

亚铁联合不同氧化剂对石油烃污染场地 热脱附废水的处理

王 曦¹, 李惠平², 梁 郡¹, 肖 丰³, 殷 峻³, 庞维海², 谢 丽², 陈静静¹

(1. 同济大学建筑设计研究院(集团)有限公司, 上海 200092; 2. 长江水环境教育部重点实验室, 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092;
3. 浙江工商大学 环境科学与工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 采用亚铁(Fe^{2+})分别联合次氯酸钠(NaClO)、过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)和过氧化氢(H_2O_2) 3 种氧化剂处理某原油浸染土壤的热脱附废水, 考察了 pH 值、 Fe^{2+} 投加量、氧化剂投加量和反应时间对处理效能的影响。 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 均能有效去除热脱附废水中的典型污染物——石油烃物质, 去除率分别达到 100.0% 和 97.8%, 但 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对化学耗氧量(COD)的去除效果明显优于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 可将有机物彻底氧化分解, 而 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 仅是将有机物氧化分解为中间物质。多元变量分析结果表明, pH 值和氧化剂投加量是影响去除效果的主要因素, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理热脱附废水的吨水处理成本较高, 但是综合效果最好; $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理成本次之, 但无法彻底降解 COD; $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 成本最低, 但对有机物去除效果最差。综合去除效果和经济因素考量, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系更适用于处理热脱附废水。

关键词: 热脱附废水; 石油烃物质; 高级氧化技术; 经济分析
中图分类号: X524 **文献标志码:** A

Ferrous Iron Combined with Different Oxidants for Thermal Desorption Wastewater Treatment from Petroleum Hydrocarbon Contaminated Sites

WANG Xi¹, LI Huiping², LIANG Jun¹, XIAO Feng³,
YIN Jun³, PANG Weihai², XIE Li², CHEN Jingjing¹

(1. Tongji Architectural Design (Group) Co., Ltd., Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment of the Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310008, China)

Abstract: Ferrous iron (Fe^{2+}) combined with three oxidants, sodium hypochlorite (NaClO), sodium persulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) and hydrogen peroxide (H_2O_2) were used to treat thermal desorption wastewater from the crude oil-contaminated soil. The influences of pH, Fe^{2+} dosage, oxidant dosage and reaction time on the treatment efficiency were investigated. The results show that PHCs (typical pollutants in thermal desorption wastewater) can be effectively removed by $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, with a removal efficiency of 100.0% and 97.8%, respectively. However, the chemical oxygen demand (COD) removal efficiency of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system is significantly higher than that of $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ can oxidize and decompose organic matters completely, while $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ and $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ can only convert organic matters into intermediate substances. The multivariate analysis results indicate that pH and oxidant dosage are the main factors affecting the removal efficiency. The cost of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ in the treatment of thermal desorption wastewater is higher, but it has the best removal efficiency. The cost of $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ is lower than that of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. However, COD cannot be degraded completely. $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ has the lowest cost but the worst removal efficiency. Hence, considering the removal effect and economic factors, the $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system is more suitable for the treatment of thermal desorption wastewater.

Key words: thermal desorption wastewater; petroleum hydrocarbon; advanced oxidation technology; financial analysis

热脱附技术是目前用于修复污染土壤的常用技术之一^[1-3], 该技术具有处理周期短、效率高、安全性

收稿日期: 2022-03-21

第一作者: 王 曦(1985—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为污水处理与资源化利用。

E-mail: 275830651@qq.com

通信作者: 陈静静(1981—), 男, 工程师, 主要研究方向为污水处理与资源化利用。E-mail: 4319629@qq.com



论文
拓展
介绍

有保障、可回收土壤和污染物等优点。但热脱附作为一种物理分离技术,后续会产生高浓度且成分复杂的冷凝废水,此类废水直接排入水体势必会对生态环境和人类健康构成严重威胁^[4]。此外,由于热脱附废水乳化程度高、高氨氮、可生化性差、石油烃类等有机污染物含量高,热脱附废水还面临处理难度大和处理成本高等问题。

近年来,高级氧化技术(AOP)被广泛应用于热脱附废水中复杂有机物的去除,该技术主要包括:Fenton/类Fenton 氧化、过硫酸盐氧化、次氯酸钠氧化和臭氧氧化等^[5]。关于不同氧化技术的处理效能研究,前人已经做了大量工作。其中Fenton法具有操作简单、抗干扰能力强、降解和矿化迅速等诸多优点^[6],是高效处理热脱附废水石油烃类化合物的有效技术之一。Villa等^[7]采用Fenton法处理土壤中柴油污染物质,结果表明降解率最高可达80.0%。Ali等^[8]也发现,当纳米零价铁作为催化剂时,Fenton法对土壤脱附废水中的总石油烃类物质的去除效率可达99.0%。此外,过硫酸盐氧化也被认为是一种极具前景的高级氧化技术。相比Fenton法,硫酸根自由基高级氧化技术具有稳定性强、pH值适用范围广、环境友好等诸多优点。徐源洲等^[9]通过调整过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)和亚铁离子(Fe^{2+})比例,并添加表面活性剂IGEPAL CA-720,对多环芳烃(PAHs)总去除率可达到80.8%。张译之等^[10]以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对石油污染土壤进行了修复研究,在优化了反应条件的同时取得显著成效。次氯酸钠(NaClO)作为一种常用氧化剂广泛应用于水质净化,国内也有采用 NaClO 氧化处理高分子有机石化废水,虽然其氧化效果不如前两者,但价格相对低廉。

由于热脱附废水中有机物浓度极高,且Fenton和过硫酸盐药剂的市售价格较高,这使得此类废水的处理成本一直居高不下。如何优化反应条件、合理搭配使用不同氧化技术,在保证处理效能的同时降低经济成本是值得探究的问题。因此,本文以原油污染土壤的热脱附废水为研究对象,选取了 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 3种高级氧化体系对其中的污染物进行降解处理。同时,采用紫外光谱和三维荧光图谱技术分析不同氧化剂处理前后水样中的有机物特性。最后,结合不同氧化技术对污染物的处理效果以及经济花费,综合考量了不同氧化剂处理石油烃污染场地热脱附废水的技术经济效益。

1 材料与方法

本实验废水取自新疆某原油浸染的土壤处理系统,该废水是原油开采污染土壤热脱附处理后的冷凝水,主要水质参数如表1所示。水中含有大量难降解有机物,水质呈淡棕色,较浑浊且有刺激性气味。在高级氧化实验前,采用Titan-90除油膜对原废水过滤后进行下一步操作。

表1 主要水质参数

Tab. 1 Main parameters of water quality

$\rho_{\text{COD}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{NH}_4^+-\text{N}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH	$\rho_{\text{石油烃类}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
5 560±131	52.6±1.2	7.2	51.1

1.1 实验试剂

本实验所需药剂有: $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、质量分数30%的 H_2O_2 、 HCl 、 NaOH 、次氯酸钠、过硫酸钠、铁粉、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 ,上述药剂购于杭州常青化工有限公司,均为分析纯。

1.2 氧化实验方案

根据预实验结果,选取pH值、 Fe^{2+} 投加量、氧化剂投加量和反应时间作为实验因子,以优化不同氧化剂处理热脱附废水的最佳反应条件。实验各因子水平数均为3,采用 $\text{L9}(3^4)$ 正交实验设计,其实验方案见表2。按照表2所设计的各因子水平,加入50 mL废水至100 mL锥形瓶中,采用盐酸溶液将pH值分别调节至3、5和7,然后分别投加不同剂量铁盐和氧化剂,并混合均匀,待反应至1、3和5 h时取样分析。

1.3 分析方法

水样测定前先通过0.45 μm 微滤膜过滤。COD测定采用哈希快速测定方法, NH_4^+-N 采用水杨酸-次氯酸盐光度法测定。

石油烃类测定采用安捷伦气相色谱仪(GC-8890),色谱柱为Aglient HP-5型石英毛细管柱30 m×250 μm ×0.25 μm ,载气(N_2)流速2 mL·min⁻¹,空气流速350 mL·min⁻¹, H_2 流速40 mL·min⁻¹,尾吹气流速30 mL·min⁻¹,分流比1:10,进样量1 μL 。升温程序:60 $^\circ\text{C}$ 保持1 min,再以40 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至320 $^\circ\text{C}$ 保持5.5 min。进样口温度300 $^\circ\text{C}$,检测器温度305 $^\circ\text{C}$ 。

紫外吸光度测定采用UV-2600i紫外可见分光光度计,以超纯水为空白,用1 cm石英比色皿,对200~500 nm波长范围内的吸光度进行测定。

表 2 正交实验设计方案				
Tab. 2 Design scheme of orthogonal experiment				
组别	pH	$\rho_{\text{Fe}^{2+}}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	氧化剂投加量	反应时间/h
$\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$	3	0.4	$20.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	1
	3	0.8	$40.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	3
	3	1.2	$60.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	5
	5	0.4	$40.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	5
	5	0.8	$60.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	1
	5	1.2	$20.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	3
	7	0.4	$60.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	3
	7	0.8	$20.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	5
$\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	7	1.2	$40.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	1
	3	0.6	$3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	1
	3	1.2	$6.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	2
	3	1.8	$9.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	3
	5	0.6	$6.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	3
	5	1.2	$9.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	1
	5	1.8	$3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	2
	7	0.6	$9.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	2
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	7	1.2	$3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	3
	7	1.8	$6.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	1
	3	0.4	$20.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	1
	3	0.8	$40.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	3
	3	1.2	$60.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	5
	5	0.4	$40.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	5
	5	0.8	$60.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	1
	5	1.2	$20.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	3
	7	0.4	$60.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	3
	7	0.8	$20.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	5
	7	1.2	$40.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$	1

三维荧光光谱测定采用 Hitachi F-4600 荧光分光光度计,激发波长扫描范围为 200~450 nm,发生波长扫描范围为 280~550 nm,扫描步长均设置为 5 nm,扫描速度为 $2\,400\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描结束后减去 Milli-Q 水空白以消除拉曼散射。

1.4 数值拟合

为了得到 pH 值、 Fe^{2+} 投加量、氧化剂投加量和反应时间对 COD 去除效率影响的模型数值关系,本研究使用 Python 语言机器学习模块 scikit-learn 中的 API: PolynomialFeatures^[11-12]对表 2 中数据和经济计算数据进行训练得到最佳的多项式。在 Polynomial Features 中内置了一套多次多项式,对于两个因变量来说,其多次多项式的建立基础如式(1)所示。

$$F(y)=\sum_{i=1}^4\sum_{j=1}^4a_{ij}x_i^mx_j^{2-m}+c \tag{1}$$

式中: x_i,x_j 为自变量; a_{ij} 为系数; c 为常数项; y 为因变量; m 为指数, $m=0,1,2$ 。

2 结果与讨论

2.1 处理效果分析

根据表 1 实验结果,3 种体系在最佳条件下的处理效果如图 1 所示。其中 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 去除 COD 的

最佳处理条件为:pH=3, Fe^{2+} 投加量= $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, NaClO 投加量= $40\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$,反应时间=3 h。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 最佳条件为:pH=3, Fe^{2+} 投加量= $1.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量= $9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,反应时间=3 h。 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 最佳条件为:pH=3, Fe^{2+} 投加量= $1.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量= $60\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$,反应时间=5 h。经过 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系处理后,原污水中的 COD 从 $(5\,560\pm131)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降到 $(1\,647\pm71)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,最大去除率达 70.4%,而经过 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系处理,COD 分别下降至 $(3\,326\pm66)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(3\,753\pm93)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,最大去除率分别为 40.2% 和 32.5%。由此可见, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对 COD 的去除效果远优于另外两种氧化方式。石佳奇等^[13]在采用 Fenton 体系和过硫酸盐体系处理 2-氯乙氧基的研究中也发现,当两种氧化剂及活化剂投加量相同时,Fenton 体系的氧化效果优于过硫酸盐体系。这主要与 3 种氧化剂的氧化强度和去除机理有关, H_2O_2 的氧化还原电位 E_0 仅为 1.77 V,但 Fe^{2+} 诱导 H_2O_2 产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化还原电位 E_0 可达到 2.80 V,且高电子亲和力,能够无差别将水中难降解有机物彻底氧化分解为水和 CO_2 ^[14-15]。过硫酸根($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)的氧化还原电位 E_0 为 2.01 V,其活化后可产生比本身氧化能力更强的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E_0=2.60\text{ V}$),并间接产生羟基自由基($\text{HO}\cdot$, $E_0=2.80\text{ V}$),对有机污染物进行氧化降解^[16]。由于过硫酸盐体系受活化效率影响,无法完全生成 $\text{HO}\cdot$,以达到最优去除效果。 NaClO 主要通过次氯酸根实现氧化作用,其氧化还原电位 E_0 仅为 1.63 V,因此对 COD 去除能力最低。

从废水中石油烃的质量浓度变化可以看出, Fe^{2+} 活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对石油烃降解的效果最好,处理后水中未检出石油烃物质;其次是 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$,石油烃质量浓度从 $51\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至大约 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 降解效果最差,对石油烃去除率只有 45.1%。大量研究也证明, $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 能够高效氧化分解石油烃类污染物质,其中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在碱性条件下去除效果更好, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 在酸性条件下(pH=3)去除效果更好^[17-18]。值得注意的是, $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对石油烃的去除能力最强,但对 COD 去除效果明显弱于 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$,说明 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 可能是将长链的石油烃降解为了小分子物质,虽然石油烃的母体物质消失,但并未被矿化。刘琼枝等^[19]也发现,利用腐殖酸联合 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 系统降解土壤有机污染物,对于疏水性强、难降解的石油烃及多

环芳烃,获得了较高的去除效率。吴昊等^[20]利用活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 去除长期污染土壤中的石油类污染物(TPH),结果表明, Fe^{2+} 活化方法对TPH去除效果最好,反应24 h最高去除率达40.8%。

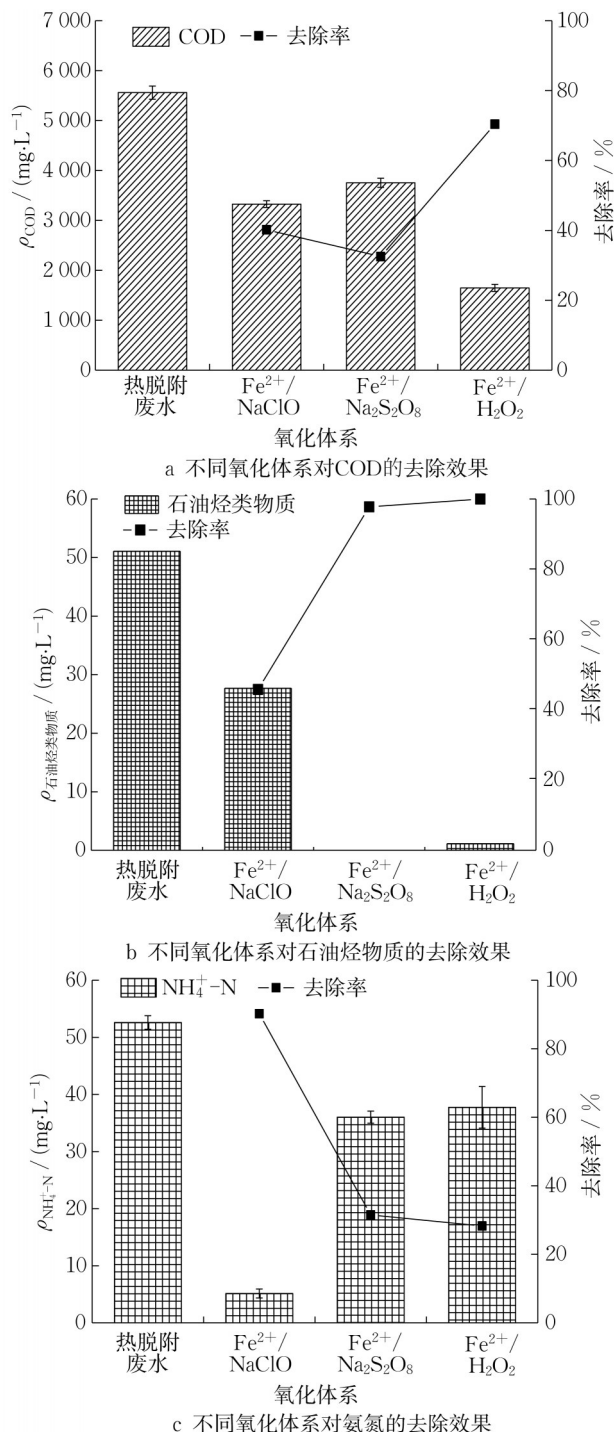
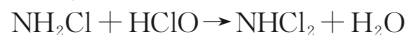
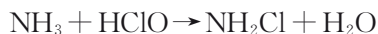
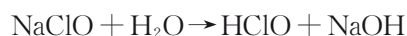


图1 不同氧化体系的去除效果

Fig. 1 Removal effect of different oxidants

3种不同氧化体系对 NH_4^+-N 去除效果如图所示。其中 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 体系对 NH_4^+-N 去除效果最好,去除率为90.2%, NH_4^+-N 质量浓度由(52.6±

1.2) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降至 $5.1\pm0.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系对 NH_4^+-N 的去除相差不大,去除率分别为28.3%和31.5%,出水 NH_4^+-N 质量浓度分别为 $(37.7\pm3.6)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(36.0\pm1.1)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在含有 NH_4^+-N 的溶液中加入 NaClO 后, NaClO 和 ClO^- 离子能够与水中的氨氮反应产生一氯胺、二氯胺和三氯胺。其中由于三氯胺在 $\text{pH}<5.5$ 条件才能稳定存在,且在水中溶解度很低,所以三氯胺几乎不存在天然水环境中,相关机理可用下列反应式表达^[21]:



总反应式为



(2)

实验过程中还发现,在 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 体系中, pH 值对 NH_4^+-N 去除率影响并不是很大,在 pH 值为3、5、7条件下, NH_4^+-N 的去除率均可达到85.0%以上,说明 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 去除水中 NH_4^+-N 的效果较为明显,且去除效果受外界影响较小。相比于 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$,另外两种氧化体系对 NH_4^+-N 去除效果较低。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对 NH_4^+-N 去除能力与 pH 值关系密切,去除效果随 pH 值增大而减小。在酸性条件下, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 活化产物以 $\cdot\text{SO}_4^-$ 为主,更易于将水中的 NH_4^+-N 氧化分解,而在碱性条件下, $\cdot\text{SO}_4^-$ 逐渐向 $\cdot\text{OH}$ 转化,对 NH_4^+-N 去除效果降低。 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对 NH_4^+-N 去除效果也较差,这是因为 $\cdot\text{OH}$ 几乎不能去除水中 NH_4^+-N ^[22-23]。此外,由于 $\cdot\text{OH}$ 将水中的有机氮氧化为 NH_4^+-N ,但无法进一步将 NH_4^+-N 氧化分解,这也是造成 NH_4^+-N 去除效果较差的原因之一^[24]。

2.2 吸光度分析

为进一步分析3种氧化体系对不同类型有机物的去除作用,测定了不同氧化剂处理前后水样的紫外吸光度曲线。从图2可以看出,UV-Vis并没有表现出很多的吸收峰,说明水中官能团众多且相互之间存在着干扰。不过,在波长 $\lambda=233\text{ nm}$ 处有较为明显的吸收峰,说明该处水中含有大量共轭醛或共轭酮;另外水样在 $\lambda=283\text{ nm}$ 处也有吸收峰,说明该处水中含有大量苯酚类物质^[25]。从图3a中 $A_{200\sim240}$ (位于200~240 nm的吸光度)和 $A_{240\sim400}$ (位于240~400 nm的吸光度)可以看出,经过 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 处

理后吸收峰和积分面积大大降低,说明水中的有机物在 Fenton 氧化阶段得到了有效去除,而 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系则仅是将大分子物质氧化分解为中间产物,因此去除效果有限。此外,图 3b 中对 SUV_{254} (紫外光波长为 254 nm 的吸光度) 和 $A_{253/203}$ 参数进行了计算,其中 SUV_{254} 已被广泛用作评估水中芳香族含量的指标, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理后, SUV_{254} 进一步降低,说明水中芳香族类物质被降

解^[26]; $A_{253/203}$ 为反映羰基、羧基、羟基和酯基取代基的浓度,其变化趋势与 SUV_{254} 的变化趋势相似。 SUV_{254} 、 $A_{253/203}$ 、 $A_{200\sim240}$ 、 $A_{240\sim400}$ 参数分析结果表明,水中有机物都表现出老化状态,即有机物分子结构复杂,含有大量芳香族化合物且含有大量的羟基、羰基、羧基和酯类等取代基,表明水中有机物稳定性强,降解性差。

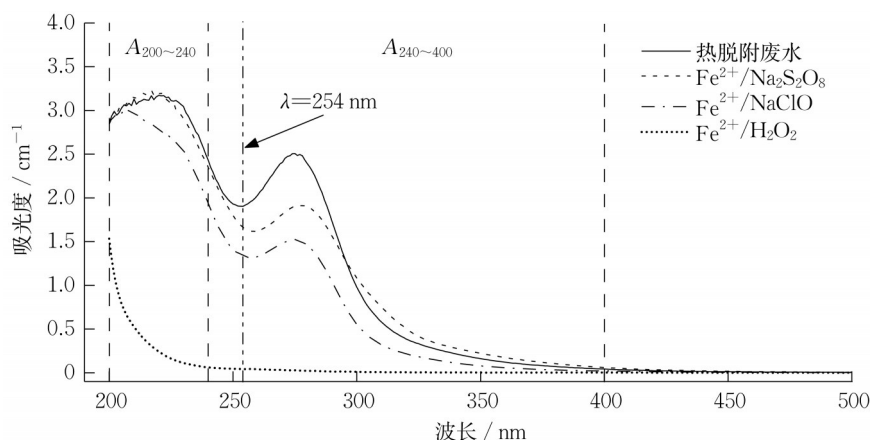


图 2 亚铁离子结合不同氧化体系处理热脱附废水的 UV-Vis 光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of Fe^{2+} ions combined with different oxidation systems for treatment of thermal desorption wastewater

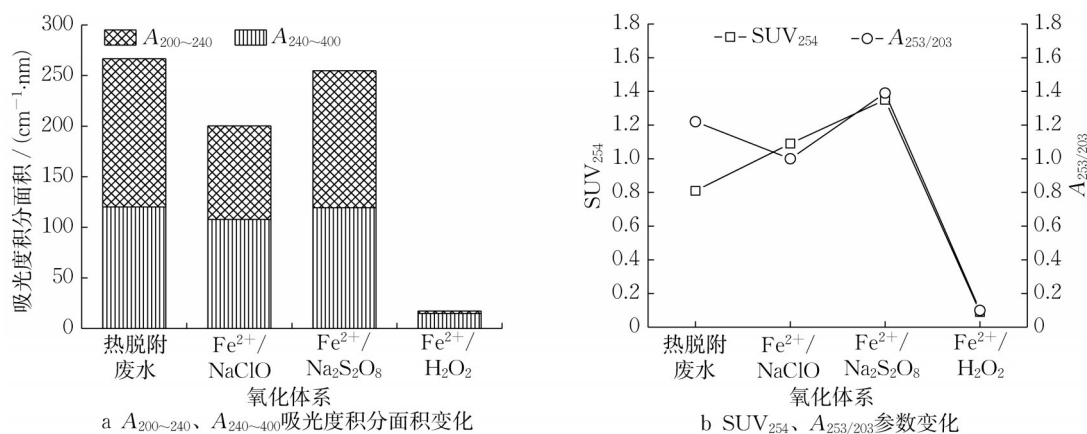


图 3 亚铁离子结合不同氧化体系处理热脱附废水的 UV-Vis 光谱积分及参数分析

Fig. 3 UV-Vis spectral integrals and parameter analysis of Fe^{2+} combined with different oxidation systems for treatment of thermal desorption wastewater

2.3 三维荧光分析

通过对水样进行三维荧光测定(图 4)以表征原废水中物质组分及来源,并对比不同氧化技术对污染物的去除效果。由于水中有机物浓度过高时,会引起荧光淬灭现象影响测定的准确性,荧光光谱也会出现谱图交织重叠难以区分的情况,所以对水样进行适当的稀释,以便后续分析。图 4a~4d 分别对

应热脱附废水以及经过 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理后水样经过 100 倍稀释的三维荧光图谱。

如图 4 所示,根据激发波长(E_x)和发射波长(E_m)范围可将三维荧光光谱分为 5 个区域,其中区域 I 和 II 属于易降解的小分子芳香蛋白类物质,分别位于 $E_x/E_m = (200\sim250) \text{ nm}/(260\sim320) \text{ nm}$ 和

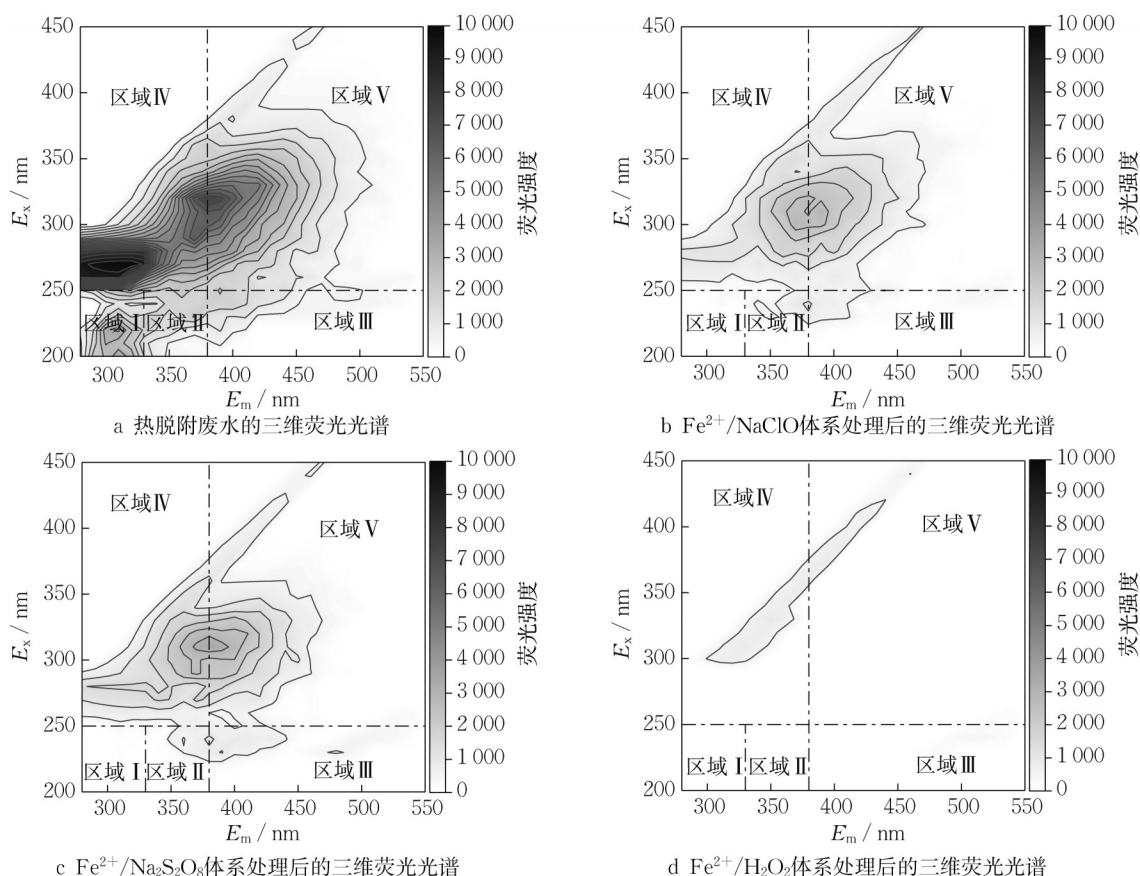


图4 亚铁离子结合不同氧化体系处理热脱附废水的三维荧光光谱

Fig. 4 3D fluorescence spectroscopy of Fe^{2+} combined with different oxidants in treatment of thermal desorption wastewater

$E_x/E_m = (200 \sim 250) \text{ nm} / (320 \sim 380) \text{ nm}$; 区域Ⅲ属于富里酸类物质, 位于 $E_x/E_m = (200 \sim 250) \text{ nm} / (>380) \text{ nm}$; 区域Ⅳ主要为辅酶、小分子有机酸以及色素等微生物代谢产物构成, 位于 $E_x/E_m = (250 \sim 450) \text{ nm} / (260 \sim 380) \text{ nm}$; 区域Ⅴ为较大分子量的腐殖酸类物质, 位于 $E_x/E_m = (250 \sim 450) \text{ nm} / (>380) \text{ nm}$ 。根据图4a可知, 原废水中主要存在3个明显荧光峰, 分别位于区域Ⅰ的 $E_x/E_m = 220 \text{ nm} / 310 \text{ nm}$ 、区域Ⅱ的 $E_x/E_m = 270 \text{ nm} / 320 \text{ nm}$ 和区域Ⅲ的 $E_x/E_m = 320 \text{ nm} / 380 \text{ nm}$ 。其中前两个荧光峰与苯系物有关, 二氯苯和苯等其他单环化合物可能对这两个峰也有贡献^[27], 区域Ⅲ的荧光峰与原料石油类物质密切相关^[28], 石油组分中除饱和烃不发荧光外, 其他组分均有发光现象, 主要是多环芳烃、杂环化合物和苯类物质^[29]。

图5为原水及不同氧化剂处理后的水样三维荧光区域积分体积变化。根据图5可知, 采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化体系对于5个荧光区域物质的去除效果显著优于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 体系, $\text{Fe}^{2+}/$

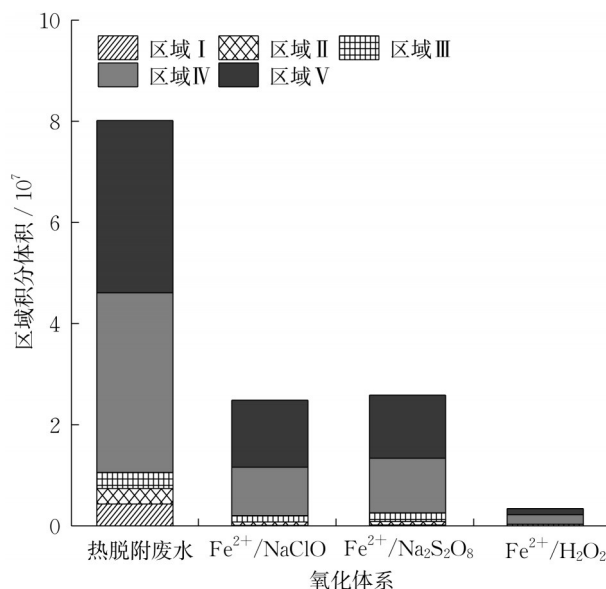


图5 亚铁离子结合不同氧化体系处理热脱附废水的三维荧光区域积分

Fig. 5 3D fluorescence area integration of Fe^{2+} combined with different oxidants in treatment of thermal desorption wastewater

H_2O_2 氧化体系对区域 I、II、III、IV 和 V 荧光积分体积的去除率分别达到 100.0%、100.0%、89.7%、94.7% 和 96.4%; $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 体系的去除率分别达到 98.3%、77.1%、60.4%、73.0% 和 61.2%; $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系的去除率则分别达到 96.0%、78.1%、45.1%、69.6% 和 63.4%。与 COD 去除结果类似, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对于所有区域荧光物质去除效果远高于 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。3 种氧化剂对于区域 I 中具有苯环结构的芳香类蛋白质去除效果均好,但对于其他 4 个区域的物质,尤其是对位于区域 III、IV 和 V 的大分子类腐殖质物质的去除效果而言, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的处理效能更明显。这是因为区域 I 的物质以小分子类蛋白结构的有机物为主,易于被氧化分解,而在激发和发射波长较大区域的有机物以腐殖酸和富里酸等难降解物质为主,所以去除效果取决于氧化剂的氧化性能^[30]。 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化首先以破坏苯环结构为主,然后生成具有 $\pi-\pi$ 共轭双键的不饱和脂肪酸^[31]。因原废水中含有苯环结构的物质,所以被氧化后, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 进一步将不饱和脂肪酸分解,这是氧化有机物更为彻底的原因之一。 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 虽然也具有较强氧化性,但是二者在氧化强度和氧化速率上不如 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 彻底。此外, NaClO 还可与部分有机物反应生成部分中间产物,例如卤代烃类消毒副产物等。基于上述分析, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 能更为高效彻底地去除石油烃污染场地热脱附废水中不同组分有机物。

2.4 不同氧化剂处理的技术经济分析

图 6 为最优处理参数下不同氧化剂处理的经济成本计算分析。根据图 6 可知,氧化剂投加量是药耗费用占比的主要部分,且根据吨水处理费用排序: $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 > \text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 。当采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 为氧化剂时的盐酸费用为 $0.46 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, Fe^{2+} 费用为 $1.32 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 氧化剂费用为 $21.6 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 设备建设投资费用为 $0.07 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ (以装置运行 10 年为基准计算),其中氧化剂用量占总费用的 92.11%; 当采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化体系时,盐酸费用为 $0.46 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, Fe^{2+} 费用为 $2.97 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 氧化剂费用为 $76.5 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 设备建设投资费用为 $0.07 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 氧化剂费用占比达到 95.63%; 当采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化体系时,盐酸费用为 $0.46 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, Fe^{2+} 费用为 $1.98 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 氧化剂费用为 $43.8 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 设备建设投资费用为 $0.114 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 氧化剂费用占比达到 94.49%。赖晓君^[30]分别采用 $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理 PHAs 模拟污泥时也计算得出, $\text{Fe}^{2+}/$

H_2O_2 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 两种体系的药剂成本分别达到 $82.5 \text{ 元} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $174.7 \text{ 元} \cdot \text{m}^{-3}$, 后者费用几乎是前者的两倍,但处理效果却比前者低 13.7%。由此可知,采用上述 3 种高级氧化体系处理热脱附废水时,主要支出为氧化剂的药耗费用,因此要想达到保证处理效果和降低经济成本的双目标,需进一步探究不同反应因素对处理效果影响程度,并结合经济分析给出优化结果。

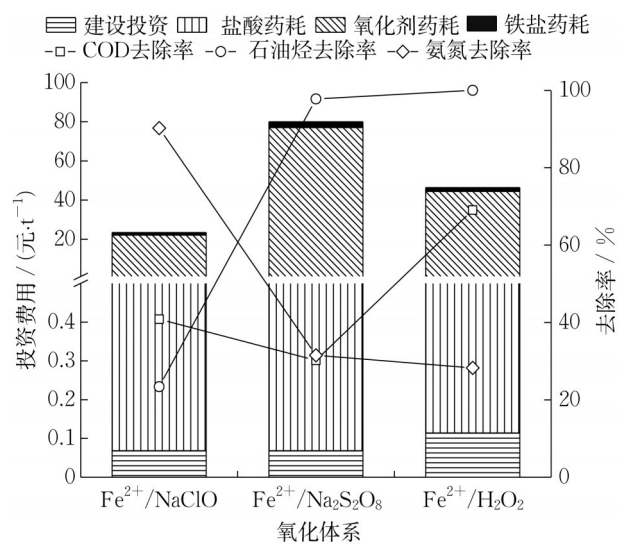


图 6 亚铁离子结合不同氧化体系处理的经济成本计算及去除效果分析

Fig. 6 Economic cost calculation and removal effect analysis of Fe^{2+} combined with different oxidants

为进一步探究不同氧化剂对 COD 去除效果的显著影响因素,采用 Python 语言机器学习模块 scikit-learn 中的 API: PolynomialFeatures 对不同影响因素与 COD 去除率之间的相关关系建立数学模型,结果见表 3、表 4。由表 3 可知, $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系中的 pH 值与 COD 去除率呈正相关关系, $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的 pH 值与 COD 去除率呈负相关关系,这与前文分析结论一致。氧化剂投加量和反应时间与 COD 去除率呈正向相关关系,但对于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系而言,并非氧化剂投加量越高,去除率越高。按照不同实验因素对 COD 影响作用进行排序, $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 氧化体系, $\text{pH 值} > \text{氧化剂投加量} > \text{Fe}^{2+} \text{投加量} > \text{反应时间}$; $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化体系, $\text{pH 值} > \text{氧化剂投加量} > \text{反应时间} > \text{Fe}^{2+} \text{投加量}$; $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化体系, $\text{pH 值} > \text{反应时间} > \text{Fe}^{2+} \text{投加量} > \text{氧化剂投加量}$ 。由此可见,当氧化剂投加量足够时, pH 值是影响氧化剂处理能力的最主要因

素,而反应时间和 Fe^{2+} 投加量 3 种因素对不同氧化剂应用过程的影响程度不同。此外,结合不同氧化剂处理石油烃类污染场地热脱附废水的经济效能,对不同影响因素的费用消耗与 COD 去除率建立相关经济数学模型,结果如表 4 所示。根据矩阵可知,氧化剂药耗费用和建设投资费用主要与 COD 去除率呈正相关关系,其中氧化剂消耗费用和 pH 值调节费用对去除率影响作用最为明显。从费用分析来看,调节 pH 值所消耗的费用远低于增加氧化剂投加量消耗的费用。因此在后续条件的优化过程中,可考虑在减少氧化剂投加量的前提下,进一步探究并优化 pH 值对去除效果的影响作用,以期在保证处理

效能的前提下,降低处理费用。

结合表 3 和表 4,以 COD 去除率为目标函数求解技术经济最优解,结果如表 5 所示。根据表 5 可知, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 COD 去除效果最优,但是费用消耗也最大,吨水处理费用达到 46.35 元。 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对 COD 去除效果低于 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系,去除率分别为 36.94% 和 32.76%。但是优化后 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的吨水处理费用降为 26.53 元,远低于图 6 中的 79.93 元。这是因为 pH 值是影响 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系处理效能的主要因素,通过优化 pH 值条件, $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 可活化产生更多 $\cdot\text{OH}$ 自由基,进一步增强了氧化效果。

表 3 不同影响因子与 COD 去除率模型参数

Tab. 3 Model parameters of different influencing factors and COD removal rate															
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_1X_1	X_1X_2	X_1X_3	X_1X_4	X_2X_2	X_2X_3	X_2X_4	X_3X_3	X_3X_4	X_4X_4	c
Y_1	-0.01	0.26	1.07	0.26	-0.20	-0.19	0.01	0.71	-0.27	0.01	0.02	-0.02	-0.02	-0.95	-6.49
Y_2	0.16	-0.49	-0.31	-0.04	-0.02	0.21	-0.44	0.81	-0.08	-0.28	-0.74	0.05	0.31	0.66	26.10
Y_3	-0.34	0.61	3.91	0.47	0.05	-0.78	-1.61	1.51	-0.06	0.16	2.95	-0.05	0.12	-3.49	-38.66

注: X_1 为 pH 值; X_2 为 Fe^{2+} 投加量; X_3 为氧化剂投加量; X_4 为反应时间; Y_1 为 NaClO 对应的 COD 去除率; Y_2 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对应的 COD 去除率; Y_3 为 Fenton 对应的 COD 去除率。

表 4 不同影响因子的经济成本与 COD 去除率模型参数

Tab. 4 Parameters of economic cost and COD removal rate model for different influencing factors															
	M_1	M_2	M_3	M_4	M_1M_1	M_1M_2	M_1M_3	M_1M_4	M_2M_2	M_2M_3	M_2M_4	M_3M_3	M_3M_4	M_4M_4	c
Y_1	-0.15	0.17	2.12	6.08	-2.73	-6.68	2.99	0.13	-3.06	-7.37	4.34	-0.02	-2.00	1.06	-0.74
Y_2	-0.14	-0.12	-0.14	3.26	-0.55	-0.24	1.90	-0.04	1.34	-0.10	-1.66	-0.01	-1.36	0.419	44.52
Y_3	0.25	0.01	1.85	-0.14	0.03	0.77	-7.83	-1.13	-0.40	-0.01	0.37	-0.04	0.14	-5.92	-105.22

注: M_1 为 HCl 费用; M_2 为 Fe^{2+} 费用; M_3 为氧化剂费用; M_4 为建设投资费用; Y_1 为 NaClO 对应的 COD 去除率; Y_2 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对应的 COD 去除率; Y_3 为 Fenton 对应的 COD 去除率。

表 5 不同影响因素结合经济费用优化后的最优去除效果

Tab. 5 Optimal removal effect of different influencing factors combined with economic cost optimization						
氧化体系	盐酸药耗/(元 $\cdot\text{t}^{-1}$)	铁盐药耗/(元 $\cdot\text{t}^{-1}$)	氧化剂药耗/(元 $\cdot\text{t}^{-1}$)	建设投资/(元 $\cdot\text{t}^{-1}$)	总投资/(元 $\cdot\text{t}^{-1}$)	COD 去除率/%
$\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$	0.446	1.95	21.60	0.112	24.11	36.94
$\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0.018	0.99	25.50	0.023	26.53	32.76
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	0.456	1.98	43.80	0.114	46.35	67.48

综合各氧化剂对 COD、 NH_4^+-N 和石油烃物质去除效果(图 6), $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 体系仅对 NH_4^+-N 呈现较高去除效果,但对于 COD 和石油烃的去除效果均较差; $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对 NH_4^+-N 去除效果有限,但能有效去除石油烃类物质,去除率达到 99.0%; $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 法可同时有效去除 COD 和石油烃类物质,但是对 NH_4^+-N 去除效果低于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对石油烃污染场地热脱附废水的综合处理效果最优,且处理成本低于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。 $\text{Fe}^{2+}/$

NaClO 虽然处理成本低、对 NH_4^+-N 去除效果明显,但无法有效处理该废水中主要的特征污染物。因此,采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 法处理石油烃污染场地热脱附废水兼具技术性和经济性。

3 结论

本文对比研究了 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 3 种氧化体系对石油烃污染场地热脱附

废水的处理效果,并结合处理效果与经济优化分析,得出主要结论如下:

(1) $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 仅对热脱附废水中的 NH_4^+-N 去除效果明显,对有机物去除作用有限。 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 几乎能够彻底去除热脱附废水中的典型污染物——石油烃类物质,但 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 相比于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 还能彻底氧化分解大量 COD,因此 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对热脱附废水去除效果最佳。

(2) 根据废水处理前后的紫外光谱和三维荧光分析可知, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 能有效降低废水中有机物的吸收峰,破坏苯环结构,并将不饱和脂肪酸分解,这是 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化效果最优的主要原因。

(3) 结合处理效果和经济费用, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理热脱附废水的吨水处理成本最高,为 46.35 元,但综合效果最好; $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理成本次之,为 26.53 元,但无法彻底降解 COD; $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 吨水处理成本为 24.11 元,成本最低但有机物去除效果也最差。基于处理效能保障为前提, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系更适用于处理热脱附废水。

作者贡献声明:

王 曦:技术和材料支持。
李惠平:论文撰写与修改。
梁 郡:实验设计与操作。
肖 丰:实验设计与操作。
殷 峻:技术和材料支持。
庞维海:技术支持与论文修改。
谢 丽:技术支持与论文修改。
陈静静:技术和材料支持。

参考文献:

- [1] ZHONG C, ZHOU J, CHEN Z, *et al.* A laboratory evaluation of superheated steam extraction process for decontamination of oil-based drill cuttings [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(5):1325
- [2] 孙静文,刘光全,张明栋,等.油基钻屑电磁加热脱附可行性及参数优化[J].*天然气工业*,2017,37(2):103.
SUN Jingwen, LIU Guangquan, ZHANG Mingdong, *et al.* Feasibility and parameter optimization of electromagnetic heating desorption of oil-based drilling cuttings[J].*Natural Gas Industry*,2017,37(2):103.
- [3] WANG C Q, LIN X Y, HE M, *et al.* Environmental performance, mechanical and microstructure analysis of concrete containing oil-based drilling cuttings pyrolysis residues of shale gas [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338 (15):410.
- [4] GUPTA V K, VERMA N. Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption [J]. *Chemical Engineering*, 2002, 57(14):2679.
- [5] 孟琪莉,孙冲.高级氧化技术在工业难降解有机废水处理中的应用研究进展[J].*工业用水与废水*,2021,52(3):1.
MENG Qili, SUN Chong. Research progress of application of advanced oxidation technology in hard-degradable industrial organic wastewater treatment [J]. *Industrial Water and Wastewater*, 2021, 52(3):1.
- [6] MHZ A, HUI D A, LIANG Z A, *et al.* A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670:110.
- [7] VILLA R D, TROVÓ A G, NOGUEIRA R. Diesel degradation in soil by fenton process[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2010, 21(6):1089.
- [8] ALI A, KN B, BA A. Hydrocarbon contaminated soil remediation: a comparison between Fenton, sono-Fenton, photo-Fenton and sono-photo-Fenton processes [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 79:181.
- [9] 徐源洲,张力浩,方成,等.优化 SO_4^{2-} 高级氧化技术修复 PAHs 复合污染土壤[J].*中国环境科学*,2020,40(3):1183.
XU Yuanzhou, ZHANG Lihao, FANG Cheng, *et al.* Optimizing SO_4^{2-} remediation of PAHs compound polluted soil by advanced oxidation technology [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(3):1183.
- [10] 张译之,贾汉忠,汪立今. Fe^{2+} 活化过硫酸盐在石油污染土壤中修复实验研究[J].*岩石矿物学杂志*,2017,36(6):881.
ZHANG Yizhi, JIA Hanzhong, WANG Lijin. Experimental study on Fe^{2+} activated persulfate remediation in oil-contaminated soil [J]. *Journal of Rock Mineralogy*, 2017, 36 (6): 881.
- [11] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502.
- [12] ZHAO D, LIAO X Y, YAN X L, *et al.* Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 254/255: 228.
- [13] 石佳奇,章凡,王磊,等.芬顿和活化过硫酸盐法对双(2-氯乙氧基)甲烷的氧化降解[C]//2019 中国环境科学学会科学技术年会论文集(第四卷).北京:中国环境科学学会,2019: 342-347.
SHI Jiaqi, ZHANG Fan, WANG Lei, *et al.* Oxidative degradation of bis (2-chloroethoxy) methane by Fenton and activated persulfate method [C]//2019 Science of Chinese Society for Environmental Sciences Proceedings of the Annual Technical Conference (Volume 4).Beijing:Chinese Society of Environmental Sciences,2019: 342-347.
- [14] MATZEK L W, CARTER K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review [J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 178.

- [15] PEDREGOSA F, VAROQUAUX G, GRAMFORT A, *et al.* Scikit-learn: machine learning in Python [J]. *Journal of Machine Learning Research*, 2012, 12:2825.
- [16] LEMAITRE G, NOGUEIRA F, ARIDAS C K. Imbalanced-learn: a Python toolbox to tackle the curse of imbalanced datasets in machine learning [J]. *Journal of Machine Learning Research*, 2016, 18:17.
- [17] MARTINS R C, ROSSI A F, QUINTA-FERREIRA R M. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1/3):716.
- [18] LU M, ZHANG Z, QIAO W, *et al.* Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179 (1/3):604.
- [19] 刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 等. 天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果 [J]. *环境科学*, 2018, 39(10):4752.
- LIU Qiongzi, LIAO Xiaoyong, LI You, *et al.* Effect of activated persulfate by natural organic matter to degrade soil organic pollutants [J]. *Environmental Science*, 2018, 39 (10): 4752.
- [20] 吴昊, 孙丽娜, 李玉双, 等. 活化过硫酸钠去除长期污染土壤中的TPH [J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9):5231.
- WU Hao, SUN Lina, LI Yushuang, *et al.* Activation of sodium persulfate to remove TPH in long-term polluted soil [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10 (9): 5231.
- [21] QIN Lei, GAO Mingzhen, ZHANG Mengyuan, *et al.* Application of encapsulated algae into MBR for high-ammonia nitrogen wastewater treatment and biofouling control [J]. *Water Research*, 2020, 187:116430.
- [22] LI Fuqin, LÜ Xiaolong, WANG Shaoxiong, *et al.* Comparison and selection of different chemicals for chemical oxidation pretreatment of coking wastewater [J]. *Industrial Water Treatment*, 2014, 34(2):30.
- [23] 杨颖, 郭洪光, 邓钦祖, 等. Fe^{2+} 激活过氧单硫酸盐去除水中氨氮分析 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2016, 47(8):2900.
- YANG Ying, GUO Hongguang, DENG Qinzhu, *et al.* Analysis of Fe^{2+} activated peroxymonosulfate to remove ammonia nitrogen in water [J]. *Journal of Central South University (Natural Science)*, 2016, 47(8):2900.
- [24] 张艳芳, 石键韵, 温尚龙, 等. 芬顿法深度处理某化工废水的研究 [J]. *当代化工*, 2015, 44(8):1805.
- ZHANG Yanfang, SHI Jianyun, WEN Shanglong, *et al.* Research on advanced treatment of chemical wastewater by Fenton method [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2015, 44 (8):1805.
- [25] LEE Y P, FUJII M, TERAOKA K, *et al.* Effect of dissolved organic matter on $\text{Fe}(\text{II})$ oxidation in natural and engineered waters [J]. *Water Res*, 2016, 103:160.
- [26] ZHANG L, XU K, WANG S, *et al.* Characteristics of dissolved organic nitrogen in overlying water of typical lakes of Yunnan Plateau [J]. *China, Ecological Indicators*, 2018, 84:727.
- [27] 代京京, 吴静, 谢超波, 等. 丁基萘磺酸钠水溶液的三维荧光特性 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(11):3053.
- DAI Jingjing, WU Jing, XIE Chaobo, *et al.* Three-dimensional fluorescence properties of sodium butylnaphthalene sulfonate aqueous solution [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(11):3053.
- [28] 吴静, 崔硕, 谢超波, 等. 好氧处理后城市污水荧光指纹的变化 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(12):3302.
- WU Jing, CUI Shuo, XIE Chaobo, *et al.* Changes of fluorescent fingerprints of urban sewage after aerobic treatment [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(12):3302.
- [29] 吴静, 曹知平, 谢超波, 等. 石化废水的三维荧光光谱特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(9):2437.
- WU Jing, CAO Zhiping, XIE Chaobo, *et al.* Three-dimensional fluorescence spectral characteristics of petrochemical wastewater [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(9):2437.
- [30] 赖晓君. 芬顿或过硫酸盐降解印染污泥中PAHs的氯化产物生成机制 [D]. 广东: 广东工业大学, 2021.
- LAI Xiaojun. Generative mechanism of chlorinated products of PAHs in textile dyeing sludge degraded by Fenton or persulfate [D]. Guangdong: Guangdong University of Technology, 2021.
- [31] 何盈盈, 严浩琪, 王鑫, 等. CQDs-rGO/GF 阴极电芬顿体系中过氧化氢的生成和对硝基苯酚的降解 [J]. *环境工程学报*, 2021, 15(5):1519.
- HE Yingying, YAN Haoqi, WANG Xin, *et al.* Hydrogen peroxide generation and degradation of p-nitrophenol in CQDs-rGO/GF cathodic electro-Fenton system [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(5):1519.