



移动阅读

陈雷,周晟葆,徐炎华,等.  $O_3$  催化氧化深度处理焦化废水生化尾水影响因素[J]. 煤炭学报, 2020, 45(S2): 1032-1040.

CHEN Lei, ZHOU Shengbao, XU Yanhua, et al. Influencing factors of advanced treatment of biochemical tail water of coking wastewater by  $O_3$  catalytic oxidation[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(S2): 1032-1040.

## $O_3$ 催化氧化深度处理焦化废水生化尾水影响因素

陈 雷<sup>1</sup>, 周晟葆<sup>2</sup>, 徐炎华<sup>1</sup>, 孙文全<sup>2</sup>, 孙永军<sup>2</sup>

(1. 南京工业大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 211816; 2. 南京工业大学 城市建设学院, 江苏 南京 211816)

**摘 要:**为研究  $O_3$  催化氧化技术深度处理焦化废水生化尾水的影响因素,利用自主设计的  $O_3$  固定床反应器试验装置,通过单因素试验探究了废水 COD 质量浓度、反应 pH、 $H_2O_2$  质量分数、催化剂填充比(催化剂质量与废水质量之比)以及反应温度对  $O_3$  催化氧化焦化废水生化尾水的影响。此外,借助数学优化和分析模型预测、对比和分析各个因素对 COD 和苯酚去除率的交互影响和相关性。以单因素试验为基础,结合响应面优化的 Box-Behnken Design 模型,深入分析了 pH、催化剂填充比、 $H_2O_2$  质量分数对  $O_3$  催化氧化焦化废水生化尾水的影响强度,通过二次回归模型证明该模型的高度拟合性。单因素试验结果表明,废水 COD 的最佳去除率为 57.72%,此时的反应条件为: COD 质量浓度为 120 mg/L,反应 pH 为 6.0,  $O_3$  质量浓度为 100 mg/L,  $O_3$  质量流量为 1.56 mg/min, 催化剂填充比为 5:1,  $H_2O_2$  质量分数为 0.08%。响应面优化模型结果表明 pH 和催化剂填充比的交互影响最强,对最终的去除率贡献值较大;二次多项式模拟的相关系数较高,为  $R^2 = 0.9646$ ,表明该模型拟合度较高。采用 GC-MS 进一步分析了  $O_3$  固定床深度处理焦化废水生化尾水过程中有机成分的变化,结果证实,经过  $O_3$  催化氧化处理后,废水中的大分子有机物已转变为分子量较小的物质,部分试验中检测不到苯酚的存在,  $O_3$  催化氧化对焦化废水生化尾水中的 COD 和苯酚有较显著的去除效果。

**关键词:**  $O_3$  催化氧化; 焦化废水尾水; 响应面优化模型; 固定床深度处理

中图分类号: X784

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2020)S2-1032-08

### Influencing factors of advanced treatment of biochemical tail water of coking wastewater by $O_3$ catalytic oxidation

CHEN Lei<sup>1</sup>, ZHOU Shengbao<sup>2</sup>, XU Yanhua<sup>1</sup>, SUN Wenquan<sup>2</sup>, SUN Yongjun<sup>2</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 2. College of Urban Construction, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** In order to study the influencing factors of the ozone catalytic oxidation technology for the deep treatment of the biochemical tailings of coking wastewater, the effect of COD of wastewater, the reaction pH, the amount of hydrogen peroxide dosage, the catalyst dosing ratio and reaction temperature on the biochemical tailings of ozone-catalyzed oxidized coking wastewater was explored by means of a single factor test using an independently designed ozone fixed bed reactor test device. In addition, with the help of mathematical optimization and analysis models, the interactive effects

收稿日期: 2020-01-29 修回日期: 2020-02-27 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.YH20.0113

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0602500); 江苏省第十五批“六大人才高峰”高层次人才资助项目(JNHB-038)

作者简介: 陈雷(1981—), 男, 江苏泰兴人, 助理研究员。Tel: 025-58139652, E-mail: 13813011468@139.com

通讯作者: 孙永军(1987—), 男, 江苏南京人, 副教授。Tel: 025-83239533, E-mail: sunyongjun@njtech.edu.cn

and correlations of various factors on COD and phenol removal rates are predicted, compared, and analyzed. Based on the single-factor test and the Box-Behnken Design model with response surface optimization, the influence intensity of pH, catalyst filling ratio, and hydrogen peroxide dosage on the biochemical tailings of ozone-catalyzed coking wastewater was analyzed in depth. The model proves that the model is highly fit. The single factor test results showed that the optimal removal rate of wastewater COD was 57.72%. The reaction conditions at this time were: The COD is 120 mg/L, the reaction pH is 6.0, the mass concentration of O<sub>3</sub> is 100 mg/L, the mass flow of ozone O<sub>3</sub> is 1.56 mg/min, the catalyst dosage ratio (catalyst quality and wastewater quality ratio) is 5 : 1, and the mass fraction of hydrogen peroxide is 0.08%. The response surface optimization model results show that the interaction between pH and catalyst dosing ratio is the strongest, and it contributes a large value to the final removal rate. The correlation coefficient of the quadratic polynomial simulation is high, which is  $R^2 = 0.9646$ , indicating that the model has a high degree of fit. GC-MS was used to further analyze the changes of organic components during the ozone fixed bed advanced treatment of the coking wastewater biochemical tail water. The results confirmed that after ozone catalytic oxidation treatment, the macromolecular organic compounds in the wastewater had been converted to smaller molecular weight substances. The presence of phenol was not detected in part of the test, and the ozone-catalyzed oxidation of COD and phenol in the biochemical tail water of the coking wastewater had a significant removal effect.

**Key words:** ozone catalytic oxidation; coking wastewater tail water; response surface model optimization; fixed bed advanced treatment

焦化废水是煤炼焦化工过程各工序产生的含有性质复杂的有机和无机污染物的废水, 废水水质复杂, 水质受原煤性质、生产工艺等因素影响较大, 其有机污染物主要有酚类和苯类, 且含有高浓度含氮化合物<sup>[1-3]</sup>。不同地区、不同企业的废水水质相差较大, 以废水 COD 为例: 不同企业的焦化废水 COD 质量浓度可在 1 000~8 000 mg/L 变化<sup>[4]</sup>。对焦化废水一般采用预处理、生物处理和化学混凝, 然而经过预处理和生化处理后的焦化废水尾水, 仍残留少量的酚类、氨氮、硫化物、氰化物、多环芳烃类等高危险降解有机物<sup>[5]</sup>, 若处理不达标的焦化废水进入生态环境, 势必会对整个生态系统造成影响, 如土壤破坏、农作物减产、动植物死亡<sup>[6]</sup>及对人类“致癌、致畸、致突变”<sup>[7]</sup>。且生化处理后的废水 COD 质量浓度仍有  $85 \pm 25$  mg/L<sup>[8]</sup>, 使其稳定低于排放标准还存在一定难度。随着国家对环境污染越来越严格的管控以及焦化企业对焦化废水零或近零排放的追求, 采取恰当环保的物化处理方法对焦化废水生化尾水进行深度处理具有重要的意义。深度处理一般采用 Fenton 氧化、O<sub>3</sub>(催化)氧化、光催化氧化和氯氧化等高级氧化技术<sup>[9]</sup>。其中, O<sub>3</sub> 催化氧化技术对焦化废水尾水中的酚类物质、氰化物及色度均具有良好的去除效果<sup>[10]</sup>。郑俊等<sup>[11]</sup>采用 0.4 mg/L 的 O<sub>3</sub> 处理焦化废水 90 min, 处理后废水中色度的脱除率为 64.5%。成笠萌等<sup>[12]</sup>研究了 O<sub>3</sub> 氧化在不同反应条件下对焦化废水中苯酚的降解机理, 研究结果表明 O<sub>3</sub> 氧化可最高降解

焦化废水中 55.45% 的苯酚。CHANG 等<sup>[13]</sup>研究发现当反应 pH = 7, 采用 O<sub>3</sub> 氧化处理焦化废水 60 min, 焦化废水中氰化物的去除率达到 97% 以上。O<sub>3</sub> 催化氧化技术通过 O<sub>3</sub> 的直接和间接反应降解废水中的有机污染物。一方面, O<sub>3</sub> 分子可以直接与废水中的污染物反应; 另一方面, 通过类芬顿反应, O<sub>3</sub> 在催化剂的催化作用下, 形成具有强氧化作用的羟基自由基, 间接氧化破坏残留在废水中的少量多环芳烃、酚类和氨氮等难降解的有机污染物<sup>[14]</sup>。与其他高级氧化方法相比, O<sub>3</sub> 催化氧化技术具有强氧化能力、无二次污染和普遍适用性等优点, 且随着 O<sub>3</sub> 制备技术的进步, 其处理成本也大大降低。

综上, 本研究关注点是 O<sub>3</sub> 催化氧化技术, 主要处理目标对象为焦化废水的生化出水, 通过制备高效 O<sub>3</sub> 催化氧化催化剂, 并研究其单独混凝工艺、单独 O<sub>3</sub> 催化氧化工艺及耦合工艺对焦化废水的降解性能和机理的作用, 重点考察各工艺对废水中 COD 及苯酚去除效果的影响, 并通过 UV-Vis 对废水降解过程中的机理进行分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 注水系统及设备选型

重铬酸钾、浓硫酸为分析纯, 购自国药集团上海化学试剂公司。催化剂使用自制的 Fe-Ti/NTi@ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。其他化学试剂均为分析纯, 购自南京晚晴化玻仪器有限公司。药品收到后直接使用, 未经提纯。焦化废水生化尾水取自江苏某焦化厂, 焦化废

水生化尾水 COD 为 120.0 mg/L、pH=7.8,挥发酚为 0.08 mg/L,黄色透明微刺激性气味。

## 1.2 O<sub>3</sub> 催化氧化实验

本研究中采用高 1 800 mm、内径 30 mm、有效体积为 1 L 的圆柱形固定床反应器。O<sub>2</sub>(纯度 ≥99%)经调节进气压力及 O<sub>3</sub> 发生器电流大小以获得所需的 O<sub>3</sub> 浓度,再经过转子流量计调节流量的大小,决定进入反应器中 O<sub>3</sub> 的质量浓度。在催化装置底端防止多孔板以均匀扩展进入的 O<sub>3</sub>。反应器底部、中部和顶部有循环口,经过蠕动泵把苯酚溶液从顶部到底部循环、从顶部到中部和中部到底部循环,增加三相的混合和碰撞几率。在反应装置运行先通入 O<sub>3</sub> 预氧化 3 min,以去除反应装置内部和催化剂表面的有机物,在氧化过程中每间隔一定的时间进行取样测 COD 或苯酚质量浓度。反应装置末端含有 O<sub>3</sub> 尾气采用活性炭进行吸收以消除 O<sub>3</sub>。

反应溶液中的 O<sub>3</sub> 质量浓度采用 O<sub>3</sub> 检测仪测定,尾气的浓度为尾气口的 O<sub>3</sub> 检测仪进行测定。准备 1 L 水样,用 60 mL 二氯甲烷萃取 3 次,然后合并萃取液,用旋转蒸发器做旋转蒸发浓缩到 2.0~2.5 mL 之后,放入气相瓶中待测。采用 Agilent 7890-5975C GC-MS 仪(安捷伦科技有限公司)和 HP-5 MS 色谱柱对水样进行 GC-MS 分析。分析条件如下:进样口温度:250 ℃;质谱离子源温度:230 ℃;物质传输线温度:250 ℃;质谱四极杆温度:150 ℃;柱温:初温 30 ℃保持 5 min,以 5 ℃/min 升至 150 ℃保持 2 min,以 10 ℃/min 升 200 ℃保持 3 min;载气流速:1.2 mL/min;进样量:1 μL;分流比:10:1。溶剂延迟:1.5 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 O<sub>3</sub> 催化氧化处理生化尾水

#### 2.1.1 O<sub>3</sub> 质量浓度对 COD 去除效果的影响

O<sub>3</sub> 质量浓度对生化尾水中 COD 去除效果的影响如图 1 所示。试验条件为:生化尾水 COD 质量浓度为 120 mg/L,反应温度为 25 ℃,反应 pH 值为 7.8,催化剂填充比(催化剂质量与废水质量之比)为 5:1,其中,催化剂为自制的 Fe-Ti/NTi@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,O<sub>3</sub> 质量流量为 1.56 mg/min。由图 1 中可知,COD 的去除效果随着 O<sub>3</sub> 质量浓度的增加显著提升,在质量浓度范围内,COD 去除率最高可达 76.67%。特别地,COD 去除率的增长幅度随着 O<sub>3</sub> 质量浓度的增加不断下降。

由图 1 可知,O<sub>3</sub> 催化氧化对焦化废水的 COD 有较好的去除效果,且 COD 去除率随 O<sub>3</sub> 质量浓度的增

加而增加,但 COD 去除率的增幅呈现递减的趋势,从侧面反应出 O<sub>3</sub> 利用率下降。这可能是由于随着反应的进行,废水中有机物被氧化为不易被 O<sub>3</sub> 氧化的饱和脂肪酸<sup>[15]</sup>。当 O<sub>3</sub> 质量浓度为 150~300 mg/L 时,虽然 COD 的去除率随着 O<sub>3</sub> 浓度的增大而有所增加,但增幅较小。为此,综合考虑,本研究选择 O<sub>3</sub> 最佳质量浓度为 100 mg/L。

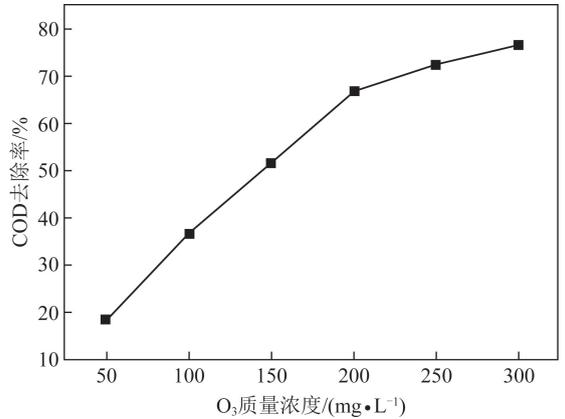


图 1 O<sub>3</sub> 质量浓度对 O<sub>3</sub> 催化氧化处理生化尾水的性能影响  
Fig. 1 Effect of O<sub>3</sub> mass concentration performance of biochemical tail water by ozone catalytic oxidation treatment

#### 2.1.2 O<sub>3</sub> 质量流量对 COD 去除效果的影响

O<sub>3</sub> 质量流量对生化尾水中 COD 去除效果的影响如图 2 所示。试验条件为:生化尾水 COD 质量浓度为 120 mg/L,反应温度为 25 ℃,反应 pH 值为 7.8,催化剂填充比为 5:1,O<sub>3</sub> 质量浓度为 100 mg/L。由图 2 可知,反应体系对 COD 的去除效果随着 O<sub>3</sub> 质量流量的降低而增加,当 O<sub>3</sub> 质量流量为 50 mg/min 时,COD 的去除率为 10%;而当 O<sub>3</sub> 质量流量降低为 0.78 mg/min 时,COD 的去除率为 37.5%。

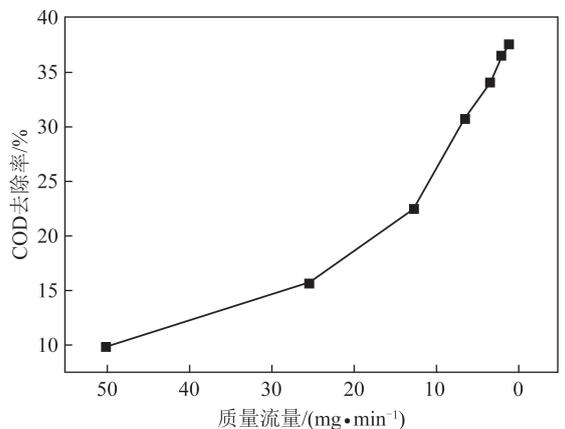


图 2 O<sub>3</sub> 质量流量对 O<sub>3</sub> 催化氧化处理生化尾水的性能影响  
Fig. 2 Effect of O<sub>3</sub> mass flow rate on performance of biochemical tail water treated by ozone catalytic oxidation

从图 2 中可以得出,降低 O<sub>3</sub> 质量流量有助于提高对焦化废水的处理效果,能够大幅提高 O<sub>3</sub> 利用率,这可能是由于过高浓度的 O<sub>3</sub> 易在催化剂表面进行自身分解,分解产生的氧气易造成反应体系的紊乱。由此也可进一步说明,固体催化剂处理焦化废水处于液相化学反应控制状态<sup>[16]</sup>。综合考虑 COD 去除效果及 O<sub>3</sub> 利用率,O<sub>3</sub> 催化氧化处理生化尾水的最佳 O<sub>3</sub> 质量流量为 1.56 mg/min。

### 2.1.3 反应温度对 COD 去除效果的影响

反应温度对生化尾水中 COD 去除效果的影响如图 3 所示。试验条件为:生化尾水 COD 质量浓度为 120 mg/L,反应 pH 值为 7.8,催化剂填充比为 5:1, O<sub>3</sub> 质量浓度为 100 mg/L, O<sub>3</sub> 质量流量为 1.56 mg/min。从图 3 中可以看出,COD 的去除率随着反应温度的升高整体上呈现出先上升后下降的趋势,并在反应温度为 30 ℃ 时达到最佳去除效果,此时 COD 去除率为 41.32%。

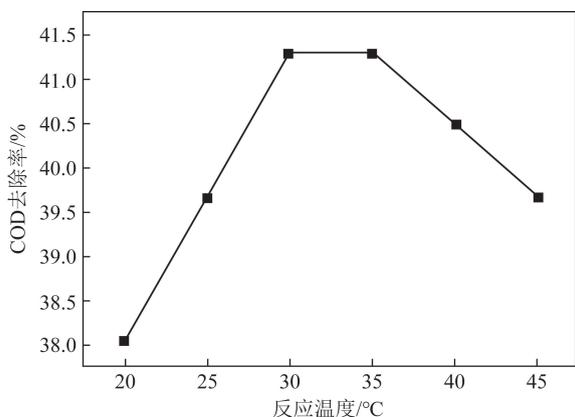


图 3 反应温度对 O<sub>3</sub> 催化氧化处理生化尾水的性能影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on performance of biochemical tail water by catalytic oxidation of ozone

随着反应温度的升高,COD 的去除效果显著提高,其原因是 O<sub>3</sub> 分子在水中产生自由基的反应受到温度影响,温度升高有助于朝着 O<sub>3</sub> 生成羟基自由基·OH 的方向反应<sup>[17]</sup>。而随着反应温度的进一步升高,将加剧 O<sub>3</sub> 自我分解反应,从而降低 O<sub>3</sub> 利用率。综上,O<sub>3</sub> 催化氧化处理生化尾水的最佳反应温度为 30 ℃。

### 2.1.4 反应 pH 对生化尾水中 COD 去除效果的影响

反应 pH 对生化尾水中 COD 去除效果的影响如图 4 所示。试验条件为:生化尾水 COD 质量浓度为 121 mg/L,反应温度为 30 ℃,催化剂填充比为 5:1, O<sub>3</sub> 质量浓度为 100 mg/L, O<sub>3</sub> 质量流量为 1.56 mg/min。由图 4 可知, O<sub>3</sub> 催化氧化反应体系对生化尾水的处理效果随着反应 pH 的变化呈现出

不规律的变化趋势,在 pH=6.0 和 9.0 处均出现了峰值,对应的 COD 去除率分别为 41.32%, 40.50%。

如图 4 所示,COD 的去除率随着反应 pH 的变化整体上呈现出先上升后下降的态势。在 pH 趋于中性的过程中,O<sub>3</sub> 的直接反应氧化分解有机物占主导地位,故 COD 的去除率随着初始 pH 值的上升而迅速增加<sup>[18]</sup>。随着 pH 的升高,高活性羟基自由基的间接反应慢慢占据主要分解有机物的地位,在这个转换的过程中,会导致 COD 的去除率下降。而随着 pH 的继续升高,废水中的氢氧根离子(OH<sup>-</sup>)有助于促进 O<sub>3</sub> 分解产生更多的高活羟基自由基(·OH),从而促进有机物的分解。但较高或较低的 pH 则会对 Fe-Ti/NTi@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> O<sub>3</sub> 催化剂表面的活性负载组分产生影响<sup>[10]</sup>,强酸或强碱会使得 Fe-Ti/NTi@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表层氧化发生酸碱反应而溶解,进而显著对 Fe-Ti/NTi@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂产生破坏,降低催化活性和减少有机物去除率<sup>[19]</sup>。因此,选择 O<sub>3</sub> 催化氧化处理生化尾水的最佳反应 pH 值为 6.0。

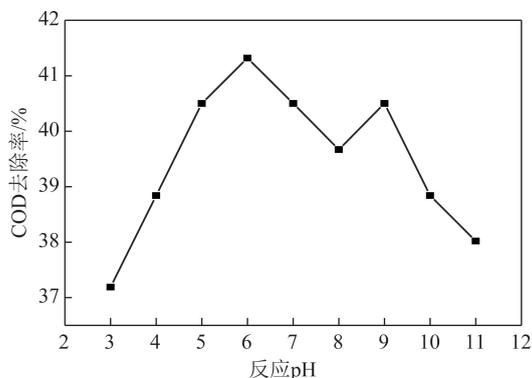


图 4 反应 pH 对 O<sub>3</sub> 催化氧化处理生化尾水的性能影响

Fig. 4 Effect of pH on the performance of biochemical tail water by catalytic oxidation of ozone

### 2.1.5 催化剂填充比对 COD 去除效果的影响

催化剂填充比对生化尾水中 COD 去除效果的影响如图 5 所示。试验条件为:生化尾水 COD 质量浓度为 120 mg/L,反应温度为 30 ℃,反应 pH 值为 6.0, O<sub>3</sub> 质量浓度为 100 mg/L, O<sub>3</sub> 质量流量为 1.56 mg/min。从图 5 中可以看出,当反应体系内未投加催化剂时,COD 的去除效果较差,去除率仅为 30.89%;当向反应体系中添加催化剂时,生化尾水的处理效果明显上升,且 COD 的去除率随着催化剂填充比的增加不断上升,并在催化剂填充比为 5:1 时趋于平衡,此时 COD 去除率为 41.46%。

如图 5 所示,增加 Fe-Ti/NTi@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> O<sub>3</sub> 催化

剂投加量,可强化 $O_3$ 氧化系统的催化氧化能力,并显著提高反应体系对焦化废水生化尾水 COD 的去除率。随着催化剂投加量的增加,反应体系中表面活性位点的数量显著增多,这有助于促进 $O_3$ 分解产生羟基自由基( $\cdot OH$ )。但当 Fe-Ti/NTi@ $\gamma-Al_2O_3$   $O_3$  催化剂填充比增至 2:1 时, COD 去除率没有显著变化,其原因可能是在 $O_3$ 质量浓度保持不变的条件下,反应体系中有效 $O_3$ 量有限,使得过多增加的催化剂无法参与催化反应<sup>[20]</sup>。综合考虑成本和处理效果考虑, $O_3$ 催化氧化处理生化尾水的最佳催化剂填充比为 5:1。

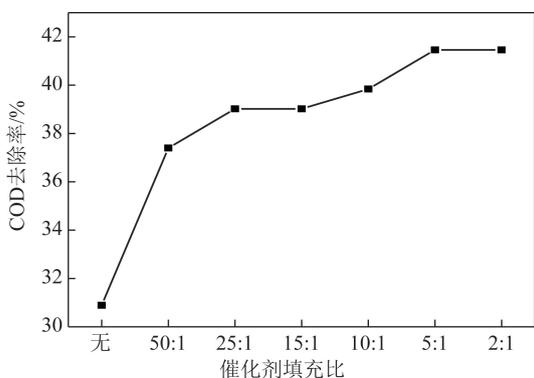


图5 催化剂填充比对 $O_3$ 催化氧化处理生化尾水的性能影响

Fig. 5 Effect of catalyst addition ratio on performance of biochemical tailwater treated by ozone catalytic oxidation

### 2.1.6 $H_2O_2$ 质量分数对 COD 去除效果的影响

$H_2O_2$ 质量分数对生化尾水中 COD 去除效果的影响如图 6 所示。试验条件为:生化尾水 COD 质量浓度为 121 mg/L,反应温度为 30 °C,反应 pH 值为 6.0, $O_3$ 质量浓度为 100 mg/L, $O_3$ 质量流量为 1.56 mg/min,催化剂填充比为 5:1。由图 6 可知, $H_2O_2$ 质量分数对 $O_3$ 催化氧化反应体系去除生化尾水中 COD 的影响较大,在未投加 $H_2O_2$ 时, COD 去除率最高可达 41.46%;在投加 $H_2O_2$ 的情况下, COD 的去除效果随着 $H_2O_2$ 质量分数的增加呈先上升后下降的趋势,并在 $H_2O_2$ 质量分数为 0.08%时达到最佳去除率,为 57.72%。

在一定范围内增加 $H_2O_2$ 质量分数,能够显著提高反应体系对 COD 的去除效果,这是因为 $H_2O_2$ 能够通过分解作用提高溶液中的 $\cdot OH$ 浓度,增强体系的氧化性,提高有机物降解速率;同时, $O_3$ 亦能强化 $H_2O_2$ 的分解作用。超过一定阈值,增加 $H_2O_2$ 质量分数反而导致 COD 去除率的下降,原因可能是由于 $H_2O_2$ 质量分数过多,过量的 $H_2O_2$ 会消耗 $\cdot OH$ ,与有机物形成竞争,从而降低了反应体系的氧化能

力<sup>[21]</sup>。因此, $O_3$ 催化氧化处理生化尾水的最佳 $H_2O_2$ 质量分数为 0.08%。

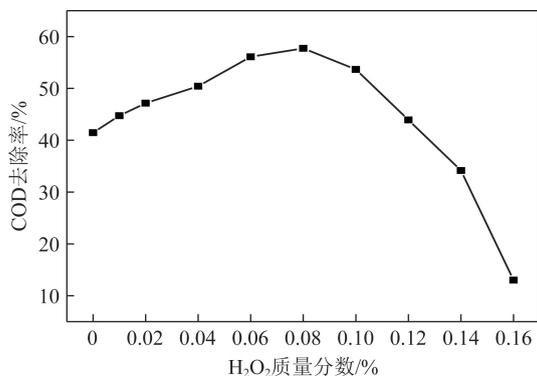


图6  $H_2O_2$ 质量分数对 $O_3$ 催化氧化处理生化尾水的性能影响

Fig. 6 Effect of  $H_2O_2$  dosage on performance of biochemical tail water by ozone catalytic oxidation treatment

## 2.2 $O_3$ 催化氧化处理生化尾水的数学优化模型

### 2.2.1 响应面模型优化结果

本实验以单因素为基础,结合响应面优化法(Box-Behnken Design 模型)的原理,以 Fe-Ti/NTi@ $\gamma-Al_2O_3$   $O_3$  催化剂催化氧化处理焦化废水原水过程中的 $O_3$ 质量浓度、Fe-Ti/NTi@ $\gamma-Al_2O_3$  催化剂的填充比、焦化废水原水的 pH 值、 $H_2O_2$ 质量分数为因素,以 COD 去除率和苯酚去除率的去除率为响应值,对 Fe-Ti/NTi@ $\gamma-Al_2O_3$   $O_3$  催化剂催化氧化处理焦化废水原水的条件进行实验设计,试验因素及水平见表 1。利用 Box-Behnken Design 模型设计实验方案,见表 2。

表 1 BBD 模型的设计因素及编码

Table 1 Design factors and coding of BBD model

| 序号 | 代码    | 因素            | 水平  |     |     |
|----|-------|---------------|-----|-----|-----|
|    |       |               | -1  | 0   | 1   |
| 1  | $X_1$ | $O_3$ 质量浓度    | 100 | 200 | 300 |
| 2  | $X_2$ | 催化剂填充比        | 10  | 15  | 20  |
| 3  | $X_3$ | pH            | 4   | 6   | 8   |
| 4  | $X_4$ | $H_2O_2$ 质量分数 | 5   | 10  | 15  |

### 2.2.2 各因素对 COD 去除效果的交互影响

为了考察实验条件中各变量及其交互作用对 Fe-Ti/NTi@ $\gamma-Al_2O_3$  对 COD 去除率的影响,使用 Design-Expert 10.0.4 进行作图分析。分析过程中保持其他响应自变量不变,得到所需自变量关于 Fe-Ti/NTi@ $\gamma-Al_2O_3$  对 COD 去除率的响应面图和等高线图,结果如图 7 所示。

由图 7  $O_3$  催化氧化处理焦化废水的生化尾水的

响应面分析中的不同因素之间的交互影响分析可知, pH 和催化剂填充比、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和催化剂填充比、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 pH 这 3 者之间的交互影响较强, 其中最强的是 pH 和催化剂填充比。响应面分析结果表明在 O<sub>3</sub> 催化氧

化中 pH 和催化剂填充量会对最终的 COD 和苯酚去除率产生影响, 调整反应器以获得适宜的 pH 和催化剂填充量会使得 COD 和苯酚的去除率达到最大值。

表 2 响应面试验设计与结果

Table 2 Response surface test design and results

| 试验<br>编号 | 编码值                 |        |    |                                    | COD 去除<br>率/% | 苯酚质量浓<br>度/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 总酚去除<br>率/% |
|----------|---------------------|--------|----|------------------------------------|---------------|----------------------------------|-------------|
|          | O <sub>3</sub> 质量浓度 | 催化剂填充比 | pH | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 质量分数 |               |                                  |             |
| 1        | 1                   | 0      | 0  | -1                                 | 76.30         | 未检出                              | —           |
| 2        | 0                   | 0      | -1 | -1                                 | 49.63         | 0.3                              | 96.25       |
| 3        | 0                   | 1      | -1 | 0                                  | 54.07         | 0.2                              | 97.50       |
| 4        | 0                   | 0      | 0  | 0                                  | 56.30         | 0.2                              | 97.50       |
| 5        | 0                   | -1     | -1 | 0                                  | 54.81         | 0.2                              | 97.50       |
| 6        | 0                   | -1     | 0  | 1                                  | 44.44         | 0.2                              | 97.50       |
| 7        | -1                  | 0      | 0  | -1                                 | 76.30         | 未检出                              | —           |
| 8        | 1                   | -1     | 0  | 0                                  | 81.48         | 未检出                              | —           |
| 9        | 1                   | 0      | -1 | 0                                  | 80.00         | 未检出                              | —           |
| 10       | 1                   | 1      | 0  | 0                                  | 80.00         | 未检出                              | —           |
| 11       | 0                   | 0      | -1 | 1                                  | 51.85         | 0.1                              | 98.75       |
| 12       | 0                   | 0      | 1  | 1                                  | 54.07         | 0.1                              | 98.75       |
| 13       | -1                  | 0      | 0  | 1                                  | 42.22         | 0.2                              | 97.50       |
| 14       | 0                   | 0      | 0  | 0                                  | 56.30         | 0.2                              | 97.50       |
| 15       | 0                   | -1     | 1  | 0                                  | 54.81         | 0.2                              | 97.50       |
| 16       | 0                   | 0      | 1  | -1                                 | 51.85         | 0.3                              | 96.25       |
| 17       | 1                   | 0      | 1  | 0                                  | 82.22         | 未检出                              | —           |
| 18       | -1                  | 0      | 1  | 0                                  | 60.00         | 0.3                              | 96.25       |
| 19       | 0                   | 0      | 0  | 0                                  | 56.30         | 0.2                              | 97.50       |
| 20       | 0                   | 1      | 1  | 0                                  | 55.56         | 0.2                              | 97.50       |
| 21       | -1                  | 0      | -1 | 0                                  | 57.78         | 0.4                              | 95.00       |
| 22       | -1                  | -1     | 0  | 0                                  | 60.74         | 0.3                              | 96.25       |
| 23       | 1                   | 0      | 0  | 1                                  | 85.19         | 未检出                              | —           |
| 24       | 0                   | -1     | 0  | -1                                 | 54.07         | 0.3                              | 96.25       |
| 25       | 0                   | 0      | 0  | 0                                  | 56.30         | 0.2                              | 97.50       |
| 26       | 0                   | 0      | 0  | 0                                  | 56.30         | 0.2                              | 97.50       |
| 27       | 0                   | 1      | 0  | -1                                 | 51.11         | 0.3                              | 96.25       |
| 28       | 0                   | 1      | 0  | 1                                  | 54.81         | 0.1                              | 98.75       |
| 29       | -1                  | 1      | 0  | 0                                  | 59.26         | 0.4                              | 95.00       |

### 2.2.3 二次回归模型

由表 3 可知, 回归项较为显著, 失拟项不显著, 模

型  $F$  值为 27.22, 这说明该模型的选用是较为合理的, 与实验拟合度较高。通过  $P$  值, 可看出各实验变

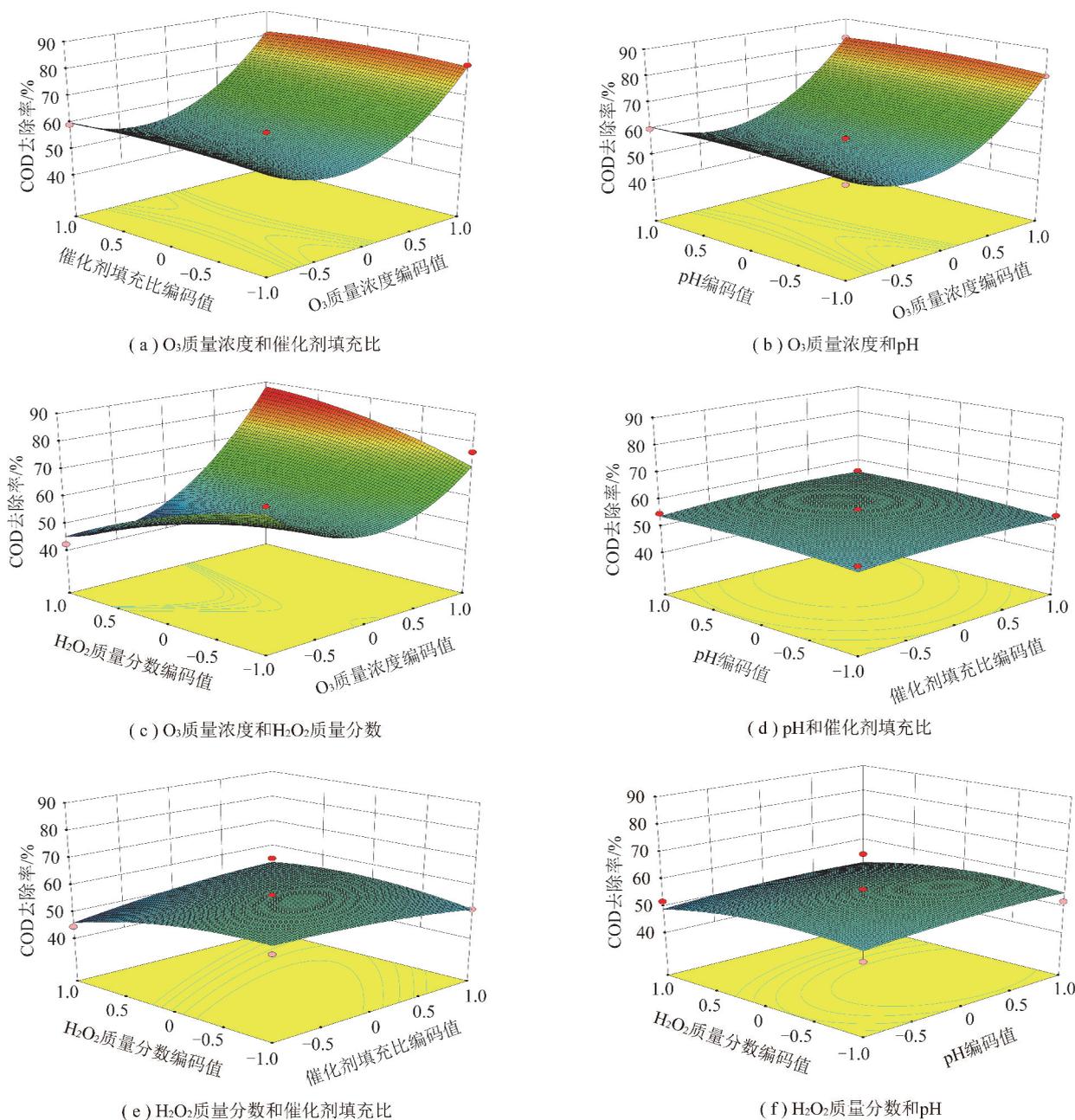
图7  $O_3$ 催化氧化处理焦化废水的生化尾水的响应面分析

Fig. 7 Response surface analysis of biochemical tail water for coking wastewater treatment by ozone catalytic oxidation

量的显著性及交互关系,  $P$  值在 0.000 1~0.050 0 即为显著, 可知, 在此范围内  $O_3$  质量浓度和  $H_2O_2$  质量分数是 Fe-Ti/NTi@ $\gamma$ - $Al_2O_3$  对 COD 的去除率显著因素,  $O_3$  质量浓度(A)与  $H_2O_2$  质量分数(D)交互作用明显。

由表3可知以COD去除率为响应目标的二次回归模型  $P < 0.001$ , 可证明模型显著。通过二次多项式模拟结果的相关系数可知  $R^2 = 0.964 6$ , 模型相关系数较高, 表示该模型可以解释96.46%的响应值变化, 说明该模型拟合度高实验误差较小。R1为根据编码因子得到的COD去除率计算方程式具体见

式(1)。

$$R1 = + 56.30 + 10.74A + 0.37B + 0.86C - 2.22D + 0AB + 10.74AD + 0.37BC + 3.33BD + 15.68A^2 - 1.36B^2 - 1.17C^2 - 3.02D^2 \quad (1)$$

通过模型优化得到的最佳条件为  $O_3$  质量浓度为 300 mg/L、填充比 5.76%、pH 为 5.54、过氧化氢质量分数为 1.24%, 此时模拟获得的最高COD去除率为 85.54%。另外, 通过表3可知, Fe-Ti/NTi@ $\gamma$ - $Al_2O_3$   $O_3$  催化剂对焦化废水的生化尾水中的苯酚去除效果较好, 部分实验中无法检测出苯酚存在。

表 3 二次回归模型的方差分析(以 COD 去除率为响应对象)

Table 3 Variance analysis of the quadratic regression model (with COD removal rate as the response object)

| 方差来源           | 平方和           | 自由度 | 均方            | F             | P         |
|----------------|---------------|-----|---------------|---------------|-----------|
| 整个实验模型         | 3 927.326 049 | 14  | 280.523 289 2 | 27.215 025 57 | < 0.000 1 |
| A              | 1 384.362 14  | 1   | 1 384.362 14  | 134.304 182 5 | < 0.000 1 |
| B              | 1.646 090 535 | 1   | 1.646 090 535 | 0.159 695 817 | 0.695 5   |
| C              | 8.962 048 468 | 1   | 8.962 048 468 | 0.869 455 006 | 0.366 9   |
| D              | 59.259 259 26 | 1   | 59.259 259 26 | 5.749 049 43  | 0.031 0   |
| AB             | 0             | 1   | 0             | 0             | 1.000 0   |
| AC             | 0             | 1   | 0             | 0             | 1.000 0   |
| AD             | 461.454 046 6 | 1   | 461.454 046 6 | 44.768 060 84 | < 0.000 1 |
| BC             | 0.548 696 845 | 1   | 0.548 696 845 | 0.053 231 939 | 0.820 9   |
| BD             | 44.444 444 44 | 1   | 44.444 444 44 | 4.311 787 072 | 0.056 7   |
| CD             | 0             | 1   | 0             | 0             | 1.000 0   |
| A <sup>2</sup> | 1 594.582 237 | 1   | 1 594.582 237 | 154.698 729 1 | < 0.000 1 |
| B <sup>2</sup> | 11.962 579 86 | 1   | 11.962 579 86 | 1.160 552 187 | 0.299 6   |
| C <sup>2</sup> | 8.922 502 75  | 1   | 8.922 502 75  | 0.865 618 47  | 0.367 9   |
| D <sup>2</sup> | 59.343 293 91 | 1   | 59.343 293 91 | 5.757 202 069 | 0.030 9   |
| 残差             | 144.307 270 2 | 14  | 10.307 662 16 |               |           |
| 拟合不足           | 144.307 270 2 | 10  | 14.430 727 02 |               |           |
| 纯误差            | 0             | 4   | 0             |               |           |
| 总误差            | 4 071.633 319 | 28  |               |               |           |

### 3 结 论

(1)通过单因素实验对 O<sub>3</sub> 催化氧化生化尾水的实验结果可知,当生化尾水 COD 质量浓度为 120 mg/L、反应温度为 30 ℃、反应 pH 值为 6.0、O<sub>3</sub> 质量浓度为 100 mg/L、O<sub>3</sub> 质量流量为 1.56 mg/min、催化剂填充比为 5:1、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量分数为 0.08%时,此时对 COD 的最佳去除率为 57.72%。

(2)通过响应面模型优化得到的最佳条件为 O<sub>3</sub> 质量浓度为 300 mg/L、填充比 5.76%、pH 为 5.54、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量分数为 1.24%,此时模拟获得的最高 COD 去除率为 85.54%,响应面模型的相关系数 R<sup>2</sup> = 0.964 6,模型相关系数较高,表示该模型可以解释 96.46%的响应值变化。

(3)O<sub>3</sub> 催化氧化对焦化废水的生化尾水中的苯酚去除效果较好,部分实验中无法检测出苯酚存在。

### 参考文献 (References):

[1] 曲余玲,毛艳丽,翟晓东. 焦化废水深度处理技术及工艺现状[J]. 工业水处理,2015,35(1):14-17.  
QU Yuling, MAO Yanli, ZHAI Xiaodong. Advanced treatment technology of coking wastewater and its present status[J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(1): 14-17.

[2] 王建兵,石婷,程俊阳,等. 异相 Fenton 试剂催化氧化-混凝沉淀深度处理焦化废水[J]. 环境工程学报,2014,8(7):2658-2664.  
WANG Jianbing, SHI Ting, CHENG Junyang, et al. Deep treatment of coking wastewater with combination of heterogeneous catalytic Fenton reagent oxidation and coagulation-sedimentation process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(7): 2658-2664.

[3] 雷庆铎,刘依林,谷启源,等. 电催化氧化预处理焦化废水的实验研究[J]. 工业水处理,2014,34(4):51-54.  
LEI Qingduo, LIU Yilin, GU Qiyuan, et al. Experimental research on the pretreatment of coking wastewater by electro-catalytic oxidation[J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(4): 51-54.

[4] 韦朝海,朱家亮,吴超飞,等. 焦化行业废水水质变化影响因素及污染控制[J]. 化工进展,2011,30(1):225-232.  
WEI Chaohai, ZHU Jialiang, WU Chaoifei, et al. Influence factors of coking wastewater components and pollution control[J]. Chemical Industry And Engineering Progress, 2011, 30(1): 225-232.

[5] 安冉,宋秀兰. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 法深度处理焦化废水的研究[J]. 中北大学学报(自然科学版),2016,37(3):296-303.  
AN Ran, SONG Xiulan. Advanced treatment of coking wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process[J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2016, 37(3): 296-303.

[6] ZHANG S, ZHENG J, CHEN Z. Combination of ozonation and biological aerated filter (BAF) for bio-treated coking wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 132: 610-615.

[7] ZHANG W, WEI C, FENG C, et al. Coking wastewater treatment

- plant as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) to the atmosphere and health-risk assessment for workers [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 432:396-403.
- [8] 韩涛,陈梓晟,韦朝海. 臭氧深度处理焦化废水尾水及臭氧尾气利用研究[J]. *工业水处理*, 2017, 37(9):40-44.  
HAN Tao, CHEN Zisheng, WEI Chaohai. Researches on the advanced treatment of coking wastewater tail water and the utilization of ozone tail gas[J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(9):40-44.
- [9] 杨德敏,袁建梅,夏宏. 臭氧/活性炭联合工艺深度处理焦化废水[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(9):3665-3669.  
YANG Demin, YUAN Jianmei, XIA Hong. Advanced treatment of coking wastewater by ozone combined with activated carbon[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(9):3665-3669.
- [10] WU K, ZHANG F, WU H, et al. The mineralization of oxalic acid and bio-treated coking wastewater by catalytic ozonation using nickel oxide[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25:2389-2400.
- [11] 郑俊,毛异,宁靓,等. 焦化废水生化处理后有机物的臭氧氧化降解与转化[J]. *中国给水排水*, 2011, 27(21):72-75.  
ZHENG Jun, MAO Yi, NING Liang, et al. Degradation and transformation of organics in biochemically pretreated coking wastewater by ozonation[J]. *China Water & Wastewater*, 2011, 27(21):72-75.
- [12] 成笠萌. 超声波与臭氧技术对焦化废水中难降解有机物处理研究[D]. 北京:北京交通大学, 2016.  
CHENG Limeng. Research on degradation of refractory organic compounds in coking wastewater by ultrasonic and ozone technology[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2016.
- [13] CHANG E E, HSING H, CHIANG P, et al. The chemical and biological characteristics of coke-oven wastewater by ozonation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156(1-3):560-567.
- [14] 朱秋实,陈进富,姜海洋,等. 臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(4):1010-1014.  
ZHU Qiushi, CHEN Jinfu, JIANG Haiyang, et al. A review of catalytic ozonation: Mechanisms and efficiency[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(4):1010-1014.
- [15] 韩涛,陈梓晟,林冲,等. 臭氧流化床深度处理焦化废水尾水过程中有机组分变化分析[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(1):149-155.  
HAN Tao, CHEN Zisheng, LIN Chong, et al. The analysis of organic composition in the advanced treatment of bio-treated coking effluent with ozone-fluidized bed[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(1):149-155.
- [16] 吴丹,闫艳芳,罗胜铁,等. 臭氧催化氧化处理焦化废水的实验研究[J]. *辽宁大学学报(自然科学版)*, 2016, 43(4):381-384.  
WU Dan, YAN Yanfang, LUO Shengtie, et al. Experiment study on the treatment of coking wastewater by catalytic ozonation[J]. *Journal of Liaoning University (Natural Sciences Edition)*, 2016, 43(4):381-384.
- [17] WEI C, ZHANG F, HU Y, et al. Ozonation in water treatment: The generation, basic properties of ozone and its practical application[J]. *Reviews In Chemical Engineering*, 2017, 33(1):49-89.
- [18] HASSAN M M, HAWKYARD C J. Decolourisation of aqueous dyes by sequential oxidation treatment with ozone and Fenton's reagent [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2002, 77(7):834-841.
- [19] 杨德敏,袁建梅,夏宏. 臭氧/活性炭联合工艺深度处理焦化废水[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(9):3665-3669.  
YANG Demin, YUAN Jianmei, XIA Hong. Advanced treatment of coking wastewater by ozone combined with activated carbon[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(9):3665-3669.
- [20] FANG R, HUANG W, HUANG H, et al. Efficient MnO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>@AC catalyst for ozone-catalytic oxidation of gaseous benzene at ambient temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 470:439-447.
- [21] 徐军,涂勇,武倩,等. 臭氧、臭氧/双氧水催化氧化深度处理化工废水[J]. *工业水处理*, 2017, 37(4):62-65.  
XU Jun, TU Yong, WU Qian, et al. Research on the ozone, ozone/hydrogen peroxide catalytic oxidation to the advanced treatment of chemical industrial wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(4):62-65.