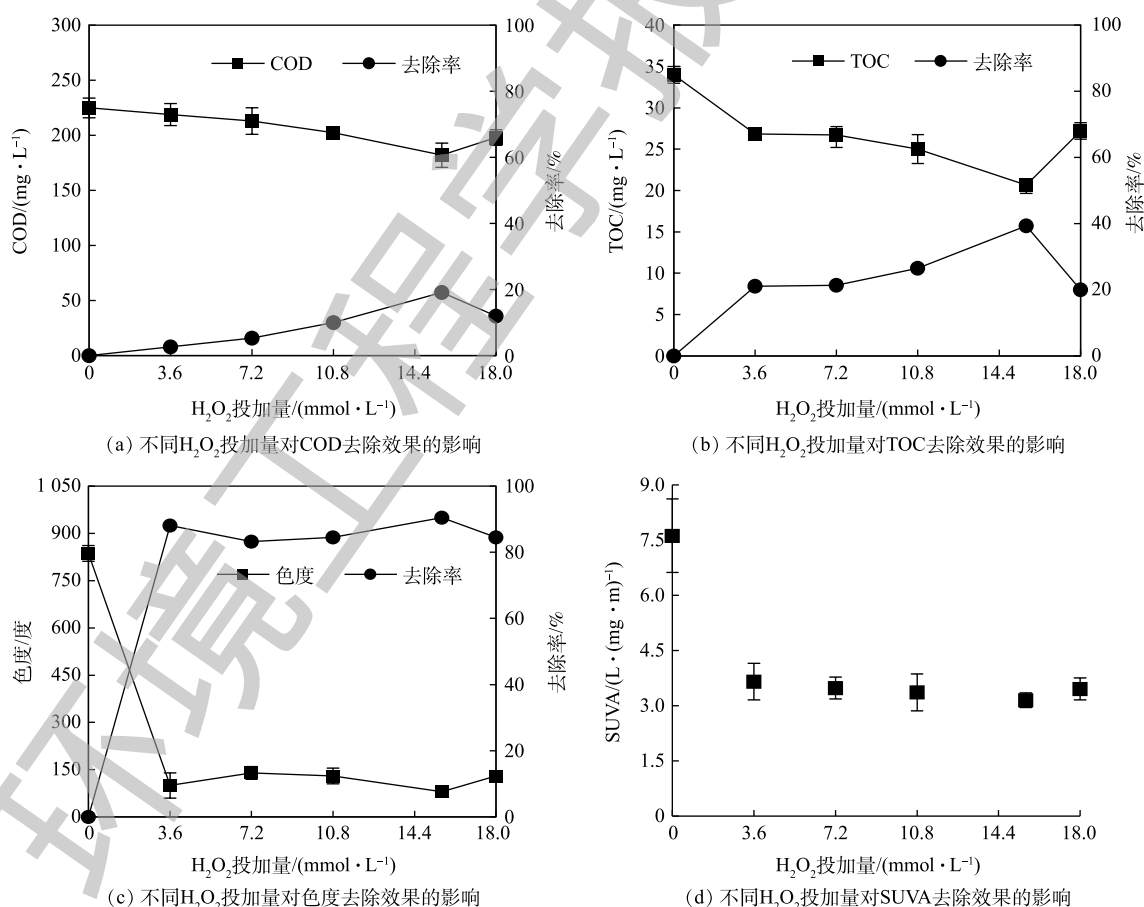


图 1 不同 H_2O_2 投加量条件下 Fenton 反应对 COD、TOC、色度和 SUVA 的去除效果影响

Fig. 1 Effect of Fenton reaction on removal of COD, TOC, chroma and SUVA at different H_2O_2 dosages

COD 和 TOC 达到最优的去除效果, 其去除率分别为 18% 和 39%。后续的相关实验均在此条件下开展。

2.2 微波强化 Fenton 处理效果

为探讨微波强化 Fenton 反应的处理效果和稳定性, 在 $\text{pH}=3$, Fe^{2+} 和 H_2O_2 的浓度分别为 $1.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 进行了连续 7 d 的实验, 其中电磁辐照 18 min, 深度反应池慢速搅拌 1 h 进行反应。图 2 为连续运行 7 d 后微波强化 Fenton 反应前后 TOC、COD 以及色度的变化结果。与 Fenton 处理效果相比, 加入微波处理后的效果显著提升, 对于 COD 的去除率从 18% 左右提升至 75% 左右, TOC 从 40% 左右提升至 65% 左右, 且去除效果稳定, COD 出水稳定在 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 达到了《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012) 中直接排放的要求。色度的芳香类物质虽相对容易氧化去除, 但与 Fenton 处理效果相比, 仍有一定的提升。另外, 在实验过程中, 限于条件的限制, 未对相关微波参数(辐射时间等)等进行优化, 后续将进一步针对相关条件和影响因素进行研究确认。

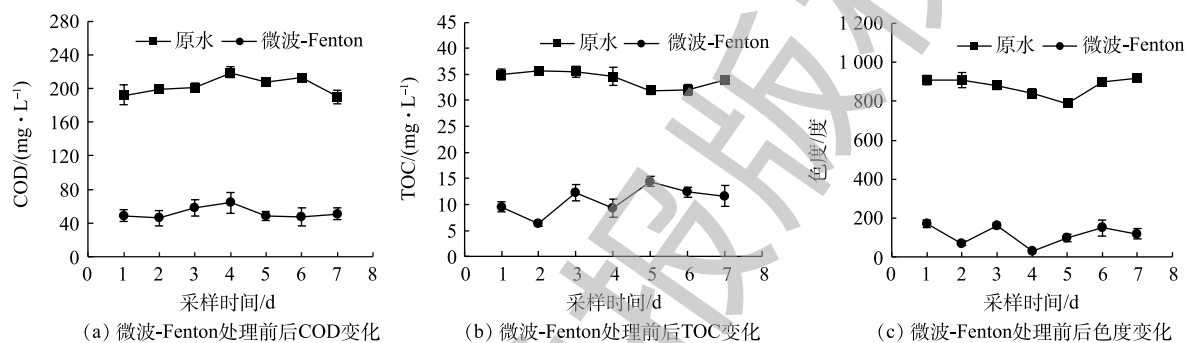


图 2 微波-Fenton 处理前后 COD、TOC 和色度变化

Fig. 2 Variations of COD, TOC and chroma before and after microwave-enhanced Fenton treatment

图 3 为原水及经过 Fenton 和微波强化 Fenton 处理后的三维荧光光谱图。溶解性有机物的荧光光谱可分为 5 类^[27]: 芳香类蛋白质 (Ex 为 200~250 nm, Em 为 280~330 nm); 芳香类蛋白质 (Ex 为 220~250 nm, Em 为 330~380 nm); 富里酸 (Ex 为 220~250 nm, Em 为 380~480 nm); 微生物渗滤液 (Ex 为 250~280 nm, Em 为 280~380 nm); 胡敏酸 (Ex 为 250~400 nm, Em 为 380~480 nm)。由图 3 可知, 与原水相比, Fenton 反应出水中残留的溶解有机物主要为胡敏酸和微生物渗滤液类物质, 而经微波-Fenton 处理后出水的荧光强度极微弱, 仅有较弱的微生物渗滤液类物质的荧光信号, 这表明多数有机物已被氧化去除。

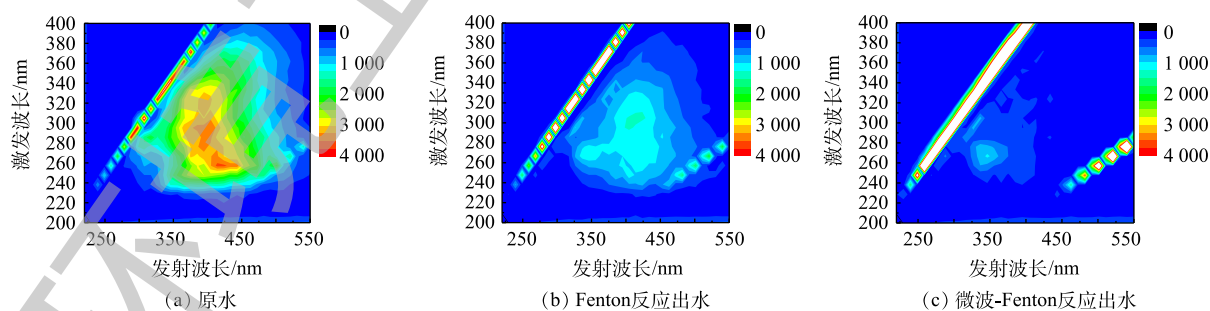


图 3 实验用水及不同反应出水后的三维荧光光谱图

Fig. 3 EEM of raw water in the experiments and effluents after different reactions

2.3 微波强化 Fenton 反应中的可能机理

氧化及吸附是 Fenton 反应去除污染物的主要过程。为进一步比较 Fenton 及电磁强化 Fenton 处

理的效果,对反应出水过滤(0.45 μm 滤膜)前后的COD进行了比较测定,结果见图4。由图4可知,Fenton反应出水的COD为 $182\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率较低(18%),但过膜后的COD为 $61\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其去除率可达到72%,这表明大部分COD可吸附在泥相中;而微波强化Fenton反应后的出水COD为 $52\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,对COD的去除效率达到77%,过滤后的出水COD为 $42\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,这表明大部分有机物被氧化去除。图5反映了在2种处理方式下,过滤后所得泥相中吸附的COD量,微波强化Fenton和Fenton反应产生的干泥量分别为 $1.27\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.34\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,泥相中COD吸附量分别为 $8.07\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $85.73\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可见,Fenton反应出水中的过滤物中吸附了大量COD,而对于微波强化Fenton处理来说,有机物的去除主要依靠氧化进行,降低了泥相中COD的残留量。由此可知,微波强化Fenton反应可显著提高Fenton反应的氧化能力。从反应机理上来说,微波具有的热效应能使极性分子产生高速旋转碰撞,从而改变体系的热力学函数,降低反应的活化能和分子的化学键强度^[28]。另外,微波的非热效应能振荡微波场中的极性分子,使其化学键断裂^[29-31],从而提高了Fenton反应的氧化能力。

图6为过滤物(铁泥)的红外光谱图。由图6可见,2种反应体系中铁泥有明显较宽的O—H伸缩振动谱带,吸收峰为 $3\,540\sim 2\,715\text{ cm}^{-1}$,表明含有COOH、醇或苯酚中O—H的吸收峰。在 $2\,965\sim 2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处,存在微弱的 CH_3 反对称伸缩振动吸收峰与烷烃 CH_2 反对称和对称伸缩振动吸收峰。在 $2\,500\sim 1\,900\text{ cm}^{-1}$ 处,有一较强的吸收峰,这是 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动以及 $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 等累积双键不对称伸缩振动。2种反应出水在 $(1\,600\pm 10)\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,500\sim 1\,450\text{ cm}^{-1}$ 处存在明显的芳环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动,这说明芳香烃类化合物的存在。在 $1\,135\text{ cm}^{-1}$ 附近出现较强的硫氢 $\text{C}=\text{S}$ 伸缩振动吸收峰。2种反应中出水铁泥所含物质基本相同,大致是芳香族和硫氢化合物,不同之处在于,Fenton反应中铁泥在 625 cm^{-1} 附近出现硫氢 $\text{C}=\text{S}$ 伸缩振动吸收峰,这进一步说明微波-Fenton反应能直接氧化去除含 $\text{C}=\text{S}$ 键的物质,而Fenton反应则是通过吸附在铁泥中将其去除^[32-33]。

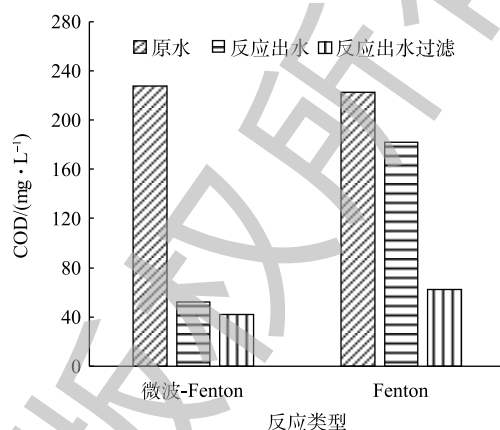


图4 不同反应类型COD的氧化量和吸附量

Fig. 4 Oxidation and adsorption of COD in different reaction types

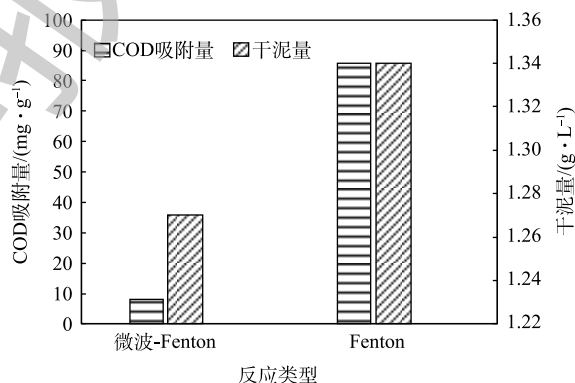


图5 不同反应出水的含泥量及吸附量结果

Fig. 5 Sludge content and adsorption amounts in the effluents after different reactions

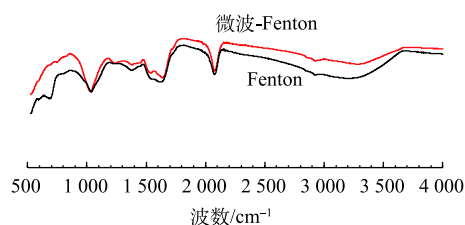


图6 微波-Fenton和Fenton体系中铁泥的红外光谱图谱

Fig. 6 Fourier transform infrared spectroscopy of iron sludge samples in microwave-enhanced Fenton and Fenton systems

3 结论

1) 微波强化 Fenton 可显著提升焦化废水生化出水中有机物的去除效果。同一实验条件下, 微波强化 Fenton 处理后 COD 的去除率相比 Fenton 处理后 COD 的去除率提升 59%, 出水 COD 稳定在 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 满足《炼焦化学工业污染物排放标准》要求。三维荧光结果表明, 多数有机物已被氧化去除。

2) 氧化是微波强化 Fenton 处理过程中有机物去除的主要机理, 可能与微波辐射通过热效应或非热效应加快羟基自由基的生成、氧化反应效率的提高有关。Fenton 处理后泥相中的吸附对于有机物的去除有重要贡献。红外分析结果表明, 吸附作用对象主要是芳香族和硫氢化合物。

3) 微波强化 Fenton 方法是焦化废水达标排放的一种可供选择的技术, 后续将对相关反应条件、特征污染物的去除以及工艺适用性开展进一步的研究和优化。

参考文献

- [1] HUO H, LEI Y, ZHANG Q, et al. China's coke industry: Recent policies, technology shift, and implication for energy and the environment[J]. *Energy Policy*, 2012, 51: 397-404.
- [2] WANG J L, QUAN X C, WU L B, et al. Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater[J]. *Process Biochemistry*, 2002, 38(5): 777-781.
- [3] 韦朝海, 贺明和, 任源, 等. 焦化废水污染特征及其控制过程与策略分析[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(7): 1083-1093.
- [4] LI H Q, HAN H J, DU M A, et al. Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(7): 4667-4673.
- [5] WANG W, MA W C, HAN H J, et al. Thermophilic anaerobic digestion of Lurgi coal gasification wastewater in a UASB reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 2441-2447.
- [6] 张能一, 唐秀华, 邹平, 等. 我国焦化废水的水质特点及其处理方法[J]. *净水技术*, 2005, 24(2): 42-47.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 环境保护部. 炼焦化学工业污染物排放标准: GB 16171-2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [8] 刘亮, 王少波, 原培胜, 等. 高级氧化法处理焦化废水的研究进展[J]. *舰船科学技术*, 2008, 30(3): 47-50.
- [9] 李静, 刘国荣. 臭氧高级氧化技术在废水处理中的应用[J]. *污染防治技术*, 2007, 20(6): 55-57.
- [10] 张潇逸, 何青春, 蒋进元, 等. 类芬顿处理技术研究进展综述[J]. *环境科学与管理*, 2015(6): 58-61.
- [11] BOSSMANN S H, OLIVEROS E, GOB S, et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(28): 5542-5550.
- [12] LIU B, LI S, ZHAO Y J, et al. Enhanced degradation of 4-nitrophenol by microwave assisted Fe/EDTA process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1/2/3): 213-219.
- [13] 林莉, 袁松虎, 李泰平, 等. 微波技术处理焦化废水中的氨氮研究[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(8): 80-81.
- [14] LI N, WANG P, ZUO C, et al. Microwave-enhanced Fenton process for DMSO-containing wastewater[J]. *Environmental*

- [Engineering Science](#), 2010, 27(3): 271-280.
- [15] 蔡川川. 高有机硫炼焦煤对微波响应规律研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2013.
- [16] SANZ J, LOMBRANAJ I, LIUS A M D, et al. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater[J]. [Environmental Chemistry Letters](#), 2003, 1(1): 45-50.
- [17] 陈芳艳, 唐玉斌, 钟宇, 等. 微波诱导Fenton试剂氧化降解水中对硝基氯苯[J]. [环境科学与技术](#), 2008, 31(9): 46-49.
- [18] 李硕, 张广山, 王鹏. 微波-Fenton高级氧化工艺降解水中BPA[J]. [环境工程学报](#), 2016, 10(12): 6879-6886.
- [19] 周琳. Fenton高级氧化法深度处理焦化废水的试验研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [20] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. [环境科学](#), 2000, 21(3): 93-96.
- [21] 章琴琴, 宋诚, 华亚妮, 等. Fenton法降解垃圾渗滤液中的溶解性有机质[J]. [环境工程学报](#), 2017, 11(4): 93-96.
- [22] TOKIMURA M, WADA Y, USAMI Y, et al. Method of removal of volatile organic compounds by using wet scrubber coupled with photo-Fenton reaction-preventing emission of by-products[J]. [Chemosphere](#), 2012, 89(10): 1238-1242.
- [23] CHU L B, WANG J L, 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.
- [24] 彭贤玉, 杨春平, 董君英, 等. Fenton-混凝沉淀法处理焦化废水的研究[J]. [环境科学与技术](#), 2006, 29(10): 72-74.
- [25] 陈根荣. Fenton试剂氧化-混凝深度处理焦化废水的试验研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2009.
- [26] 张万辉, 韦朝海, 吴超飞, 等. 焦化废水中有机物的识别、污染特性及其在废水处理过程中的降解[J]. [环境化学](#), 2012, 31(10): 1480-1486.
- [27] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2003, 37(24): 5701-5710.
- [28] QUAN X, ZHANG Y B, CHEN S, et al. Generation of hydroxyl radical in aqueous solution by microwave energy using activated carbon as catalyst and its potential in removal of persistent organic substances[J]. [Journal of Molecular Catalysis A: Chemical](#), 2007, 263(1/2): 216-222.
- [29] GU D M, CHU Y Y, WANG Z B, et al. Methanol oxidation on Pt/CeO₂-C electrocatalyst prepared by microwave-assisted ethylene glycol process[J]. [Applied Catalysis B: Environmental](#), 2011, 102(1/2): 9-18.
- [30] MILOSEVIC I, JOUNI H, DAVID C, et al. Facile microwave process in water for the fabrication of magnetic nanorods[J]. [Journal of Physical Chemistry C](#), 2011, 115(39): 18999-19004.
- [31] 吴超飞, 王刚, 杨波, 等. 催化氧化法处理含甲醛毒性有机废水的工程试验[J]. [环境工程](#), 2002, 20(2): 7-9.
- [32] HE M C, SHI Y H, LIN C Y. Characterization of humic acids extracted from the sediments of the various rivers and lakes in China[J]. [Journal of Environmental Sciences](#), 2008, 20(11): 1294-1299.
- [33] BU L, WANG K, ZHAO Q L, et al. Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by

sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series[J]. Journal of Hazardous

Materials, 2010, 179(1/2/3): 1096-1105.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Advanced treatment of bio-treated coking wastewater by microwave-enhanced Fenton process

ZHANG Heng^{1,2,3}, LI Shumin^{2,3}, LIU Yuan², YU Jianwei^{2,3,*}, GAO Yingxin², SONG Jincheng⁴, YU Tong⁴, YANG Min^{1,2,3}

1. Sino-Danish College, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China

2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4. Beijing Qiyuanhuitong Water Technology Co. Ltd., Beijing 102600, China

*Corresponding author, E-mail: jwyu@rcees.ac.cn

Abstract Conventional biological treatment of coking wastewater is still hardly meet the COD discharge standard, thus, for biochemical effluent of coking wastewater, the advanced treatment effect and reaction mechanism of microwave-enhanced Fenton technology (915 MHz) were discussed in this paper. The results showed that at Fe^{2+} dosage of $1.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and H_2O_2 dosage of $15.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the best COD removal efficiency by Fenton treatment was only 18%, while the COD removal efficiency by microwave-enhanced Fenton technology increased up to 77%, and COD in effluent decreased to $52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which could meet the pollutants discharge standards in coking chemical industry. By comparing the COD values in the filtered effluents between Fenton and microwave enhanced Fenton reaction, the COD removal efficiency by Fenton reaction could increase from 18% to 72%, which indicated that the sludge phase could further adsorb part of COD. The COD removal efficiency by microwave enhanced Fenton reaction slightly increased to 81%, indicating that oxidation was the main mechanism of microwave enhanced Fenton reaction, which may be related to the acceleration of hydroxyl radical generation through thermal or non-thermal effects of microwave radiation enhancement, and the improvement of the oxidation reaction efficiency. This study shows that microwave enhanced Fenton is an alternative technology for the coking wastewater discharge below the standard, provides reference for the technology selection to treat the coking wastewater and discharge below the standard.

Keywords coking wastewater; microwave radiation; microwave-enhanced Fenton; oxidation; adsorption